

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：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22360036

研究課題名(和文) 微小液滴の融合・積層による高機能ソフトデバイス創生技術の構築

研究課題名(英文) Development of soft liquid process for fabrication of micro-functional device

研究代表者

酒井 啓司 (Sakai, Keiji)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：00215584

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円、(間接経費) 4,470,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、微小液滴の吐出・衝突・融合化技術ならびにその変形・回転運動の高時間分解能観察手法を用いて、 μm サイズの流体のレオロジー物性を研究する「超高速変形ナノレオロジー計測工学」を創生し、その基本要素技術を産業界における汎用の計測ツールとして供与することを目的とした。研究では開発された高速液滴生成システムにより作製されたピコリットル液滴について、空間に局所電場を印加することによりマックスウェル応力を及ぼして液滴の飛翔状態を高精度で制御する技術を開発した。さらに異種の液滴を融合してハイブリッド構造を持つ微小粒子を作製し、その構造の微視的観察に向けた要素技術を構築した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to establish the fundamental techniques to fabricate microscopic functional devices through the generation and manipulation processes of the pico-litter liquid particles. We also tried to apply these techniques to the development of new measurement system of the fluid dynamics, such as the dynamic surface tension and rheology measurement in hyper shear rate region. First, we established the in-flight manipulation technique of the flying liquid particles using the Maxwell stress, which is the force induced by the difference between the di-electricity of the liquid and surrounding medium. The technique can be applied to the deflection of the trajectory of the flying particles, acceleration, and the excitation of the droplet oscillation in a noncontact manner. With these techniques, we constructed an in-flight fabrication process of the hybrid liquid particles and successfully made micro capsules, which can be employed for the drug delivery system.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物理学一般

キーワード：微小液滴 インクジェット レオロジー 表面張力 マイクロ流路

1. 研究開始当初の背景

液晶やゲル、ミセルや分子膜など分子集合体が形成する生体系などの複雑流体は、高度に秩序化された内部構造を自己組織化的に形成する。近年、これらソフト材料の新たなナノ・マイクロ構造作製技術の有力な候補として、液体材料を微小に分割して異種液体どうしを積層してゆく微細プロセスが注目を集めている。その代表的なプロセスがマイクロ流路による複層液相構造体の形成である。しかしながらマイクロ流路には、その生成速度に限界がある、流路との濡れ性によって液相側の構造と物性に影響を与える、といった問題があり、また複雑な構造を持つマイクロ流路回路の形成そのものが困難であるなど、解決すべき技術課題は多い。

これに対して申請者らは、インクジェットなどに用いられている μm 液滴生成技術を使って、高次の内部構造を持つソフトデバイスの作製を提案している。申請者はこれまで、 μm サイズの液相プロセスが持つこれらの可能性に注目し、様々な μm 液滴の射出技術を開発するとともに、その挙動の高分解能観察により、微小で高速という環境下における液体の表面張力や粘弾性、粒子径や乾燥速度といった基礎的な物性と物理量を測定する技術の構築を行ってきた。これらの技術開発を経て、申請者らはこのマイクロ液滴プロセスが新規のマイクロ・ナノ構造作製の基幹技術として十分に成立しうると判断し、これまでの研究をさらに一歩進めてこれを実際のマイクロ高次構造形成への応用する試みを開始した。

2. 研究の目的

本研究は、申請者らがこれまでに開発した μm オーダー径の液滴の高速射出と位置制御技術、およびこれらマイクロ・ナノ流体の物性計測手法を駆使して、複数の微小液体を融合・ハイブリッド化して高次構造を組み上げる「微小液相構造体形成プロセス」を構築することを目的とした。具体的には μm 液滴に固有の現象である低レイノルズ数運動、界面力による構造駆動、あるいは自己組織化といったプロセスを通して、複雑な構造を持つ微小液相体を形成し、これを人工細胞や両親媒性マイクロ粒子などの高機能微小材料として利用するための基礎要素技術の開発を行う。

3. 研究の方法

本研究ではまず高速液滴生成システムを作製し、これにより生成されたピコリットル液滴について、空間に局所電場を印加することによりマックスウエル応力を及ぼして液滴の飛翔速度を高精度で制御する技術を開発した。さらにこれにより毎秒あたり数 10

万個で高速生成されるピコリットル液滴から一滴のみをピックアップして、光散乱等のマイクロ構造解析を行った。またこれらのシステムを用いて、不溶性の二種類の液体を混合させ、安定な膜構造をもつマイクロカプセルを生成することに成功した。

上記に加え、さらにマックスウエル応力により液滴を静止させる技術、および液滴に変形を加える技術を開発した。これにより生成した液滴を保持しつつ、これに随時変形を与えてその後の振動状態を観察した。この振動状態の時間変化は液体表面生成後の表面張力の時間変化という極めて重要な情報を与える。これを用いていくつかの界面活性剤溶液の動的表面長さを測定し、液面での分子吸着膜形成ダイナミクスに関する知見を得た。

4. 研究成果

(1)電場による液滴マニピュレーション技術の開発

液滴を構成する物質の誘電率は一般に周囲の空気より大きい。このため空間に局所的な電場を生成すると、マックスウエル応力により誘電体球には電場の強い方向へと力が加わる。この作用を利用して空中を飛行する微小な液滴に力を加え、その方向を制御し、加減速させ、あるいは液滴の固有振動などを励起するための基本技術を構築した。ここでは特に、本研究の中でも微小液滴の物理量計測に有効な知見を与える手段となった固有振動の励起を例にとってその内容を解説する。

空中の液滴は表面張力を復元力とする固有振動モードを持つ。振幅が微小かつ、液体の粘性が無視できるとき、この固有振動は調和振動で表される線形な振動で表される。半径 R 、密度 ρ 、表面張力 σ の液滴の固有周波数は、

$$\omega = \{n(n-1)(n+2)\sigma\rho R^3\}^{1/2}$$

で与えられる。この式より、振動周波数 ω を調べることで、液体の表面張力 σ を測定することができる。半径数10ミクロンの液滴では振動周波数は数100kHzに達するため、この固有振動は 10^{-5} s程度の高速な領域における表面張力を反映している。

またこの振動は液体の粘性散逸によって減衰する。十分に液体の粘性が小さい時、この固有振動の減衰定数は、 $n=2$ のモードで

$$\gamma = 5\eta\rho R^2$$

となる。この式より、液体の粘性 η を求めることができる。実際の液滴振動では、振幅の影響による非線形効果が現れる。非線形な効果の影響を抑えるためには、液滴振動の振幅が小さい領域を観察し、周波数を測定する必要がある。本研究では、振幅が大きい領域の振動を観察し、振幅による非線形効果を補正することにより、正確かつ高速な表面張力測定を行った。

ここで界面活性剤水溶液のように、表面に吸着した分子によって表面張力が変化する系について考える。液滴の表面積が変化すると、分子は拡散によって表面に移動し平衡に達する。この吸着時間に対して振動の持続時間が長い条件では、液滴の表面張力は振動中に時間変化することになる。

以下にこれを検証する実験について記す。インクジェットから射出した液滴を正面衝突させると、最も基本的な $n=2$ のモードの振動が観察される。液滴の画像はストロボ法により撮影した。閃光時間100ns程度のパルスライトを照明として用い、液滴の射出トリガーに対して閃光をファンクションジェネレーターによって調節することにより、 10^{-5} s以下の時間分解能を得た。液滴の形状を画像解析により楕円フィッティングし、衝突軸方向の長さ l と衝突軸に直交する方向の長さ b をそれぞれ求め、時間変化を調べた。実験に用いた液体は、純水、50wt%グリセリン水溶液、シリコンオイル標準粘度液であり、それぞれの粘度は1~2mPas程度である。また、SDSおよびラウリン酸カリウム水溶液を用い、界面活性剤水溶液の液滴振動を調べた。

衝突した液滴の半径は15 μ m程度、振動周波数は100kHz程度である。計測された液滴の固有周波数の実験値と、線形振動の周波数の理論値を比較すると、水、シリコンオイル標準粘度液、グリセリン水溶液(50%)について、実験値は理論値の90~95%程度となった。

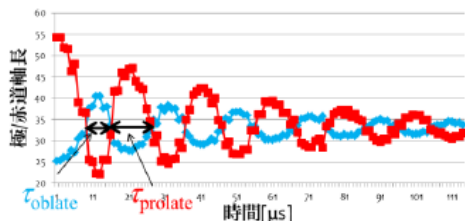


Fig.1 微小液滴の振動。

振幅の変化による周波数の変化を調べるため、減衰振動する液滴の振動周期を調べた。 $n=2$ モードの振動では、液滴の形状は衝突方向の軸に対して回転対称性が保たれる。実際の振動の様子をFig. 1 に示す。液滴の短軸・長軸の時間変化を調べ、周期ごとにプロットすることにより、振幅の変化による振動周波数の変化を調べた。さらに得られた結果をシミュレーションと比較した。ほぼ同一の液体の粘性、表面張力、液滴半径とし、初期形状を液滴接触状態にしてシミュレーションを行い、同様に振動周期を解析した。実験結果と同様に、振幅が大きい範囲では減衰するにしたがって振動状態は線形近似の値に収束した。一方、界面活性剤水溶液液滴では、実験値が理論値の80~90%程度となった。また界面活

性剤水溶液では、波形が明らかに歪んでいる様子が観察された。これは、界面活性剤の表面吸着による効果が、液滴振動の非線形性を大きくしていることを示唆している。

(2) 異種液滴の空中融合によるハイブリッドマイクロ構造の生成

本項では2つのインクジェットから射出した、水と油のような互いに溶け合わない液体を衝突させ、その挙動を調べた結果を示す。重力が無視できる条件で互いに溶けあわない液体液滴が接触したとき、結合液滴は、表面エネルギーと界面エネルギーの総和を最小化する形状を取る。他に体積保存の条件から表面・界面張力の値および油滴・水滴の体積が与えられた時、結合液滴の表面・界面の曲率を計算することができる。Fig. 2 に、シクロヘキサンと水の表面・界面張力を与えた時の、油滴・水滴の体積比に対する無次元化した平均曲率の値を示す。結合液滴の曲率を測定することにより、逆に表面張力・界面張力を測定することも可能である。

実験では水に不溶な液体として、 n -ヘキサ

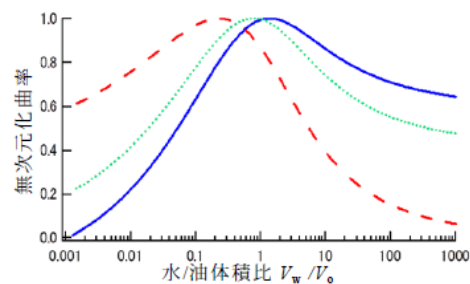


Fig.2 複合液滴の曲率と体積分率の関係



Fig.3 水-油の衝突により精製されたハイブリッド液滴構造。

デカン、シクロヘキサン、 n -ヘキサンを用いた。不完全濡れ液体であるヘキサデカンおよびシクロヘキサン液滴を水滴と衝突させたところ、衝突後50 μ s程度で、Fig. 3 に示すような亜鈴状の平衡形状に至った。この写真から表面と界面の曲率を画像解析で求め、水滴、油滴の体積比から得られる理論上の平衡形状と比較した。得られた結果は水・油の表面曲率は体積比から計算した値とほぼ一致する。

また、完全濡れ液体であるヘキサンの微小

液滴を水微小液滴と衝突させたところ、衝突後100 μ s程度で結合液滴はほぼ球形となった。すなわち、結合液滴の表面張力は一様であり、油膜が完全に水滴を覆っていることがわかった。

以上のとおり、空中における液滴融合で形成される複合構造をそれぞれの液体物性から予測・設計し、かつそれをマイクロ秒程度の時間分解能で高分解観察する手法を開発した。本技術をさらに発展させて、完全濡れ状態のマイクロカプセル生成などに利用する試みを進めている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Y. Shimokawa and K. Sakai
Noncontact measurement of liquid-surface properties with knife-edge electric field tweezers technique
Phys. Rev. E, Vol. 87, pp. 063009 1-5 2013
- ② T. Yamada and K. Sakai
Observation of collision and oscillation of microdroplets with extremely large shear deformation
Phys. Fluids, Vol. 24, pp. 022103 1-9 2012
- ③ T. Ishiwata and K. Sakai
Non-contact acceleration and deceleration of flying micro droplets
Appl. Phys. Lett., Vol. 101, pp. 244102 1-4 2012
- ④ T. Ishiwata and K. Sakai
On-demand trajectory control of continuously generated airborne microdroplets, Appl. Phys. Lett., Vol. 98, pp. 194103 2011
- ⑤ T. Yamada, N. Sasagawa, and K. Sakai
Accurate determination of volume and evaporation rate of micron-size liquid particle
J. Appl. Phys., Vol. 108, pp. 063523 2010

[学会発表] (計 28 件)

- ①石綿友樹, 美谷周二朗, 酒井啓司, 誘電偏向制御を応用した微小液滴径の計測 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学, 2014. 03. 17
- ②本田彰浩, 石綿友樹, 酒井啓司, 飛翔液滴振動法による動的表面張力測定, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学, 2014. 03. 17
- ③石綿友樹, 本田彰浩, 美谷周二朗, 酒井啓司, 液滴振動観察による動的表面張力測定, 東大生研, 2014. 03. 07 第 29 回塗料・塗装研究発表会
- ④本田彰浩, 酒井啓司, 飛翔液滴振動法による動的表面張力測定, 第 18 回 日本レオロジー学会東日本支部・関東地区レオロジー研究会, 東京, 2013. 11. 11~11. 12

- ⑤石綿友樹, 美谷周二朗, 酒井啓司 強制振動を用いた液滴物性測定, 超音波研究会, 金沢工大, 2013. 11. 3
- ⑥美谷周二朗, 酒井啓司, ReD法を用いた液体の表面張力と粘性の測定, 第 62 回高分子討論会, 福岡 13. 09. 11~09. 13
- ⑦美谷周二朗, 酒井啓司, ReD 法を用いた溶解ポリマーの表面張力測定, 第 58 回音波と物性討論会, 福岡, 13. 07. 29~07. 30
- ⑧本田彰浩, 坂井崇人, 石綿友樹, 酒井啓司 複数液滴の同時振動観察による動的表面張力測定, 第 58 回音波と物性討論会, 福岡 13. 07. 29~07. 30
- ⑨本田彰弘, 山田辰也, 酒井啓司, レーザー散乱光による微小液滴の振動測定, 13. 03. 27 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工大
- ⑩石綿友樹, 酒井啓司 液滴振動を用いた動的表面張力測定, 13. 03. 27~03. 30 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工大
- ⑪坂井崇人, 石綿友樹, 酒井啓司 微小液滴の空中操作によるピコリットル表面張力測定, 13. 03. 27~03. 30 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工大
- ⑫石綿友樹, 山田辰也, 酒井啓司, 液滴振動を用いた高速マイクロ物性測定, '13. 03. 06~03. 08 第 62 回理論応用力学講演会, 東工大
- ⑬T. Ishiwata, T. Yamada, and K. Sakai Measurement of liquid physical properties in high frequency region by mode analysis of oscillating droplet, '12. 11. 13 The 33rd Symposium on UltraSonic Electronics, Kyoto
- ⑭坂井崇人, 石綿友樹, 酒井啓司 誘電力を用いた微小液滴の飛翔操作, 12. 09. 26~09. 28 第 60 回レオロジー討論会, 京都
- ⑮山田辰也, 酒井啓司, 連続型インクジェットによる高分子溶液の射出, '12. 09. 11~09. 14 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学
- ⑯石綿友樹, 山田辰也, 酒井啓司, マクスウェル応力を用いた動的表面張力の高速度測定, 12. 07. 26~07. 27 第 57 回音波と物性討論会, 京都
- ⑰坂井崇人, 石綿友樹, 酒井啓司, 矩形電極対を用いた誘電性微小液滴の飛翔操作, 12. 07. 26~07. 27 第 57 回音波と物性討論会, 京都
- ⑱山田辰也, 酒井啓司, 微小液滴の非線形振動 II, 12. 05. 28 超音波研究会, 大阪
- ⑲石綿友樹, 山田辰也, 美谷周二朗, 酒井啓司, 液滴振動法による動的表面張力測定, 12. 05. 10 日本レオロジー学会第 39 回年会, 名古屋
- ⑳石綿友樹, 美谷周二朗, 酒井啓司, インクジェットを用いた単分散エマルションの作製, 12. 03. 15 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京

- ⑳ 坂井崇人, 石綿友樹, 酒井啓司、櫛上電極対を用いた誘電性微小液滴の飛翔制御
12. 03. 15 第 59 回応用物理学関係連合講演会、東京
- ㉑ 石綿友樹, 酒井啓司、誘電泳動力を利用した液滴飛翔制御、12. 03. 09 第 27 回塗料・塗装研究発表会、東京
- ㉒ 石綿友樹, 酒井啓司、インクジェットを用いた動的表面張力・粘度測定、11. 10. 06 第 59 回レオロジー討論会、京都
- ㉓ 山田辰也, 酒井啓司、微小液滴による不溶性液体間的高速濡れ現象観察、11. 07. 28 第 56 回音波と物性討論会、京都
- ㉔ 山田辰也, 酒井啓司、振動励振法による基板上液滴の物性観察、11. 03. 24 26 第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工大
- ㉕ 石綿友樹, 酒井啓司、液体ジェット観察による表面張力・粘性測定、11. 03. 24 第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工大
- ㉖ T. Yamada and K. Sakai, Study of microdroplet generation by ultrasonic propagation, 10. 12. 06 The 31st Symposium on ULTRASONIC ELECTRONICS, Kyoto
- ㉗ T. Ishiwata and K. Sakai, Surface wave propagation on highly viscous liquid jet 10. 12. 06 The 31st Symposium on ULTRASONIC ELECTRONICS, Kyoto

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：液体の力学物性の測定方法および測定装置

発明者：酒井啓司、石綿友樹

権利者：国立大学法人東京大学

種類：出願

番号：2012-099450

出願年月日：2012 年 4 月 25 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://sakailab.iis.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 啓司 (SAKAI, Keiji)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：00215584

(3) 連携研究者

美谷 周二朗 (MITANI, Syujiro)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：10334369

平野 太一 (HIRANO, Taichi)

東京大学・生産技術研究所・技術職員

研究者番号：00401282