

生産プロセスにおけるエアロゾル粒子および固体表面の帯電状態の制御

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/43848

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



博 士 論 文

生産プロセスにおける
エアロゾル粒子
および
固体表面の帯電状態の制御

金沢大学大学院自然科学研究科

物質科学専攻

生産プロセス講座

学 籍 番 号	1223132008
氏 名	福 森 幹 太
主任指導教員名	瀬 戸 章 文
提 出 年 月	2015 年 7 月

目次

第 1 章 緒論	5
1-1 はじめに.....	5
1-2 イオンおよび帯電粒子の固体表面への沈着現象.....	6
1-3 本論文の目的と構成	8
第 2 章 既往の研究	9
2-1 はじめに.....	9
2-2 イオンの物性	9
2-3 固体表面へのイオンの沈着による除電プロセス.....	14
2-4 気中粒子へのイオンの沈着による荷電および中和	17
2-5 帯電粒子の固体表面への静電沈着	21
2-5-1 印刷技術	23
2-5-2 転写技術	25
2-5-3 静電沈着技術	27
第 3 章 イオンによる固体表面の除電	33
3-1 はじめに.....	33
3-2 イオンの固体表面への沈着現象	33
3-3 マイクロプラズマ素子を用いた除電装置	35
3-4 実験結果(高分子フィルムの除電率と除電ムラ ΔV).....	41
3-5 イオン輸送・沈着モデル	43
3-6 まとめ	48

第 4 章 イオンによる粒子の荷電	49
4-1 はじめに.....	49
4-2 高効率荷電装置	50
4-3 荷電効率の定義	55
4-4 荷電効率の実験装置及び方法	57
4-4-1 試験粒子の発生	57
4-4-2 荷電効率の測定	59
4-5 振幅電圧 V_0 の荷電効率への影響	61
4-6 荷電効率のバイアス電圧 V_{bias} による影響	63
4-7 荷電効率の流量 Q 、粒子径 d_p 依存性	64
4-8 既往研究との比較	66
4-9 まとめ	67
第 5 章 帯電粒子の固体表面への静電沈着	68
5-1 はじめに	68
5-2 帯電粒子の固体表面への静電沈着	68
5-3 市販のエアロゾル捕集器	70
5-4 粒子サンプリングフォルダーの改良	72
5-5 数値シミュレーションによる電界の予測	74
5-6 実験経路および方法	76
5-7 堆積実験結果および考察	78
5-8 金属メッシュの開口率 R_{mesh} と捕集効率 E_{coll} の関係	81
5-9 濃縮率の向上にむけた堆積条件の検討	84
5-10 帯電量と捕集効率の関係	86
5-11 エレクトロスプレー法によって生成した多価帯電粒子の静電沈着	89

5-12 まとめ	92
第 6 章 総論	93
引用文献	95
< 謝 辞 >	101

第 1 章 緒論

1-1 はじめに

気中に浮遊する粒子や固体表面の帯電状態の制御は、極めて高い清浄度を要求される生産プロセスにおけるコンタミネーションや静電気の制御、あるいはエアロゾルの分析・計測などで重要な技術である。例えば、医薬品、半導体などの生産プロセスに多く用いられている、クリーンルームにおいて、図 1-1 に示すように、気中の粒子が製品や装置に付着すると、コンタミネーション(製品や生産装置の汚染)の原因となる。粒子の沈着には、静電気が影響していることが知られており、その対策は製造工程における品質管理と関連して重要である。

一方、コンタミネーションの原因となる気中粒子の捕集や粒度分布測定は、汚染源の特定において重要である。このために、帯電粒子の電界中での挙動を制御して、分級や捕集を行う技術が開発され分析装置などに利用されている。

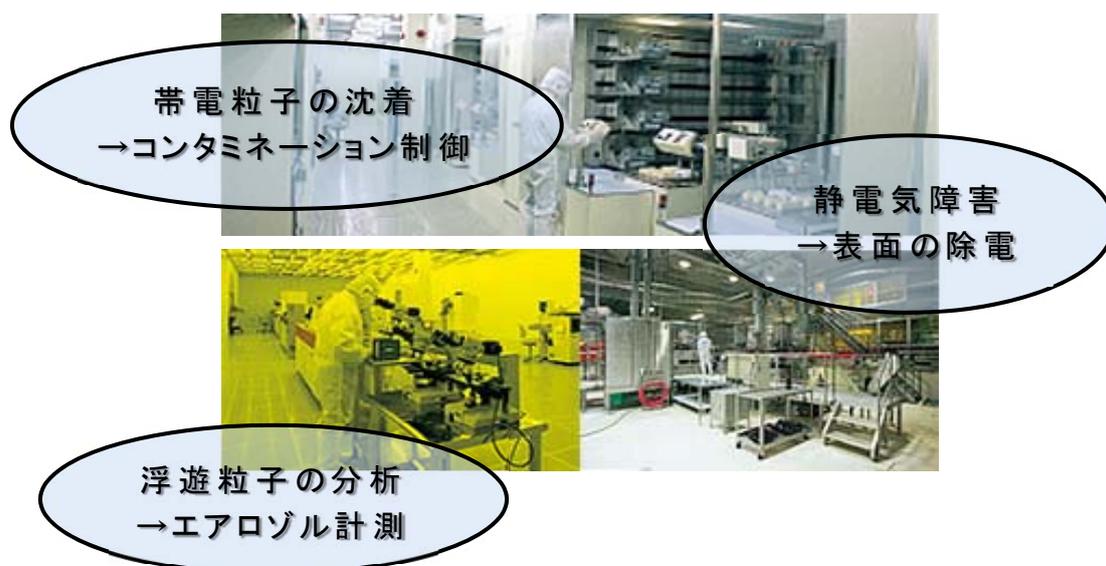


図 1-1 クリーンルームにおける帯電粒子の挙動と静電気問題

1-2 イオンおよび帯電粒子の固体表面への沈着現象

図 1-2 は、イオンおよび帯電粒子が固体表面に沈着する様子を表したものである。生産プロセス中で何らかの原因（摩擦や接触、剥離など）によって、多価に帯電した粒子は、静電気力によって容易に移動し、静電気を帯びた固体表面に沈着する。なかでも、高分子フィルムやガラスなどの絶縁体表面は、静電気を帯びやすく、静電沈着が生産プロセスで頻繁に起こることが知られている。帯電粒子の沈着を抑制するには、正負両極性の大気イオンを用いた表面の荷電中和が有効であり、除電器として生産プロセスにも用いられている。

一方で、大気イオンの粒子表面への付着は、いわゆるエアロゾル荷電プロセスとして、エアロゾルの計測・分析の前処理として重要なプロセスの一つである。また、帯電粒子の固体表面への静電沈着は、粒子の化学分析のための捕集技術として広く用いられている。

本研究では、これらの粒子、あるいは固体表面の帯電状態の制御を解析し、生産プロセスの清浄度の向上を行うために、図 1-2 に示す過程で重要な役割をになう、イオン、粒子および固体表面の 3 つの要素に着目した。

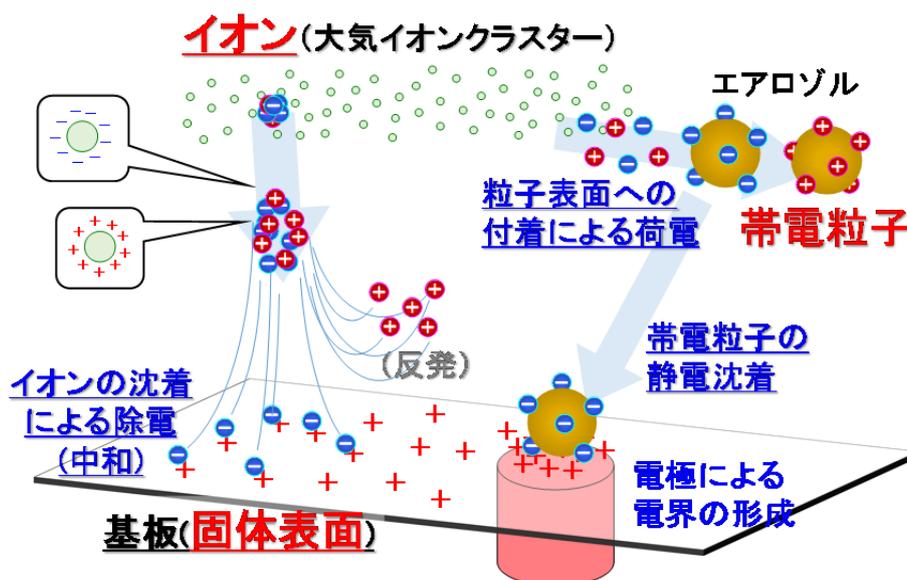


図 1-2 イオン、粒子、固体表面の相互作用

この3者の関係をまとめると以下の通りとなる。

① イオン—固体表面の相互作用

帯電した固体表面へのイオンの輸送・沈着による静電気の制御（除電）

② イオンと粒子との相互作用

気中浮遊状態の粒子とイオンの衝突によるエアロゾル粒子の帯電状態の制御（エアロゾル荷電）

③ 帯電粒子の固体表面への沈着

帯電粒子の固体表面への静電気力による輸送・沈着（静電沈着）

これらの3つの現象の理解と制御は、生産プロセスにおける清浄度向上のためにいずれも重要な要素技術である。

1-3 本論文の目的と構成

本論文の目的は、上述の3つの要素、すなわち、イオン、粒子、固体表面の相互作用に関わる諸現象を理解し、生産プロセスにおいて清浄度向上のために重要となる、固体表面および気中浮遊粒子の帯電状態を制御することである。本論文の構成は以下の通りである。

第1章 本論文の目的と概要について説明した。

第2章 イオン、粒子、固体表面の相互作用に関する既往の研究をまとめた。

第3章 イオンによる固体表面の除電について実験的、理論的に検討した。

第4章 イオンによる粒子の荷電について検討した。

第5章 帯電粒子の固体表面への静電沈着について検討した。

第6章 第2章から第5章の結果を踏まえて、総論としてまとめた。

本論文で具体的な手法で実験的、理論的な検討を行った第3～5章の関連性を図1-3にまとめた。

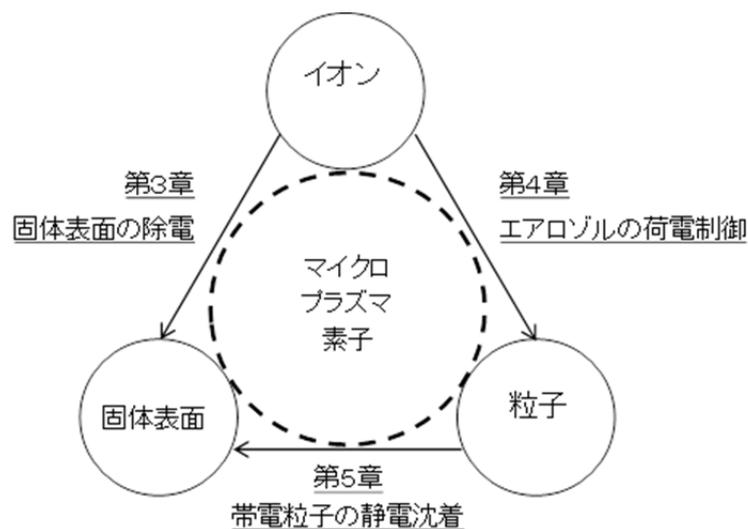


図 1-3 本論文の検討項目

第 2 章 既往の研究

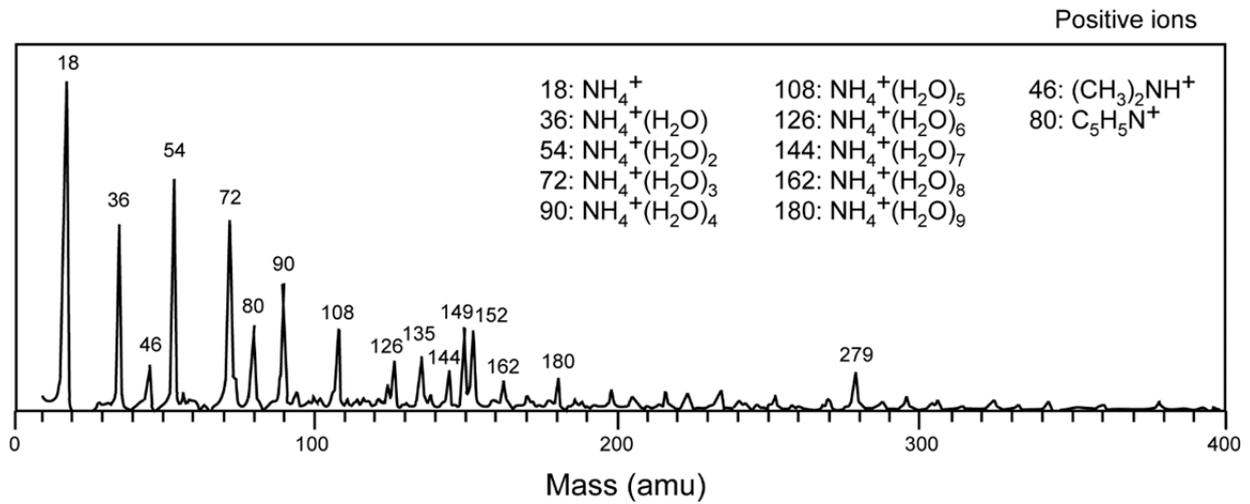
2-1 はじめに

第 1 章で述べたように、3 つの要素、すなわち、イオン、粒子、固体表面の相互作用に関わる諸現象を理解することは、生産プロセスにおける清浄度向上のために重要である。本章では、まず固体表面や粒子の帯電状態の制御において重要となる大気イオンの物性についてまとめ、さらにイオン、粒子、固体表面の相互作用に関する既往の研究をそれぞれまとめた。

2-2 イオンの物性

気中イオンは、大気中に存在する酸素や窒素、アンモニア等の分子が電離して生じた分子イオンあるいはイオンクラスターの総称である。気中イオンは、気体分子との衝突による電荷移動やイオン・分子反応等の化学反応によって構造が時間的に絶えず変化しており、その種類も膨大であるだけでなく、イオン種の特定も含め未解明な点も多い。Kopp(1992)、Beigら(1997)、Arnold(2008)は、特に成層圏におけるイオンの構造変化やその反応速度について報告している。また、大気圧下でのイオン種の同定に関して Nagato ら(2000,2002)は、ドリフトチューブ型イオン移動度/質量分析装置を用いてイオンの質量スペクトルを計測することで、図 2-1 に示す質量スペクトルを得ている。図 2-2 に示した正・負イオンは放射線源である ^{241}Am による空気分子の電離により発生させており、正イオンは主に $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n(n=0-9)$ 、負イオンは HCOO^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 COOHCOO^- とそれらに H_2O が結合したイオンクラスターである。しかし、化学種を特定できないイオン種もある。

(a)



(b)

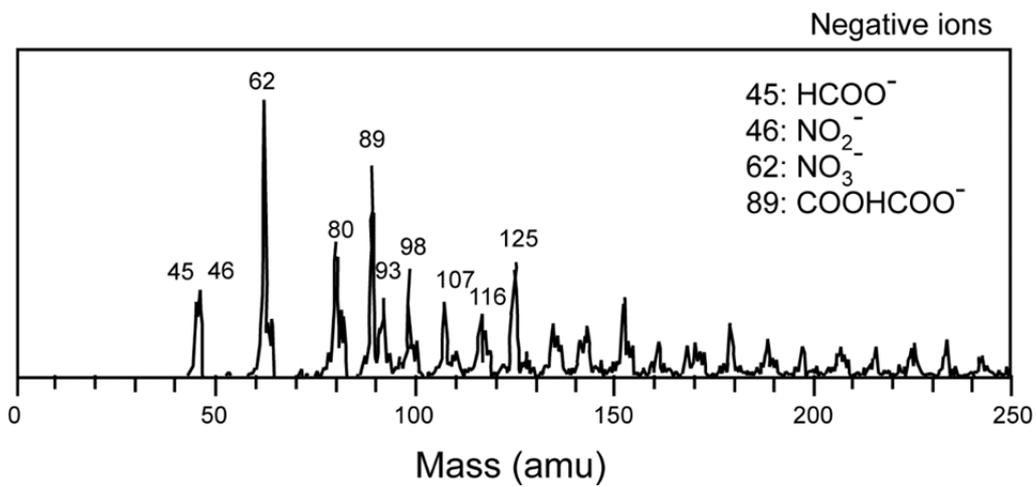


図 2-1 大気イオンの質量スペクトル(a)正極性イオン,(b)負極性イオン

(Nagato ら,2000,2002)

気中イオンを生産プロセスに利用するためには、イオン種や組成の解明も重要であるが、それ以上に輸送物性を把握しておくことが求められる。気中イオンの輸送物性を決定する重要な物性の一つとしては、電気移動度、すなわち単位電界中(1Vm^{-1})を移動するイオンの速度が挙げられる。

Ungethum(1973)は、標準状態における気中イオンの電気移動度をスペクトロメーターで測定し、表 2-1 に示すように 1899 年から 1923 年までに他の研究者

によって測定された値と比較している。イオンの発生方法や測定方法等により若干の差はあるものの、いずれも負イオンより正イオンの電気移動度の方が大きく、平均すると負イオンは $1.9 \times 10^{-4} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、正イオンは $1.4 \times 10^{-4} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ である。また、これらの平均電気移動度から電気移動度の定義式として広く知られている Millikan-Fuchs の式(2-1)、式(2-2)から算出した電気移動度径は、負イオン、正イオンそれぞれ 1.03nm、1.20nm である。

$$Z = \frac{peC_c}{3\pi\mu d} \quad (2-1)$$

$$C_c = 1 + \frac{\lambda}{d} \left[2.414 + 0.880 \exp\left(-\frac{0.39d}{\lambda}\right) \right] \quad (2-2)$$

ここで、 Z は電気移動度 [$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]、 C_c はカニンガムの補正係数[-]、 p は荷電数(=1)[-]、 e は電気素量(= 1.6×10^{-19})[C]、 μ は気体の粘度[Pa·s]、 d [m]は粒子径である。その他のイオン物性としては、分子量、拡散係数、熱運動速度、平均自由行程がある。

Vohra(1969)と Mohnen(1977)は、同じイオンの電気移動度の値を用いて、それぞれ別の電気移動度と分子量の関係式から分子量を求めている。この際、電気移動度は Ungethum ら(1973)の報告した値を用いている。さらに、この分子量を用いて平均熱運動速度と平均自由行程を算出している。表 2-2 に示すように両者が算出したイオン物性に差はあるものの、それぞれの値のオーダーは等しく、イオンの挙動を考える上でそれほど問題にならないと考えられる。

表 2-1 既往の研究における電気移動度の比較

Author	Year	Ionizer	$Z_i^+ \times 10^{-4}$ [m ² V ⁻¹ s ⁻¹]	$Z_i^- \times 10^{-4}$ [m ² V ⁻¹ s ⁻¹]
Zeleny	1900	X-ray	1.36	1.87
Chattock	1899	Corona	1.32	1.80
Langevin	1903	X-ray	1.40	1.70
Franck	1906	X-ray	1.34	1.79
Franck and Pohl	1907	α -ray	1.37	1.80
Blanc	1908	X-ray	1.26	2.00
Kovarik	1910	Ultra-violet light	—	2.06
	1912	α -ray	1.35	1.89
Rothgiesser	1913	α -ray	1.33	1.93
Wellisch	1909	X-ray	1.54	1.78
	1915	X-ray	1.23	1.93
Loeb	1923	Sources of photo electrons	—	2.18
	1924	—	1.60	1.85
Ungethum	1973	—	1.44	1.94
Average			1.38	1.89

表 2-2 イオンの物性(Vohra,1969、Mohnen,1977)

Value of ion properties		Vohra's relationship	Mohnen's relationship
Electrical mobility [$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Z_i^+	1.4×10^{-4}	1.4×10^{-4}
	Z_i^-	1.9×10^{-4}	1.9×10^{-4}
Molecular weight [kg mol^{-1}]	M_i^+	0.109	0.130
	M_i^-	0.050	0.100
Diffusion coefficient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	D_i^+	3.35×10^{-6}	3.53×10^{-6}
	D_i^-	4.90×10^{-6}	4.80×10^{-6}
Mean thermal velocity [m s^{-1}]	C_i^+	2.38×10^2	2.18×10^2
	C_i^-	3.52×10^2	2.48×10^2
Mean free path [m]	l_i^+	1.44×10^{-8}	1.48×10^{-8}
	l_i^-	1.79×10^2	1.94×10^{-8}

気中イオンの発生法としては、基底状態の原子や分子に電離エネルギー以上のエネルギーが与えられると、電子は自由電子となって外部に放出される。この現象をイオン化と呼び、例えば、空気の主成分である酸素、窒素、二酸化炭素の電離エネルギーはそれぞれ 12.2、15.51、14.4eV である。生成したイオンは、その後空気中に存在する水分子や硝酸分子等と結合し、通常イオンクラスターとして存在している。電離エネルギーを与える方法としては、 α 線や β 線といった粒子放射線、X 線や γ 線といった電磁放射線、プラズマ、熱など多種多様である。

2-3 固体表面へのイオンの沈着による除電プロセス

半導体や精密機器を製造する際、コンタミネーション(汚染)や静電気の制御は最も考慮する必要のある操作の一つである。技術進歩の著しいこれらの分野においては、クリーンルームで製造するだけでなくより厳しい環境が求められる。特にクリーンルーム内に帯電物が存在すると、塵埃を引き寄せただけでなく、物体自体が帯電していることで生じる問題も多い。引き起こされる問題は主に、(a)基盤等に静電気によって引き寄せられた粒子が付着し、回路を短絡させる、(b)機器自身が帯電し電荷を蓄え、制御回路に過電流が流れてノイズを発生させ、装置が誤作動を起こす、などである。その対策として、帯電物に対して除電器を用いて両極イオンを発生させ、電氣的に中和にする方法が一般的に試みられている。

除電器の種類はエアロゾル荷電装置と同様、イオンの発生方法により区分けされ、放射線源、紫外線、軟 X 線、コロナ放電がその主である。Noll ら(2002)は放射線源である ^{210}Po を用いたイオンの発生を行っている。除電器としての性能は報告されていないが、キャリアガスとして空気と窒素を使用し、対象帯電物の極性と雰囲気の温度によりキャリアガスを選択することを提案している。また、Gosho ら(1990)は、図 2-2 に示すように、重水素ランプを用いて真空紫外線を空気分子に照射して両極イオンを発生させている。発生させた両極イオンをプラスあるいはマイナスに帯電させた円盤状の真鍮電極に与え、帯電板の電位の経時変化を測定している。真空紫外線に加え、軟 X 線を用いた研究は Inaba ら(1992)によって行われた。図 2-3 に示すように、除電器をクリーンルーム内の流速 0.35ms^{-1} のダウンフロー下に設置し、空間的に性能を評価している。現在、放射線源や軟 X 線に比べ、安全性の高さや応用が容易であることから、工場等ではコロナ放電式除電器の使用頻度が高い。コロナ放電式の場合、印加電圧の種類の違いにより様々なタイプがあり、パルス DC タイプではプラスの放電針

とマイナスの放電針に交互に電圧を印加することで、それぞれの極性のイオンが交互に放出され、ダブル DC タイプではプラスの放電針とマイナスの放電針に同時に電圧を印加することで、それぞれの極性のイオンが同時に放出され、AC タイプでは全ての放電針から交互にプラスイオンとマイナスイオンが放出される(村田,2004)。各タイプで特性が異なるため、用途に応じて使い分ける必要がある。ダブル DC タイプについては Chang ら(2001)が、AC タイプについては Ohsawa(2007)が研究報告をしている。Ohsawa(2007)は、コロナ放電により発生させた両極イオンを帯電板に当て、その帯電板の電位の経時変化を、印加電圧の周波数とエアフローの流速をパラメータとして変化させ計測している。結論としては、周波数は高い程、また流速は大きい程、帯電板の電位が低下するスピードは早くなったとしている。また、周波数の増加による効果には限界があり、それは流速に依存しているとも報告している。しかし、発塵や空間荷電分布(ムラ)に関する研究はほとんど報告されていない上、実際使用する場合にはこれらが最も問題となってくる。そのため、正負両極性イオンによるムラが生じにくいとされるマイクロプラズマを用いた除電が近年注目されている。本研究ではこのマイクロプラズマを利用した除電に着目し、従来のコロナ放電式の除電と比較するとともにその性能を評価した。

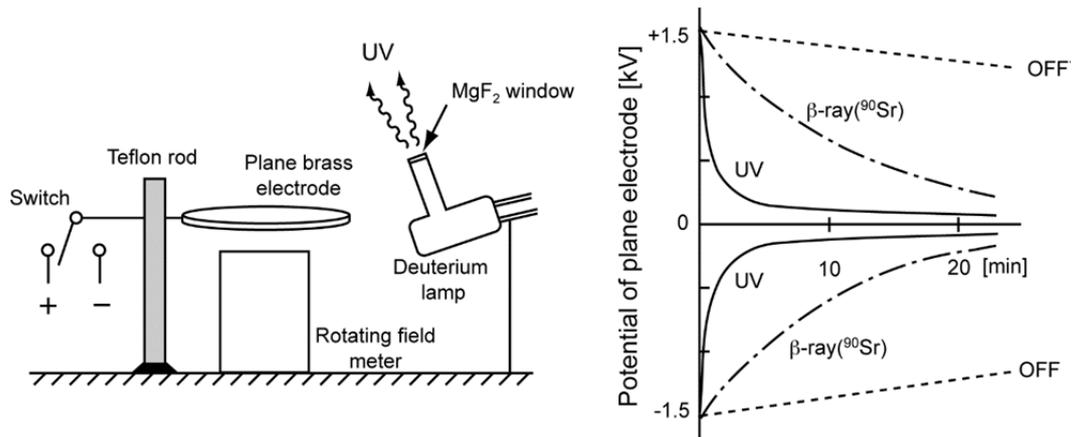


図 2-2 左:真空紫外線またはβ線照射による平面黄銅電極を測定するための
実験装置の概略、右:除電による表面電位の時間変化の一例

(Gosho ら,1990)

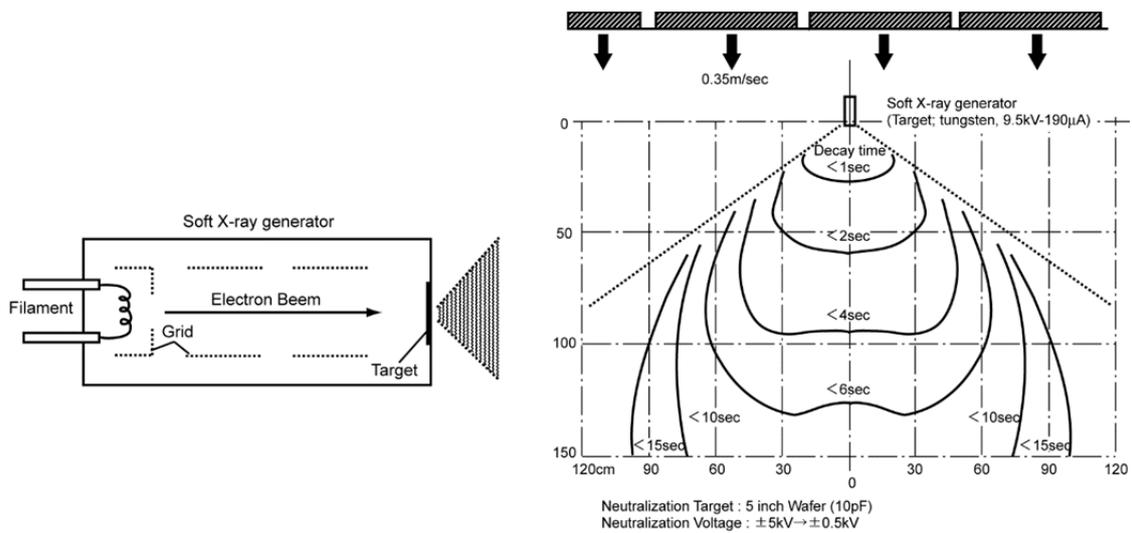


図 2-3 左:軟 X 線型イオナイザーの原理図、右:除電可能範囲

(Inaba ら,1992)

2-4 気中粒子へのイオンの沈着による荷電および中和

エアロゾル、すなわち、気体中に浮遊する固体または液体の粒子の荷電は、静電気力によるこれらの分級や検出、沈着、輸送制御を含め応用範囲は多岐に渡り、エアロゾルを取り扱う上で重要な操作の一つである。特に、微分型静電分級器 Differential Mobility Analyzer(Knutson ら,1975,DMA)を用いた分級においては粒子が電荷を有していることが最低条件であるため、その重要性が高いと言える。また、近年ではナノテクノロジーの発展により、ナノサイズの粒子に対する荷電についても注目されている。粒子の荷電は粒子とイオンが衝突することで行われており、エアロゾルの荷電を目的としたイオン発生・混合装置はエアロゾル荷電装置と呼ばれている。エアロゾル荷電装置としては、 ^{241}Am 、 ^{85}Kr 、 ^{210}Po といった放射線源を用いた装置が、イオン発生に技術を要さず容易であること、発塵がないことなど、その利便性から一般的に使用されている。一方で、放射線源を用いて発生させたイオンは両極イオンであるため、荷電粒子とその逆極性のイオンによる再結合により荷電効率に限界があるだけでなく、イオン発生量は放射線源の強度によって決定してしまう。

そこで、Adachi ら(1985)、Romay ら(1991)によって単極イオンを発生させる単極荷電装置が開発された。いずれもイオンの発生源は放射線を用いているものの、その近傍に電極を設置することで片極のイオンを捕集し、結果的に単極のイオンを発生している。図 2-4 に Romay ら(1991)の提案した荷電装置を示す。このタイプの荷電装置の場合、粒子の拡散あるいは電氣的な損失が多く、ナノ粒子に対する荷電効率を低下させている。Weidensohler ら(1994)、Chen ら(1999)は粒子損失を抑制するために、シースエアをエアロゾルに同伴させて荷電効率を向上させた(図 2-5)。しかしながら、シースエアによってエアロゾルが希釈されており、さらに放射線源を用いていることから管理が難しく、法的規制も厳しいだけでなく、人体への健康被害も懸念されている。そのため、放射線源を

使用しない荷電装置が求められる。

そこで開発されたのが、コロナ放電を利用してイオンを発生させる方法で、Puiら(1998)、Buscherら(1994)、Medvedら(2000)、Kruisら(2001)、Hernandez-Sierraら(2003)、Qiら(2007)の報告がある。Medvedら(2000)、Qiら(2007)によって最近提案されたコロナ放電型荷電装置の特徴は、イオンをジェットノズルから導入する点である。Qiら(2007)が開発したこのタイプのエアロゾル荷電装置を図 2-6 に示す。イオン発生部と荷電部を分離することで荷電粒子がコロナ放電で生じた電界によって損失することを回避でき、比較的高い荷電効率を達成できており、特に粒子径 20nm 以上の粒子に対して顕著である。ただし、コロナ放電では針の先端部のみで放電が生じるため、生成したイオンを長時間粒子と混合することが困難でイオン濃度と荷電時間に限界があり、粒子径 20nm 以下の粒子に対しては荷電効率を上げることは容易なことではない。

以上の背景から、Kwonら(2005,2006,2007)は今までとは全く異なった方法でイオンを発生させた。その斬新な荷電装置は、沿面放電を利用してマイクロプラズマを発生させていることから、SMAC(Surface-discharge Microplasma Aerosol Charger)と呼ばれている。当初、粒子の電氣的な中和を目的としていた両極 SMAC を 2007 年に荷電を目的とした単極 SMAC に改良している。SMAC はシースイアを必要とせず、粒子径 20nm 以下の粒子に対しても高荷電効率と低粒子損失が実現できると報告されている。

本研究では、SMAC に更なる改良を加えることで特に 10nm 以下のナノ粒子の荷電効率の向上を目指した。その原理等の詳細は第3章に後述する。

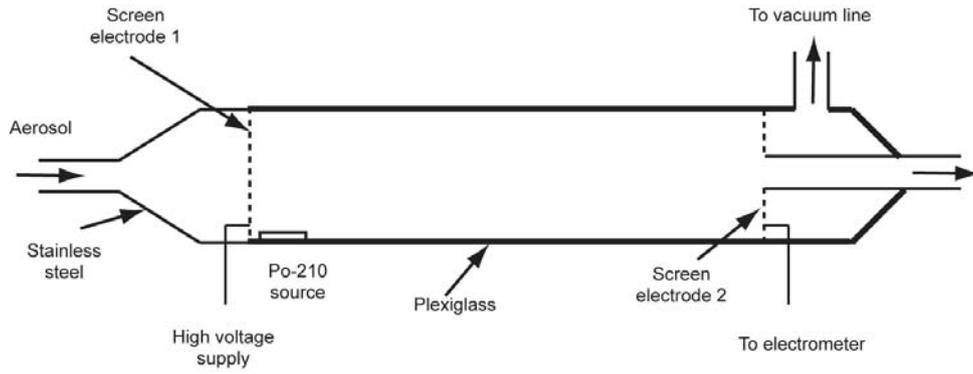


図 2-4 放射線源を利用した単極荷電装置 (Romay ら,1991)

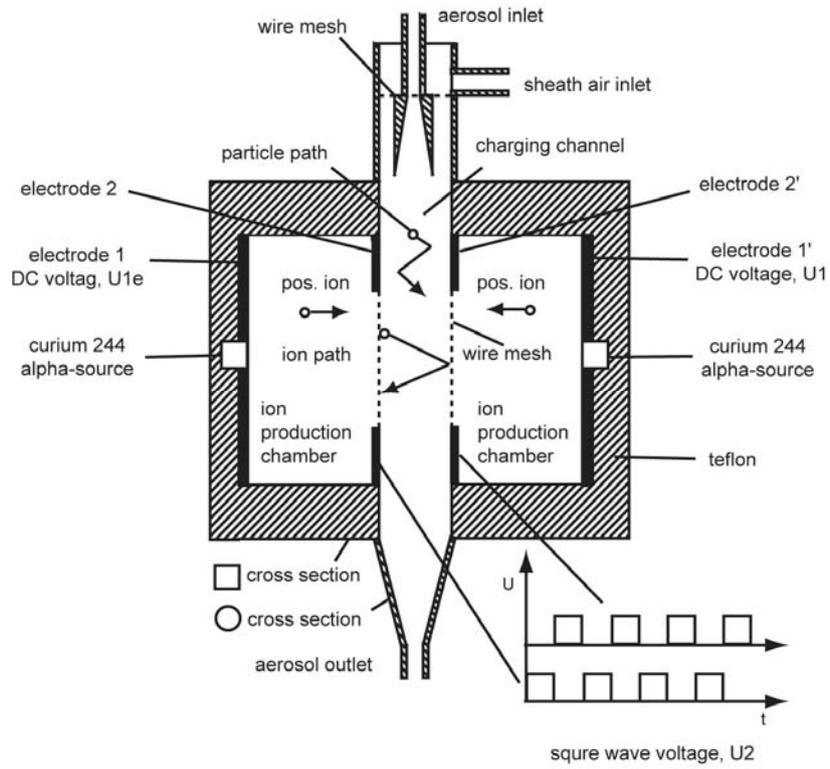


図 2-5 シースエアを利用した単極荷電装置 (Weidensohler ら,1994)

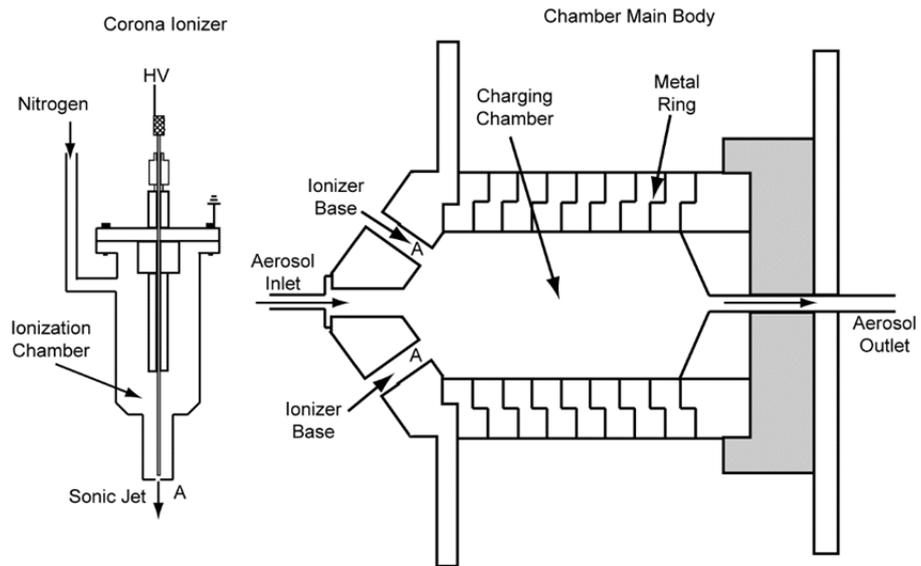


図 2-6 コロナ放電を利用した単極荷電装置(Qiら,2007)

2-5 帯電粒子の固体表面への静電沈着

固体基板上に荷電粒子の静電沈着は、静電集塵器とエアロゾルサンプラー (Fierz ら、2007) のようなサンプリングおよびエアロゾル粒子の分析のために広く使用される技術である。ナノ粒子 (直径 100nm 未満の粒子) は、一般に、それらの低い帯電確率と質量が極めて小さいためかなり長いサンプリング時間が必要となる。コロナ放電による荷電方法はナノ粒子を高効率に帯電させることができるが、帯電したナノ粒子が荷電器内の壁面等に沈着するために損失を伴う。

Lim ら(2012)は、ナノ粒子ベースの様々なデバイス製造において基板上的特定の「スポット」にナノ粒子を集束させて堆積する技術を開発し、フォトレジスト転写技術を用いたエアロゾル粒子の集束堆積について報告した。彼らはナノ粒子をベースとしたデバイスを製作し、直径 0.9 μm の小さな堆積パターン作製に成功している。Fierz ら(2007)は、ナノ粒子を収束堆積させて濃縮する方法がエアロゾルの化学分析をするために有効であることを示した。例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM) によるエアロゾル粒子の観察のためにポータブル静電サンプラーを開発した。これは、小さなサンプリング電極と TEM 観察用グリッド ($\phi 3\text{mm}$) を使用しているため、限定された領域上にエアロゾルを濃縮している。その TEM 像から判断すると、総面積の約 1~10 重量%の表面被覆率は、粒子の確率論的解析のために十分であろう。ここで、TEM 観察用の表面被覆率 Sd は式(2-3)として計算できる。エアロゾル濃度 C 、エアロゾル流量 Q 、サンプリング時間 Δt 、ある粒子の断面積 A_p 、堆積領域 A である。

$$Sd = C \times Q \times \Delta t \times A_p / A \quad (2-3)$$

直径 100nm の粒子の均一な堆積によって TEM グリッド ($\phi 3\text{mm}$) の 10% の被覆率の推定サンプリング時間は約 6 時間 ($C=10^4$ 個 cm^{-3} 、 $Q=1\text{L}$ の場合につい

て同じ長さ/分)である。このような光透過率分光法などのナノ粒子の化学分析のための方法は、非常に長いサンプリング時間を必要とする(少なくとも 100%以上の Sd)より表面被覆を必要とする可能性がある。 μm スケールでのナノ粒子の集束堆積は、このようにサンプリング時間を短縮し、分析の時間分解能を高めることにより大きな利点がある。

ナノ粒子に関する研究が他分野に広がるのに伴い、その様々なパターンニング手法が報告されている。ナノ粒子を基板上にパターンニングする手法には、大きく分けて印刷技術、転写技術、静電沈着技術の 3 つに分類される。ナノ粒子の構造体のサイズ、形状を制御し、構造体から成る任意のパターン形成を行うためにはパターンニング手法の選定や操作条件が重要である。本節では、上記の 3 種類のパターンニング手法について、最近の研究を以下にまとめる。

2-5-1 印刷技術

印刷技術は、ナノインクジェットを用いたナノ粒子のパターニング法のことであり、インク内に溶け込んだナノ粒子を基板に向け連続的に噴霧しノズルを移動させることで大面積に任意のパターン形状を形成することが可能である(河染,2007)。用いる基板の材質に対して選別が必要であるものの、高分子フィルム上への適用も行われている。大沢ら(2008)は、インクジェット法によるナノメタルインクの高分子フィルムへのパターン形成の研究を行っている。この研究では、基板表面の親液/撥液性の調整を行いインクの飛行中、基板表面への着弾後に進行する溶媒の乾燥を促進するために、インク量、インク滴下間隔および滴下順序の最適化を行い数種類のナノメタルインクのパターニングを行った。図 2-7、図 2-8、図 2-9 に Au、Ag、低温焼成型 Ag ナノメタルインクを使用した際の基板上に形成されたパターンを示す。

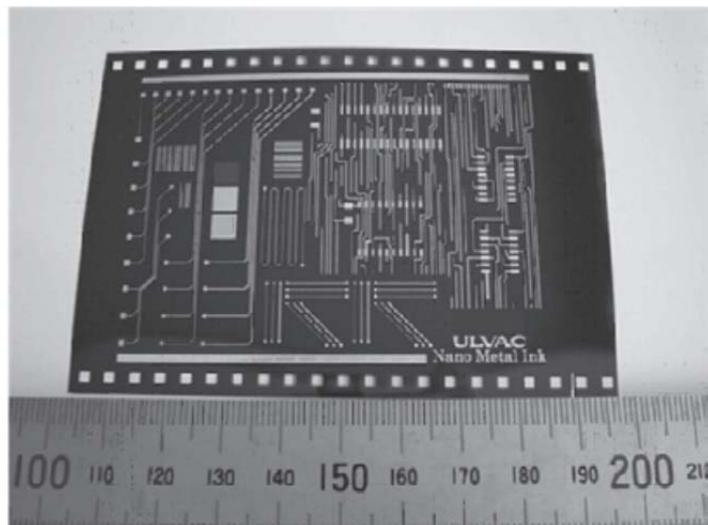


図 2-7 ポリイミドフィルム基板上に形成した Ag 配線(大沢ら,2008)

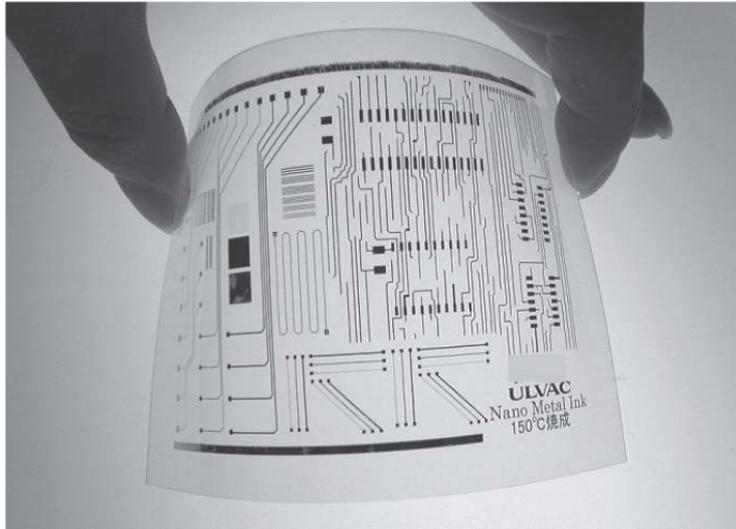


図 2-8 フィルム基板の上に形成した低温焼成型 Ag 配線(大沢ら,2008)

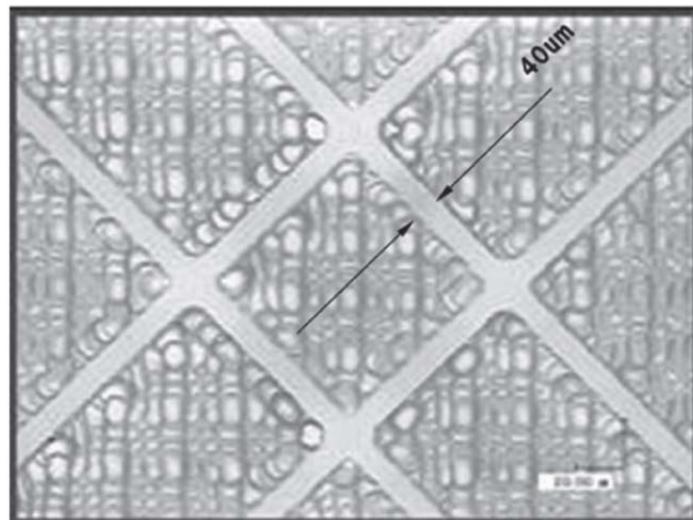


図 2-9 ガラス基板の上に形成した ITO 透明電極(大沢ら,2008)

インクジェット法は様々な基板の上に数 $10\mu\text{m}$ のライン幅からなる大面積のラインパターンに成功している。しかしながら、インク溶剤を使用することから、コンタミ混入の可能性があり、噴霧しパターンニングするという方法から数 $10\mu\text{m}$ ライン幅/ラインスペースまでのサイズ制御が限界とされている。さらに、現状、ラインパターンしか形成できないため、回路基板以外のデバイスの作製を目的とした使用は難しい。

2-5-2 転写技術

転写技術は、スタンプなど任意の形状を表面に持った物体にナノ粒子層を形成した後、基板にプレスすることでパターンニングを行う手法であり、印刷技術同様、様々な基板上へのパターンの形成に成功している。Kim ら(2008)はスタンプを用いた転写技術により、数種類の基板へのパターンニングの研究を行っている。この研究では、poly dimethyl polysiloxane(PDMS)製のスタンプ上に電子ビーム蒸着法により発生させた金粒子を堆積させ粒子層を形成した後、スタンプを基板表面にプレスすることによりパターン形成を行っている。図 2-10、図 2-11、図 2-12 にシリコン、ガラス、PET 基板に PDMS スタンプによる転写を行った際に形成されたパターンを示す。

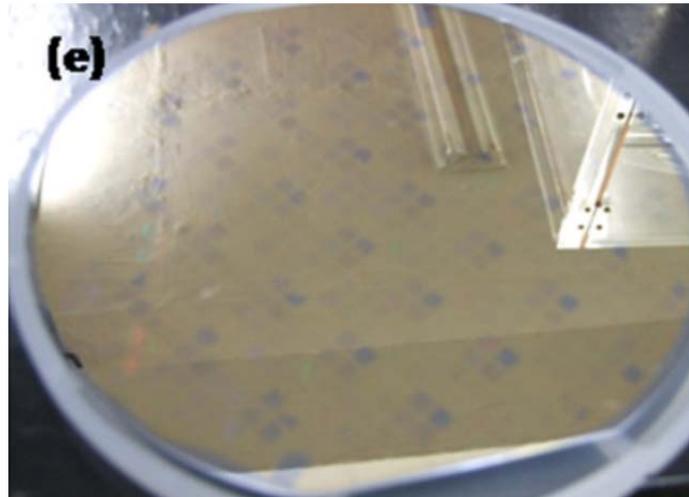


図 2-10 シリコン基板上に形成した Au 粒子層から成るパターン

(Kim ら,2008)

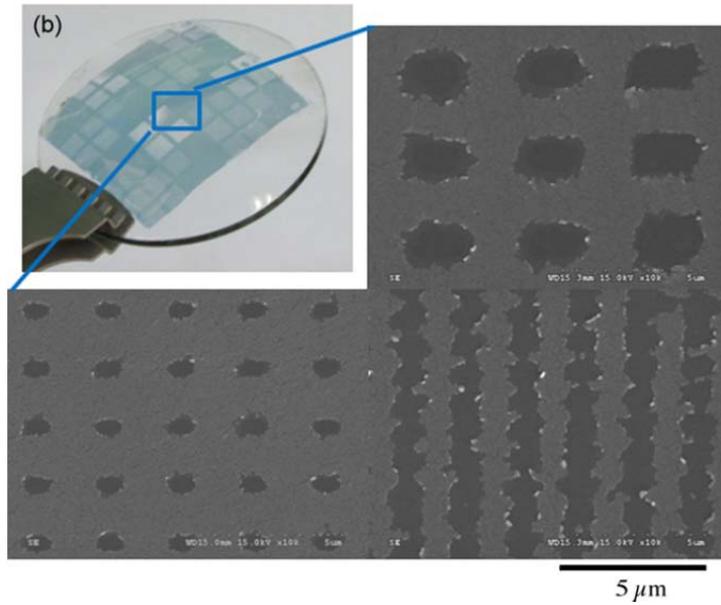


図 2-11 ガラス基板上に形成した Au 粒子層から成るパターン(Kim ら,2008)

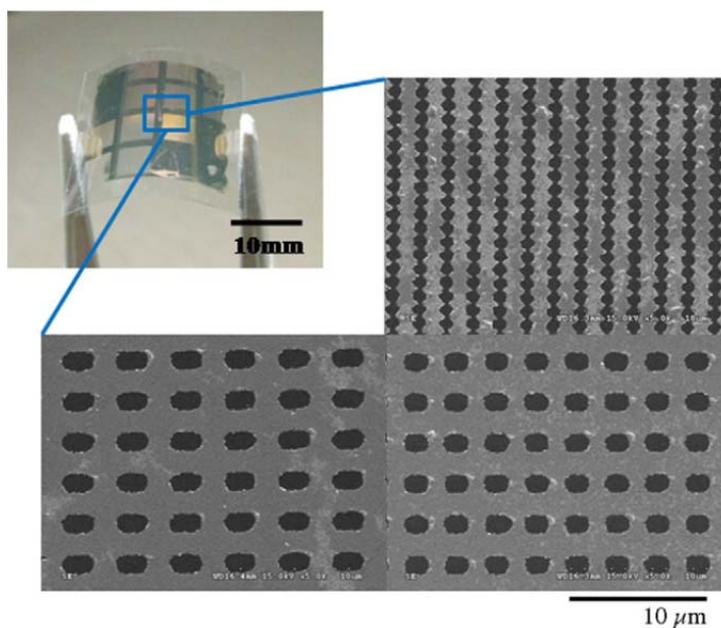


図 2-12 PET 基板上に形成した Au 粒子層から成るパターン(Kim ら,2008)

転写技術により形成されるパターンを構成する構造体は粒子層であり、粒子の形状を維持したままのパターニングは行えていない。そのため、印刷技術同様、回路基板形成に用途が限定される。

2-5-3 静電沈着技術

静電沈着技術は、ナノオーダーの構造体の形成や、様々なパターン形状の作製が可能なることからパターニング技術の中で最も研究されている手法の一つである。静電沈着によるナノ粒子のパターン形成のためには、基板上に任意の電界を形成する必要がある、今日までに様々な電界形成手法が試みられてきた。電圧を印加したスタンプを基板に接触させ、帯電粒子に対して逆電荷をもったパターンを基板表面に形成する接触帯電法を Krinke ら(2002)と Kang ら(2004)が報告した。またフォトレジストを基板上に塗布し、イオンを供給することによりフォトレジスト上に電界を形成するフォトレジスト塗布法を Tang ら(2009)、Lee ら(2011)、You ら(2007)がそれぞれ報告している。接触帯電法とフォトレジスト塗布法を組み合わせた手法 Lim ら(2012)が報告した。この内、フォトレジスト塗布法とフォトレジストと接触帯電を組み合わせた手法について詳しく説明する。Lee ら(2011)は、フォトレジスト塗布法により、ナノ粒子による三次元構造から成るパターンの形成を行っている。フォトレジストは物質表面に塗布し、エッチング処理に使用する組成物であり、感光により露光部分が除去される性質を持つ。この特徴から、基板に塗布し感光することで任意の形状を基板上に作り出すことができる。また、絶縁性であることから、表面に蓄積する電荷が流れづらく維持されやすいため、イオン供給により電場形成も可能である。この研究では、これらのことを利用し、シリコン基板上に塗布、感光後、正イオンを供給することにより任意の電場形成を行っている。そして、正に帯電した Cu 粒子を供給し、シリコン基板下に設置された電極に負の電圧を印加することにより電界を形成し、基板に帯電した Cu 粒子を誘引させている。基板近傍に誘引されてきた Cu 粒子はフォトレジストの表面に形成された正電場によって反発し、シリコン基板が露出している箇所にもみ収束し堆積する(図 2-13(a))。堆積後、シリコン基板は導電性を有しているため Cu 粒子の電荷は失われる。Cu 粒子は導電性を有し

ているため、電極に印加されている電圧は Cu 粒子層にも印加される。そのため Cu 粒子層が電極と同じ役割を果たし、接近してきた帯電粒子を誘引する(図 2-13(b))。蓄積された Cu 粒子層の高さがフォトレジストを越えると、粒子は横に広がり堆積していく。この際、フォトレジストからの反発電場により、Cu 粒子は支えられ、崩れることなく、三次元構造体を形成する(図 2-13(c))。最終的に出来上がるナノ粒子構造体の形状と構造体が完成するまでの時間はフォトレジストの形状に依存し(図 2-14)、理想的な三次元構造を作成するためには、用いる粒子の粒子径の最適化が必要であることを明らかにしている(図 2-15)。

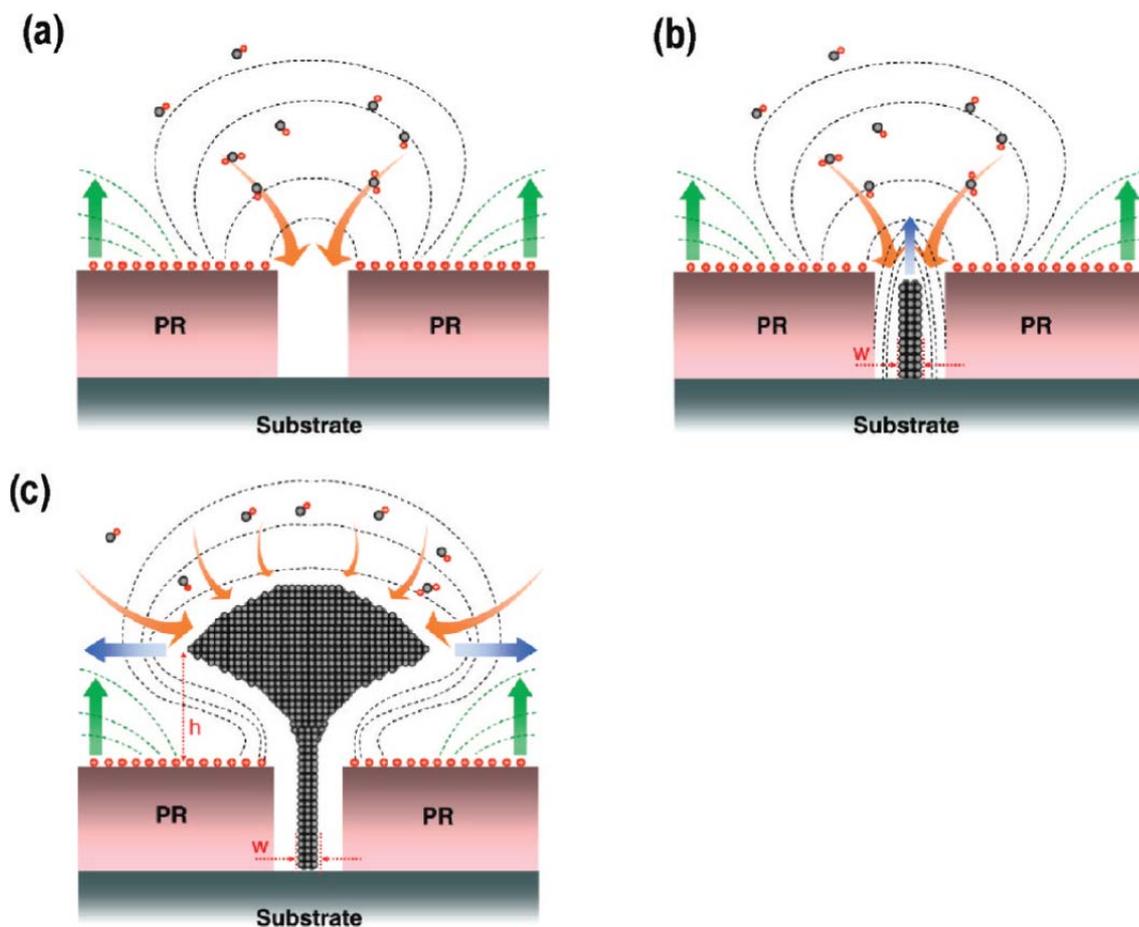


図 2-13 シリコン基板上での Cu 粒子による三次元構造形成過程

(Lee ら, 2011)

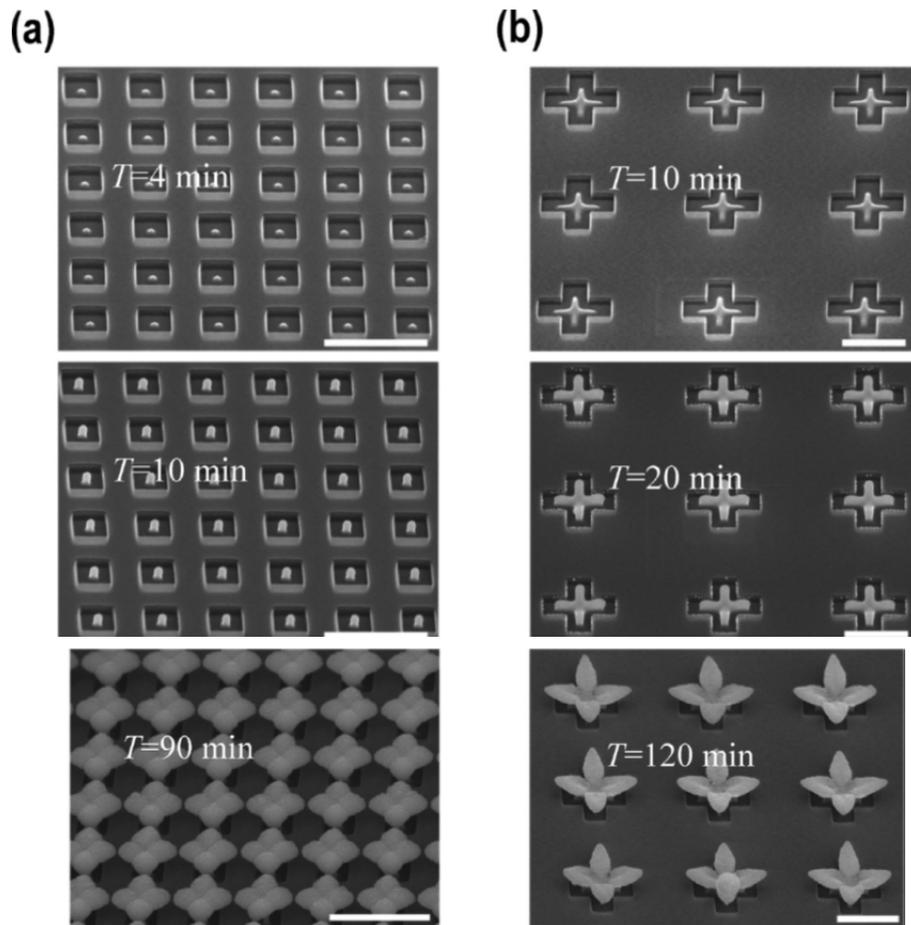


図 2-14 フォトレジスト形状による構造体の形状の違いと堆積時間の違い
 (a)スクエアパターン,(b)クロスパターン(Lee ら,2011)

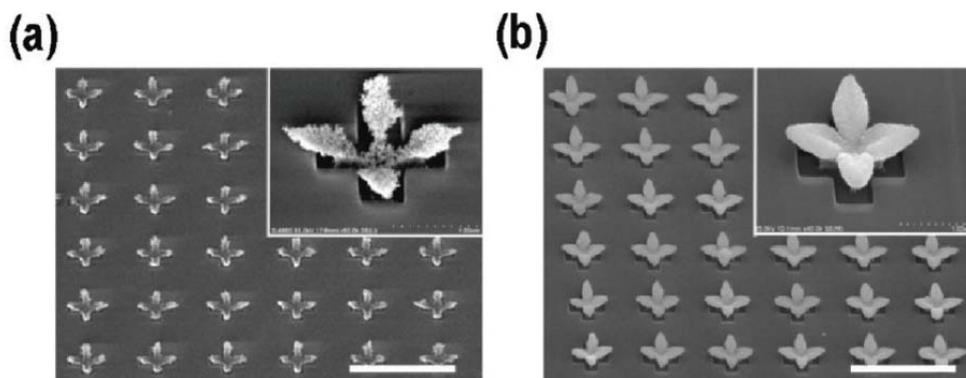


図 2-15 三次元構造体の粒子径依存性 (a)粒子径 10nm,(b)粒子径 2-4nm
 (Lee ら,2011)

Lim ら(2012)は、フォトレジスト塗布法とスタンプによる接触帯電法を合わせることで、ナノ粒子による二次元構造体の作製を行っている。接触帯電法のみではスタンプの凸部の幅でパターンを形成するラインの幅は決定していたが(図 2-16(A1)~(A3))、この研究では、シリコン基板上にフォトレジストを塗布しイオン供給により帯電粒子に対し反発する電場を形成した後に、スタンプによる接触帯電を行っている(図 2-16(B1)~(B3))。フォトレジスト塗布法により形成された反発電場による電界の収束効果によって、スタンプの凸部の幅よりも狭いサイズのパターンの形成に成功している(図 2-17)。また、反発電場形成のためのイオンの供給流量を増やすことで電界の収束効果を高めることが可能であり、堆積幅のさらなる縮小を報告している。(図 2-18)。

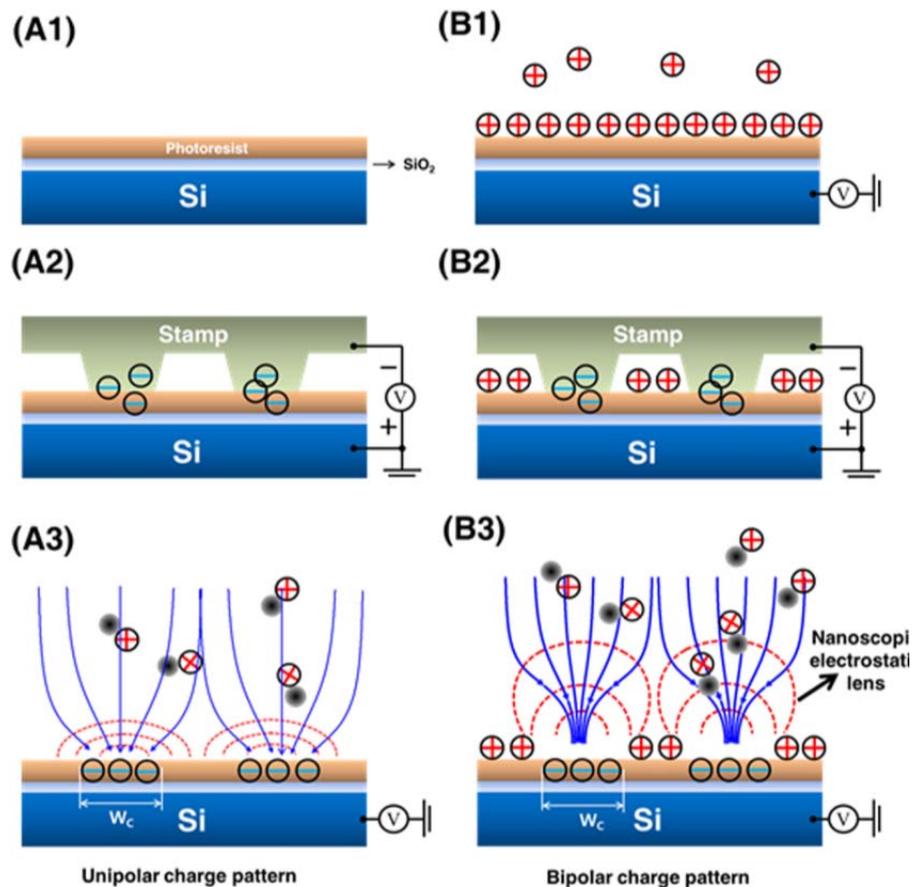


図 2-16 (A1)~(A3)接触帯電法、(B1)~(B3)接触帯電法+フォトレジスト塗布法(Lim ら,2012)

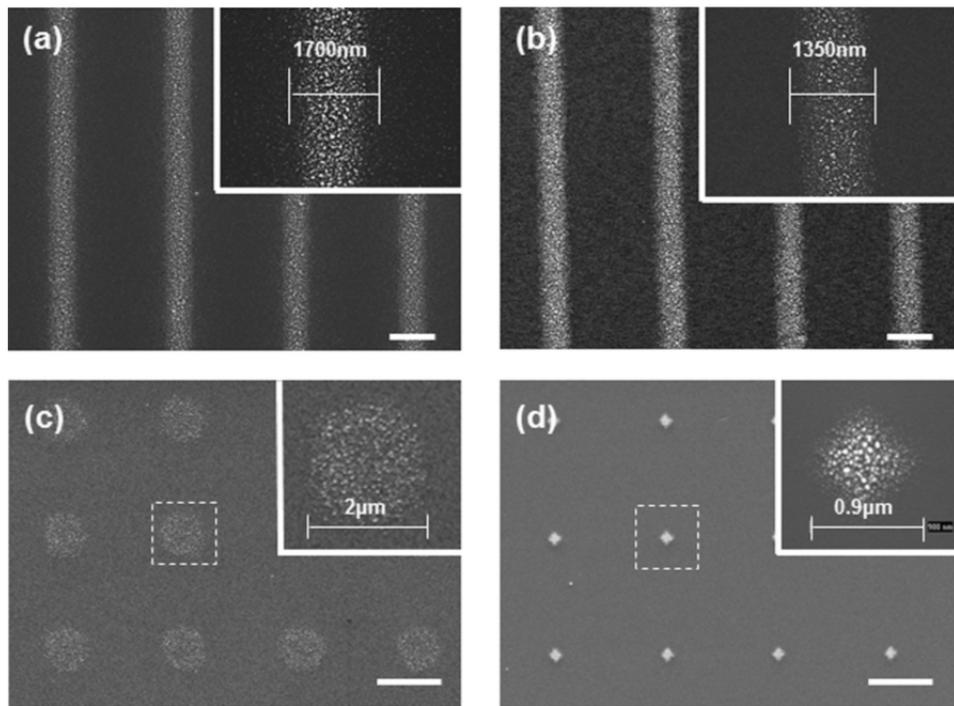


図 2-17 シリコン基板上に形成されたナノ粒子二次元構造体

(a)接触帯電法によるラインパターン

(b)接触帯電法+フォトリソ塗布法によるラインパターン

(c)接触帯電法によるドットパターン

(d) 接触帯電法+フォトリソ塗布法によるドットパターン

(Lim ら,2012)

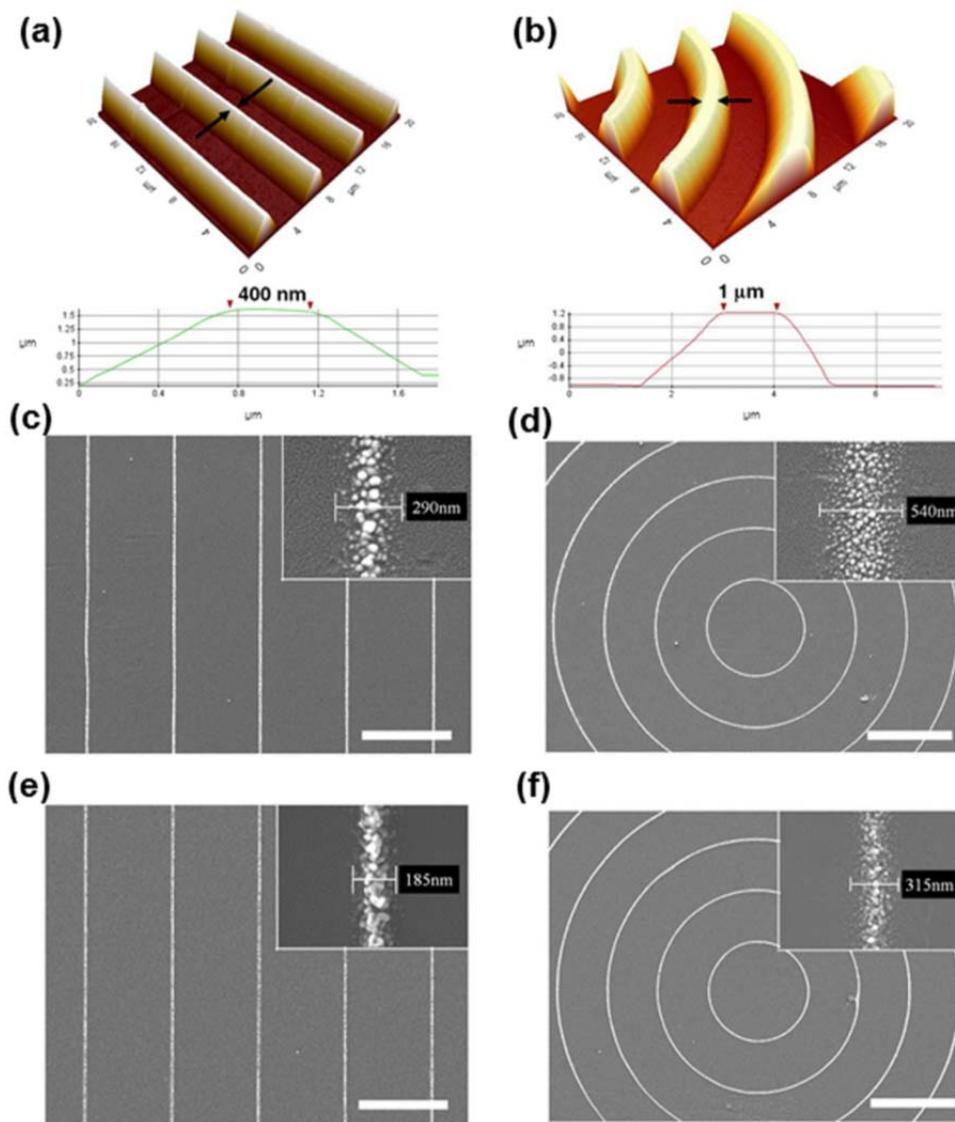


図 2-18 スタンプ形状とイオン供給量変化による堆積幅の変化

- (a)400nm の幅をもつラインパターン of スタンプ
 - (b)1 μm の幅をもつサークルパターン of スタンプ
 - (c)イオン流量 31min^{-1} におけるラインパターン
 - (d)イオン流量 31min^{-1} におけるサークルパターン
 - (e)イオン流量 51min^{-1} におけるラインパターン
 - (f)イオン流量 51min^{-1} におけるサークルパターン
- (Lim ら,2012)

第 3 章 イオンによる固体表面の除電

3-1 はじめに

大気イオンを用いた固体表面の帯電状態の制御を行う装置は、除電器（イオナイザー）として広く用いられている。しかし、イオンの安定した発生法やその動的な付着過程に関してはこれまで十分な検討が行われてきていない。本研究では、マイクロプラズマ素子を用いた新たなイオン発生法について実験的に検討し、得られたイオンの輸送過程や固体、特に高分子表面への動的な付着過程を評価することで、フィルム製造ラインなどの生産プロセスで用いられる、除電器の設計指針を得ることを目的とする。

3-2 イオンの固体表面への沈着現象

ここでは除電器、イオナイザーについて少し詳しく背景を説明する。高分子フィルムや半導体回路などの製造工程では、静電気は製品不良の主要な原因の一つである。これらの製造工程ではその対策として、静電気の中和、つまり除電が行われている(図 3-1)。除電には様々な装置や手法があるが、針型の放電極を用いたイオナイザー型除電器が最も広く用いられている。この手法では、針電極の高電圧を印加することで、その先端において気体を電離させて空気分子をイオン化し得られたプラス、マイナス両極性のイオンを対象物に輸送、付着させることで、表面の電荷を中和する装置である。イオナイザー型の除電器は、簡単な構造で高効率の除電ができることから、幅広い製造プロセスで用いられている。針型電極を用いたイオナイザーは、特にフィルム製造プロセスのようなイオナイザーを除電対象物に近接して設置する場合、プラスとマイナスイオンの空間的、あるいは時間的な不均一性、すなわち除電ムラが形成されることが

問題となっている。また一般的にイオナイザーは、電極針で発生する塵埃の防止のために、電極針の周囲に清浄な圧縮空気を供給し、また発生したイオンをこの圧縮空気を利用して遠方に輸送している。しかしイオナイザーをフィルムなどの製品に近接させて利用する場合には、フィルムの撓みや揺れを生じるため、製品製造に影響を与えてしまうため、一般的なイオナイザーは除電対象物から離れた場所に設置する必要がある、除電効果が得られないケースがある。本研究では、このようなフィルム製造、フィルム搬送ラインを想定し、イオン輸送に圧縮空気を使用しない、イオナイザーと除電対象物を数 cm に近接させて設置して高効率な除電することを目的として、マイクロプラズマ素子を用いたイオナイザーを開発し評価と検討を行った。

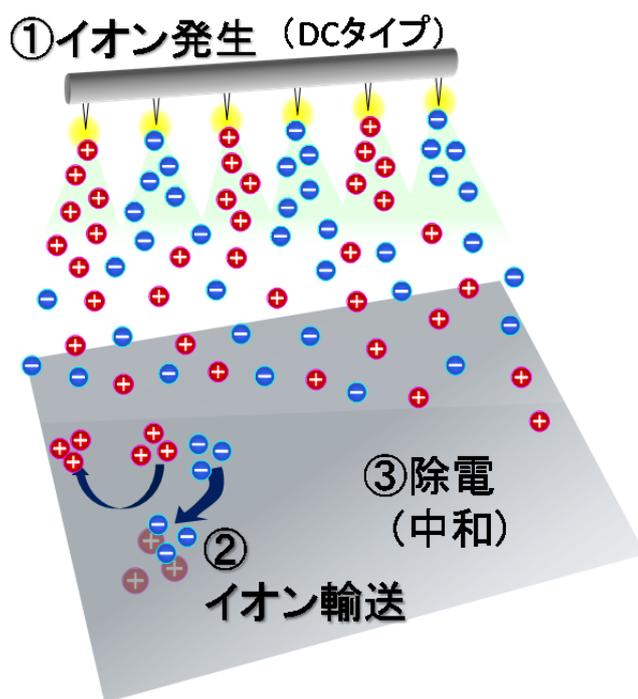


図 3-1 イオナイザーによる固体表面の除電(針型イオナイザーの例)

①イオナイザーによるイオン発生

②除電対象物(固体表面)へのイオン輸送

③帯電した個体表面の除電(中和)

3-3 マイクロプラズマ素子を用いた除電装置

マイクロプラズマ素子(図 3-2)とは、図 3-3 のようなチップ状のイオン発生素子であり、誘電体であるシート状のマイカ(雲母)の表面と裏面にそれぞれ、放電電極と誘電極を微細加工技術でパターンニングしたものである。本研究室のアイマンは、このマイクロプラズマ素子を用いたナフタレンの分解を博士論文研究として行った(Abdelaziz,2013)。



図 3-2 マイクロプラズマ素子

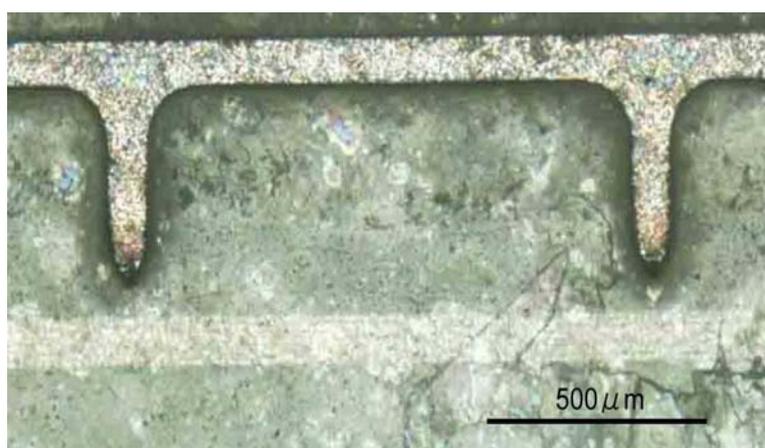


図 3-3 マイクロプラズマ素子の光学顕微鏡写真

本研究では、マイクロプラズマ素子を高分子フィルムの除電のためのイオン発生素子として用いる。例えば、放電極に図 3-4 に示すような波形の交流高電圧を印加するとパルス放電が生じ、電流値の上昇がみられる。この際、図 3-5 に示すようなマイクロスケールのプラズマが形成され、気体の電離によって正の高電圧では正イオンが、負の高電圧では負イオンがそれぞれ発生する。このような素子を用いることで、針電極を用いたイオナイザーと比較して、イオン発生部がより密に配列されているため、空間的に均一なイオンを生成することが期待できる。しかし、このように一枚の電極に振幅の中心が0の正弦波の高電圧を印加して、交互に正イオンと負イオンを生成する場合、イオンを静電気力によって遠方まで輸送することは困難である。

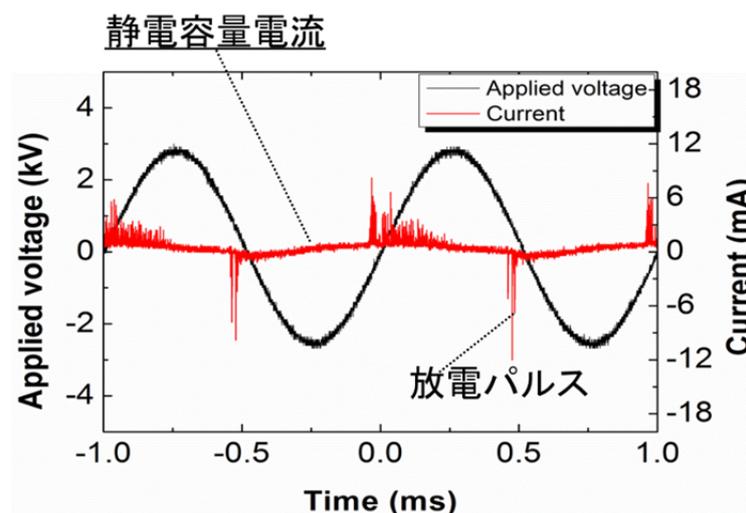


図 3-4 印加電圧(正弦波)と放電パルス電流の一例

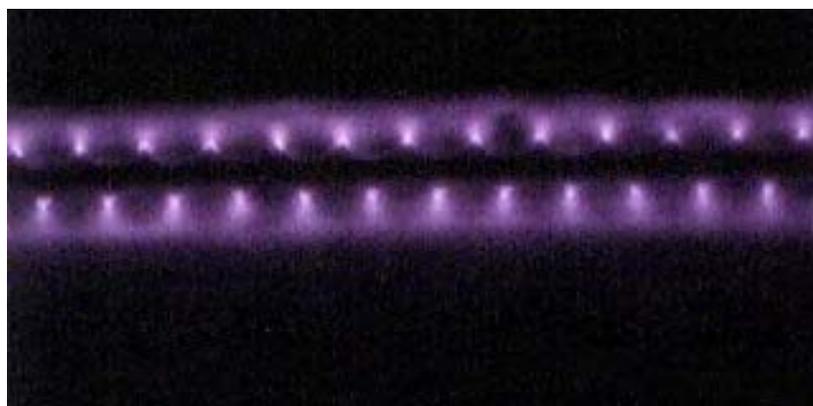


図 3-5 プラズマの様子

本研究ではバイアス電圧を印加した図 3-6 に示す波形の高電圧を素子に印加し、正イオンと負イオンを交互に生成することを試みた。すなわち、正のバイアスが印加された正弦波を印加している間は、生成した正イオンはこのバイアス電圧により遠方まで輸送され、逆に負のバイアスを印加しているときには、負イオンを負の電圧によって輸送する。この周波数 f とし、本研究では f を 5Hz から 300Hz まで変えて実験を行った。また、イオン発生に関与する、この正弦波の周波数は 25kHz で一定とした。

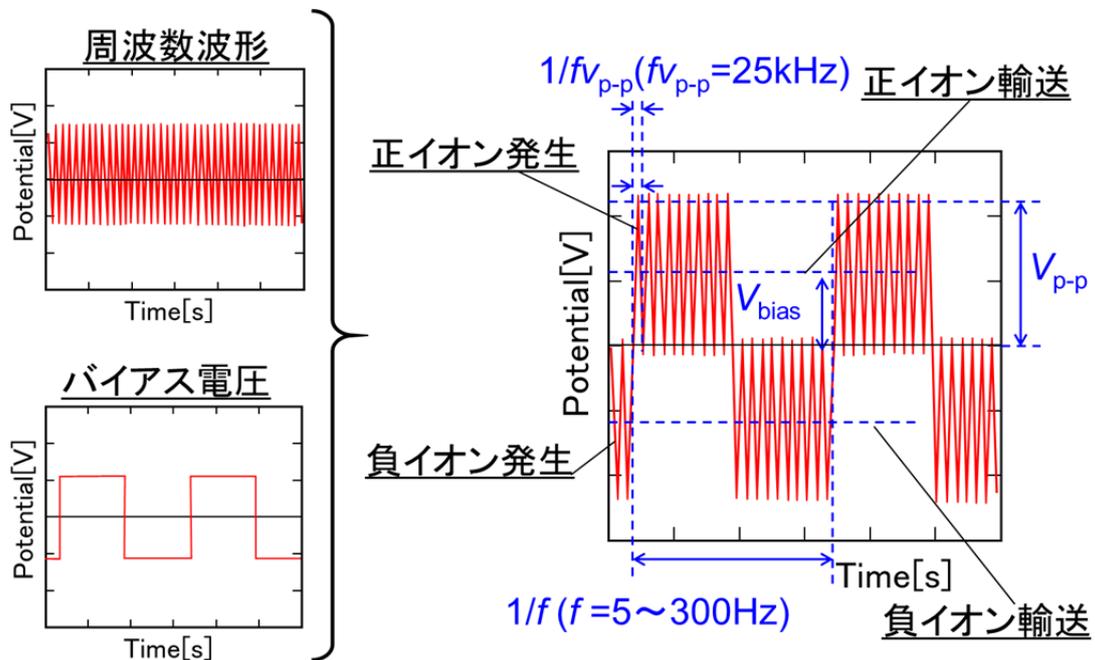


図 3-6 電圧波形

つぎに、イオン発生素子を用いた除電効率の測定実験について説明する。除電対象には、幅 30cm のポリエチレン製フィルムを用いて複数のローラーによる循環経路(全長約 350cm)を作製して、実際のフィルム製造工程を模擬した(図 3-7)。フィルムの搬送にはモータ駆動の樹脂製ローラーを用いた。この樹脂製ローラーとフィルムが剥離する際に、フィルムは帯電し、その電位を表面電位センサー1 で計測すると、図 3-8 に示すように、初期帯電電位はおよそ $V_1 = -9\text{kV}$ で一定となることが分かる。つぎに、表面電位センサー1 の後段にマイクロプラズマ素子を用いたイオナイザーを設置してイオンを発生させると、表面電位センサー2 では、図 3-9 のグラフに示すように、ほぼゼロボルト程度まで除電されることが分かる。しかし、実際には、横軸で示す1秒間の間に、イオナイザーの正負繰り返し周波数 f と等しい 5Hz で表面電位が振幅している。すなわち、正イオンと負イオンが交互にフィルム表面に沈着し、フィルム表面に除電ムラを形成していることが分かる。

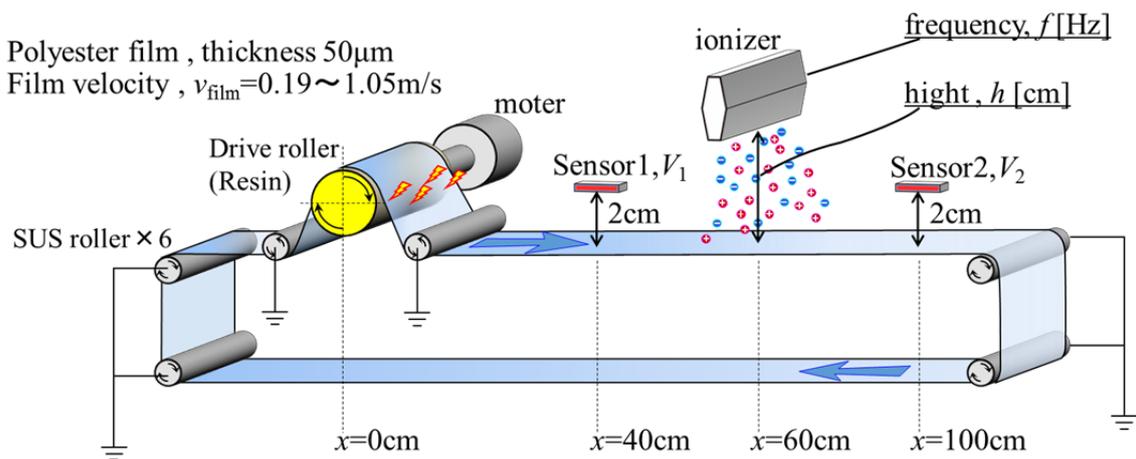


図 3-7 フィルム搬送工程を模擬した除電効率評価装置

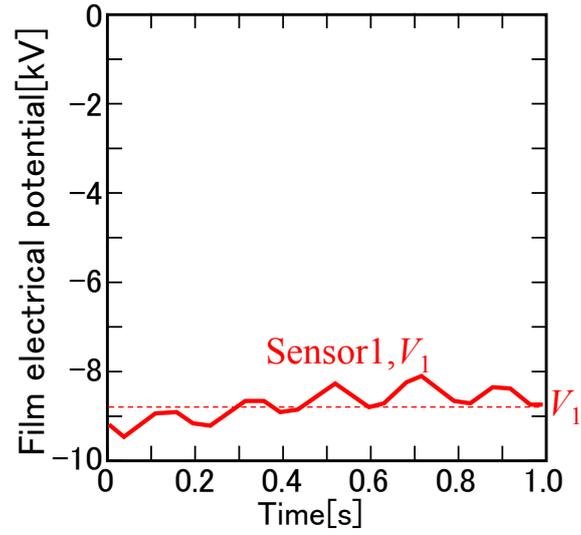


図 3-8 フィルムの表面電位(除電前, Sensor1, V_1)

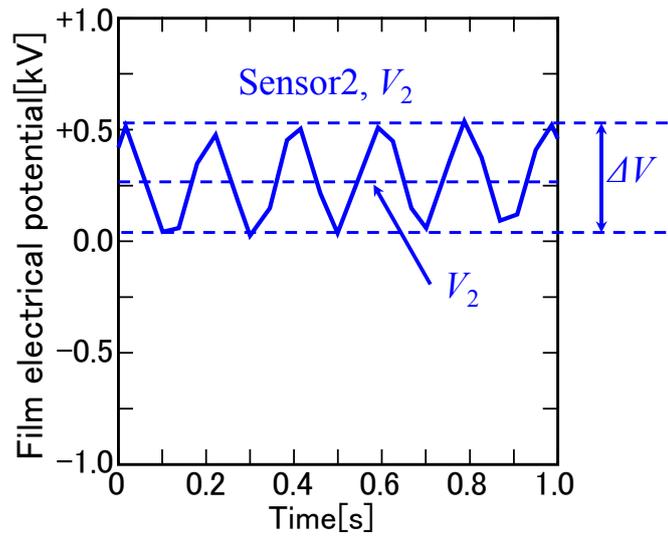


図 3-9 フィルムの表面電位(除電後, Sensor2, V_2)

ここで、本研究では、着目するイオナイザーの設計パラメータとして、正負の繰り返し周波数 f と除電器とフィルム間の距離 h について主に検討した。例えば、イオナイザーと対象物の距離を近づけると、より高い周波数でもイオンが付着し、表面がムラなく除電される。しかし、イオナイザーの設置条件の制約などにより、ある程度の距離を離さなければならない場合、イオンを遠方まで輸送するために周波数を低くする必要があり、この際、このような除電ムラが形成されることが予想される。イオナイザーとフィルムの距離 h とイオナイザー周波数 f の影響を定量的に評価するために、初期帯電電位 V_1 と、除電後のこの平均電位 V_2 より、式(3-1)によって除電率 η を定義し、除電ムラは、除電後の振幅 ΔV によって評価する。

$$\eta = 1 - \frac{V_2}{V_1} \quad (3-1)$$

3-4 実験結果 (高分子フィルムの除電率と除電ムラ ΔV)

図 3-10 は、フィルム搬送速度 $v_{\text{film}}=1.05\text{ms}^{-1}$ の時の除電ムラ ΔV のイオナイザー周波数 f の依存性を示したものである。フィルムからイオナイザーの高さ h は ■ が 2cm と、● が 10cm の結果をそれぞれ示す。図 3-10 の一番左の点は周波数 f が 5Hz のときの結果であり、イオナイザーを $h=2\text{cm}$ まで近接させると、最大で除電ムラ $\Delta V=580\text{V}$ が見られることがわかる。つぎに正負切り替えの周波数 f を上げると、除電ムラ ΔV が小さくなることが分かる。また、● で示す $h=10\text{cm}$ まで離れた結果に着目すると、5Hz でもあまり除電ムラ ΔV は見られず、300Hz まで増加させると数十 V 程度の振幅まで抑制されていることが分かる。しかしこの図 3-10 だけでは、実際に除電されているかどうかは判断できないため、除電率 η の結果を図 3-11 に示す。図 3-11 の横軸はフィルム搬送速度 v_{film} で、右にいくほど速やかな除電が必要である。まず、赤で示すフィルムからのイオナイザー高さ $h=2\text{cm}$ のとき、すべての条件で除電率 η が 100% 近くとなり、フィルムをほぼ完全に除電できることがわかる。しかし、フィルムからのイオナイザー高さ $h=10\text{cm}$ に設置すると、フィルムの搬送速度 v_{film} が速くなると除電率 η が低下した。この傾向は、周波数 f が高いほど顕著となる。つまり、周波数 f をあげるとフィルムに輸送されるイオン量が低下することが予想される。この2つの結果をまとめると、フィルムからのイオナイザー高さ $h=2\text{cm}$ に近づけた場合、除電率 η はほぼ 100% であるが、除電ムラ ΔV は周波数 f を上げてても 100V 程度残った。また、フィルムからのイオナイザー高さ $h=10\text{cm}$ とした場合、除電ムラ ΔV は最小で数十 V 程度まで小さくなったが、特にフィルム搬送速度 v_{film} が高い場合に十分な除電率 η を得ることができなかった。そこで、これらの影響を理論的に解析するために、イオンの輸送と沈着過程のモデリングを行った。

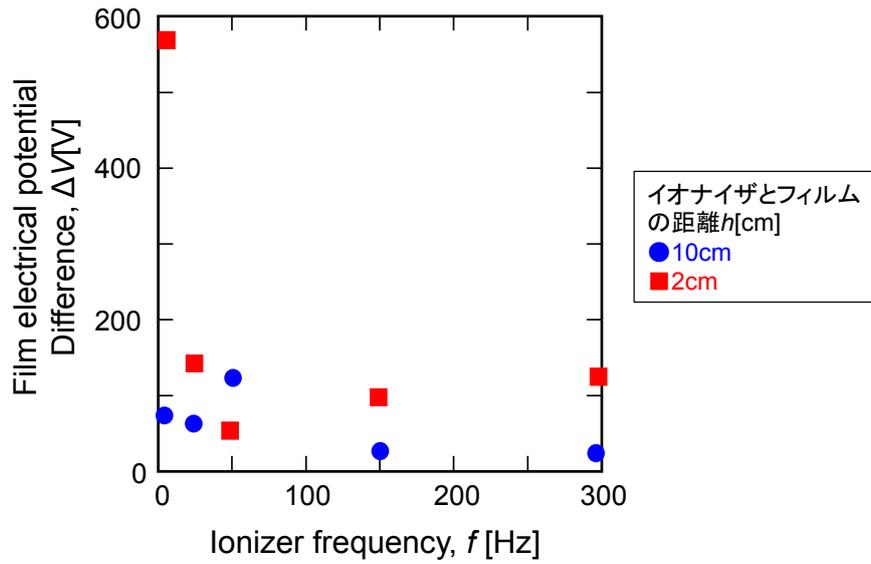


図 3-10 除電後の表面電位幅 (除電ムラ ΔV) に与える
イオナイザー周波数 f の影響

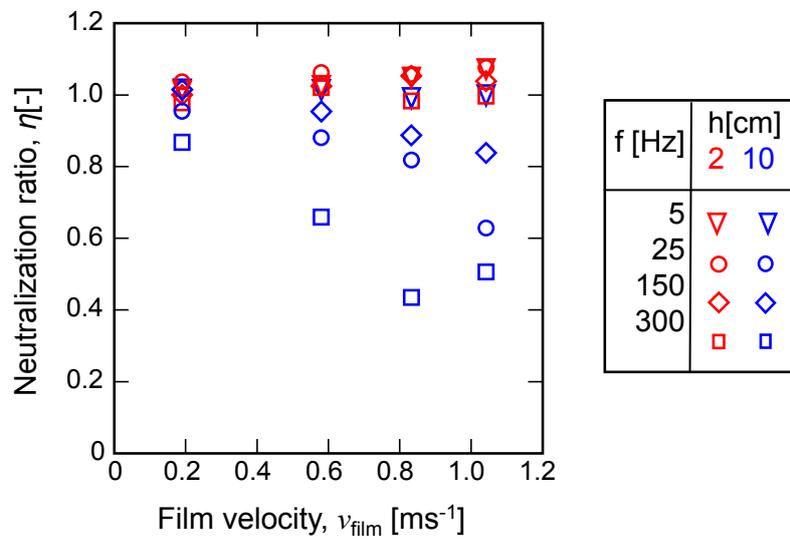


図 3-11 除電効率 η に与えるフィルム搬送速度 v_{film} の影響

3-5 イオン輸送・沈着モデル

図 3-12 は、イオナイザーによってプラス、マイナス交互に発生したイオンが、帯電した固体表面に向かって電界強度 E によって輸送され、沈着する様子を示したものである。このとき、電界強度 E は、除電対象物の電位とイオナイザーの間の電位差として求められるが、固体表面の電位は除電操作により変化し、さらに、イオナイザーの電位も印加する高電圧波形に応じて、時間的に変動する。そこで、正負の両極イオンが交互に対象物に向かって電界によって輸送され、表面に沈着過程をモデル化し、高分子フィルム表面電位の時間変化を求めた。イオンが持つ電荷は、素電荷 e にイオン濃度 N_{ion} をかけて求められる。この電荷を有するイオンが電界 E によって $Z_p E$ の速度で対象に向かって静電輸送される。計算では、 Z_p をイオンの電気移動度 ($=1.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) とし、その静電沈着フラックスから単位時間あたりに固体表面に付着するイオン量を求めた。電荷 Q を有するイオンの沈着により、表面電位 V が、 $\Delta V = Q/C$ だけ変化するとして、表面電位の時間変化を求めた。このとき、表面の静電容量 $C = 20 \text{ pF}$ と仮定した。

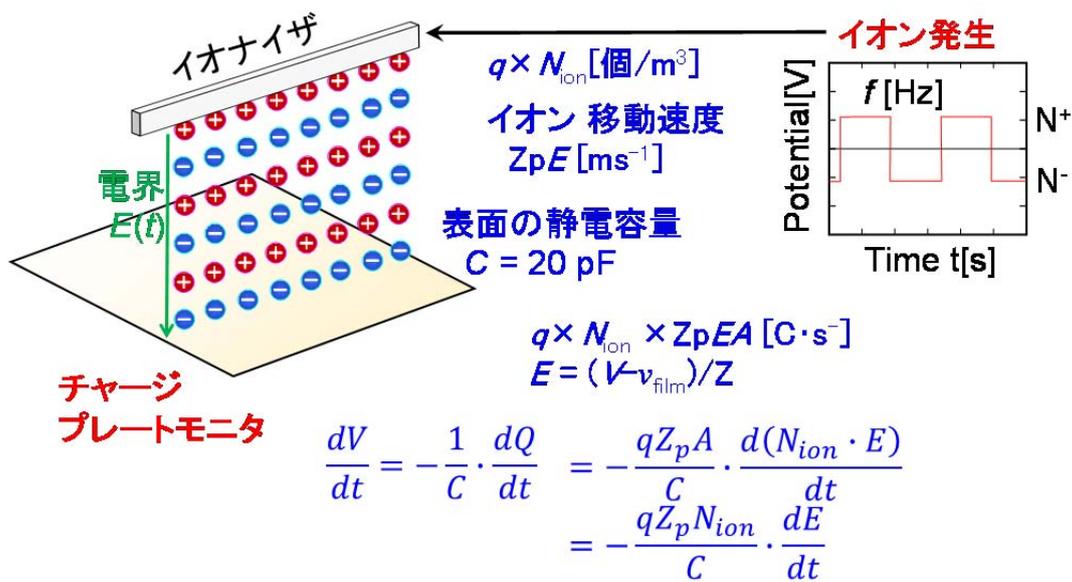


図 3-12 イオン輸送 沈着モデル

図 3-13 は、静止したチャージプレートモニタと呼ばれる装置に本研究のイオナイザーからイオンを照射したときの表面電位の時間変化で、正イオン濃度を $3 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ と仮定したときの計算値と実際の測定結果で比較した。図中の実験結果は、最初 1kV 程度の電位が除電操作により、急激に減衰し、その後、イオナイザーの周波数に同期して、周期的に変動していることが分かる。図中の実線は、上述したモデルで求めた表面電位の時間変化の推定線であり、除電時間は実測値 2.5s、計算値 2.2s、除電ムラは実測値 300V、計算値 350V と非常に近い値となり、実験結果を概ね再現できていることが分かる。つぎに、このモデルを移動するフィルムへ適用する。このとき、時間的な除電ムラ ΔV は、フィルム搬送方向に対する空間的な除電ムラ ΔV に変換される。

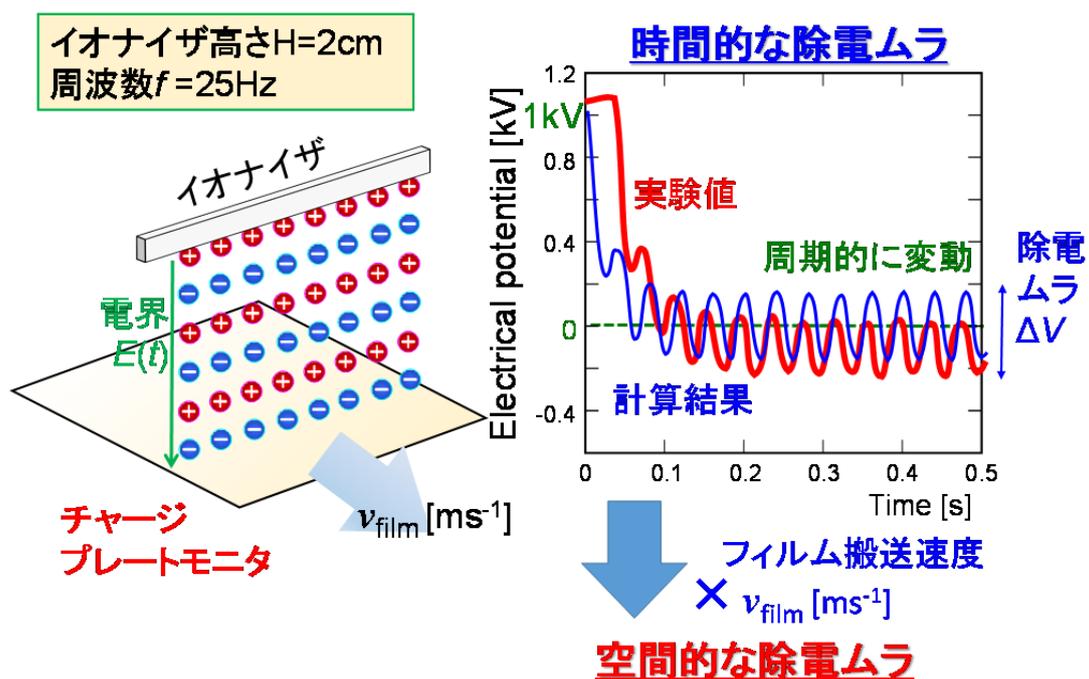


図 3-13 イオン輸送 沈着モデル

図 3-14、図 3-15 は、イオン輸送・沈着モデルで求めたフィルム搬送方向の空間的な除電ムラ ΔV と除電率 η を、実験結果と比較したものである。除電ムラ ΔV の推定値は、実験結果が若干高い結果となっているが、周波数 f を上げると除電ムラ ΔV が低減される様子をおおよそ表していることが分かる。また、除電率 η は、フィルム速度 v_{film} を上げたときに、イオナイザー周波数 f が高い条件では除電しきれない傾向がモデルによって概ね再現されている。

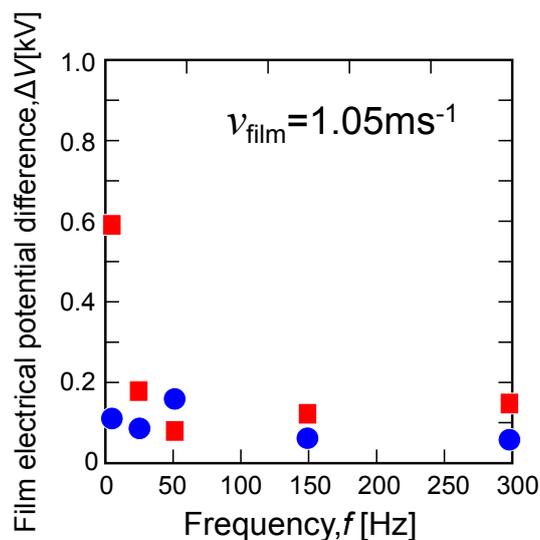


図 3-14 表面電位の幅 (除電ムラ ΔV) に与えるイオナイザー周波数 f の影響

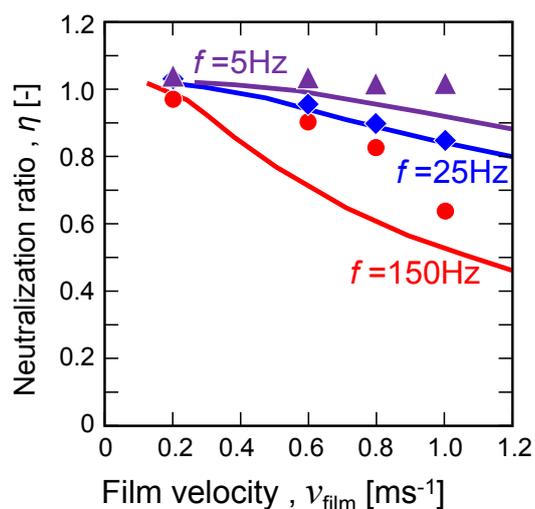


図 3-15 除電率 η に与えるフィルム搬送速度 v_{film} の影響

(実験とモデル計算結果の比較)

以上を踏まえて、図 3-16 は、縦軸に除電率 η 、横軸にイオナイザーとフィルムとの距離 h をとったものである。5Hz で顕著にみられた除電ムラは図中に領域で示してある。左側のフィルム搬送速度 $v_{\text{film}}=0.58\text{ms}^{-1}$ 、初期帯電 V_1 が-4kV の結果では、イオナイザー周波数 $f=25\text{Hz}$ にすれば、いずれのイオナイザーとフィルムとの距離 h においても除電率 η 、ムラ ΔV とも最も良好な結果が得られる。一方、図 3-17 で示す、フィルム搬送速度 $v_{\text{film}}=1.05\text{ms}^{-1}$ に速めた場合では、イオナイザーとフィルムとの距離 $h=7\text{cm}$ 以上では除電率 η が低下しており、このあたりが本実験に用いたイオナイザーの限界といえる。例えば、イオナイザーとフィルムとの距離 $h=10\text{cm}$ で高速に移動するフィルムに対して除電を行う際には、除電率 η を犠牲にして、ムラが少ないイオナイザー周波数 $f=25\text{Hz}$ を用いるか、ある程度の除電ムラ ΔV はあるものの、より除電率 η が高いイオナイザー周波数 $f=5\text{Hz}$ を採用するかを選択する必要があると言える。

いずれにせよ、本モデルにより、イオナイザーとフィルムの設置 h と物体の移動速度ここではフィルム搬送速度 v_{film} 、イオナイザー周波数 f の関係にある程度予測することが可能となったため、マイクロプラズマ素子を用いた除電システムの設計に対して、重要な知見を得たと考えられる。

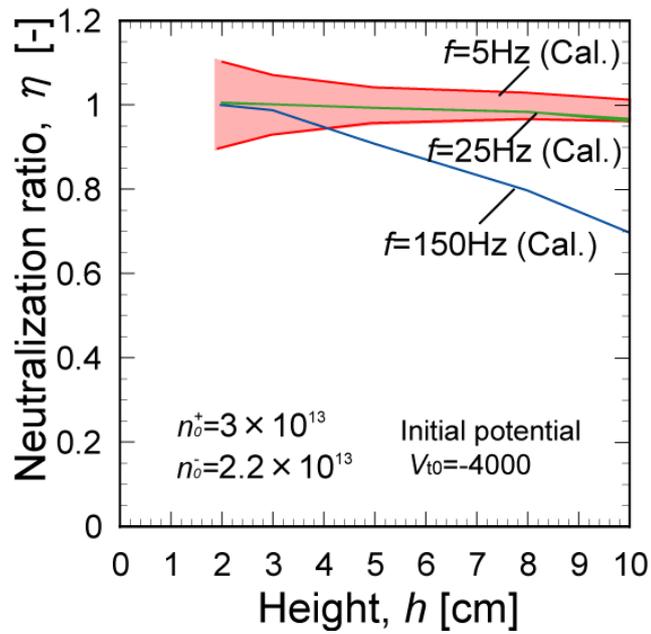


図 3-16 除電率 η に及ぼすイオナイザーとフィルムとの距離 h の影響
(フィルム搬送速度 $v_{\text{film}} = 0.58 \text{ms}^{-1}$)

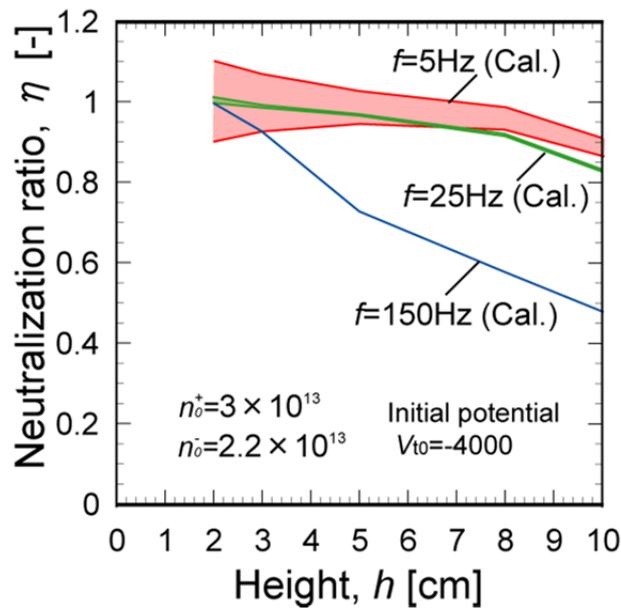


図 3-17 除電率 η に及ぼすイオナイザーとフィルムとの距離 h の影響
(フィルム搬送速度 $v_{\text{film}} = 1.05 \text{ms}^{-1}$)

3-6 まとめ

本章で得られた知見をまとめると、以下の通りとなる。

1) マイクロプラズマ素子を用いたイオナイザーによる高分子フィルム搬送プロセスでの除電実験を行い、イオナイザーとフィルムとの距離 h と、イオナイザー周波数 f の影響を明らかにした。

2) イオンの輸送と沈着をモデル化し、高分子フィルム表面の電位変化を推測し、実験結果を概ね再現することができた。

3) マイクロプラズマ素子を用いたイオナイザーに対して、高い除電率 η を得られるイオナイザーとフィルムとの距離 h とイオナイザー周波数 f の指針を得ることができた。

以上より、本研究ではマイクロプラズマ素子を用いたイオナイザーの最適な設置に関する指針を得ることができたと言える。

第 4 章 イオンによる粒子の荷電

4-1 はじめに

エアロゾルの荷電とは、図 4-1 に示すように気体中に浮遊する微粒子とイオンを混合・衝突させ、粒子に電荷を与える操作である。近年、粒子径 10nm 以下の機能性を有したナノ粒子の応用研究が進展しており、ナノ粒子の分級、捕集、分析などの必要性が高まっている。ナノ粒子の荷電は、静電気を利用した粒子の分級、計測や捕集において重要な前処理技術である。しかし一般にナノ粒子の荷電は困難である。その理由として、①これらのナノ粒子とイオンとの衝突確率が低く、さらに②帯電粒子が荷電装置の内部に静電沈着による損失が大きいことが挙げられる。そのため高効率・高スループットのナノ粒子荷電装置の開発が求められている。

本研究では、先ほどの章で説明したマイクロプラズマ素子を、10nm 以下の気中ナノ粒子の高効率荷電に利用することを試みた。

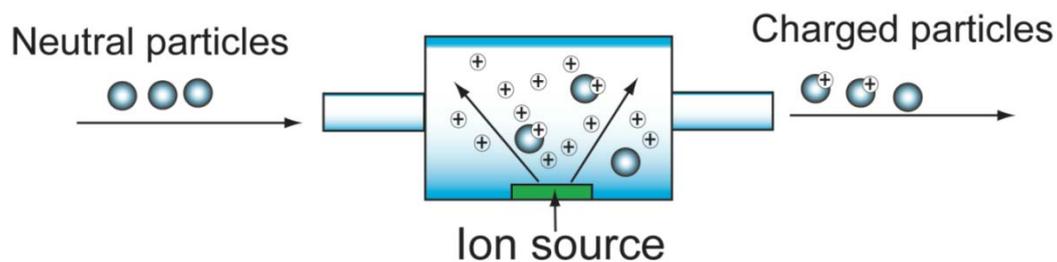


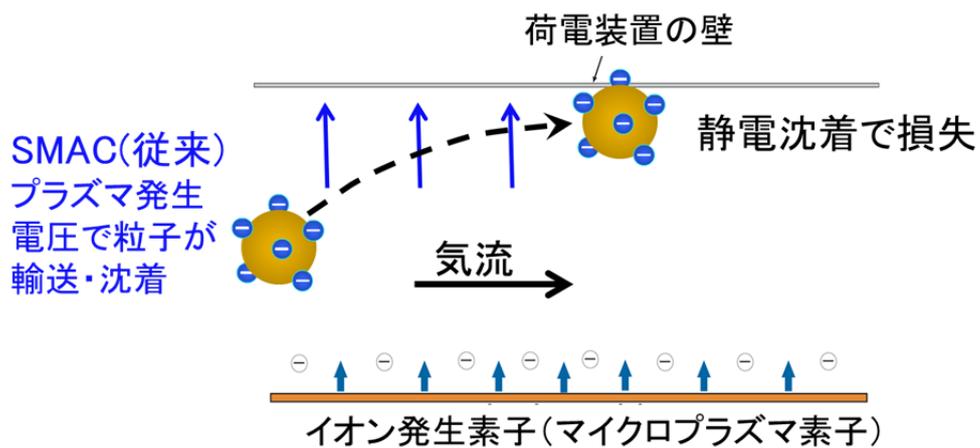
図 4-1 粒子の荷電プロセス

4-2 高効率荷電装置

本研究で開発した気中粒子の高効率荷電装置 SMAC のコンセプトを図 4-2 に示す。図 4-2(a)は従来方式の SMAC による粒子の荷電を示しており、荷電された粒子が荷電器の内部に静電沈着することでスルーットが低下している様子を示している。図 4-2(b)に示す改良では、SMAC の印加電圧に荷電粒子を SMAC の素子の方向に引き戻す電圧波形を加えることで荷電器の内部への静電沈着を防ぐ方法である。本研究では特に荷電が困難な、粒子径 $d_p=10\text{nm}$ 以下のナノ粒子の高効率荷電を行うために、マイクロプラズマ素子を用いる。マイクロプラズマ素子は、通常のコロナ放電などと比較して、広い領域で均一にイオンが生成できるため、気中に粒子が存在すれば、イオンとナノ粒子の衝突によって、高い効率で粒子が荷電できることが期待できる。しかし、素子全面に高電圧が印加されるため、一旦荷電した粒子は、素子が形成する電界によって輸送され、装置出口に排出される前に、装置内部の壁面に沈着損失する。新たに試作したナノ粒子荷電装置 (Surface discharge microplasma charger ; SMAC) の概要図を図 4-3 に示す。本装置は、荷電時間をできるだけ長くとれるように、長さ 400mm、内径 15.6 mm のステンレス管の内部に長さ 300mm のマイクロプラズマイオン化素子を設置したものである。エアロゾルは円管の上半分のみを流れ、内部で生成するイオンと混合・衝突後、出口から荷電粒子として取り出される。図 4-4 に示すマイクロプラズマイオン化素子は誘電体 (マイカ、厚さ 0.2mm) の表面に微細電極 (SUS 製) を貼り付けた後、エッチング加工した素子 (長さ 250mm) である。微細電極にパルス状の高電圧を印加すると、誘電体表面においてマイクロプラズマが形成し、雰囲気ガスがイオン化され、粒子は荷電される。この波形の電圧変化を図 4-5 に示す。この $\sin x/x$ の波形は、振幅 V_0 、周波数 f 、バイアス電圧 V_{bias} の3つのパラメータで決定される。振幅 V_0 はイオンの生成量に関係し、これを増加させれば荷電効率が向上すると考えられる。

つぎに、 V_{bias} は直流バイアス成分であり、荷電した粒子を引き戻すことにより、粒子の沈着損失の抑制に効果が期待できる。周波数 f はこの両者に関係すると考えられる。本研究では、これらの3つの因子がそれぞれどのように荷電効率に影響を与えるかを検討し、最も高い荷電効率を得るための条件を求めた。

(a)



(b)

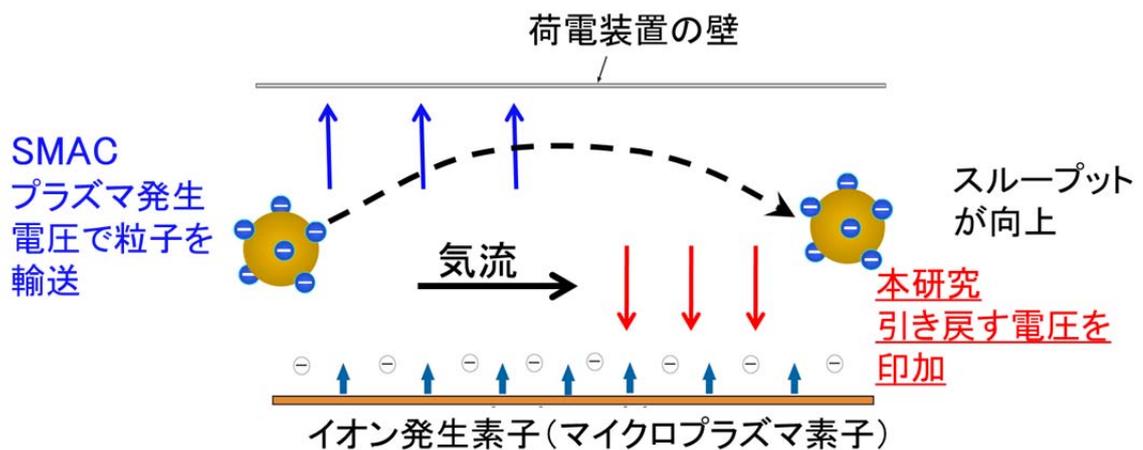
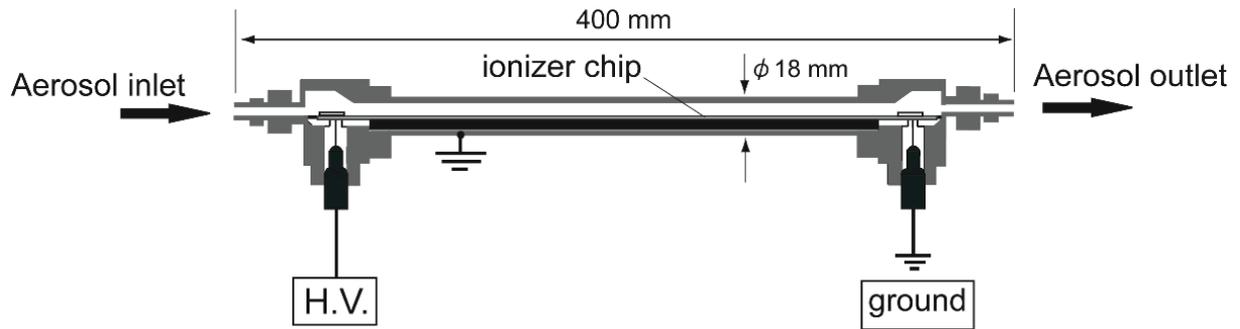


図 4-2 ナノ粒子荷電装置 (SMAC) のコンセプト

(a) 静電沈着による荷電粒子のスループット低下

(b) SMAC に引き戻す電圧を印加してスループット向上

(a)



(b)

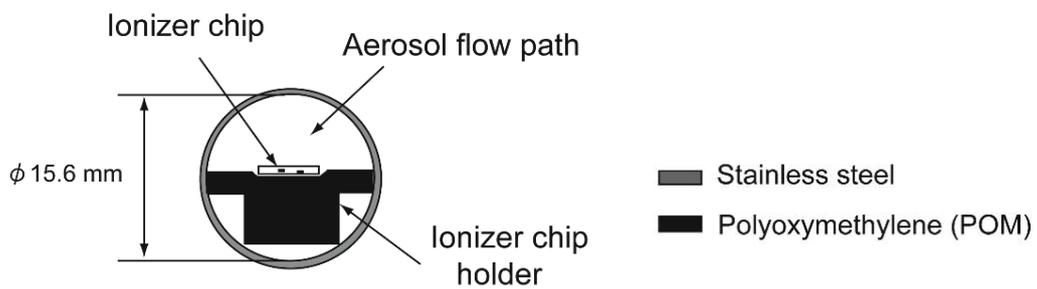


図 4-3 本研究で開発したナノ粒子荷電装置 (SMAC)

(a)SMAC 側面の断面図 (b)SMAC 縦断面図

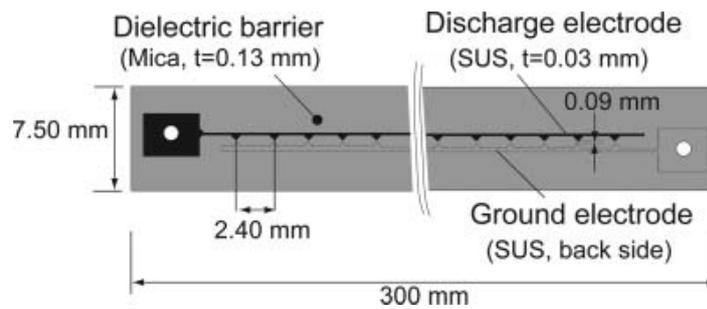


図 4-4 マイクロプラズマイオン化素子

ここで、予備実験において、表 4-1 に示す様々な電圧波形を素子に印加したところ、 $\sin x/x$ 関数の波形が Aerosol outlet における荷電効率が最も高く得られた。そこで以降の実験では $\sin x/x$ の波形にバイアス電圧 V_{bias} を印加した以下の式(4-1),式(4-2)で与えられる電圧を印加した。

$$V=[(V_0 \sin x)/x]+V_{\text{bias}} \quad (4-1)$$

$$x=2\pi ft \quad (4-2)$$

表 4-1 予備試験でイオン発生素子に印加した種々の電圧波形と最適条件における荷電効率

Waveforms	Amplitude [kV]	Frequency [kHz]	Bias voltage [V]	Extrinsic charging efficiency [%]
-ramp []	-2.64	9.1	-520	5.9
triangle []	+2.28	4.8	+1040	5.9
square []	+2.48	3.6	+760	7.4
sine []	+3.36	2.0	+620	16.9
+ramp []	+2.32	10.5	+700	18.4
DC pulses ¹⁾ []	+/-2.00	1.0	+500	25
-sinx/x []	-3.05	1.5	+850	66.7

¹⁾ Kwon et al. (2007)

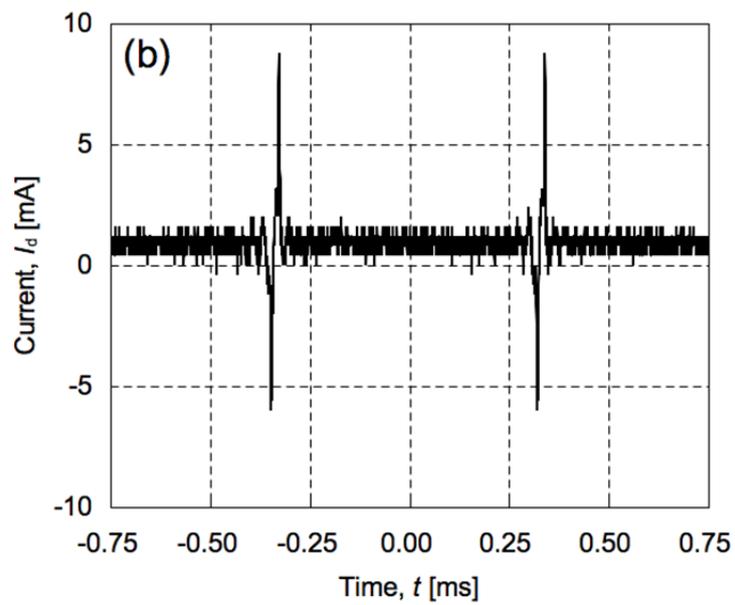
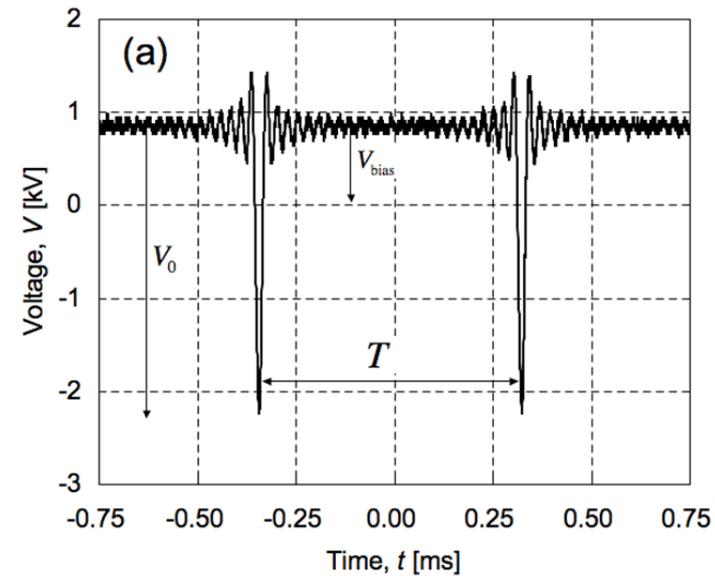


図 4-5 バイアス電圧を印加した $\sin x/x$ 波形の(a)電圧変化と(b)放電電流
 (周波数 $f=1.5\text{kHz}$ 、振幅電圧 $V_0=-3.05\text{kV}$ 、バイアス電圧 $V_{\text{bias}}=850\text{V}$)

4-3 荷電効率の定義

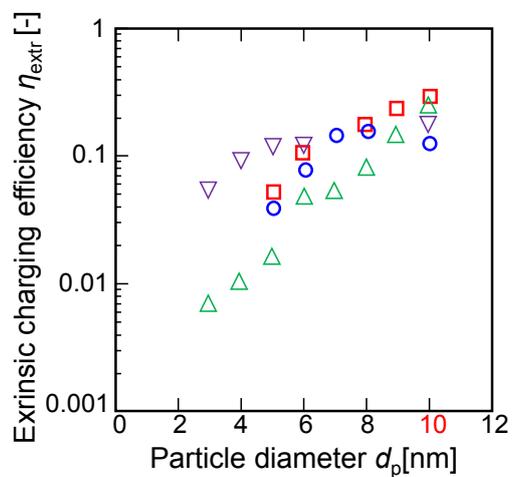
既往の報告では荷電効率に関して、以下の 2 つの定義がある。「実質的荷電効率(η_{intr})」とは、装置内で静電沈着した粒子を含め、得られた帯電粒子の全量を流入粒子数で割ったもので、式(4-3)で与えられる。この荷電効率が高ければ、粒子は高効率に荷電されていることになるが、実際には装置内部に静電沈着して、損失している粒子数も含まれる。そこで、式(4-4)で与えられる「非実質的荷電効率(η_{extr})」によって、粒子をどの程度荷電し、さらに装置外部に取り出すことができるかを評価する。非実質的荷電効率 η_{extr} は荷電装置から流出した帯電粒子数を流入粒子数で割ったものであり、この値が高いと荷電効率だけでなく、スループットも高いことを示している。

$$\eta_{\text{intr}} = \frac{\text{全帯電粒子個数}}{\text{入口粒子個数}} \quad (4-3)$$

$$\eta_{\text{extr}} = \frac{\text{出口帯電粒子個数}}{\text{入口粒子個数}} \quad (4-4)$$

図 4-6 は、既往の研究における非実質的荷電効率 η_{extr} を粒子の粒子径に対してプロットしたものである。非実質的効率 η_{extr} は、粒子径 $d_p=10\text{nm}$ のナノ粒子ではいずれも 30%以下と低く、特に粒子径が数 nm になると 10%以下しか荷電が行われていないことが分かる。これは粒子径の微小化とともにイオンとの衝突確率が低下するだけでなく、帯電したナノ粒子が装置内部で静電沈着し、損失しているためであると考えられる。すなわち、従来技術では粒子径 $d_p=10\text{nm}$ 以下のナノ粒子を高効率に荷電して装置外部へ取り出すことは困難であるといえる。本研究では、上述した荷電粒子を引き戻す電界を用いて装置内部への帯電粒子の沈着損失を低減させ、非実質的荷電効率 η_{extr} の向上を

試みた。



	Research groups	Ion source
○	Buscher et al.(1994)	Corona
▽	Chen and Pui(1999)	Radioactive
□	Kruis and Fissan (2001)	Corona
△	Osone et al.(2008)	SMAC

図 4-6 既往研究における非実質荷電効率 (η_{intr})

4-4 荷電効率の実験装置及び方法

4-4-1 試験粒子の発生

実験経路を図 4-7 に示す。本研究では、蒸発/凝縮法によって発生させた銀粒子を試験粒子に用いた。キャリアガスは流量 1.5L/min の窒素(窒素:99%、酸素:0.7%、水:2.05ppm)とし、多分散銀粒子を発生させて、放射線源 (^{241}Am) 荷電中和器により荷電し、ナノ微分型電気移動度分析器 (nano-DMA : nano-Differential Mobility Analyzer、TSI, MODEL3085) によって分級し、単分散一価荷電の粒子を得た。さらに、得られた粒子を再び ^{241}Am へ通過させ、平行平板電極(ESP: Electrostatic Precipitator)を通すことにより、単分散無帯電粒子を得た。この粒子を窒素ガスで希釈し、荷電装置に導入するエアロゾル流量を 2.5L/min、3.5L/min、4.5L/min に調節した。プラズマ生成用の高電圧電源として、波形発生器 (Wavetek 100MHz synthesized Arbitrary Waveform generator, Model 395) によって種々の波形を発生し、高電圧増幅器(Matsusada Precision Inc, Model HE0PT-5B20)を用いて増幅した。印加電圧波形は、オシロスコープ (Tektronix Digital Phosphor Oscilloscope, DP04032) により確認した。

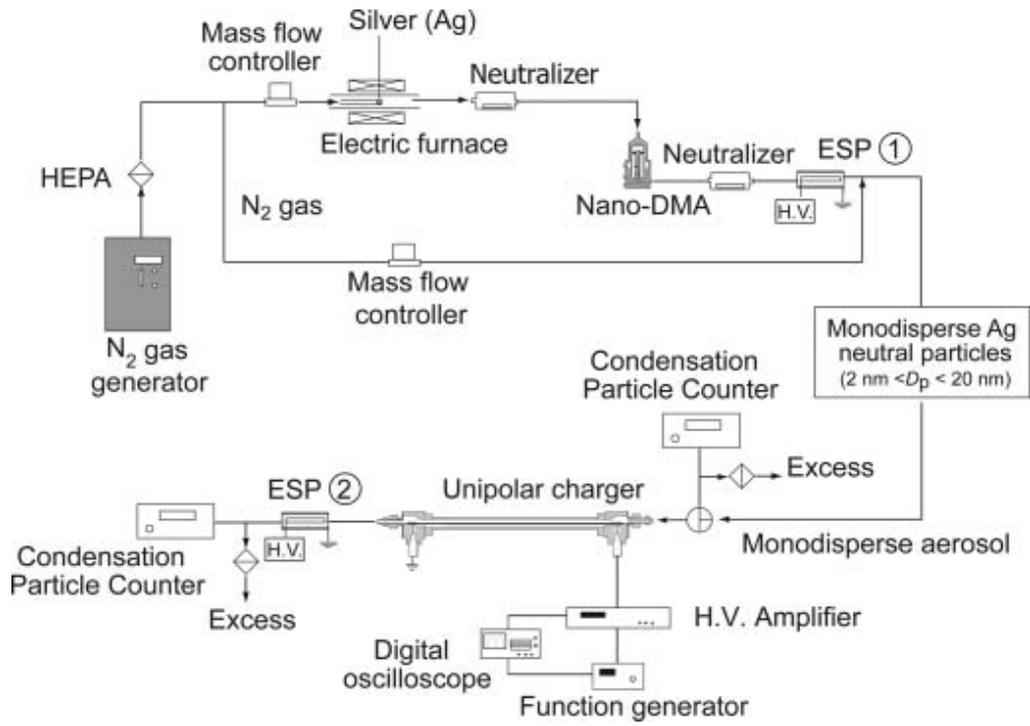


图 4-7 实验经路

4-4-2 荷電効率の測定

荷電効率の測定では、図 4-7 に示したように2台の凝縮核計数器、Condensation Particle Counter (CPC; TSI, MODEL 3776)及び電気集塵器 (Electrostatic Precipitator, ESP)を用いて、荷電装置前後の帯電及び無帯電粒子の個数濃度を測定した。荷電効率の評価には、前述したとおり、実質的荷電効率 (Intrinsic charging efficiency, η_{intr}) = (荷電装置における全荷電粒子数 / 荷電装置へ導入した粒子数)と、非実質的荷電効率 (Extrinsic charging efficiency, η_{extr}) = (荷電装置出口から排出される荷電粒子数 / 荷電装置へ導入した粒子数)を用いる。具体的には、図 4-8 に示すように、まず、荷電装置に電圧を印加していない場合の入口粒子濃度 n_0 、出口粒子濃度 n_1 より、ブラウン拡散による粒子損失を表す粒子透過率 P_{OFF} を、式(4-5)により求めた。

$$P_{\text{OFF}} = \frac{n_1}{n_0} \quad (4-5)$$

次に荷電装置に電圧を印加し、電圧を印加していない場合の粒子個数濃度 n_2 と ESP に電圧 ($\pm 2\text{kV}$) を印加した場合の粒子個数濃度 n_3 より、実質的荷電効率 η_{intr} および非実質的荷電効率 η_{extr} を求める。

実質的荷電効率 η_{intr} は、入口粒子個数に対する全荷電粒子の割合として、式(4-3)により定義される。実験的には、 η_{intr} は以下の式(4-6)で求めた。

$$\eta_{\text{intr}} = \frac{n_0 - n_3 \times [1 - P_{\text{OFF}}] - n_3}{n_0} \quad (4-6)$$

一方、非実質荷電効率 η_{extr} は、入口粒子個数に対する、出口での荷電粒子数の比であり、式(4-4)で定義される。実験的には、SMAC は ON のままで、出口の ESP の ON・OFF によって以下の式(4-7)で求める。

$$\eta_{\text{extr}} = \frac{n_2 - n_3}{n_0} \quad (4-7)$$

先に説明した通り、実質荷電効率 η_{intr} が高いと、単純に高荷電効率であることを示すが、非実質荷電効率 η_{extr} が高いと、高効率かつ高スループットであると言える。

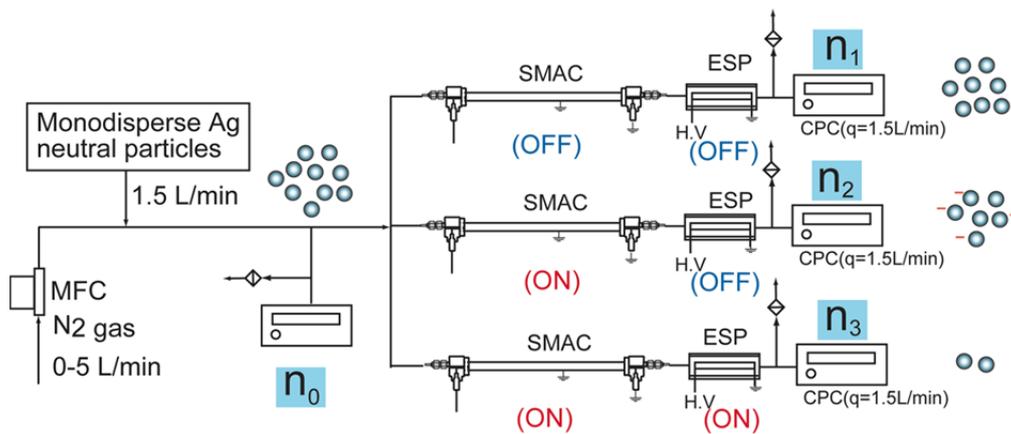
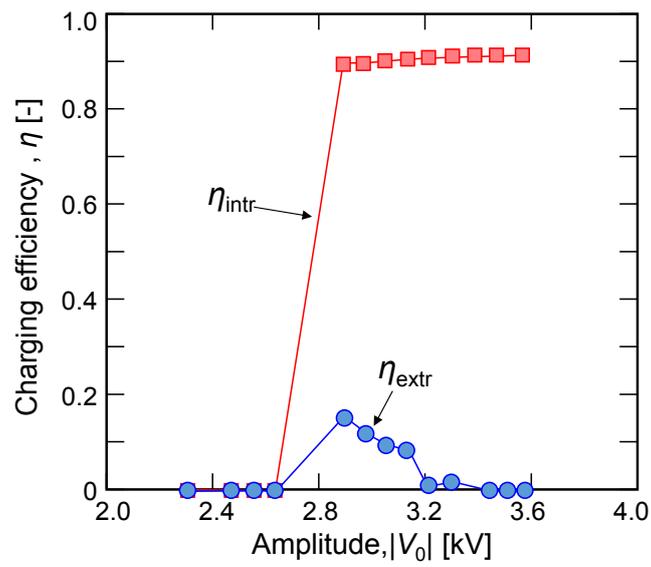


図 4-8 荷電効率の測定方法

4-5 振幅電圧 V_0 の荷電効率への影響

振幅電圧 V_0 による荷電効率の変化を図 4-9 に示す。この図は、粒子径 $d_p=10$ nm、エアロゾル流量 $Q=3.5$ L/min、周波数 $f=1.5$ kHz を一定とし、バイアス電圧 $V_{\text{bias}}=0\text{V}$ (a)および $V_{\text{bias}}=800\text{V}$ (b)の場合について、 V_0 を -2.5 kV から -3.5 kV まで変化させたときの荷電効率を示している。図 4-9(a)から分かるように、 $|V_0|$ が 2.8 kV になると放電が開始されるため、印加電圧とともに η_{intr} は増加し、 $\eta_{\text{intr}}=90\%$ 程度まで上昇する。一方、非実質的荷電効率(η_{extr})についてみると、実質的荷電効率(η_{intr})と同様に、 η_{extr} は $|V_0|$ が 2.8 kV になると急激に増加し、 $|V_0|$ が 3.0kV 付近で最大 18% 程度になっている。しかし、それ以上 $|V_0|$ を増加すると、急激に低下する。これは、振幅電圧 $|V_0|$ の増加により装置内部の電界が強くなるため、帯電粒子が捕集されてしまうためである。しかし、図 4-9(b)に示すように、バイアス電圧 $V_{\text{bias}}=800$ V を印加すると、非実質的荷電効率 η_{extr} は $V_{\text{bias}}=0\text{V}$ の場合より 3 倍以上となった。

(a) $V_{\text{bias}}=800 \text{ V}$



(b) $V_{\text{bias}}=800 \text{ V}$

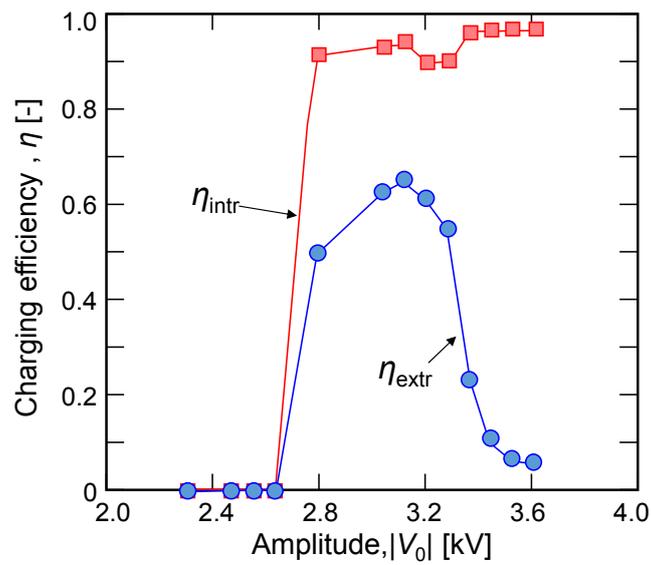


図4-9 振幅電圧 V_0 による荷電効率の変化 (粒子径 $d_p=10\text{nm}$ 、周波数 $f=1.5\text{kHz}$ 、バイアス電圧 $V_{\text{bias}}=(\text{a})0 \text{ V}$, (b) 800 V 、エアロゾル流量 $Q=3.5\text{L}/\text{min}$)

4-6 荷電効率のバイアス電圧 V_{bias} による影響

図 4-10 に、振幅電圧 $V_0 = -3.05 \text{ kV}$ 、周波数 $f = 1.5 \text{ kHz}$ 、粒子径 $d_p = 10 \text{ nm}$ 、エアロゾル流量 $Q = 3.5 \text{ L/min}$ で一定の条件とし、バイアス電圧 V_{bias} のみ変化させたときの実質、非実質荷電効率 (η_{intr} 、 η_{extr}) の変化を求めた結果を示す。まず、バイアス $V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ では粒子は約 90% が荷電しているものの、粒子損失が大きいため、スループット (η_{extr}) は 10% 以下である。バイアス電圧 V_{bias} を徐々に上げると、帯電粒子の沈着が低減され、スループットが上昇した。900V で最も高いスループットが得られ、そのときの非実質荷電効率 η_{extr} はおよそ 65% であった。これ以上、バイアス電圧を増加させると電界によって粒子を引き戻しすぎるとともに、発生したイオン自体の損失も増大すると考えられ、荷電効率、スループットともに低下した。結果として、バイアス電圧 V_{bias} がおよそ 450V から 900V の間、振幅電圧 $|V_0|$ が 2.8kV から 3.2kV の間が、高スループットを達成するために最適な条件であることが分かった。

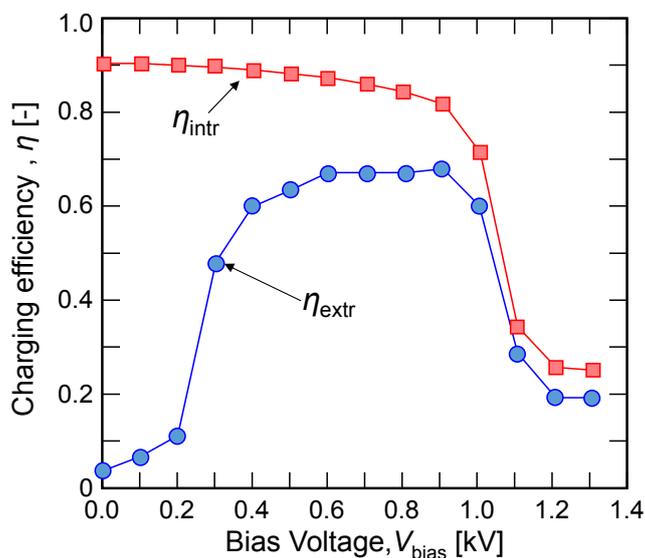


図 4-10 バイアス電圧 V_{bias} による荷電効率の変化

(粒子径 $d_p = 10 \text{ nm}$ 、振幅電圧 $V_0 = -3.05 \text{ kV}$ 、エアロゾル流量 $Q = 3.5 \text{ L/min}$)

4-7 荷電効率の流量 Q 、粒子径 d_p 依存性

実質的荷電効率 η_{intr} の流量・粒子径依存性を図4-11に示す。この図は、振幅電圧 $V_0=-3.05\text{kV}$ 、バイアス電圧 $V_{\text{bias}}=850\text{V}$ 、周波数 $f=1.5\text{kHz}$ を一定とし、エアロゾル流量 $Q=2.5\text{L/min}\sim 4.5\text{L/min}$ で変化させた場合の結果である。

エアロゾル流量 $Q=2.5\text{L/min}$ の場合、実質的荷電効率は粒子径 $d_p=5\text{nm}$ に対し $\eta_{\text{intr}}=48.0\%$ 、粒子径 $d_p=10\text{nm}$ で $\eta_{\text{intr}}=79.3\%$ 、エアロゾル流量 $Q=4.5\text{L/min}$ の場合、粒子径 $d_p=5\text{nm}$ で $\eta_{\text{intr}}=38.0\%$ 、粒子径 $d_p=10\text{nm}$ で $\eta_{\text{intr}}=74.9\%$ である。

非実質的荷電効率 η_{extr} を図4-12に示す。エアロゾル流量 Q による非実質的荷電効率 η_{extr} の変化は小さく、エアロゾル流量 $Q=2.5\text{L/min}$ の場合、粒子径 $d_p=5\text{nm}$ で $\eta_{\text{extr}}=33.7\%$ 、粒子径 $d_p=10\text{nm}$ で $\eta_{\text{extr}}=60.3\%$ 、また、エアロゾル流量 $Q=4.5\text{L/min}$ では粒子径 $d_p=5\text{nm}$ で $\eta_{\text{extr}}=30.3\%$ 、粒子径 $d_p=10\text{nm}$ で $\eta_{\text{extr}}=66.7\%$ と、極めて高い荷電効率を得られた。

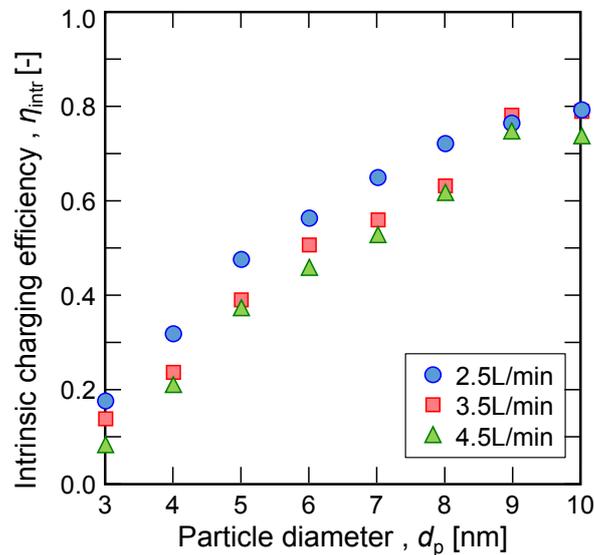


図4-11 エアロゾル流量 Q を変化させたときの実質的荷電効率 η_{intr}

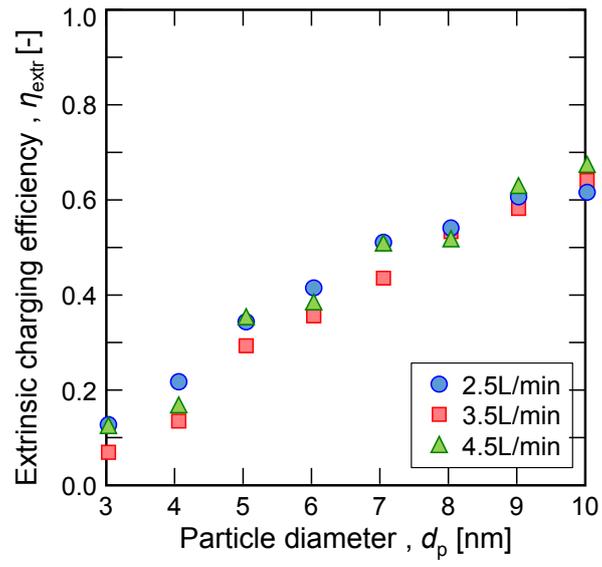


図4-12 エアゾール流量 Q を変化させたときの非実質的荷電効率 η_{extr}

4-8 既往研究との比較

最後に得られた非実質的荷電効率 η_{extr} の結果を既往の研究と比較した。表 4-2 はこれまで報告されている荷電装置の粒子径 $d_p=5\text{nm}$ 及び 10nm の粒子に対するスループット、つまり非実質的荷電効率 η_{extr} と本研究の荷電装置の性能を比較したものである。本研究で開発した荷電装置の最適条件では、粒子径 $d_p=5\text{nm}$ で 30%、 $d_p=10\text{nm}$ で 65%と、既往の装置よりも非常に高い荷電効率を得られたことが分かる。

表 4-2 非実質的荷電効率の比較

Research groups	Ion source	$d_p=5\text{nm}$	$d_p=10\text{nm}$
Buscher et al.(1994)	Corona	2.9%	23%
Chen and Pui(1999)	Radioactive	12.0%	18%
Kruis and Fissan(2001)	Corona	5.5%	30%
Osone et al.(2008)	SMAC	2.0%	30%
This work	SMAC	30.7%	65.4%

4-9 まとめ

本章で得られた知見をまとめると、以下の通りとなる。

1) 粒子荷電装置 SMAC に印加する電圧波形を最適化して、荷電装置内部に帯電粒子が静電沈着による損失の低減を可能にした。

2) 既往研究の報告例よりもスループットの非常に高い荷電効率を達成できた。

このことより、エアロゾルの捕集装置やエアロゾルの計測、成分分析の前処理として本荷電装置の応用が期待できる。

第 5 章 帯電粒子の固体表面への静電沈着

5-1 はじめに

緒論で述べたように、生産プロセスでの帯電粒子の固体表面への静電沈着はコンタミネーション源となるが、逆に、気中粒子を選択的に固体表面へ誘導し、特定の部位に沈着することができれば、汚染粒子の捕集技術として有効であるだけでなく、これらの粒子の化学成分などの分析に活用することができる。本章では、第4章で述べた荷電装置 SMAC を用いて、エアロゾル粒子を高効率に帯電し、さらに市販のエアロゾル捕集装置を改良することで、帯電粒子を固体表面へ局所的に静電沈着させる手法を開発し、その特性を評価した。

5-2 帯電粒子の固体表面への静電沈着

固体基板表面へ気中粒子を積極的に堆積させる手法は、粒子の電子顕微鏡による観察や、化学分析のために有効であり、エアロゾルサンプリング法として広く用いられている(図 5-1)。なかでも、透明高分子フィルム上への粒子捕集は、透過光を利用した様々な化学分析(例えば光吸収やレーザー励起ブレークダウン分光法)において有効である。しかしクリーンルームのような低濃度環境下では、一般的に粒子サンプリングに非常に長い時間を必要とする。そこで、気中粒子を静電沈着する際に、粒子を静電気力で誘導し、局所的に捕集することができれば、エアロゾルの濃縮が可能となり、分析感度の向上につながる事が期待できる。



図 5-1 高分子フィルム上への帯電粒子の静電沈着

5-3 市販のエアロゾル捕集器

図 5-2 は、帯電粒子の静電沈着装置として市販されている静電捕集器 (Nanometer Aerosol Samplers, NAS, TSI 社製 model3089) の外観と模式図である。図に示すように、サンプラーの内部には粒子を静電沈着によって捕集するための電極が設置されており、表面にフィルムなどの基板を取り付ける。帯電粒子は電極と粒子導入ノズル間に形成される電界の作用によってフィルム表面に静電沈着する。本装置は、静電分級 (DMA) で分級後の 100nm 以下の帯電粒子を捕集するように設計されており、電極の直径は 8mm である。図 5-3 は、本装置を用いて、数千個/cc 程度の濃度の粒子径 $d_p=48\text{nm}$ ポリスチレンラテックス (PSL) 粒子のサンプリングを 1 時間行った高分子フィルム表面の SEM 像の一例である。図に示すように、電子顕微鏡の視野内において粒子はほとんど観察できないことが分かる。

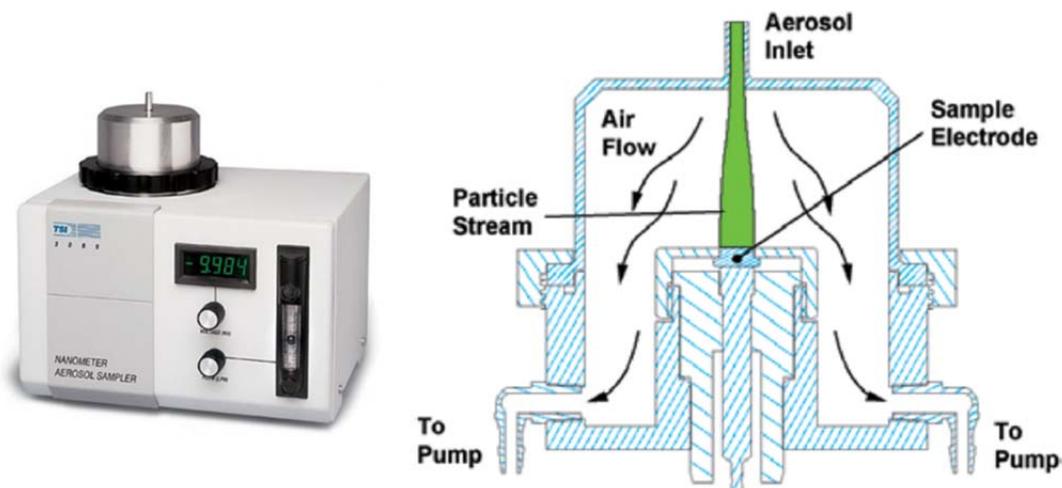


図 5-2 ナノメーターエアロゾルサンプラー (TSI 社製 model3089)

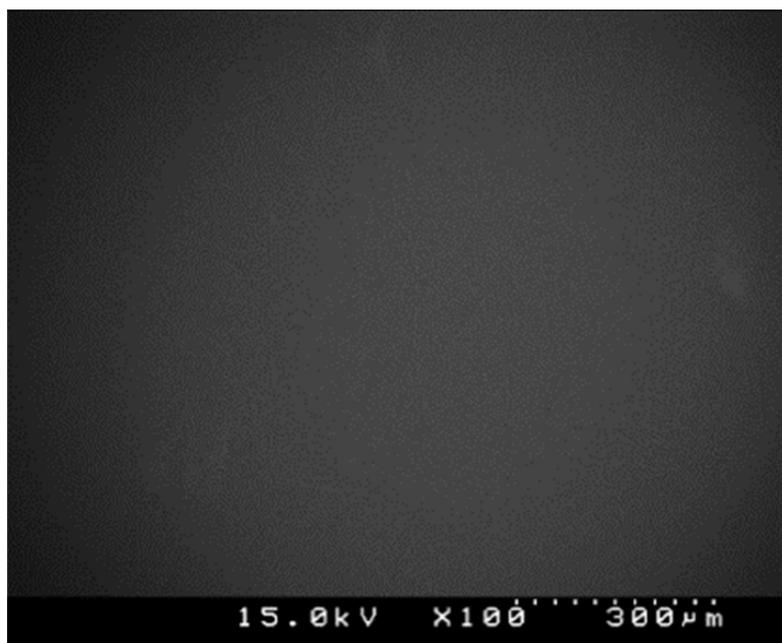


図 5-3 高分子フィルムの SEM 画像

5-4 粒子サンプリングフォルダーの改良

本研究では低濃度のナノ粒子を特定の局所に堆積させる目的で、堆積ホルダに図 5-4 のような改良を行った。この図の一番下のパーツは、図 5-2 に示した市販の静電捕集器(NAS)の粒子捕集部である。堆積ホルダは、絶縁体(外径 40mm、テフロン樹脂製)に囲まれた金属電極(直径 8mm)で構成されている。ノズルから基板に向けての電界(グローバルフィールド)を増強させるために、直径 23mm、厚さ 0.3mm の金属鋼板を既存の電極上に設置した。基板には、透明高分子フィルム(厚さ 100 μ m、PEN フィルム、帝人デュポンフィルム社製、テオネックス)を使用し、この基板の上にナノ粒子の堆積を行った。また、スクリーン印刷のために市販されているステンレス鋼メッシュを PEN フィルム上に配置し、メッシュの設置に伴う電界の反発によって集中する電場(ローカルフィールド)を形成させた。表 5-1 に本研究に使用した金属メッシュを示す。メッシュの開口部のメッシュ開口寸法 d_m は 97~510 μ m、繊維径 d_w は 30~340 μ m とし、繊維径 d_w とメッシュ開口寸法 d_m が異なる組み合わせの SUS メッシュを用いることで、これらの値を調整した。また、直径 20mm の穴を有する SUS カバーは、SUS メッシュの上に配置した。この SUS カバーは SUS メッシュと電氣的に接触されており、両者は電氣的に接地されている。電極に最大 3kV の電圧を印加すると、厚さ 100 μ m の高分子フィルム(絶縁体)を介して、最大 30kV/mm 程度の電界が局所的に形成される。

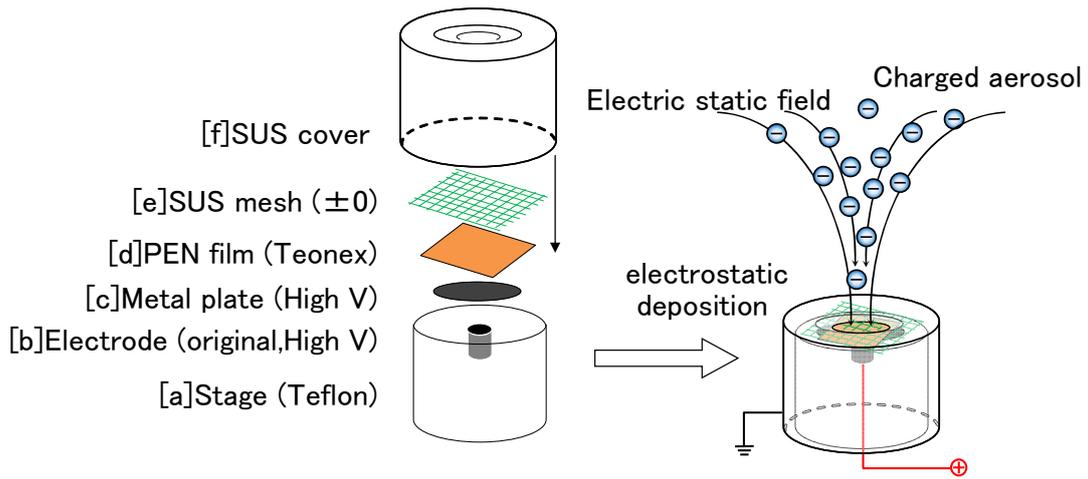


図 5-4 局所沈着のための堆積ホルダの改良

表 5-1 本研究に用いた金属メッシュ

メッシュ番号 [/ μm]	メッシュ開口寸法 $d_m[\mu\text{m}]$	繊維径 $d_w[\mu\text{m}]$	メッシュ開口率 $R_{\text{mesh}}[\%]$
#200	97	30	58.3
#70	220	140	37.7
#60	280	140	44.8
#60B	300	120	51.3
#50	370	140	52.5
#40	390	250	36.8
#40B	500	140	60.8
#35	510	220	48.6
#32	500	290	40.3
#30	510	340	35.8

5-5 数値シミュレーションによる電界の予測

上記のように構成した基板ホルダにおける電界集束効果を解析するために汎用ソフトウェア(EStat, Field Precision LLC)を用いた数値シミュレーションにより、堆積ホルダまわりの電界を計算した。シミュレーションは垂直断面の二次元とし、有限要素法によるポアソン方程式を解くことで電界計算を行った。図 5-5 は、電極近傍の電界の典型的な計算結果を示しており、下から、電極、高分子フィルム、金属メッシュの順番に配置されている部分を拡大したものである。図 5-4 に示すように、PEN フィルム(比誘電率 3)は金属電極(3kV)メッシュ(0V)との間に配置されている。また、図 5-5 の 4 つの円は、SUS メッシュ(電氣的に接地、繊維径 $d_w=30\mu\text{m}$ 、メッシュ開口寸法 $d_m=97\mu\text{m}$)の断面を示している。フィルムおよびメッシュの上部領域は、帯電エアロゾルを搬送される自由空間(窒素、比誘電率 1)である。図 5-5 中の実線は電気力線、色分けは電界強度を示す。図 5-5 に示すように、電気力線が正常に金属メッシュ(接地)から偏向電極(3 kV)に向かって PEN フィルム(絶縁体)に浸透している。つまり、電界の収束効果により、帯電粒子は電気力線上を移動し、金属メッシュのメッシュ開口寸法 d_m に比べて、非常に微小な領域に堆積することが期待される。また、粒子の収束率 R_{focus} は、メッシュ開口寸法 d_m と 繊維径 d_w によって推定することが可能である。

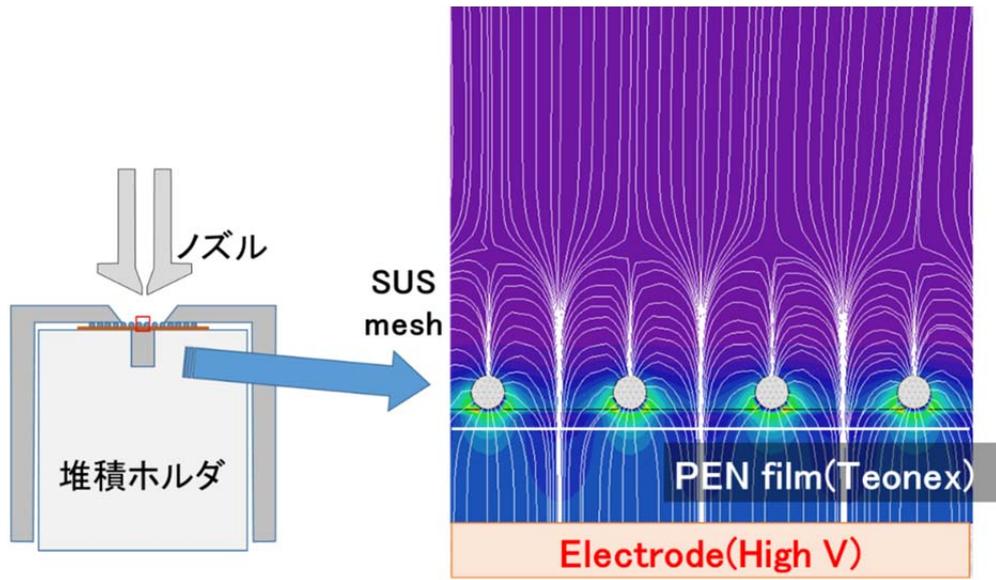


図 5-5 数値シミュレーションによる電界計算結果

5-6 実験経路および方法

改良した NAS の性能を、ポリスチレンラテックス(PSL)標準粒子を用いた実験によって評価した。図 5-7 に、実験装置図を示す。試験粒子(PSL、粒子径 $d_p=48$ 、100、300 nm)を噴霧乾燥法によって生成し、 ^{241}Am の中和剤で電氣的に中和した後、微分型電気移動度分析器(long DMA、TSI 社製 Model3081)により分級した。マイクロプラズマエアロゾルチャージャー(SMAC)は、粒子を高効率に荷電し、堆積効率を高めるための荷電装置として利用した。第 3 章で示した SMAC は粒子径 $d_p=10\text{nm}$ で約 93%の高効率荷電を達成しているが、本章では、より大きな PSL 粒子を多価に荷電させるために SMAC を適用した。

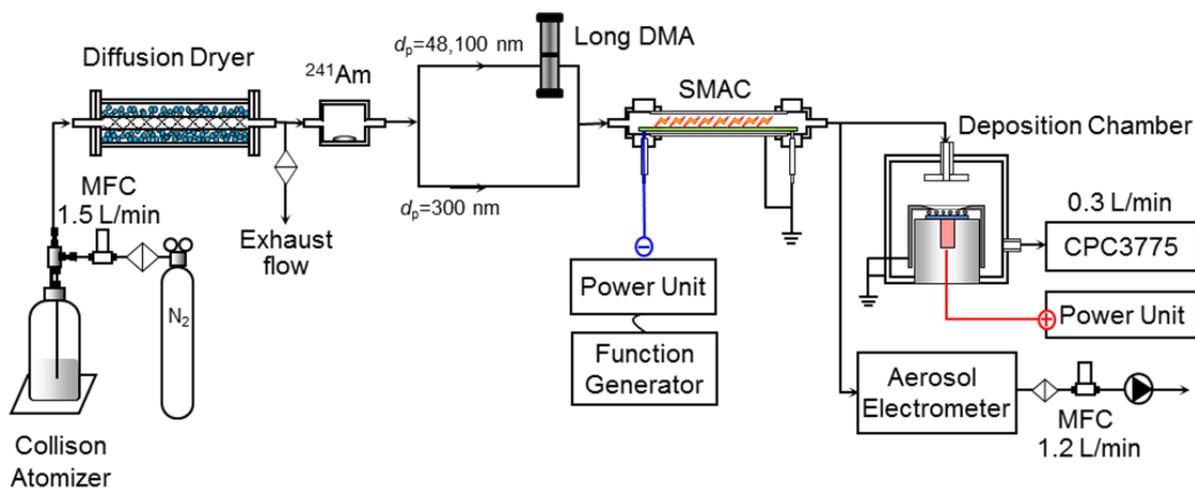


図 5-7 堆積実験経路

予備実験により、粒子径 $d_p=48\text{nm}$ は 3 価、粒子径 $d_p=100\text{nm}$ は 8 価の平均電荷数であることが分かった。この電気移動度を求めると、粒子径 $d_p=48\text{nm}$ では $3.33 \times 10^{-7} \text{ m}^2/(\text{sV})$ 、粒子径 $d_p=100\text{nm}$ では $2.34 \times 10^{-7} \text{ m}^2/(\text{sV})$ となる。本実験で使用する堆積チャンバは、図 5-2 に示したものであり、エアロゾル流量

は凝縮粒子計数器(CPC、TSI社製 Model3775)のポンプ流量 0.3L/min に固定した。CPCにより、NASに高電圧を印加した場合と印加しない場合のそれぞれの条件で粒子濃度を計測し、その比より基板(PENフィルム)上の粒子捕集効率 E_{coll} を評価した。堆積時間は約 60 分であり、供給したエアロゾル濃度はおよそ 10^3 個/cm³ であった。

粒子を堆積させた後、堆積したパターンサイズ d_{dot} および形状を、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。さらに、SUSメッシュのメッシュ開口寸法 d_m と繊維径 d_w を変えて実験を行った。静電集束の有効性を示す指標である収縮率 R_{focus} は、メッシュ領域の面積 A_{mesh} 、粒子堆積パターンの面積 A_{dep} から式(5-1)より算出した。

$$R_{focus} = A_{mesh}/A_{dep} = (d_m + d_w)^2/(d_{dot})^2 \quad (5-1)$$

粒子は、その後の化学分析のため、堆積パターンで濃縮された効率を評価するために、正味の濃縮効率を R_{conc} として式(5-2)より定義した。

$$R_{conc} = E_{coll} \times R_{focus} \quad (5-2)$$

5-7 堆積実験結果および考察

図 5-6 は、メッシュ開口寸法 $d_m=97\ \mu\text{m}$ と繊維径 $d_w=30\ \mu\text{m}$ の SUS メッシュ #200 を用いて、粒子径 $d_p=100\text{nm}$ の PSL 粒子を 60 分間の堆積させた後の PEN フィルムの表面の走査型電子顕微鏡写真である。堆積した粒子は、幅約 $7\ \mu\text{m}$ (パターンサイズ d_{dot}) の正方形スポットに濃縮されている。このときの収束率 R_{focus} は、 $330(=(97+30)^2/7^2)$ であった。また、粒子捕集効率 $E_{\text{coll}}=0.10$ であったため、正味の濃縮効率 R_{conc} は $33(=0.10\times 330)$ となる。つまり、合計では、改良した NAS を用いて 33 倍濃縮 (サンプリング時間の短縮は $1/33$) が達成された。

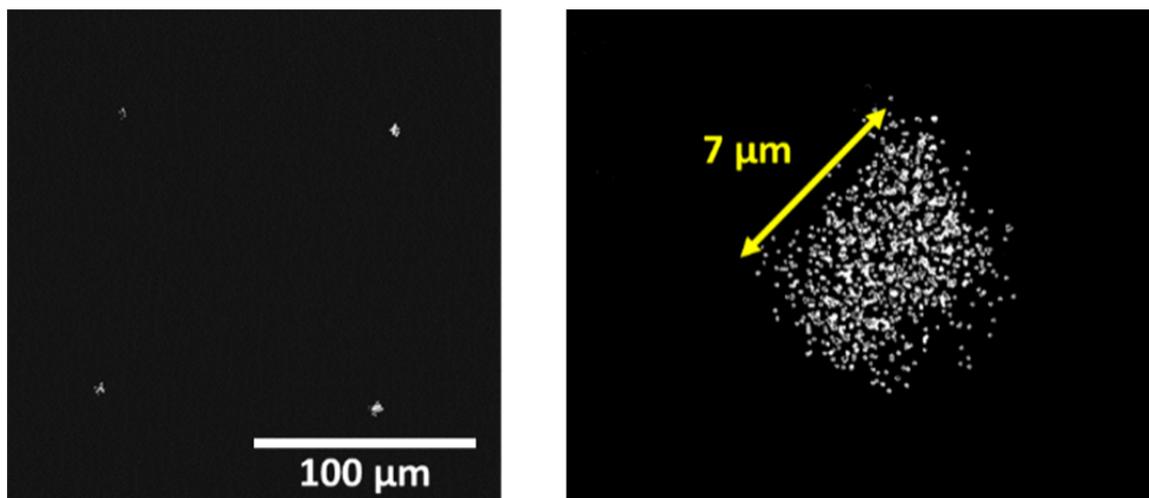


図 5-6 高分子フィルム上の SEM 画像 (粒子径 $d_p=100\ \text{nm}$)

図 5-7(a)～(f)に 3 種類の SUS メッシュを使用した場合の、粒子径 $d_p=48\text{nm}$ および 300nm の PSL 粒子を堆積後の SEM 像を示す。これらの SEM 写真より、PEN フィルム上に明瞭に規則的な堆積パターンを示していることが分かる。また、目開きが大きくなると、堆積スポットのエリアと対応して粒子密度が低くなっている。さらに、堆積の形状が正方形((a)および(d)参照)からメッシュ開口寸法 d_m が大きくなるほどコーナーに丸みがあるダイヤモンド形状((c)および(f)参照)となることが観測された。このような堆積スポットの形状の変化は、メッシュのワイヤーの交差部における繊維の重なりによって引き起こされる静電場の変形に起因していると考えられる。

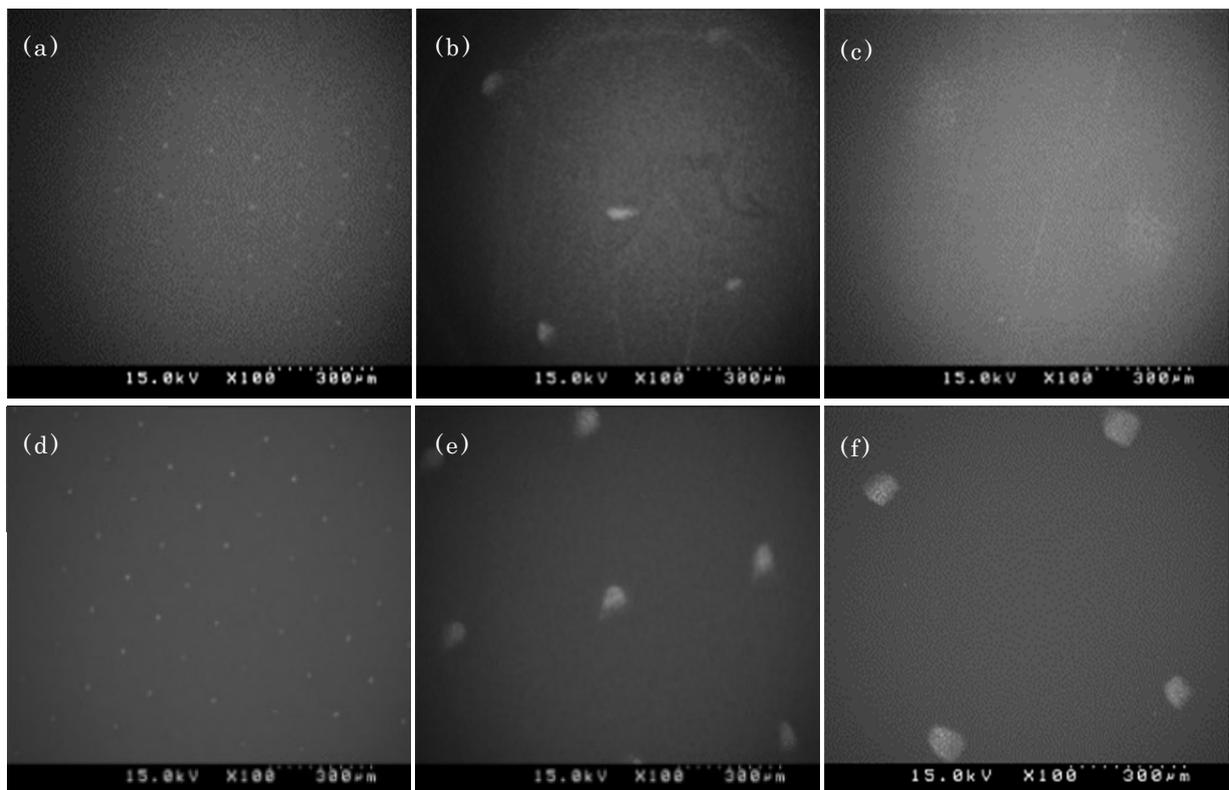


図 5-7 Scanning electron micrographs of nanoparticle deposition patterns: (a) to (c) $d_p=48\text{nm}$, (d) to (f) $d_p=300\text{nm}$. Mesh openings d_m and wire diameters d_w =: (a), (d) $97\mu\text{m} / 30\mu\text{m}$ (#200), (b), (e) $300\mu\text{m} / 120\mu\text{m}$ (#60B), (c), (f) $500\mu\text{m} / 140\mu\text{m}$ (#40B).

図 5-8 は、粒子径 d_p ならびに繊維径 d_w を変えて堆積実験を行ったときに得られた堆積構造のパターンサイズ d_{dot} を、メッシュ開口寸法 d_m に対してプロットしたものである。このように、粒子径 $d_p=48\text{nm}$ から $d_p=300\text{nm}$ の範囲において、メッシュ開口寸法 d_m が小さくなるにつれてパターンサイズ d_{dot} も小さくなっていることが分かる。例えば、さきほど示した繊維径 $d_w=30\mu\text{m}$ 、メッシュ開口寸法 $d_m=97\mu\text{m}$ に対して、パターンサイズ $d_{dot}=7\mu\text{m}$ の堆積構造ができたときには面積比で $(30+97)^2/7^2$ 、すなわちおよそ 330 倍の収束効果が得られる。しかし、前述のとおり、正味の濃縮率 R_{conc} を求めるためには粒子の捕集効率 E_{coll} を考慮する必要がある。

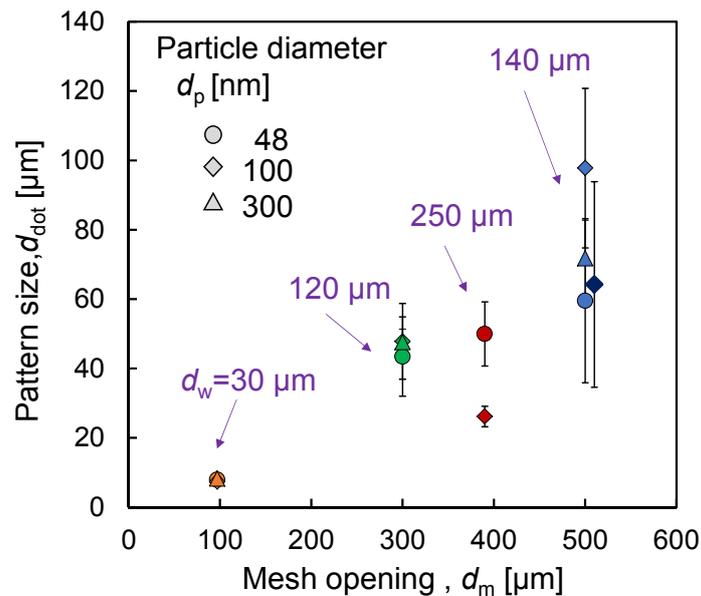


図 5-8 金属メッシュのメッシュ開口寸法 d_m とパターンサイズ d_{dot} の関係

5-8 金属メッシュの開口率 R_{mesh} と捕集効率 E_{coll} の関係

図 5-9 は捕集効率 E_{coll} をメッシュの開口率 $R_{\text{mesh}} = (\text{mesh opening})^2 / (\text{mesh opening} + d_w)^2 = \text{開口面積} / \text{全面積}$ に対してプロットしたものである。図より、捕集効率 E_{coll} は、メッシュの開口率 R_{mesh} によってほぼまとめることができ、粒子の局所堆積のためには、メッシュ開口率 R_{mesh} は 40% 以上であることが実験的に確かめられた。このときの電界強度は、数値シミュレーション結果より、 10^5V/m オーダーである。

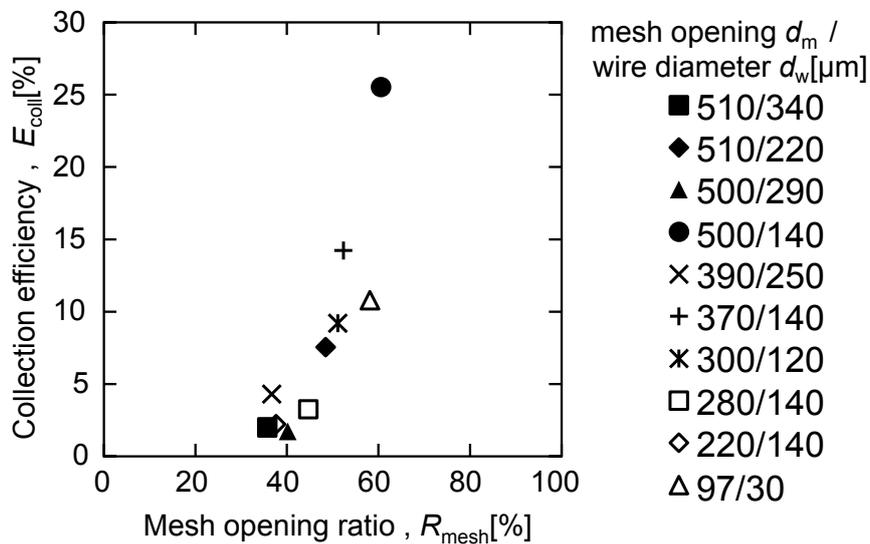


図 5-9 金属メッシュ開口率 R_{mesh} に対する捕集効率 E_{coll}
(粒子径 $d_p = 100 \text{nm}$)

図 5-10 は、式 5-2 で与えられる濃縮率 R_{conc} を、メッシュの開口率に対してプロットしたものである。濃縮率 R_{conc} はメッシュ開口率 R_{mesh} に対して、あまり相関がなく、おそらくパターンサイズが小さいほど、粒子の捕集効率 E_{coll} が低下しているために、それらが相殺して濃縮率 R_{conc} はおよそ 10~30 倍程度で変化していないと考えられる。

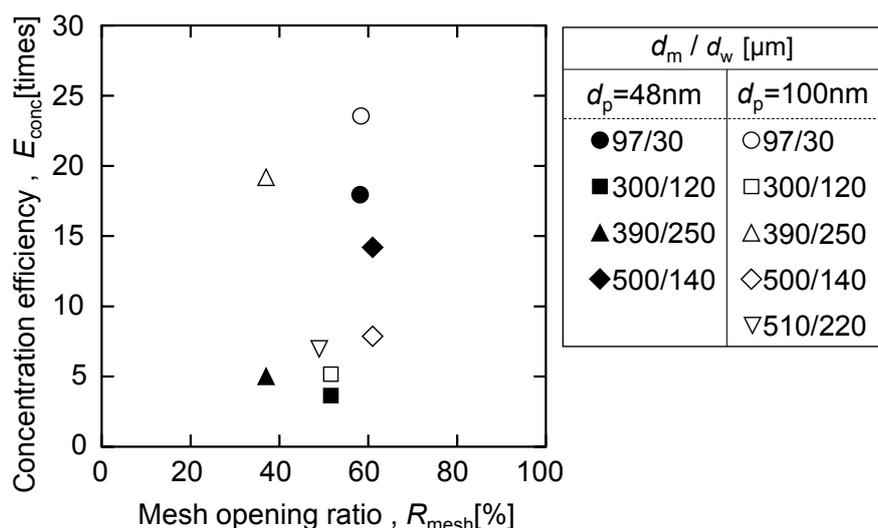


図 5-10 メッシュ開口率 R_{mesh} と濃縮率 R_{conc}

帯電粒子の粒子径ごとに堆積パターンが確認された金属メッシュの実験条件を表 5-2 に示す。本実験条件で捕集効率 E_{coll} が 25% 未満と低かったのは、電界強度が低く、粒子に働く静電気力が十分ではなかったためと考えられる。つまり、任意の堆積パターンを形成するためには、メッシュジオメトリ(メッシュ開口寸法 d_m と繊維径 d_w)とエアロゾルの帯電状態を総括して考慮する必要がある。本実験結果から、メッシュ開口率 R_{mesh} が小さくなると収束率 R_{focus} は増加したが、逆に捕集効率 E_{coll} は低下した。したがって、#200 メッシュは可能な限り小さいスポットの形成に適しているが、捕集効率 E_{coll} は 10% 未満であるため、結果的に濃縮率 R_{conc} は低くなってしまう。また、#40B のメッシュが他のメッシュよりも高い捕集効率 E_{coll} を示すことから、エアロゾルのサンプリングにおいて、スポットサイズ d_{dot} よりも短時間に堆積させることを優先する場合、または非常に

低濃度のエアロゾルの捕集を目的とする場合には、#40B メッシュが適していると考えられる。

以上のことより、求める条件において最適なメッシュを選択することで、静電収束効果によるエアロゾルの局所堆積は、迅速かつ高感度な粒子濃縮法として期待できる。しかし最大でも、捕集効率 E_{coll} は 30% 未満であり、粒子捕集装置としては十分な捕集効率であるとは言えない。

表 5-2 堆積が確認された金属メッシュの実験条件

粒子径 d_p [nm]	開口寸法 d_m [μm]	繊維径 d_w [μm]	捕集効率 E_{coll} [%]	堆積寸法 d_{dot} [μm]	収束率 R_{focus} [-]	濃縮率 R_{conc} [-]
48	97	30	9.3	7.9	258.4	24.0
48	300	120	5.2	43.4	93.7	4.9
48	390	250	4.0	50.0	163.8	6.6
48	500	140	16.4	59.5	115.7	19.0
100	97	30	5.7	7.4	294.5	16.8
100	300	120	9.2	47.8	77.2	7.1
100	390	250	4.3	26.2	596.7	25.7
100	500	140	25.6	97.8	42.8	11.0
100	510	220	7.6	64.2	129.3	9.8
300	97	30	-	8.3	234.1	-
300	300	120	-	47.6	77.9	-
300	500	140	-	71.8	79.5	-

5-9 濃縮率の向上にむけた堆積条件の検討

図 5-11 は、捕集効率 E_{coll} が最大でも 30%と低い原因を調べるために、電界シミュレーションを、フィルム近傍よりもさらに広い範囲(粒子導入ノズルから電極まで)に拡張して計算した結果である。図 5-12 は金属メッシュが無いときの計算結果であるが、白で示すように高い電界強度がノズルから電極に向けて形成されていることが分かる。これに対し、図 5-13 は金属メッシュを(繊維径 $d_w=30\mu\text{m}$ 、メッシュ開口寸法 $d_m=97\mu\text{m}$)設置したときの計算結果で、電界がある程度遮蔽され、電極近傍にしか強い電界が形成されていないことが分かる。このために、粒子の捕集効率 E_{coll} 自体が低下し、結果として濃縮率 R_{conc} が一定値以上にならなかったと考えられる。

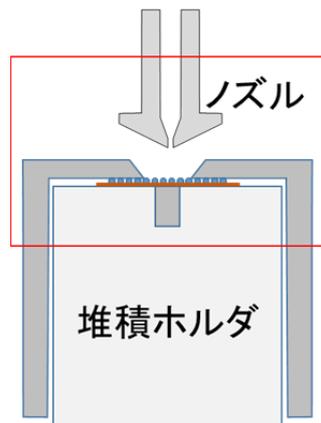


図 5-11 数値シミュレーション領域

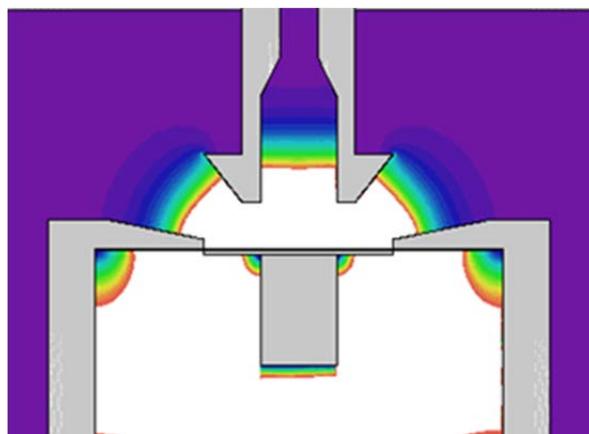


図 5-12 グローバル電界の数値シミュレーション結果(金属メッシュなし)

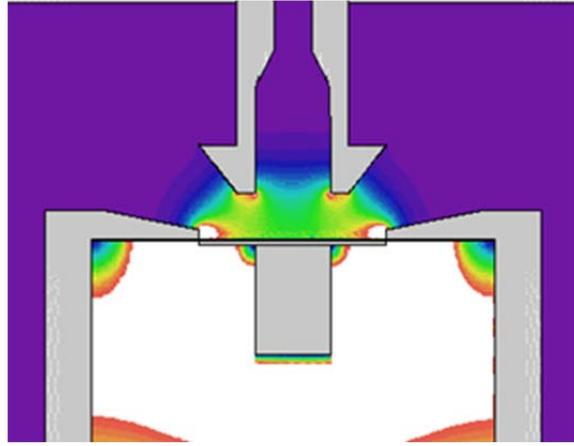


図 5-13 グローバル電界の数値シミュレーション結果(金属メッシュあり)

5-10 帯電量と捕集効率の関係

ある程度の収束率 R_{focus} を保ったまま、粒子の捕集効率 E_{coll} を向上させるためには、粒子に作用する静電気力を増加させる必要がある。すなわち、メッシュの設置による電界強度の低下を補うためには、粒子を多価に帯電させることが有効である。そこで、本研究で粒子の荷電に用いた SMAC によって、実際にどの程度多価に粒子が帯電しているかを調べるために、図 5-14 に示す実験経路を用いて、粒子の帯電分布を測定した。実験では上述の手順と同様に、粒子径 $d_p=100\text{nm}$ の単分散粒子を得たのち、粒子荷電装置 SMAC を通過させ、粒子を多価に帯電した。試験粒子の粒子径は、1 段目の DMA で単分散、1 価に調製されているため、SMAC で多価に帯電されれば、その電気移動度分布を 2 段目の DMA と CPC で測定することで、粒子が何価の電荷をもっているかを求めることができる。

図 5-15 に帯電量分布の実験結果を示す。グラフの縦軸は粒子の個数濃度、横軸は 2 台目の DMA の印加電圧であり、約 2.4kV が 1 価の粒子に相当する。1 価の半分の電圧 1.2kV で 2 価、1/3 の 800V で 3 価と、粒子が有する電荷数に応じてピークが見られる。SMAC で荷電後の粒子の帯電量の分布は広く、1 価や 2 価の粒子もあるが、一方で、10 価以上の多価に帯電した粒子が多く存在している。すなわち、多価に帯電した粒子が選択的に基板に沈着してパターンを形成している可能性がある。

実際に、多価に帯電した粒子を堆積装置に導入してその前後の粒子濃度から捕集効率 E_{coll} を求めると、図 5-16 に示すように、横軸に示す粒子の帯電価数に応じて粒子の捕集効率 E_{coll} が高くなっていることが実験的に確かめられた。図 5-16 の実線は式で得られる粒子の捕集効率の推定線を示すが、実験結果をよく再現していることが分かる。すなわち、堆積実験で最大 30% 程度の捕集効率 E_{coll} しか得られなかった原因は、粒子の帯電状態に分布があり、多価に

帯電した粒子のみを選択的に捕集していたためであると言える。このように放電によって生成するイオンとの拡散・衝突現象を利用した荷電法では高い捕集効率 E_{coll} が見込まれる、50 価以上の多価帯電粒子を得ることは困難である。

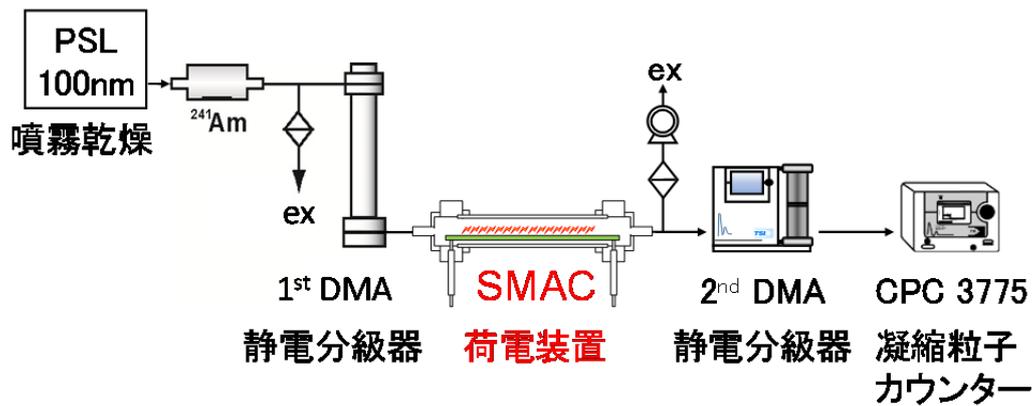


図 5-14 帯電量測定実験経路 (SMAC)

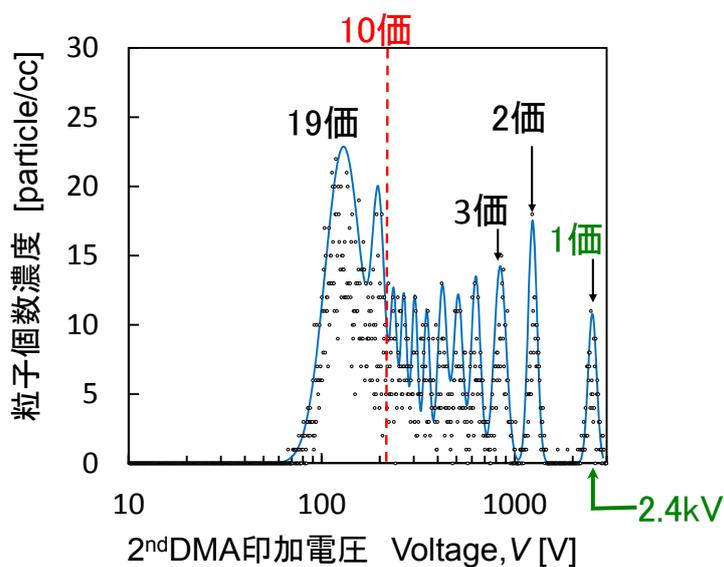


図 5-15 帯電量測定結果 (SMAC、粒子径 $d_p=100\text{nm}$)

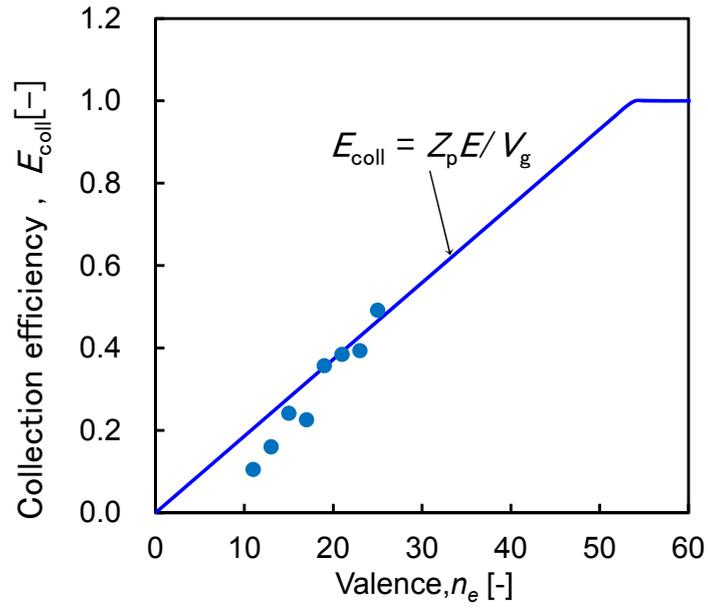


図 5-16 粒子の帯電価数 n_e と捕集効率 E_{coll} (粒子径 $d_p=100\text{nm}$)

5-11 エレクトロスプレー法によって生成した多価帯電粒子の静電沈着

帯電粒子を効率よく堆積させるためには、粒子をさらに多価に帯電させる必要があるため、非常に多価に帯電した粒子を生成することが可能な、エレクトロスプレー法を用いてSMACの帯電量測定実験と同様の堆積実験を行った。実験経路を図5-17に示す。あらかじめ一定濃度に調整したPSL標準粒子の懸濁液をシリンジポンプで定量供給し、シリンジ針に高電圧+3.0kVを印加して静電噴霧を行った。得られる多価帯電ナノ粒子は実験と同様、DMAとCPCに導入し、帯電量分布の測定を行った。

図5-18は、粒子径 $d_p=100\text{nm}$ と 30nm のPSL標準粒子を静電噴霧したときに得られた粒子の帯電量の分布である。粒子径 $d_p=100\text{nm}$ で約1500価、粒子径 $d_p=30\text{nm}$ においても135価と非常に多価に帯電した粒子が得られていることが分かる。

図5-19はエレクトロスプレーを用いた粒子の堆積実験経路である。経路内の沈着損失を低減するために、堆積装置を横置きにして、エレクトロスプレー装置と接続した。試験粒子は、SMACでは堆積が確認できなかった、粒子径 $d_p=30\text{nm}$ のPSLを用い、金属メッシュにはメッシュ開口寸法 $d_m=97\mu\text{m}$ 、繊維径 $d_w=30\mu\text{m}$ を用いた。1時間堆積後の基板を取り出して、SEMにより観察すると、図5-20に示すように、粒子径 $d_p=30\text{nm}$ の粒子で構成される規則的な堆積パターンを確認ができた。また捕集効率 E_{coll} はほぼ100%であり、エアロゾルの多価帯電が局所堆積において有効であることが分かった。

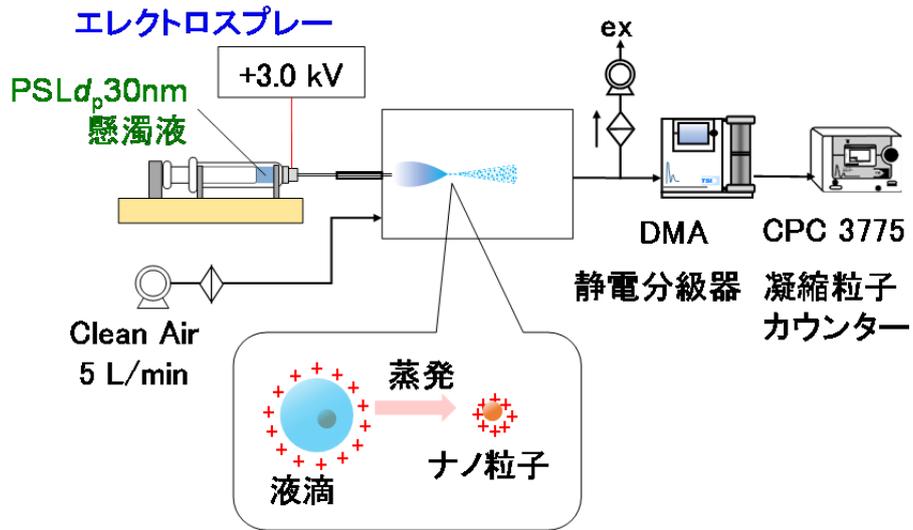


図 5-17 帯電量測定実験経路(エレクトロスプレー法)

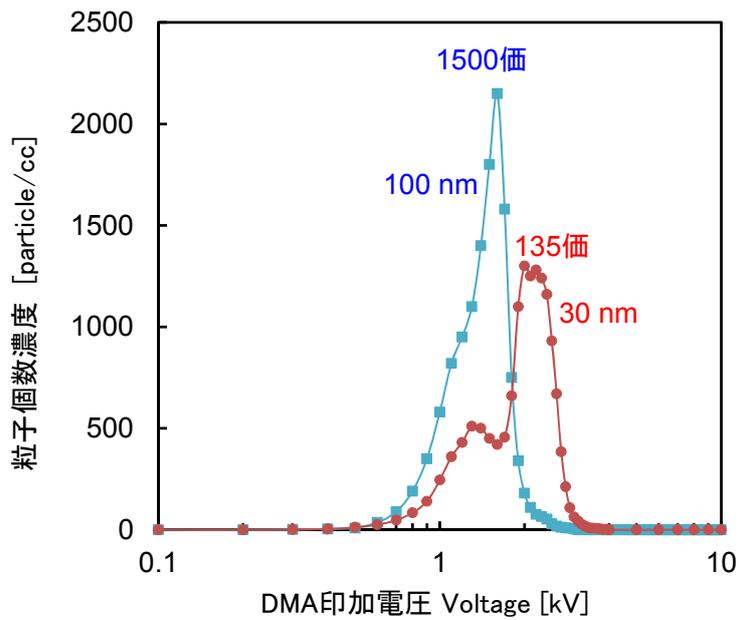


図 5-18 帯電量分布(エレクトロスプレー法)

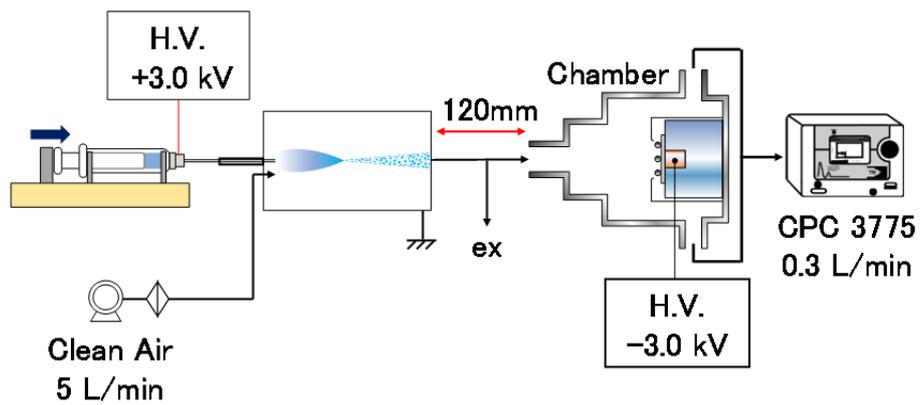


図 5-19 帯電粒子堆積実験経路(エレクトロスプレー法)



図 5-20 エレクトロスプレー法による粒子堆積 SEM 画像(粒子径 $d_p=30\text{nm}$)

5-12 まとめ

以上、本章で得られた知見をまとめると、以下の通りとなる。

1) 市販のエアロゾルサンプラー(Nanometer Aerosol Samplers,NAS,TSI 社製 model3089)に簡単な修正を加えた装置を使用して、高分子フィルム上に帯電した粒子の局所沈着を得ることができた。

2) 数値シミュレーションでフィルム近傍の静電場を計算することにより、静電集束効果の有効性を検討した。

3) サンプラーと SUS メッシュを一体化させることで、帯電粒子を 7 μm のスポットに局所的に堆積させた二次元パターンを形成し、エアロゾル粒子を 30 倍以上に濃縮することに成功した。

4) 粒子荷電装置 SMAC を用いた局所堆積では、一部の多価に帯電した粒子が選択的に局所沈着している可能性があることが分かった。

5) エレクトロスプレーを荷電装置として用いることで、粒子を多価に帯電することができ、粒子径 30nm でも、堆積パターンの形成と捕集効率 100%を確認した。

この結果、市販のナノエアロゾルサンプラーを改良し、帯電粒子を局所にかつ高効率に堆積させることを可能にし、迅速かつ高感度なエアロゾルサンプリング及び化学分析のための様々なシステムへの応用に期待できる。

第 6 章 総論

本研究で得られたイオン、固体表面、粒子の相互作用に関する知見を以下にまとめる。

まず、固体表面の除電実験を行い(第3章)、マイクロプラズマ素子を用いたイオナイザーは、フィルム搬送プロセスにおける高分子フィルム表面の電位変化について、イオンの輸送と沈着をモデル化した推測と実験によって除電効率と除電ムラの条件を示し、イオナイザーの設置に関する指針を得た。

次にエアロゾルの荷電(第4章)については、マイクロプラズマ素子を粒子の荷電装置 SMAC として利用し、SMAC へ印加する電圧波形($\sin x/x$)を最適化することによって、高効率に粒子を帯電させ、帯電粒子を荷電装置内部に静電沈着させないためにバイアス電圧を制御して損失を低減し、既往研究の報告例よりもスループットの高い荷電効率を達成する荷電装置を開発した。

さらに帯電粒子の電界による収束効果と静電沈着(第5章)についての検討では、市販のナノメートルエアロゾルサンプラーに改良を加えて、透明な高分子フィルム上に第4章で示した粒子の荷電装置 SMAC を用いて粒子を帯電させ、帯電粒子を特定の局所に静電沈着させた。スポット状の局所堆積を検討するために、電界の静電場を数値シミュレーションでフィルム近傍の計算を行い、静電集束効果の有効性の検討と、計算結果を元にした試験条件の最適化を行って、帯電粒子を $7\ \mu\text{m}$ のスポットに局所堆積させた。この静電収束効果によってエアロゾル粒子を 30 倍以上の濃縮が可能となった。このことからイオン、あるいは粒子の沈着過程の制御に電界を利用したこれらの輸送制御が有効であることを示した。

いずれにおいても、まず、高効率イオン発生が非常に重要であることから、マイクロプラズマ素子が有効であるといえる。さらに高効率荷電、高収率の捕集技術が確立されれば、生産プロセスにおける極微量成分、とくに微粒子の分析に

において超高感度計測技術として、革新的な進歩が見込めると考えられる。しかし、特に粒子の静電沈着においては、マイクロプラズマ素子では未だ十分な帯電量が得られないケースも見られた。したがって、第5章の最後に示した、エレクトロスプレーのような高効率イオン生成が気相浮遊粒子にも適用できる荷電手法の開発が今後の課題である。

引用文献

- Abdelaziz, A.A. (2013). Characterization of Surface Dielectric Barrier Discharge and Its Application or Decomposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, A Dissertation Submitted to the Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.
- Adachi, M., Kousaka, Y. and Okuyama, K. (1985). Unipolar and bipolar diffusion charging of ultrafine aerosol particles, *J. Aerosol Sci.* 16, 109-123.
- Arnold, F. (2008). Atmospheric ions and aerosol formation, *Space Sci Rev.* 137, 225-239.
- Beig, G. and Mitra, A. P. (1997). Atmospheric and ionospheric response to trace gas perturbations through the ice age to the next century in the middle atmosphere. Part II -ionization, *J. Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics.* 59, 1261-1275.
- Buscher, P., Schmidt-Ott, A. and Wiedensohler, A. (1994). Performance of a unipolar “Square wave” diffusion charger with variable nt -product, *J. Aerosol Sci.* 25, 651-663.
- Chang, J. S. and Berezin, A. A. (2001). Neutralisation of static surface charges by a flow stabilized corona discharge ionizer in a nitrogen environment, *J. Electrostatics.* 51-52, 64-70.
- Chen, D.R. and Pui, D. Y. H. (1999). A high efficiency, high throughput unipolar aerosol charger for nanoparticles, *J. Nanoparticle Research.*

1,115-126.

- Fierz, M., Kaegi, R. and Burtscher, H. (2007). Theoretical and Experimental Evaluation of a Portable Electrostatic TEM Sampler, *J. Aerosol Sci. Technol.* 41(5): 520-528.
- Gosho, Y. and Saeki, M. (1990). Static charge elimination of charged matter by vacuum UV irradiation, *Japanese Journal of Applied Physics.* 29, 392-394.
- Gosho, Y., Yamada, M. and Saeki, M. (1990). Static charge elimination of charged matter using UV lamp, *Japanese Journal of Applied Physics.* 29, 950-951.
- Hernandez-Sierra, A., Alguacil, F. J. and Alonso, M. (2003). Unipolar charging of nanometer aerosol particles in a corona ionizer, *J. Aerosol Sci.* 34, 733-745.
- Inaba, H., Ohmi, T., Yoshida, T. and Okada, T. (1992). Neutralization of static electricity by soft X-rays and vacuum UV radiation, *J. Electrostatics.* 33, 15-42.
- Kang, M., Kim, H., Han, B., Suh, J., Park, J. and Choi, M. (2004). Nanoparticle pattern deposition from gas phase onto charged flat surface, *Micro Electronic Engineering.* 71,229-236.
- Kim, J. W., Yang, K. Y., Hong, S. H. and Lee, H. (2008). Formation of Au nano-patterns on various substrates using simplified nano-transfer printing method, *Applied Surface Science.* 254, 5607-5611.

- Knutson, E. O. and Whitby, K. T. (1975). Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications, *J. Aerosol Sci.* 6, 443-451.
- Kopp, E. (1992). Positive and negative ions of the middle atmosphere, *Advances in Space Research.* 12, 325-333.
- Krinke, T. J., Deppert, K., Magnusson, M. H. and Fissan, H. (2002). Nanostructured Deposition of Nanoparticles from the Gas Phase. 19, 321-326.
- Kruis, F. E. and Fissan, H. (2001). Nanoparticle charging in a twin Hewitt charger, *J. Nanoparticle Research.* 3, 39-50.
- Kwon, S. B., Fujimoto, T., Kuga, Y., Sakurai, H. and Seto, T. (2005). Characteristics of aerosol charge distribution by surface-discharge microplasma aerosol charger (SMAC), *J. Aerosol Sci. Technol.* 39, 987-1001.
- Kwon, S. B., Sakurai, H. and Seto, T. (2007). Unipolar charging of nanoparticles by the surface-discharge microplasma aerosol charge (SMAC), *J. Nanoparticle Research.* 9, 621-630.
- Kwon, S. B., Sakurai, H., Seto, T. and Kim, Y. J. (2006). Charge neutralization of submicron aerosols using surface-discharge microplasma, *J. Aerosol Sci.* 37, 483-499.
- Lee, H., You, S., Pikhitsa, P. V., Kim, J., Kwon, S., Woo, C. G. and Choi, M. (2011). Three-Dementional Assembly of Nanoparticles from Charged

Aerosols, Nano Letters. 11, 119-124.

- Lim, K., Lee, J. R., Lee, H., Pikhitsa, P. V., You, S., Woo, C. G., Kim, P., Suh, K. Y. and Choi, M. (2012). Nanoxerography Utilizing Bipolar Charge Patterns. Appl. Phys. Lett. 101: 203106.
- Medved, F., Dorman, S., Kaufman, L. and Pocher, A. (2000). A new corona-based charger for aerosol particles, J. Aerosol Sci. 31, S616-S617.
- Mohnen, V. A. (1977). Electrical Processes in Atmospheres (H. Dolezalek and R. Reiter ed.), p. 1, Steinkoff Verlag, Darmstadt.
- Nagato, K. (2000). Development of an ion mobility/mass spectrometer, J. Aerosol Res., Jpn. 15, 110-115.
- Nagato, K., Shimada, M., Yamauchi, T. and Okuyama, K. (2002). Analysis of atmospheric negative ion reactions using mass spectrometry technique, 第 19 回エアロゾル科学・技術研究討論会予稿集, 211-212
- Noll, C. G., Miller, W. and Bracikowski, C. (2002). Charge-carrier extraction from air and nitrogen gas streams that entrain charge from a radioactive ionizer, J. Electrostatics. 54, 283-291.
- Ohsawa, A. (2007). Efficient charge neutralization with an AC corona ionizer, J. Electrostatics. 65, 598-606.
- Pui, D. Y. H., Fruin, S. and MacMurry, P. H. (1988). Unipolar diffusion charging of ultrafine aerosol, J. Aerosol Sci. Technol. 8, 173-187.

- Qi, C., Chen, D. R. and Pui, D. Y. H. (2007). Experimental study of a new corona-based unipolar aerosol charger, *J. Aerosol Sci.* 38, 775-792.
- Romay, F. J., Pui, D. Y. H. and Adachi, M. (1991). Unipolar diffusion charging of aerosol particles at low pressure, *J. Aerosol Sci.* 15, 60-68.
- Tang, J., Verrelli, E. and Tsoukalas, D. (2009). Selective deposition of charged nanoparticles by self-electric focusing effect, *Micro Electronic Engineering.* 86, 898–901.
- Ungethum, E. (1973). The mobility of small ions in the atmosphere and their relationship, *J. Aerosol Sci.* 5, 26-37.
- Vohra, K. G. (1969). Nucleation of water cluster ions, *Reports Bhabha Atomic Research, Bombay.*
- Wiedensohler, A., Büscher, P., Hansson, H.-C., Martinsson, B. G., Stratmann, F., Ferron, G., and Busch, B. (1994). A novel unipolar charger for ultrafine aerosol particles with minimal particle losses, *J. Aerosol Sci.* 25, 639-649.
- You, S. and Choi, M. (2007). Numerical simulation of microscopic motion and deposition of nanoparticles via electrodynamic focusing, *J. Aerosol Sci.* 38, 1140-1149.
- 河染 満(2007) “Printed Electronics のためのナノ粒子微細配線技術”
ナノテク実用化の鍵を握るナノ粒子の制御と応用
- 村田雄司 (2004). 除電装置と除電技術, シーエムシー出版, 19-20.

- ・大沢 正人(2008) “インクジェットによる導電膜形成のための材料”
金属ナノインクの開発

< 謝 辞 >

本論文は、2010年度 金沢大学と三機工業株式会社の共同研究「平板状イオナイザの除電性能評価」から始まり、各章に当たる共同研究と博士後期課程による7年間の研究成果をまとめたものです。多くの方々にご協力とご指導を賜りましたことを心より感謝いたします。

研究テーマの課題検討において、すべての章の鍵となる「マイクロプラズマ素子」を研究・開発され、1つ1つの現象を実験的、理論的な観点から指導頂き、投稿論文、学会発表、英文発表、本博士論文を終始御指導を賜りました金沢大学理工学域自然システム学系教授 瀬戸章文博士に心より感謝の意を表します。

また研究内容の助言、英文指導、有益なご助言、学位審査を賜りました金沢大学理工学域自然システム学系教授 大谷吉生博士には大変お世話になりました、厚く御礼申し上げます。

本研究にあたり、論文作成の過程で多くのサポート、ご助言、学位審査を賜りました 金沢大学理工学域自然システム学系准教授 汲田幹夫博士、昼夜を問わず親身になって本論文と関連する投稿論文の助言と多大なサポートをいただきました金沢大学理工学域自然システム学系助教 東秀憲博士に感謝申し上げます。

研究テーマの遂行にあたっては、各章における実験やデータの取得等のサポートを頂いた、金沢大学大学院の卒業生 大曾根早帆様(現 武田薬品工業株式会社)、藤村光佑様、エリック・マニラキザ様(現 東洋エンジニアリング株式会社)、内藤高明様(現 花王株式会社)、金沢大学大学院自然科自然システム学専攻 熱流体・粒子プロセス研究グループ(研究室)の白鳥直貴様、田中瑞樹様に厚く御礼申し上げます。

金沢大学大学院博士後期課程に際し、入学許可と研究支援を頂いた三機工業株式会社 ならびに 進学を親身に後押し頂きました執行役員技術研究所長 福井博俊様に心より感謝申し上げます。また技術研究所統括部長 長野晃弘博士、技術研究所建築設備開発部長 菅藤和則様、前代部長 後藤和人様(現 建築・海外事業統括室海外エンジニアリング部長)に、ご理解とご支援を頂きましたことを感謝いたします。本研究にあたって、具体的な研究を遂行するための指導と進捗管理、社内調整や会社業務と大学院の両立についてアドバイスを頂きました 技術研究所建築設備開発部建築設備 1グループマネージャー 植村聡博士、前代マネージャー 鈴木康司様(現 建築・エネルギーソリューションセンター省エネルギー推進部担当部長)に心より感謝申し上げます。また私の後進である技術研究所建築設備開発部建築設備 2グループ、1グループの各員、技術研究所の皆様に厚く御礼申し上げます。

最後に、大学および会社での研究生活を送るにあたり、心の支えとなってくれた家族、みのりと薫に心から感謝いたします。

2015年7月

福森 幹太