

筑波大学大学院博士課程

システム情報工学研究科修士論文

ナノバブルの機能と
そのメカニズムについての研究

森 松 達 昌

(構造エネルギー工学専攻)

指導教官 矢 部 彰

2005年1月

目次

第1章	はじめに	1
1.1	研究の背景	1
1.2	本研究の目的	4
第2章	ナノバブルの発生に関する基礎研究	5
2.1	実験の目的	5
2.2	実験装置	5
2.3	実験方法	9
2.4	実験結果及び考察	9
2.5	基礎実験のまとめ	12
第3章	ナノバブルによる固体表面上の微粒子汚れの洗浄効果	13
3.1	ナノバブルによるウェハー洗浄	13
3.1.1	実験の目的	13
3.1.2	実験装置	13
3.1.3	実験方法	14
3.1.4	実験結果および考察	15
3.1.5	洗浄率を上げるための工夫	17
3.1.6	メッシュ取り付け後のウェハー洗浄実験の結果	19
3.1.7	ナノバブルによるウェハー洗浄実験のまとめ	25
3.2	ナノバブルとマイクロバブルの洗浄効果の比較	26
3.2.1	実験の目的	26
3.2.2	実験装置	26
3.2.3	実験方法	26
3.2.4	実験結果および考察	29
3.2.5	比較実験のまとめ	31
3.3	ウェハー洗浄実験のまとめ	32
第4章	ナノバブルによる汚染布の洗浄	33
4.1	実験の目的	33
4.2	布汚れの分類	33
4.3	本実験のサンプル	33
4.4	実験装置	37
4.5	実験の方法	38
4.6	実験結果および考察	39
4.7	洗浄効果を上げるための工夫	39
4.8	実験結果および考察	42
4.9	汚染布洗浄のまとめ	43
第5章	ナノバブルによる殺菌効果の検証	43
5.1	大腸菌、酵母、枯草菌芽胞へのナノバブルの殺菌効果の検証	43

5.1.1	従来の殺菌方法	4 3
5.1.2	実験の目的	4 3
5.1.3	本実験のサンプル	4 4
5.1.4	実験装置	4 6
5.1.5	実験方法	4 6
5.1.6	実験結果および考察	4 8
5.2	大腸菌殺菌における菌数の影響	4 9
5.2.1	実験の目的	4 9
5.2.2	実験装置	4 9
5.2.3	実験方法	4 9
5.2.4	実験結果および考察	5 1
5.3	殺菌実験のまとめ	5 2
第 6 章 結論		5 3
第 7 章 今後の研究課題		5 4
謝辞		5 5
参考文献		5 6

第1章 緒言

1.1 研究の背景

直径がマイクロメートルオーダーの微小気泡であるマイクロバブルについては、これまでに様々な研究がされてきている。マイクロバブルの特徴は、同体積を有する単一の気泡に比べて大きな比表面積を持つため、水中への気体の溶解や液中の不純物の吸着、化学的な触媒効果において大きな効果を持つ。また浮力がほとんど効かないため、浮上速度が小さく液中に滞在する時間が長い。これらの特徴を利用し実用化されている例について詳しく述べると、水中への気体溶解という点では、バブル内の溶存気体が酸素の場合は、水中の溶存酸素濃度の上昇効果を利用し、海産物の養殖において成長促進に用いられている。また溶存気体がオゾンの場合はその反応性の強さを利用した浄水殺菌等の環境保全に用いられている。液中不純物の吸着という点では、液中の滞在時間が長く比表面積が大きいことから効率良く吸着効果を発揮し、油等の汚濁水の浄化に用いられている。化学的な触媒効果という点においても、その大きい比表面積から高効率に化学変化が促進される。また近年では、マイクロバブルを用いた船舶の摩擦抵抗の低減に関する研究もなされている。

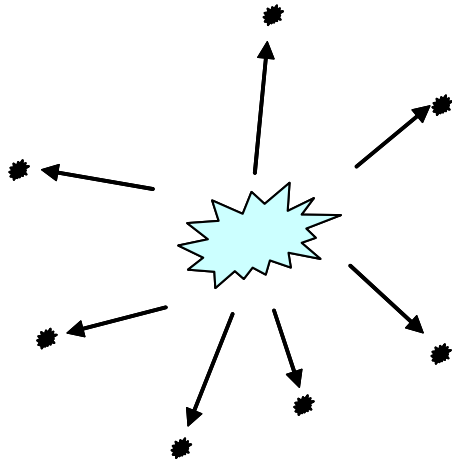
このようにマイクロバブルの機能について研究がなされてきているが、これとともにそれぞれの目的に合わせてより効率を高めるために、様々な機構を利用したマイクロバブル作成法も研究・考案されている。主なものを挙げるとベンチュリ型、旋回流型、バルブによるキャビテーション、超音波によるキャビテーションを利用したものなどがある。

ここまでマイクロバブルについて述べてきたが、本研究の対象はマイクロバブルよりさらに微小なナノスケールの気泡・ナノバブルである。ナノバブルについては、その測定が困難なことから研究が進んではいなかった。疎水性の固体表面や AFM センサーでの測定においてナノバブルの存在が確認されたという報告はあるが、水中に安定に存在するという報告は無かった。これに対して寺門らは水中に存在する微粒子の数を十分に少なくした超純水に超音波を付与し、発生した気泡を光散乱法を用いて測定することによって、直径 50 nm 程度以上のナノメートルオーダーの直径を持つナノバブルが、水中に安定に存在することを世界で初めて実験により明らかにした。また後藤らは、この超音波を用いたナノバブルの発生特性が液中溶存酸素濃度と超音波の周波数及びその強度に依存することを示した。

このような微小気泡であるナノバブルには、前述したマイクロバブルの機能がより高効率になる事に加えて、ナノスケールであるが故に発現する様々な効果が期待できる。

Young-Laplace の式より直径 100 μm 程度の気泡は気液界面の表面張力により、気泡内部の圧力が 30 気圧程度まで増加している。もしナノバブルが物体に接触する際に崩壊すると、数十気圧のジェットを生じ、それによる物体表面の洗浄効果が期待できる。水中に存在する汚れについても、異なる二相の界面での自由エネルギーの過剰量が界面での吸着力であり、マイクロバブルよりもさらに比表面積が大きくトータルの自由エネルギーが大きくなるナノバブルは、より効率良く水中の汚れを吸着し、水の汚れ成分の除去に有効であると考えられる。さらにナノメートルオーダーの水の液滴に関する分子動力学の計算結果によると、水の水素結合の相互作用により水素原子が気体側に存在する確率が大きいことが予想されている。これはナノバブルにも適用されると考えられ、水素原子が気体側、つまり気泡の内側に存在する確率が高いと考えられる。このような分子の相互作用が発揮できれば、ナノバブルにより石鹼と同様な電気分離を気液界面に実現することができ、界面の静電効果により洗浄促進

効果や静電的な殺菌効果を持つことが期待できる。これらナノバブルの機能を図 1 . 1 に示す。



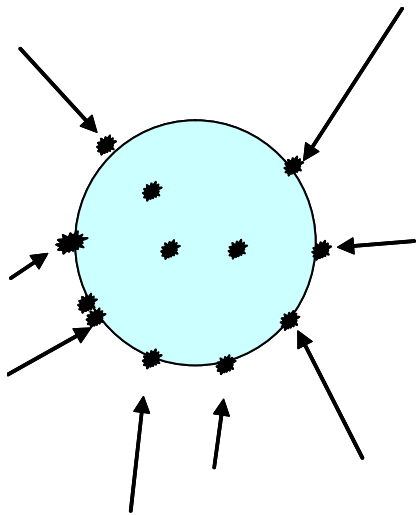
・ 表面張力による気泡内外の圧力差

Young-Laplace の式

$$p = \frac{2}{r} \quad (\sigma = \text{surface tension coefficient; water})$$

これより、直径 100 nm の気泡では気泡内外の圧力差がおよそ 30 気圧になる

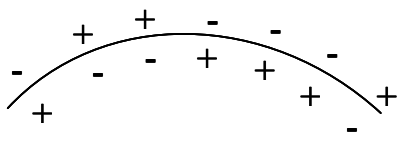
- ・ 高圧ジェットによる固体表面の洗浄
- ・ 化学反応の促進



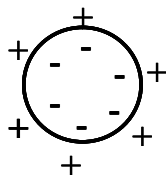
- ・ 気泡表面の高い活性
- ・ 表面積増大効果

気泡表面は活性が高く、汚れ成分を界面に吸着させることができる。また 100 nm 程度の気泡は、通常観察される数 mm 程度の気泡と比べて、同じ空気の時積に対して、表面積が数万倍大きい

- ・ 浄化速度の大きい汚染土壌、汚染水の浄化技術



Several nm



・ 静電分極効果 [by Sohei Matsumoto (AIST)]

分子動力学の解析結果より直径が数 nm の気泡では気液界面の極性が揃う

ナノスケールゆえに発現する静電分極効果

- ・ 浄化促進効果
- ・ 静電的な殺菌効果

図 1 . 1 ナノバブルの持つ機能

このように様々な機能を持つナノバブルの洗浄対象としては微粒子汚れ、有機物汚れ、金属汚れ等が想定される。これらを表1.1に示す。また様々な菌に対する殺菌効果も期待される。

これらの汚れをナノバブルにより洗浄する事を省エネルギーという観点から考えると、その洗浄・殺菌効果の発現の程度にも依存するが、洗浄液や薬品等の使用量を減らす事ができ、その製造に必要なエネルギーが節約でき、またその後処理も少なく済む。さらに微粒子除去、有機物汚れの洗浄、殺菌等が一行程で行えるため、行程の簡略化が可能となる。これらにより環境負荷の小さい洗浄技術が確立できる。

これらの応用例を挙げると、

- ・不純物や薬品等の混入を避ける必要のある、半導体・エレクトロニクス機器の高性能工業機器用洗浄装置
- ・家庭用衣類洗浄のための洗濯機への利用
- ・界面活性剤の除去のプロセスの必要としない病人用の入浴装置
- ・野菜・果物等の農作物の殺菌洗浄への応用

などが考えられる。

また学問的には、ナノバブルの生成メカニズムやそれによる洗浄、殺菌の詳細なメカニズム、どこまで小さな気泡が存在することができるかなど興味深い課題の解明も期待される。

1.2 本研究の目的

1.1で述べたように理論的にはナノバブルの洗浄効果が予想されているが、実験においては検証されていない。本研究ではこれらの洗浄効果を実験により実証することを目的とする。

表面張力効果による内部圧を利用した物体表面の微粒子汚れに対する洗浄効果については、シリコンウェハー上のアルミナ微粒子を除去する実験を行った。またこの洗浄効果をマイクロバブルによる洗浄との比較も行った。

有機物汚れへの洗浄効果については、JIS規格で規定されている湿式汚染布の洗浄実験を行った。

界面の静電分極による電気的な殺菌効果については、菌を含んだ生理食塩水にナノバブルを加え、菌液を培養し発生コロニー数から殺菌効果の評価を行った。

第2章 ナノバブルの発生に関する基礎研究

2.1 実験の目的

本研究の目的はナノバブルを用いた洗浄効果の実証であるが、その前段階として本実験で用いた装置によってナノバブルが発生していることを示す。

2.2 実験装置

図2.1.1に本実験で用いた実験装置の概略図を示す。本実験装置は試験部、超音波振動子（島田理化工業社製：UFT-301P85-16A）と超音波発信器（USG-301H-6AS）、超純水製造装置（Millipore社製：Milli-Q Synthesis）、酸素濃度計（ASR社製：FO-960）、微粒子計（日本電色工業社製：NP-500T）、圧力計、ポンプ、流量計、熱交換器から構成されている。試験部は中の様子を観察するために側面部四面にガラス窓を備えたステンレス製のものを用いた。ナノバブル発生部も同様の理由で側面二面に石英ガラス窓を備えたステンレス製のものを用いた。超純水製造装置への一次処理水実験として蒸留水製造装置（ADVANTEC社製：アクエリアス RFD332RA）で精製したイオン交換水を用いた。実験に際しては、水温、水中の酸素濃度、流速、試験部の圧力、微粒子数及び気泡数をモニターしながら行った。また微粒子数及び気泡数は Mie 散乱を利用した光散乱法により測定した。

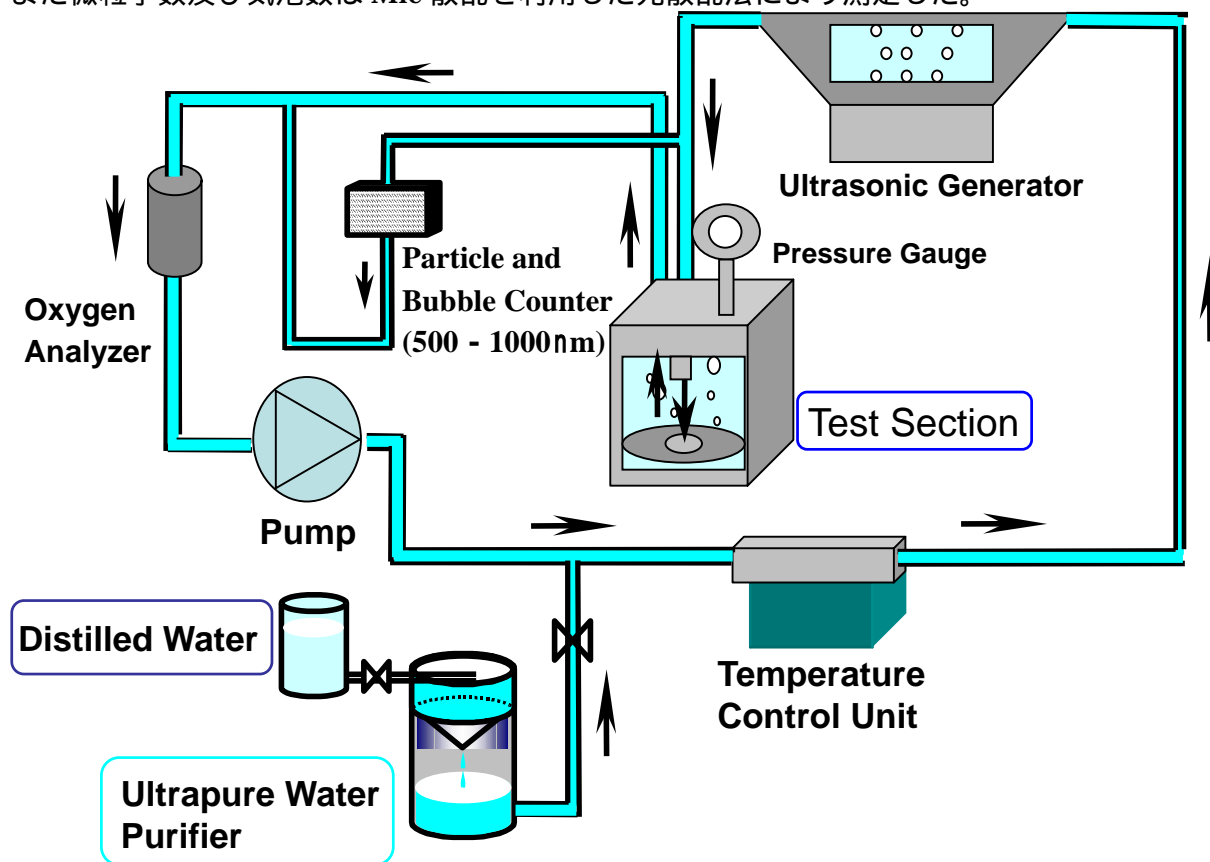


図2.1.1 実験装置概略図

本実験で用いた装置について説明する。

- ・酸素濃度計（ASR社製：FO-960）

本実験では、酸素濃度の計測に蛍光式酸素計（ASR社製：FO-960）を用いた。この仕様を表2.1.1に示す。この蛍光式を利用した理由としては、従来のガルバニ式、ポーラロ式等の酸素濃度計ではいずれも酸素が電気化学的に還元される量を計ることにより酸素濃度を測定する為に酸素を消費してしまう。この為に、膜の汚れによる誤差、電解液、電極の劣化を生じる。しかし蛍光式酸素計では膜、電解液、電極を使用せず又酸素を消費しないのでより正確な測定が可能と考えられる。

- ・超音波振動子（島田理化工業社製：UFT - 01P85 - 16A）

- ・超音波発信器（島田理化工業社製：USG - 301H - 6AS）

本実験ではナノバブルを発生させるために超音波を利用した。超音波を発生させるために用いた超音波振動子の仕様を表2.1.2、超音波発信器の仕様を表2.1.3に示す。

- ・微粒子計（日本電色工業社製：NP-500T）

本実験では、微粒子計（日本電色工業社製：NP-500T）を用いてナノバブルの個数の計測を行った。この微粒子計の仕様を表2.1.4に示す。微粒子計はガラス製の管からなる測定部内を流れるし試験水に、半導体レーザーを側方から照射し、その散乱光から単位時間当たり通過した微粒子の径と個数を測定する装置である。超音波付与に伴って増える微粒子計の数値をナノバブルの個数として計測を行った。

- ・蒸留水製造装置（ADVANTEC社製：アクエリアス RFD332RA）

本実験では超純水製造装置への一次処理水として、蒸留水製造装置で精製したイオン交換水を用いた。この装置の仕様を表2.1.5に示す。この装置は水道水を原水とし、活性炭フィルター、逆浸透膜、蒸留、イオン交換を経て精製を行う。

- ・超純水製造装置（Millipore社製：Milli-Q Synthesis）

この装置は予め精製された一次処理水（本実験においては上記の蒸留水製造装置で精製されたイオン交換水）を用いて、活性炭、波長185nmの紫外線ランプ照射と、高性能イオン交換フィルタ及び限外濾過フィルタにより水中の微粒子、溶存物質を除去し、最後に孔径125nmのメンブレンフィルターにより濾過を行う。

表 2 . 1 . 1 酸素濃度計 FO - 9 6 0 の仕様

測定方式	蛍光発光酸素消光式酸素計	
測定範囲	ガス酸素濃度	0 ~ 1 0 0 %
	水中酸素濃度	0 ~ 2 0 . 0 0 ppm
	温度	0 ~ 1 5 0
応答速度	ガス中酸素	1 0 ~ 9 0 % 3 0 sec
	水中溶存酸素	1 0 ~ 9 0 % 6 0 sec
仕様条件 (センサー測定部)	温度	0 ~ 1 3 0
	耐圧力	- 7 6 0 mHg ~ 1 0 kg/cm ²
センサー	材質	SUS 3 1 6
	寸法	外形 1 6 mm 長さ 1 3 5 mm

表 2 . 1 . 2 超音波振動子 (島田理化工業社製 : UFT-301P85-16A)

公証周波数	8 5 0 k H z
駆動周波数	8 5 0 k H z ± 1 0 % の内の設定周波数
最大電気出力	3 0 0 W
振動子冷却	空冷
槽、輻射板材質	SUS 3 0 4、SUS 3 1 6 (輻射板)
パッキン材質	フッ素ゴム (溶接部) ニトリルゴム (その他)

表 2 . 1 . 3 超音波発信器 (島田理化工業社製 : USG - 301H - 6AS)

高周波出力	3 0 0 W
周波数	8 0 0 ~ k H z ~ 1 M H z
発信制御	自動チューニング
出力設定	デジタル方式 1 5 段階
外部制御	出力設定、状態モニター
保護回路	温度上昇、過電流
周囲温度	0 ~ 4 0
電気入力	AC 1 0 0 V、5 A

表 2 . 1 . 4 微粒子計 (日本電色工業社製 : NP-500T) の仕様

光源及び波長	半導体レーザー = 780 nm
光学方式	側方散乱方式
測定粒径	0.5、1、3、7、12、15 μm の 6 チャンネル
測定流量	50 ml/min

表 2 . 1 . 5 蒸留水製造装置 (ADVANTEC 社製 : アクエリアス RFD332RA) の仕様

精製方法	逆浸透 蒸留 イオン交換水
精製水	蒸留水・イオン交換水
蒸留水精製量	約 5 L/h
ヒーター	セラミックヒーター 1.5 kW 3本
ボイラー、冷却器	超硬質ガラス製
原水濾過	活性炭カートリッジ (RF00040 [TCC - WL - S])
逆浸透膜	スパイラル型 (RF000580 [PRO - 500])
高純度用イオン交換樹脂	カートリッジ型 混床式 1.6 L (RF000340 [GI - 1800])
最終フィルター	中空糸フィルター (RF000220 [GS - 04CF])
蒸留水貯水タンク	ポリエチレン製 100 L
原水圧力範囲	49 ~ 490 kPa
電源	AC200V 50/60Hz 単相 19 A

2.1.3 実験方法

実験はクリーンブース内で空調しながら以下のように行った。まずタンク内の超純水製造装置への供給水（イオン交換水）に空気泡を加えて液中溶存空気を飽和状態にし、また熱交換器で水を冷却する。この理由としては、ナノバブルは液中に過飽和に溶解した空気が、超音波付与によるキャビテーションによって析出することにより発生すると考えられる。そのため水を過飽和状態にする必要がある。水温が低いほど水への酸素の飽和溶解量が増える。よって溶存空気の絶対量を増やすために水を冷却する必要がある。図2.1.2に酸素の水への飽和溶解量と温度の関係のグラフを示す。

次に超純水製造装置で精製した超純水で実験ループ内を満たし、バルブを閉じて閉ループにする。その後、ポンプでループ内を循環させながら熱交換器で水温を安定させ、また微粒子計、酸素濃度計の数値が安定するのを待つ。ここで熱交換器を用いる理由として、超音波付与によって加えられたエネルギーの一部は熱エネルギーに変換されてしまう。しかし前述した理由で水温を低く一定に保つ必要がある。微粒子計と酸素濃度計の数値が安定したら、超音波発振器を始動させる。一定時間たった後に超音波発振器を止め、さらに微粒子計、酸素濃度計の値が安定した後にポンプを止める。この間の微粒子計、酸素濃度計の測定値からナノバブルの発生を判断した。

2.1.4 実験結果および考察

図2.1.3 図2.1.4に実験結果の代表例を示す。図2.1.3は微粒子計による微粒子及び気泡の総数の時間変化、図2.1.4はその時の酸素濃度計の測定値（酸素濃度と水温）を表している。実験条件は超音波発振器出力250(W)、熱交換器の設定温度15()、初期溶存酸素濃度 = 20.82(ppm)、圧力 $p = 1.9(\text{kg/cm}^2)$ となっている。ここで超音波出力と熱交換器の温度は水温が一定になるように設定した。

図2.1.3は直径500nm~1 μm の範囲の微粒子及び気泡の総数の時間変化を示している。これより、始め数値が安定しているが超音波の付与に伴って値が増加していることがわかる。超音波を付与し始めた直後は急激に値が増加しているが、その後勾配は緩やかになり最終的には一定量で飽和している。また超音波発振器の停止後、その値が減少に転じている。もし気泡ではなく微粒子が増加しているとするなら、勾配の変化や、その増加が飽和することは考えられない。また超音波発振器停止後の値の減少も無いと考えられる。この結果より飽和状態では水10(ml)の中に直径500~1000(nm)程度の気泡が8000個程度生成されていることが分かる。

さらに図2.1.4より超音波の付与に伴って水温は上昇し、酸素濃度が減少している。水温が上昇している理由としては、前述したように超音波によって加えられたエネルギーの一部が熱エネルギーに変換されたことによると考えられる。また酸素濃度が減少している理由としては、超音波により発生したキャビテーションによって水中に溶解していた空気（窒素と酸素）が析出し、気泡を形成している事によると考えられる。超音波発振器の停止とともに水温が低下し設定温度の15 付近で一定になり、酸素濃度が増加に転じていることがわかる。しかし、その値は超音波付与前の値にまでは戻っておらず、一部がナノバブルとして水中に存在していると考えられる。

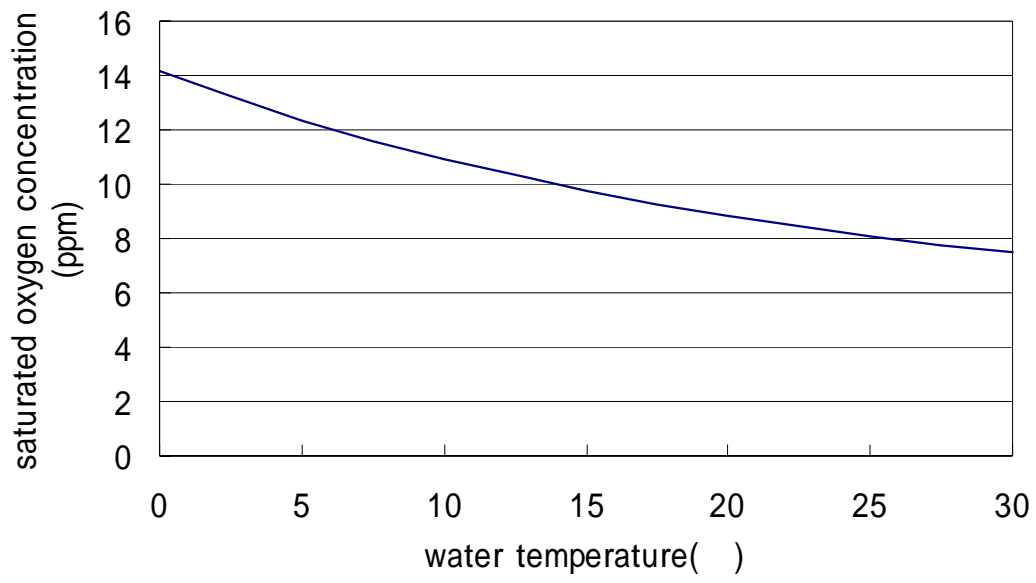


図 2 . 1 . 2 酸素の水への飽和溶解量と温度の関係

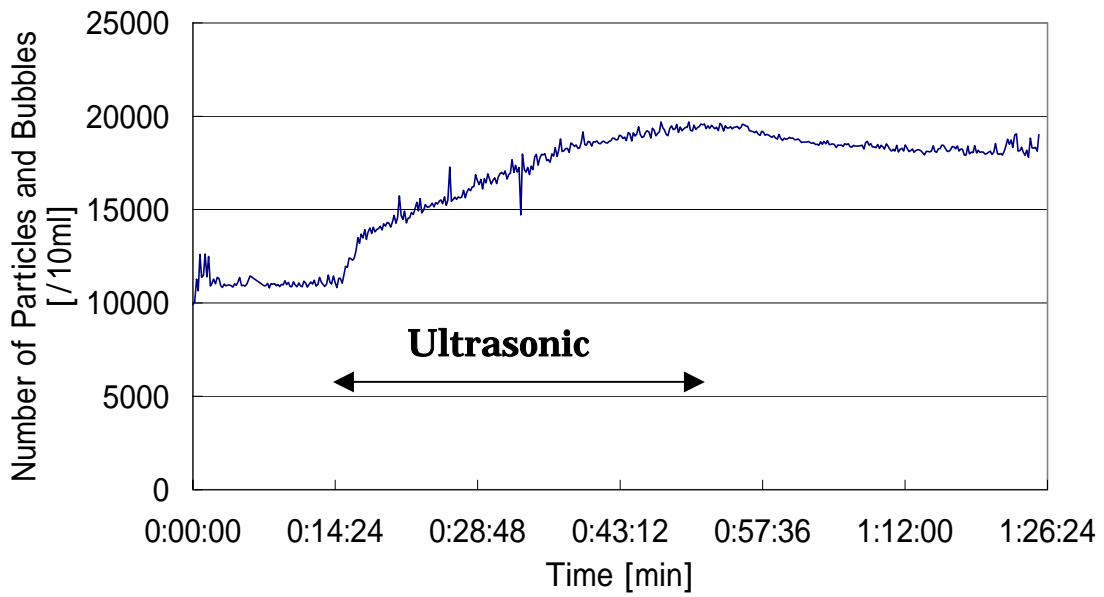


図 2 . 1 . 3 微粒子数および気泡数の時間変化

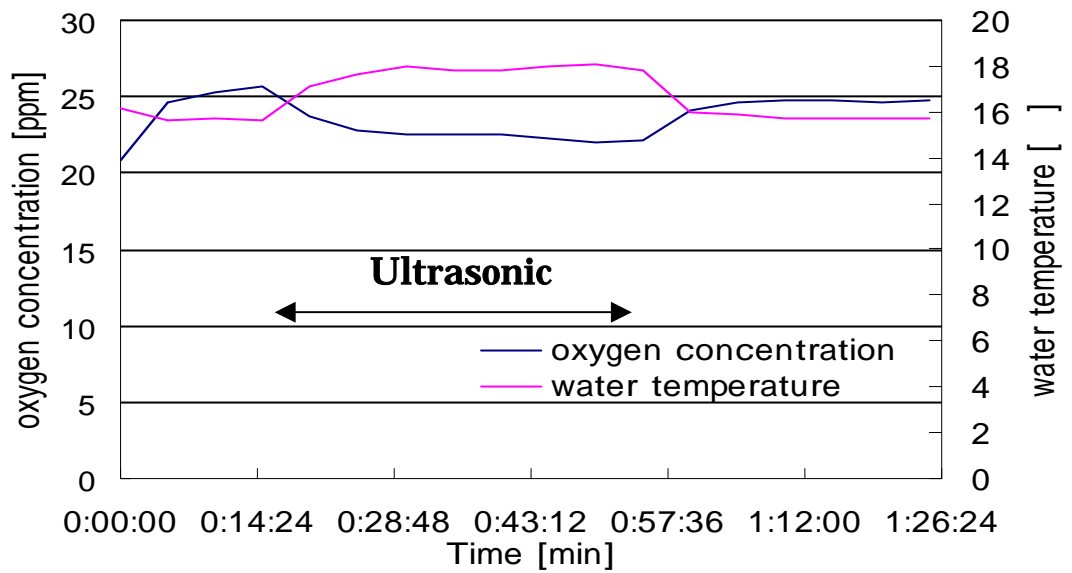


図 2 . 1 . 4 溶存酸素濃度及び水温の時間変化

2.1.5 基礎実験のまとめ

本実験で使用した実験装置でナノバブルが発生していることを示すことを目的に基礎実験で行い、以下の結論を得た。

- (1) 超音波付与に伴って微粒子計の値が急激に増加し、その後勾配は緩やかになり最終的には一定の値で飽和した。この値の増加が気泡ではなく微粒子によるものとするなら、勾配の変化や増加が飽和することは考えられない。また超音波付与に伴って溶存酸素濃度が低下している。これらより微粒子計の値の増加はナノバブルの発生によるものと考えられる。
- (2) 超音波発振器停止後に微粒子計の値は減少に転じるが、その値は付与前の値には戻らない。また超音波発振器停止後酸素濃度計の値は増加に転じるが、その値は付与前の値には戻らない。これらよりナノバブルは超音波発振器停止後も数分程度以上、準安定的に存在することができる。
- (3) 気泡飽和状態で水10 (ml) の中に直径500 ~ 1000 (nm) 程度の気泡が8000個程度発生している。

第3章 ナノバブルによる固体表面上の微粒子汚れの洗浄効果

3.1 ナノバブルによるウェハー洗浄

3.1.1 実験の目的

第1章でナノバブルの機能について述べたが、それらの機能のうち本章ではナノバブルの持つ高い内部圧力に着目する。もしナノバブルが固体表面に衝突した際に崩壊すると強い圧力波が生じることが予想され、これによる物体表面汚れの洗浄効果が期待できる。これより本実験では気泡崩壊時に発生する高圧ジェットを用いたシリコンウェハー表面を洗浄する実験を行った

3.1.2 実験装置

図3.1.1に本実験で用いた実験装置の概略図を示す。本実験装置は試験部、超音波振動子（島田理化工業社製：UFT-301P85-16A）と超音波発信器（USG-301H-6AS）、超純水製造装置（Millipore社製：Milli-Q Synthesis）、酸素濃度計（ASR社製：FO-960）、微粒子計（日本電色工業社製：NP-500T）、圧力計、ポンプ、流量計、熱交換器から構成されている。実験に際しては、水温、水中の溶存酸素濃度、流速、試験部の圧力、微粒子数及び気泡数をモニターしながら行った。洗浄効果を調べるサンプルとして、研磨剤として用いられるアルミナ微粒子（ Al_2O_3 、粒径50nm以下）をシリコンウェハー表面に付着させたものを用いた。またサンプルの表面の観察には、光学顕微鏡、電子顕微鏡を用いた。

・サンプルについて

本実験で用いたサンプルの作成法を示す。シリコンウェハーをアルコールで洗浄し、その後、超純水ですすぐ。50mlの超純水に0.1mlのアルミ懸濁液を加え、攪拌した液にこの洗浄後のウェハーを浸す。数十秒間漬けた後に取り出し、デシケーター内で乾燥させる。

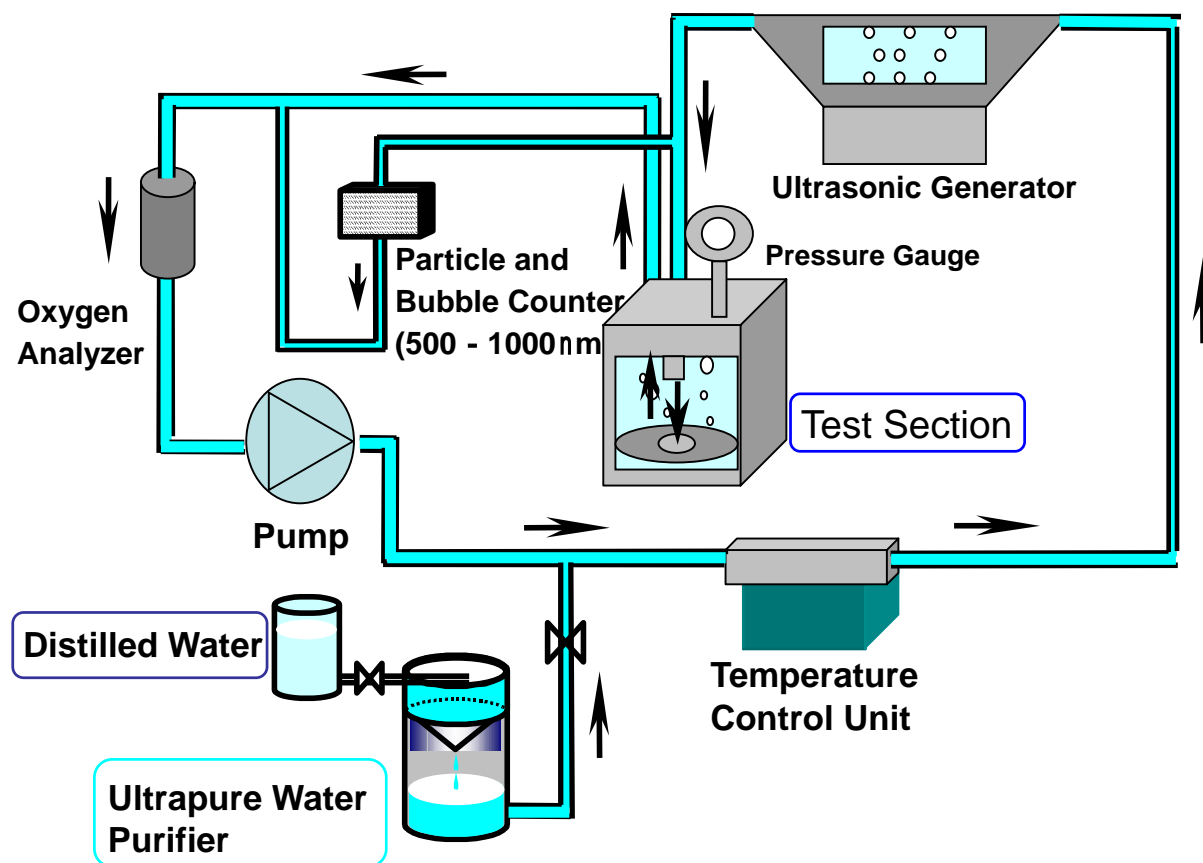


図 3 . 1 . 1 実験装置概略図

3 . 1 . 3 実験方法

実験はクリーンブース内で空調しながら以下のように行った。まずアルミナ微粒子を付着させたシリコンウェハーを試験部に取り付ける。タンク内の超純水製造装置への供給水(イオン交換水)に空気泡を加えて水中溶存空気を飽和状態にし、また熱交換器で水を冷却する。次に超純水製造装置で精製した超純水で実験ループ内を満たし、バルブを閉じて閉ループにする。その後、ポンプでループ内を循環させながら熱交換器を通して水温を安定させ、また微粒子計、酸素濃度計の数値が安定するのを待つ。微粒子計と酸素濃度計の数値が安定したら、超音波発振器を始動させ超音波を付与する。一定時間たった後に超音波発振器を止め、さらに微粒子計、酸素濃度計の値が安定した後にポンプを止める。その後試験部からサンプルを取り出しデシケーター内で乾燥させる。十分に乾燥したら顕微鏡でウェハー表面を観察し、その表面に付着している微粒子数の変化を調べることによってその洗浄効果を評価した。また評価対象として、超音波を付与しない超純水のジェットのみでの洗浄も行った。表 3 . 1 . 1 にこれらの実験条件を示す。

3.1.4 実験結果および考察

図3.1.2に洗浄前のサンプル、図3.1.3に超純水ジェットのみによる洗浄を行ったサンプルの光学顕微鏡写真を示す。サンプル作製に用いたアルミナ微粒子は粒径50nmだが、これらの写真より実際に観察された微粒子は凝集し、数μm程度の大きさになっているものがあることがわかる。洗浄効果については、これらの比較から超純水ジェットのみではほとんど洗浄効果がないことがわかる。

次に超音波を付与したナノバブルによる洗浄を行ったウェハーの光学顕微鏡写真を図3.1.4に示す。これより、若干微粒子の付着が見られるものの図3.1.2、図3.1.3と比べると明白な洗浄効果が表れていることがわかる。そしてその洗浄されている箇所は、数十μm程度の円形に近い形に微粒子が除去されている。これはナノバブル崩壊時に発生する高圧ジェットによって微粒子が剥ぎ取られたと考えられる。

表3.1.1 実験条件

	超純水ジェットのみ	超純水ジェット+ナノバブル
酸素濃度 (ppm)	15.8	17.9
水温 ()	15.7	15.7
流量 (ml/s)	2.4	2.4
全圧 (kg/cm ²)	1.75	1.95
ポンプ停止時の静圧 (kg/cm ²)	1.00	1.25
超音波出力 (W)		240

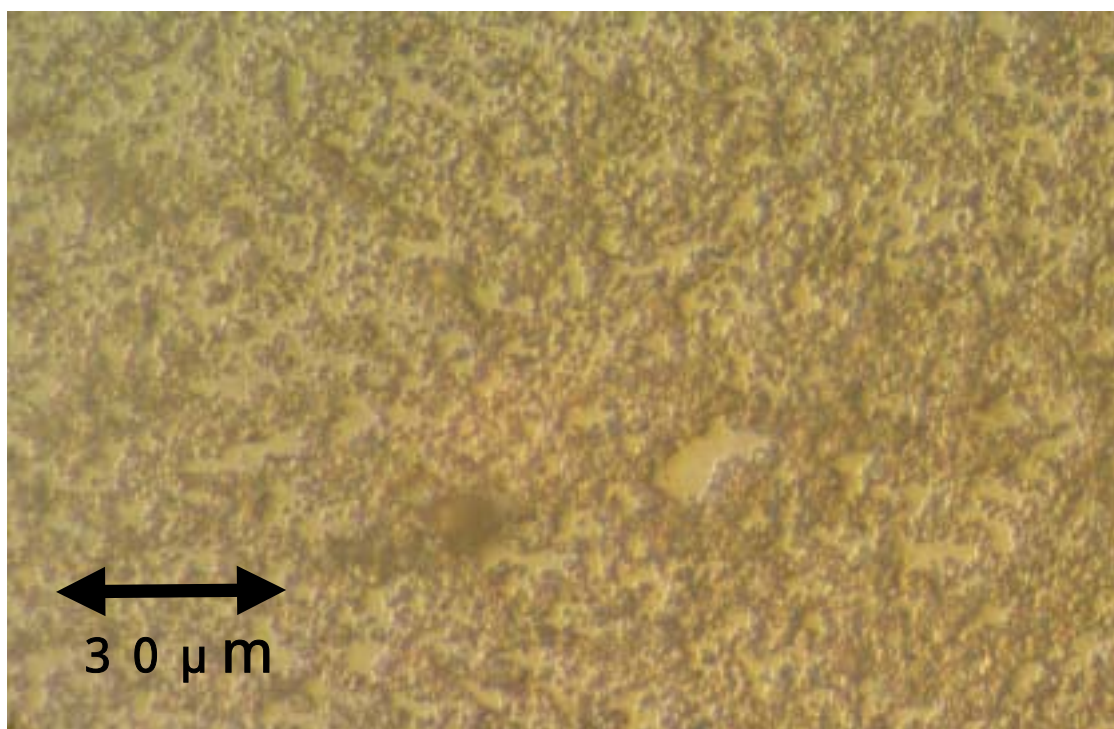


図3.1.2 洗浄前のサンプル

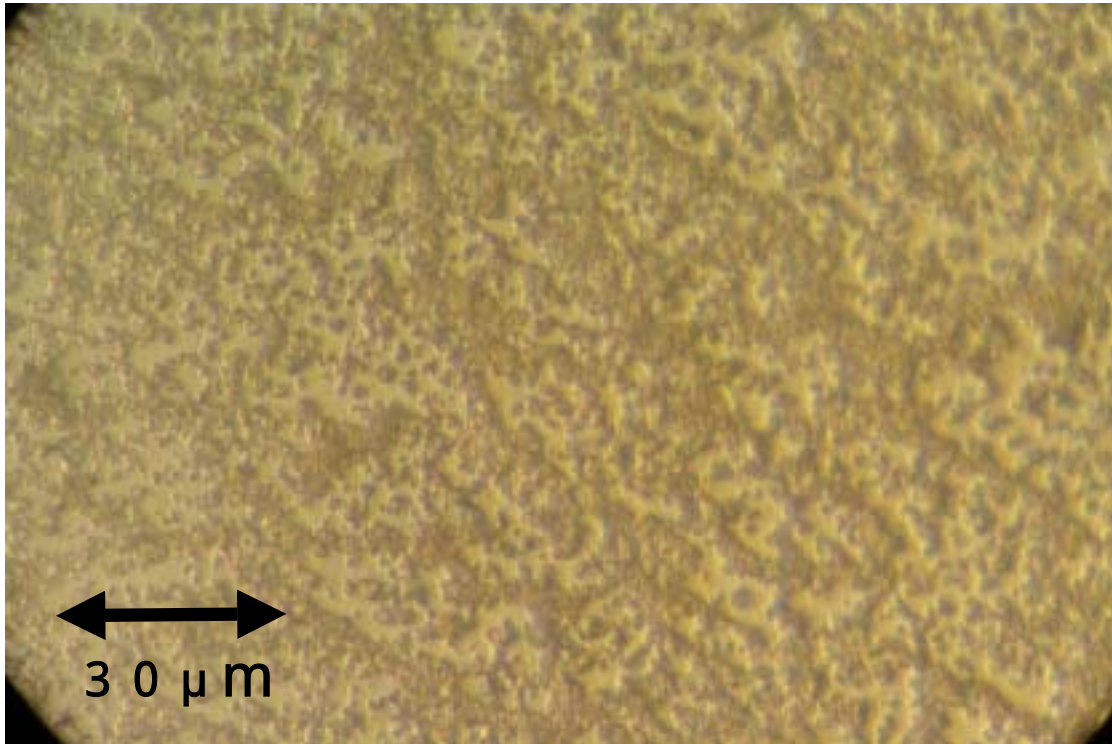


図3.1.3 超純水ジェットのみによる洗浄後のサンプル

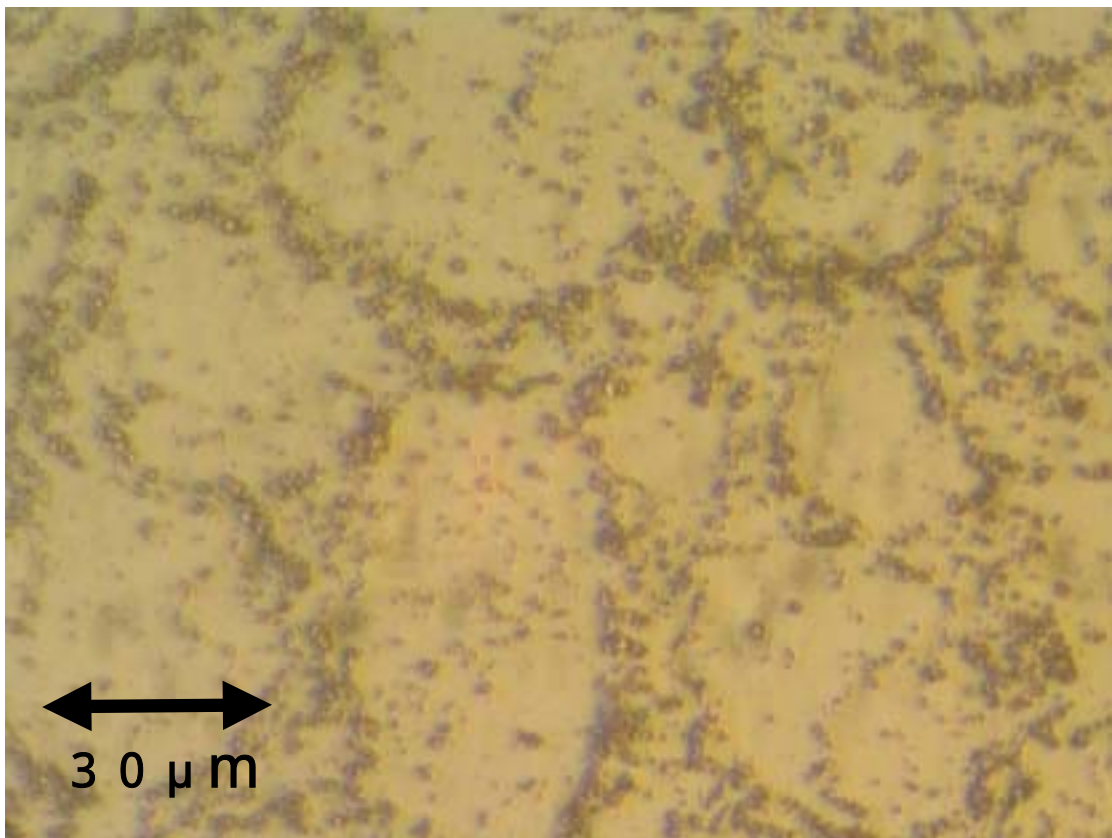
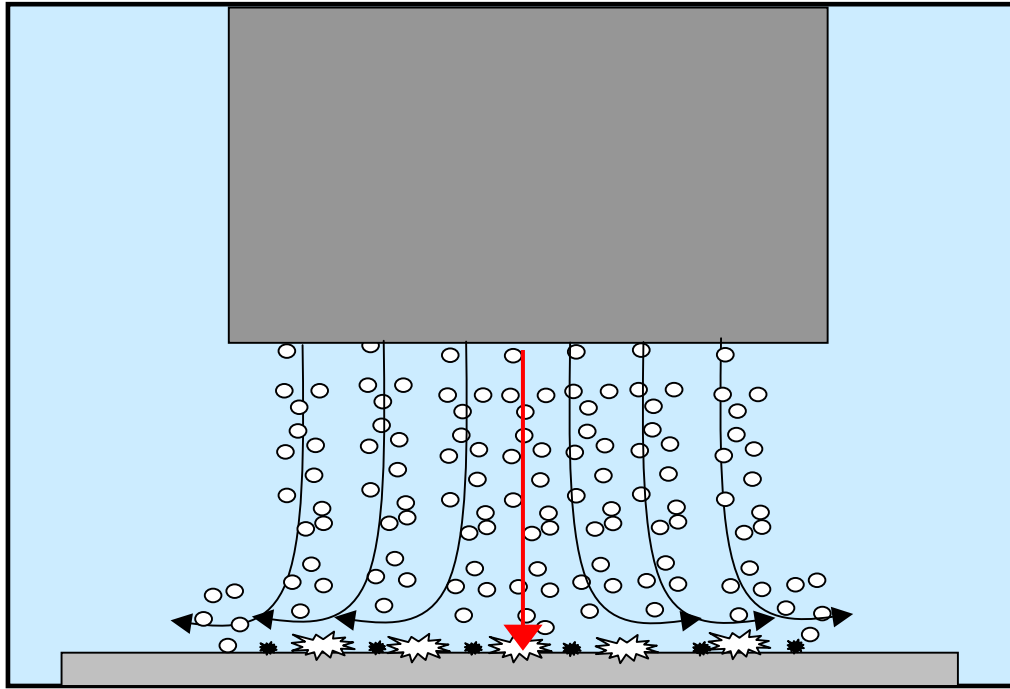


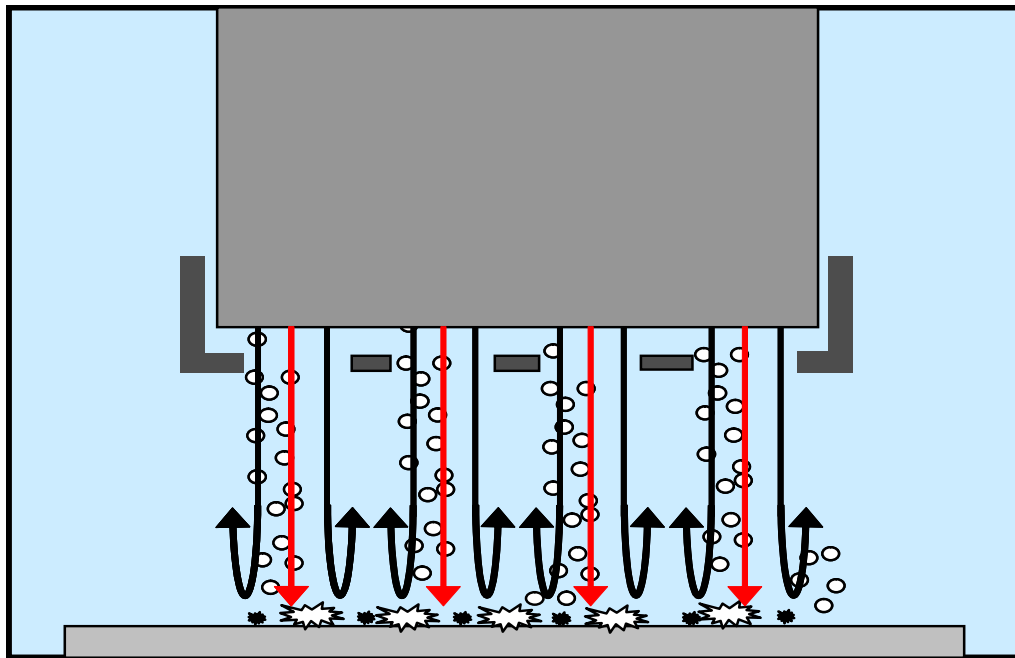
図3.1.4 超純水ジェット+ナノバブルによる洗浄後のウェハー

3.1.5 洗浄効果を上げるための工夫

これらの実験よりナノバブルの洗浄効果は示されたが、まだウェハー表面上にはアルミナ粒子が残っており洗浄効果が十分とはいえない。これは洗浄に寄与するナノバブルの数が少ないからと考えられる。ウェハー洗浄のメカニズムとして、噴出口から出たナノバブルがウェハーに当たり潰れる際に、気泡内部が高圧であることからジェットが噴出してウェハー上の微粒子を剥ぎ取ると考えている。そのため洗浄効果を高めるためには、より多くのナノバブルをウェハー表面に到達させなければならない。ナノバブルはナノスケールのサイズなので、浮力等の外力が無視できるほど小さい。これよりナノバブルは流線上を移動すると考えられる。よってナノバブルをウェハーに到達させるためには、ウェハーに到達する流線にのせる必要がある。ウェハーに到達する流線とは、つまり淀み点に到達する流線である。この淀み点は一つの流れに一点しかない。そこで試験部内のジェットの噴出口にメッシュを付けることにより、流れを分割し淀み点に到達する流線を増やすことを試みた。このメッシュの仕様は線径50 μm 、目開き77 μm 、空間率36.8%である。メッシュ取り付け前、取り付け後の流線の概念図を図3.1.5に示す。ここで赤色の流線が淀み点に到達する流線である。



()メッシュ取り付け前



()メッシュ取り付け後

図 3 . 1 . 5 メッシュ取り付けによる流れの変化の概念図

3.1.6 メッシュ取り付け後のウェハー洗浄実験の結果

ジェットの噴出口にメッシュを取り付けてウェハー洗浄実験を行った。超音波を付与した超純水ジェット+ナノバブル洗浄と、比較対象としてメッシュを取り付けて超音波を付与しない超純水ジェットのみのもので二通りの実験を行った。図3.1.7にメッシュを取り付けて超純水ジェットのみで洗浄を行ったウェハー、図3.1.8にメッシュを取り付けて超純水ジェット+ナノバブルでの洗浄を行ったウェハーの光学顕微鏡写真をそれぞれ示す。

図3.1.7より、メッシュを付けて超純水ジェットのみでの洗浄では図3.1.3と同様にほとんど洗浄効果は見られない。これに対して図3.1.8の超音波を付与した超純水ジェット+ナノバブル洗浄時には全面に洗浄効果が出ており、図3.1.4に見られたような円い洗浄の跡はもはや見られない。

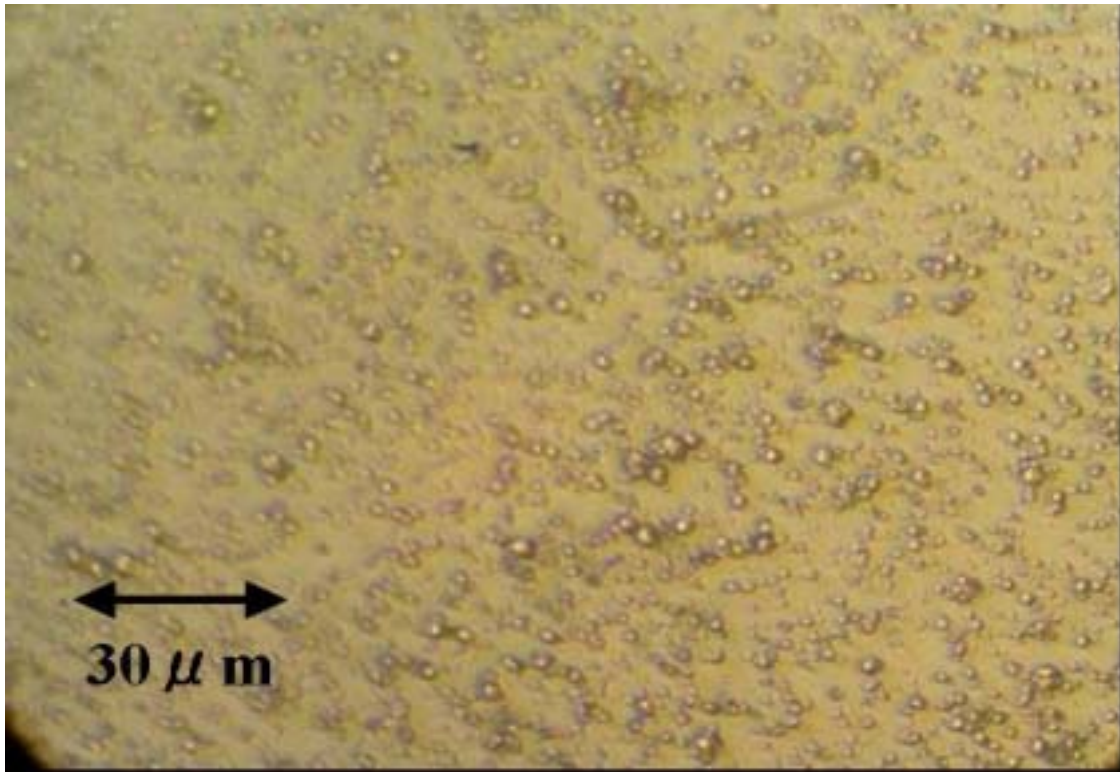


図3.1.7 メッシュ装着後 超純水ジェットのための洗浄

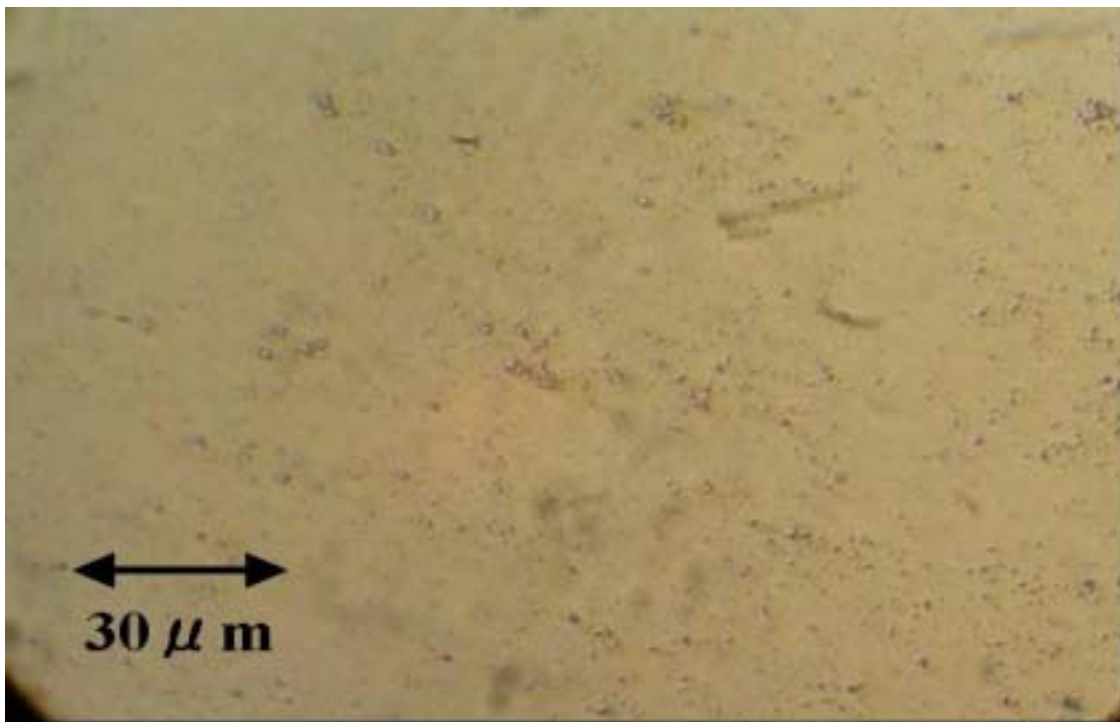


図3.1.8 メッシュ装着後 超純水ジェット+ナノバブル洗浄

この洗浄効果をよりミクロなスケールで評価するために、電子顕微鏡によるウェハーの観察を行った。洗浄前のウェハーの電子顕微鏡画像を図3.1.9、図3.1.10に、超純水ジェットのみによる洗浄後の画像を図3.1.11、図3.1.12に、超純水ジェット+ナノバブルによる洗浄後の画像を図3.1.13、図3.1.14を示す。これらにおいてそれぞれ前者が倍率1000倍のもの、後者が倍率3000倍のものである。

洗浄効果を詳細に評価するために、これらの画像から洗浄前と洗浄後のアルミナ微粒子の減少率を面積割合、体積割合について調べた。ここで体積割合についてはこれらの微粒子を球形であるとして計算を行った。

1000倍の画像について解析した結果、洗浄前のアルミナ微粒子の面積は $359 \sim 472 \mu\text{m}^2$ 、体積が $436 \sim 665 \mu\text{m}^3$ となった。超純水ジェットのみによる洗浄後の面積は $320 \sim 482 \mu\text{m}^2$ 、体積が $356 \sim 623 \mu\text{m}^3$ となり、いずれも誤差範囲内で超純水ジェットのみでは洗浄効果があるとはいえない結果となった。一方超純水ジェット+ナノバブルによる洗浄では、1000倍画像で面積が $28.65 \mu\text{m}^2$ 、体積が $12.16 \mu\text{m}^3$ となった。これは洗浄前に対して面積割合で6.06%、体積割合で1.90%まで粒子が減少した結果となった。また3000倍画像からの解析では面積が1000倍と同じ面積に対して $37.33 \mu\text{m}^2$ 、体積が1000倍と同じ体積に対して $7.25 \mu\text{m}^3$ となった。これより面積割合では7.87%まで、体積割合では1.13%まで除去されているという結果が得られた。これらをまとめたものを表3.1.2に示す。

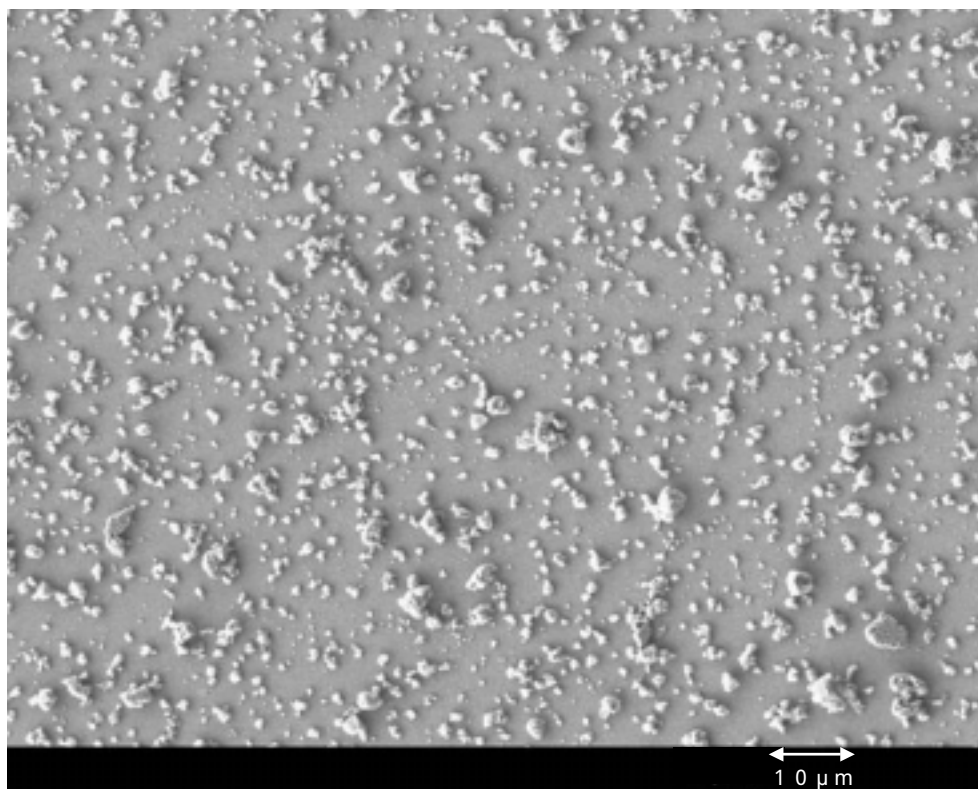


図3.1.9 洗浄前 (10000倍)

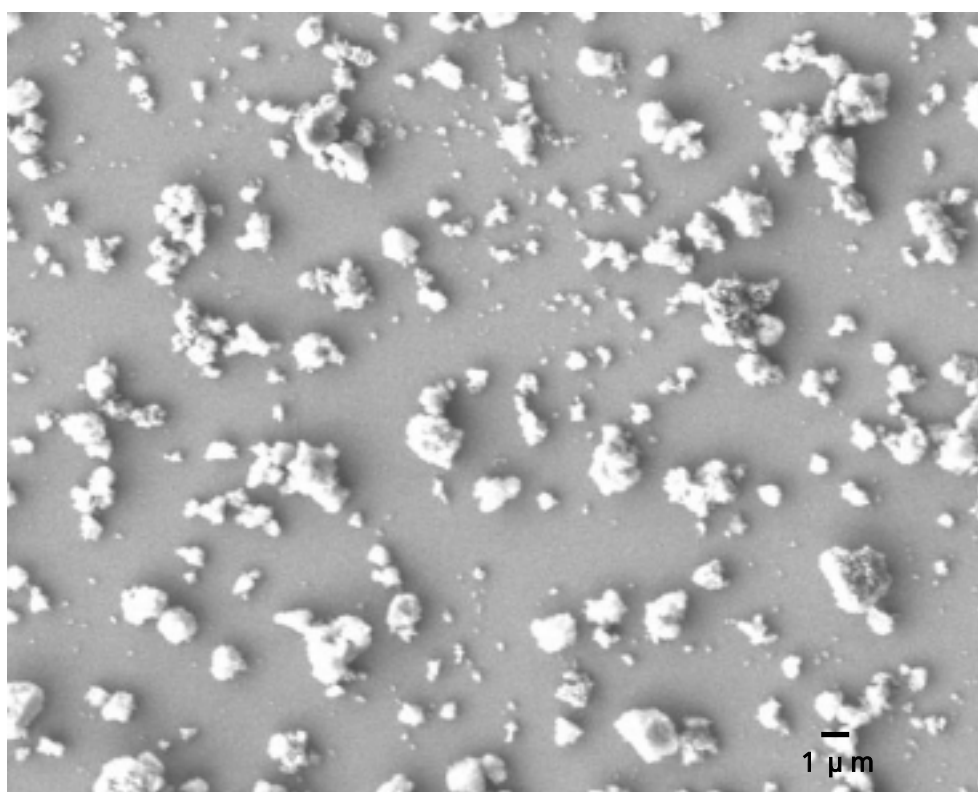


図3.1.10 洗浄前 (30000倍)

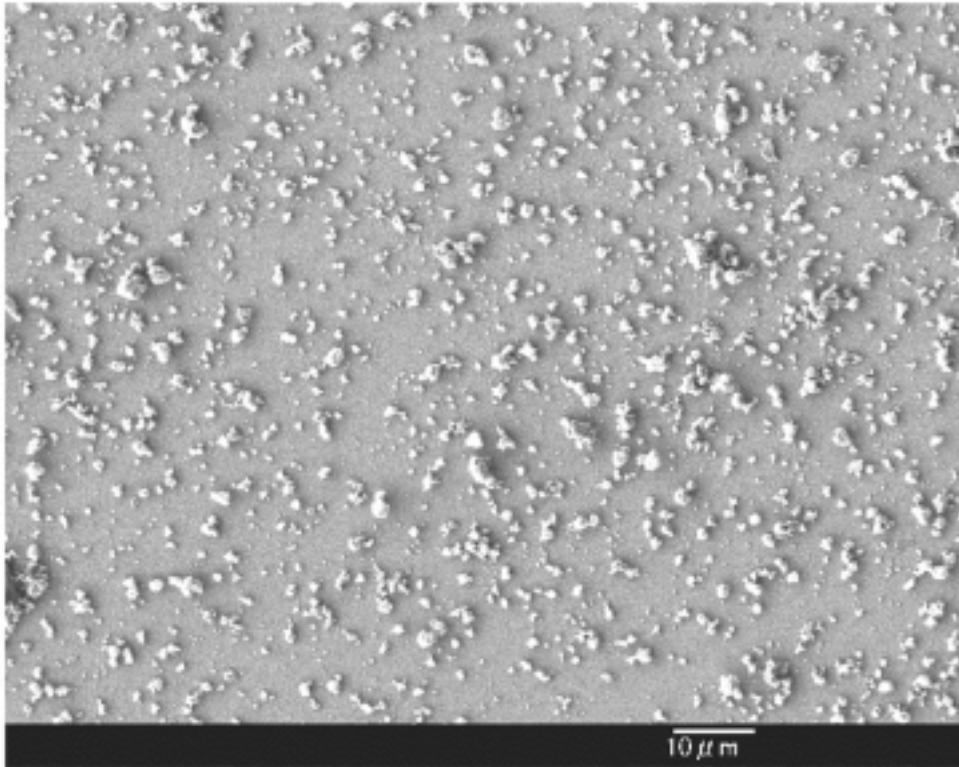


図3.1.11 超純水ジェットのみによる洗浄（1000倍）

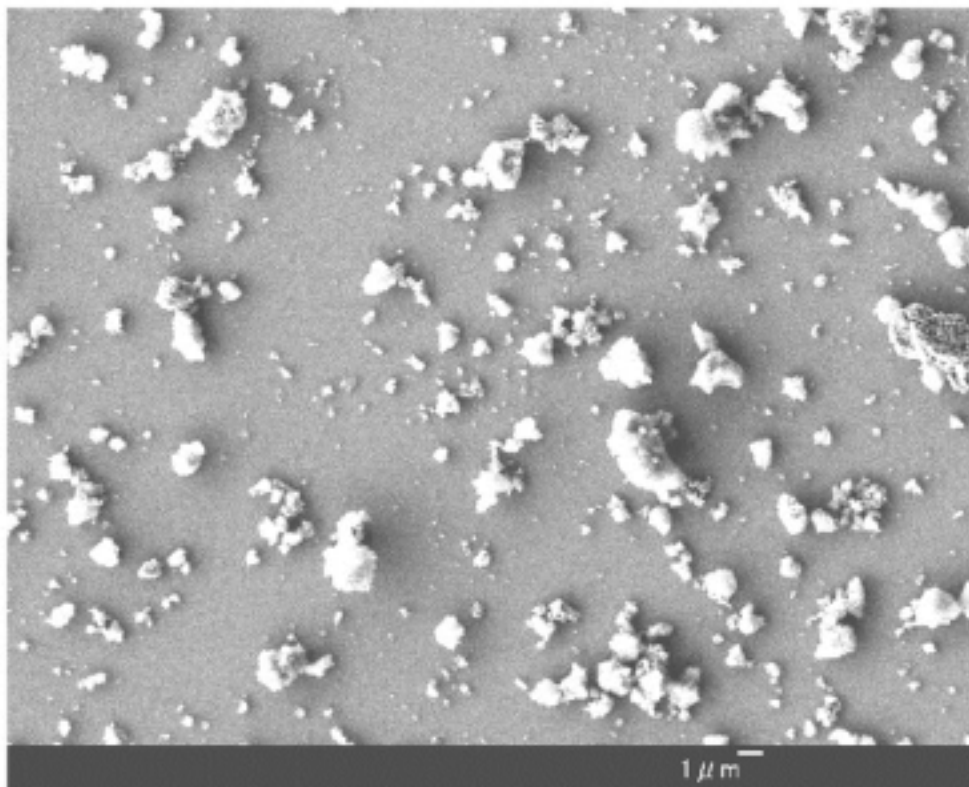


図3.1.12 超純水ジェットのみによる洗浄（3000倍）

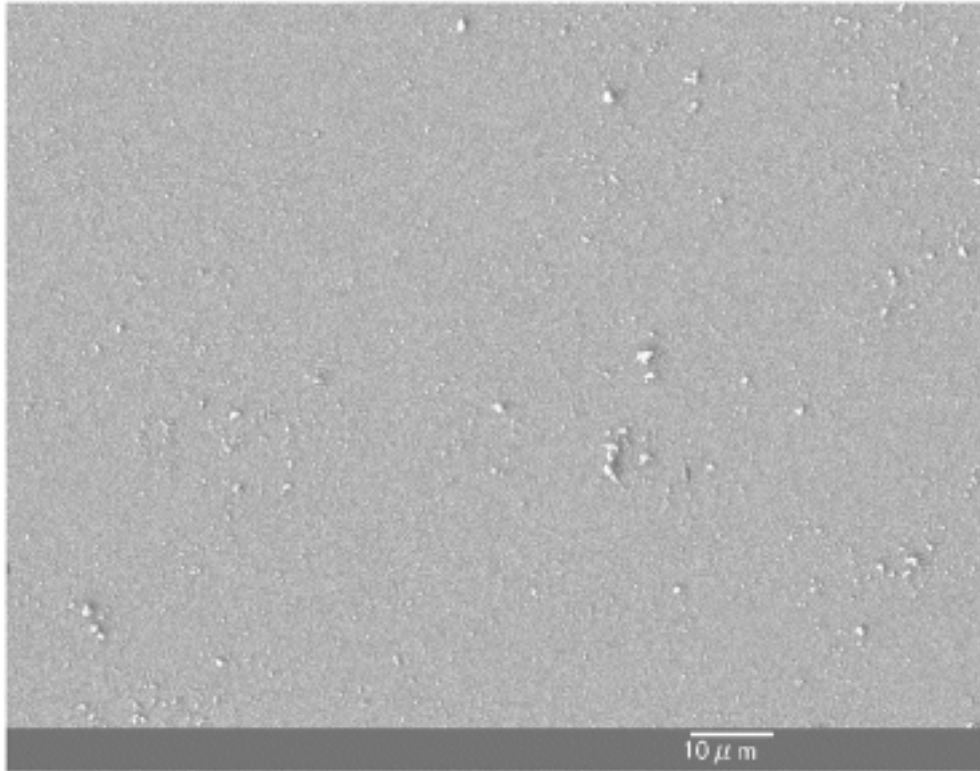


図 3 . 1 . 1 3 超純水ジェット+ナノバブルによる洗浄 (1 0 0 0 倍)

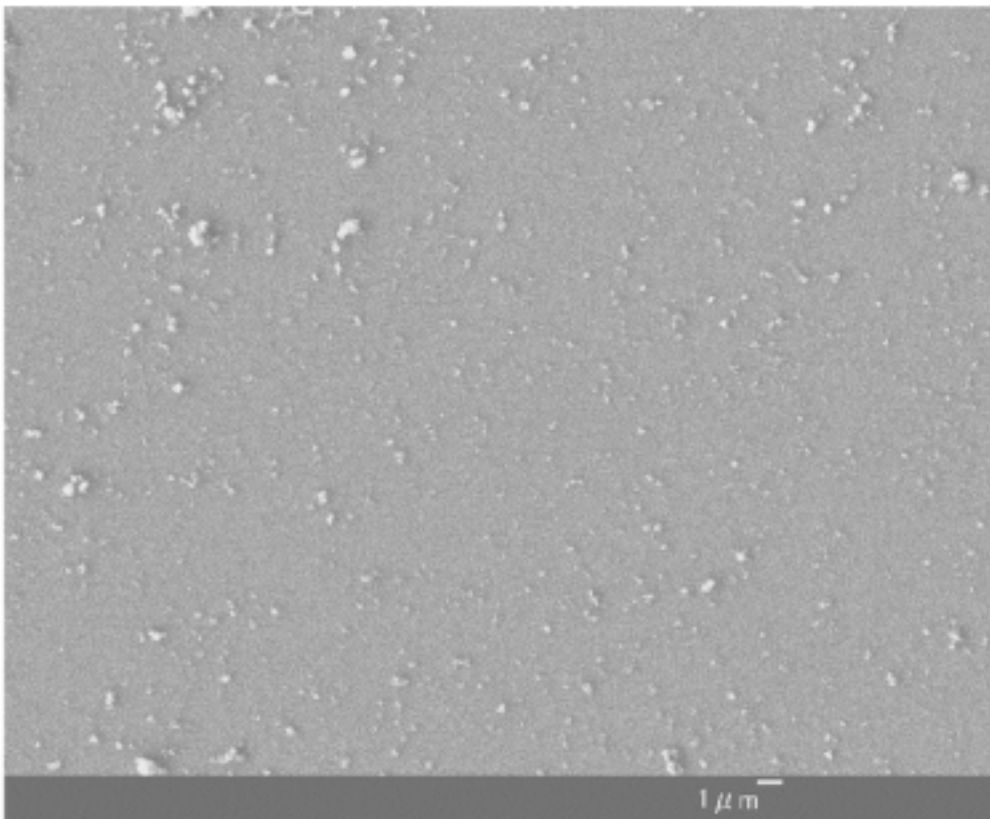


図 3 . 1 . 1 3 超純水ジェット+ナノバブルによる洗浄 (3 0 0 0 倍)

表 3 . 1 . 2 洗淨結果のまとめ

	洗淨前	超純水洗淨後	超純水ジェット + ナノバブル洗淨後	
			1000 倍画像	3000 倍画像
面積 (μm^2)	3 5 9 ~ 4 7 2	3 2 0 ~ 4 8 2	2 8 . 6 5	3 7 . 3 3
			1 0 0 0 倍画像	3 0 0 0 倍画像
体積 (μm^3)	4 3 6 ~ 6 6 5	3 5 6 ~ 6 2 3	1 2 . 1 6	7 . 2 5
			1 0 0 0 倍画像	3 0 0 0 倍画像

3 . 1 . 7 ナノバブルによるウェハー洗淨実験のまとめ

気泡崩壊時に発生する高圧ジェットを利用した、ナノバブルによる洗淨効果を利用した洗淨効果の実証を目的として、シリコンウェハー表面に付着したアルミナ微粒子を洗淨する実験を行い以下のことを明らかにした。

- (1) 超純水ジェットのみでは除去できないアルミナ微粒子を、ナノバブルを付与する事により除去することができる。その洗淨部は円形に近い形をしており、ナノバブル崩壊時の高圧ジェットにより洗淨されたと考えられる。
- (2) 噴流の噴出部にメッシュを取り付ける事により、ウェハーに到達するナノバブルの数を増やし、洗淨効果を高めることができる。
- (3) メッシュ取り付け後の洗淨効果は面積割合で 9 2 . 1 %、体積割合で 9 8 . 9 % となった。

3.2 ナノバブルとマイクロバブルの洗浄効果の比較

3.2.1 実験の目的

3.1より超音波付与により発生するナノバブルによってウェハー表面上の微粒子を除去できることを示したが、それではこの効果はマイクロバブルによっては出ないのだろうかという疑問が生じる。そこでマイクロバブルによる洗浄実験を行った。第1章でマイクロバブルには様々な発生法が考案されていると述べたが、本実験ではバルブを利用したキャビテーションにより発生させる方法を用いた。その理由として、微粒子除去の洗浄効果は気泡内部が高圧であることにより気泡崩壊時に発生するジェットによるものだと考えられるが、気泡内部圧をより高圧にするためにはYoung-Laplaceの式から、より小さい気泡を作成する必要がある。この条件に最適なマイクロバブル発生法を検討した結果、バルブによるキャビテーションを利用したこの方法を採用した。

3.2.2 実験装置

図3.2.1に本実験で用いた実験装置の概略図を示す。本実験装置は試験部、超純水製造装置(Millipore社製:Milli-Q Synthesis)、酸素濃度計(ASR社製:FO-960)、微粒子計(日本電色工業社製:NP-500T)、圧力計、ポンプ、流量計、熱交換器から構成されている。本実験ではマイクロバブルを発生させるためにポンプをペローズ式に換え、またその位置をバルブの直前に変えた。これは、本実験においてはマイクロバブルによる洗浄効果の検証であるため、マイクロバブルの発生に適した条件にするためである。本実験で用いたバルブによるキャビテーションを利用したマイクロバブルの発生では、マイクロバブルの発生箇所、つまりバルブ前後での圧力差が必要である。そのためポンプをより高圧にできるペローズ式に換え、また圧力損失を少なくするためにポンプの位置をバルブの直前に変えた。また3.1において、ジェット噴出口にメッシュを付けることにより洗浄効果が上がるという結果が出ているので、本実験においてもメッシュを付けた状態でそれぞれの実験を行った。

実験に際しては、水温、水中の溶存酸素濃度、流速、試験部の圧力、微粒子数及び気泡数をモニターしながら行った。洗浄効果を調べるサンプルとして、研磨剤として用いられるアルミナ微粒子(Al_2O_3 、粒径50nm以下)をシリコンウェハー表面に付着させたものを用いた。

また、本実験では3.1で行ったナノバブルによる洗浄実験と実験条件が変わってしまうため、厳密に比較するためにこの実験条件においてもナノバブルによる洗浄実験も行った。

3.2.3 実験方法

実験はクリーンブース内で空調しながら以下のように行った。まずアルミナ微粒子を付着させたシリコンウェハーを試験部に取り付ける。タンク内の超純水製造装置への供給水(イオン交換水)に空気泡を加えて水中溶存空気を飽和状態にし、また熱交換器で水を冷却する。次に超純水製造装置で精製した超純水で実験ループ内を満たし、バルブを閉じて閉ループにする。その後、ポンプでループ内を循環させながら熱交換器を通して水温を安定させ、また微粒子計、酸素濃度計の数値が安定するのを待つ。微粒子計と酸素濃度計の数値が安定したら、マイクロバブルを発生させるためのバルブを閉じマイクロバブルを発生させる。一定時

間たった後にバルブを開け、さらに微粒子計、酸素濃度計の値が安定した後にポンプを止める。その後試験部からサンプルを取り出しデシケーター内で乾燥させる。十分に乾燥したら顕微鏡でウェハー表面を観察し、その表面に付着している微粒子数の変化を調べることによってその洗浄効果を評価した。また3.1で行った実験と実験条件が変わったため、比較として超音波を付与した超純水のジェット+ナノバブルによる洗浄を行った。表3.2.1にこれらの実験条件を示す。ここでマイクロバブルを発生させるためにバルブを閉じるため、流量が減少しウェハーに衝突するジェットの流速が減少する。3.1で述べたように、ナノバブルによる洗浄効果は、ナノバブルが洗浄面に衝突し崩壊する事により発生するジェットにより洗浄効果が発揮されていると考えている。このため流速は洗浄効果を判断する上で重要なパラメータである。よって、この条件を同じくした実験を行う必要があると考え、バルブを閉じた時の流速に合わせてナノバブル洗浄を行った。

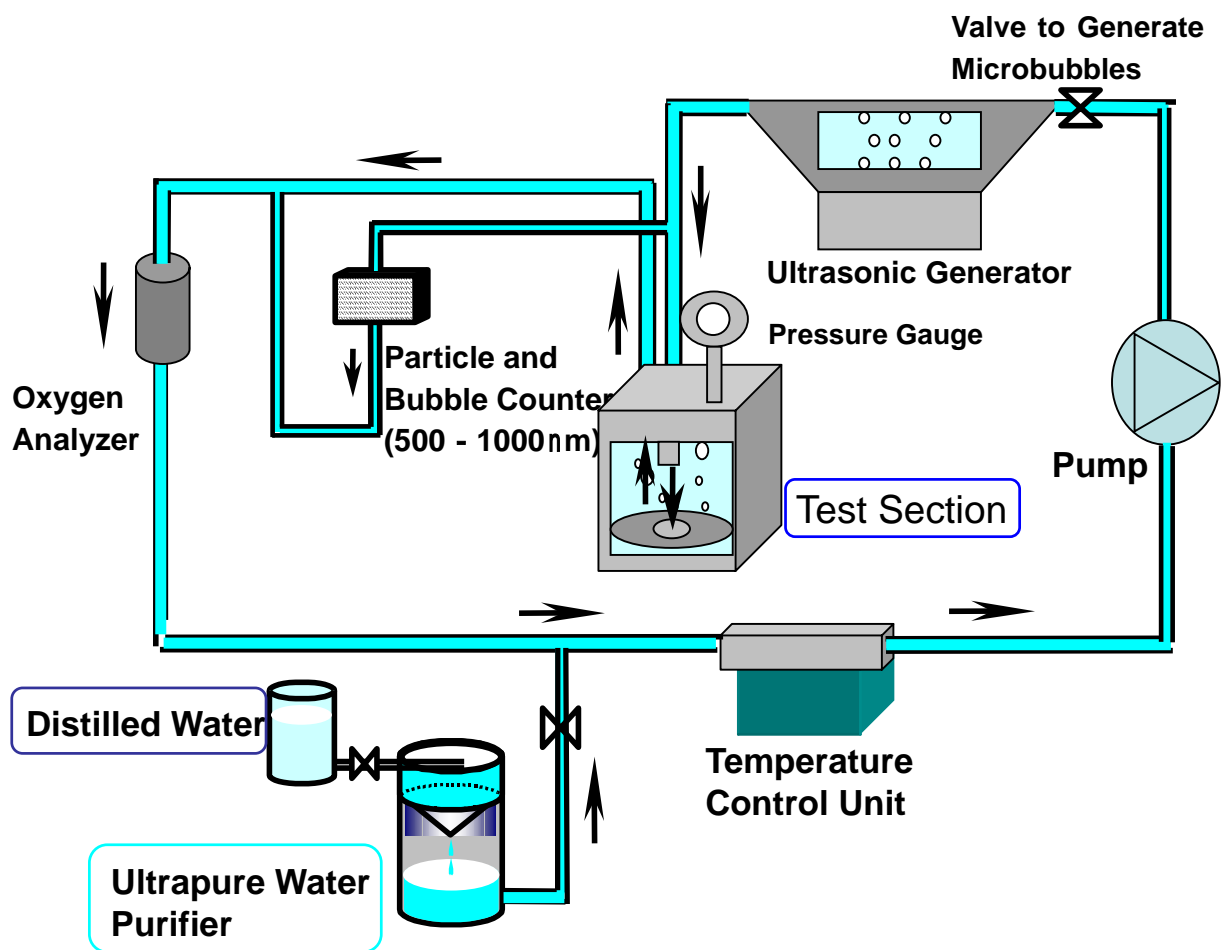


図3.2.1 実験装置概略図

表 3 . 2 . 1 洗淨実験の実験条件

	超純水ジェット+マイクロバブル	超純水ジェット+ナノバブル
酸素濃度 (ppm)	12.28 ~ 13.12	15.95 10.90
水温 ()	16.9 ~ 17.7	13.2 18.5
初期流量 (ml/s)	22	14
マイクロバブル発生時 (ml/s)	11	
全圧 (kg/cm ²)	1.5	1.2
ポンプ停止時の静圧 (kg/cm ²)	1.5	1.5
超音波出力 (W)		220

3.2.4 実験結果および考察

図3.2.2に超純水ジェットのみで洗浄を行ったウェハー、図3.2.3に超純水ジェット+マイクロバブルでの洗浄を行ったウェハー、図3.2.4に超純水ジェット+ナノバブルでの洗浄を行ったウェハーの光学顕微鏡写真をそれぞれ示す。図3.2.2の超純水ジェットのみでの洗浄ではほとんど洗浄効果は見られない。そして図3.2.3のマイクロバブルを加えたものでも、同様に洗浄効果は見られない。しかし超音波を付与した超純水ジェット+ナノバブル洗浄の時には洗浄効果が出ており、実験条件が変わった本実験においても全面に洗浄効果が出ている。これよりマイクロバブルにはナノバブルのような洗浄効果は無いと考えられる。

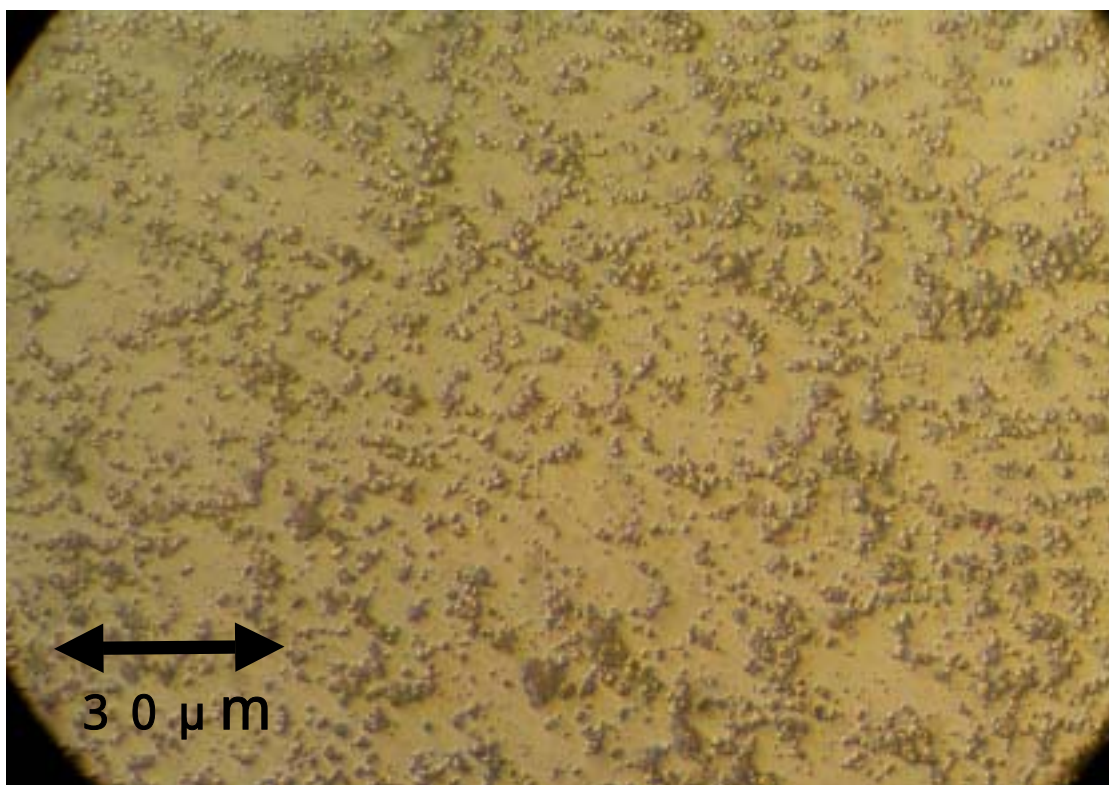


図3.2.2 超純水ジェットによる洗浄後のウェハー

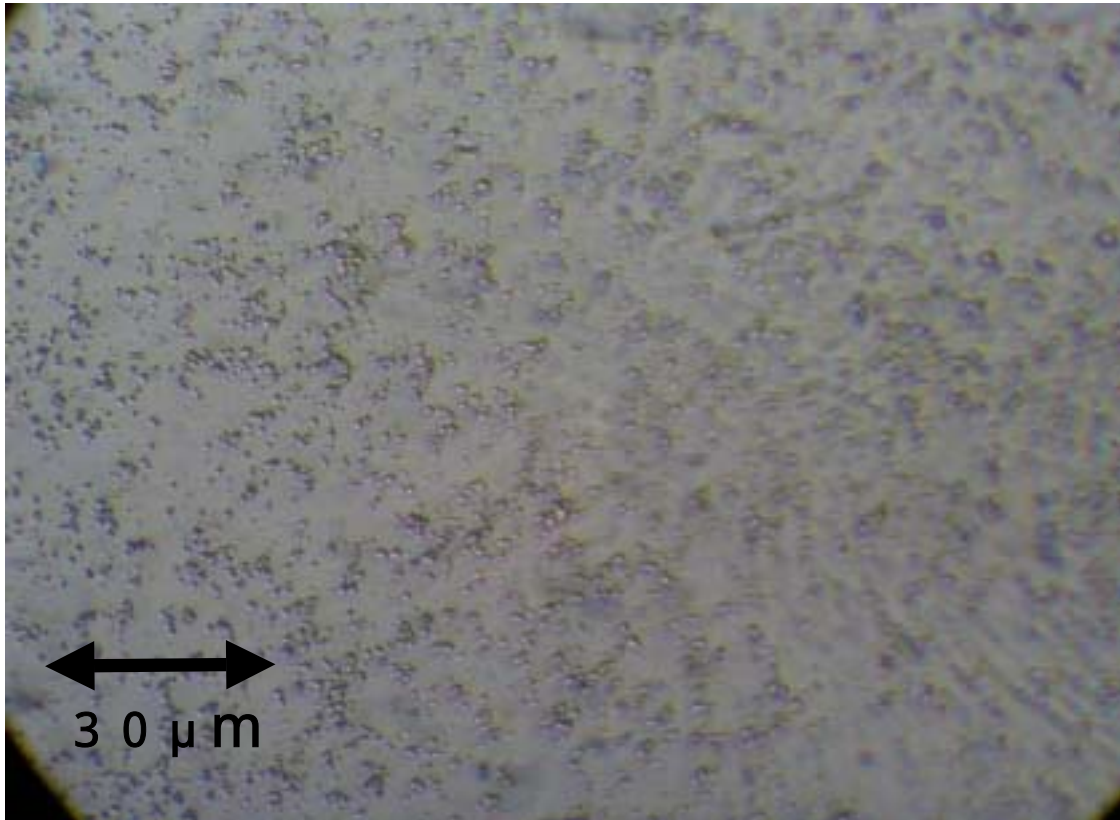


図 3 . 2 . 3 超純水ジェット+マイクロバブルによる洗浄後のウェハー

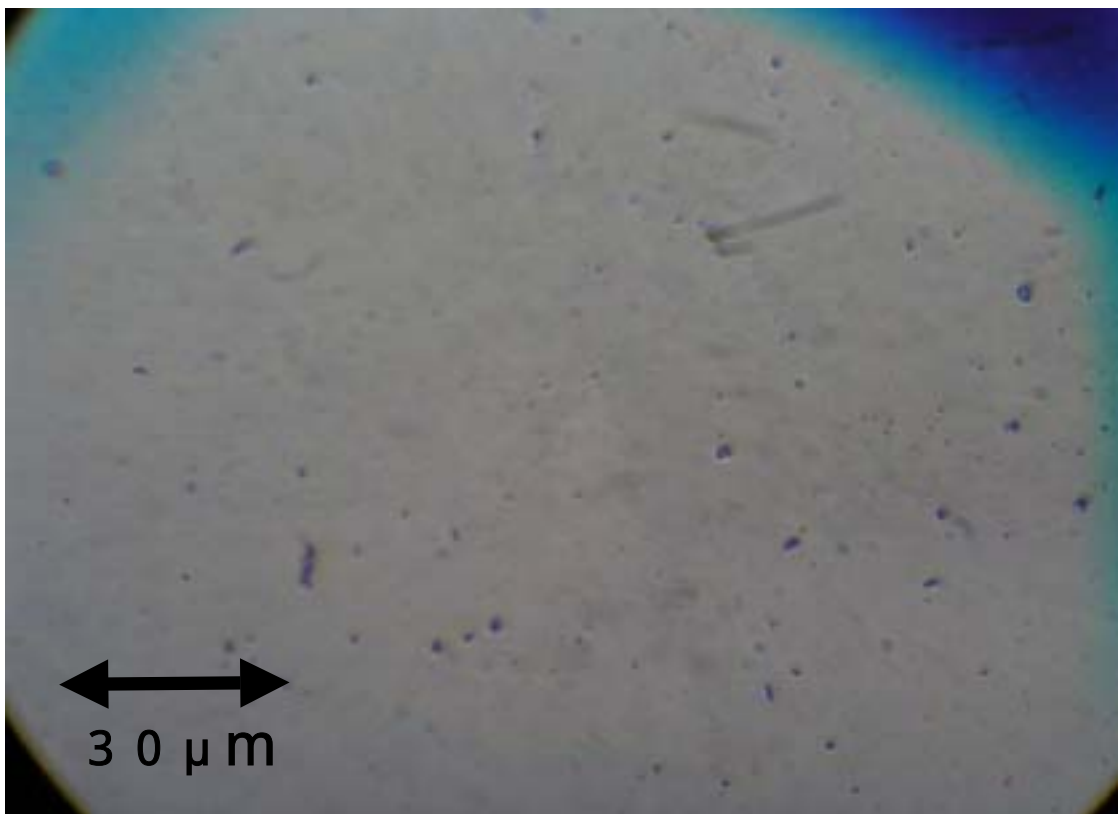


図 3 . 2 . 4 超純水ジェット+ナノバブルによる洗浄後のウェハー

3.2.5 比較実験のまとめ

- (1) 本実験装置によるジェットのみでの洗浄、バルブでのキャビテーションにより発生するマイクロバブルによる洗浄ではシリコンウェハーに付着したアルミナ微粒子を除去する効果は見出せなかった。
- (2) 同条件でのナノバブルによる洗浄では、全面に洗浄効果が出ている。また3.1の実験条件より流速が小さくなった状態でも、同様の洗浄効果を示した。

3.3 ウェハー洗浄実験のまとめ

気泡崩壊時に発生する高圧ジェットを利用した、ナノバブルによる洗浄効果を利用した洗浄効果の実証を目的として、シリコンウェハー表面に付着したアルミナ微粒子を洗浄する実験を行った。またその洗浄効果がナノバブル特有のものであることを示すために、同条件でのマイクロバブルによる洗浄実験を行い以下のことを明らかにした。

- (1) 超純水ジェットのみでは除去できないアルミナ微粒子を、ナノバブルを付与する事により除去することができる。その洗浄部は円形に近い形をしており、ナノバブル崩壊時の高圧ジェットにより洗浄されたと考えられる。
- (2) 噴流の噴出部にメッシュを取り付ける事により、ウェハーに到達するナノバブルの数を増やし、洗浄効果を高めることができる。
- (3) メッシュ取り付け後の洗浄効果は面積割合で92.1%、体積割合で98.9%となった。
- (4) マイクロバブルの発生に適した条件において、ジェットのみでの洗浄、バルブでのキャビテーションにより発生するマイクロバブルによる洗浄を行ったが、これらではシリコンウェハーに付着したアルミナ微粒子を除去する効果は見出せなかった。同条件でのナノバブルによる洗浄では、全面に洗浄効果が出る。

4章 ナノバブルによる汚染布の洗淨

4.1 実験の目的

第1章で述べたナノバブルの機能の中で、本章ではナノバブルの持つ高い内部圧力と静電分極効果に着目する。もしナノバブルが布表面に衝突した際に崩壊すると強い圧力波が生じることが予想され、これによる布の汚れの洗淨効果が期待できる。また静電分極による石鹸と同様な効果が期待される。これより本実験では、これらの効果を利用したナノバブルにより汚染布を洗淨する実験を行った

4.2 布汚れの分類

一般的に布汚れは水溶性汚れ、油溶性汚れ、固体汚れの三種類に分けられる。また水溶性汚れは易溶性汚れと難溶性汚れに、油溶性汚れは極性汚れと無極性汚れに、固体汚れは親水性汚れと親油性汚れに分けられる。表4.2にこれらの汚れの分類を示し、以下にそれらの特徴を述べる。

(1) 水溶性汚れ

汚れの中で水に溶解する汚れを水溶性汚れと呼ぶ。さらに水に接触すると容易に溶解する汚れを易溶性汚れ、水に何らかの薬剤を加えることによって溶解する汚れを難溶性汚れと呼ぶ。易溶性汚れを除去するために洗剤は必要なく、水で洗い流せば容易に除去される。これに対して難溶性汚れは水に接触させるのみでは除去は困難であり、薬剤を用いて除去される。

(2) 油溶性汚れ

水には溶解しないが、油性の性質を持った有機溶剤には溶解する性質の汚れを油性汚れと呼ぶ。油性汚れは極性の有無によって性質を分けることができる。極性が高いものは界面活性剤水溶液で容易に除去できるが、極性のないものは水系の洗淨システムでは除去は困難であり、有機溶剤を用いることによって除去が可能となる。

(3) 固体汚れ

水にも溶解せず、油性の有機溶剤等にも溶解しない汚れを固体汚れと呼ぶ。固体汚れは親水性固体汚れと親油性（疎水性）固体汚れに分類される。親水性汚れの代表例は泥である。泥の主成分はケイ素を主体としたものであり、有色成分は鉄分等が主体となっている。これらは親水性故に水のみによる洗淨でも機械力を利用することによって除去可能である。これに対して親油性汚れの例としてはすすの成分であるカーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックは疎水性であるため水との相性が悪く、その除去のためには界面活性剤の利用が欠かせないとされている。

4.3 本実験のサンプル

本実験ではサンプルとして(財)洗濯科学協会作成の湿式人工汚染布を用いた。これは JIS の規格に基づいたものであり、洗濯機の性能評価に用いられているものである。この汚染布は汚れの成分として想定される物質を含んだ汚染液に漬けられて作成されたものである。ここではその材料と作成方法と汚れの分類について示す。

・汚染布の作成法

以下に JIS 規定の汚染布の作成法を示す。表 4.3 に汚染液に使用する材料および分量(水 850 ml に使用する分量)を示す。また図 4.1、4.2 に原布と汚染布の画像をそれぞれ示す。表 4.2 より本実験のサンプルには、容易に除去可能な水溶性汚れの易溶性汚れの成分以外はすべて含まれており、布洗浄のサンプルとして妥当なことがわかる。

1. 汚染布の材料

() 原布

原布は、番手縦横とも 20^s、25.4 mm 間密度 60 × 60 程度の未さらしの木綿布地を用いる。(のり抜き、精練、漂白し、アイロン仕上げしたものを 105 ± 5 の雰囲気の中で 3 時間乾燥したもの。)なお、汚染布の作成に先立ち、原布の反射率が 84 ± 2.5%(81.5 ~ 86.5%) になっていることを確認する。

() 汚染液に使用する材料及び分量

表 4.1 に汚染布作成時の汚染液に使用する材料および分量を示す。ただしカーボンブラックについては、この値を目安に汚染布反射率が 40 ± 5% になるように設定する。

2. 汚染液の作り方

1000 ml のビーカーに、水質硬度 (CaCO₃) 80 mg/l 以下の水 850 ml にゼラチン 3.5 g を投入し、45 を超えない温度で溶解する。

その後、カーボンブラックを投入して、攪拌機でカーボンブラックが十分に拡散するまで攪拌した後、12 ~ 72 時間自然放置する。この時、カーボンブラックとゼラチンが分離したら、その液は使用できない。

放置後、攪拌機で 3 分間攪拌した後赤黄食土 15 g を投入して攪拌機で約 30 分間攪拌する。あらかじめ調合しておいた表 4.1 の油性污垢を 31.5 g 投入して、約 2 分間攪拌したものを汚染液とする。

3. 汚染法 (連続汚染法)

原布を 22 cm 幅の帯状にし、汚染液につけた後、ローラで絞り連続的に汚染する。汚染後は恒温槽で強制乾燥した後、汚染布の表裏を円柱形回転ブラシでブラッシングする。なお、汚染液槽の汚染液はよく攪拌し、赤黄食土が沈殿しないように注意すること。

4. 汚染布

汚染布は 5 × 5 cm に切断して、洗浄試験で使用する。

表 4 . 1 汚れの分類

水溶性汚れ	易溶性汚れ	食塩、砂糖、汗（新）
	難溶性汚れ	変性タンパク質、汗（旧）
油溶性汚れ	極性汚れ	動植物油脂
	無極性汚れ	鉱油
固体汚れ	親水性汚れ	泥、鉄分
	親油性汚れ	カーボンブラック

表 4 . 2 汚染液に使用する材料および分量（水 8 5 0 m l に使用する分量）

有機質成分	油性汚垢成分	オレイン酸	14.2 g	31.5 g
		トリオレイン	7.8 g	
		オレイン酸コレステロール	6.1 g	
		流動パラフィン	1.3 g	
		スクアレン	1.3 g	
		コレステロール	0.8 g	
	蛋白質	ゼラチン	3.5 g	
無機質成分		赤黄色土	15 g	
		カーボンブラック	0.25 g	

これらより、表 4 . 2 で示した本実験のサンプルには、表 4 . 1 で示した汚れの中で容易に除去可能な水溶性汚れの易溶性汚れの成分以外はすべて含まれており、布洗浄のサンプルとして妥当なことがわかる。



图 4 . 1 原布



图 4 . 2 污染布

4.4 実験装置

図4.3に本実験で用いた実験装置の概略図を示す。本実験装置は試験部、超音波振動子（島田理化工業社製：UFT-301P85-16A）と超音波発信器（USG-301H-6AS）、超純水製造装置（Millipore社製：Milli-Q Synthesis）、酸素濃度計（ASR社製：FO-960）、微粒子計（日本電色工業社製：NP-500T）、圧力計、ポンプ、流量計、熱交換器から構成されている。実験に際しては、水温、水中の溶存酸素濃度、試験部の圧力、微粒子数及び気泡数をモニターしながら行った。洗浄効果を調べるサンプルとして、財団法人洗濯科学協会作成の湿式人工汚染布を用いた。この汚染布の洗浄前後の表面反射率を反射濃度計（東京電色社製：TC-6DS/A）で測定し、洗浄前後の値の変化から洗浄効果を評価した。

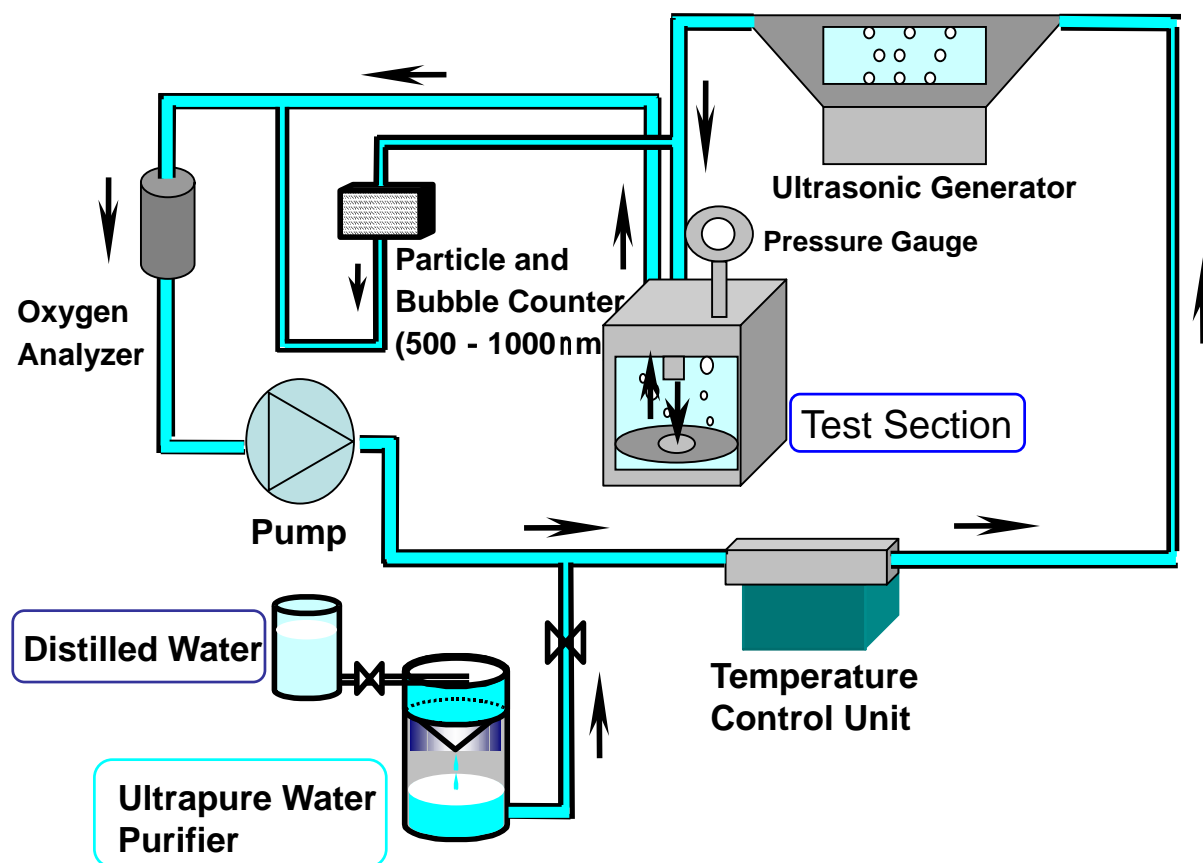


図4.3 実験装置概略図

・反射濃度計について

本実験で用いた反射濃度計の仕様を表 4 . 3 に示す。

汚染布の洗浄効果は、洗浄前後の反射率から求められる洗浄度 (D) で評価される。洗浄度の求め方は次による。

$$D = \frac{R_w - R_1}{R_0 - R_1}$$

ここで、 R_w : 汚染布洗浄後の反射率 (%)

R_0 : 原布の反射率 (%)

R_1 : 汚染布洗浄前の反射率 (%)

表 4 . 3 反射濃度計 (東京電色社製 : TC - 6DS/A) の仕様

測定方法	JIS Z8722 0° 45°法
測定条件	2度視野 C光源
検出素子	光電池
光源	タングステンランプ 12V10W
測定面積	反射 4mm
校正方法	自動標準調整
フィルター	G、A、B
表示方法	LED R (反射率、白色度) D (反射濃度・Density)
温湿度条件	15 ~ 30 20 ~ 80 % (ただし結露しないこと)
使用電圧	AC100V 50/60Hz 約100VA

4 . 5 実験方法

実験はクリーンブース内で空調しながら以下のように行った。まず汚染布を試験部に取り付ける。タンク内の超純水製造装置への供給水 (イオン交換水) に空気泡を加えて水中溶存空気を飽和状態にし、また熱交換器で水を冷却する。次に超純水製造装置で精製した超純水で実験ループ内を満たし、バルブを閉じて閉ループにする。その後、ポンプでループ内を循環させながら熱交換器を通して水温を安定させ、また微粒子計、酸素濃度計の数値が安定するのを待つ。微粒子計と酸素濃度計の数値が安定したら、超音波発振器を始動させ超音波を付与する。一定時間たった後に超音波発振器を止め、さらに微粒子計、酸素濃度計の値が安定した後にポンプを止める。その後試験部からサンプルを取り出しデシケーター内で乾燥させる。十分に乾燥したらアイロンでしわを伸ばした後、反射率計で布表面の反射率の測定を行う。アイロンでしわを伸ばす理由は反射率測定の誤差要因を無くすためである。洗浄前後の反射率を比較することにより、その洗浄効果を評価した。また比較対象として超純水ジェットのみによる洗浄も行い、その反射率の測定を行った。

4.6 実験結果

汚染布の反射率は JIS 規格において $40 \pm 5\%$ となっているが、より正確に洗浄前の反射率を求めるために、これらの布から無作為に選んだ 30 点の反射率を測定し、これを正規分布に従うと考え、その平均と標準偏差を求めた。また超純水ジェットのみによる洗浄後の汚染布についても同様に反射率を測定し、その平均と標準偏差を求めた。超純水ジェットによる洗浄については、ジェットが当たっている表面とその裏面の違いを見るために分けて計算を行った。表 4.4 に洗浄前、超純水ジェットによる洗浄後の布の反射率の平均と標準偏差を示す。

この結果より超純水を使用しているため、ジェットのみでも若干の洗浄効果を示すという結果となった。これらの結果を統計処理することにより、およそ 37.5 ± 1.5 の分布となった。平均 ± 2 の範囲に全体の 95% が入るので、反射率が 39 以上で洗浄効果が出たと判断し実験を行う。

表 4.4 洗浄前、超純水ジェットによる洗浄後の布の反射率の平均と標準偏差

	洗浄前	超純水ジェット洗浄後	
		表	裏
平均	36.8	37.68	37.39
標準偏差	0.37	0.25	0.53

次に超純水ジェット+ナノバブルによる洗浄の結果の一例を示す。

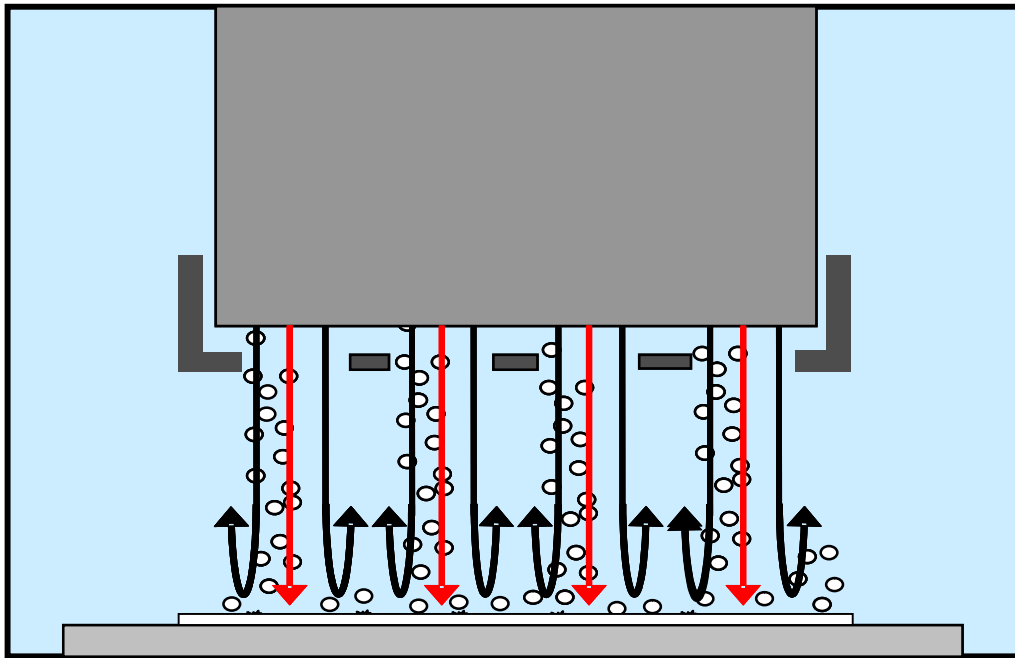
表 37.1 ~ 38.2

裏 37.9 ~ 38.9

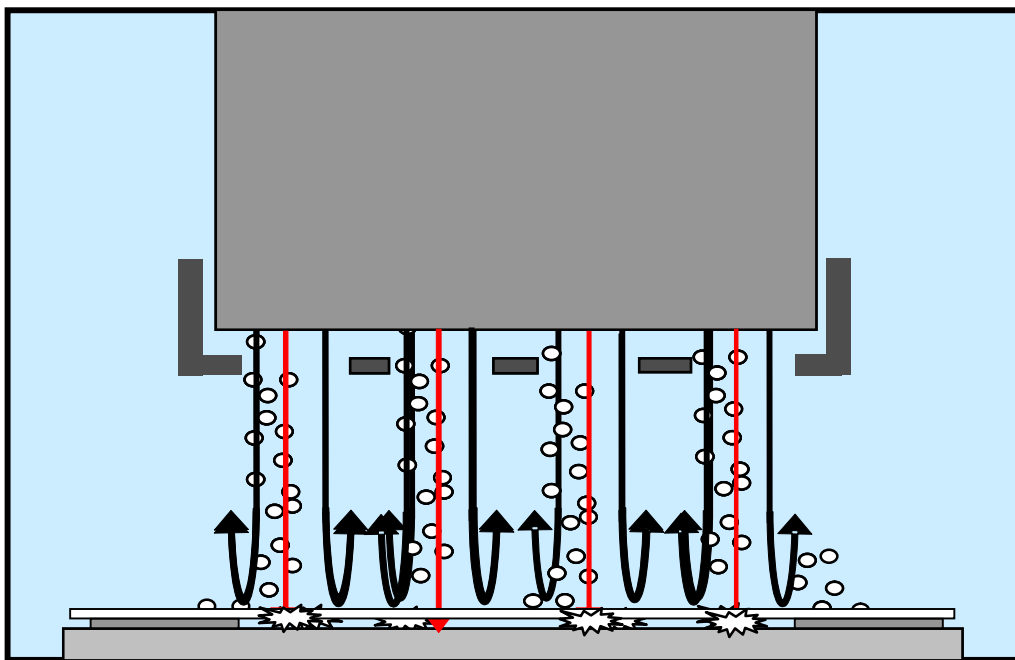
これよりナノバブルによる洗浄においても、超純水ジェットのみよりは若干洗浄効果されているが有意な差があるとはいえない。

4.7 洗淨効果を上げるための工夫

4.6に示したように、ナノバブルによる洗淨においても洗淨効果を示すことは出来なかった。この原因としては、ナノバブルによる洗淨効果はバブルが崩壊することにより発生するジェットを利用する事を考えているが、布表面では接触角が小さいため布表面に衝突した際にバブルが崩壊せずに付着しているのではないかと考えられる。そのため洗淨効果が出ていないと考えた。そこで、ナノバブルが布表面を通過し、その下部のステンレス面で崩壊させて洗淨効果を出すことを考えた。そのために布とステンレス面の間に厚さ12 μm のアルミニウム箔を敷き、布を浮かせることによって布下部のステンレス面にてナノバブルが崩壊させるようにした。ここで厚さを12 μm としたのは、3.1の結果よりナノバブルの崩壊によるジェットは数十 μm の範囲は到達すると考えたためである。図4.4にアルミニウム箔を敷く前後の洗淨部の概略図を示す。



(1) アルミニウム箔を敷く前



(2) アルミニウム箔を敷いた後

図 4 . 4 アルミニウム箔を敷く事による効果の概念図

4.8 実験結果および考察

実験条件を表4.5に示す。この条件でアルミニウム箔を敷いて洗浄を行った結果、洗浄後の反射率は36.0～40.2となった。これより洗浄度は最大で7.2パーセント程度となった。

また実験の測定値の代表例から平均と標準偏差を計算した結果は
平均：38.9 標準偏差：0.49
となった。

これより若干洗浄効果が大きくなるという結果となった。また、これは洗浄前の反射率の平均と標準偏差から比較すると、平均が大きくなっていることから有意な洗浄効果であるといえる。しかし、ジェットが当たる表面と裏面での有意な違いは見られなかった。またその効果は実用化できる程のものではない。この理由としては、3章での洗浄対象は固体金属表面であったため、接触角が大きくナノバブルが表面に付着せず崩壊することによって洗浄効果が出ていると考えられるが、固体金属表面と比べると布表面は接触角が小さくナノバブルが崩壊せず、布表面に付着してしまうという事が考えられる。またもう一つの理由としては、2章で述べた理由からナノバブルを発生させるために水温を低くしなければならない。しかし布表面と汚れの付着力は表面張力の関係から、水温が低いほど大きくなる。これよりこの二つの要素を考慮して最適な水温を検討する必要がある。

表4.5 実験条件

酸素濃度 (ppm)	17.74 14.91
水温 ()	17.1 12.9
流量 (ml/s)	26
全圧 (kg/cm ²)	1.5
ポンプ停止時の静圧 (kg/cm ²)	2.0
超音波出力 (W)	240

4.9 汚染布洗浄のまとめ

ナノバブルの持つ高い内部圧力と静電分極による石鹸的な効果を利用した、湿式汚染布の洗浄実験を行い以下の結論を得た。

- (1) 汚染布下部に厚さ12 μm のアルミニウム箔を敷き、布を浮かした状態で洗浄を行うことによって、有意な洗浄効果を示すことを明らかにした。その洗浄度は最大で7.2%となった。
- (2) しかし、実用化できるほどの洗浄効果は出ていない。その原因として考えられる理由を以下に示す。
 - () 布表面の接触角が小さいことからナノバブルが崩壊しない。
 - () ナノバブルを発生させるために水温を低く保つため、汚れと布の付着力が大きくなってしまう。

5章 ナノバブルによる殺菌効果の検証

5.1 大腸菌、酵母、枯草菌芽胞への殺菌効果の検証

5.1.1 実験の目的

第1章でナノバブルの機能について述べたが、それらの機能のうち本章ではナノバブルの高い内部圧力と静電分極効果に着目する。ナノバブルが菌に接触した際に崩壊すれば、発生するジェットによる殺菌効果、また静電分極が生じているとするなら、これによる電気的な殺菌効果が期待される。これより本実験ではナノバブルによる殺菌効果を検証する実験を行った

5.1.2 従来の殺菌方法

微生物学における定義では、広く微生物を殺滅することを殺菌といい、その中でもすべての微生物を完全に殺滅することを特に滅菌という。また、殺菌には至らないが微生物の活動を停止または低下させ、増殖を抑制することを制菌や静菌などという。これらの微生物制御技術を分類すると、物理的な制御技術および化学的な制御技術がある。物理的な制御技術には加熱法、放射線法、ろ過法などがある。

加熱法は、熱を加える事による微生物のタンパク質の変性を行い殺菌する方法である。これは古典的ではあるが簡便で安全確実な方法である。放射線法とは、波長が紫外線以下の電磁波を用いて殺菌する冷殺菌法であり、微生物のDNAを損傷し殺菌する方法で加熱できない医療器具や医薬品の殺菌に用いられる。ろ過法も同様に冷殺菌法であり、これは細菌やウイルスが通ることのできない小さな孔(0.1~0.2 μm)をもつフィルターを用いて、液体や気体から微生物を取り除く方法である。これは加熱により風味が失われる飲料(例:生ビール)や、医薬品などの滅菌に使われるほか、半導体などの超精密工業で水や空気から細菌やその他の異物を取り除くために用いられる。

化学的制御技術は殺菌剤などの化学物質を用いる微生物制御方法であり、現在用いられている主な殺菌剤の系統を以下に示す。

- ・アルコール系(エチルアルコール、イソプロピルアルコール)
- ・ケトン、アルデヒド系(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド)
- ・フェノール系(クレゾール、クロルヘキシジン)
- ・塩素化合物系(次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム)
- ・ヨウ素化合物系(ヨードカリ水溶液、ポピドンヨード)
- ・四級アンモニウム塩(塩化ベンザルコニウム、塩化ベンザルトニウム)
- ・過酸化物(過酸化水素水、過マンガン酸カリウム)
- ・貴金属化合物(硝酸銀、マーキュロクロム)
- ・抗生物質(ペニシリン、ストレプトマイシン、セファロスポリン)

殺菌剤による殺菌機構は、菌体内の種々の物質(タンパク質、脂質、核酸等)を変性させ、あるいはこれらと結合することによって微生物の正常な代謝を失わせることである。アルコ

ール、エーテルなどの有機溶剤では、菌の細胞内外の脂質が溶解することにより殺菌を行う。酸、アルカリは、細胞成分を加水分解することによって殺菌効果を行う。フェノール、アルデヒドなどはタンパク質変性剤である。菌に限らず生物の代謝はすべて、酵素という機能的タンパク質によって触媒されている。タンパク質変性剤は酵素反応を阻害することにより、代謝を停止させて殺菌するものである。抗生物質はタンパク質変性剤ではないが、酵素阻害剤であり、微生物の代謝を抑制することで殺菌するものである。ハロゲン化合物、重金属イオン、過酸化物はいずれも化学的に活性であり、容易にタンパク質と結合し、酸化、還元などの化学反応による殺菌効果を示す。

5.1.3 本実験のサンプル

ナノバブルによる殺菌効果は、大腸菌、酵母、枯草菌芽胞を用いて検討した。これらの菌種の選択理由は、ナノバブルの殺菌力に関する知見がまだ無いため、一般に殺菌剤の感受性が異なる代表的な微生物を用いた。一般的な殺菌の難しさとしては、芽胞、酵母菌、大腸菌の順である。以下にこれらの特徴を示した。

・大腸菌 (*Escherichia coli* NBRC3972)

グラム陰性の桿菌で通性嫌気性菌に属し、環境中に存在するバクテリアの中で主要な種の一つである。この菌は腸内細菌であり、温血動物(鳥類、哺乳類)の消化管内、特に大腸に生息する。バクテリアの代表としてモデル生物の一つとなっており、各種の研究で材料とされるほか、遺伝子を組み込んで有用な化学物質の生産に利用される。腸内に生息する菌であることから、この菌の存在は糞便による水の汚染を示唆し、河川、湖、海水浴場などの環境水の汚れの指標として用いられる。一般的な殺菌法として、熱に対する耐性は比較的弱く75℃で一分以上の加熱でほぼ死滅する。

・酵母 (*Saccharomyces cerevisiae* NBRC2018)

一般的には出芽酵母のことを指し示して使用されている場合が多い。学問上では、出芽または分裂によって増える単細胞の真菌類の一群を指して使われている。同種の菌であっても生活史の中で酵母型と菌糸体型の双方の形をとることすらある。発酵に関わる産業に古くから利用されているが、自然環境では果汁や樹液の溜まるところに多産するほか、淡水や海水中にも広く分布する。熱に対する耐熱性は60℃程度の比較的低温でも10数分で死滅する。pH 4~4.5程度の酸性を好み、pH 2程度の強酸性の環境においても繁殖することができる。

・枯草菌芽胞 (*Bacillus subtilis*) 芽胞 (栄研器材)

芽胞 (spore) とは、一部の細菌が形づくる極めて耐久性の高い細胞構造のことである。芽胞を形成する細菌は限られており、有芽胞細菌あるいは芽胞形成菌として、細菌を分類する上での指標の一つとされている。有芽胞菌の中にはアンフィバシラス属、バシラス属、クロストリジウム属、スポロサルシナ属などが存在する。芽胞を形成する能力を持った細菌が、栄養や温度などの環境が悪い状態に置かれたり、その細菌に対して毒性を示す化合物と接触したりすると、細菌細胞内部に芽胞が形成される。このとき、細菌の遺伝子が複製されてその片方は芽胞の中に分配される。芽胞は極めて高い耐久性を持っており、さらに環境が悪化して通常の細菌が死滅する状況に陥っても生き残る事が可能である。しかし、芽胞の状態では細菌は新たに分裂することはできず、その代謝も限られている。生き残った芽胞が、再び

その細菌の増殖に適した環境に置かれると、芽胞が発芽して通常の増殖・代謝能を有する菌体が発生・増殖する。

芽胞は通常の細菌と比べて極めて高温に強く、100℃での煮沸によっても完全に死滅させることが出来ない。芽胞を完全に死滅させるためにはオートクレーブ処理（約2気圧の飽和水蒸気中で121℃、15分以上）、乾熱処理（180℃、30分あるいは160℃、1時間以上）などの処理が必要となる。また高温以外にも、消毒薬などの化学物質やX線などに対して芽胞は極めて高い耐久性を示し、熱による滅菌法以外にはエチレンオキシドやホルマリンによるガス滅菌、メンブレンフィルタを用いたろ過滅菌、ガンマ線滅菌などが有効である。

本実験で用いた枯草菌はバシラス属（好気性または通性建機性の有芽胞グラム陽性桿菌）に属し、枯れ草などにつく非病原性細菌で、遺伝子研究の材料などに用いられているものである。

5.1.4 実験装置

図5.1に本実験で用いた実験装置の概略図を示す。本実験装置は試験部、超音波振動子（島田理化工業社製：UFT-301P85-16A）と超音波発信器（USG-301H-6AS）、超純水製造装置（Millipore社製：Milli-Q Synthesis）、酸素濃度計（ASR社製：FO-960）、微粒子計（日本電色工業社製：NP-500T）、圧力計、ポンプ、流量計、熱交換器から構成されている。試験部には、各菌を懸濁した生理食塩水を挿入した。ここで生理食塩水を用いている理由としては、本実験においてはナノバブルを測定するために超純水を用いているが、一般的に菌類は超純水中では浸透圧による死滅の可能性がある。生理食塩水を用いることで、ナノバブルと同時に挿入される超純水による浸透圧変化を抑制できる。実験に際しては、水温、水中の溶存酸素濃度、流速、試験部の圧力、微粒子数及び気泡数をモニターしながら行った。

5.1.5 実験方法

実験はクリーンブース内で空調しながら以下のように行った。まず菌を封入した試験部を実験装置に取り付ける。タンク内の超純水製造装置への供給水（イオン交換水）に空気泡を加えて水中溶存空気を飽和状態にし、また熱交換器で水を冷却する。次に超純水製造装置で精製した超純水で実験ループ内を満たし、バルブを閉じて閉ループにする。その後、試験部以外のループ内をポンプで循環させながら熱交換器を通して水温を安定させ、また微粒子計、酸素濃度計の数値が安定するのを待つ。微粒子計と酸素濃度計の数値が安定した後、超音波発信器を始動させ超音波を付与する。一定時間後に、ループを切り替えて試験部にナノバブルを含んだ超純水を加える。一定量加えた後にポンプを止め、試験部前後のバルブを閉じ密閉させる。ナノバブルと接触させた試験部の菌液を培養し、発生コロニー数から殺菌効果を評価した。同時にコントロールとして超純水のみを加えたものも培養した。培養条件は、酵母はYM平板培地で25℃、48時間、大腸菌および枯草菌芽胞は、標準寒天培地で35℃、48時間である。

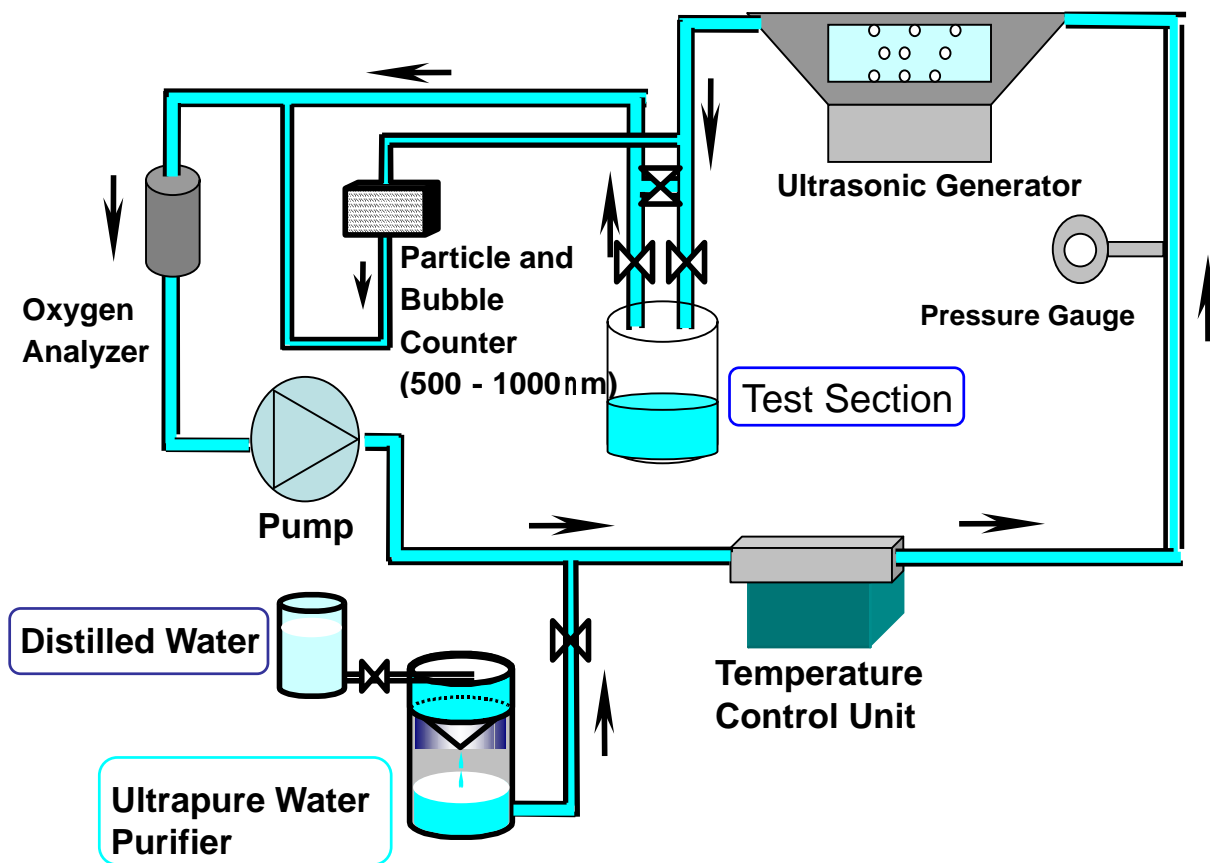


図 5 . 1 実験装置概略図

表 5 . 1 . 1 殺菌実験の実験条件

	大腸菌	酵母	枯草菌芽胞
酸素濃度 (ppm)	1 8 . 0	1 7 . 8 0	1 7 . 3 8
	1 5 . 5 6	1 4 . 6 5	1 4 . 0 3
水温 ()	1 5 . 5	1 5 . 7	1 5 . 4
	1 7 . 6	1 7 . 5	1 4 . 0 3
流量 (ml/s)	2 4	2 4	2 4
全圧 (kg/cm ²)	1 . 1	1 . 1	1 . 0 5
ポンプ停止時の静圧 (kg/cm ²)	1 . 4	1 . 4	1 . 3
超音波出力 (W)	2 4 0	2 4 0	2 4 0

5.1.6 実験結果および考察

実験結果を表5.1.1に示す。この数値は1mlあたりに含まれている生存菌数を示しており、単位はCFU/mlで表す。ここでCFUとはColony Forming Unitの略である。

この結果から酵母菌と芽胞には効果が少ないことが分かる。しかし、大腸菌については明らかにナノバブルによる殺菌が認められ、その効果はおよそ60%程度であった。ナノバブルによる殺菌が認められたことから、実用的な殺菌手法として使用できる可能性が示唆された。菌数に対して相対的にナノバブルの個数を多くすれば殺菌効果を大きくすることができると考えられた。

表5.1.2 大腸菌、酵母菌、枯草菌芽胞の殺菌実験結果

	初期菌数	超純水のみ	超純水+ナノバブル
大腸菌	10000	8900	3350
酵母菌	5000	5000	4850
枯草菌芽胞	20000	19000	18650

5.2 大腸菌殺菌における菌数の影響

5.2.1 実験の目的

5.1より酵母菌、芽胞には効果は少ないが、大腸菌には60%程度の殺菌効果があることが認められた。5.1の実験ではナノバブルの個数に対して菌数が多かったことが考えられる。よって本実験では大腸菌を各菌数に調整して、殺菌実験を行った。菌数は1000 CFU/ml、100 CFU/ml、10 CFU/mlの三条件とした。

5.2.2 実験装置

図5.2に本実験で用いた実験装置の概略図を示す。本実験装置は試験部、超音波振動子（島田理化工業社製：UFT-301P85-16A）と超音波発信器（USG-301H-6AS）、超純水製造装置（Millipore社製：Milli-Q Synthesis）、酸素濃度計（ASR社製：FO-960）、微粒子計（日本電色工業社製：NP-500T）、圧力計、ポンプ、流量計、熱交換器から構成されている。本実験においても5.1と同様に、試験部には生理食塩水中に菌が加えられている。実験に際しては、水温、水中の溶存酸素濃度、流速、試験部の圧力、微粒子数及び気泡数をモニターしながら行った。

5.2.3 実験方法

実験はクリーンブース内で空調しながら以下のように行った。まず菌を封入した試験部を実験装置に取り付ける。タンク内の超純水製造装置への供給水（イオン交換水）に空気泡を加えて水中溶存空気を飽和状態にし、また熱交換器で水を冷却する。次に超純水製造装置で精製した超純水で実験ループ内を満し、バルブを閉じて閉ループにする。その後、はじめ試験部を通らないループをポンプで循環させながら熱交換器を通して水温を安定させ、また微粒子計、酸素濃度計の数値が安定するのを待つ。微粒子計と酸素濃度計の数値が安定したら、超音波発振器を始動させ超音波を付与する。一定時間たった後に、ループを試験部の通るループに換え試験部にナノバブルを含んだ超純水を加える。一定量加えた後にポンプを止め、試験部前後のバルブを閉じ密閉させる。その後この試験部内の菌の入った液を培養し、形成されたコロニーの数からナノバブルの殺菌効果を評価した。また比較対象として実験で用いた超純水のみを加えたものも培養し、その形成されたコロニーの数を調べた。それぞれの実験条件を表5.2.1に示す。

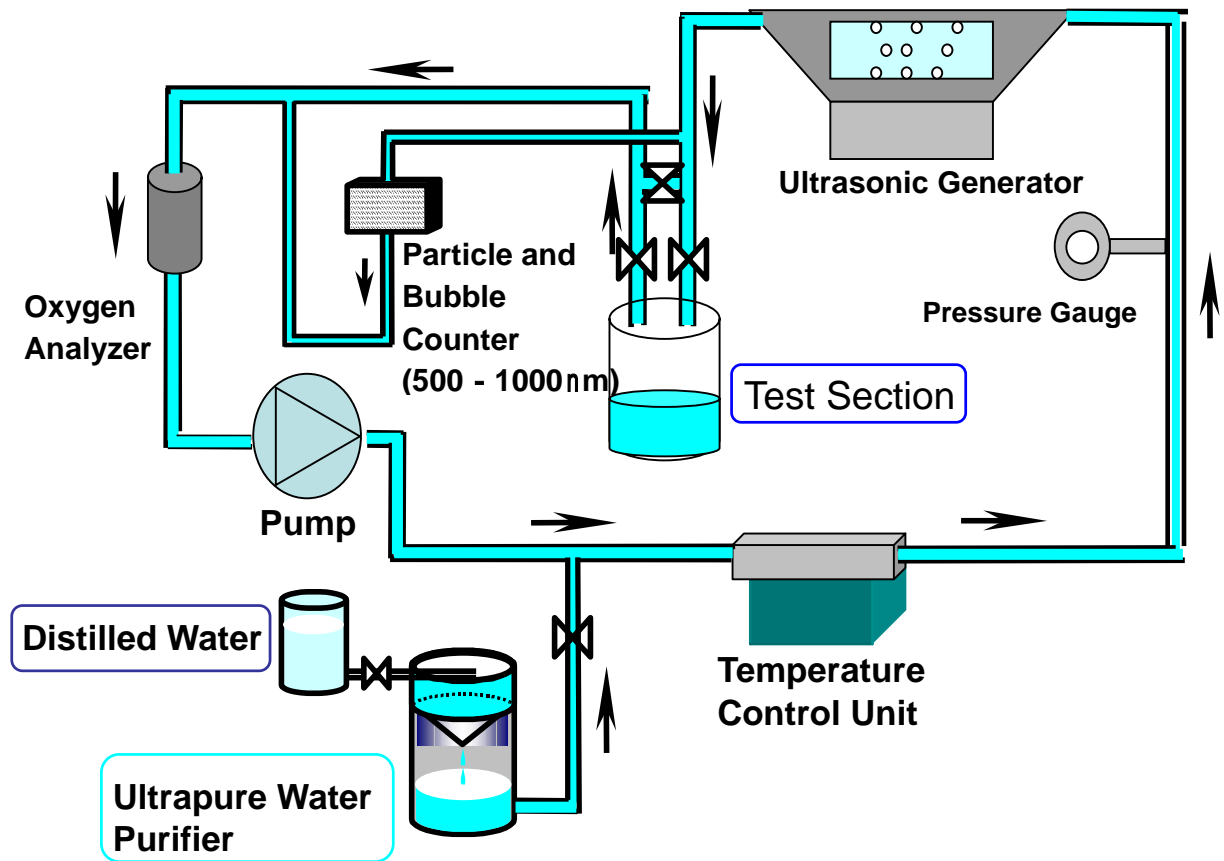


図 5 . 2 実験装置概略図

表 5 . 2 . 1 大腸菌殺菌実験の実験条件

	1 0 0 0	1 0 0	1 0
酸素濃度 (ppm)	1 8 . 8 4	1 7 . 9	1 7 . 8 2
	1 7 . 7 9	1 4 . 3 2	1 4 . 1 6
水温 ()	1 4 . 9	1 4 . 9	1 5 . 0
	1 3 . 6	1 8 . 0	1 7 . 7
流量 (ml/s)	2 4	2 4	2 4
全圧 (kg/cm ²)	1 . 2	1 . 2	1 . 2
ポンプ停止時の静 圧 (kg/cm ²)	1 . 0	1 . 0	1 . 0
超音波出力 (W)	2 4 0	2 4 0	2 4 0

5.2.4 実験結果および考察

表5.2.2に実験結果を示す。この結果から、初期菌数が1000CFU/mlでは、ナノバブルにより10CFU/mlに減少した。また、初期菌数が100CFU/ml、10CFU/mlではナノバブルの接触により検出限界以下(ND: Non-detective)となった。以上の結果から、菌数が少ない液ではナノバブルが殺菌に有効に作用することが明らかとなった。また、本結果から5.1.6で考察したナノバブルの数に対して、菌数を相対的に減らすことで殺菌効果が増加することを予想した考察が、正しいことが証明された。

表5.2.2 殺菌実験結果

初期菌数 (CFU /ml)	超純水のみ	超純水 + ナノバブル
1000	1000	10
100	100	ND
10	10	ND

5.3 殺菌実験のまとめ

ナノバブルの持つ高い内部圧力と静電分極による電気的な殺菌効果を利用した、大腸菌、酵母菌、枯草菌芽胞の殺菌実験を行い、以下の結論を得た。

- (1) 生理食塩水中の菌にナノバブルを含んだ超純水を付与することによって、大腸菌に対して有意な殺菌効果を示した。しかし、酵母、枯草菌芽胞についてはほとんど殺菌効果を示さなかった。
- (2) 大腸菌の初期菌数が1000 CFU/ml以下であれば、90%以上の殺菌効果が認められた。このことから、比較的菌数が少ない液の殺菌にナノバブルは有効であることが明らかとなった。

6章 結論

ナノバブルによる洗浄効果を実験するための循環型試験装置を作製し、水中に超音波を付与することにより発生する微小気泡・ナノバブルを用いてウェハー上の微粒子汚れの洗浄、JIS 規定の湿式汚染布への洗浄効果、及び大腸菌、酵母菌、枯草菌芽胞への殺菌効果を検証する実験を行い以下の結論を得た。

- (1) 超純水に周波数 8 5 0 k Hz の超音波を付与することにより、直径 5 0 0 ~ 1 0 0 0 nm の気泡が 1 0 m l 当たりおよそ 8 0 0 0 個発生させることができる。
- (2) 粒径 5 0 nm 程度のアルミナ研磨剤の微粒子を付着させたシリコンウェハーに、ナノバブルを含む超純水を衝突噴流として当てることにより、超純水ジェットのみ、マイクロバブルを含んだ超純水ジェットでは洗浄できないアルミナ微粒子を面積割合でおよそ 9 2 %、体積割合でおよそ 9 9 % 除去することができる。
- (3) JIS 規格で規定されている湿式汚染布にナノバブルを含む超純水を衝突噴流として当てることにより有意な洗浄効果を示す。その洗浄率は最大で 7 . 2 % となった。
- (4) 生理食塩水中の菌にナノバブルを含んだ超純水を挿入することによって、大腸菌に対して 9 0 % 以上の殺菌効果を持つ事を明らかにした。しかし酵母、枯草菌芽胞についてはほとんど殺菌効果を示さなかった。

第7章 今後の研究課題

最後に本研究で得られた結果から、今後の研究課題について述べる。

- (1) ウェハー表面の微粒子汚れの洗浄のメカニズムの解明の一つとして、微小圧力計によるナノバブル崩壊時の圧力を計測する。
- (2) ナノバブル崩壊時のジェットの発生挙動等を、数値計算にて解明する。
- (3) 固体表面上の有機物汚れの洗浄効果を検証する。
- (4) 殺菌効果のメカニズムの解明。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、独立行政法人 産業技術総合研究所 中国センター 矢部彰センター長には多くのご指導を賜りました。心より厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、本研究の基礎を築いてくださった研究室の先輩である寺門秀一博士、後藤瑞希さんの論文等を参考にさせていただきました。特に一期先輩である後藤瑞希さんには1年時に共同研究者として共に実験をしていただき大変お世話になりました。本当にありがとうございました。

汚染布洗浄においてサンプルの提供を行っていただいた三洋電機株式会社 技術開発本部 技術開発企画ビジネスユニット 北村徹様、井上高一様、殺菌実験において共同実験していただいた技術開発本部 エコ・エネシステム技術開発センタービジネスユニット 近藤康人様には貴重なお時間を割いて足をお運びいただきました。厚く御礼申し上げます。

連携大学院生として身を置かせていただいた独立行政法人 産業技術総合研究所 旧マイクロ・ナノ機能広域発現研究センターの皆様、庄司正弘先生、竹村文男先生をはじめとするマイクロ熱流体システム活用エネルギー有効利用連携研究体の皆様にはお世話になりました。

研究室を共にした筑波大学 大場正和さん、田中靖人さん、東京理科大学 水島隆成さんには公私共々お世話になりました。深く感謝申し上げます。

筑波大学機能工学系 奥野光助教授をはじめとする奥野研究室の皆様、特に同期の藤井拓也君、和知浩二君には卒業論文作成時より3年間、大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

最後に資金面、精神面で支えていただいた両親、家族に深く感謝します。

参考文献

- [1] 寺門・他2名、機論 (B)、67-656(2001),955.
- [2] 寺門・他3名、第39回伝熱シンポジウム講演論文集 B216、(2002)、379
- [3] 後藤・他4名、第40回伝熱シンポジウム講演論文集 A215、(2003)、359
- [4] 山崎卓爾、キャビテーション工学、(1978)、日刊工業新聞社
- [5] 松本莊平、東京大学学位論文、(1993)
- [6] 西野敦、富岡敬一、富田勝己、小林晋、抗菌剤の科学、(1996)、工業調査会
- [7] 小野周、表面張力、(1980)、共立出版
- [8] 千葉近、超音波噴霧、(1990)、山海堂