

マイクロバブル・ナノバブルの 基礎と応用

高橋 正好 (産業技術総合研究所)



本日の講演内容

1. 実例紹介(検討課題)
2. マイクロバブルとは?
3. 応用の数々
4. ナノバブルって何?
5. その応用
6. 今後の展開

小さな泡(マイクロバブル)で何ができる?

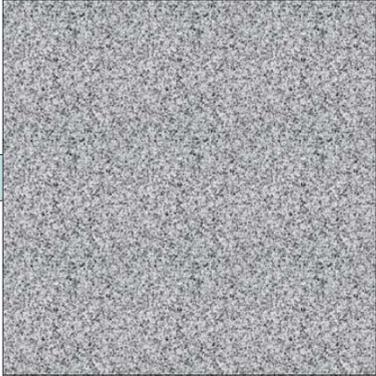
応用例

半導体の洗浄

フォトリジストの除去

半導体洗浄

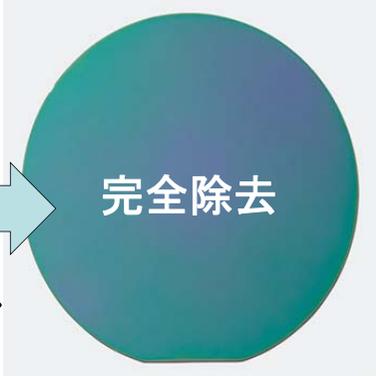
強力な薬剤
 H_2SO_4
+
 H_2O_2
at 150°C
(従来法)



高ドーズイオンインプラント フォトリソグラフィ

半導体洗浄

水
+
マイクロバブル
(オゾン)



高ドーズイオンインプラント フォトリソグラフィ

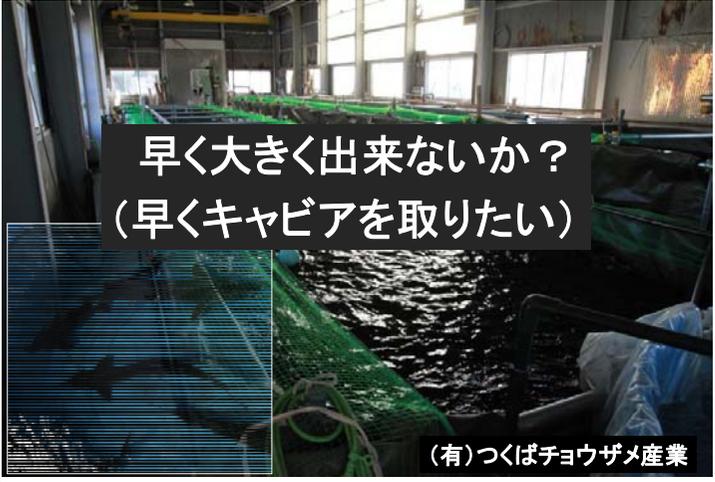
小さな泡(ナノバブル)で何が出来る？

応用例

魚の養殖

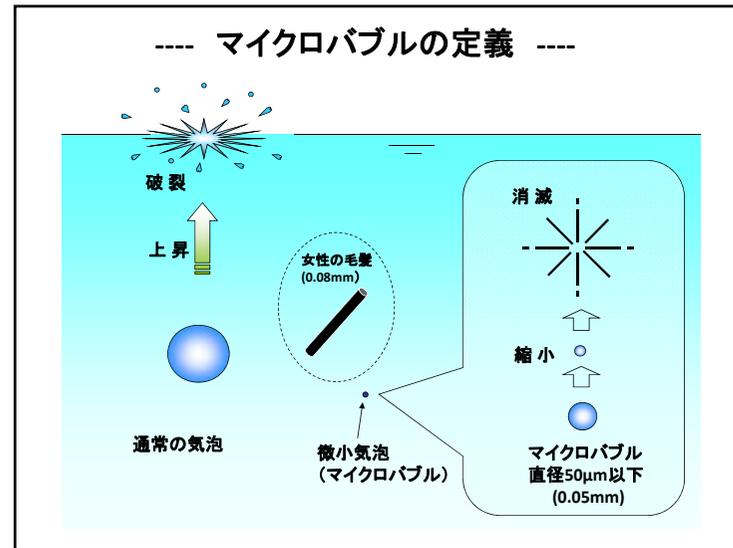
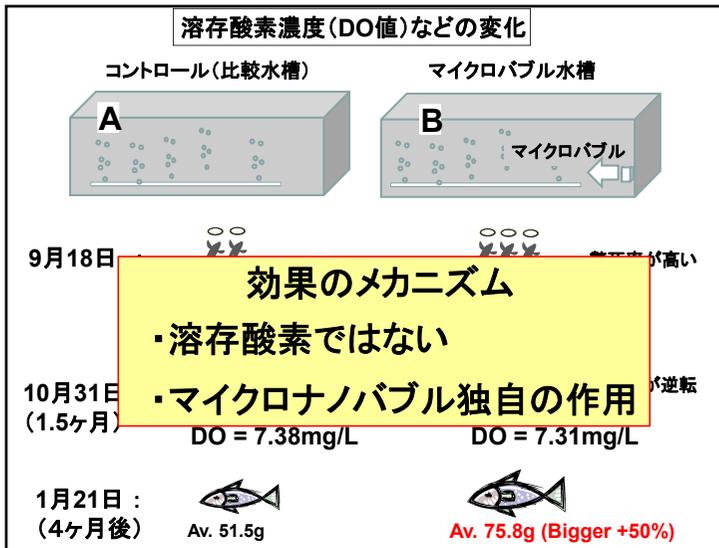
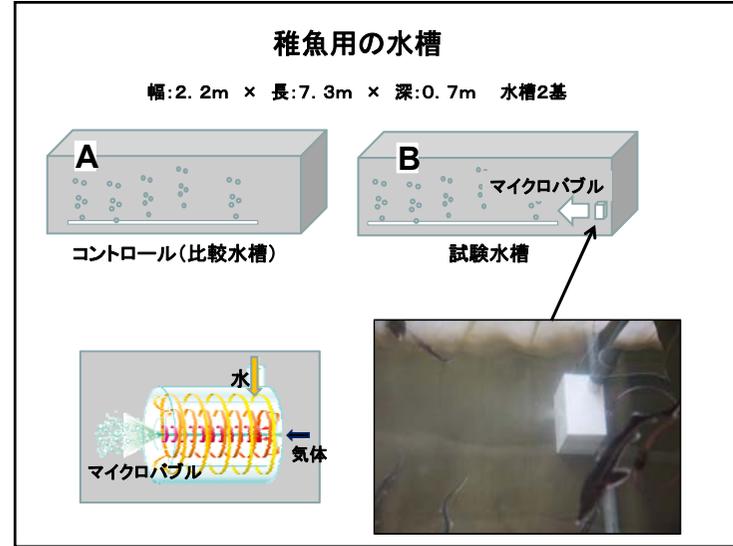
つくば市 チョウザメ

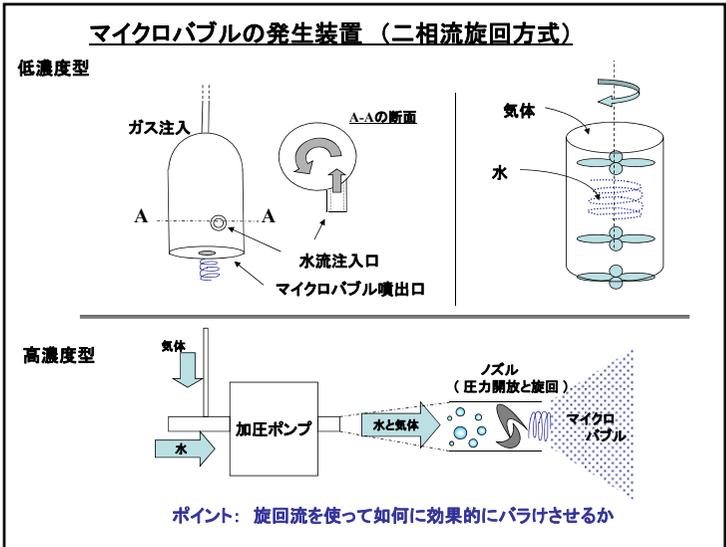
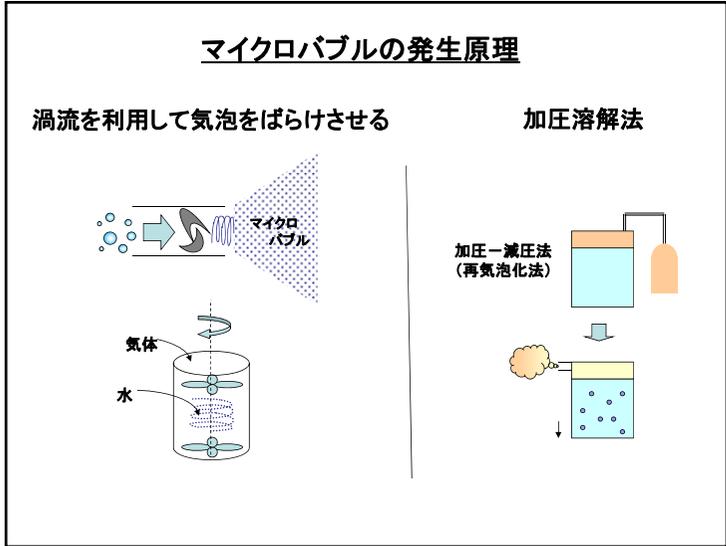
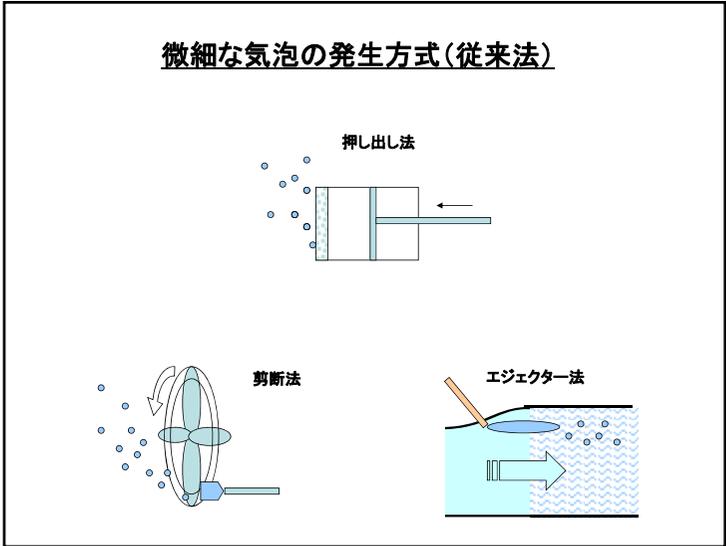
チョウザメ養殖におけるマイクロバブルの効果

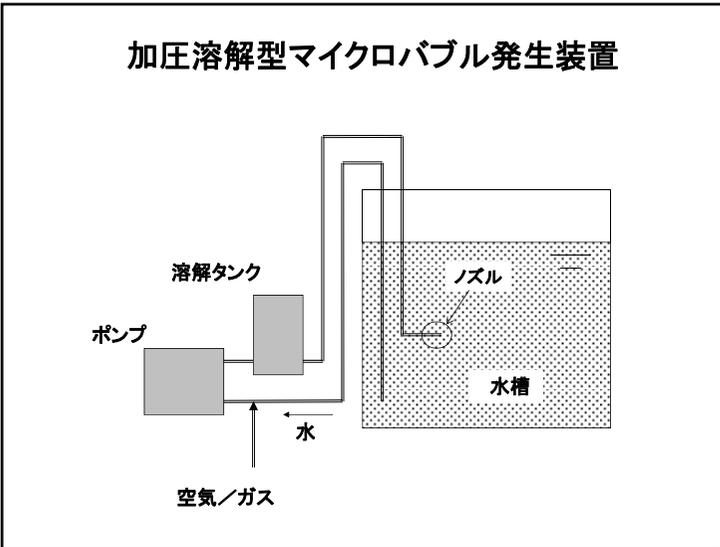
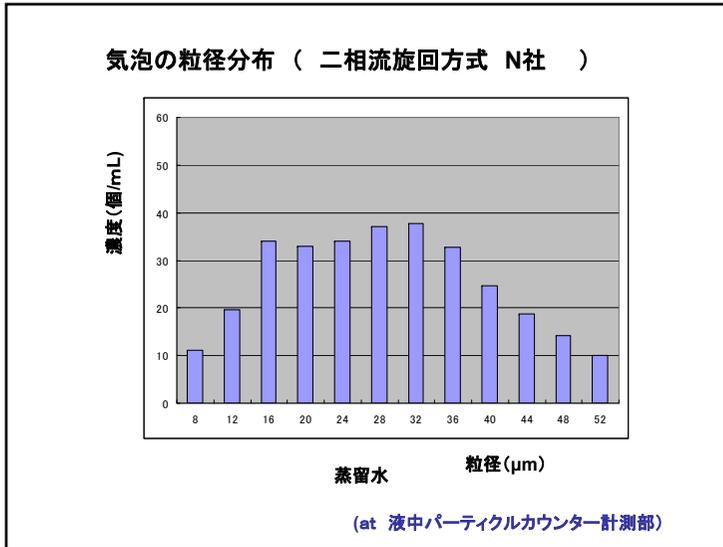
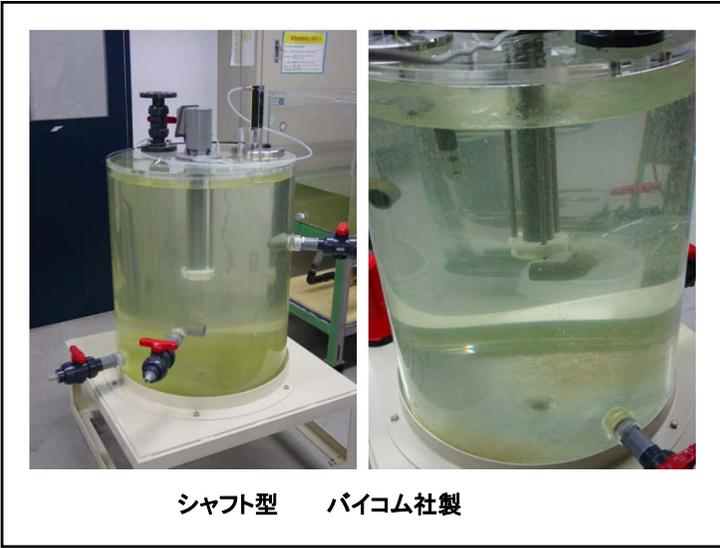
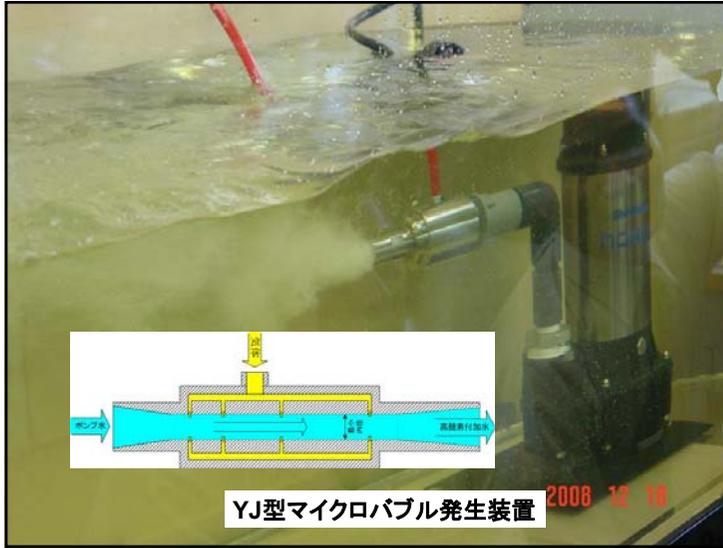


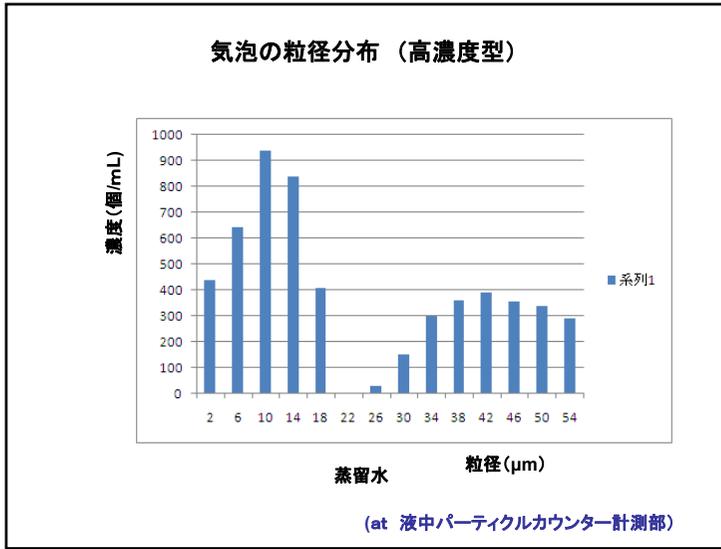
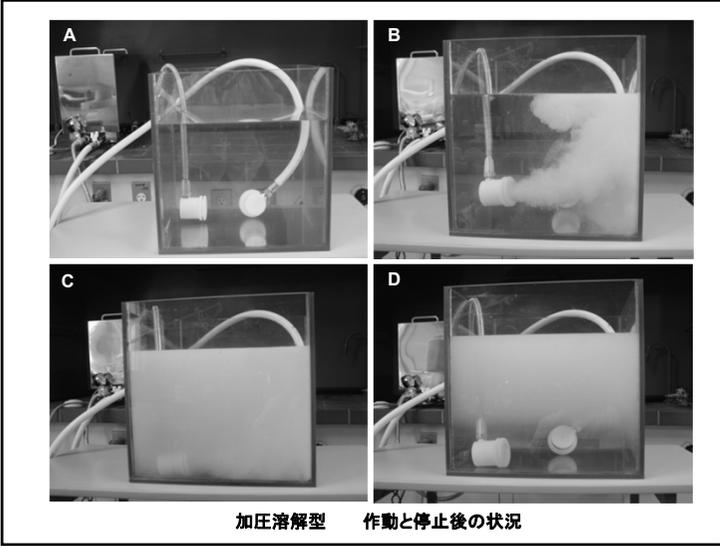
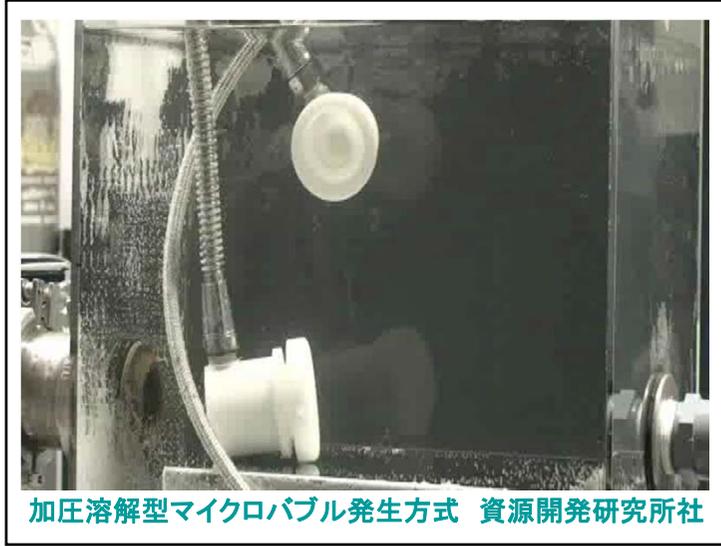
早く大きく出来ないか？
(早くキャビアを取りたい)

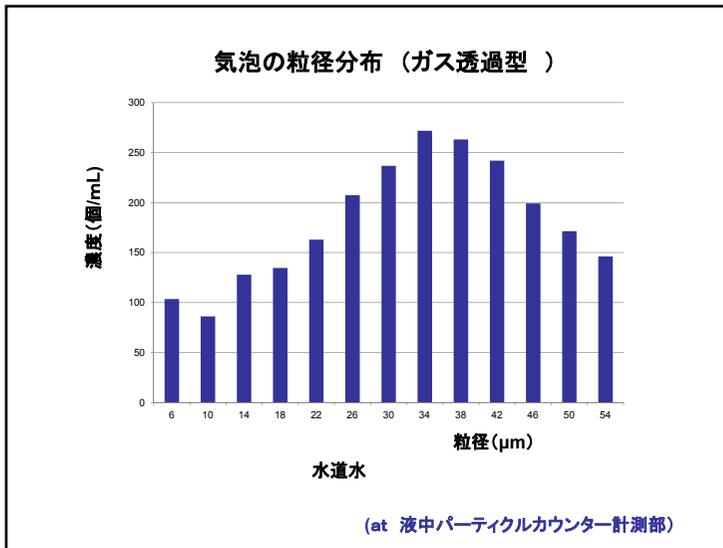
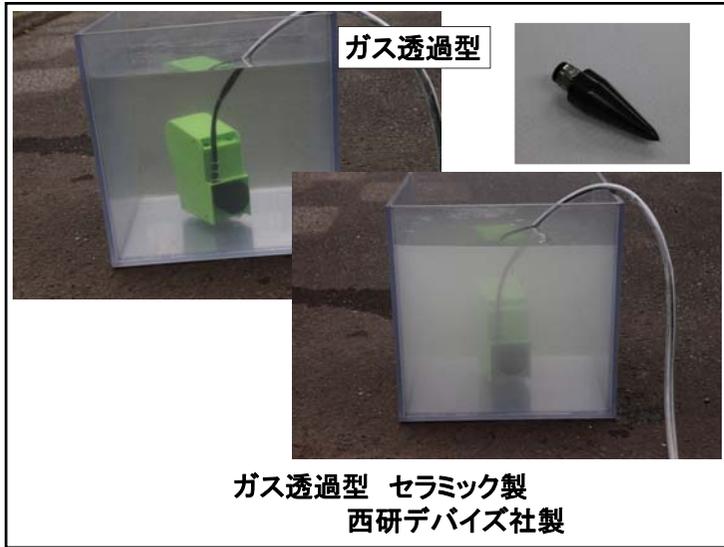
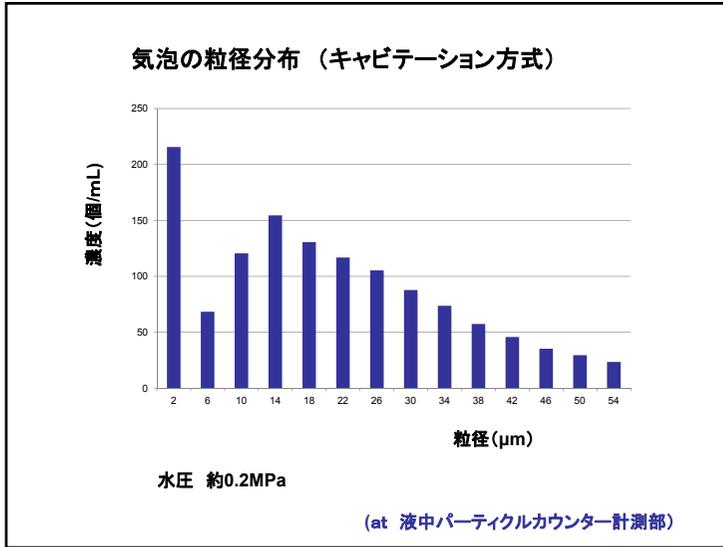
(有)つくばチョウザメ産業













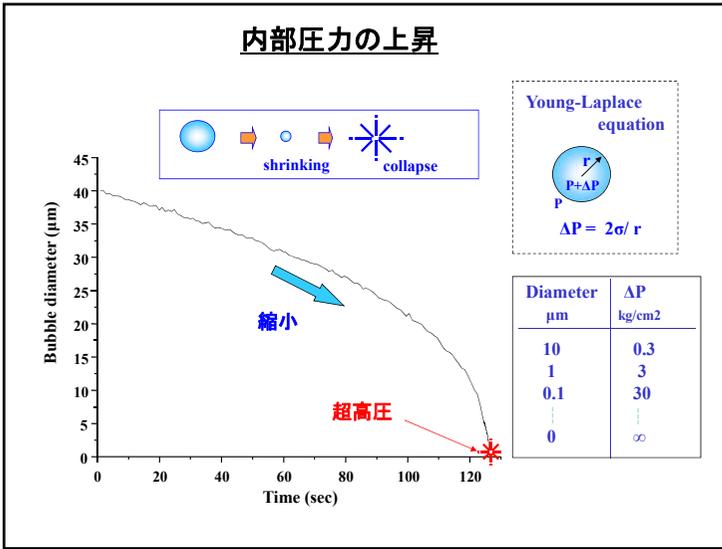
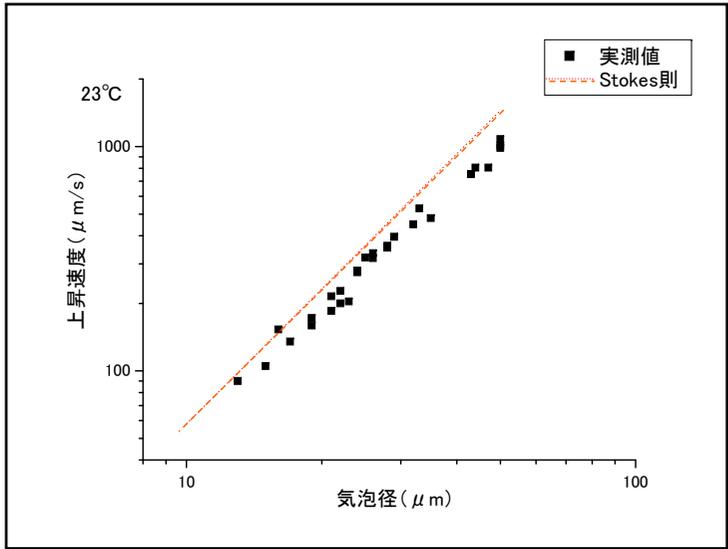
マイクロバブル = 直径が50 μ m以下の超微小気泡

特徴 : 非常に広い比表面積 ($\propto 1/r$)
 緩慢な上昇速度 (ストークスの式)
 表面張力による内圧上昇 ($\propto 1/r$)

非常に優れたガス溶解能力

Young-Laplace equation

$\Delta P = 2\sigma / r$



気泡の電気的特性

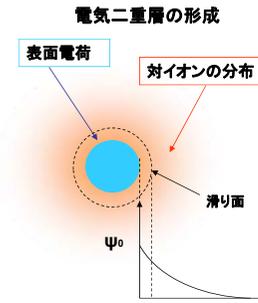
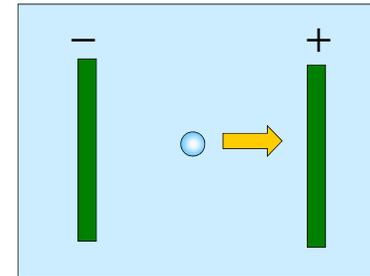
浮遊物質の付着除去
気泡同士の結合

マイクロバブルの圧壊 極めて重要
ナノバブルの生成

既往研究

Usui et.al 1980	流動電位	0.3~1mm	$\zeta = -10 \sim -30\text{mV}$
福井ほか 1984	電気泳動(+AlCl ₃)	35 μm 程度	$\zeta = +50\text{mV}$
Okada et.al 1988	電気泳動	0.5mm程度	$\zeta = -107\text{mV}$
Gracuaa et.al 1995	電気泳動(回転チューブ)	1mm程度	$\zeta = -65\text{mV}$
Kim et.al 2000	電気泳動(超音波)(+KCl)	300~500nm	$\zeta = -17\text{mV}$

マイクロバブルの電気的な特性

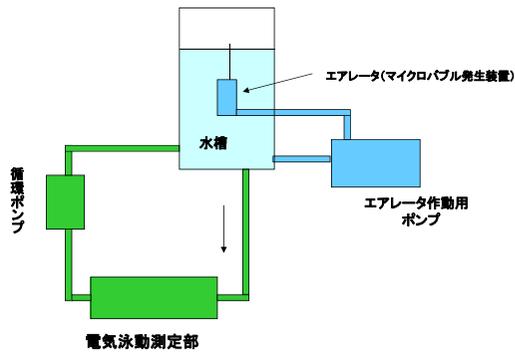


Smoluchowskiの式

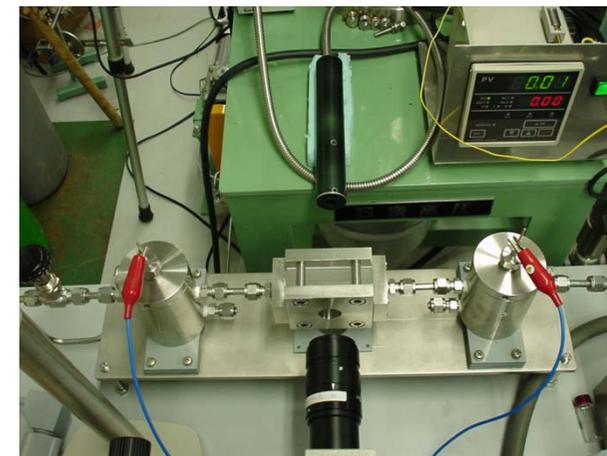
$$\zeta = \eta\mu / \epsilon$$

μ : the mobility ($\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$)
 ϵ : the dielectric constant ($\text{JV}^2\text{cm}^{-1}$)
 η : the viscosity of water ($\text{gcm}^{-1}\text{s}^{-1}$)

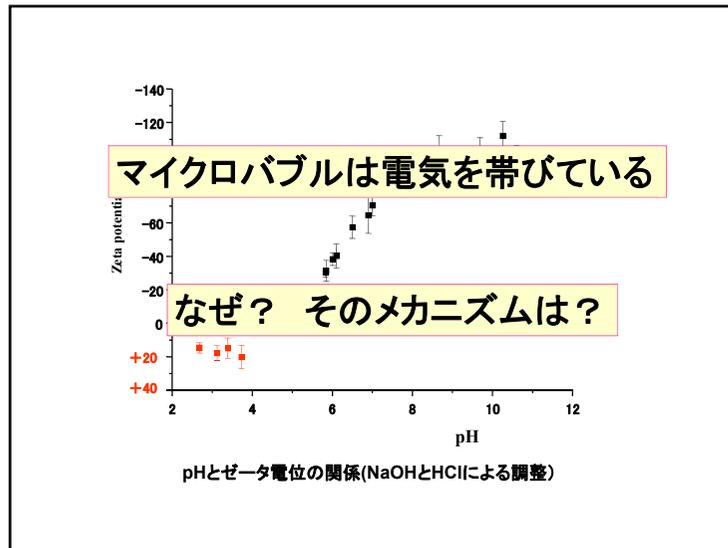
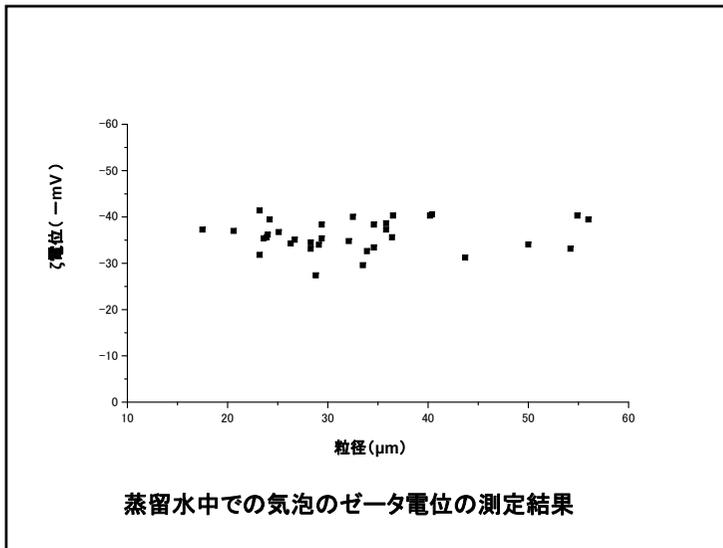
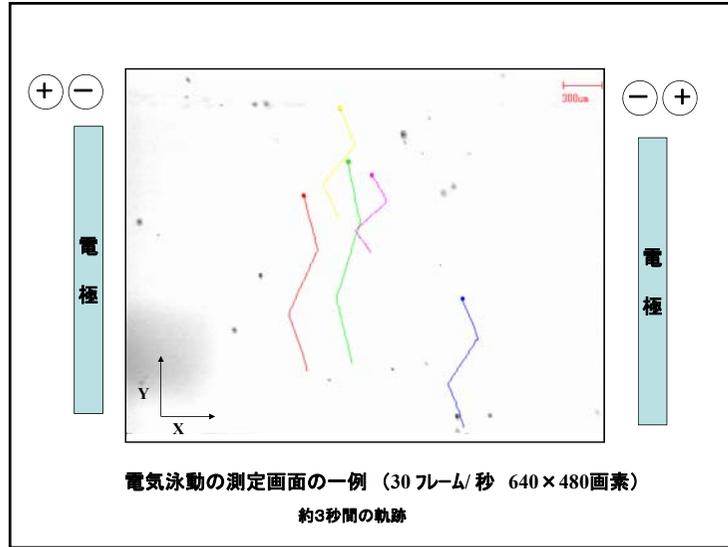
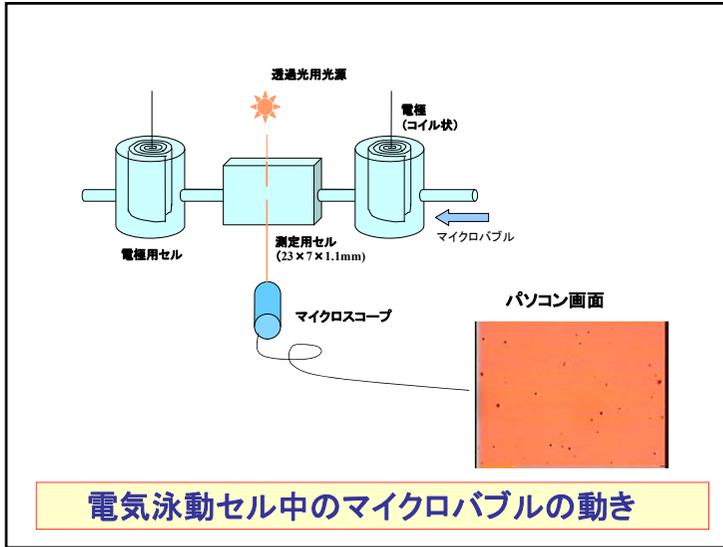
ζ 電位(滑り面での値)



実験装置の全体的な構成



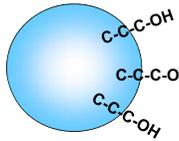
電気泳動測定部



界面の状況を乱してやればどうなるのか？



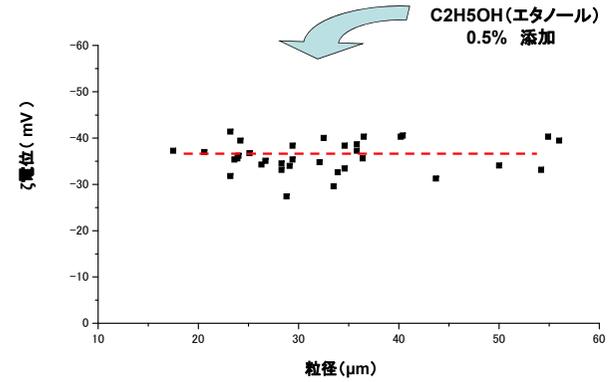
水にアルコールを添加



- ・ ある程度の長さの炭素基
→ 界面に集まる傾向あり
- ・ それ自体は イオンではない
→ 電位には影響ない(はず)

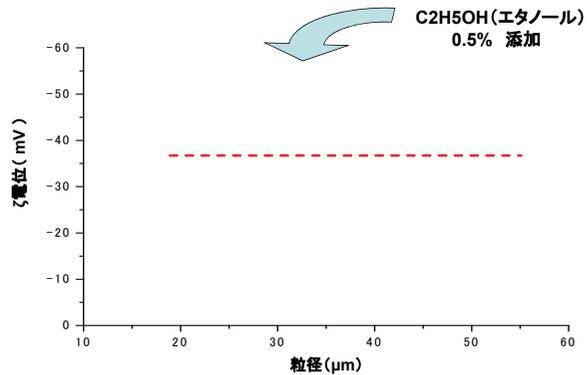
マイクロバブルのゼータ電位を測定

水と良く混合するエタノールの場合ではどの様に変化？

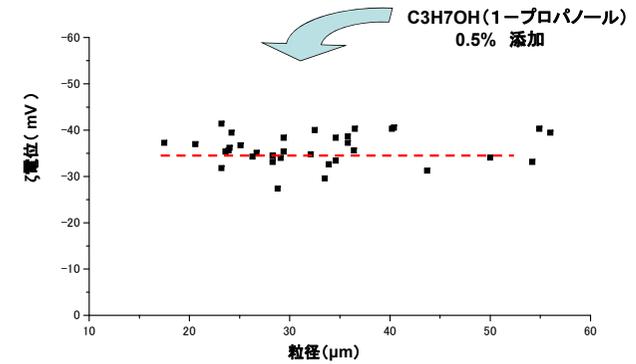


蒸留水中での気泡のゼータ電位の測定結果

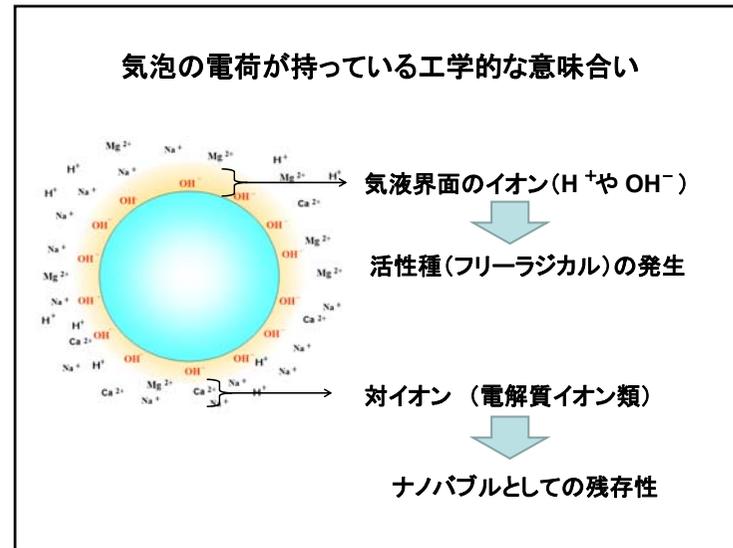
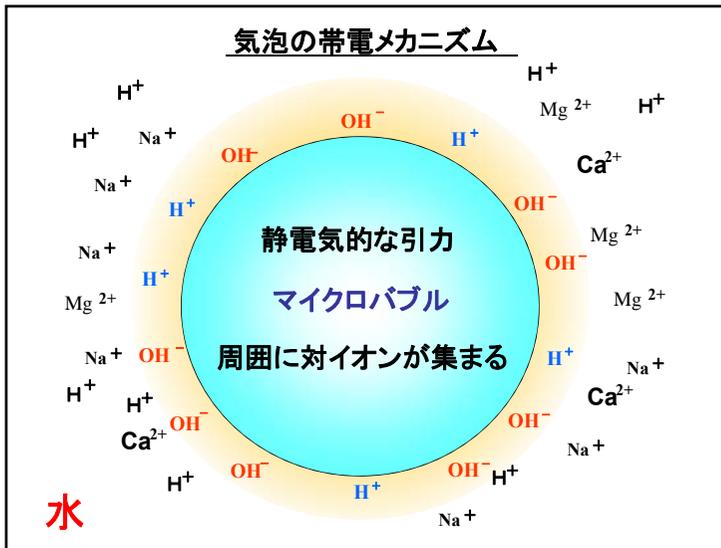
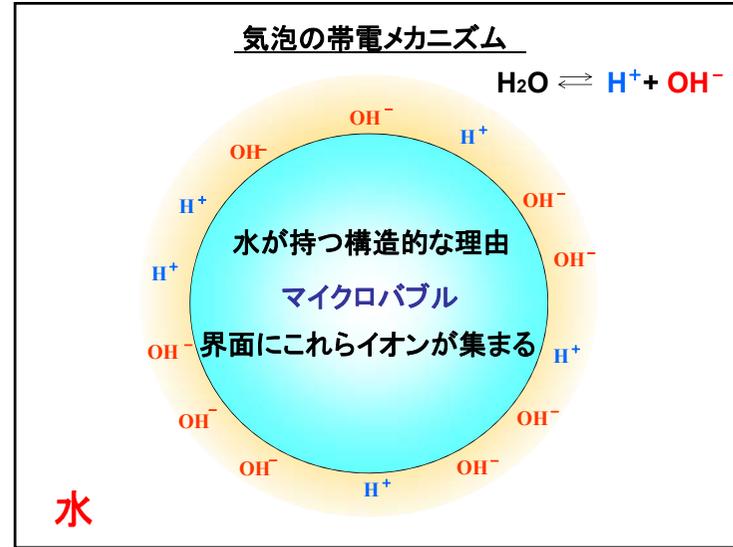
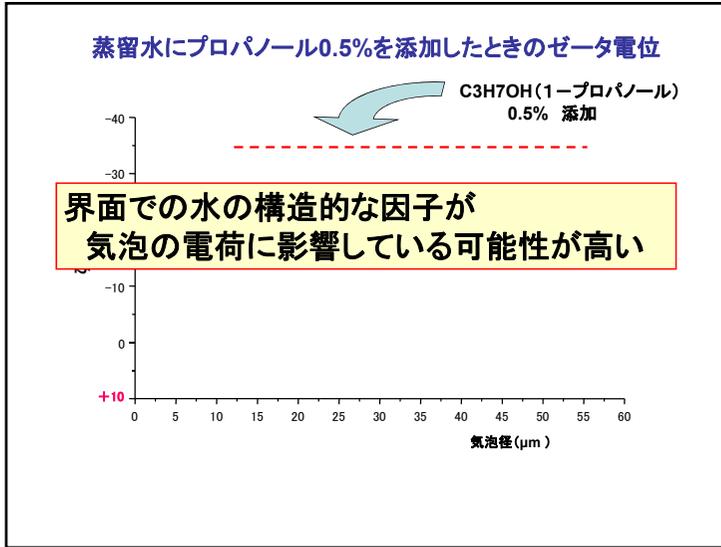
蒸留水にエタノール0.5%を添加したときのゼータ電位



界面に集まる傾向にあるプロパノールではどの様に変化？



蒸留水中での気泡のゼータ電位の測定結果



マイクロバブルの圧壊を利用した有害化学物質の分解

$\Delta P = 2\sigma/r$

- ・常温においてはそのまま消滅
- ・圧力は急上昇

超音波化学反応
 キャビテーション → 微小な気泡を生成、崩壊
 → 圧壊時に超高温、超高压、ラジカルの発生

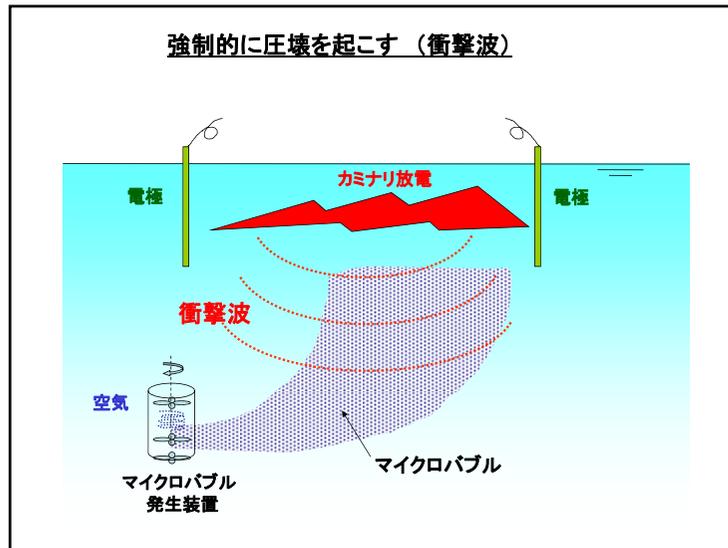
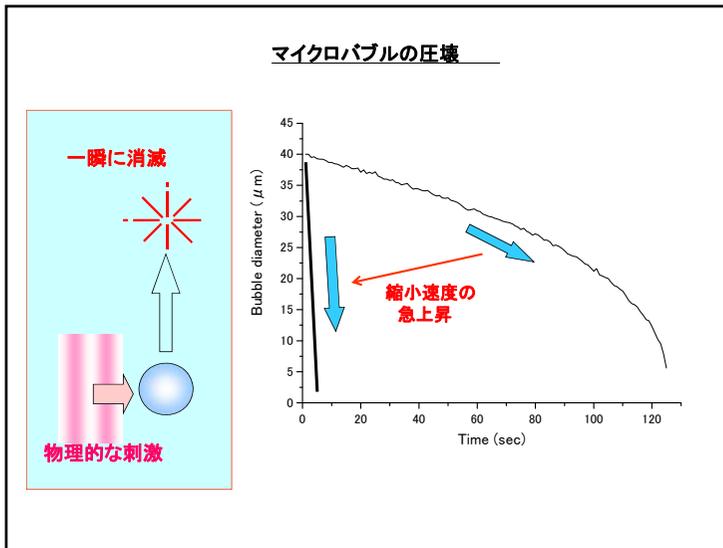
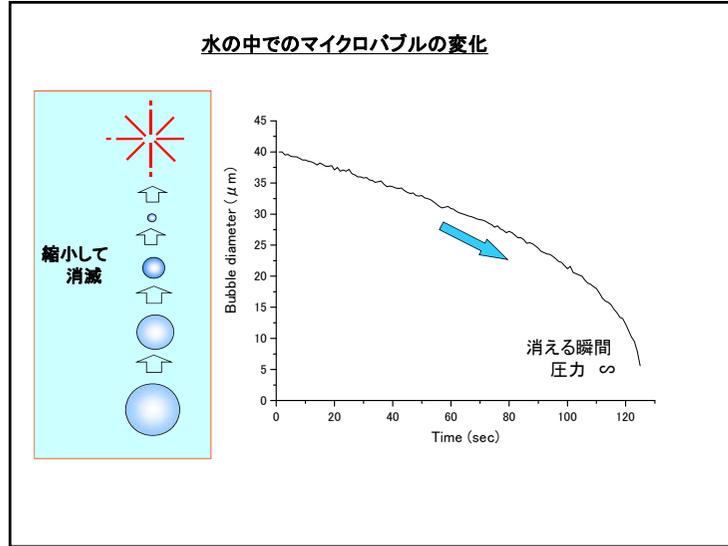
分解可能な対象物質
 ほぼ全ての有機化合物 (ダイオキシン類、PCBなど)

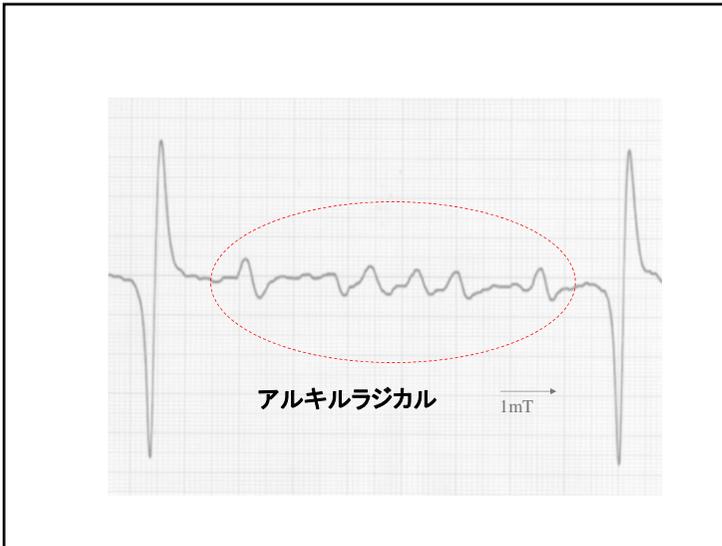
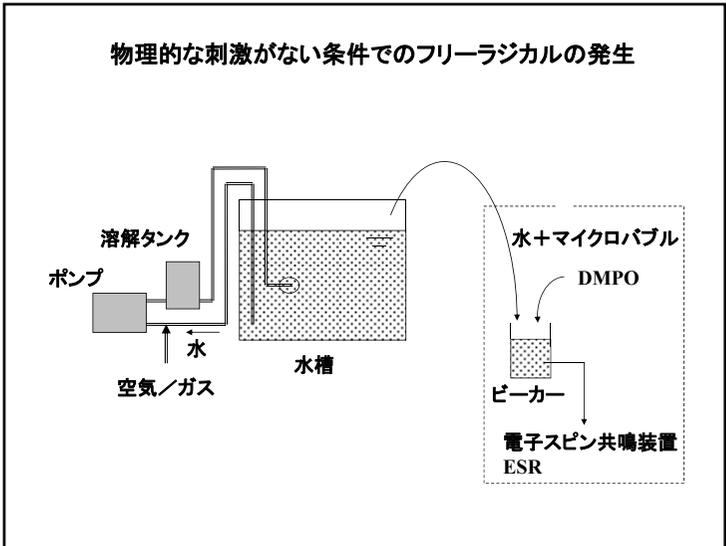
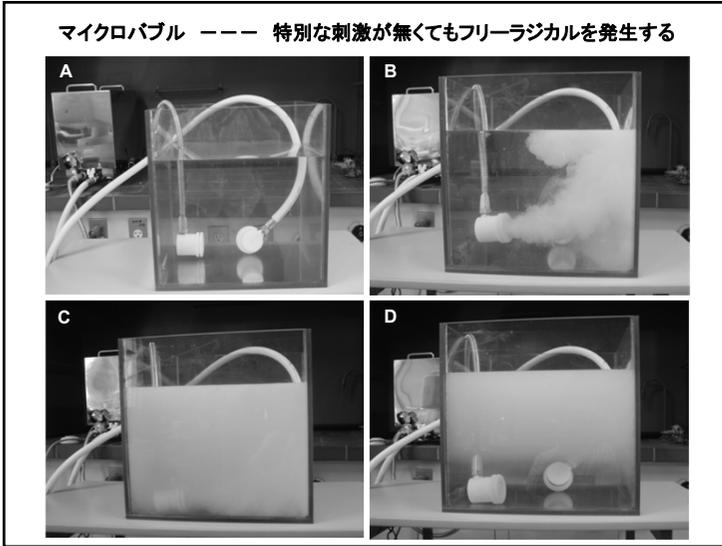
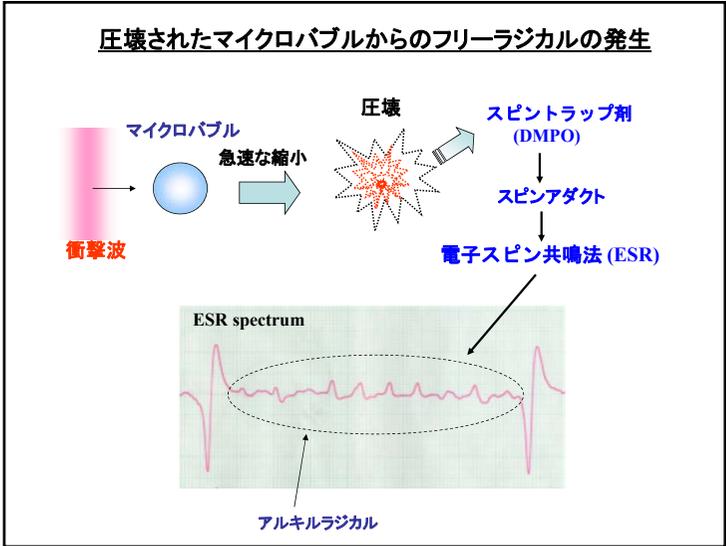
音圧変動

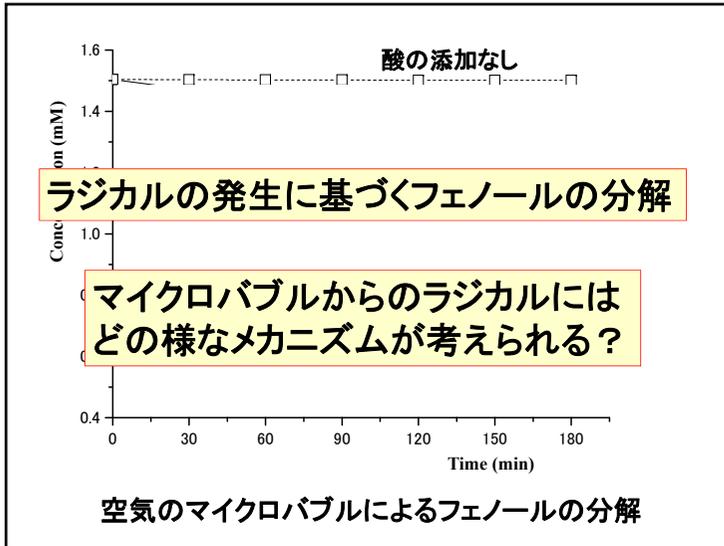
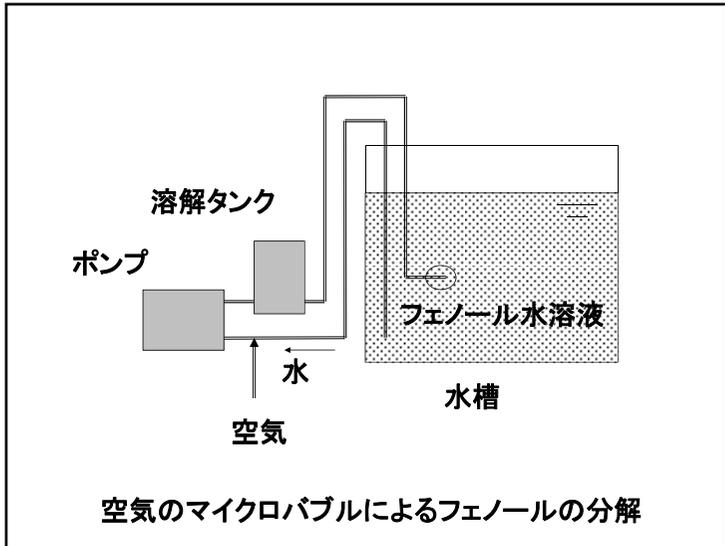
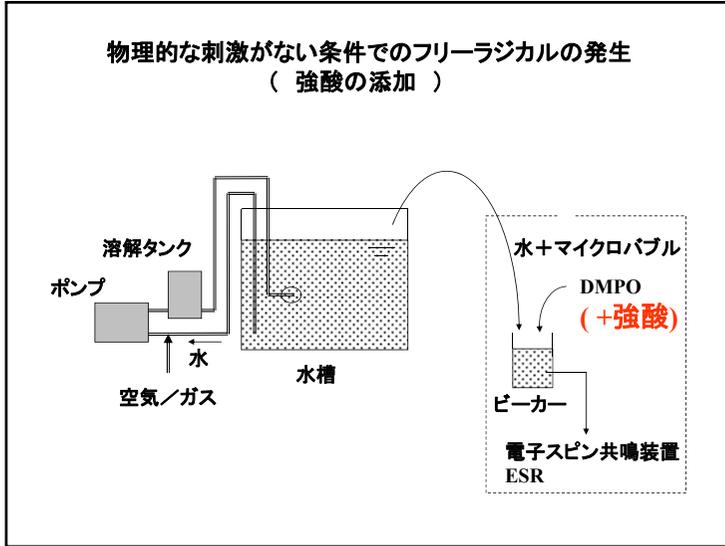
超音波 = 気泡を作るのに最適ではない
 気泡として長く滞在しない

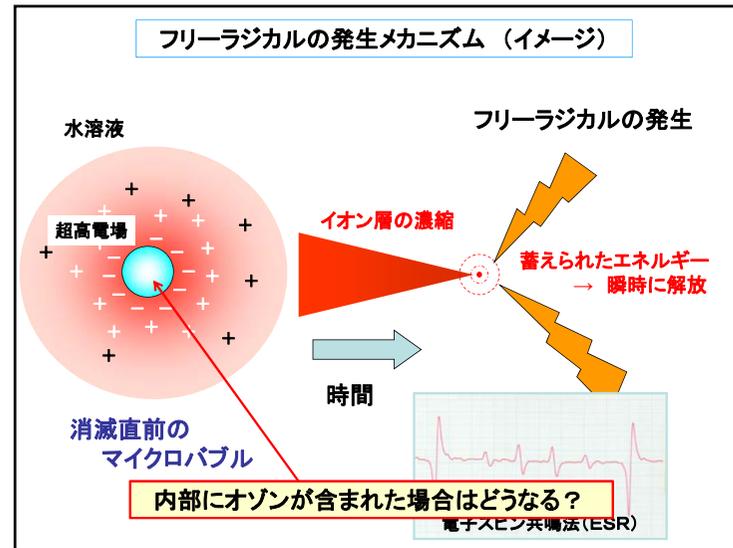
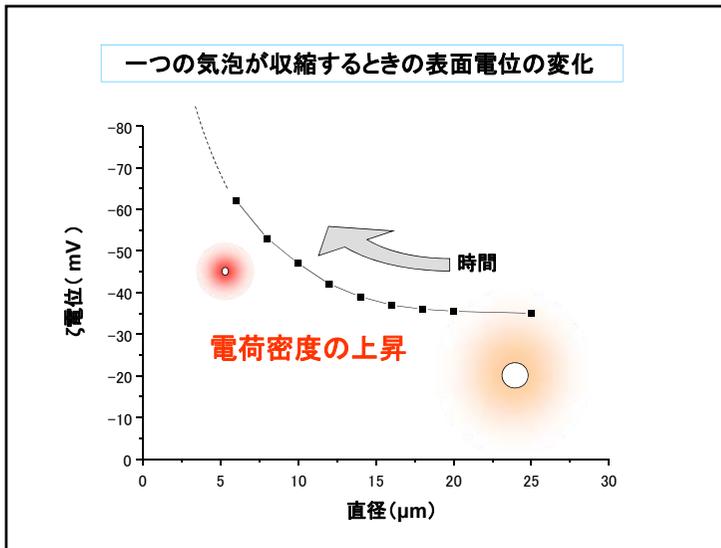
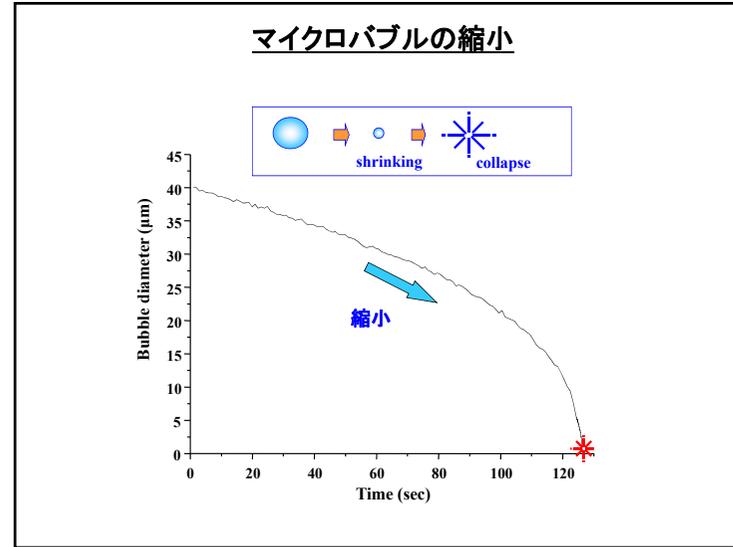
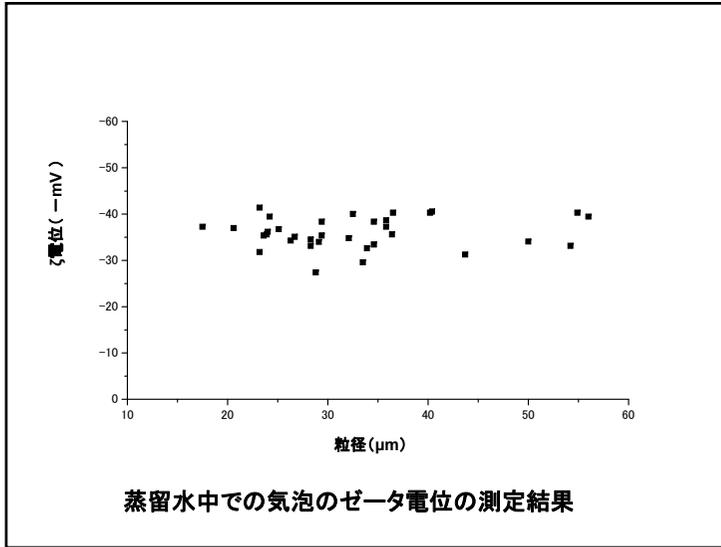
分解効率が良くない (現状では実用化は難しい)

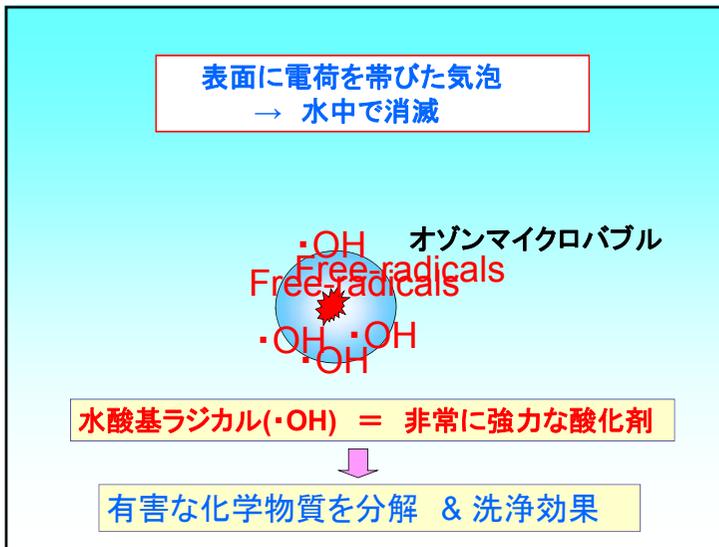
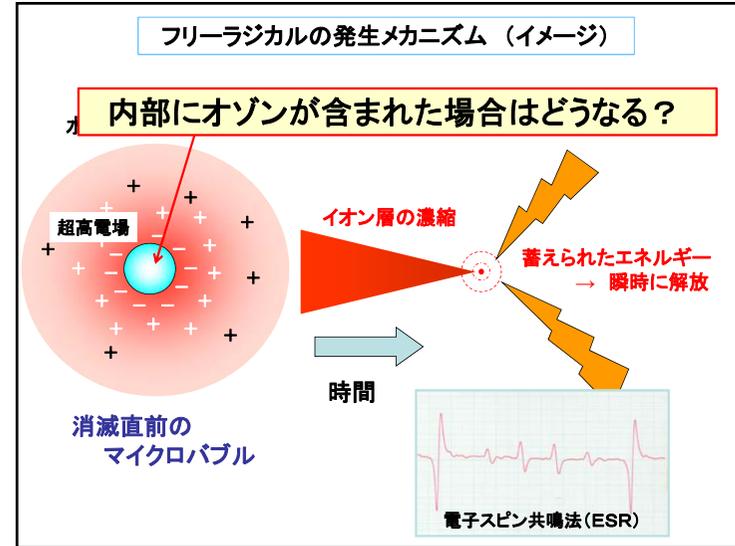
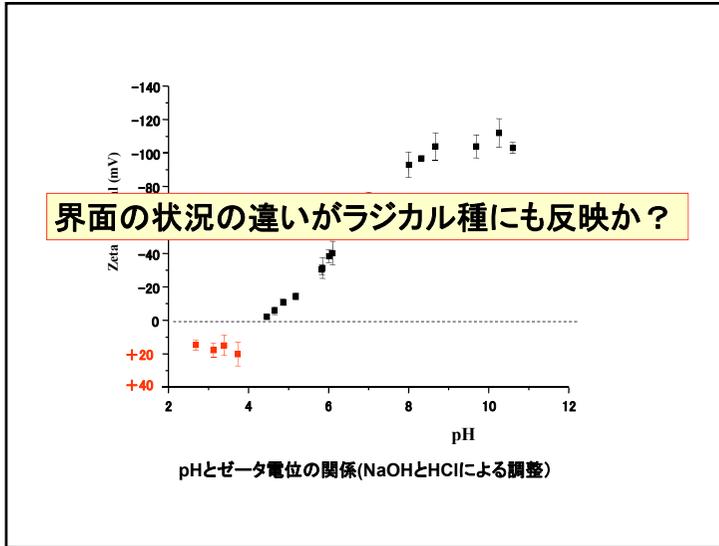
マイクロバブルを利用して極限反応場(ホットスポット)を作ることはできないか？











学生実験 (卒論)

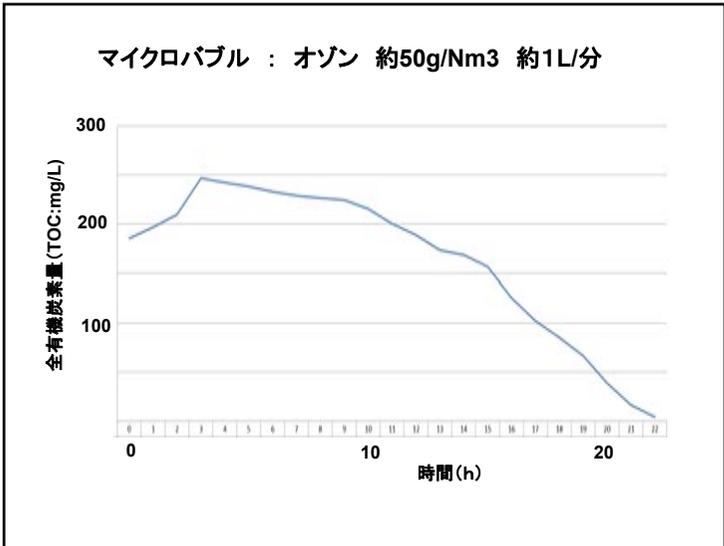
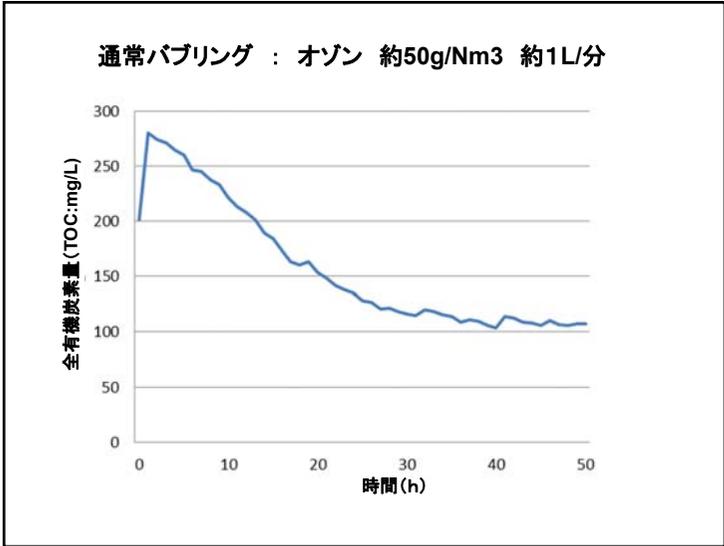
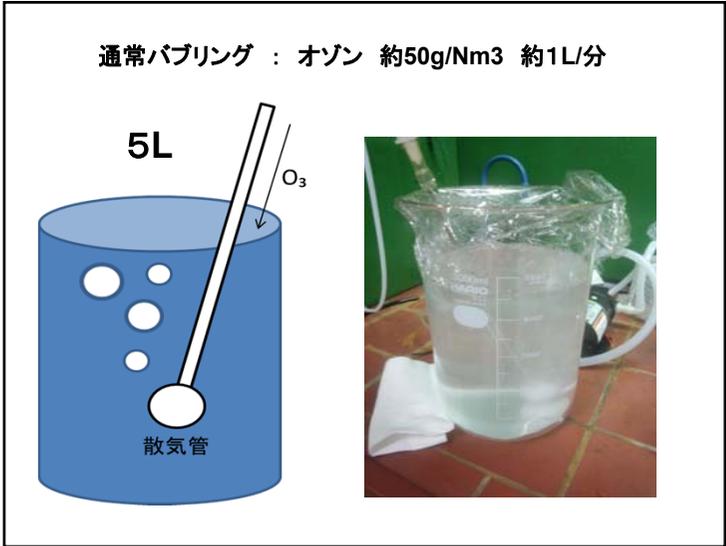
テーマ : PVAを分解すること

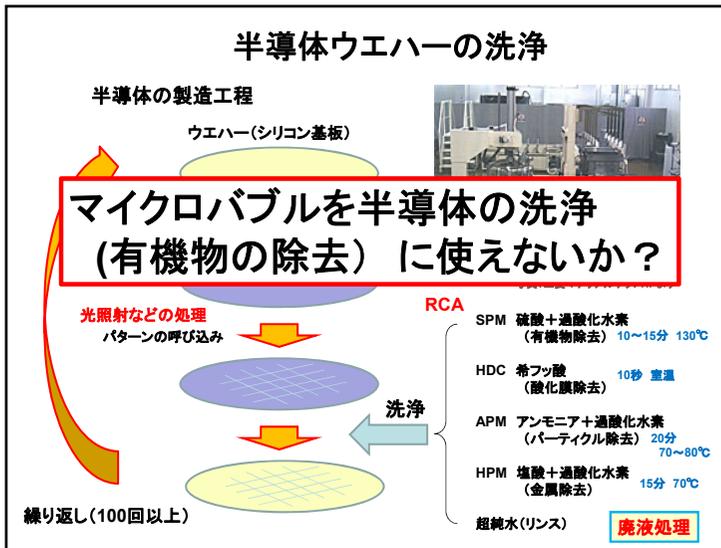
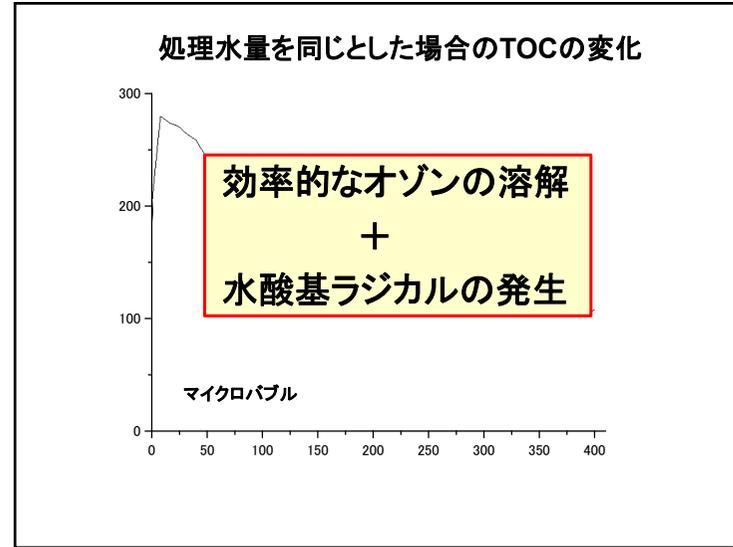
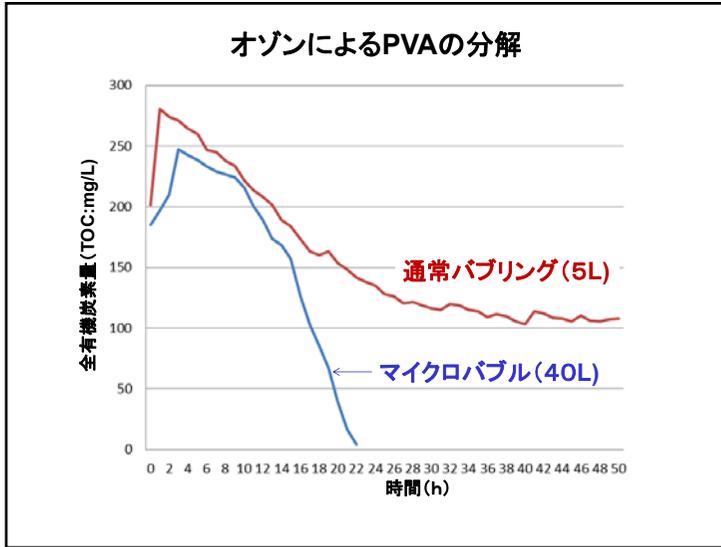
PVA (ポリビニルアルコール)

化学式
 $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-)_n$

- ・化学合成糊などに利用、繊維工場などからの排水に含まれる
- ・難生物分解性

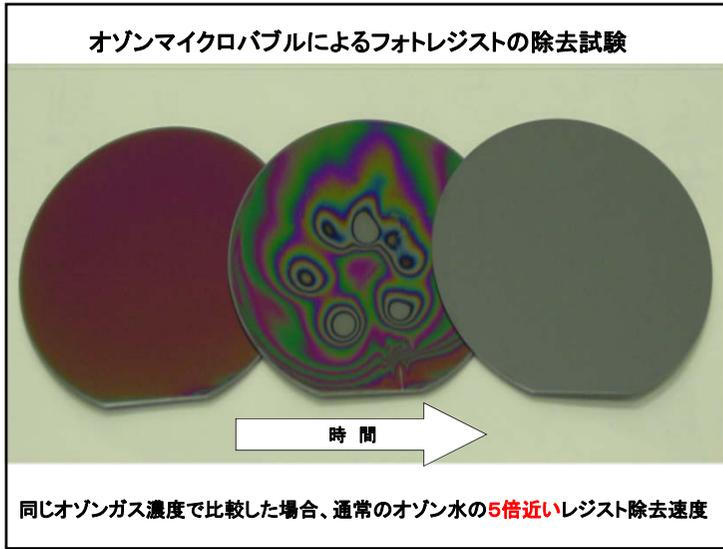
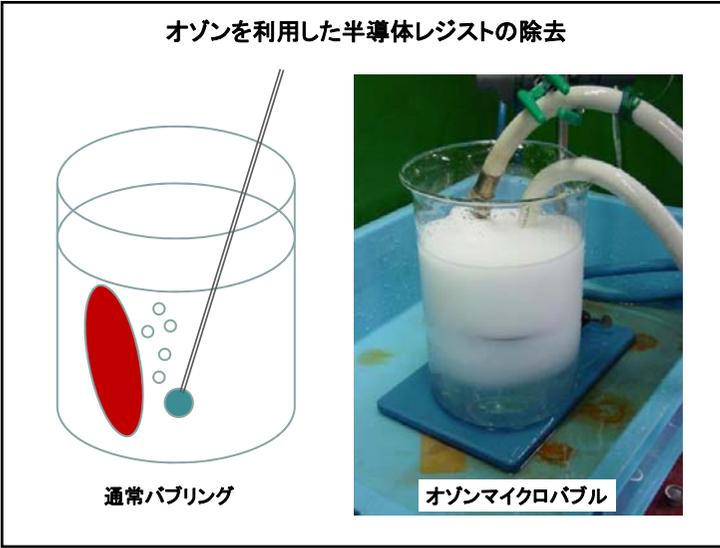
オゾンでは分解しにくい





半導体 フォトレジストの除去

マイクロバブル
↓
洗浄効果あり
↓
オゾンとの併用
↓
有機物の除去
↓
マイクロバブル処理
↓
蒸留水とオゾンをベース
↓
環境に優しい洗浄技術



メカニズムの検討

- ・オゾンによる処理 → オゾン濃度
- ・マイクロバブルの圧壊など他の作用

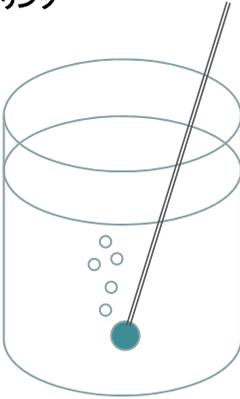
水中オゾン濃度
散気管バブリング

オゾン発生 2L/min

測定値
Gas = 36.4g/m³
Liquid=7.6mg/L
23.2°C

分配係数
CL/CG=0.29(20°C)

水中飽和濃度
36.4(Gas) × 0.29
= 10.56(Liquid)



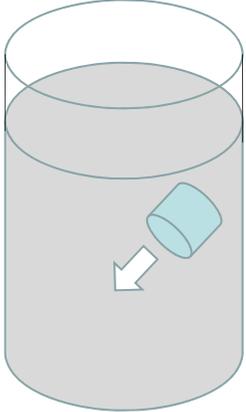
水中オゾン濃度
加圧溶解式高濃度マイクロバブル

オゾン発生 2L/min
MB吸引量 約1L/min

測定値
Gas = 37.1g/m³
Liquid=15.5mg/L
26.1°C

分配係数
CL/CG=0.29(20°C)

水中飽和濃度
36.4(Gas) × 0.29
= 10.76(Liquid)



通常オゾン処理
(マイクロバブル下方)

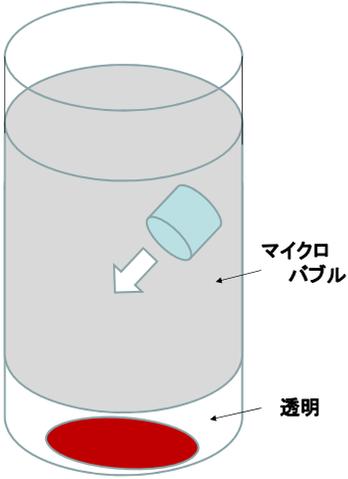
漬け込み
蒸留水 室温

蛍光X線による分析
(Si 98.878%)
(S 1.122%)

20分

Si 99.051%
S 0.949%

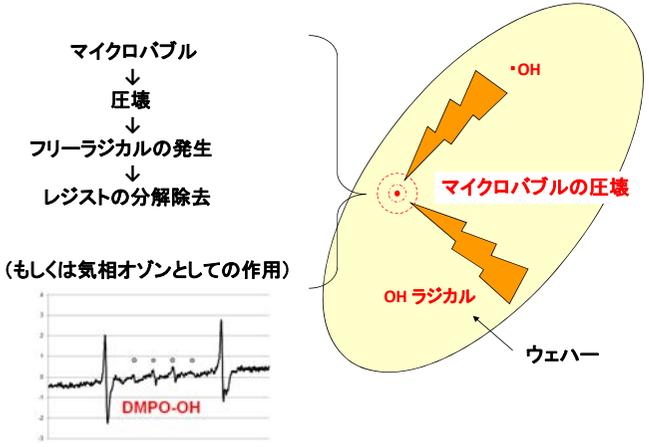
(1/6程度の除去?)



マイクロバブルによるフォトレジストの分解メカニズム

マイクロバブル
↓
圧壊
↓
フリーラジカルの発生
↓
レジストの分解除去

(もしくは気相オゾンとしての作用)



OHラジカル

ウェハー

DMPO-OH

オゾンマイクロバブルによるフォトレジストの除去試験

おいに魅力的である。
でも**お風呂**用の装置は拙い



メタルフリー(オールテフロン)の
半導体洗浄用マイクロバブル発生装置の開発

同じオゾン濃度で比較した場合、通常のオゾン水の**5倍以上**のレジスト除去速度

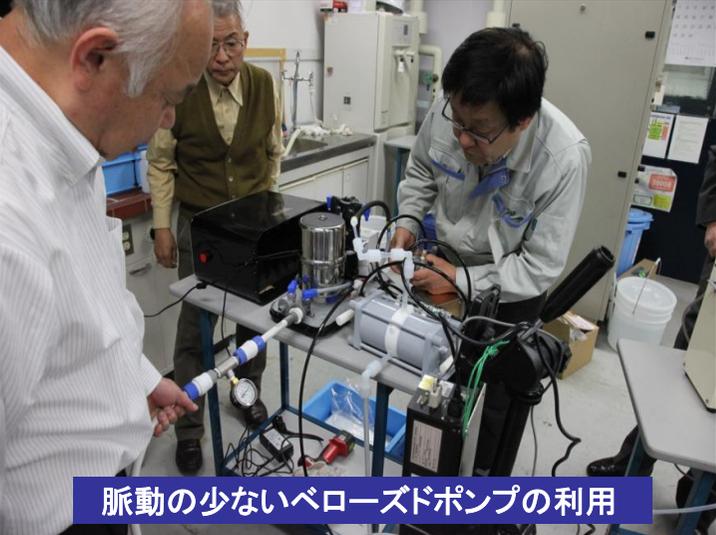
メタルフリー(オールテフロン)の
半導体洗浄用マイクロバブル発生装置



掛け流しによる洗浄試験



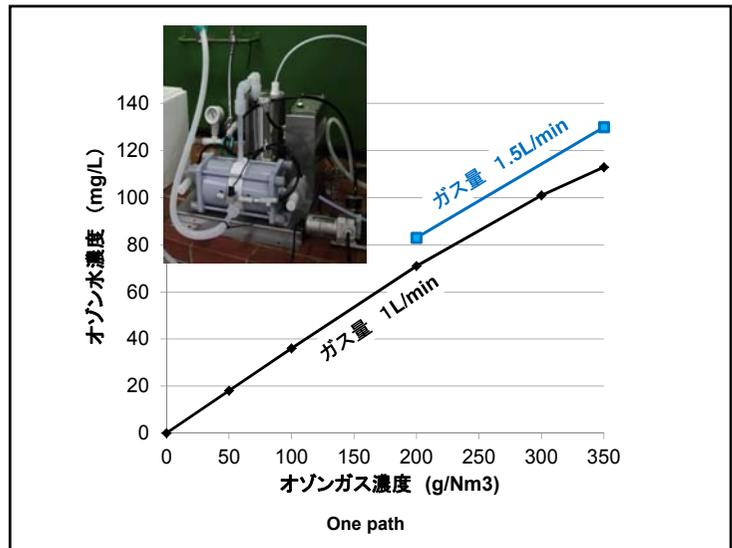
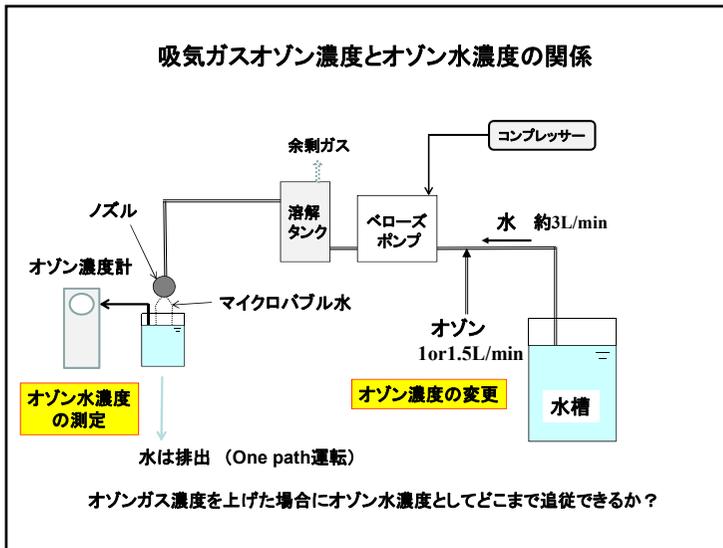
テストサンプル

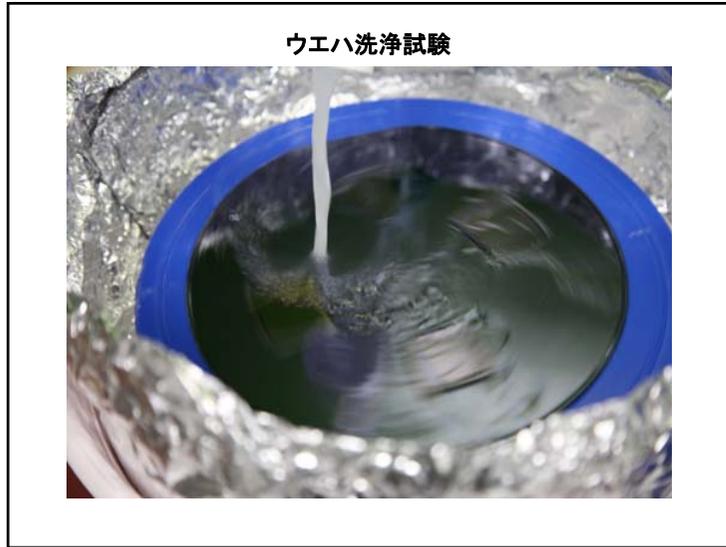
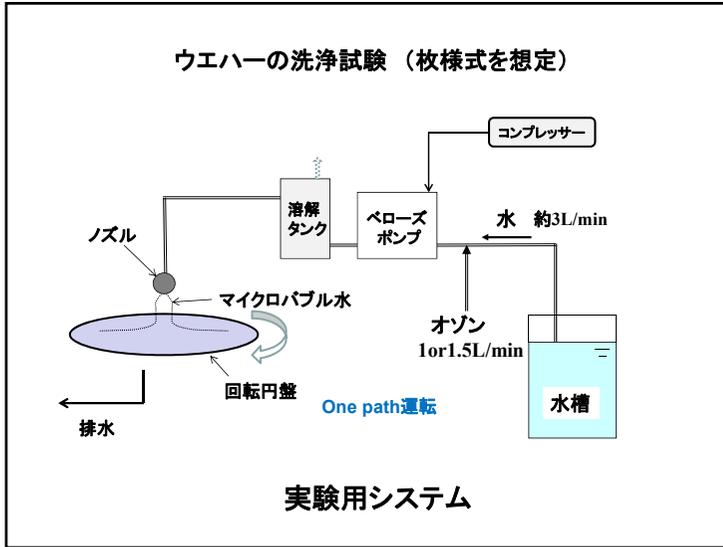


脈動の少ないペローズドポンプの利用



気体溶解タンク

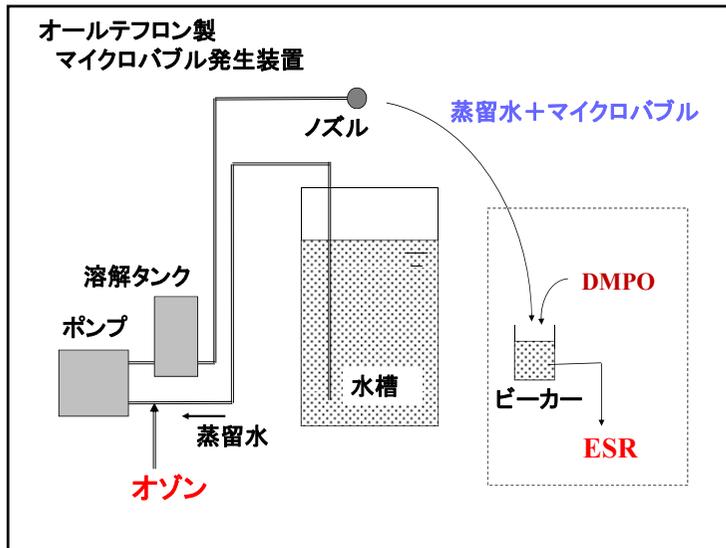




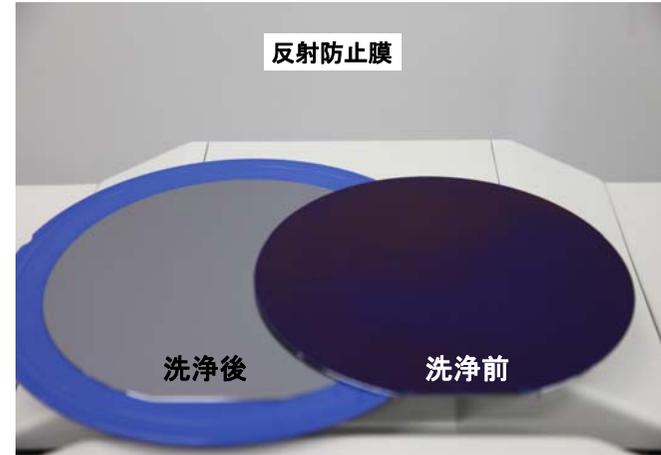
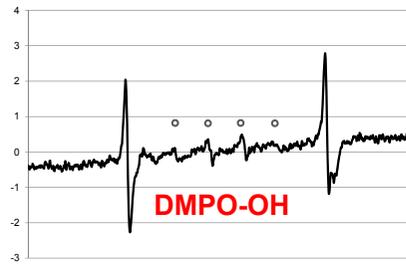
レジストの種類による除去性能の違い

ノボラック	PVP	PMMA
<chem>Cc1ccc(O)c(c1)C</chem>	<chem>Oc1ccc(cc1)C</chem>	<chem>CC(=O)OC(C)C</chem>
クレゾールノボラックポリマー g/i線レジストのベース 主鎖にC=C	ポリビニルフェノール KrFレジストのベース 側鎖にC=C	ポリメタクリル酸メチル ArFレジストのベース C=Cは無し
↓	↓	↓
湿潤オゾン ○	○	×
O ₃ MB ○	○	○

協力：金沢工業大学 堀邊研究室



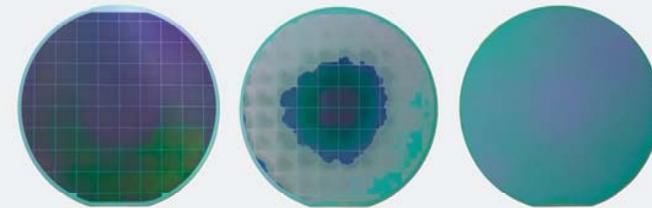
オゾンマイクロバブルから水酸基ラジカルが発生



オゾンマイクロバブルを利用した半導体洗浄装置

Phos implantation 1E15 60KeV フォトパターンあり

5×10^{14} atom/cm² 以上のhigh dose
レジストの表面層 → クラスト(非晶質な炭化領域)を形成



処理前

5分処理後

10分処理後

ライン回路パターンのフォトレジスト除去

エッチング条件: Cl₂-gas
エッチング時間: 90秒

エッチング生成物
塩素系ポリマー

Sub-Si
ライン回路パターン断面構造

Top View Cross Section

SEM(走査電子顕微鏡)

洗浄前

洗浄後

SEM(走査電子顕微鏡)

洗浄前

洗浄後

【結果】ポリSiエッチング後のレジストとエッチング生成物がウエハ全面で洗浄時間2分以内で除去できた

薬液との併用においても強力な洗浄力を発揮する

・ポリSiエッチングの処理後の写真
洗浄条件 (TMAH濃度:5%、空気マイクロバブル、洗浄時間:10分)

エッチング時間:30秒

エッチング時間:90秒

TMAH5%であればレジストは除去

試料	パターン	洗浄に必要なTMAH濃度 (%)
ポリSiエッチ(30秒)	Line	1.0
ポリSiエッチ(90秒)	Line	5.0
酸化膜エッチ(40秒)	Hole	1.0
酸化膜エッチ(2分30秒)	Hole	5.0

ポリSiエッチ&酸化膜エッチへの対応

茨城県工業技術センター

薬液+マイクロバブルによるフォトレジスト除去

高ドーズインプラへの対応

洗浄条件 (TMAH濃度:5%、空気マイクロバブル、洗浄時間:10分)

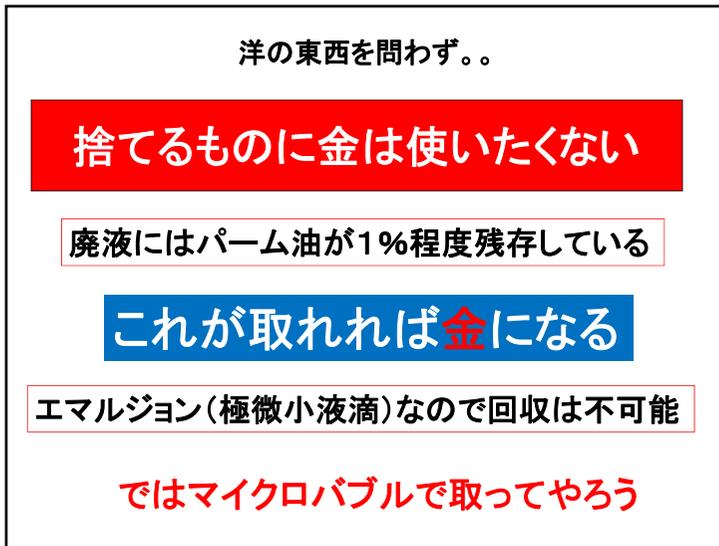
イオン打ち込み濃度 (atoms/cm ²)	洗浄前	洗浄後
1.0E+13		
1.0E+14		
1.0E+15		

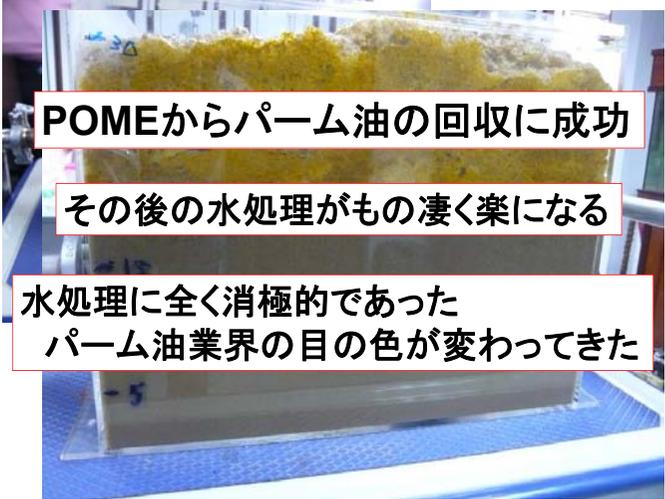
マイクロバブルを利用した半導体洗浄技術

・環境負荷の少ない洗浄技術
・従来の洗浄技術を凌駕する側面もある

半導体レジストの除去
→ 現場導入への検討が始まりつつある
周辺治具の洗浄
→ 現場での適応が可能な段階

その他の電子部品の洗浄、各種工場の配管洗浄など





POMEからパーム油の回収に成功
その後の水処理がもの凄く楽になる
水処理に全く消極的であった
パーム油業界の目の色が変わってきた



この世からポンドを無くしていく

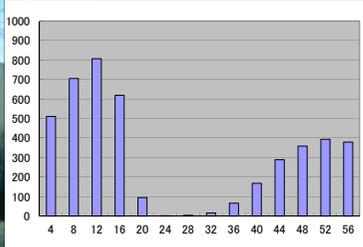
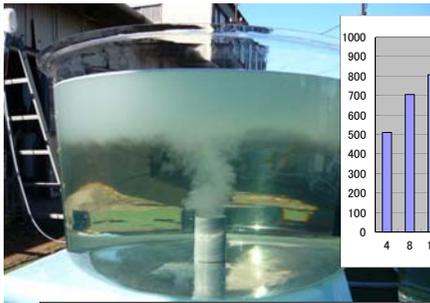
- ・熱帯の水環境が綺麗になる
- ・温暖化リスクの削減



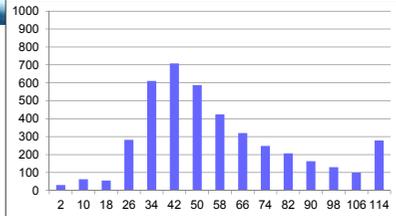
石油随伴水処理技術



二相流旋回方式(高濃度タイプ)を油分回収用に調整
清水建設、テクネット



径 (μm)	頻度
4	500
8	650
12	800
16	650
20	100
24	0
28	0
32	0
36	100
40	200
44	300
48	400
52	400
56	400



径 (μm)	頻度
2	50
10	100
18	150
26	300
34	600
42	700
50	600
58	400
66	300
74	200
82	150
90	100
98	100
106	100
114	300

気泡の粒径分布を変更

随伴水における油分の除去効果

	濁度 (FTU)	COD(mg/L)	油分(mg/L)
原水	355	200	209.7
加圧ポンプ方式	105	120	35.5
二相流(高濃度タイプ)	58	120	5.6

(微細気泡の最新技術vol2)

PAC 150mg/L 高分子凝集剤 1mg/L

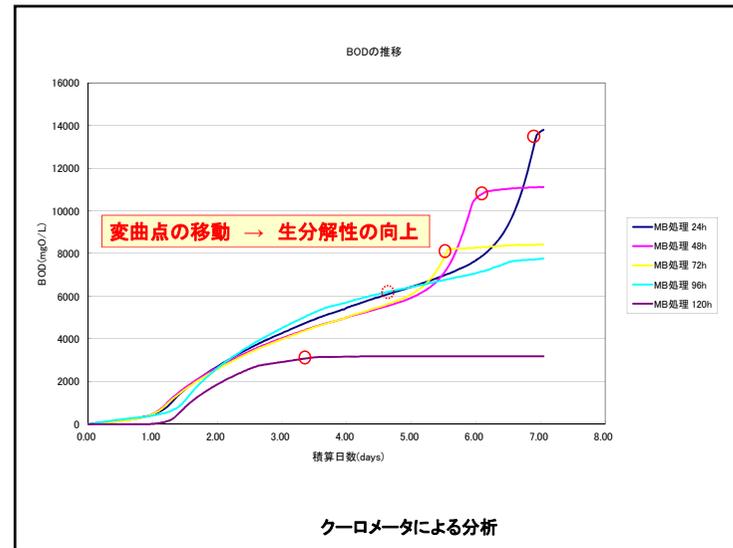


産業排水
(コンデンス水)

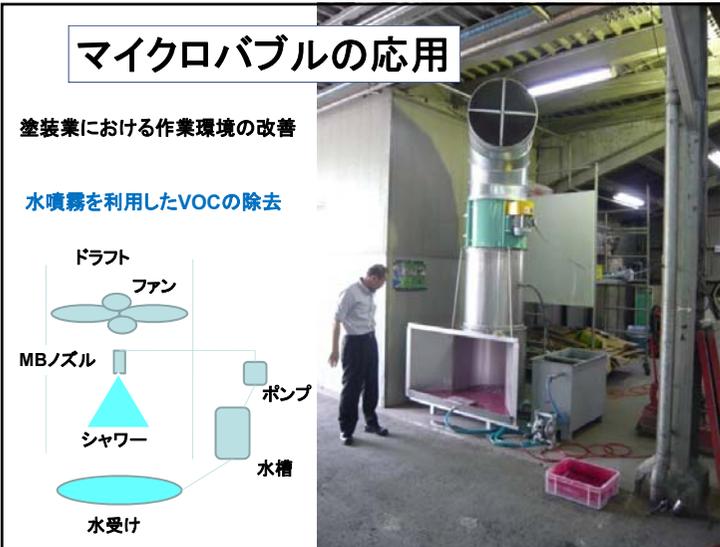
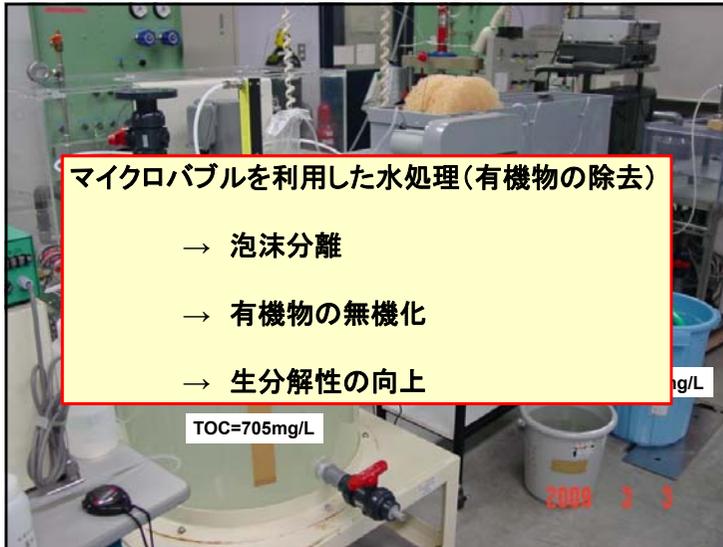
400L水槽
YJ型MB
O3 5g/h



物理化学処理の特徴：
水が浄化されるほど処理効率が低下する傾向



クーロメータによる分析





マイクロバブルを利用した臭気・VOC低減

オゾンマイクロバブル水の噴霧

(株)行流社

焼却・炭化処理時の臭気対策

産総研での実験風景

塗装、焼却、炭化など

作業環境の改善

周囲への臭気対策



臭気指数49
(臭気濃度79,000)

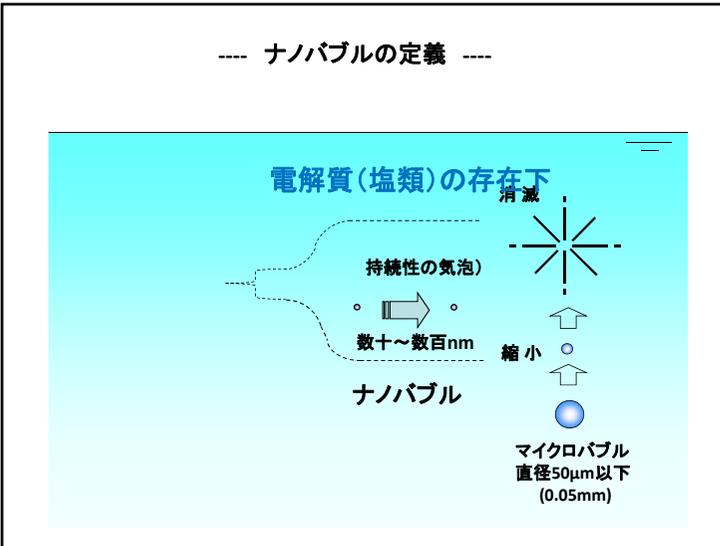
↓ 処理 ↓

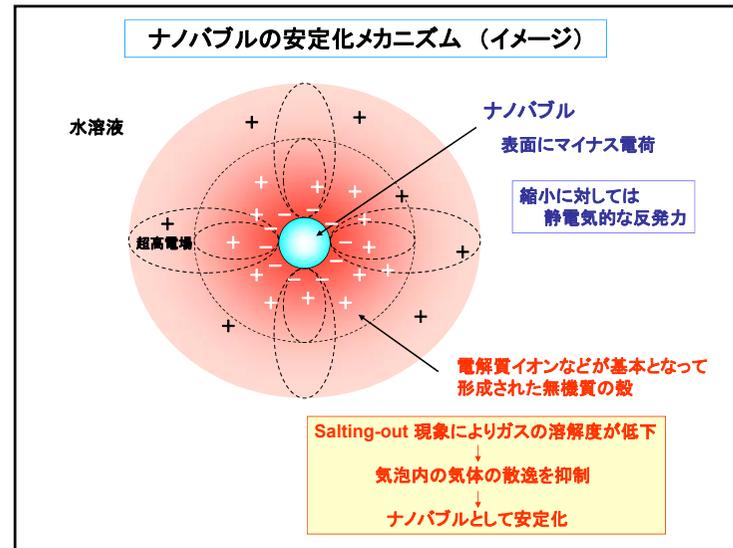
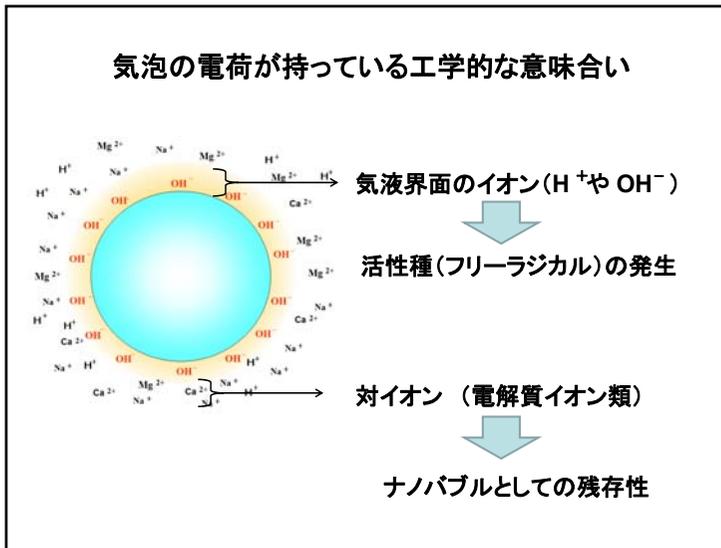
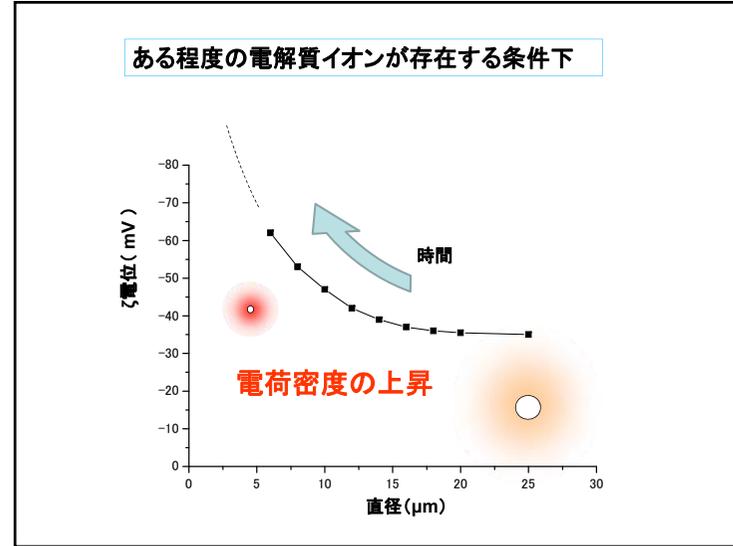
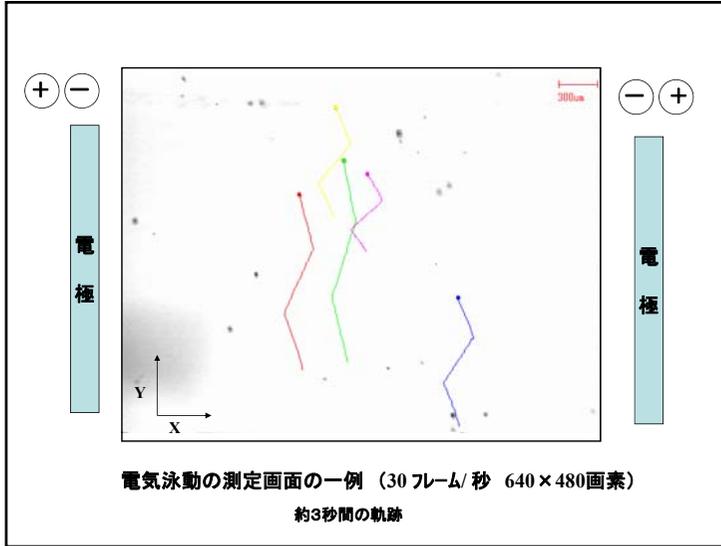
臭気指数26
(臭気濃度400)

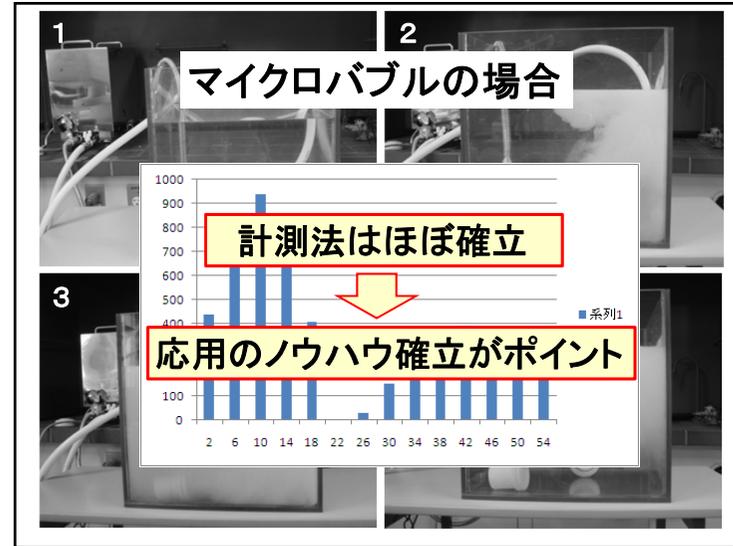
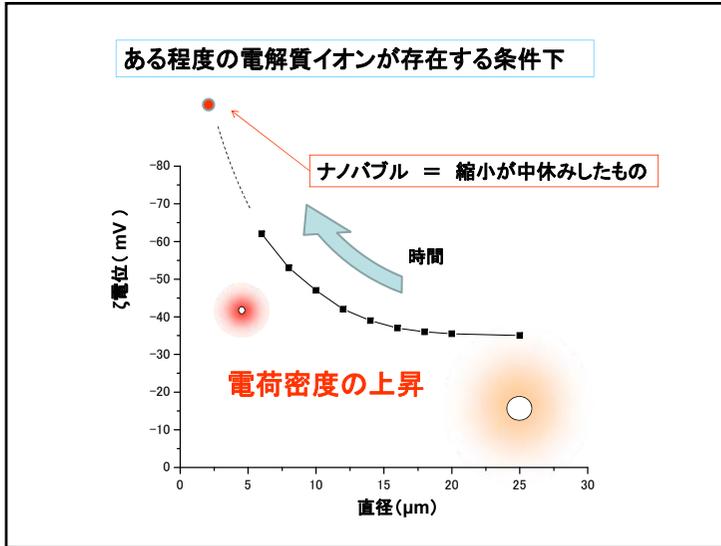
臭気濃度の削減率
(臭気物質の削減率)
99.5%

Nanobubble

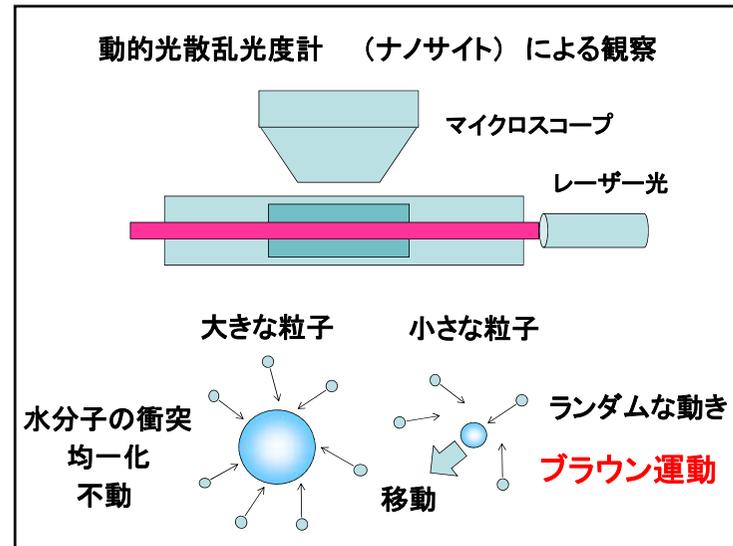
摩訶不思議なるナノの世界



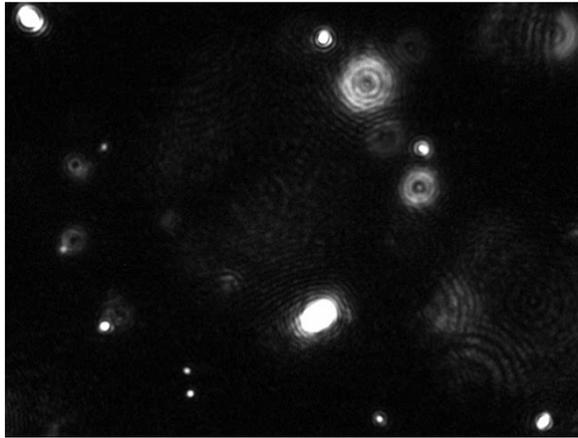




- 産総研におけるナノバブルの測定法の検討
1. 光学的な方法 レーザー散乱や動的光散乱光度計など
 2. 物性による方法 フリーラジカルによる方法など
 3. 直接観察 AFM(原子間力顕微鏡)など

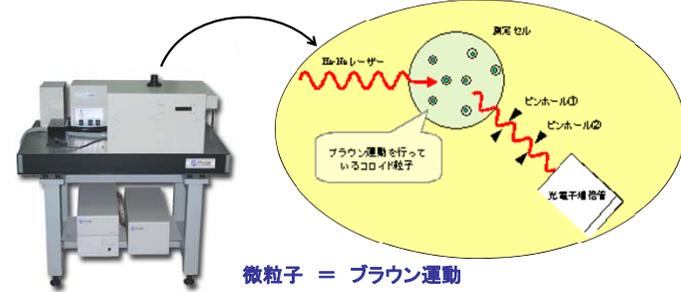


ナノバブルのブラウン運動



動的光散乱光度計による計測

水中に存在する微粒子を測定の対象とする



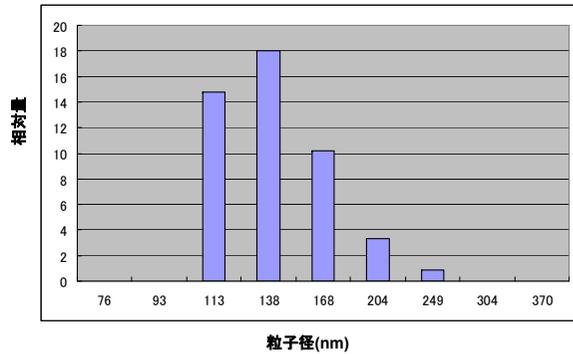
微粒子 = ブラウン運動

小さな粒子ほど早く動く

レーザー光 → ゆらぎとして観測される

ゆらぎの程度から粒径を予測する

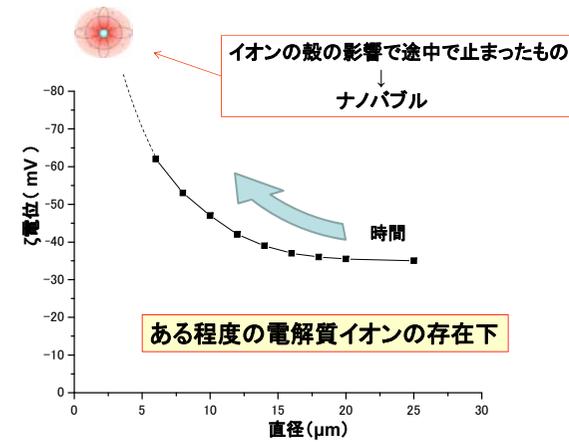
動的光散乱光度計により解析



前処理 100nm メンブレンフィルター

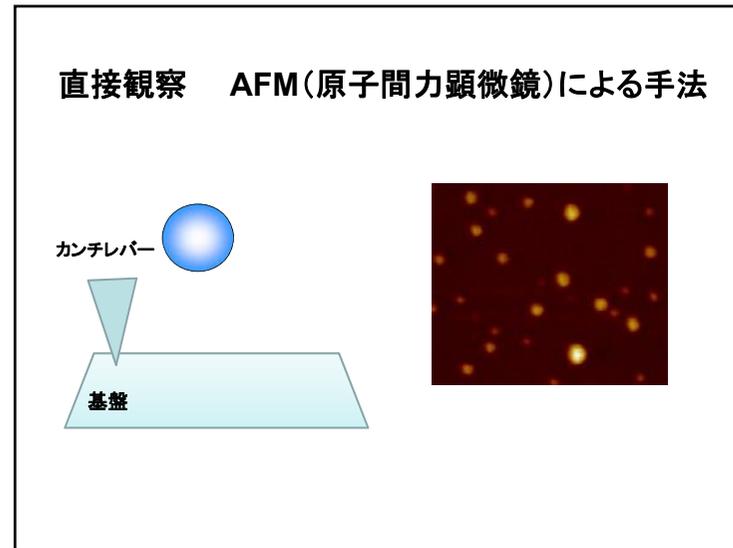
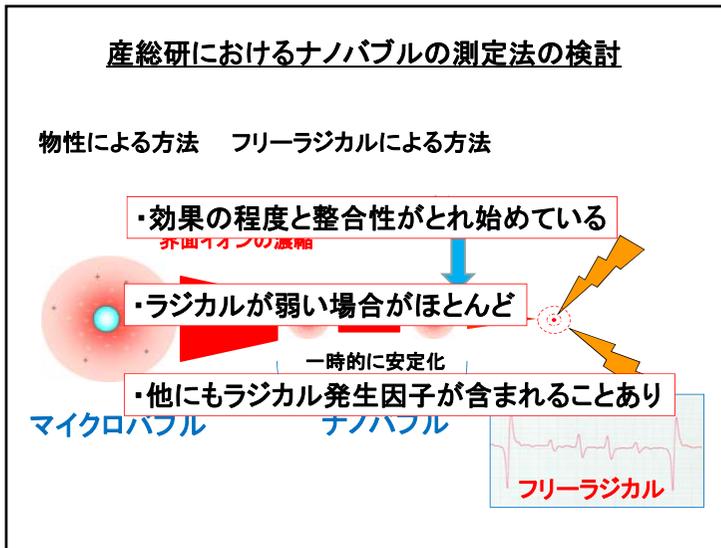
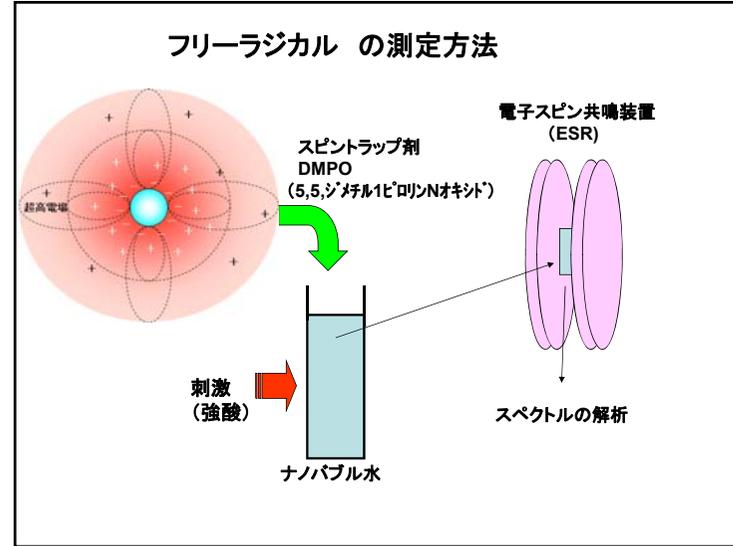
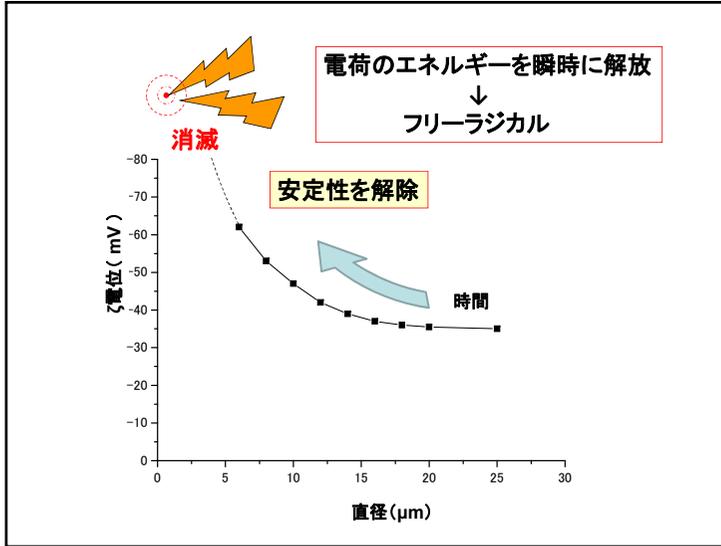
参考データ(実際は100nm以下?)

ナノバブルの物性を利用した測定方法(フリーラジカルの計測)



イオンの殻の影響で途中で止まったもの
↓
ナノバブル

ある程度の電解質イオンの存在下

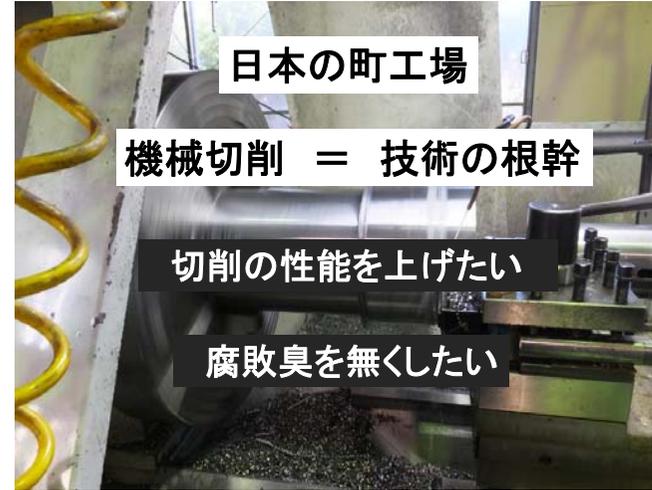


小さな泡(マイクロナノバブル)で何が出来る？

応用例

作業現場の改善

切削加工の改善 と 臭気対策



日本の町工場

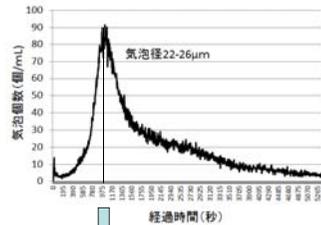
機械切削 = 技術の根幹

切削の性能を上げたい

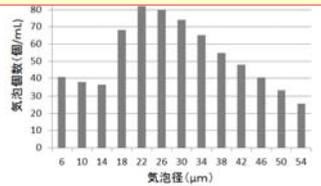
腐敗臭を無くしたい



ナノバブルを発生している可能性が極めて高い



電子スピン共鳴法による処理液の解析

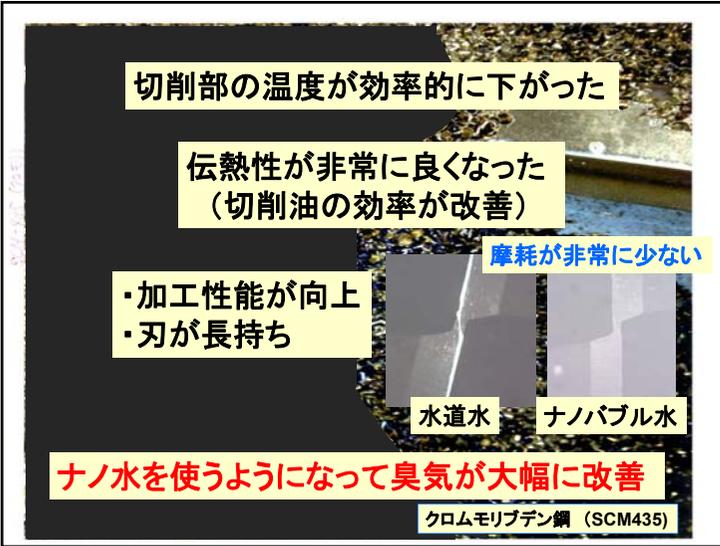
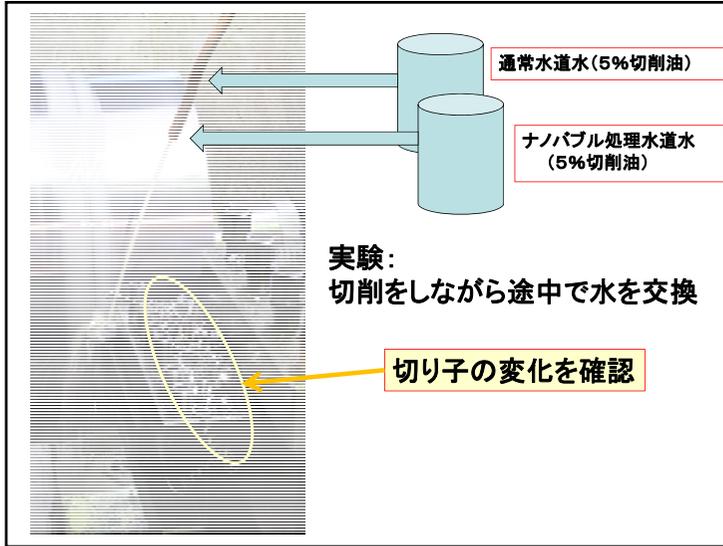


切削油:水 = 1:20

水道水

↓
ナノバブル処理した水道水

驚くべき効果を発現



小さな泡(ナノバブル)で何が出来る？

応用例

農業への応用

植物工場

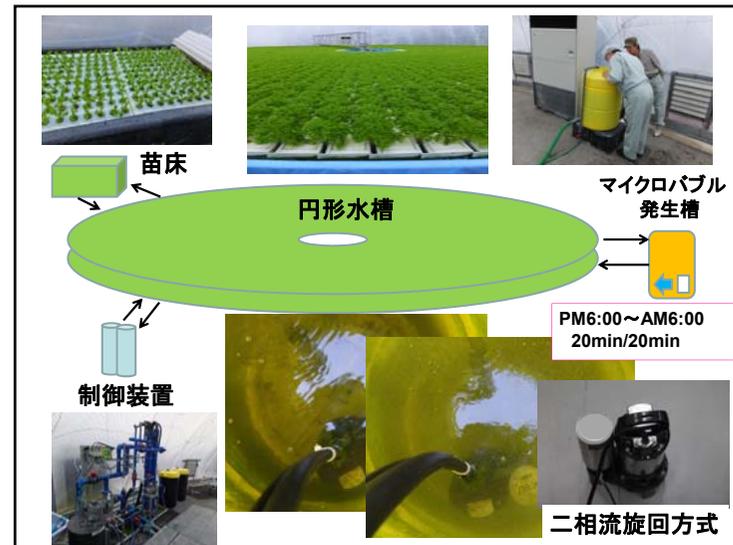


植物工場の外観



- ・早く大きく出来ないか？
- ・美味しいレタスが出来ないか？

全6棟のうち1棟で試験的にマイクロナノバブルをテスト



9/16 9/25 10/01 10/21
↑
ナノバブル開始

コントロール

9月16日種付け

9月25日種付け

コントロール ナノバブルあり

栽培業者のコメント

- ・育苗用のポットが綺麗になった
- ・初期のもの根の張りが非常に良い
- ・育苗用のスポンジがもの凄く重くなった

水+マイクロバブル
DMPO

ビーカー

電子スピン共鳴装置
ESR

現場に発生装置がおけない → どうしよう。。

50倍に希釈したものを利用

ミネラル成分

マイクロバブル処理

役に立つのか?

イチゴ農家(長野県)が試験に協力



導入時：
株の発達が悪く、クリスマスに間に合いそうにない

50倍希釈 2~3回程度/月

2010/9/25(夏場に高温)

株が見違える状況になり、クリスマスにも間に合った

その後、継続して利用

2010/10/28



4日 1tタンク 20L x2パック/月

株疲れしたときに供給 月に1回程度 2パック

- ・翌日には効果がハッキリと確認できた。
- ・取れ高が3割以上upした。良いときで550万円 → 昨年は750万円
- ・通常は連休くらいまでの収穫であったのが、6月になっても商品を出せた

翌年 8t/10アールを達成 (例年5-5.5t :全国平均4t程度)

小松菜栽培での応用例 (土耕栽培)



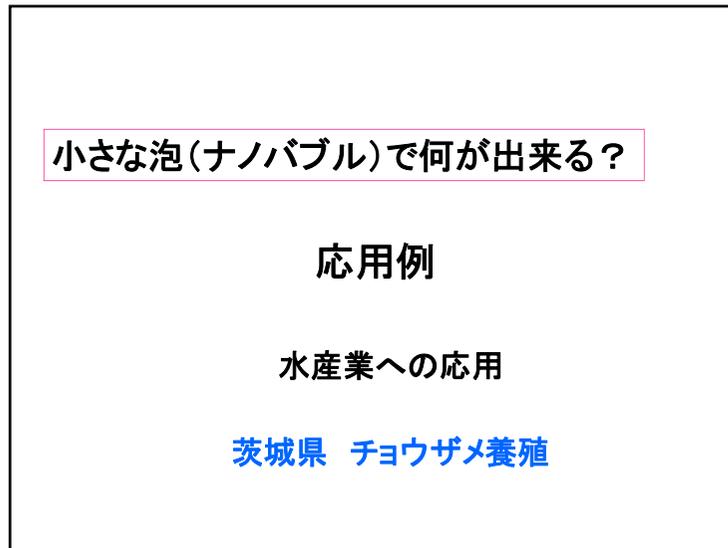
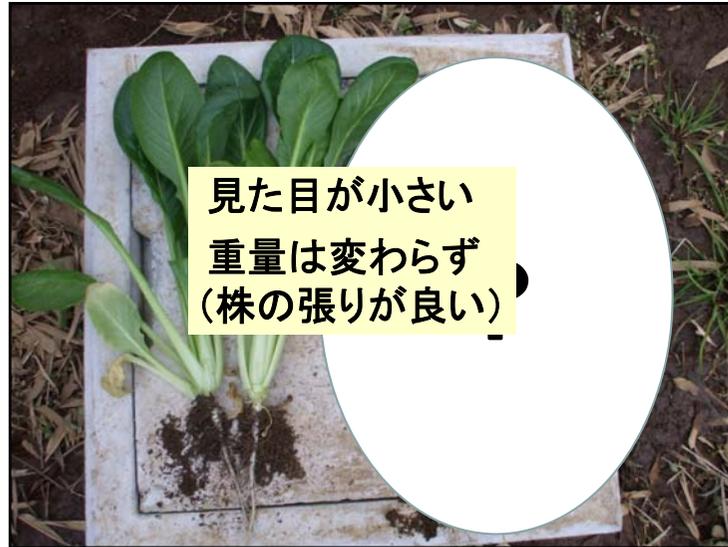
Lファーム
(千葉県)
小松菜の栽培

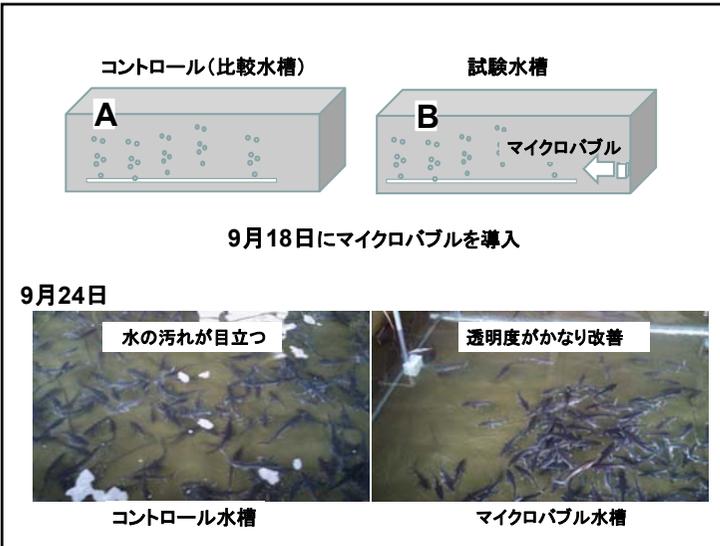
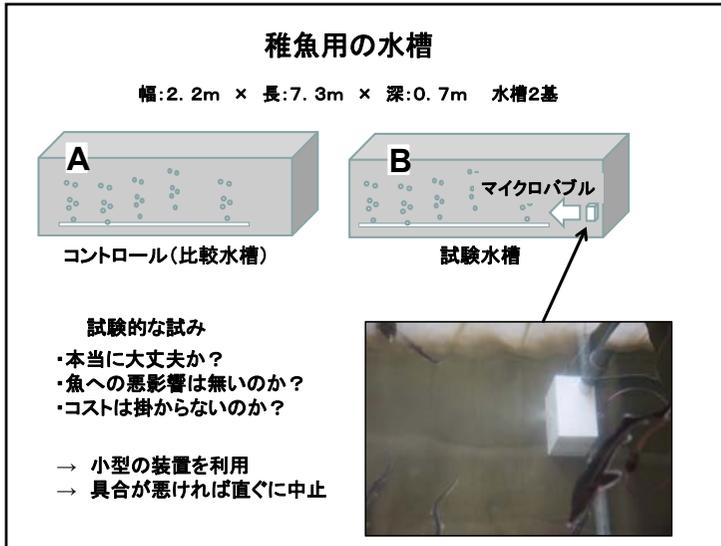
早く大きくしたい

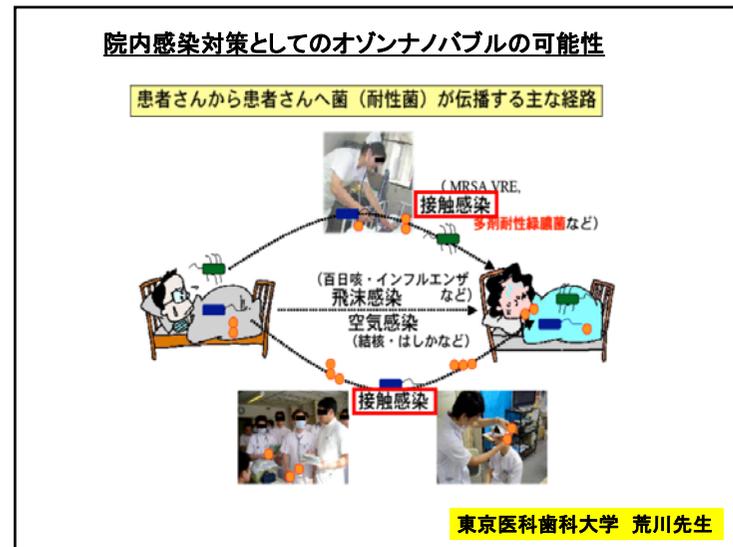
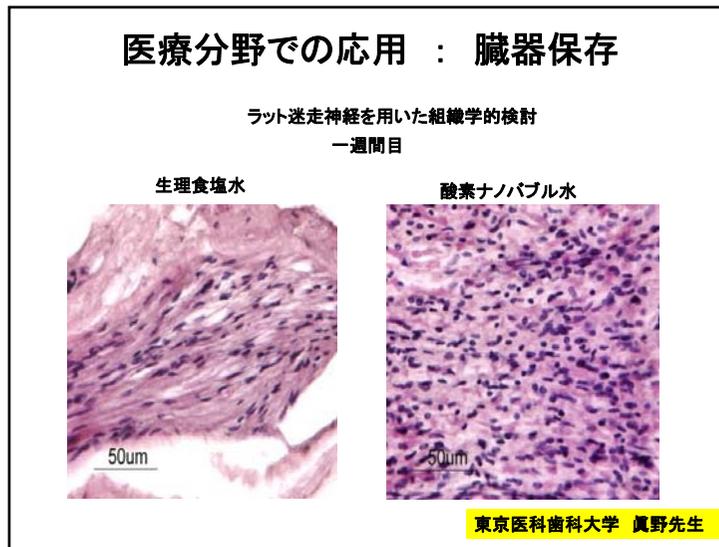
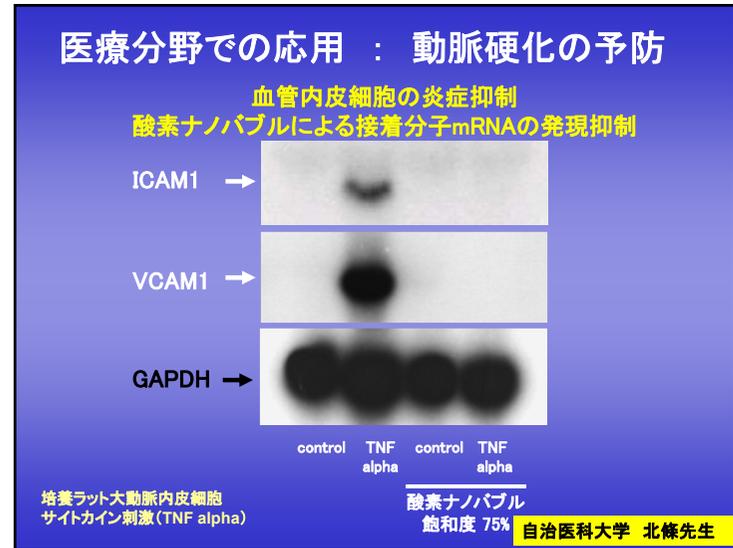
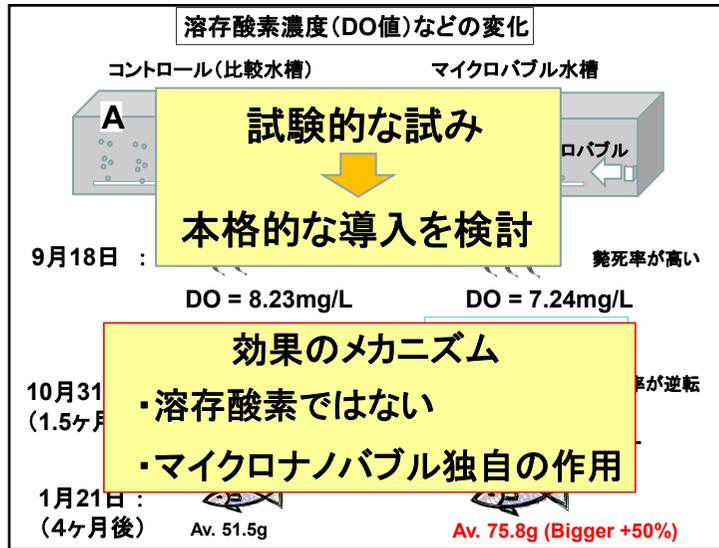
どの様にして、手間を掛けずにナノバブル水を与えるか？



水やり用のパイプ







多剤耐性菌を常在菌化しない

常在菌	非常常在菌 (要監視、要対策)
腸球菌	バンコマイシン耐性腸球菌(VRE) <small>vanA, vanB, vanDなどの遺伝子の獲得</small>
黄色ブドウ球菌	メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA) <small>mecA遺伝子の保持</small>

腸球菌や黄色ブドウ球菌は、健康な人の腸内や皮膚などから普通に検出される「常在菌」です。しかし、VREやMRSAは、それぞれ、腸球菌や黄色ブドウ球菌の仲間の細菌ですが、特殊な耐性遺伝子を持っており、健康な人から検出されるのは稀な菌です。しかし、近年、健康な人でも、MRSAを保有している人が時々見られるようになり、特に、**病院内では、MRSAが半ば「常在菌化」している医療施設もあり、深刻な問題**となっています。

常在菌	非常常在菌 (要監視、要対策)
緑膿菌	多剤耐性緑膿菌(MDRP) <small>aac, Mdrpなどの遺伝子の獲得と gyrA, parC などの変異</small>

MRSAやVREが「常在菌」では無いのと同様に「多剤耐性緑膿菌」(MDRP)も、「常在菌」ではありません。そこで、感染症に対する防御能力の低下した患者が多く収容される**病院内で、多剤耐性緑膿菌が、MRSAのように半ば「常在菌化」しないよう、入念な院内サーベイランスによる早期検出と実効ある感染拡大の防止対策の実施が強く求められています。**

薬剤耐性菌に対する手段

エチルアルコール・クロルヘキシジン (ヒビテン) ・塩化ベンザルコニウム (オスパン) による手指消毒



- ・アレルギー・皮膚炎の発生
- ・粘膜には用いられない (エタノール, ヒビテン)

**オゾンナノバブル : 人体に対しての刺激がほぼ皆無
細胞毒性がほぼ皆無**

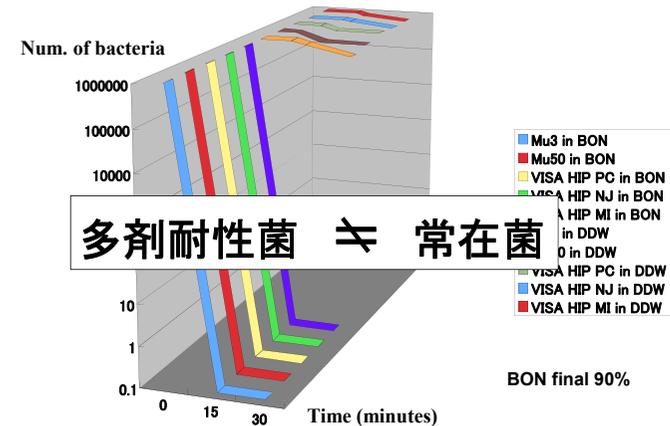
オゾンナノバブル(O₃NB) 殺菌効果の判定

1. 細菌のコロニーを生理的食塩水に懸濁
2. 懸濁度を OD₅₇₈ = 0.3に調製
3. 2の懸濁液を 1/100, 1/10⁴, and 1/10⁵に希釈
4. 50μl の細菌懸濁液を培地に播種(コントロール)
5. 2の懸濁液を 1/20に希釈

6-1. 5の懸濁液 0.1mlを0.9mlのO₃NBに加える
(最終 O₃NB 濃度: 90%)
(5x10⁹/ml: S. aureus: based on the standard of CLSI)

6-2. 5の懸濁液 0.1mlを0.9mlの蒸留水または培地(HIB)で希釈したO₃NBに加える
(最終 O₃NB 濃度: 40, 60, 80%)

7. 1, 5, 15, 30 分間インキュベート
8. 100μl を培地に播種
9. 37°C 一晚培養
10. プレート上のコロニー数を計測



試験を実施した全ての耐性菌がO₃NBに対して強い感受性を示した

新たなる消化管洗浄法

従来の開腹手術：患者への負担が大変に大きい



近年、内視鏡を利用した手術が可能



大腸などの消化管においては洗浄、殺菌が極めて重要



患者に負担の掛からない、優れた洗浄剤の開発

九州大学 大平先生

従来の抗菌剤（使用上の問題点）

・ 70%エタノール



・ 粘膜に使用不可

・ 経口的抗生物質投与



・ 耐性菌の発生

・ 塩化ベンザルコニウム



・ 効力の限界

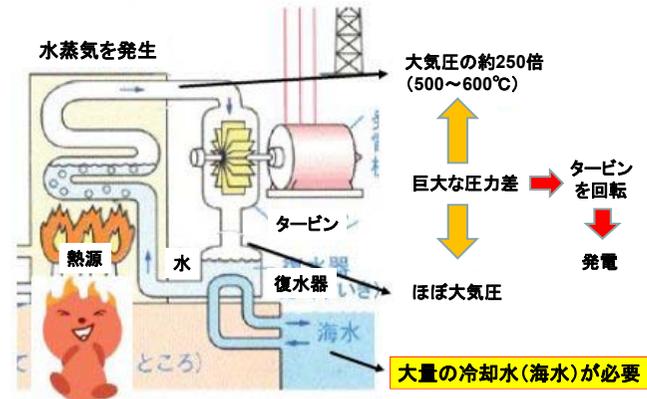


オゾンナノバブルをベースとした消化管洗浄

発電所における迷惑生物対策 CO2マイクロナノバブルを利用した取り組み



火力・原子力発電所の仕組み



導水管経路内に貝が付着



貝の付着防止

↓

CO₂マイクロ・ナノバブルを利用

瀬戸内海



ムラサキガイ



アカフジツボ

二酸化炭素による麻痺効果の特徴

通常バブリング pHが6以下になって初めて麻痺効果が現れる

電子スピンの計測値と
生物の反応との間に綺麗な相関が認められた

電子スピン共鳴法

ナノバブルとして残りやすい条件で
供給したときのみその傾向が認められる

↓

CO₂ナノバブルの半減期は
5分程度

↓

10分程度経過すると麻痺から回復

DMPO-OHのスペクトル

現場海域試験

CO₂マイクロナノバブル

非常に低濃度のCO₂

↓

貝の付着を防止



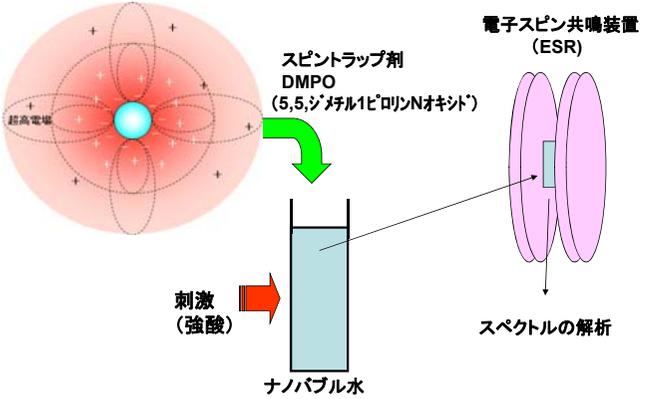
海水の利用設備：世界中で問題

↓

解決への足がかり



「希釈」による海水中CO₂ナノバブルの高濃度化



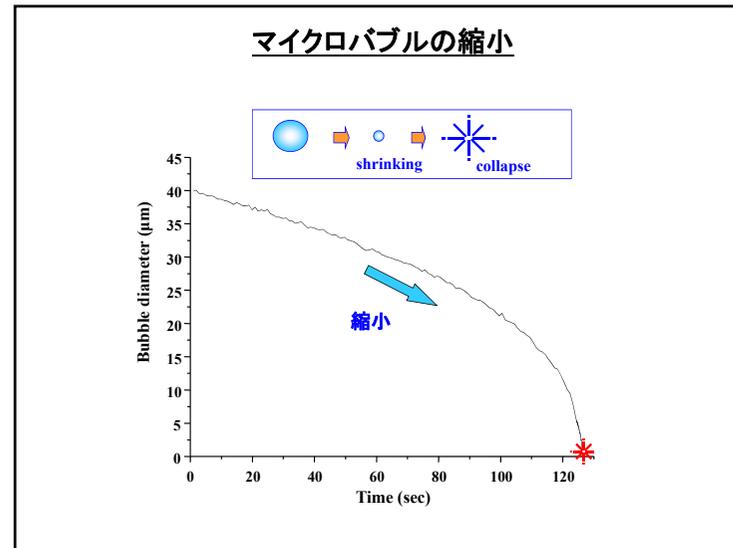
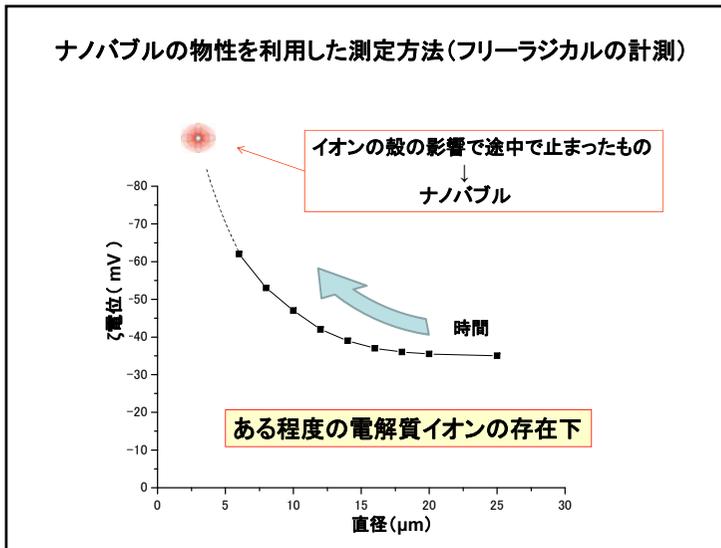
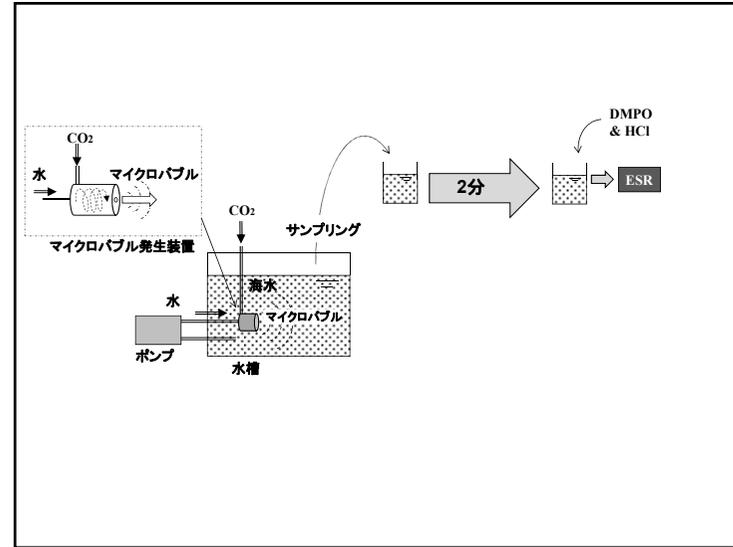
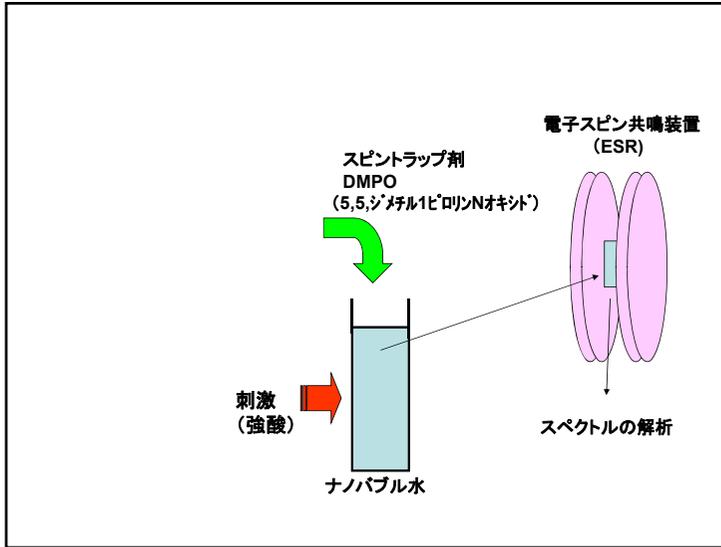
スピントラップ剤
DMPO
(5,5,ジメチル1ピロリンNオキシド)

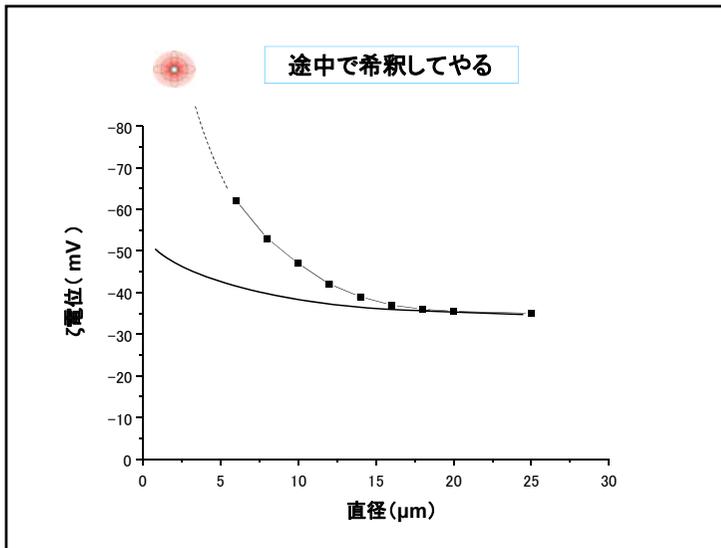
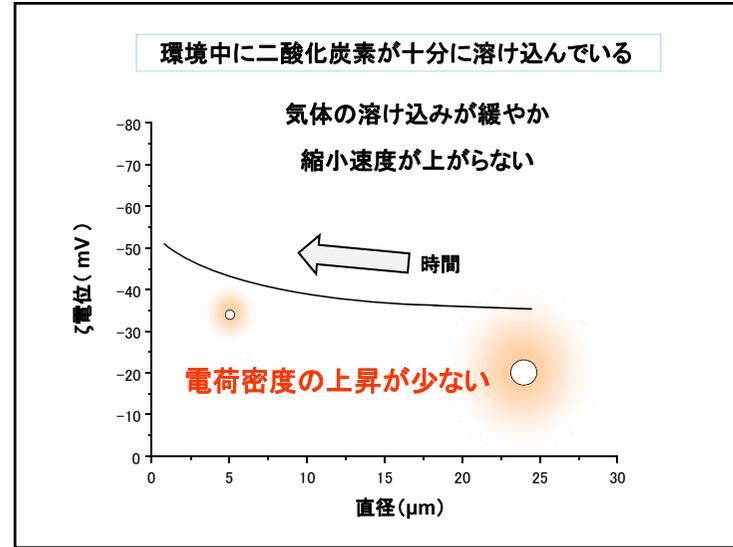
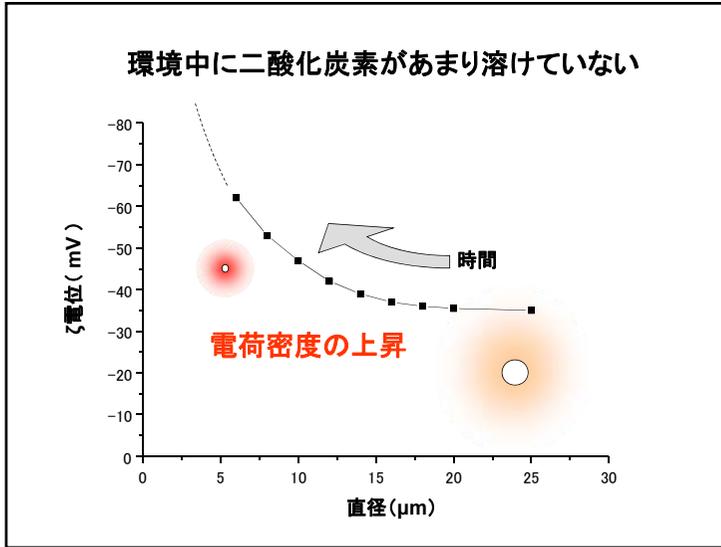
電子スピン共鳴装置
(ESR)

刺激
(強酸)

ナノバブル水

スペクトルの解析





オゾンナノバブル

- オゾン水の種類であり、持続性がある
- メカニズムにおいて非常に謎が多い対象
- 天然水をベースとしていくつかのタイプが存在
- 過マンガン酸イオンが関与しているものがある

(特徴) ・非常に広範囲で強力な殺菌スペクトルを有している
・人体に対しての細胞毒性が極めて低い

天然水がベースのためメカニズムの検討が不可能

応用展開の足かせ

蒸留水ベースのナノバブルを研究することで、
学術的な検討の促進につなげていきたい

