

令和 6 年 6 月 16 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04140

研究課題名(和文) 環境水中のマイクロ・ナノ粒子の濃縮・分離用三次元誘電泳動フィルタの創成

研究課題名(英文) Development of a three-dimensional dielectrophoretic filter for concentration and separation of micro- and nano-particles in environmental water

研究代表者

西川 宏之(NISHIKAWA, Hiroyuki)

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：40247226

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：水環境において顕在化しているマイクロプラスチックごみは、地球規模で社会問題化しつつある。マイクロプラスチック(MP)より微細なスーパーマイクロプラスチック(SMP)は100nm以下のナノプラスチック(NP)を含め、その捕集と検出は極めて困難である。環境水中等を遍歴するナノ粒子の動態を正確に評価するためのMPおよびNPのモニタリング技術の開発が焦眉の急である。本研究ではマイクロピット型誘電泳動を採用し、「サイズや有機・無機の多様な組成からなる水環境中のSMPおよびNP等のマイクロ・ナノ粒子をいかに選択的に捕集し、検出するか」という課題に電気工学およびマイクロ・ナノ工学の視点から取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイクロ・ナノ粒子の誘電泳動による選別・濃縮技術の開発への取り組みにより、ピット型誘電泳動によるサイズ300µm以下のスーパーマイクロプラスチックの捕集法を確立した。誘電泳動現象のピットサイズ・形状依存性および周波数依存性に基づき、粒子サイズ選別が可能となった。階層構造を含む三次元誘電泳動フィルタの試作とデバイス評価への取り組みにおいて、陽子線描画技術による誘電泳動デバイス用のピットパターンを試作・評価した。ドライフィルムレジスト導入による大面積デバイス作製工程を開発した。以上により、海洋モニタリングによるスーパーマイクロプラスチックの動態解明に通じて、地球規模での環境問題の解決が可能となる。

研究成果の概要(英文)：Microplastic litter, which is becoming apparent in the aquatic environment, is becoming a social problem on a global scale. Super microplastics (SMP), which are finer than microplastics (MP) including nanoparticles (NP), are extremely difficult to collect and detect. The development of MP and NP monitoring techniques to accurately assess the dynamics of nanoparticles that itinerate in environmental water and other media is a pressing need. In this study, the problem of 'how to selectively collect and detect micro/nanoparticles such as SMPs and NPs in aqueous environments, which are diverse in size and organic/inorganic composition' was addressed from the viewpoints of electrical engineering and micro/nanoengineering, with the aid of micro-pit dielectrophoresis.

研究分野：量子ビーム応用工学 誘電体物性工学

キーワード：マイクロ・ナノプラスチック 誘電泳動 陽子線描画

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

20世紀の石油化学工業の隆盛と21世紀のナノテクノロジーの発展は、プラスチックごみによる環境水中環境汚染やナノ材料がもたらす生態系への懸念により、地球規模で人類の生活環境に大きな影響を及ぼしつつある。海洋における「マイクロプラスチックごみ」の問題は、国連における持続可能な開発目標 (SDGs) の一つとして、その排出の抑制に向けた社会的な制度改正への取り組みは進行しつつある。

プラスチックごみは5mmから300 μ m程度のいわゆる「マイクロプラスチック (MP)」、あるいはそれ以下の「スーパーマイクロプラスチック (SMP)」に分類される。前者はその物理的な捕集と可視化が比較的容易であるが、環境水中の「ナノプラスチック」を含む100nm以下のナノ粒子 (NP) の捕集と検出は極めて困難であり、かつ藻類などの粗大な夾雑物の混在により、SMPおよびNPの可視化と環境水中での動態解明を困難にしている。

2. 研究の目的

以上の状況を鑑み、本研究では「サイズや有機・無機の多様な組成からなる水環境中のSMPおよびNP等のマイクロ・ナノ粒子をいかに選択的に捕集し、検出するか」という課題に対して、電気工学およびマイクロ・ナノ工学の視点から課題を解決する。具体的には、水中マイクロ・ナノ粒子の不均一電界下での誘電泳動により、選別と濃縮による可視化を目的として、以下の2課題に取り組んだ。

従来手法では検出困難なSMPおよびNP等の環境水中のマイクロ・ナノ粒子を誘電泳動法により簡便かつ選択的に捕集し、 μ mサイズのピット中に濃縮し光学的に検出する。

三次元的な誘電泳動場を階層的誘電体マイクロ構造によりデザインし、陽子線描画による精密ビーム加工技術で試作し、100 μ m以上の粗大粒子と選別しつつ、環境水中のマイクロ・ナノ粒子の階層的な捕集を実現する。

以上の誘電泳動による電気的フィルタリング技術の開発により、例えば、海洋MPの研究にて、数十時間から数日とされる有機物などの夾雑物の化学的除去と機器分析・観察等の煩雑なプロセスを簡易化し、迅速な環境マイクロ・ナノ粒子の検出を可能とする。

3. 研究の方法

(課題1) マイクロ・ナノ粒子の誘電泳動による選別・濃縮技術の開発

環境SMPとしてポリスチレン粒子、ポリエチレン等の樹脂 ($1\ \mu$ m) および環境NP (TiO_2 , SiO_2 , Ag, Auのナノ粒子: 数 μ m~サブ μ m) として、市販の標準粒子を用いた。誘電泳動中のマイクロ・ナノ粒子の捕集過程をその場観察し、選別・濃縮過程を検証する。また機器分析を援用して、捕集状態を μ m・nmレベルで精査し、階層型PMMAピットアレイのデザインにフィードバックする。

(課題2) 階層構造を含む三次元誘電泳動フィルタの試作とデバイス評価

陽子線描画のビームエネルギー制御 (500 keV ~ 3 MeV) により階層型誘電体マイクロアレイを試作する。すでに作製実績のあるピット型の誘電体マイクロアレイを多層化し、誘電泳動評価試験からのフィードバックによりデバイス構造と作製プロセスを改善する。

4. 研究成果

(1) ピット型誘電泳動デバイスの作製

図1に実験に用いた誘電泳動デバイスの模式図と写真を示す。誘電泳動デバイスの基材として Indium-Tin-Oxide (ITO)付き Polyethylene-Terephthalate (PET)フィルム (ITO-PET) および 100 μm 厚の両面テープを用いた。ITO-PET フィルムを 15 mm 角に切りだし、超音波洗浄機にてエタノールで脱脂洗浄を行った後に、PMMA 膜の密着性向上のためプライマーの塗布を行った。

PMMA を 5 μm の膜厚で成膜するために、800 rpm, 30 sec にてスピコートを行った。ホットプレートで 120 $^{\circ}\text{C}$ 、10 min のプリバークを行った。PMMA 膜へのピット構造作製には、芝浦工業大学 SIT 総合研究所共通機器センターに設置の集束陽子線描画装置 (PBW, 神戸製鋼所製, MBS-S1000) を用い、ビームエネルギー 1 MeV、ビームサイズ 1 μm にて任意パターンの描画を行った。PBW を行なった後に IPA (Isopropyl alcohol) と純水を 7:3 で配合した混合液による現像を行なった。その後デバイスの濡れ特性を高めるため、対向電極と共にプラズマ処理を行い、電極同士を両面テープで貼り合わせた。これにより毛細管現象によりサンプル溶液を吸引する高さ 100 μm 、数 mm 幅のチャンネルを形成した。

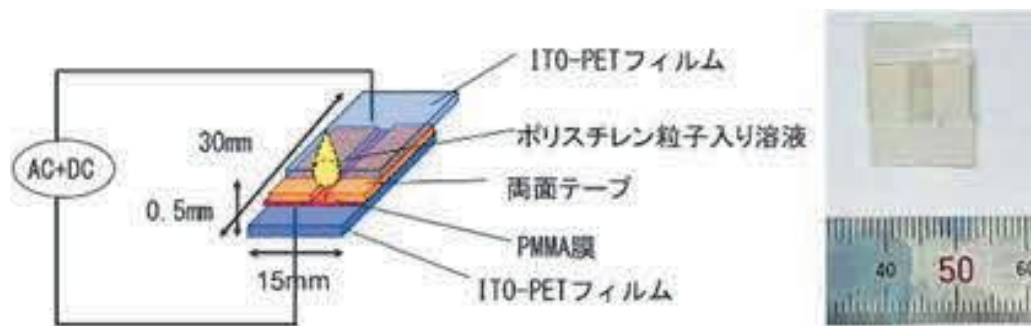


図1. (a) ピット型誘電泳動デバイスの模式図および (b) デバイスの外観

(2) PS 微粒子の捕集特性のピットサイズ依存性

モデル粒子として粒径 1 μm の Polystyrene (PS) 粒子を用いた。これを純水で希釈して、導電率 17 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の実験液とし、毛細管現象を用いて図 1(a) のピット型誘電泳動デバイスに注入した。ファンクションジェネレータを使用し、交流電圧および直流電圧を印加した。

誘電泳動時の実験条件は、周波数 10 kHz、交流振幅電圧 15 V_{p-p} 、オフセット電圧 1.5 V とし 15 分間電圧を印加した。このとき光学顕微鏡にて倍率 20 倍で、粒子の挙動およびピット毎捕集の変化を観察した。図 2 に異なるサイズ (20-200 μm) のピットにおける捕集の様子を示す。その後、捕集領域の面積の比較を画像解析にて行った。図 3 に PS 粒子の捕集面積割合のピットサイズ依存性を示す。PS 粒子の捕集面積の割合は直径 30 μm の円形ピットが最も高い。

以上の検討により、ピット型誘電泳動によるスーパーマイクロプラスチック捕集の有用性が示された。さらにピット内部への捕集面積割合の観点から評価し、形成するピットサイズの最適化が可能である。

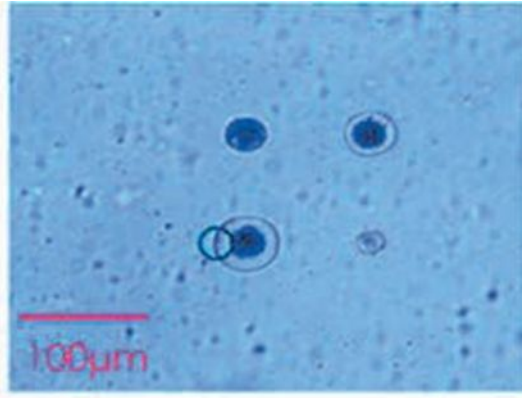


図 2. サイズの異なるピットにおける PS 粒子の捕集の光学顕微鏡観察

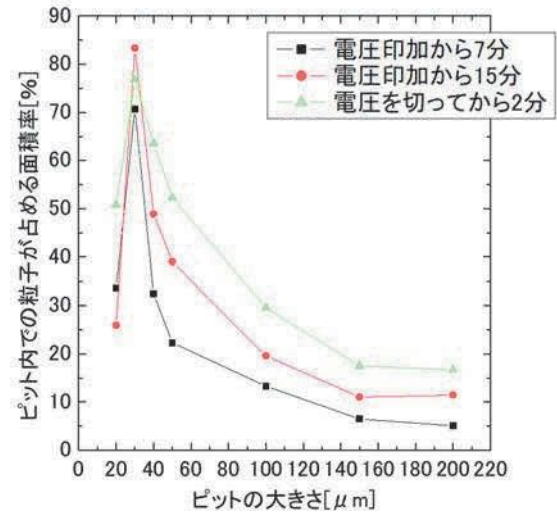


図 3. ピット内における PS 粒子の捕集面積割合のピットサイズ依存性

(3) ピット型誘電泳動による PS 粒子捕集の粒子サイズ

図 4 に示すように、粒径の異なる (a) 1 μm 径および (b) 5 μm 径の PS 粒子において、同一の誘電泳動条件（周波数: 10 kHz、交流電圧: 15 V_{p-p}、オフセット電圧: 1 V）に対して、ピット周囲における振る舞いに明らかな粒径依存性がみられた。1 μm サイズの PS 粒子はピット内に捕集されたのに対して、5 μm サイズの PS 粒子はピット外に排斥された。

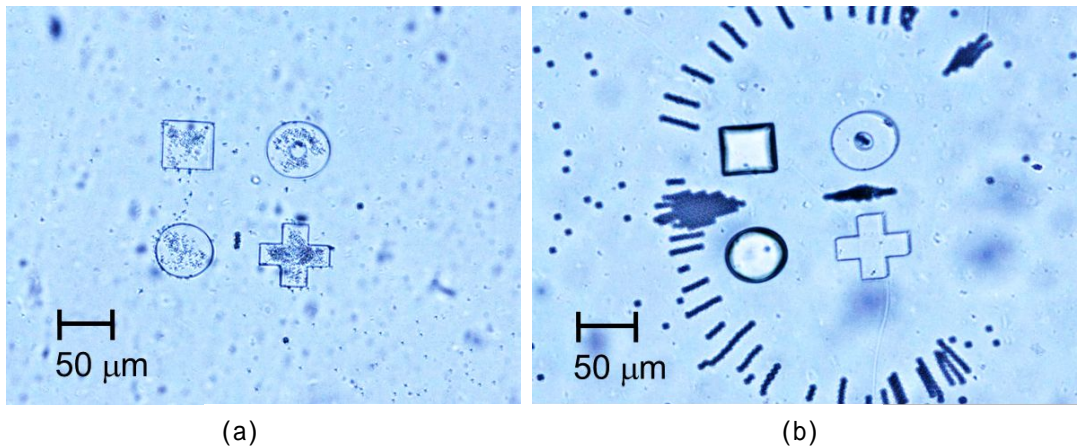


図 4. 様々な形状を有するピットに対する PS 粒子の誘電泳動時の捕集時の光学顕微鏡像。(a) 粒径 1 μm、(b) 粒径 5 μm、および (c) クラウジウス・モソッティ関数の実部 $\text{Re}[K(\omega)]$ の周波数特性

(4) ピット型誘電泳動による PS 粒子捕集の周波数依存性

誘電泳動力 F_{DEP} は次式により表され、特に印加する交流電圧の周波数に対しては $K(\omega)$ の正負に依存する。

$$F_{\text{DEP}} = 2\pi\epsilon_m r^3 \text{Re}[K(\omega)] \nabla E^2 \quad (1)$$

さらに詳細な周波数依存性を調べるために 1.5 kHz から 15 MHz の間で誘電泳動特性を調べ

た。1 μm の PS 粒子の 25 kHz 以下の低周波領域でのピット内への捕集が観測され、特にピット端部での正の誘電泳動によるピット端への粒子の流れと捕捉が観測された。特に数 kHz での補足粒子のピット内部への集積が顕著であり、交流電気浸透等の影響が考えられる。これに対して 150 kHz 以上の高周波領域では粒子の捕集は観測されなかった。

一方で 5 μm の PS 粒子は全周波数領域でピット端部から排斥される様子が観測された。これは電界集中するピット端での負の誘電泳動効果と考えられる。これらの異なるサイズの PS 粒子の振る舞いは誘電泳動力の正負に対応しており、図 5 に示すクラウジウス・モソッティ関数の周波数特性と矛盾がない。

以上のように水環境中の PS 粒子における粒径依存性が確認でき、これによる周波数依存性を利用した選択的な粒子捕集への応用可能性を示した。

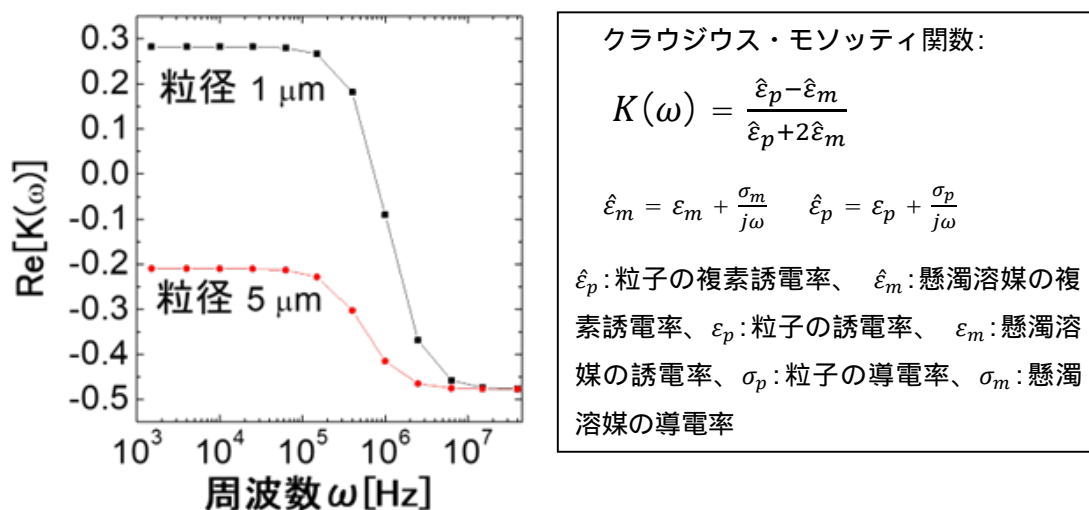


図 5. クラウジウス・モソッティ関数の実部 $\text{Re}[K(\omega)]$ の周波数特性

(5)まとめ

(課題 1) マイクロ・ナノ粒子の誘電泳動による選別・濃縮技術の開発への取り組みの成果は以下の通りである。

- ・ピット型誘電泳動法による可視化が困難なスーパーマイクロプラスチックの捕集法確立
- ・ピット型誘電泳動法によるピットサイズおよび形状依存性のPS粒子捕集特性の解明
- ・誘電泳動現象の周波数依存性に基づく、粒子サイズ選別の原理検証

次に(課題2) 階層構造を含む三次元誘電泳動フィルタの試作とデバイス評価への取り組みにより以下の成果を得た。

- ・PBW技術による誘電泳動デバイス用の高品位なピットパターン形成の試作が可能となった
- ・ドライフィルムレジストの利用による大面積デバイスの形成法の開発

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Seki Hironori, Kawamura Keiya, Hayashi Hidetaka, Ishii Yasuyuki, Puttaraksa Nitipon, Nishikawa Hiroyuki	4. 巻 61
2. 論文標題 Utilizing a photosensitive dry film resist in proton beam writing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SD1006 ~ SD1006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac55e1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nishikawa Hiroyuki, Kimura Toshiki, Kawashima Ryouyuke, Yamamoto Ken, Uchida Satoshi, Ishii Yasuyuki	4. 巻 141
2. 論文標題 Dielectrophoretic Devices Fabricated by Proton Beam Writing for Concentration, Assembly, and Detection of Nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials	6. 最初と最後の頁 574 ~ 578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejfms.141.574	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Puttaraksa Nitipon, Kosumsupamala Kumpisit, Seki Hironori, Nagasawa Sumito, Nishikawa Hiroyuki	4. 巻 63
2. 論文標題 Fabrication of engineered microplastics in an epoxy-based polymer (SU-8) by means of penetrating protons	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 03SP49 ~ 03SP49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ad25ab	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kosumsupamala Kumpisit, Tobe Keito, Tsuji Akihiro, Seya Daiya, Seki Hironori, Puttaraksa Nitipon, Matsui Tatsunosuke, Nishikawa Hiroyuki	4. 巻 123
2. 論文標題 Photonic nanojets generated by microfabricated dielectric cylinders using proton beam writing	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0169290	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Nitipon Puttaraksa, Kunpisit Kosumsupamala, Hironori Seki, Sumito Nagasawa, Hiroyuki Nishikawa
2. 発表標題 Fabrication of engineered microplastics in epoxy-based polymer (SU-8) by means of the penetration depth of protons using proton beam writing
3. 学会等名 36th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Paper No.17P-1-59 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Tobe, H. Naoki, T. Sano, A. Tsuji, K. Kosumsupamala, N. Puttaraksa, H. Seki, T. Matsui, H. Nishikawa
2. 発表標題 Characteristics of photonic nanojets from cylindrical microstructures with different heights produced by proton beam writing
3. 学会等名 36th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Paper No.17P-1-55 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kunpisit Kosumsupamala, Nitipon Puttaraksa, Hironori Seki, Hiroyuki Nishikawa
2. 発表標題 Irradiation-induced effects of micropatterned Polyethylene film by 1-MeV proton beam writing
3. 学会等名 36th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Paper No.17P-1-68L (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐田修一、石田陸、ニテイボン プッタラクサ、西川宏之
2. 発表標題 PBWにより作製したPIXE分析用金属被覆プラスチック微細構造体
3. 学会等名 第33回日本MRS年次大会 シンポジウムF:Advances in Materials Innovation Utilizing Ion Beam Techniques, F-P14-003
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松本 悠佑, 関 宏範, 西川 宏之, Nitipon Puttaraksa, Kunpisit Kosumsupamala, 八木 一平, 内田 諭, 松山 大輝
2. 発表標題 誘電泳動を用いた水環境中のポリスチレン粒子捕集の粒径依存性
3. 学会等名 令和5年電気学会基礎・材料・共通部門大会、7-P2-E-1
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 関 宏範, 松本 悠佑, NITIPON PUTTARAKSA, 八木 一平, 内田 諭, 石井保行, 西川 宏之
2. 発表標題 誘電泳動現象を利用したマイクロプラスチック捕集デバイスへのドライフィルムレジストの適用
3. 学会等名 令和5年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会 No. 8-B-a2-4
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shuichi Sada, Riku Ishida, Kunpisit Kosumsupamala, Hironori Seki, Nitipon Puttaraksa, Harry J. Whitlow, Hiroyuki Nishikawa
2. 発表標題 Particle induced X-ray emission of metal-coated engineered microplastics
3. 学会等名 26th International Conference on Ion Beam Analysis and 18th International Conference on Particle Induced X-ray Emission (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hironori Seki, Nitipon Puttaraksa, Hidetaka Hayashi, Ippei Yagi, Satoshi Uchida, Yasuyuki Ishii, Hiroyuki Nishikawa
2. 発表標題 Microstructure Patterning for Dielectrophoresis-Based Collection of Microparticles for the Detection of Environmental Microplastics
3. 学会等名 18th International Conference on Nuclear Microprobe Technology and Applications, No. 1109 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 関 宏範、松本 悠佑、Puttaraksa Nitipon、八木 一平、内田 諭、石井 保行、西川 宏之
2. 発表標題 水環境中のポリスチレン微粒子の捕集に及ぼす誘電泳動用ピットサイズの影響
3. 学会等名 令和4年電気学会 基礎・材料・共通部門大会 14-D-a1-3
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒井 修作、内田 諭、八木 一平、西川 宏之、関 宏範
2. 発表標題 効率的なナノ粒子アセンブリにおける相乗的動電作用の数値検証
3. 学会等名 第39回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 16P2-P-49
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 戸邊惠斗、Kunpisit Kosumsupamala、Nitipon Puttaraksa、関 宏範、西川宏之、辻 諒比路、瀬谷大也、松井龍之介
2. 発表標題 陽子線描画による誘電体マイクロ構造の作製とフォトリソナノジェット形成
3. 学会等名 令和5年電気学会全国大会 2-037
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 関宏範、林秀臣、内田諭、西川宏之
2. 発表標題 水環境中のポリスチレン微粒子の捕集に及ぼす誘電泳動用ピットの影響
3. 学会等名 電気学会基礎・材料・共通部門大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀬谷 大也、前田 祐希、田中 柊生、関 宏範、松井 龍之介、西川 宏之
2. 発表標題 集束陽子線描画により作製したマイクロ構造体によるフォトニックナノジェット生成と共焦点顕微鏡観察
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀬谷大也, 前田祐希, 田中柊生, 関宏範, 松井龍之介, 西川宏之
2. 発表標題 集束陽子線描画により作製したマイクロ構造体によるフォトニックナノジェット生成と共焦点顕微鏡観察
3. 学会等名 電気学会研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hironori Seki, Keiya Kawamura, Hidetaka Hayashi, Yasuyuki Ishii, Nitipon Puttaraksa and Hiroyuki Nishikawa
2. 発表標題 Utilizing a photosensitive dry film resist in proton beam writing
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	小池 義和 (KOIKE Yoshikazu) (30251672)	芝浦工業大学・工学部・教授 (32619)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	荒川 久幸 (ARAKAWA Hisayuki) (40242325)	東京海洋大学・学術研究院・教授 (12614)	
連携研究者	内田 諭 (UCHIDA Satoshi) (90305417)	東京都立大学・システムデザイン研究科・教授 (22604)	
連携研究者	石井 保行 (ISHII Yasuyuki) (00343905)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子技術基盤研究所・課長 (82502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
タイ	モンクット王工科大学トンブリ校			
ノルウェー	オスロ大学			
スウェーデン	ウプサラ大学			