

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2009～2013

課題番号：21226006

研究課題名(和文) マイクロ・ナノ熱流体複合センシングと界面制御デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of Micro/Nanoscale Thermofluid Multiple Sensing and Interface-Controlled Device

研究代表者

菱田 公一 (HISHIDA, Koichi)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：40156592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 140,400,000円、(間接経費) 42,120,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ・ナノ基盤要素技術のシステム統合化を目指して、マイクロ・ナノ熱流体複合センシング技術および熱流動界面制御デバイスの開発研究を行った。ポリマー組成・物性に基づいた気体高透過性ポリマーの開発、ナノ・マイクロ切削加工技術の開発、そしてマイクロ・コンタクトプリント法の開発により、異相界面熱流動制御デバイスを実現した。更に高速度共焦点スキャナによるマイクロ多変量時空間分布計測法、そして異相界面へのエバネッセント波照射によるナノ多変量時空間分布計測法を統合化し、異相界面における気体の溶解や透過現象、および異相界面電位形成メカニズムの解明を行い、界面熱流動制御技術の確立を行った。

研究成果の概要(英文)：This research work focused on the development of micro/nanoscale thermofluid multiple sensing techniques in order to integrate the element of micro/nano-technologies into interface-controlled devices. The novel devices, which can control thermofluid phenomena at/near interface between different phases, were proposed based upon the development of (i) polymers that has high gas permeability, (ii) cryogenic ultra precision machining of polymers and (iii) micro contact printing. Spatial and temporal distributions of velocity and scalar quantities, and zeta-potential were obtained by micro-PIV/LIF using a confocal scanner and nano-PIV/LIF using evanescent wave illumination, respectively. The new sensing techniques were applied to the proposed devices for the investigations of gas dissolution and permeability by the interface between different phases, formation mechanism of interfacial electrostatic potential and an influence of nanoscale roughness of solid surface on electroosmotic flow.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱流体センシング 熱流動制御 ポリマー MEMS・NEMS ナノ・マイクロ切削加工 気体選択的透過デバイス マイクロPIV/LIF マイクロ・コンタクトプリント

## 1. 研究開始当初の背景

マイクロ TAS 分野を担う次世代のハードウェアである異相界面熱流動制御デバイスの実現のためには、マイクロ・ナノ基盤要素技術（熱流体工学、MEMS・NEMS、超精密加工、ポリマー組成・物性）の巧みな統合化が必要不可欠である。更にマイクロ・ナノスケール界面熱流動現象解明による新たなダイナミクス理論の体系化のためには、表面張力や対流・拡散等の力学的因子ばかりではなく、ゼータ電位や界面電位等の電気化学的因子、そしてポリマー組成や物性等の有機化学的因子との相互作用を明らかにすることが、学術的観点から最重要事項である。

## 2. 研究の目的

マイクロ・ナノ基盤要素技術のシステム統合化を目指して、マイクロ・ナノ熱流体複合センシング技術および熱流動界面制御デバイスの開発研究を行う。MEMS・NEMS 技術に新たにマイクロ・ナノ切削加工技術を融合し、液体・固体、液体・液体、気体・液体、そして気体・固体界面をデバイス内に形成させ、レーザー光励起による蛍光複合センシング技術を用いて異相界面における熱移動現象の解明を行う。本研究では世界に先駆けて、界面極近傍における熱流動センシング技術の開発、そしてデバイス材質としてポリマーを選定し、ポリマーへの気体の選択的透過を実現する異相界面制御技術の確立を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) マイクロ・ナノ熱流体複合計測法の開発

高速度共焦点スキャナ導入による、マイクロ PIV（粒子画像流速計）・LIF（レーザー誘起蛍光法）を併用したマイクロ多変量時空間分布計測法の統合化、およびダブル・プリズム方式広視野エバネッセント波照射

法によるナノ PIV・LIF を併用したナノ多変量時空間分布計測法の統合化を行った。

### (2) ポリマー組成・物性に基づいた気体高透過性ポリマーの開発

気体・固体界面を介したポリジメチルシロキサン（PDMS）の気体吸収過程を制御するために、微細ファイバー材料のコンポジット（母材に分散剤を内包させる手法）を試み、一方で酸素プラズマエッチング処理も試みた。ファイバーコンポジットにより、異質な物性を有するポリマーを組み合わせることで気体吸収過程を制御し、コンポジット割合やコンポジット構造をパラメータとして気体吸収変化を評価した。また、表面張力の差異は気体透過性および気体分離性へ大きく影響すると考えられたため、酸素プラズマエッチングによって表面形状の制御を行った。

### (3) ナノ・マイクロ切削加工技術の開発

異相界面熱流動制御デバイスの高性能化を達成するために、ポリマーの液体窒素下微細切削加工法を提案し、その加工特性の実験的解析を行った。切削条件と加工形状および加工表面との関係から、最適加工条件を明らかにし、サブマイクロからミリスケールまでの微細流路加工法を確立した。また、形成した微細流路の表面粗さと壁面ゼータ電位との関係を、マイクロ熱流体複合計測法を用いて明らかにした。

### (4) MEMS/NEMS に基づいたマイクロ・コンタクトプリント法の開発

異相界面熱流動制御デバイス内の固体壁面ゼータ電位制御技術として、自己組織単分子膜（SAM）による表面修飾が有効であることから、マイクロ・コンタクトプリント法の開発を行った。また、ウェットエッチングおよびドライエッチングを用いたガラス表面加工による、デバイス内電気浸透流制御に関して、マイクロ熱流体複合計測法を用いて、定量的に明らかにした。

#### (5) マイクロ・ナノ界面熱流動制御技術の開発

上述の開発した要素技術を統合し、異相界面熱流動制御デバイスの開発を行った。気体・液体界面における気体溶解制御、気体・固体界面における気体透過制御、液体・固体界面におけるゼータ電位分布制御、および液体・液体界面における電位分布制御技術を開発し、デバイス開発の統合化を支配する力学的、電気化学的そして化学的観点に立脚したパラメータの抽出を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 異相界面熱流体蛍光複合センシング技術の確立

開発したマイクロ多変量時空間分布計測法を用いた、気体・液体界面制御デバイス内のマイクロチャネル内液体速度および気体溶解濃度分布の結果を図1に示す。マイクロPIVによる速度計測、及びマイクロLIFによるpH計測により、デバイス内の気体溶解過程を明らかにした。ピエゾ内蔵対物レンズを併用することにより、熱流動多変量三次元分布の取得が可能となり、更に高速度共焦点スキャナを用いることにより、 $5.2\ \mu\text{m} \times 5.2\ \mu\text{m} \times 5.0\ \mu\text{m}$  (深さ方向) を有する高空間分解能を達成した。

エバネッセント波を異相界面に照射可能とし、界面におけるイオン層形成による電位形成メカニズムの解明を、ナノ多変量時空間分布計測法を用いて行った。液体中にてイオン化する蛍光色素からの蛍光強度比分布が、イオン層形成に伴う界面電位分布と相関関係にあることから、液体・液体界面における蛍光強度比分布の計測を行い、図2に示した。pH分布、即ち、水酸化物イオン分布に伴って、界面電位時空間分布が形成されていることが明らかとなった。尚、空間分解能は  $32\ \mu\text{m} \times 32\ \mu\text{m} \times 83\ \text{nm}$  (エバネッセント波染み込み深さ) であった。

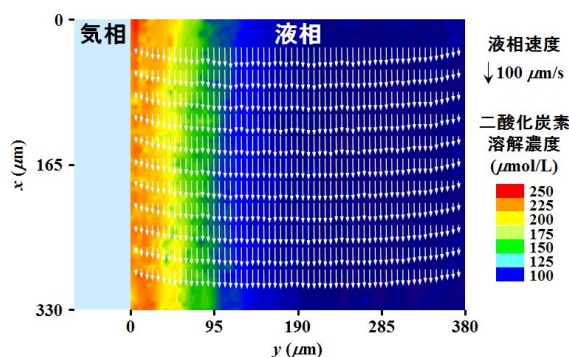


図1 気体・液体界面制御デバイス内の液体速度および気体溶解濃度分布。

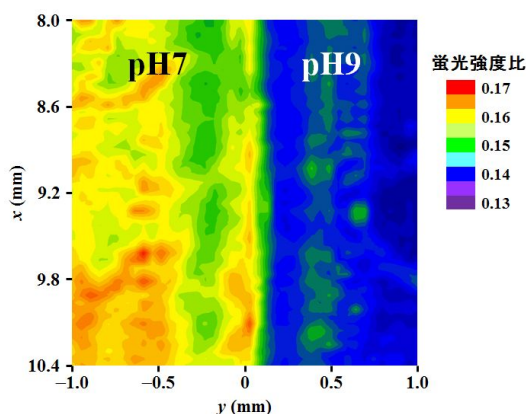


図2 液体・液体界面制御デバイス内のイオン層形成に伴うイオン化した色素からの蛍光強度比分布。

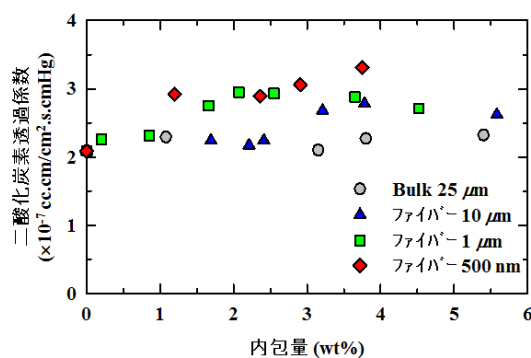


図3 PMPS/PDMS コンポジットの二酸化炭素透過係数の変化。

#### (2) 異相界面熱流動制御デバイスに特化した気体高透過性ポリマーの開発

シリコンポリマーの一種である高強度のポリメチルフェニルシロキサン (PMPS) を PDMS にコンポジットし、力学特性および気体透過特性の評価を行った。二酸化炭素の透過係数変化を図3に示す。凍結粉砕

機で 3 分間粉砕させた粉状の PMPS を PDMS に分散させたコンポジット膜 ( 図中の Bulk 25  $\mu\text{m}$  ) では、内包量による変化はないが、ファイバーをコンポジットした場合には、内包量の増加やファイバー径の減少に伴って、高い透過特性を示していることが判る。PMPS の二酸化炭素透過係数は約  $1 \times 10^{-8}$  (cc.cm/cm<sup>2</sup>.s.cmHg) であり、Pure PDMS ( 不純物を含まない PDMS ) と比較すると低い気体透過性の材料であるにも関わらず、PMPS を用いたコンポジット材料の気体透過係数は PMPS を 3.75 wt% 含有させたときに Pure PDMS の約 1.75 倍まで上昇した。また、図 4 に示す二酸化炭素 / 窒素分離係数においては、Bulk 25  $\mu\text{m}$  に比べ、ファイバーをコンポジットした場合の方が高い値を示すことが明らかとなった。

### (3) マイクロ・コンタクトプリント法の開発によるデバイス内界面流動制御

デバイス内固体壁面表面に SAM を局所的に適用可能なマイクロ・コンタクトプリント法の開発を行った。図 5 に 3 種類の SAM を用いた際のスタンプと基板とのコンタクト時間による成膜パターンの違いを示す。スタンプと基板とがコンタクトしている際に、SAM 分子がスタンプから基板上に移動し、更に基板上でも移動していく。このプロセスは、スタンプ上にある SAM 分子の量 ( スタンプと SAM 分子の親和性 ) 並びに SAM 分子のスタンプおよび基板への親和性により決定される。60 秒以上のコンタクト時間では、SAM 分子が充分に移動しパターンニングができていることが明らかとなった。しかし、その他の SAM 分子ではパターンニングができなかったり、あるいは PDMS 表面にパリレンをコーティングし、スタンプと SAM 分子との親和性を下げると良好なパターンニングが得られないことが実験的に明らかとなった。以上より得られた知見は、制御デバイスへのマイクロ・コ

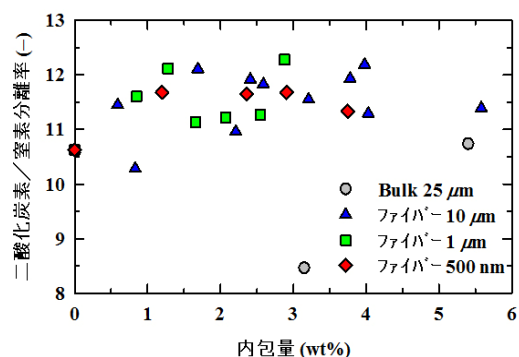


図 4 PMPS / PDMS コンポジットの二酸化炭素 / 窒素分離係数の変化。

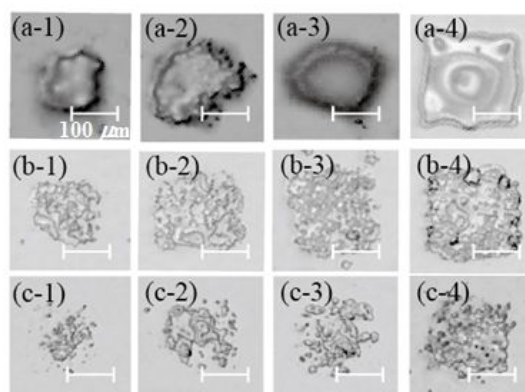


図 5 SAM ( (a) APTES、(b) OTS、(c) GPTMS ) のコンタクトプリント時間と成膜パターンとの関係。左列からコンタクト時間 5 秒、10 秒、30 秒、そして右列は 50 秒を表している。

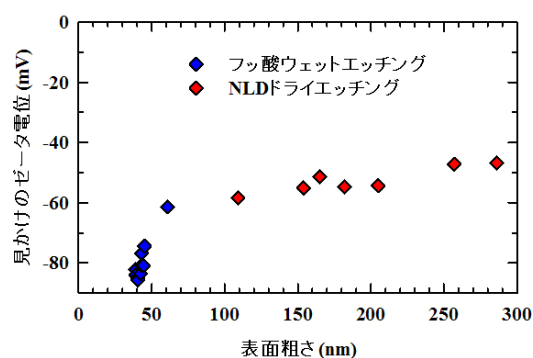


図 6 表面粗さとエッチングを施したガラス壁面の見かけのゼータ電位との関係。

ンタクトプリント法の適用に関して重要な指針を示している。

### (4) 固体壁面ナノ表面粗さによるデバイス内界面流動制御

電界印加によるデバイス内電気浸透流速の時間空間制御を可能とするため、ホウケ

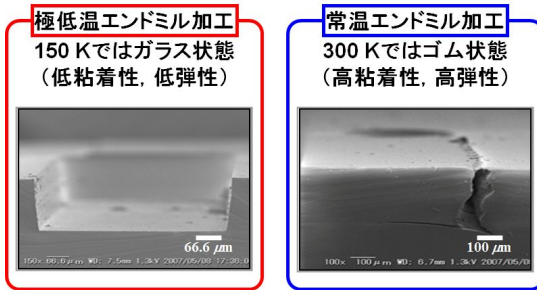


図 7 ポリマーの液体窒素下微細切削加工法の概念図。

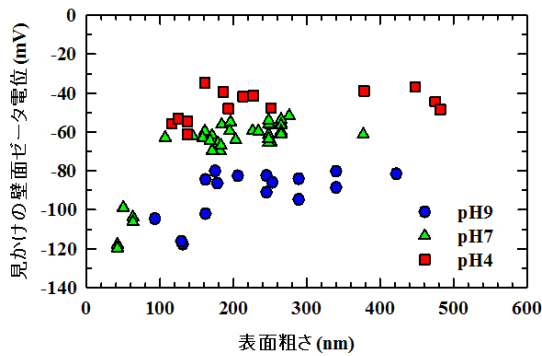


図 8 表面粗さと液体窒素下微細切削加工法を施した PDMS 壁面の見かけのゼータ電位との関係。

イ酸ガラスにフッ酸によるウェットエッチング、および磁気中性線プラズマ (NLD) によるドライエッチングを施し、表面粗さが異なることを明らかにした。ウェットエッチングでは薬品濃度およびエッチング時間、そしてドライエッチングではエッチングパワーおよび時間を変化させ、マイクロ多変量時空間分布計測法を用いて電気浸透流速の計測を行い、Helmholtz-Smoluchowski 式により見かけのゼータ電位を求めた。それぞれのエッチングによる表面粗さおよび見かけのゼータ電位との関係を図 6 に示す。更に図 7 に示す液体窒素下微細切削加工法を PDMS に施し、同様に見かけのゼータ電位を求め、表面粗さと見かけのゼータ電位との関係を図 8 に示す。表面粗さが変化することにより、壁面ゼータ電位が変化していることから、局部的にエッチング、あるいは液体窒素下微細切削加工法を施すことにより、デバイス

内電気浸透流速の制御が可能となることが明らかとなった。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 69 件)

Hishida, K., Ichianagi, M., Kazoe, Y. & Sato, Y., “Combined laser-based measurements for micro- and nanoscale transport phenomena,” *Heat Transfer Engineering*, 査読有, Vol. 35, No. 2, 2014, 125–141.

doi:10.1080/01457632.2013.812481

Uchida, K., Hotta, A., Hishida, K. & Miki, N., “Manufacture of glass nanoparticles by electrospaying,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 査読有, Vol. 23, No. 2, 2013, 025023 (9pp).

doi:10.1088/0960-1317/23/2/025023

Ichianagi, M., Tsutsui, I., Kakinuma, Y., Sato, Y. & Hishida, K., “Three-dimensional measurement of gas dissolution process in gas-liquid microchannel flow,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 査読有, Vol. 55, 2012, 2872–2878.

doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.02.009

Nakano, A., Miki, N., Hishida, K. & Hotta, A., “Solution parameters for the fabrication of thinner silicone fibers by electrospinning,” *Physical Review E*, 査読有, Vol. 86, 2012, 011801 (9pp).

doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysE.86.011801

Ichianagi, M., Sakai, K., Kidani, S., Kakinuma, Y., Sato, Y. & Hishida, K., “Evaluation methodology of gas permeable characterization in a polymer-based microfluidic device by confocal fluorescence imaging,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 査読有, Vol. 22, No. 6, 2012, 065023 (8pp).

doi:10.1088/0960-1317/22/6/065023

〔学会発表〕(計136件)

Kobayashi, N., Miki, N., Hishida, K. & Hotta, A., “A new method for the alignment of electrospun nanofibers by oxygen plasma treatment,” *APS March Meeting*, 2014年3月3日, Denver, U.S.A.

Hishida, K., Ichiyangi, M., Kazoe, Y. & Sato, Y., “Laser-based measurement techniques for interfacial transport phenomena in microchannels,” *ASME 2013 The 11th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels*, 2013年6月16日, 札幌(招待講演).

Miki, N., “Innovative biomedical devices enabled by micro/nano fabrication technologies,” *The sixth IEEE International Conference on Nano/Molecular Medicine and Engineering*, 2012年11月4日, Bangkok, Thailand (招待講演).

Ichiyangi, M., Sakai, K., Kidani, S., Kakinuma, Y., Sato, Y. & Hishida, K., “Evaluation of gas permeability in microfluidic devices by confocal micro-PIV combined with LIF techniques,” *The ASME/JSME 2011 Eighth Thermal Engineering Joint Conference*, 2011年3月13日, Hawaii, U.S.A.

〔図書〕(計4件)

Hotta, A. & Hasebe, T., Springer, “Diamond-Like Carbon Coated on Polymers for Biomedical Applications,” 2013, 171–228.  
小濱泰昭, 豊田国昭, 佐藤洋平, 共立出版, “機械工学最前線6 流体工学最前線,” 2011, 173–223.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計1件)

名称: Quantitative evaluation method and device for zeta potential, pH or temperature distribution at wall surface and quantitative visualization method and device for surface modification.

発明者: Sato, Y., Kazoe, Y. & Miyakawa, S.

権利者: 同上

種類: 特許

番号: WO2010/041560

取得年月日: 22年4月15日

国内外の別: 国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tfe.sd.keio.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

菱田 公一 (Koichi HISHIDA)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号: 40156592

(2)研究分担者

佐藤 洋平 (Yohei SATO)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号: 00344127

堀田 篤 (Atsushi HOTTA)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号: 30407142

三木 則尚 (Norihisa MIKI)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号: 70383982

柿沼 康弘 (Yasuhiro KAKINUMA)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号: 70407146