

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6006541号
(P6006541)

(45) 発行日 平成28年10月12日 (2016. 10. 12)

(24) 登録日 平成28年9月16日 (2016. 9. 16)

(51) Int. Cl.	F 1		
BO1D 65/10	(2006.01)	BO1D 65/10	
GO1N 15/08	(2006.01)	GO1N 15/08	A
GO1N 27/62	(2006.01)	GO1N 15/08	C
		GO1N 27/62	V

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-138396 (P2012-138396)	(73) 特許権者	000004400
(22) 出願日	平成24年6月20日 (2012. 6. 20)		オルガノ株式会社
(65) 公開番号	特開2013-31835 (P2013-31835A)		東京都江東区新砂1丁目2番8号
(43) 公開日	平成25年2月14日 (2013. 2. 14)	(74) 代理人	110001210
審査請求日	平成26年6月26日 (2014. 6. 26)		特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
審判番号	不服2015-13374 (P2015-13374/J1)	(72) 発明者	市原 史貴
審判請求日	平成27年7月14日 (2015. 7. 14)		東京都江東区新砂1丁目2番8号
(31) 優先権主張番号	特願2011-147484 (P2011-147484)		オルガノ株式会社内
(32) 優先日	平成23年7月1日 (2011. 7. 1)	(72) 発明者	高橋 一重
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都江東区新砂1丁目2番8号
早期審査対象出願			オルガノ株式会社内
		(72) 発明者	菅原 広
			東京都江東区新砂1丁目2番8号
			オルガノ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルターの評価方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

媒質液に 粒径 30 nm 以下の金粒子を添加して分散させて試料液を調製する工程と、試料液を評価対象の、粒子径 30 nm 以下の微粒子除去用のフィルターに流通して、ろ過液を得る工程と、

ろ過液を採取する工程と、

採取したろ過液中の 金粒子を、硝酸と、塩酸または塩化物と、を混合して調整された薬液に溶解して溶解液を得る工程と、

得られた溶解液について I C P - M S によって分析し、採取したろ過液中の 金粒子の量を検出する工程と、

を含み、

前記ろ過液中の金粒子の濃度が、 28.0 ng/L 以下であり、

得られたろ過液中の 金粒子の量に基づき、前記フィルターを評価することを特徴とする フィルターの評価方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のフィルターの評価方法において、

前記媒質液は、水溶液であることを特徴とするフィルターの評価方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のフィルターの評価方法において、

前記採取したろ過液について、加熱処理を施す工程をさらに有し、

前記溶解液を得る工程では、加熱処理したものに前記薬液を混合して前記溶解液を得ることを特徴とするフィルターの評価方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のフィルターの評価方法において、

前記加熱処理は、前記媒質液を蒸発させて金粒子の残渣物を得る処理であり、

前記溶解液を得る工程では、得られた残渣物を薬液で溶解することを特徴とするフィルターの評価方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のフィルターの評価方法において、

前記溶解液を得る工程では、超音波振動を与えながら前記残渣物を薬液で溶解することを特徴とするフィルターの評価方法。

10

【請求項 6】

請求項 1 または 2 に記載のフィルターの評価方法において、

前記試料液中の金粒子の量を計測し、(ろ過液中の金粒子の量) / (試料液中の金粒子の量) によりフィルターにおける粒子除去性能を評価することを特徴とするフィルターの評価方法。

【請求項 7】

請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のフィルターの評価方法において、

前記試料液中の金粒子の量を計測し、(ろ過液中の金粒子の量) / (試料液中の金粒子の量) によりフィルターにおける粒子除去性能を評価することを特徴とするフィルターの評価方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属粒子を添加した試料液をろ過し、得られたろ過液中の金属粒子の量に基づき、フィルターの除粒子性能を評価する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスなどの製造工程において利用される純水やアルコールなどの液中の微粒子は、歩留まりを低下させる直接的な原因となるため厳しく管理されている。デバイスの設計寸法が小さくなるに従って、問題となる微粒子サイズも小さくなる。ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) によると 2010 年の DRAM ハーフピッチ寸法は、45 nm であり、今後さらに微細化が進むと予想され、従って管理微粒子サイズもより小さくなると考えられる。実際に、ITRS 2008 からは、分析上の課題が克服されていない中でも、純水中の微粒子に関しては、「Critical particle size」という管理項目が追加されている。そして、ITRS 2010 では、2011 年には 20 nm、2017 年には 10 nm サイズの微粒子を、4 個/mL レベルで管理する指針が示されている。同様に、IPA (イソプロピルアルコール) 中の微粒子に関しても 2011 年には 20 nm サイズの微粒子を 1.0×10^4 (10,000) 個/mL レベルでの管理することが求められている。

30

40

【0003】

液中の微粒子数を高度に維持管理するためには、精密ろ過膜 (以下、MF 膜 (という) や、限外ろ過膜 (以下、UF 膜という) などのフィルターが利用されている。一般的に、MF 膜では標準粒子として PSL (Polystyrene Latex) のような固体球状粒子を用いてその除去率が 99% 程度であるところをもって定格ろ過精度 (μm) と称している。一方、UF 膜では、タンパク質などの指標物質を用いてろ過を行い、阻止率が 90% に相当する分子量を持って分画分子量としている。従って、両者の分離性能指標をそのまま比較することはできない。しかしながら、最近では半導体業界向け MF 膜におけるレーティングが粒子径 30 nm 以下に達してきており、事実上 UF 膜のレーティングと重なってきている。また、標準粒子としての PSL 粒子の粒子径下限が 20 nm 程度であることなどから

50

、粒子径30nm以下の微粒子除去用フィルターに対する新しい除粒子性能評価方法が求められている。

【0004】

そこで、近年、粒子径30nm以下のサイズの微粒子除去用フィルターに対する除粒子性能評価方法として、非特許文献1に挙げられるような金属微粒子を用いた新たな手法が提案されている。この手法では、金ナノ粒子をチャレンジ粒子として、DLS（動的光散乱法）やICP-Ms（誘導結合プラズマ質量分析装置）を測定装置として用いることでフィルターの除粒子性能を求めている。中でも、保護配位子を変化させることにより金ナノ粒子の親水性/疎水性、およびカチオン性/アニオン性をコントロールし、フィルター（ろ過膜）の吸着特性も評価している。

10

【0005】

ここで、金の高感度分析手法として、ウエハ状の金（金属）分析についての提案もある。特許文献1では、シリコン基板表面を汚染した金、白金、銀、銅の分析において、基板表面にフッ酸蒸気を噴射した後、王水を滴下して基板上の不純物を分解し、その分解回収液を回収して原子吸光分析により分析する方法が開示されている。

【0006】

また、特許文献2では、シリコンウエハ表面の白金などの金属汚染に対して、ウエハ表面を、王水を純水で希釈して調整した希王水に所定の時間接触させた後、希王水を回収し、これを蒸発乾固して硝酸等に再溶解させ、ICP-Ms又は原子吸光分析（Atomic Absorption Spectrometry：AAS）により金属を定量する方法が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平5-218164号公報

【特許文献2】特開2001-77158号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】クリーンテクノロジー 2009.2 P45-48

【非特許文献2】J.Phys.Chem.B 2004,108,2134-2139 「Two-Step Functionalization of Neutral and Positively Charged Thiols onto Citrate-Stabilized Au Nanoparticles」

30

【非特許文献3】Chem.Mater.,Vol.16,No.13,2004 「A Simple Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse Gold and Silver Nanoparticles with Adjustable Sizes and with Exchangeable Surfactants」

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、上記非特許文献1のフィルターの除粒子性能を求める方法に関しては、ICP-Msに微粒子状態の金が直接導入された場合、その分散性のばらつきなどにより測定値が変動してしまい、正確な分析値が得られない可能性がある。その結果、フィルターの除粒子性能を正確に評価できない場合が生じ得る。

40

【0010】

特に、微粒子濃度が低濃度におけるフィルターの除粒子性能を評価する際には、フィルター後のろ過液中の金ナノ粒子濃度がより低濃度になるため、高感度に定量する方法が必要となる。

【0011】

また、特許文献1および特許文献2における分析は、基板を汚染している金属の分析であり、フィルターの除粒子性能評価とは、目的が異なっており、フィルターの吸着特性などについて考慮しようとする考え方もない。

【0012】

50

本発明は、低濃度の微粒子を精度良く定量し、フィルターの除粒子性能を正確に評価することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、媒質液に粒径30nm以下の金粒子を添加して分散させて試料液を調製する工程と、試料液を評価対象の、粒子径30nm以下の微粒子除去用のフィルターに流通して、ろ過液を得る工程と、ろ過液を採取する工程と、採取したろ過液中の金粒子を、硝酸と、塩酸または塩化物と、を混合して調整された薬液に溶解して溶解液を得る工程と、得られた溶解液についてICP-MSによって分析し、採取したろ過液中の金粒子の量を検出する工程と、を含み、前記ろ過液中の金粒子の濃度が、28.0ng/L以下であり、得られたろ過液中の金粒子の量に基づき、前記フィルターを評価することを特徴とする。

10

【0014】

また、前記媒質液は、水溶液であることが好適である。

【0018】

また、前記採取したろ過液について、加熱処理を施す工程をさらに有し、前記溶解液を得る工程では、加熱処理したものに前記薬液を混合して前記溶解液を得ることが好適である。

【0019】

また、前記加熱処理は、前記媒質液を蒸発させて金粒子の残渣物を得る処理であり、前記溶解液を得る工程では、得られた残渣物を薬液で溶解することが好適である。

20

【0020】

また、前記溶解液を得る工程では、超音波振動を与えながら前記残渣物を薬液で溶解することが好適である。

【0021】

また、前記試料液中の金粒子の量を計測し、 $(\text{ろ過液中の金粒子の量}) / (\text{試料液中の金粒子の量})$ によりろ過膜における粒子除去性能を評価することが好適である。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、金属粒子を用いて、フィルターの除粒子性能を効果的に評価することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】金ナノ粒子の定量が行われる処理システムの概要を示す図である。

【図2】定量の前処理手段を説明する図である。

【図3】定量の前処理手段を説明する図である。

【図4】金ナノ粒子の表面状態による回収率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施形態について、図面に基づいて説明する。

【0025】

図1は、フィルター18を評価するための処理システムの概要を示す図である。まず、貯槽10に、水溶液に金属粒子を添加混合して、金属粒子を分散させた試料液を調整する。水溶液としては、超純水が使用され、これに金ナノ粒子が分散される。特に、金属粒子として、粒子径30nm以下の金ナノ粒子を用いることが好適であり、粒子径が、30nm、20nm、10nmなどの金ナノ粒子を用いることができる。

40

【0026】

また、貯槽10には、超音波照射装置12が設けられており、超音波の照射によって金属粒子が水溶液中に確実に分散される。超音波照射装置12は、各種液体等の混合用のものを適宜採用することができる。

【0027】

50

貯槽 10 内の試料液は、ポンプ 14 により、バルブ 16 を介し、フィルター 18 に供給される。なお、フィルター 18 に供給される試料液の圧力は圧力計 20 で計測され、フィルター 18 における圧損などをチェックする。

【0028】

フィルター 18 は、評価対象である、MF 膜、UF 膜などのろ過膜を利用したものであり、例えば高分子ろ過膜によって原液側とろ過液側が仕切られており、ろ過膜によって原液中の微粒子がろ過除去される。

【0029】

そして、フィルター 18 への供給路からバルブ 22 を介し、サンプリングされ、前処理手段 S1 に供給される。また、フィルター 18 で得られたろ液がサンプリングされて前処理手段 S2 に供給される。そして、前処理手段 S1, S2 で前処理された、試料液、ろ液が適宜 ICP-MS 26 に供給され、ここで金属粒子濃度が定量分析される。

【0030】

ここで、前処理手段 S1, S2 について、図 2, 3 に基づいて説明する。図 2 は、前処理手段 S1, S2 の一例を示すものである。この例では、サンプリングした被測定液（試料液またはろ液）に薬液を添加する。この薬液は、金属粒子を溶解させるためのものであり、金属粒子として金ナノ粒子を用いた場合には、硝酸と塩酸の混合溶液（濃硝酸に濃塩酸を混合したいわゆる王水など）が好適であるが、塩酸に代えて塩化物を用いる硝酸と塩化物の混合液を用いることもできる。

【0031】

すなわち、金を溶解するのは、濃硝酸 (HNO_3) と濃塩酸 (HCl) が反応して生ずる NOCl と、 Cl_2 である。従って、王水に限らず NO_3 と Cl を生ずる組み合わせでも可能であり、例えば濃 $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} / \text{NH}_4\text{Cl}$ や、 $\text{NaNO}_3 +$ 濃 HCl などを利用することもできる。

【0032】

このように、被測定液に薬液を混合することで、被測定液中の金属粒子（金ナノ粒子）が溶解し、均質な液となる。そして、このように金属粒子が溶解された測定溶液を ICP-MS 26 で定量分析する。これによって、測定溶液中の溶解金属の濃度を検出することができ、薬液の添加量を考慮して換算することで、溶解液中の金属粒子濃度を定量することができる。

【0033】

さらに、フィルターにおける処理において、金属粒子と、フィルターの吸着作用がろ過性能に影響を及ぼす。すなわち、試料液に混合されている金属粒子について吸着能力があれば、金属粒子の除去性能は高くなる。しかし、試料液中の金属粒子は、標準粒子であって、実際に除去対象とする粒子ではない。従って、フィルターの除粒子性能の評価を行うのであれば、吸着作用のない場合のろ過性能を評価することが好ましい。

【0034】

そこで、金属粒子について保護配位子によりその表面状態を調整し、フィルターにおける吸着作用のない状態でのろ過性能を評価することが好ましい。

【0035】

図 3 には、他の前処理例が示されている。この例では、サンプリングした被測定液は、まず加熱乾固される。すなわち、容器に入れた被測定液を 100°C 程度に加熱して、水分を蒸発させ、金属粒子を残渣物として乾固する。次に、残渣物に薬液を添加して、金属粒子からなる残渣物を薬液に溶解し ICP-MS 26 により測定する測定溶液を得る。そして、得られた測定溶液を ICP-MS 26 によって定量する。このように加熱乾固工程を設けることによって、金属粒子の濃度が低濃度であっても、ICP-MS 26 で定量するときには、高濃度化でき、定量の精度を上げることができる。試料液について、図 2 の手法によって分析を行い、ろ液について図 3 に示す加熱乾固工程を含む手法によって分析を行うことも好適である。

【0036】

10

20

30

40

50

なお、ICP-MS26は、市販のものを利用することができ、特別な手法を用いなくても定量分析を行うことが可能である。複数の濃度の標準試料を用い、カウント値(CPS)と金属粒子濃度の検量線を作成しておき、実際の測定の際に得られたカウント値を濃度に換算する。

【0037】

また、ろ過の原液について、IPAなどのアルコールを採用し、アルコール中の微粒子の除去性能を評価することも行われる。この場合には、チャレンジ粒子をIPA中に分散させ、これを定量する必要がある。この場合は、アルコールを蒸発させて、金属粒子を加熱乾固して残渣物を得、得られた残渣物を王水等の薬液で溶解させる。そして、溶解液を必要に応じて希釈し、これをICP-MSで分析する。

10

【0038】

この際、上述したように、金属粒子について保護配位子により表面を修飾する場合がある。このような金属粒子の表面状態の調整については、非特許文献2, 3等に記載があり、本実施例についても、同様の手法が利用できる。

【0039】

また、金を表面修飾する際に用いられる配位子としては、MEA(2-mercaptoethanoic Acid)、MPA(3-mercaptopropanoic acid)、TA(thioctic acid)、11-MUDA(11-mercaptoundecanoic acid)、Oleylamine(9-octadecenylamine)、1-Dodecanethiol等が挙げられる。

【0040】

そして、保護配位子を用いて金属粒子に表面修飾を行った場合に、金属粒子の残渣物の硝酸と塩酸の混合溶液等の薬液への溶解しやすさが、異なってくる。例えば、IPA中で、保護配位子によって疎水性の表面修飾を行った場合、親水性の表面修飾を行う場合に比べ、高濃度の硝酸と塩酸の混合溶液によって金属粒子の溶解回収を行うことが好適である。また、溶解を促進するために、超音波照射時間を比較的長くするとよい。

20

【0041】

例えば、超音波照射時間を一定として硝酸と塩酸の混合溶液の濃度を高くすると、これによって残渣物中の金属粒子の回収率が向上する。また、硝酸と塩酸の混合溶液の濃度を一定として、超音波照射時間を変更した場合、回収率が向上する。例えば、IPA中の金ナノ粒子であって、チオクト酸や、10-カルボキシ-1-デカンチオールなどで表面修飾を行った場合、硝酸と塩酸の混合溶液について、硝酸濃度(as HNO₃)が1.5wt%かつ塩酸濃度(as HCl)が2.3wt%未満になると、回収率が低く、また硝酸濃度(as HNO₃)が7.5wt%かつ塩酸濃度(as HCl)が11.3wt%以上としても、回収率に変化はない。従って、硝酸と塩酸の混合溶液は、硝酸濃度(as HNO₃)1.5~7.5wt%、塩酸濃度(as HCl)2.3~11.3wt%の範囲とすることが好適である。なお、純水中の金ナノ粒子の場合、硝酸と塩酸の混合溶液は、硝酸濃度(as HNO₃)0.75wt%、塩酸濃度(as HCl)1.15wt%程度でも、十分な回収率が得られる。

30

【実施例】

【0042】

(1) 微粒子状態の金の定量分析

図2に示す手法によって、金ナノ粒子の定量を行った。

40

【0043】

金ナノ粒子原液(市販品: BBI社製、粒子径20nm)を目的値(Xng/L)になるように超純水で希釈した。この際、一定量の硝酸と塩酸の混合溶液を添加し、混合するために数分間超音波を照射した。この硝酸と塩酸の混合溶液を含む金ナノ粒子希釈溶液(測定溶液)に含まれる金の濃度をICP-MS(横川アナリティカルシステムズ株式会社製、HP-4500)で定量した。測定結果の濃度をYng/Lとする。比較例として、金ナノ粒子原液に硝酸と塩酸の混合溶液を加えず超純水のみで希釈し、それ以外は上述と同様にして分析を行った。結果を表1, 2に示す。

【0044】

50

なお、硝酸と塩酸の混合溶液については、硝酸（市販品：関東化学社製 Ultrapur、61 wt% (as HNO_3)）と、塩酸（市販品：関東化学社製 Ultrapur、31 wt% (as HCl)）を体積比で1：3で混合したものを原液として用いた。

【0045】

【表1】

N	実施例		比較例	
	目的濃度:Xng/L	測定濃度:Yng/L	目的濃度:Xng/L	測定濃度:Yng/L
1	28.0	25.6	40.0	39.2
2		24.4		42.0
3		25.1		34.4
4		25.4		22.2
5		24.8		39.9
	Ave.	25.1	Ave.	35.5
	3 σ	1.5	3 σ	23.9

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

【表 2】

N	197 Au : CPS										Ave.	3σ	
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=10			
実施例	1	605	600	588	619	600	613	589	585	617	593	601	37
	2	584	596	573	579	578	578	561	582	562	566	576	33
	3	618	599	593	581	565	588	581	587	595	601	591	43
	4	624	609	586	598	598	593	592	582	598	581	596	39
	5	596	600	578	606	568	588	578	569	582	575	584	39
比較例	1	1067	1011	1128	1122	1110	1084	1051	1119	1082	1065	1084	111
	2	1239	1114	1116	1171	1223	1099	1167	1106	1150	1163	1155	144
	3	88	124	1148	956	1450	1657	1615	1109	1166	275	959	1784
	4	91	111	1611	1772	1737	743	102	89	91	89	643	2284
	5	1148	1116	1088	1085	1142	1085	1144	1029	1073	1115	1103	113

10

20

30

40

【 0 0 4 7 】

表 1 より、本実施例では、目的濃度 X : 28 ng / L に対して、測定値 Y : 25 . 1 ng / L、ばらつき (標準偏差) 3 : 1 . 5 ng / L となり、精度よく分析されている

50

ことがわかる。一方、比較例では、目的濃度 $X : 40 \text{ ng/L}$ に対して、測定値 $Y : 35.5 \text{ ng/L}$ 、ばらつき（標準偏差） $3 : 23.9 \text{ ng/L}$ となり、精度が実施例と比較して劣ることがわかった。

【0048】

また、表2より、各測定溶液における均一分散性を表すカウント値（CPS）を見ても、本実施例では、5回の測定の全てにおいて安定した値であるのに対して、比較例では5回測定の内、3回目と4回目の測定溶液ではCPSがばらついてしまっていることがわかる。これは、測定溶液中に含まれる金ナノ粒子の分散状態が均一でなかったためと考えられる。

【0049】

(2) 金ナノ粒子の表面状態による回収率比較

図3に示す手法によって、金ナノ粒子の定量を行った。

【0050】

金ナノ粒子原液（市販品：BBI社製、粒子径 30 nm ）を一旦加熱乾固させた後、金ナノ粒子を含む残渣物を硝酸と塩酸の混合溶液で溶解し、得られた測定溶液をICP-MSによって定量した。なお、ここで使用した硝酸と塩酸の混合溶液原液は、(1)で使用したものと同一ものを用いた。

【0051】

具体的には、まず超純水中に種々の金ナノ粒子（ 30 nm ）を 0.5 ng/L になるように添加した金ナノ粒子溶液を調整した。この際、異なる保護配位子によって表面を修飾した。具体的には、上記市販の金ナノ粒子自体は、すでに親水性の保護配位子によって表面修飾されているため、それを2つの疎水性の保護配位子によって表面修飾し、合計3つの表面状態に調整した。

【0052】

本実施例では、保護配位子としては、(i)クエン酸（Citric acid）、(ii)チオクト酸（thioctic acid）、(iii)10-カルボキシ-1-デカンチオール（10-Carboxy-1-decanethiol or 11-Mercaptoundecanoic acid）を利用した。

【0053】

ここで、前述した通り、上記の金ナノ粒子原液（市販品：BBI社製、粒子径 30 nm ）については、すでに親水性の(i)クエン酸（Citric acid）で表面修飾されている。そこで、本実施例における親水性の保護配位子で表面修飾された金ナノ粒子としては、上記市販品をそのまま用いた。

【0054】

また、上記の疎水性の保護配位子(ii)，(iii)による金ナノ粒子の表面修飾については、具体的に以下の方法で行った。

(ii)チオクト酸（thioctic acid）による表面修飾方法

[1] BBI社製金コロイド（ 30 nm ， $0.1 \text{ wt}\%$ ）を 5 ml 分取する。

[2] 金のモル数に対して10倍モルとなるように調整したチオクト酸を 45 ml 添加する。

[3] 1 N のNaOHにてpH11に調整する。

[4] 16時間攪拌する。

[5] 遠心分離（ 11800 rpm ， 10 ， 10 分）により上澄み液を除く。

上記方法により、チオクト酸で表面修飾した金コロイド濃縮液約 $1 \text{ wt}\%$ を得た。

(iii)10-カルボキシ-1-デカンチオール（10-Carboxy-1-decanethiol or 11-Mercaptoundecanoic acid）による表面修飾方法

[1] 上記(ii)により得られた金コロイド濃縮液について、さらに下記の操作を実施する。

[2] 金のモル数に対して25倍モルとなるように調整した10-カルボキシ-1-デカンチオールを 45 ml 添加する。

[3] 1 N のNaOHにてpH11に調整する。

10

20

30

40

50

[4] 16時間攪拌する。

[5] 遠心分離 (1 1 8 0 0 r p m , 1 0 , 1 0 分) により上澄み液を除く。

上記方法により、10 - カルボキシ - 1 - デカンチオールで表面修飾した金コロイド濃縮液約 1 w t % を得た。

【 0 0 5 5 】

(i) は親水性であり、溶液 (液性) として超純水を利用した。配位子 (i i) , (i i i) は比較的疎水性であり、溶液として I P A (イソプロピルアルコール) を利用した。

【 0 0 5 6 】

保護配位子で金ナノ粒子表面を修飾した金ナノ粒子を含む試料液を、加熱乾固し、金ナノ粒子を含む残渣物を析出させた。その後残渣物に所定量の硝酸と塩酸の混合溶液を加えてこれを溶解し、これに超純水を加えて希釈し、所定濃度として、I C P - M S で定量した。

【 0 0 5 7 】

ここで、硝酸と塩酸の混合溶液の添加量と、超音波の照射時間を変化させて、回収率への寄与を評価した。その結果を図 4 に示す。ここで、回収条件 1 は、硝酸と塩酸の混合溶液の濃度として、硝酸濃度 (a s H N O ₃) 1 . 5 w t % 、塩酸濃度 (a s H C l) 2 . 3 w t % 、超音波照射時間 5 分、回収条件 2 は、硝酸と塩酸の混合溶液の濃度として、硝酸濃度 (a s H N O ₃) 3 . 0 w t % 、塩酸濃度 (a s H C l) 4 . 5 w t % 、超音波照射時間 1 0 分、回収条件 3 は、硝酸と塩酸の混合溶液の濃度として、硝酸濃度 (a s H N O ₃) 4 . 5 w t % 、塩酸濃度 (a s H C l) 6 . 8 w t % 、超音波照射時間 1 0 分である。なお、硝酸と塩酸の混合溶液の濃度は、超純水に (1) の硝酸と塩酸の混合溶液原液を 2 , 4 , 6 m L 添加して、添加後の水量を 2 0 m L に調整することで行った。

【 0 0 5 8 】

このように、配位子としてクエン酸 (親水性の保護配位子) を用い液性として超純水を用いた上記 (i) の例では、回収条件 1 ~ 3 のいずれにおいても、高い回収率を示しており、加熱乾固後の硝酸と塩酸の混合溶液の添加による溶解について保護配位子の影響がほとんどないことがわかる。一方、配位子としてチオクト酸、10 - カルボキシ - 1 - デカンチオール (疎水性官能基を有する保護配位子) を用い液性として I P A を用いた上記 (i i) , (i i i) の例では、回収条件において、大きな変化がある。すなわち、硝酸と塩酸の混合溶液の濃度がある程度高い必要がある。また、超音波照射時間も長い方がよい。具体的には、回収条件 3 のように、硝酸と塩酸の混合溶液の濃度として、硝酸濃度 (a s H N O ₃) 4 . 5 w t % 、塩酸濃度 (a s H C l) 6 . 8 w t % 以上で、超音波照射時間 1 0 分以上の場合、回収率が非常に高くなることが分かる。

【 0 0 5 9 】

このように、比較的疎水性の保護配位子を用いて金ナノ粒子の表面を修飾して、アルコール中に分散させた試料液を用いた場合には、加熱乾固後に硝酸と塩酸の混合溶液で金ナノ粒子を溶解することは可能であるが、高濃度の硝酸と塩酸の混合溶液を用いることが必要であり、超音波照射を行うことが好適であることがわかった。

【 0 0 6 0 】

(3) フィルターの除粒子性能評価

図 1 に示すシステムを用い、試料液をろ過処理し、フィルターの除粒子性能を評価した。

【 0 0 6 1 】

粒子径 3 0 n m の金ナノ粒子を超純水で希釈した原水をフィルター : P E S (ポリエーテルサルフォン) 製 U F 膜 (分画分子量 : 1 5 0 , 0 0 0) に通水させた。この際、U F 膜の通水条件は、通水方式 : デッドエンド、ろ過流速 : 5 . 0 m / d a y 、ろ過流量 : 2 7 L / h (4 5 0 m l / m i n) とした。フィルター前後の原水 (S 1) およびろ過液 (S 2) をサンプリングした。サンプリングした原水はそのまま硝酸と塩酸の混合溶液原液を添加して、金ナノ粒子を溶解し、その後超純水で所定濃度に希釈して、I C P - M S で

10

20

30

40

50

定量した。一方、サンプリングしたろ過液は、一旦加熱乾固した後、硝酸と塩酸の混合溶液原液で溶解し、超純水で所定濃度に調整してICP-M Sで定量した。なお、硝酸と塩酸の混合溶液の濃度は、硝酸濃度(a s H N O ₃) 1 . 5 w t %、塩酸濃度(a s H C l) 2 . 3 w t %、超音波照射時間は10分とした。

【0062】

この結果を表3に示す。

【0063】

【表3】

	金ナノ粒子濃度 (ng/L)	金ナノ粒子濃度 (個/mL)
原液	1.5×10^6	5.6×10^9
ろ過液	<0.5	< 1.8×10^3

10

20

このように、除粒子性能(LRV)は、6.5以下となった。従って、このフィルターの微粒子捕捉率は、99.9999%以上であることがわかった。

【0064】

(4) フィルターの除粒子性能評価(IPA)

図1に示すシステムに対応する実験装置を用い、IPA中に金ナノ粒子を分散させた試料液(原水)をろ過処理し、フィルターの除粒子性能を評価した。すなわち、貯槽10に所定量の原水を貯留し、ここに窒素ガスを圧送して、全量をフィルター18に供給してろ過処理した。そして、原水(S1)を予めサンプリングすると共に、ろ過液をサンプリングした。

30

【0065】

粒子径20nmの金ナノ粒子(BBI社製)をIPA((株)徳山製、トクソーIPA SE(商品名))で希釈するとともに、金ナノ粒子の表面を保護配位子で修飾して得た原水をフィルター18に通水させた。

【0066】

なお、保護配位子としては、上述した(iii)10-カルボキシ-1-デカンチオールを利用した。

【0067】

また、フィルター18としては、膜種:MF膜、材質:UPE(超高分子量ポリエチレン)、除粒子径:5nmの、日本インテグリス(株)製、オプチマイザーDLE ディスポーザブルフィルター(商品名)を利用した。

40

【0068】

この際、MF膜の通水条件は、通水方式:全量ろ過、通水圧力:0.1MPa、ろ過流量:67mL/minとした。フィルター前後の原水(S1)およびろ過液(S2)をサンプリングした。サンプリングした原水は、加熱乾固し、金ナノ粒子を含む残渣物を析出させ、その後残渣物に所定量の硝酸と塩酸の混合溶液を加えてこれを溶解し、これに超純水を加えて希釈し、所定濃度として、ICP-M Sで定量した。一方、サンプリングしたろ過液は、一旦加熱乾固した後、硝酸と塩酸の混合溶液原液で溶解し、超純水で所定濃度に調整してICP-M Sで定量した。なお、回収条件としては、上述の回収条件3を採用した。また、硝酸と塩酸の混合溶液の濃度は、硝酸濃度(a s H N O ₃) 4 . 5 w t %、

50

塩酸濃度 (a s H C l) 6 . 8 w t %、超音波照射時間は 1 0 分とした。

【 0 0 6 9 】

この結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 0 】

【表 4】

	金ナノ粒子濃度 (ng/L)	金ナノ粒子濃度 (個/mL)
原水	5.0×10^4	6.2×10^8
ろ過液	0.9	1.1×10^4

10

【 0 0 7 1 】

このように、このフィルターの微粒子捕捉率は、99.98%であることがわかった。従って、本実施例により、ITRSにおける20nm粒子の管理指標 (1.0×10^4 個/mL) を満たすレベルでのフィルターの評価が可能であることがわかった。

20

【 0 0 7 2 】

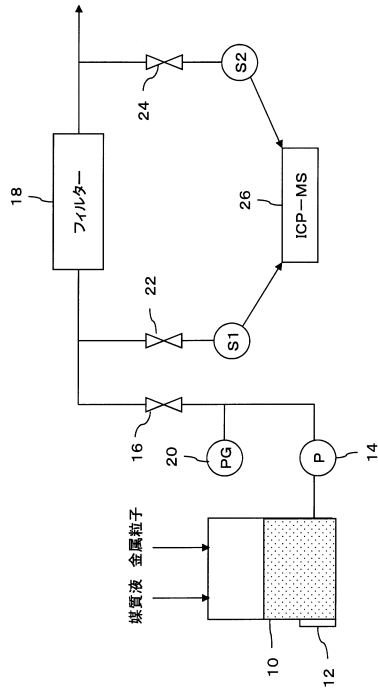
このように、本実施形態の手法によって、液中に存在する粒子径30nm以下、例えば20nmの微粒子についてのフィルターの除粒子性能を評価することが可能となった。

【符号の説明】

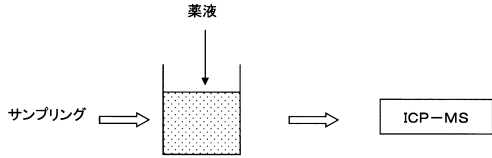
【 0 0 7 3 】

10 貯槽、12 超音波照射装置、14 ポンプ、16 バルブ、18 フィルター、20 圧力計、22, 24 バルブ、26 ICP-MS。

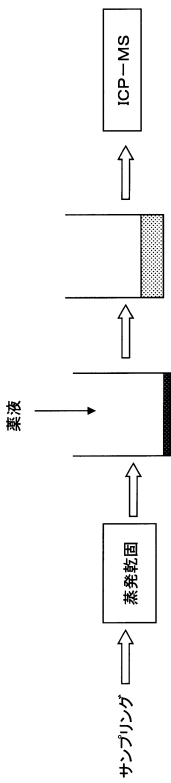
【図1】



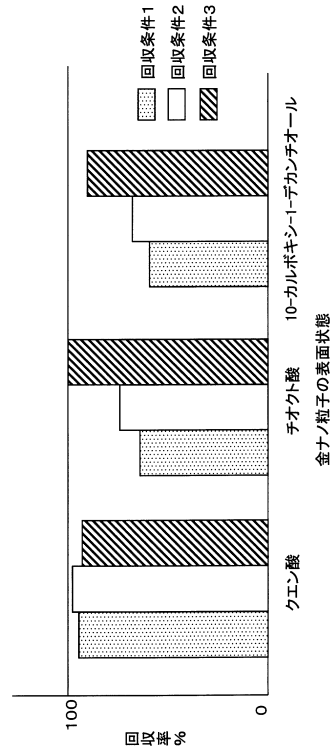
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

合議体

審判長 新居田 知生

審判官 永田 史泰

審判官 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開2010-127791(JP,A)

特開2002-22628(JP,A)

特開2002-5799(JP,A)

水野豪仁、30nm以下粒子除去フィルターの新規定格方法、クリーンテクノロジー、日本、2009年、Volume2009.2、Pages45-48

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F1/44

B01D61/00-71/82

G01N1/00-1/44

G01N1/00-1/44,15/00-15/14,27/60-27/92