

令和元年6月11日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04249

研究課題名(和文) 蛍光ナノプローブを用いたブラウン運動評価に基づく高精度ナノ粒子粒度分布解析

研究課題名(英文) Nano particle sizing method based on the Brownian motion analysis using fluorescent nano probe

研究代表者

林 照剛 (Terutake, Hayashi)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：00334011

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、ナノ粒子の平均粒径を高精度に測定し、その値の保証を行うための新たな計測技術の確立を目指し、蛍光ナノプローブを利用した蛍光光子相関法によるナノ粒子平均粒径の計測方法を提案した。研究期間中に構築した、蛍光プローブの光子相関信号の計測システムを用い、ナノ粒子に修飾された蛍光色素(蛍光ナノプローブ)の並進拡散係数を安定して測定できることを確認し、ポリスチレン粒子に標識された蛍光色素の並進拡散係数がナノ粒子の粒径の変化に対応して変化することを確認し、提案手法によるナノ粒子の平均粒径計測が実現する可能性を示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液層中のナノ粒子の粒度分布評価は、溶媒中のナノ粒子の球相当径を測定する方法が一般的である。しかしながら、その計測には、溶媒の粘度の測定が必要であり、事前にナノ粒子の分散する溶媒の粘度を正確に推定することは困難である。本研究課題は、ナノ粒子の分散する溶媒の粘度およびナノ粒子の粒径の測定が同時に行うことを提案するものであり、提案手法により、拡散法で評価されるナノ粒子の粒度分布測定の不確かさ評価が可能になると考えられ、その学術的意義は大きい。また、ナノ粒子の平均粒径の保証が行えるようになれば、その工業的価値は高く、社会的な意義も大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we suggest a nano particle sizing method with in-situ measurement of the solvent viscosity. It is considered that the average size of the nano particle is accurately estimated based on the simultaneous measurement for both the particle size and the solvent viscosity. The fluorescent nano probe is attached on the particle before the particle sizing. Then the translational diffusion time of the fluorescent nano probe is measured by using the originally constructed equipment for photon correlation measurement of the fluorescent signal from the fluorescent nano probe. It is considered that both the rotational diffusion time and the translational diffusion time are required to determine the viscosity of the solvent. It is possible to determine the translational diffusion time of the fluorescent nano probe by using the originally constructed equipment to measure the viscosity of the solvent.

研究分野：光応用計測

キーワード：ナノ粒子 ブラウン運動 並進拡散 回転拡散 蛍光プローブ 粘度

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノ粒子は、スラリー砥粒、単電子デバイスなど様々な用途に用いられている。ナノ粒子の平均粒径、および粒度分布は、使用するナノ粒子の機能を定めるパラメータであり、例えば、砥粒として用いられるナノ粒子では、研磨レートなどの研磨特性がその平均粒径、粒度分布に応じて変化し、単電子デバイスでは、金属ナノ粒子のサイズが電気容量などを決定する。

ナノ粒子の粒度分布は、溶媒の粘度、pH、イオン濃度などの環境や溶媒の種類(組成)により大きく変化し、ナノ粒子を用いたデバイスの製造、ナノ粒子を利用した加工プロセスでは、その品質管理(平均粒径、粒度分布)のため、溶媒の種類や環境に依存せず、ナノ粒子の粒径を評価する信頼性の高いナノ粒子の平均粒径・粒度分布計測技術が不可欠である。

そこで、研究代表者らは、測定するナノ粒子の分散する溶媒に、直径 1nm の蛍光ナノプローブを混合し、蛍光ナノプローブの回転ブラウン運動、並進ブラウン運動を解析して、測定するナノ粒子が分散する溶媒の粘度、温度で定まる粘度係数を定め、蛍光プローブの計測と同時に、ナノ粒子の並進拡散係数を計測し、ナノ粒子の粒度分布を計測する方法を新たに提案する。

従来手法との違いは、ナノ粒子を分散する溶媒の粘度、温度が未知の場合でも、蛍光ナノプローブのブラウン運動解析によって、ナノ粒子の粒度分布計測の際の、溶媒の粘度および温度補償が行える点である。

2. 研究の目的

本研究では、提案手法に基づくナノ粒子粒度分布計測システムを新たに構築し、溶媒の粘度、温度が未知な溶媒(CMP 研磨スラリーのような高分子、酸化剤、防蝕剤などが添加された溶媒)の粒度分布を計測する方法の妥当性を検証し、従来測定が困難とされていた様々な組成、環境下でのナノ粒子粒度分布・平均粒径計測についての基礎的な検討を行う。

3. 研究の方法

FCS を用いて蛍光色素単体試料と蛍光色素ポリスチレン標準粒子混合試料の並進拡散係数を測定する。本実験において蛍光色素は Rhodamine110(R110)を使用した。22.5 水溶媒中において R110 の並進拡散係数は $440 \mu\text{m}^2/\text{s}$ と知られており、この値を観測領域体積の校正に用いた。Fig.1 に示す実験ではサンプル温度を 20 から 35 まで 3 刻みで変化させ、濃度を 1.0nmol/L と固定して蛍光色素の並進拡散係数を測定した。

次に蛍光色素ポリスチレン標準粒子混合試料を用いた実験を行った。蛍光色素と蛍光標識されたポリスチレン標準粒子が観測領域内に同時に存在する場合、自己相関関数が 2 成分の並進拡散時間を持つ場合のモデル化は以下の式で表すことができる。

$$G(\tau) = 1 + \frac{1}{N} \left\{ \frac{y_1}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{D1}}\right) \sqrt{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{D1}} \cdot \frac{1}{\kappa^2}\right)}} + \frac{y_2}{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{D2}}\right) \sqrt{\left(1 + \frac{\tau}{\tau_{D2}} \cdot \frac{1}{\kappa^2}\right)}} \right\}$$

ただし、 y_1, y_2 はそれぞれ第一成分、第二成分の割合、 τ_{D1}, τ_{D2} はそれぞれ異なる速度で拡散する蛍光色素の並進拡散時間である。今回、第一成分の並進拡散時間は、蛍光色素 R110 単体の並進拡散時間に固定し、第二成分を実験で取得した自己相関関数にフィッティングすることで決定し、ナノ粒子に修飾された蛍光色素(蛍光プローブ)の並進拡散時間を算出した。ポリスチレン粒子には、NIST (National Institute of Standards and Technology) Standard を取得した球形状のナノ粒子を使用した。この実験では、蛍光プローブの拡散係数測定を試みたが、測定データに大きなばらつきが表れ、有意な実験データの取得ができなかったため、本報告書では実験データを割愛する。

4. 研究成果

蛍光プローブ R110 について、その並進拡散係数を評価した実験結果を Fig.1 に示す。蛍光ナノプローブを標識したナノ粒子の並進拡散係数については、実験データが不足しており現段階での報告は控える。蛍光プローブ R110 について、並進拡散時間は理論値に近い値を示しており、また、その並進拡散係数は、以下に示すアインシュタインストークスの式(粒径 d と並進拡散係数 D の関係を示す式: k_B はそれぞれボルツマン定数、 T は溶媒温度、 η は溶媒のせん断粘性を表している)から、温度変化に追従することが予想されており、Fig.1 の実験結果を確認すると、蛍光色素の並進拡散係数については、ほぼ理論値通りの変化を示していることから、構築した実験装置を用いて、蛍光プローブの並進拡散係数を正しく計測できることを確認した。

$$D = \frac{k_B \cdot 1}{3\pi d \eta} T$$

その原因として、蛍光プローブがナノ粒子に正しく標識されていないことが考えられ、今後、これまで得られた成果を元に、ナノ粒子に対する蛍光プローブの標識方法を確立し、引き

続き提案手法を用いたナノ粒子粒度分布計測技術の確立に取り組む予定である。

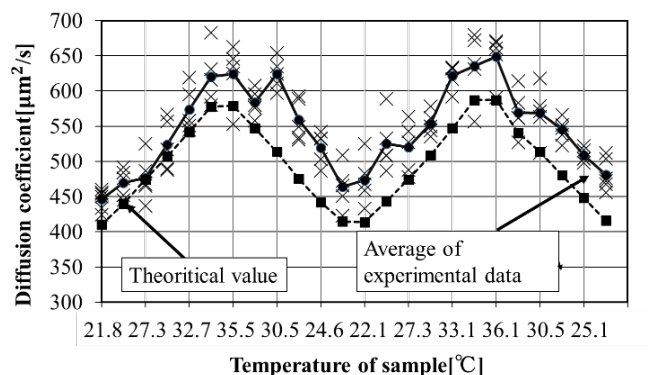


Fig1. Diffusion coefficient of R110 with changing its temperature

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) Terutake Hayashi, Toshiki Seri, and Syuhei Kurokawa, Particle Size Ddistribution Analysis for Nano-abrasives in CMP Slurry by Using Fluorescent Nano Probe, Proceedings of 2016 International Conference on Planarization/CMP Technology, Beijing, China, 2016, pp.75-78
- (2) 林 照剛, 世利俊樹, 黒河周平, 蛍光ナノプローブを用いたブラウン運動解析に基づくナノ粒子粒径計測, 2016 年度精密工学会春期全国大会, 2016, pp369-370
- (3) 世利俊樹, 林 照剛, 黒河周平, 草場博貴, ナノ粒子粒径評価のためのブラウン運動解析に基づく粘性計測, 2017 年度精密工学会春期全国大会, 2017, pp.273-274
- (4) 林 照剛, 世利俊樹, 黒河周平, 松川洋二, 蛍光ナノプローブを用いたナノ粒子粒径計測システムの開発 2017 年度砥粒加工学会学術講演会講演論文集, 2017, pp155-156
- (5) 林 照剛, 草場 博喜, 黒河 周平, 松川 洋二, 蛍光プローブを用いたナノ粒子の粒径計測技術に関する研究 (第 2 報) 蛍光プローブを用いた拡散係数の計測, 2017 年度精密工学会秋期全国大会, 2017, S1330106
- (6) 林 照剛, 黒河 周平, 草場 博喜, 赤星 圭介, 松川 洋二, CMP スラリー中のナノ粒子粒径評価に関する研究, 2018 年度日本機械学会年次大会, S1350104

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年：
 国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年：
 国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：黒河周平

ローマ字氏名：Syuhei Kurokawa

所属研究機関名：九州大学

部局名：大学院工学研究院

職名：教授

研究者番号(8桁): 90243899

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：