

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05781

研究課題名(和文) 化学反応器としてのマイクロバブルの可能性とその応用に関する研究

研究課題名(英文) Possibility of micro bubbles as a chemical reactor and its applications

研究代表者

金子 暁子 (KANEKO, AKIKO)

筑波大学・システム情報系・准教授

研究者番号：40396940

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：オゾンを用いたフォトリジスト除去技のため、ベンチュリ管式オゾンマイクロバブルの洗浄効果について研究を実施し、本研究で提案するシステムにより、流速およびオゾン水濃度の影響を強く受け、既存手法に比べて、約2～4倍高い洗浄速度を有することがわかった。ベンチュリ管内に水、空気および凝集剤を流した際の凝集剤の微粒化と濁水処理効果について、ベンチュリ管を通過させることで凝集剤の微粒化を実現し、効果的な凝集・沈降を実現した。凝集剤の輸送において、ベンチュリ管により生成された気泡の効果が示された。さらに、気泡、凝集剤、土砂間のゼータ電位が適切に作用することで濁水処理に効果を及ぼす可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：In order to remove photoresist using ozone, research on cleaning effect of Venturi tube ozone microbubbles was carried out. It was strongly influenced by flow velocity and ozone water concentration. This system has about 2 to 4 times higher washing rate than existing method.

The atomization of the coagulant and the effect of the turbid water treatment when flowing water, air and coagulant in the Venturi tube was investigated. By passing through the Venturi tube, atomization of the coagulant was realized. Transport of coagulant showed the effect of bubbles generated by the Venturi tube. Furthermore, the possibility that the zeta potential between bubbles, flocculants, and earth and sand acts properly may have an effect on the treatment of turbid water.

研究分野：混相流工学

キーワード：マイクロバブル ベンチュリ管 環境負荷低減 レジスト除去技術 濁水除去技術 ゼータ電位

1. 研究開始当初の背景

マイクロバブルの利用が国内外で注目されおよそ 10 年経過した現在、医療、化学、工学に代表される幅広い分野において、マイクロ、ナノスケール気泡の利用が展開され、同時に種々の微細気泡発生技術の開発や、気泡の特性を生かした応用に関する研究が進められている。これを受けて著者らのグループでは拡大・縮小部を有すベンチュリ管を用いたマイクロバブル発生装置を開発し、環境負荷低減技術への応用を提案している。

応用の一つとして、半導体製造工程におけるフォトリソスト除去のためのオゾンマイクロバブル洗浄への適用を目指している。フォトリソスト除去では熱濃硫酸などの薬剤が利用されてきたものの、薬剤による環境負荷が深刻な問題となっている。対策としてオゾンを利用した洗浄技術の開発が進められており、その技術の確立が急務である。

今一つは、ダム湖や農業用水地に代表される大型貯水池の濁水処理における、凝集剤の拡散・輸送技術への利用である。既設ダムにおいて、大規模出水後の貯水池の懸濁化は、下流河川に長期間濁水を放流し、環境負荷をもたらすことから、濁水長期化に対する対応が必要不可欠である。

2. 研究の目的

マイクロバブルについて、その化学反応器としての特性を工業的に生かした応用技術を確認し、水環境保全など広くグリーンイノベーションに貢献することを目的とする。

ベンチュリ管式微細気泡発生装置により発生した気泡の急激な膨張・収縮現象を化学反応器として活用し、オゾンマイクロバブルによる半導体ウエハのレジスト除去技術の確立を行う。また、マイクロバブルの電気的特性を利用し天然由来の凝集剤と吸着させ、大型貯水池濁水処理のための凝集剤の拡散技術の確立を行う。

3. 研究の方法

(1) レジスト除去技術

実験装置の概略図を Fig.1 に示す。本装置では、ベンチュリ管に円盤型ノズルや円盤段差付きノズルを使用し、流速や段差の有無に

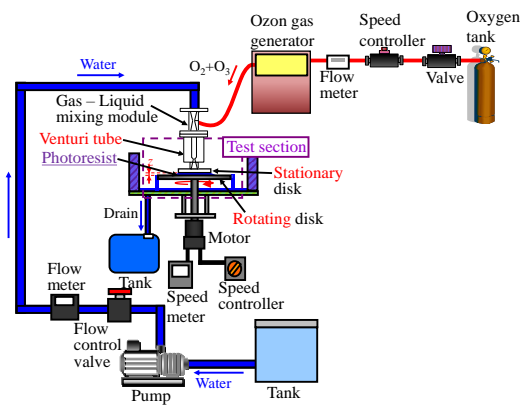


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus for

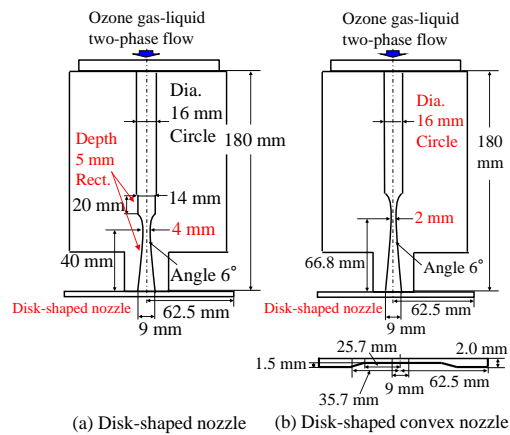


Fig. 2 Detail of disk-shaped and disk-shaped convex nozzle with two Venturi tubes.

よってレジスト洗浄効果に与える影響を調べた。i 線フォトリソストを塗布したシリコンウエハに対してオゾンマイクロバブルを噴射し、洗浄を行う。装置は液相供給部、気相供給部、洗浄部で構成されている。気相供給部には、オゾンガス発生装置（アプテックス社製 O3G-C180U）を設けている。洗浄部は、気相混合部とベンチュリ管で構成される。

使用したベンチュリ管は、Fig.2 に示す形状であり、可視化のためアクリル製とした。それぞれのベンチュリ管の先端には、半径 62.5 mm の円盤ノズル又は円盤段差付きノズルを取り付ける。比較対象であるオゾン水単相の実験では、直径 9 mm のストレート管を使用し、オゾン水の生成方法としてオゾン溶解膜モジュール（住友電工ファイナポリマー社製 PM-201FPG）を用いた。

実験条件は、液相見かけ流速 $J_{Lin} = 0.83, 1.66, 1.82 \text{ m/s}$ に対して、気相流量比 $\beta = 3 \sim 10\%$ に設定した。

(2) 濁水処理技術

アロフェンの微粒化に用いた実験装置の概略図を Fig.3 に示す。タンクに貯められた水道水およびコンプレッサーによって圧縮された空気が気液混合部で混合した後、これにアロフェン 2 g を蒸留水 100 ml に溶かした溶液をシリンジポンプによってエジェクターを通して投入する。この水、空気およびアロフェンの混相媒質をベンチュリ管に流入させる。

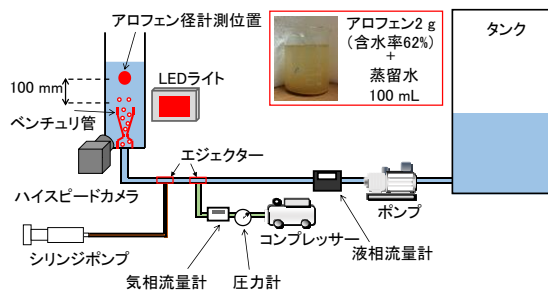


Fig. 3 Experimental apparatus for turbid water treatment

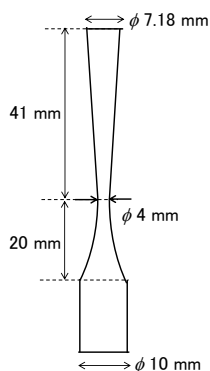


Fig. 4 Venturi tube

ベンチュリ管は、Fig.4 に示す、喉部が 4 mm の管を用いた。アロフェンの微粒化においては、ベンチュリ管を一度通過する前後のアロフェン径を調べるため、水は循環させていない。

液相および気相の流量条件について、液相は管入口における見かけ流速 $j_{lin} = 2.12$ m/s および 3.18 m/s とし、気相流量比 β は 0.5 % および 5 % とした。なお、 β は以下の式で定義される。

$$\beta = \frac{j_{gin}}{j_{gin} + j_{Lin}} \quad (1)$$

ここで j_{gin} は管入口における気相見かけ速度を示す。

アロフェン径の計測は、ベンチュリ管出口から 10 mm 上方で行った。ベンチュリ管を通過した流体をこの位置から小型ポンプにより吸入し、粒子径分布計測装置に導入した。さらに、ベンチュリ管のアロフェン径分布に及ぼす影響を調べるために、ベンチュリ管を外した状態でも同じ位置にて計測を行った。径の計測には、レーザ回折式粒子径分布測定装置 SALD-2300 (島津製作所製) を用いた。

濁水処理実験では、実験装置内に 8 g のアロフェンと 3 g の試験用粉体を投入し、実験装置内を水、空気とともに循環させた。実験条件を Table 1 に示す。循環後、装置内の水を直径 130 mm、高さ 1 m の沈降筒に投入し、底面からの高さが 10、210、420、630、840 mm の位置において 24 時間経過するまで 90 度散乱光/透過光検出法により濁度の計測を行った。本研究では、濁度の単位として NTU (Nephelometric Turbidity Unit) を採用している。濁度が大きいほど、水の濁りが強くなることを示す。

Table 1 Experimental conditions

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5
試験用粉体質量 [g]	3	3	3	3	3
乾燥アロフェン質量 [g]	0	12	12	12	12
液相見かけ速度(管入口) [m/s]	3.18	3.18	2.12	2.12	3.18
気相体積流量比 [%]	5	5	5	0	5
装置内循環時間 [min]	20	20	30	30	20
ベンチュリ管	あり	あり	あり	あり	なし

4. 研究成果

(1) レジスト除去技術

ベンチュリ管内の流動を高速度カメラにより可視化した結果、気相をオゾン含有ガスとした場合においても、既存研究と同様に超音速流を超える高速度条件において、気泡の膨張と急収縮が確認された。また、発生気泡径の最頻値は $J_{Lin} = 0.83$ m/s で 150 μm 、 $J_{Lin} = 1.66$ m/s で 100 μm となった。

ベンチュリ管出口におけるオゾン水濃度を調べた結果、 $J_{Lin} = 1.66$ m/s、 $\beta = 5\%$ では 8 mg/L となり、 $J_{Lin} = 0.83$ m/s の時の 6 mg/L より高い濃度となった。ベンチュリ管内挙動およびオゾンマイクロバブルの気泡径がオゾン水濃度に影響すると考えられる。

喉部幅 4 mm のベンチュリ管式円盤型ノズルを用いて洗浄評価を行った。残存レジスト膜厚 d の半径方向分布を Fig.5 に示す。実験条件は、入口液相見かけ流速 0.83、1.66 m/s、気相体積流量比 5 %、回転速度 300 rpm、円盤間隔 2 mm、洗浄時間 $T = 8$ min とした。流速が大きい方が、残存レジスト膜厚が少なくなり、レジスト洗浄に与える流速の影響が大きいことが示唆された。

次に、喉部幅 2 mm のベンチュリ管を用いて段差の有無の影響を調べた。Fig.6 に残存レジスト膜厚 d を示す。段差部分から円盤端までの領域において円盤段差付きノズルの方がレジストが除去されることがわかった。

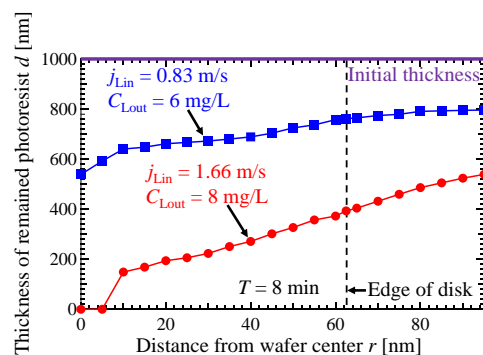


Fig. 5 Thickness of remained photoresist on a whole silicon wafer

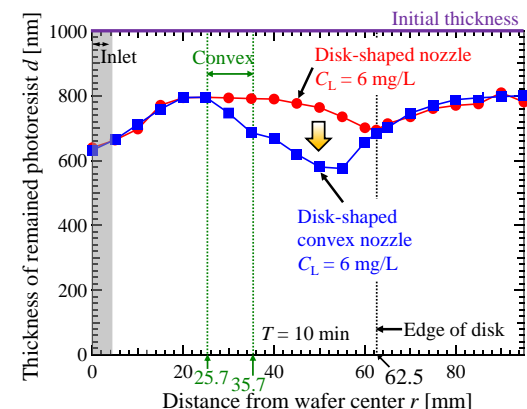


Fig. 6 Thickness of remained photoresist with disk-shaped and disk-shaped convex nozzle.

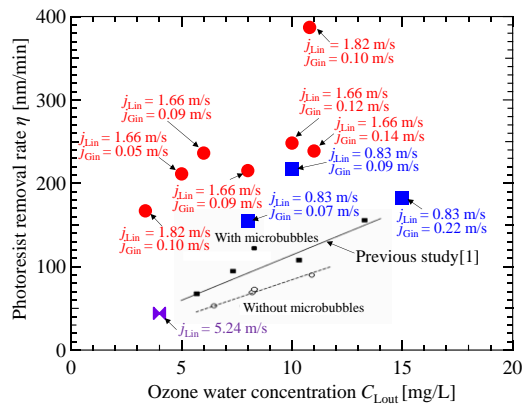


Fig. 7 Comparison of Photoresist removal rate with previous study^[1].

円盤端に生じる渦構造によるレジスト洗浄効果の低下が、円盤に段差を設けることで解消されることが示された。

本研究によるレジスト洗浄実験で得られた洗浄速度を整理し、既存の洗浄体系と Fig.7 で比較した。比較対象には産業技術総合研究所の Takahashi らのレジスト洗浄実験結果を引用した^[1]。Takahashi らは加圧溶解式オゾンマイクロバブル生成法を用いてレジスト洗浄実験を行っている。オゾンマイクロバブルによる結果は、オゾン水単相（砂時計型プロット）に比べて高い洗浄速度を有しており、流速及びオゾン水濃度の増加に伴い、レジスト洗浄速度が増加した。また、液相流速 $j_{Lin} = 1.66 \text{ m/s}$ では、既存手法に比べて約 2~4 倍高い洗浄速度となることが分かった。以上より、本洗浄手法が既存手法に比べて高い洗浄効果を有することが示唆された。

(2) 濁水処理技術

ベンチュリ管内の気泡挙動と生成気泡径分布について、低流速条件である $j_{Lin} = 2.12 \text{ m/s}$ と、高流速条件である $j_{Lin} = 3.18 \text{ m/s}$ の場合を調べた。いずれも気液流量比 $\beta = 0.5\%$ である。気泡挙動は、低流速条件では、気泡が喉部に流入後、引きちぎれるように分裂した。一方、高流速条件では、管内特有の圧力分布が生じ、流入した気泡が喉部で膨張した後、急激に収縮・崩壊して微細気泡が生じた。

気泡径分布について、管入口では流速に依らず気泡径の最頻値は $180 \mu\text{m}$ であった。一方、管出口では、低流速条件では $140 \mu\text{m}$ 、高流速条件では $90 \mu\text{m}$ となり、高流速条件ではより小さな気泡が多数生成されることが確認された。

Fig.8 に、高流速条件 ($j_{Lin} = 3.18 \text{ m/s}$) および低流速条件 ($j_{Lin} = 2.12 \text{ m/s}$) でベンチュリ管を通過後のアロフェン径分布と、ベンチュリ管を外した状態にて高流速で流入させて同じ位置において計測したアロフェン径分布を示す（気相体積流量比 β は 5% ）。さらに、既存研究に倣って 10 分間の超音波攪拌後に計測したアロフェン径分布も併せて示

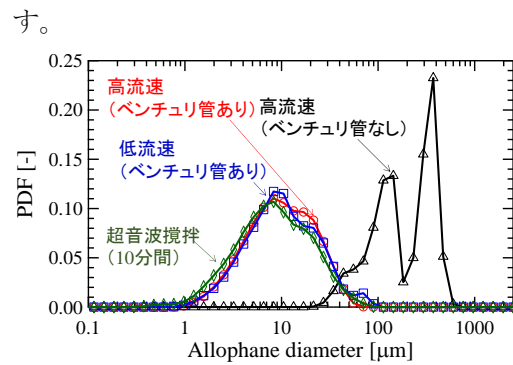
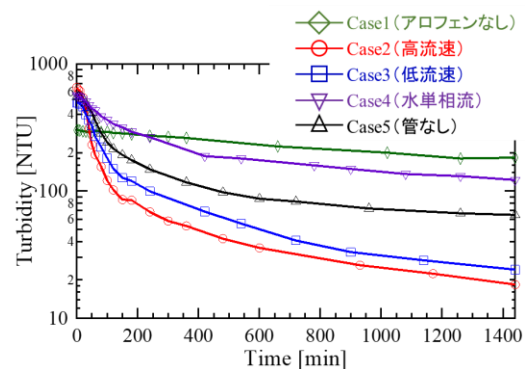


Fig. 8 Diameter distribution of allophane through the Venturi tube comparing with ultrasonic agitation

す。高流速条件では、ベンチュリ管を外した状態では径分布のピークが約 $300 \mu\text{m}$ であったのに対し、管通過後のピークは $8 \mu\text{m}$ となり、ベンチュリ管を通過することでアロフェンが微粒化したことがわかる。管通過後の径分布は高流速と低流速で有意差がなく、どちらも超音波攪拌後と同程度まで微粒化した。管通過後のアロフェン径は管内流量に依存しない可能性が示唆された。

沈降筒の底面から 840 mm の位置で採取した水の濁度を測定した結果を Fig.9 に示す。Case1 はアロフェンを添加しない条件である。これに対し、アロフェンを添加し、それ以外は Case1 と同一条件である Case2 では、投入直後はアロフェンを含むため 652 NTU と濁度は高いものの、一日経過すると 18 NTU となり、大幅に濁度が低下した。また、水単相の条件においても濁度の低下は確認できるものの、気泡が添加されることにより、よりアロフェンによる凝集が効果的に生じ、濁度が低下した。以上より、ベンチュリ管を通過することで微粒化したアロフェンを模擬濁水に添加することで土粒子の沈降が促進され、水の濁りが改善されたことがわかる。さらに、低流速の条件より高流速において、濁度の低下が著しく生じた。

アロフェンの水平輸送について実験を実



粉体質量[g] : 3 液相見かけ速度[m/s] : 3.18/2.12
アロフェン質量[g] : 8 気相体積流量比[%] : 5

Fig. 9 Time variation of turbidity at 840 mm from the bottom

施した。Fig.3 のテストセクションに水平方向に設置した輸送管で濁度を計測し、質量濃度に変換した。 -0.07 m における濁度の測定結果 SS_0 を用いて規格化し Fig.10 に示す。気泡生成位置から最も遠い 1.5 m における結果に着目する。ベンチュリ管が無い高流速条件とベンチュリ管がある低流速条件を比較すると、管を通過する条件の方が多くのアロフェンが輸送された。これより、ベンチュリ管により生成される気泡によってアロフェンが遠方に輸送される可能性が示唆された。さらに、高流速の条件（マイクロバブル生成条件）において最も多くのアロフェンが輸送されている。これは、マイクロバブルの追従性の良さによると考えられる。

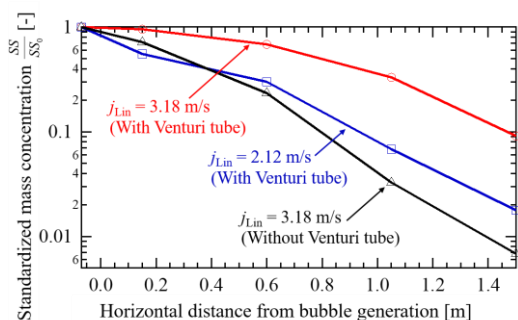


Fig. 10 Standardized result of allophane transport experiment.

各粒子のゼータ電位を計測した。アロフェンは 18.6 mV であったのに対し、Takahashi によるマイクロバブルのゼータ電位が -35 mV ^[2]、試験用粉体は -29.7 mV となった。

濁水処理およびアロフェンの輸送メカニズムを推定した。水中に土粒子のみ存在する状態では、粒子同士が反発しあうため凝集・沈殿せず、水中に長時間滞留する。そこにマイクロバブルおよびアロフェンを投入すると、正に帯電する凝集剤の一部に、負に帯電する土粒子が付着することで沈殿が促進される荷電中和が生じる。また、一部のアロフェンは、負に帯電するマイクロバブルに付着し、遠方まで輸送され、気泡消滅後は、荷電中和により土粒子の沈殿が促進されると推測される。

[1] Takahashi, M., et.al., J. Phys. Chem. C, Vol. 116, 12578-12583 (2012).

[2] Takahashi, M., J. of Phys. Chem. B, 109, 21858-21864 (2005).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件) :

- (1) 井上裕三, 金子暁子, 竹村文男, 池昌俊, 阿部豊, “ベンチュリ管式微細気泡生成を用いた凝集剤の微粒化および輸送”, 混相流 Vol. 32 (2018) No. 1, pp. 89-96, 2018

(査読有)

- (2) 新井香裕, 阿部豊, 金子暁子, 池昌俊, “オゾンマイクロバブルを用いた高機能洗浄技術”, 混相流 Vol. 30 (2016) No. 3 pp. 288-295, 2016 (査読有)

[学会発表] (計 20 件) :

- (1) 藤井啓太, 金子暁子, 阿部豊, 池昌俊, “ベンチュリ管内の気泡微細化に伴う圧力波の伝播挙動”, 日本機械学会関東支部第 24 期総会・講演会講演論文集 (CD-R), OS0501, 2018. 03
- (2) 阿部豊, 藤井啓太, 金子暁子, 池昌俊, “衝撃波による気泡崩壊を用いたベンチュリ管式マイクロバブル生成技術”, SAT テクノロジー・ショーケース 2018, P-42
- (3) 阿部豊, 井上裕三, 金子暁子, 竹村文男, 池昌俊, “ベンチュリ管式マイクロバブル生成装置を用いた濁水処理”, SAT テクノロジー・ショーケース 2018, P-44
- (4) Yuzo INOUE, Akiko KANEKO, Fumio TAKEMURA, Masatoshi IKE, Yutaka ABE, “Atomization of Coagulant and Turbid Water Treatment by Microbubble Generator with a Venturi Tube”, The Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC9), 1298, 2017. 10. 30
- (5) Keita Fujii, Tetsuya Kanagawa, Shinichiro Uesawa, Akiko Kaneko, Yutaka Abe, “Measurement of Sound Speed of Bubbly Flows with a High Void Fraction in a Venturi Tube” The Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference (TFEC9), TFEC9-1264 (USB), 2017. 10
- (6) 井上裕三, 金子暁子, 竹村文男, 池昌俊, 阿部豊, “ベンチュリ管式微細気泡生成装置を用いた凝集剤の微粒化および輸送”, 混相流シンポジウム 2017, 予稿集 (CD-R), C135, 2017. 8
- (7) 藤井啓太, 上澤伸一郎, 金子暁子, 金川哲也, 阿部豊, “ベンチュリ管を用いたマイクロバブル生成におけるボイド率と圧力波伝播速度”, 混相流シンポジウム 2017, 予稿集 (CD-R), A132, 2017. 8
- (8) Keita Fujii, Tetsuya Kanagawa, Akiko Kaneko, Yutaka Abe, and Shinichiro Uesawa, “Propagation Characteristics of Acoustic Waves in Non-Dilute Bubbly Flows in a Venturi Tube,” Proceedings of the 3rd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering, Toyama International Conference Center (Toyama, Japan) (2017. 5. 10), P-39, 2017
- (9) 井上裕三, 金子暁子, 竹村文男, 池昌俊, 阿部豊, “ベンチュリ管式微細気泡生成装置を用いた凝集剤の微粒化と濁水処理”, 日本機械学会関東支部第 23 期総会講演

- 会 講演論文集 (CD-R), GS0901-02, 2017. 3
- (10) 藤井啓太, 金川哲也, 井上裕三, 堀口直樹, 金子暁子, 阿部豊, 上澤伸一郎, 池昌俊, “ベンチュリ管内の気泡流を利用した洗浄における可視化計測”, 日本機械学会関東学生会第56回学生員卒業研究発表講演会 講演前刷集 (CD-R), 103, 2017. 3
- (11) 阿部豊, 藤井啓太, 金子暁子, 金川哲也, 池昌俊, “円盤間狭領域における二相流動構造の可視化計測”, テクノロジー・ショーケース, 2017-01-31
- (12) 藤井啓太, 阿部豊, 金子暁子, 金川哲也, 池昌俊, “円盤間狭領域における気液二相流動の可視化計測”, 日本分析化学会第13回茨城地区分析技術交流会, 2016-12-03
- (13) 井上裕三, 金子暁子, 竹村文男, 池昌俊, 金川哲也, 阿部豊, “ベンチュリ管式微細気泡生成装置によるアロフェンの微粒化”, 混相流シンポジウム 2016, 予稿集 (CD-R), A113, 2016. 8
- (14) Yuzo Inoue, Yoshihiro Arai, Akiko Kaneko, Fumio Takemura, Masatoshi Ike, Tetsuya Kanagawa, Yutaka Abe, “Experimental Study on Atomization of Allophane with Micro Bubbles”, Proceedings of 9th International Conference on Multiphase Flow (ICMF-9), 665, (USB), May 22 - 27, 2016
- (15) 井上裕三, 金子暁子, 竹村文男, 金川哲也, 池昌俊, 阿部豊, “ベンチュリ管式微細気泡生成装置を用いたアロフェンの微粒化”, 日本機械学会関東学生会第55回学生員卒業研究発表講演会 講演前刷集 (CD-R), 1107, 2016. 3
- (16) 井上裕三, 金子暁子, 竹村文男, 金川哲也, 池昌俊, 阿部豊, “ベンチュリ管式微細気泡生成装置を用いたアロフェンの微粒化”, 日本機械学会関東学生会第55回学生員卒業研究発表講演会 講演前刷集 (CD-R), 1107, 2016. 3
- (17) 井上裕三, 金子暁子, 竹村文男, 池昌俊, 金川哲也, 阿部豊, “ベンチュリ管式微細気泡によるアロフェン微粒化に関する研究”, 日本分析化学会関東支部第12回茨城地区分生技術交流会 要旨集, P18, pp. 50, 2015. 12
- (18) 新井香裕, 阿部豊, 金子暁子, 金川哲也, 藤森憲, 池昌俊, “ベンチュリ管式オゾンマイクロバブル生成法を用いたレジスト洗浄技術”, 日本分析化学会関東支部第12回茨城地区分生技術交流会 要旨集, P17, pp. 49, 2015. 12 (優秀ポスター受賞)
- (19) 新井香裕, 阿部豊, 金子暁子, 金川哲也, 藤森憲, 池昌俊, “ベンチュリ管式オゾンマイクロバブルを用いたレジスト除去に関する研究”, 混相流シンポジウム

2015 予稿集 (CD-R), E123, 2015. 8

- (20) Yoshihiro Arai, Yutaka Abe, Akiko Kaneko, Tetsuya Kanagawa, Ken Fujimori, Masatoshi Ike, “DEVELOPMENT OF REMOVAL TECHNOLOGY USING OZONE MICROBUBBLE WITH A VENTURI TUBE”, Proceedings of the ASME-JSME-KSME Joint Fluids Engineering Conference 2015, AJK2015-FED, AJK2015-16197, July 26-31, 2015, SEOUL, KOREA, 2015

[図書] (計1件)

- (1) 金子暁子, 井上裕三, 阿部豊, “ベンチュリ管を用いた濁水処理技術”, クリーンテクノロジー, 日本工業出版, Vol. 28, No. 5, pp. 47-52, 2018

[産業財産権]

○出願状況 (計0件), ○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ

<http://www.kz.tsukuba.ac.jp/~abe/>

受賞

SATテクノロジー・ショーケース 2018 ベスト異分野交流賞受賞(井上裕三, 平成30年1月)
日本混相流学会 ベストプレゼンテーションアワード受賞(井上裕三, 平成29年8月)
SATテクノロジー・ショーケース 2017 ベスト異分野交流賞受賞(井上裕三, 平成29年1月)
SATテクノロジー・ショーケース 2016 ベスト異分野交流賞受賞(井上裕三, 平成28年2月)
日本混相流学会 ベストプレゼンテーションアワード受賞(新井香裕, 平成27年12月)
日本分析化学会関東支部 第12回茨城地区分析技術交流会 優秀ポスター賞受賞(新井香裕, 平成27年12月)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子 暁子 (KANEKO AKIKO)
筑波大学・システム情報系・准教授
研究者番号: 40396940

(2) 研究分担者

阿部 豊 (ABE YUTAKA)
筑波大学・システム情報系・教授
研究者番号: 10241720

(3) 連携研究者

竹村 文男 (TAKEMURA FUMIO)
産業技術総合研究所・エネルギー環境部門
省エネルギー研究部門・研究部門長
研究者番号: 20313041

(4) 研究協力者

新井 香裕 (ARAI YOSHIHIRO)
筑波大学・大学院システム情報工学研究科
井上 裕三 (INOUE YUZO)
筑波大学・大学院システム情報工学研究科
藤井 啓太 (FUJII KEITA)
筑波大学・大学院システム情報工学研究科