



<第4回>

ナノバブル水中のナノバブルの解析

株式会社 P.D.C.A 永田 正己, 好浦 和彦, シグマテクノロジー株式会社 橘 良昭, 本間 恭子
 大阪大学ナノテクノロジー設備共用拠点 微細構造解析 PF 保田 英洋, 青山 一弘, 栞原 隆亮
 ナノテクノロジープラットフォームセンター 産学官連携推進マネージャー 関西・四国担当 科学技術振興機
 構 (JST) 吉川 昭男



(左から) (株) P.D.C.A 永田 正己, 好浦 和彦, シグマテクノロジー (有) 橘 良昭, 本間 恭子



(左から) 大阪大学 保田 英洋, 青山 一弘, 栞原 隆亮, JST 吉川 昭男



1. はじめに

ナノテクノロジープラットフォーム事業（以下、NPJ とする）は、本年度（平成 27 年度）で 4 年目となり平成 26 年度には 3000 件に迫る利用件数となっている。大学・高専等の若手研究者や女性研究者をはじめ、公設試などの公的機関やさまざまな規模の企業で利用されている。JST の産学官連携推進マネージャーは、JST の公募事業説明会や公的機関等のイベントの中で毎年 NPJ の紹介・説明をし、NPJ の PR と利用促進に努めている。また、各地の実施機関でも随時見学会や技術セミナーを開催し NPJ の普及と利用の拡大に努めている。これらの活動を通じて様々な分野から多種多様な方々に NPJ を利用して頂くことにより、既存の、例えばナノテクノロジー・材料分野などの領域を越えた新しい技術の創出や産業界の課題解決につながる成果が得られることを主要な目的の 1 つとしている。

株式会社 P.D.C.A の永田氏との出会いも実施機関の技術セミナーでのことである。平成 25 年 12 月 9 日に大阪府東大阪市にある中小機構近畿のインキュベーション施設であるクリエイション・コア東大阪の MOBIO - Café を利用した地域セミナーがあった。この地域セミナー（セミナーは参加費が無料）で、NPJ の微細構造解析 PF として参画している大阪大学の超高压電子顕微鏡センターの保田センター長から「阪大が進める最先端の解析技術」というテーマで講演があった。同時に JST の産学官連携推進マネージャーから NPJ の紹介をさせて頂いた。



2. ナノバブルとその発生装置

今回ご紹介するナノバブルは、図 1 に示すファインバブルと呼ばれるバブルの 1 種である。図 1 に示すようにファインバブルよりも内径の大きいミリバブルは、例えば水中の細かい泡であり、水中を浮上して破裂する。ファ

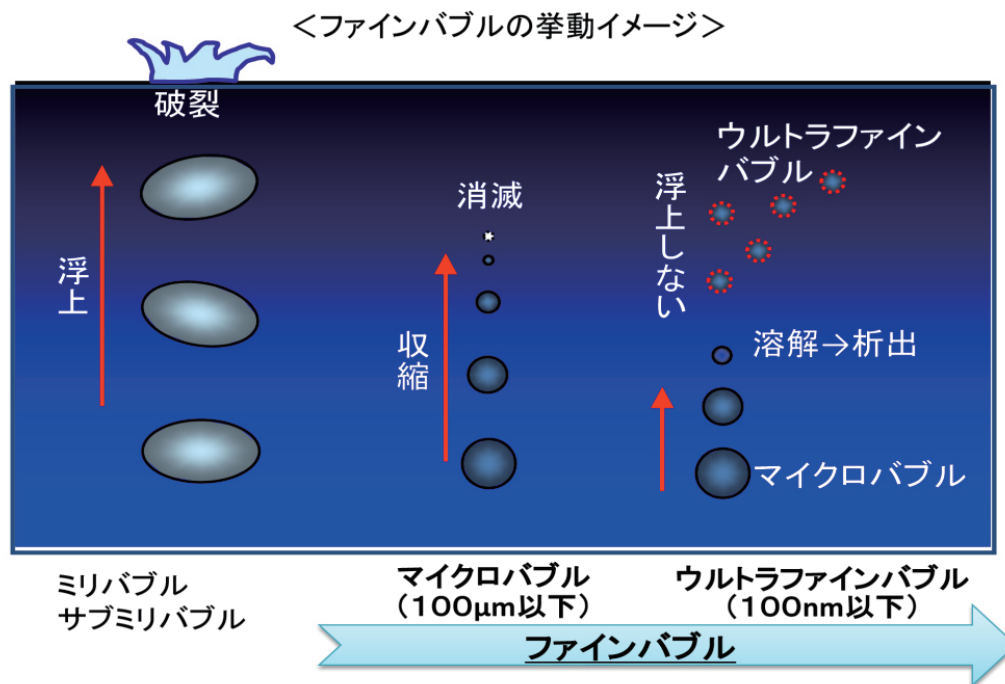
インバブルの内、ミリバブルより小さい内径 100 μ m 以下のマイクロバブルは、図 1 に示すように水中を浮上しながら水中に溶解し、収縮して消滅してしまう。一方、内径 100nm 以下のウルトラファインバブルは、浮上せず水中に安定に存在する。

ファインバブルは、酸化力維持作用、生理活性作用、

界面活性作用、衝撃圧力作用等が知られている。これらの作用の内、生理活性作用を利用すると作物の生育促進が期待され、農業分野に適用できる。また、界面活性作用を利用すると、例えば半導体ウエハ表面に付着した微細粒子の洗浄が期待でき、工業分野に適用できる。

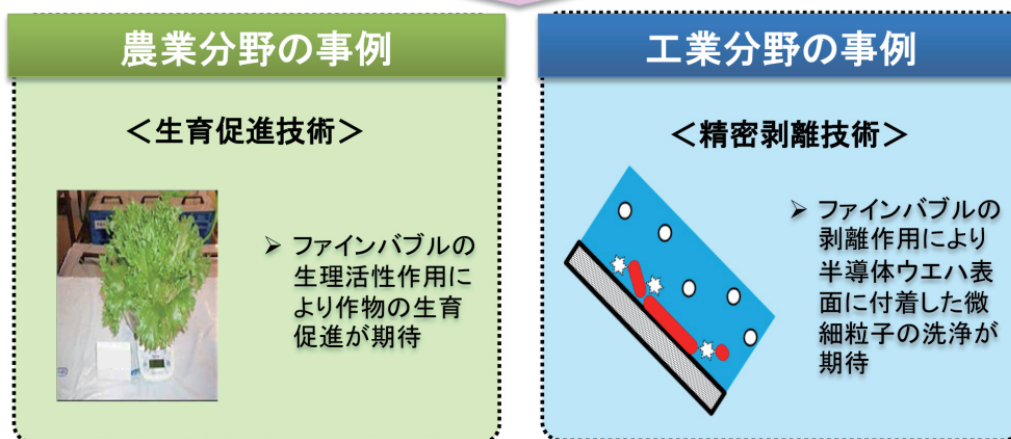
このようなウルトラファインバブルを発生する装置の

ファインバブルについて



ファインバブルが有する以下の作用により、

酸化力維持作用、生理活性作用、界面活性作用、衝撃圧力作用...



経産省ファインバブル技術国際会議資料から [1]
図 1 ナノバブルとその利用について

一例が、図 2 (a) に示すシグマテクノロジー有限会社の「マイクロナノバブル発生装置 ΣPM-5」である [2]。この装置によるマイクロナノバブル（以下、ナノバブルとする）の生成方法は、溶存気体を含む気液混合溶液を 2 以上互いに衝突させて起こる水撃力を利用して効率的にナノバブルを生成する方法である。また、この装置に用いられているバブル生成ノズルや接液部も新たに開発したものであり部品の構造はもちろん、素材も全てフッ素樹脂を採用するなどの工夫をしている。これによりナノバブル発生装置は、水以外の余分な成分を含まない純水のみでナノバブルを大量に発生することができる。なお、これらの内容で特許を取得されている [3]。

図 2 (b) には、作製したナノバブル水にレーザー光（波長 532nm, 緑色）を照射した実験例を示す。ナノバブルが存在しない通常の水道水に同様にレーザー光を照射すると水中の光線の軌跡は見えず、容器と水の界面で散乱されるポイントのみが見える。ところが、ナノバブル水の場合には内径が 100nm 以下のナノバブルが水中に多数存在しレーザー光の一部がナノバブルによりわずかに散乱されるため、図 2 (b) に示すように水中の光線の軌跡が見える。なお、図 2 (b) のナノバブル水は 7 ヶ月間常温で保存したものであり、ナノバブルが水中に安定に存在していることが判る。

株式会社 P.D.C.A は、商品の企画、立案、システム構築を行い、販路先と業務提携を行い、市場の確保や市場とのマッチングを行うファブレス企業である [4]。ナノバブルに関するビジネスでは、上記の企画やマーケティング、販売などの役割を担い、発生装置の開発、製造についてはシグマテクノロジー有限会社が担当している。このように役割分担をすることで 1 つの会社のように一体化して事業運営をされている。



3. NPJ の微細構造解析 PF でのナノバブルの解析

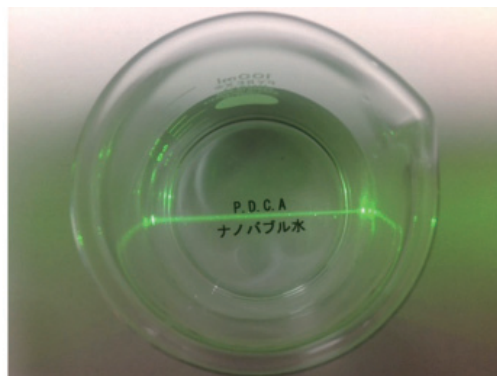
ナノバブルは内径が 100nm 以下のため、光学的な方

法やゼータ電位測定などの間接的手法によりバブルサイズを測定することは困難である。永田氏は、ナノバブルの正確なバブルサイズを知るべく、複数の機関でこれらの装置を用いてバブルサイズの測定を依頼したが測れず困っていた。

次に直接的な手法としてナノバブルの形態観察を行うことを考えた。バブルサイズが μm サイズであれば光学顕微鏡により液体中のバブルを観察することができる。しかしながら、ナノバブルは 100nm 以下のバブルサイズであるので電子顕微鏡で測定する方法があるが、液体中のナノバブルをどう測定して良いか判らなかつた。そこで、冒頭の NPJ の微細構造解析 PF の地域セミナーに参加された次第である。地域セミナーで永田氏は産学官連携推進マネージャーから NPJ の事業説明の話を聞き、大阪大学の保田センター長から超高压電子顕微鏡センターの設備や利用例の紹介を含む大阪大学ナノテクノロジー設備共用拠点全般の話を聞いた。その後で、交流会があり、永田氏は、保田センター長や NPJ の連携推進マネージャーにナノバブルのバブルサイズや液体中の数量測定などのニーズの話をされ、交流を深めていった。

地域セミナーから約 1 ヶ月後、NPJ の微細構造解析 PF の 1 つである大阪大学超高压電子顕微鏡センターで施設見学会があった。NPJ の事業説明、当 PF の設備や利用成果の説明のあとに施設見学を行った。この時には、永田氏は同社の好浦氏と共にナノバブルの計測や解析に関して具体的な相談内容を準備して施設見学に来られた。なお、見学会は実施機関の先生と連携推進マネージャーとの協力の下に実施された。

それから程なくして、連携推進マネージャーの仲介のもと、永田氏と保田センター長との間でナノバブルの観察に関する話が進んで行き、平成 25 年度の春からセンターに導入され稼働される試料冷却機能付きの透過型電子顕微鏡 (FEI 製 Titan Krios) (以下、クライオ電顕とする) を使用して、ナノバブルが溶解している水 (以下、ナノバブル水とする) を冷却したものを直接観察してはどうかということになった。同センターは、世界最高加速電圧の 300 万 V 超高压電子顕微鏡、生体試料用クライオ電



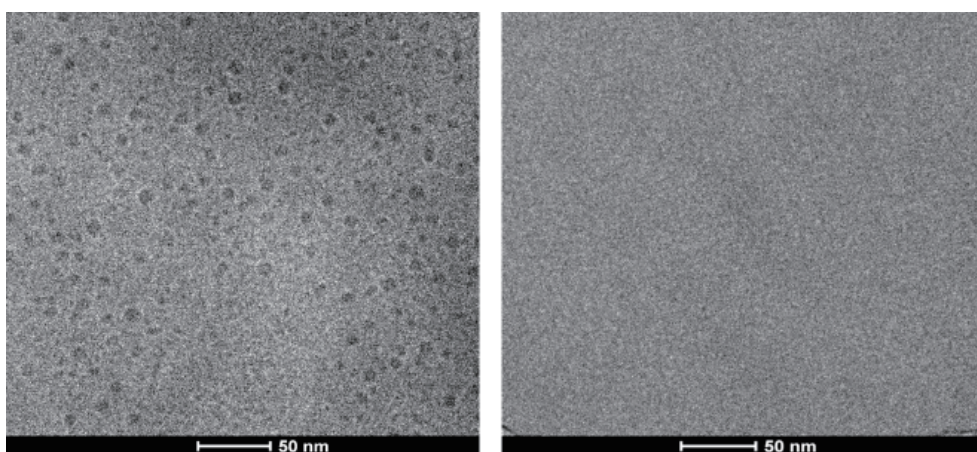
(a) マイクロナノバブル発生装置 ΣPM-5 (b) 作製したナノバブル水
図 2 ナノバブル発生装置とナノバブル水

子顕微鏡, 分析電子顕微鏡, 汎用電子顕微鏡などの多数の電子顕微鏡を備えている。これらの電子顕微鏡群により, 観察に最適な加速電圧や試料温度を変化できる範囲が広がるので, 種々なサイズや状態にある観察対象をカバーし, 最適な状態で観察できる [5].

そこで, 図 2 (a) に示すナノバブル発生装置によりナノバブル水を作成した。作製したナノバブル水を急速凍結して観察しようとしたが, ナノバブル水の粘度が高くてうまく薄膜試料にならない, あるいは, ナノバブルが凝集して水中での状態から変化して観察できない。そこで, センターでは, ナノバブル水を 100 倍に希釈して粘度を低下させ, バブルの数密度を下げて凝集を回避した。この 100 倍に希釈したナノバブル水を試料急速凍結装置により急速凍結 (10^6K/s) して水中のナノバブルをアモルファス氷中に包埋し, 全体として約 200nm の厚さの試料を作製した。この試料をクライオ電顕により, 試料温度約 80K で直接観察した。さらに, バブルへの影響や温度上昇を避けるために, Low Dose 技術による $20 \text{ 電子} / \text{\AA}^2$ の電子線量により観察する工夫もした。

図 3 にナノバブルの観察例を示す。図 3 (a) に示すように周囲より少し黒い円形のコントラストがナノバブルである。アモルファス氷中に包埋された様子が直接観察された。アモルファス氷中にナノバブルによる空洞が存在し, かつ, 電子顕微鏡のフォーカスを若干シフトさせることにより, 黒い円形コントラストの周囲に白いリング状のコントラストとして同時に観察される。図 3(b)は, ナノバブルを含まない純水を急速冷凍させて作製した比較用のサンプルをクライオ電顕で見た電子顕微鏡像である。両者を比較することでナノバブルが明確に観察されていることがよくわかる。

図 4 は, 図 3 (a) の電子顕微鏡像等を解析して得られたナノバブルの計測結果例を示す。バブルサイズを横軸にカウント数の個数を縦軸にしたヒストグラムにすることにより, ナノバブルのバブルサイズの分散が示されている。平均粒径は 7nm である。試料の一部であるナノバブルを計測したアモルファス氷の体積は $3.2 \times 10^{-14}\text{cc}$ (縦 400nm × 横 400nm × 200nm 厚さ) と推定され, その体積の中に約 260 個のナノバブルが含まれていた。観



(a) ナノバブル水 (100 倍希釈) (b) 純水 (比較サンプル)
図 3 ナノバブルの観察例 (クライオ電顕で観察した電子顕微鏡像)

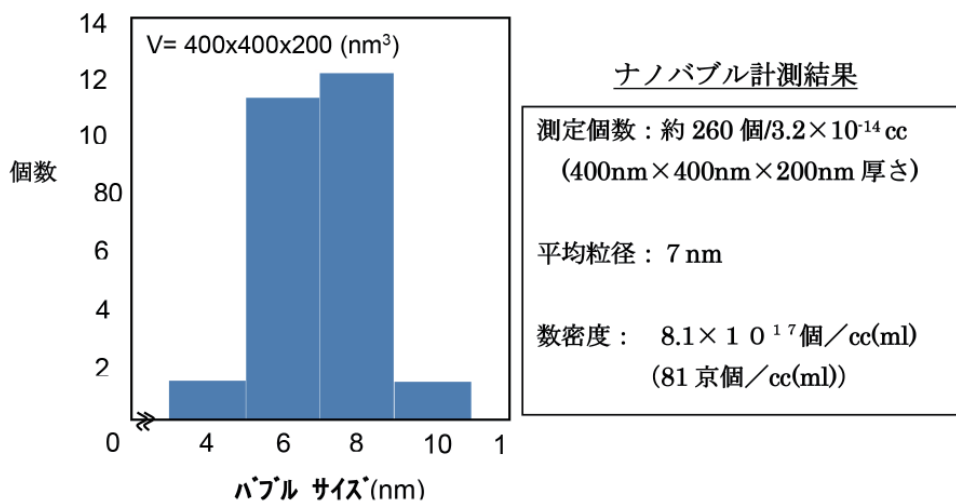


図 4 ナノバブルの計測結果例

察したナノバブル水は、100 倍に希釈していることから、本実験に用いたナノバブル水は、 8.1×10^{17} 個/cc (ml) (81 京個 /cc (ml)) のナノバブルを含んでいると評価される。通常のファインバブルの中でも最小のウルトラファインバブルのバブルサイズが 100nm 程度、バブルの密度が 10^8 個/ml 程度であることと比較すると驚くべき結果が得られた。



4. ナノバブルの産業分野への適用について

ナノバブル発生装置から生成するナノバブル水には、予想を遙かに超えた小さいバブルサイズのナノバブルが、高密度に含まれていることが判った。この研究成果については、JST とナノテクノロジープラットフォームセンターが共催するナノテクノロジープラットフォーム新技術説明会（平成 26 年 12 月 4 日開催）や微細構造解析 PF・ワークショップを含む共用・計測合同シンポジウム 2015（平成 27 年 3 月 10 日開催）で発表されて、多くの研究者や企業の方々と議論し様々な産業分野への適用を目指している。

図 5 は、既にナノバブルが適用されて作製されたデバイスの例を示す。8K 動画撮影用 1 億 3300 万画素のイメージセンサーの製作プロセスに使用されている。ナノバブル発生装置が搭載された半導体シリコンウェハ洗浄機を用いてウェハを洗浄することにより、溝幅 11nm のエッチングに成功し上述のイメージセンサーが実現したそうである。薬液フリーのオゾンナノバブルのみでウェハ洗浄ができたことが成果に繋がった。

他にも工業分野では、表面洗浄や表面改質効果を利用した応用が検討されており、農業分野では、ナノバブルの生理活性作用を利用した応用が検討されている。ナノバブルは、バブルサイズが 10nm 以下で数十京個 /ml のバブルの数密度であり、バブルとなる気体の種類、バブルサイズ、密度等も適用事例により最適化できるので、

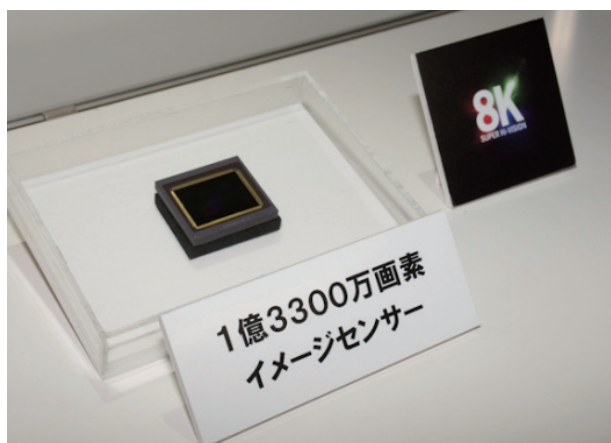


図 5 ナノバブルの適用例

広い範囲での産業分野での実用化が期待できる。

様々な産業分野に適用するには、バブルサイズが 10nm 以下で数密度が数十京個 /ml のナノバブルの物理的・化学的作用について解明を進め、この事実を踏まえてナノバブルを応用する商品やシステムの研究開発を進めていく必要がある。ナノバブルのサイズや数密度が明らかになった後にも、永田氏は、3 ヶ月に 1 度程度は連携推進マネージャーを訪ねて来て、これからの研究・開発に必要な資金を得るための公的機関のファンディング制度の相談もされている。また、NPJ を通じて知己を得られた大学の先生も含めて共同研究を進める、あるいは、コンソーシアムを立ち上げる等により、ナノバブルビジネスの拡大に繋がるナノバブルの理解と応用範囲や適用分野の拡大に努められている。



5. おわりに

研究開発における NPJ の利用は、いろいろな場面が考えられるが、大きくは 2 つの場面がある。1 つは、アイデアを思いつき、それを実証しようとする基礎研究または研究初期の場面である。この場面では、論文や特許の骨格となる実証データ（素材・デバイスの試作・分析、観察結果、解析・分析結果など）が NPJ を利用することから得られる。もう 1 つは、研究開発の節目で開発してきたものが、当初のアイデアと同じか異なるのか、その構造、組成、素材、形状などを見極めて判断し、今後の開発の方向を見定める場面である。

今回説明した事例は後者の場面に該当する。ナノバブルのサイズと数密度を正確に知りたいという思いを持って NPJ に来て頂き、連携推進マネージャーを交えて相談し、実施機関の先生と技術職員の方が、高度な知識と蓄積したノウハウを駆使して利用者の要求に応じてくれた。実施機関の関係者の方には多大な労力がかかるが、可能な限り積極的に取り組んで頂いており頭が下がる。

また、NPJ に相談に来るまたは利用することにより、実施機関の関係者の方とも親しくなり、新たに共同研究等が始まることも多い。連携推進マネージャーから JST をはじめ公的機関のファンディング制度を紹介することもでき、いずれの場合でも研究開発がさらに加速されることになる。研究開発を推進していく中で課題が生じ、何か必要を感じた時には、ぜひ全国に配置された連携推進マネージャーまたは実施機関の相談窓口にご相談頂き、より一層 NPJ をご利用頂ければと思います。



参考文献

- [1] 経済産業省ファインバブル技術国際会議資料 <http://www.meti.go.jp/pre>

ss/2013/10/20131021001/20131021001.html

[2] シグマテクノロジー株式会社 <http://www.sigma-technology.co.jp/>

[3] 特許第5555892号（発明の名称「マイクロ・ナノバブルの発生方法，発生ノズル及び発生装置」，特許権者 シグマテクノロジー株式会社，発明者 橘 良昭他6名，出願日 平成25年1月18日）

[4] 株式会社 P.D.C.A <http://www.pdca-japan.com/>

[5] 保田英洋，西田倫希，森博太郎「阪大微細構造解析プラットフォーム-300万V超高压電子顕微鏡による立体構造解析-」『工業材料』誌，2014年9月号，pp.78-80

（吉川 昭男）

お問い合わせ

ナノテクノロジープラットフォーム事業では，産学官による先端共用設備の利用促進を図るため，全国の5地域（北海道，東北・関東甲信越，東海・北陸，関西・四国，中国・九州）に産学官連携推進マネージャーを配置しています。設備利用や技術相談など，お近くの産学官連携推進マネージャーにお気軽にご相談ください。



産学官連携推進マネージャー

北海道



東 陽介
yousuke.higashi
@jst.go.jp

東北・関東甲信越



戸田 秀夫
hideo.toda
@jst.go.jp

東海・北陸



松山 豊
yutaka.matsuyama
@pb.jst.jp

関西・四国



吉川 昭男
akio.yoshikawa
@jst.go.jp

中国・九州



坂本 哲雄
tetsuo.sakamoto
@pb.jst.jp

分野融合連携推進
マネージャー



吉原 邦夫
NPJ_koubo
@nanonet.go.jp