

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630387

研究課題名(和文) 粒子成長を利用した液中ナノ粒子カウンタの開発

研究課題名(英文) Development of liquidborne nanoparticle counter with particle growth

研究代表者

大谷 吉生(Otani, Yoshio)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号：10152175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：液中のナノ粒子を計測するために、KCl過飽和水溶液中にナノ粒子を導入し、粒子を成長させて光学的に検出する方法について検討した。その結果、粒子の成長時間80 s、過飽和度が1.005～1.010の範囲で、0.3ミクロンの粒子が0.5ミクロン以上粒子に成長することが確認できた。

層流型の粒子成長管を用いて、KClの不均一核生成による微小粒子の成長が確認されたが、均一核生成が抑制できる過飽和度の範囲は極めて小さく、またその絶対値も低いいため、さらに微小な粒子を成長させるには如何に均一核生成を抑制するかが鍵となる。

研究成果の概要(英文)：In order to measure nanoparticles in water, heterogeneous growth of nanoparticles in KCl supersaturated solution was applied so as to enable the optical detection of grown particles. The present work revealed that 0.3 microm particles grow to particles larger than 0.5 micron at a supersaturation between 1.005-1.010 without homogeneous nucleation. Although the present work suggested the possibility of detection of nanoparticles with heterogeneous nucleation, further study is required to increase supersaturation ratio of salt solution without homogeneous nucleation.

研究分野：化学工学

キーワード：ナノ粒子 粒子成長 パーティクルカウンタ 不均一核生成

## 1. 研究開始当初の背景

1970年代以降、半導体デバイスの微細加工技術は着実に進展しており、国際半導体技術ロードマップ(ITRS2011)によれば、2015年には半導体デバイスのハーフピッチは20nm程度となり、スケールダウンの物理的限界が近づいている。この微細化の限界の大きな要因の一つが半導体洗浄工程における「清浄度」の管理限界である。上述のITRS2011では、洗浄水(超純水)中に含まれる、除去すべき不純物粒子の直径(管理粒径)は15.9nmとして定めており、さらにその濃度は1mLあたり1個以下と極めて低濃度が要求されている。しかし、現在超純水の品質管理に使用される光散乱式液中パーティクルカウンタの最小検出粒径はおおよそ100nm(最上位機種で50nm程度)であり、管理粒径の粒子の存在すら把握できていないのが現状である。これは粒子がナノオーダーになると、光散乱現象がレイリー散乱域に入るため粒径の6乗に比例して減少し、散乱光強度が極めて微弱になること、また、水分子のラマン散乱の干渉によることなどが原因である。従って、50nm以下の液中ナノ粒子の散乱光を直接検出することは原理的に極めて困難である。

## 2. 研究の目的

光散乱式液中パーティクルカウンタの理論検出下限を大幅に下回る、粒径20nm以下の液中ナノ粒子のシングルカウントを可能とする超高感度検出器(液中ナノ粒子カウンタ)を開発する。このために、ナノ粒子を核とした不均一核生成・成長によって、光学的に検出可能なサイズまで粒子を粗大化する手法の適用を試みる。この核生成・成長過程に及ぼす粒子種、過飽和度(過冷却度)、冷却速度および添加剤などの影響を明らかにし、従来では不可能であった、極低濃度かつ超微小粒子のオンライン連続計測を可能とする最適条件を求める。本装置の開発により、半導体回路の微細化に対応した超純水の品質保証が可能となる他、液中でのナノ粒子生成・成長のごく初期過程のメカニズムを解析するツールとして本装置を活用することを旨とする。

## 3. 研究の方法

エアロゾル(気中粒子)の分野では、このようなナノ粒子を検出する方法として、凝縮核カウンタが広く用いられている。この装置は、過飽和蒸気をナノ粒子に凝縮させて1つのナノ粒子を核として1つの液滴を成長させ、その液滴をパーティクルカウンタで検出するものである。同様の概念に基づいて、申請者は、液中のナノ粒子の成長手法を考案した。それが、媒体物質(超純水)と塩の選択的不均一核生成による微結晶の析出である。同様のプロセスは「晶析技術」として、化学物質の精製・分離に工業的にも幅広く利用さ

れている。我々はこれまで予備実験により、超純水では-40程度の過冷却水を生成でき、また不凍タンパク質などの核生成抑制物質により、装置内壁などへの氷の析出を抑制できることを明らかにしている。そこで、本研究では、無核での核生成や装置内部への氷形成を抑制して、選択的に過飽和(過冷却)物質をナノ粒子に析出させて粒子を成長させるための諸条件や添加剤について検討し、20nm以下の液中ナノ粒子を検出できる新規装置の開発とその応用を目指す。

本研究の最も大きな特徴は、選択的な粒子成長を利用して、これまで不可能であった液中に存在する20nm以下のナノ粒子の検出を試みることである。本研究の目的達成のために克服すべき問題は以下の3点に集約される。

- ・装置内壁などへの結晶析出の抑制 = 装置の安定性の確保
- ・無核の粒子生成の抑制 = 均一核生成粒子ゼ口の保証
- ・ナノ粒子表面で選択的に核生成を促進する物質の探索 = 検出効率の向上

## 4. 研究成果

本研究では、CPCと同様の原理で、過飽和溶液中の微粒子への溶質成分の核生成を利用することで、新たな液中ナノ粒子検出装置を開発することを目指した。本研究では、溶質成分に塩化カリウムKClを用い、粒径0.3 $\mu\text{m}$ のPSL標準粒子の成長と検出を試みた。

### 4.1 実験装置および方法

実験経路図および条件をFig.1に示す。ウォーターバスを用いて、温度40一定に維持したKCl飽和溶液を、ポンプを用いて経路内に循環させる。そこに粒径0.3 $\mu\text{m}$ のPSL粒子の懸濁液をシリンジポンプによって導入する。熱交換器により温度を下げると、溶液は過飽和状態となり、核成長管において、不均一核生成によって粒子表面にKClが析出して成長する。ここで、光散乱式粒子カウンタOPCには2つの粒径範囲がある。微小粒径側の0.2~0.5 $\mu\text{m}$ の粒径範囲では、実験に用いた0.3 $\mu\text{m}$ のPSL粒子の個数濃度をそのまま計測できる。一方、不均一核生成が生じ、粒子が成長すると、粗大粒径側の0.5 $\mu\text{m}$ 以上の粒径範囲で粒子が検出される。実験では、核成長管の長さを変えて滞留時間を12sと80sに変化させ、それぞれ冷却温度を変えて、過飽和度に対する粒子個数濃度変化を測定した。

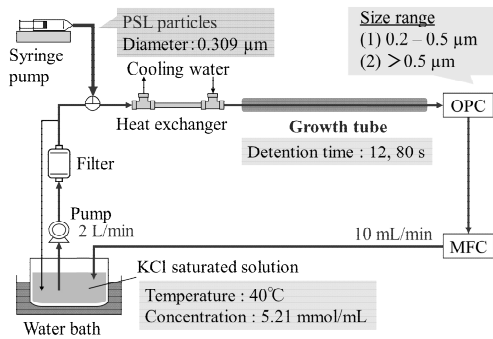


Fig.1 Experimental setup for particle growth

#### 4.2 実験結果および考察

Fig.2 に滞留時間 80 s における、個数濃度の過飽和度依存性に関する結果を示す。過飽和度が 1.005 から 1.010 の範囲で微小粒子個数の減少と、それに伴う粗大粒子の増加が確認できた。これは、導入した 0.3 μm の PSL 粒子が不均一核生成により、0.5 μm 以上に成長したことを示している。

次に、核成長過程を理論的に考察するために、Fig.2 の結果から、滞留時間あたりの平均粒径変化を核成長速度  $G$  [m/s] を求めた。Fig.3 は、求めた核成長速度を過飽和度の過剰分  $S-1$  に対してプロットした図である。図中のプロットが本実験結果を、破線がこの結果より求めた核成長速度の過飽和度依存性の近似式を示している。図中の実線は、Qian ら (Qian *et al. Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 844-850, 1989) によって報告された、晶析における KCl の成長速度の文献値  $R_G$  である。工業的な晶析プロセスと本研究のナノ粒子検出法を単純に比較することはできないが、文献値では、本実験よりも 2 桁以上速い速度で粒子成長が起きていることが分かる。これは、本実験では成長管内が層流であり、温度分布があるために、過飽和度に分布ができ、その結果、壁面で結晶成長や粒子の付着が生じたためであると考えられる。したがって、この成長速度を増加させるためには、析出塩の壁面への沈着を抑えるなど装置改良が必要である。

#### 5. おわりに

層流型の成長管を用いて KCl の不均一核生成による 0.3 μm の PSL 粒子の成長が確認できた。これは、粒子の成長を利用した液中ナノ粒子検出の第一歩と言える。今後、成長速度を大きくできる装置改良が必要である。

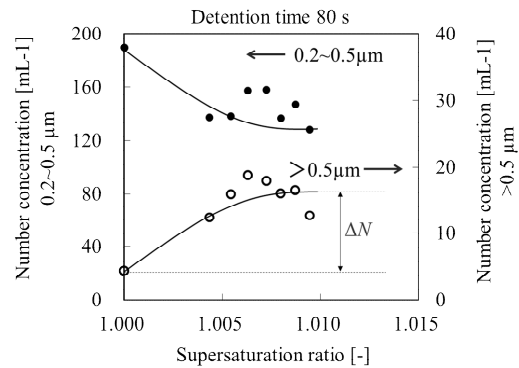


Fig.2 Number concentration as a function of supersaturation ratio.

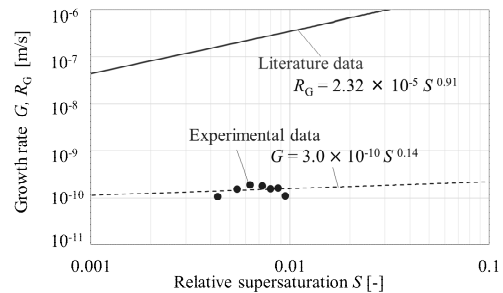


Fig.3 Relationship between growth rate and excess supersaturation.

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- (1) Kawara, N., Kumita, M., Kurachi, H., Kamba, S., Kondo T., Otani, Y., Sieving of aerosol particles with metal screens, *Aerosol Sci. & Technol.*, 50, 100-107 (2016) 査読有
- (2) Bao, Li, Seki, K., Nuunuma, H., Otani, Y., Balgis R., Ogi, T., Gradon L., Okuyama, K., Verification of slip flow in nanofiber filter media through pressure drop measurement at low pressure conditions, *Separation and Purification Technology*, 159, 100-107 (2016) 査読有
- (3) Nakajima, S., Kumita, M., Matsuhashi, H., Higashi, H., Seto, T., Otani, Y., Centrifugal filter for aerosol collection, *Aerosol Sci., & Technol.*, 49, 959-965 (2015) 査読有
- (4) Higashi, H., Tamura, K., Seto, T., Otani, Y., Direct Calculation of Mutual Diffusion Coefficients of Binary System using Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation, *Fluid Phase Equilibria*, 402, pp.83-88 (2015) 査読有
- (5) Higashi, H., Tokumi, T., Hogan, C. Jr., Suda, H., Seto, T., Otani, Y., Simultaneous Ion and Neutral Evaporation in Aqueous Nanodrops: Experiment, Theory, and Molecular Dynamics Simulation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17, 15746-15755 (2015) 査読有
- (6) Fukumori, K., Higashi, H., Naito, T., Shiratori, N., Hama, N., Kumita, K., Seto, S.,

Otani, Y., Focused Deposition of Nanoparticles on Polymer Film with an Improved TSI-Nanoparticle Sampler (Model 3089), Aerosol Science and Technology, 49, 363-370 (2015) 査読有

- (7) Maekawa, T., Tokumi, T., Higashi H., Seto, T., Otani, Y., Effect of solute concentration on the breakdown of droplets and ion emission by electrospray, Kagaku kogakuronbunshuu, 40, 5-11 (2015) 査読有

〔学会発表〕(計5件)

- (1) H.J. Choi, Hiruma, Y., Seto, T., Kumita, M., Sano, Y., Okamoto, Y., Ikeda, T., Otani, Y., Effect of inhomogeneity factor on the performance of nanofiber filter, 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、東京 2016.4
- (2) 大谷吉生、エアフィルタの将来の展望、空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、東京 2016.4
- (3) 大谷吉生、タンヤボン P., 田中豊、汲田 幹夫、瀬戸章文、包理、関和也、Effect of filter media properties on collection performance of centrifugal filter, 空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、東京 2016.4
- (4) Seki, K., Bao, Li, Otani, Y., Seto, T., Performance evaluation of HEPA filter made of new fluoloresin nanofiber, 9<sup>th</sup> Asian Aerosol Conference, Kanazawa, 2015.6
- (5) Nakajima, S., Kumita, M., Higashi, H., Seto, T., Otani, Y., Improvement and evaluation of centrifugal filter, 9<sup>th</sup> Asian Aerosol Conference, Kanazawa, 2015.6

〔その他〕

ホームページ等

<http://aerosol.w3.kanazawa-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大谷 吉生 (OTANI YOSHIO)

金沢大学・理工研究域・自然システム学系・教授

研究者番号：10152175

### (2) 研究分担者

汲田 幹夫 (KUMITA MIKIO)

金沢大学・理工研究域・自然システム学系・准教授

研究者番号60262557