

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007~2009

課題番号：19360039

研究課題名 (和文) 微小液滴射出・操作技術を用いたナノレオロジー計測工学の創生

研究課題名 (英文) Nano-rheology engineering using in-air micro-droplet technology

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

研究成果の概要 (和文)：

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、自己組織化的に高度に秩序化された内部構造を形成する。これらの物質群はソフトマテリアルとも呼称されるように、温度や電場・磁場などの外的刺激に応じて容易にその構造を変化させ、さまざまな機能を発現する。近年、これらの性質を新しいマイクロデバイス材料へと応用しようとする試みが盛んに進められている。本研究の目的は、我々がこれまでに培ってきた微小液滴の吐出・衝突・融合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、 $\mu\text{m}$  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する。

研究では連続的に印加された圧力により射出された液柱に対し、超音波域の圧力変動による微細な動径ゆらぎを自発的に発展させて、毎秒 100,000 個以上の速度でピコリットル液滴を生成する技術を開発した。この分裂現象の観察から、非常に大きな速度歪における粘弾性緩和や表面張力の時間依存性を測定することができる。またこの技術は、液滴の融合による高次構造を有するマイクロカプセル生成などにとって非常に有効な技術である。さらに射出ノズルの機械共振を利用して、フェムトリットル液滴の射出に成功した。これはサブ  $\mu\text{m}$  の精度でのパターン形成を行う技術に応用することが可能である。

さらに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エル応力を及ぼして液滴の飛行経路を高精度で制御する技術を開発した。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の複雑な空中配送経路が実現でき、ハイブリッド構造を持つ微小ソフト材料の生成に大きく寄与する。またこれはサブ  $\mu\text{m}$  の精度でのパターン形成を行う技術に応用することが可能である。さらに同様の原理を用いて液滴を加速・減速あるいは保持する技術も実用化した。物性計測としては、液滴生成の動的過程を解析することにより、高時間分解能で粘性と表面張力を計測するシステムを構築した。

研究成果の概要 (英文)：

Soft condensed materials, such as liquid crystal, gel, micelle and bio systems are characterized by its organized micro-structures, which is formed in a self assembling manner. These materials are also featured by its strong response to the outer stimulation such as the change of temperature and pressure, shear deformation, and the application of the electric/magnetic field. Recently, many investigations have been carried out to realize the fabrication of soft integrated devices by using the above soft condensed materials. The purpose of this study is to establish the nano-rheology engineering technique which observes the dynamic process of micro fluid droplet formed and undergoing various phase transition in the air. In the study, we developed a new technique to observe the pico-litter chemical reaction through the microscopic and high speed observation of the collision of micro particles. We succeeded in explaining the proceeding of the chemical reaction in terms of the diffusion of molecules in small chemical reactors.

We have also developed a new technique to fabricate a series of liquid particle with high reputation

rate of 500,000 shots per our by using the spontaneous growth of the fluctuation in diameter in the one dimensional fluid system: a liquid jet continuously generated from a thin nozzle is modulated in its diameter by a piezo-driver. By observing the break-up phenomena of the fluid jet, we could successfully show that evolution in the shape of the jet provides us of the dynamic mechanical properties of the aqueous solution, such as surface tension and visco-elasticity. In conclusion, the technique developed by us in this project would be powerful tools to investigate the nanoscopic fluid physics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2008年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2009年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：ナノレオロジー

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、ナノレオロジー、インクジェット、マイクロ化学反応、疑似細胞

## 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、自己組織化的に高度に秩序化された内部構造を形成する。これらの物質群はソフトマテリアルとも呼称されるように、温度や電場・磁場などの外的刺激に応じて容易にその構造を変化させ、さまざまな機能を発現する。近年、これらの性質を新しいマイクロデバイス材料へと応用しようとする試みが盛んに進められている。

これら微小な流体運動過程の解析を行うためには、流体の運動を支配する表面張力や粘弾性といった物性値を幅広い変形速度に対し調べるレオロジー測定が必須である。これまでの研究で我々は、直径  $10\sim 50\mu\text{m}$  の液滴を高速で射出し、その運動状態を高い時間分解能で観察する手法を開発した。この液滴射出プロセスでは、流体の歪速度が  $10^6\text{s}^{-1}$  を越える一方、その粒径の小ささのためにレイノルズ数は高々数 10 のオーダーとなり、これにより高い再現性で現象が繰り返されるという際立った特徴がある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、我々がこれまでに培ってきた微小液滴の吐出・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、 $\mu\text{m}$  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であった。本研究において達成しようとした目標について以下に具体的に述べる。

### (1) 微小液滴レオロジー測定法の完成

研究開始の時点で我々は、開発した微小液滴射出ノズルにより秒速  $10\text{m/s}$  程度の初速で直径  $10\sim 50\mu\text{m}$  の液体粒子を射出する技術を有している。これをより一般的で汎用のレオロジー測定手段とするためには多くの技術的課題を解決する必要がある。このため本研究ではまず、より効率的で再現性・耐久性に優れた射出ノズルを作製する。あわせて液滴の大きさ、速度を任意に選択し、かつ位置精度よく粒子衝突を実現する操作性に優れた測定システムを完成し、一般の研究者への供給を目指す。同時に、測定された結果を数値流体シミュレーションと比較して粘弾性・表面張力などの物性値を決定するスキームを確立する。

### (2) 複雑流体における高速レオロジーの研究

完成したシステムを用いて、溶液系・液晶・高分子系など高速歪域で特徴的なレオロジー挙動を示すと予想される物質群の力学物性測

定を行い、そのメカニズムを分子レベルから理解する試みを進める。

さらに上記の研究に加えて、液滴と固体表面・液体表面との動的相互作用の研究に、微小液滴射出技術を応用・展開する試みを行う。

### 3. 研究の方法

これまでに我々が開発した微小液滴マニピュレーション技術と数値シミュレーション手法を用いて、 $\mu\text{m}$ 程度の微小複雑流体粒子が示す $1,000,000\text{s}^{-1}$ 域の超高速変形下におけるレオロジー測定手法を確立する。現有の技術を用いたレオロジー観察は以下のとおり行う。射出後の液滴にパルス幅 $10\text{ns}$ の超短ストロボ光を照射し、二つの液滴が衝突した後の変形を観察し、これを微小振動に関する理論解析式や流体シミュレータによる数値計算結果と比較することにより、超高速変形下の複雑流体レオロジーを計測する。

### 4. 研究成果

#### (1) 生成・制御手法の開発

従来からある液滴を帯電させて制御する荷電偏向制御では液体の種類が制限されることになりインクジェットを応用分野で用いることが難しい。そのため、様々な溶液をインクジェットで利用するためにも液滴を帯電させずに制御する必要がある。

このため誘導分極と外部電場を利用する手法を開発した。このような相互作用は平行板コンデンサに誘電体を近づけると互いに引き寄せられる現象として知られる。この力をインクジェットに応用し液滴制御を行う。以下ではこの分極と外場の相互作用によって液滴に働く力を誘電力と呼ぶ。

外部電場 $E_0$ が存在する際の液滴に働く誘電力の特徴として・液滴の体積に比例する、

・電極の形状によって力の大きさが変化する、  
・導電率に依存せず、誘電率に対しても影響は少ない、といった特徴があげられる。これらの特徴はどれも微小液滴制御に利用する上で非常に有用である。

まず力の大きさが体積に比例するということは、液滴径に依存せず制御することが可能であるということである。これは慣性力も体積に比例することから誘電力の体積依存性と

打ち消しあう。そのため液滴が得る加速度は一定となる。また、誘電力は電場を生じる電極形状に依存するため、形状を工夫することによって特定の液滴のみに力を印加することができる。前に述べたように電極の作る電場が点電荷によるものである際に最も力が局在し、距離の5乗に反比例する。このため力の働く液滴は電極に最も近い液滴のみに働くと考えることができる。

この力は液体の物性値によって制限を受けることはない。荷電偏向制御のように液滴を帯電させているわけではないため、導電率の大きさに依存しないことに加え、誘電率に関しても大きな影響は受けない。そのため、使用する液体の誘電率によって制御が不可能になることはない。これは、導電性によって制御の可否が決まってしまう荷電偏向制御に比べ大きな長所である。

以上より誘電力を利用して液滴を制御するには、電極として球の形状をしたものが適している。しかし、完全な球形の電極というのは存在しないため、別の形状で電場が点電荷と見なせるような電極を利用する必要がある。

そこで本研究では針形状のものを電極として利用した。誘電力を針状電極を利用した際のパラメータで表記する。針先端の曲面でポテンシャルが一定であることから、この先端曲面を球で近似し、球の中心に点電荷を配置する。この近似を利用して、液滴偏向制御に必要な電圧を求める。まず、今回用いた液滴は半径が $10\mu\text{m}$ 、速度が $5\text{m/s}$ 程度であるので、密度を $1000\text{kg/m}^3$ として、液滴の運動量 $\rho\mu$ は、 $\rho\mu = 2 \times 10^{-11}\text{kgm/s}$ となる。これより液滴に対して運動量を $10^{-11}\text{Ns}$ ほど与えることによって有意な角度だけ偏向させることができる。 $\Delta t$ を $10\mu\text{s}$ としたが、これは前に述べたように誘電相互作用は非常に近距離のみで働くため、液滴が電極サイズの数倍程度移動する間のみ考えれば良いためである。電極サイズ、液滴サイズ、電極-液滴間距離の関係を、 $m = rd = r/5$ とし計算を行なうと、水の比誘電率が $\epsilon_r = 80$ なので、必要な電圧は結局 $1000\text{V}$ 程度となる。この程度の電圧であるならば、高電圧電源を用いることで容易に駆動でき、また、高耐圧スイッチを組み合わせることによって $\sim\mu\text{s}$ のパルスを生成するこ

とが可能である。電場中における液滴の進行を観察する装置を構築した。装置は吐出機構部、観察機構、液滴制御部、シグナル生成部からなる。

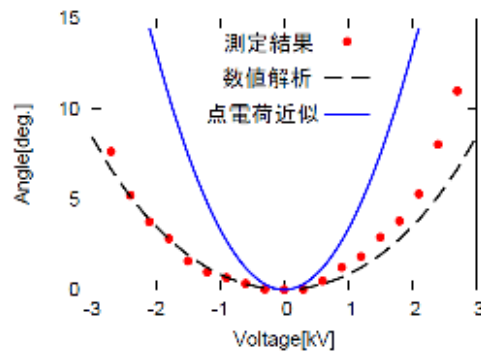
連続型インクジェットは、一定圧によって液体ジェットを吐出し、それに微小変調を与えることによって任意の周波数でジェットを切断し、液滴を生成している。そこで本研究で用いる液滴吐出機構には、一定の圧力源としてコンプレッサー、また、変調を与える素子として piezo アクチュエータを利用した。

空中を飛翔している液滴の進行方向を変化させるためには、数 kV 程度の電圧を印加する必要がある。そこで、高電圧電源として高電圧アンプ SC-50 5W (American High Voltage) 及び HOPS-1B3 (松定プレジジョン) を用いた。SC-50 は 5 kV まで電極に電圧を印加することができるが、負電圧を印加するためにはその都度回路を組み変える必要がある。正電圧と負電圧それぞれの実験間で時間差が生じてしまうため、その間に系が変化してしまう恐れがある。また、低電圧では入力電圧と出力電圧が線形ではないため、定量実験には適さない。一方、HOPS-1B3 は入力電圧と出力電圧が線形であり、また両極性の電圧を出力できるため実験がスムーズに進められるものの、出力電圧は 3 kV までに制限される。そこで、SC-50 を用いて大まかな定性実験を行い、HOPS-1B3 を用いて、定量実験を行った。

本実験では、piezo 素子の駆動に対して同期したストロボ撮影法を行う。そのためストロボ発光信号は piezo 素子に印加する連続波に同期している必要がある。しかしながら、パルスライトの発光間隔は 50 Hz 以下にする必要があるため、100 kHz オーダーの連続波の同期信号を直接使うことができない。連続波の同期信号を分周して 10 Hz オーダーに落とすことも可能ではあるが、撮影間隔は発光間隔に連動するため、連続波の周波数を変える度に撮影間隔を変える必要があり実験が煩雑になる。

そのため、ストロボ発光信号を piezo 素子駆動信号に対し半同期とも言える同期法をとることで、任意の発光間隔での撮影を行った。ここで piezo 素子に加える連続波の周波数を  $f_p (= 1/T_p)$ 、発光周波数を  $f_l (= 1/T_l)$  とす

る。まず一台のファンクションジェネレータを、piezo 駆動信号によるトリガー発振可能な状態にする。また発振する信号は発光周波数よりわずかに高い周波数で  $f' (= 1/T')$  とする。このときファンクションジェネレータの設定を波形発振中はトリガー信号を全て無視するようにしておく。この様にする事で発光間隔は piezo 駆動周波数が変化してもほぼ一定でありながら、発光信号を駆動信号に同期させることが可能である。



観察の結果、絶縁性が高く誘導帯電の影響が無視できるシリコンオイルにおいても電圧に応じ、電極方向への偏向が見られた。

上図中、赤丸は液滴の電圧を変化させた際の偏向角度の測定結果を表している。しかし、2 kV 以上の電圧を印加した際の液滴の偏向角度は、実験結果が計算結果よりも大きくなっている。これは、液滴が帯電している効果によるものとも考えられるが、誘導帯電は起こりえず、また偏向角度が原点で最小となっていることから、吐出時における摩擦帯電の影響も無いはずである。これらのことから電圧の正負による偏向角度が異なる原因として、液滴の電荷によるものではなく、吐出時の圧力ムラによる液滴の速度や、電極との位置関係の変化などが考えられる。

また、誘電力は体積力という特徴を持っているため、サイズに依存せず飛翔制御が可能であると考えられる。本節では、液滴の単位時間あたりの生成数を調整することで液滴径を変化させ、偏向量のサイズ依存性を観察した。液滴の生成周波数を 30 kHz から 150 kHz まで変化させることで、半径を  $9 \mu\text{m}$  から  $15 \mu\text{m}$  に変化させたところ、偏向角度は変わらないことが観察できた。

## (2) 任意液滴の偏向制御

誘電力は電極近傍でしか働かないため、電極に最も近い液滴のみに力が働くと考えて良い。そのため、液滴が電極近傍を通過するタイミングに同期させて電極電圧を変化させることで、任意の液滴を制御することが可能となる。本節では、任意液滴の制御が誘電偏向制御により可能であることを実験によって確かめる。

誘電により任意の液滴の進行方向を変化させるためには、電極電圧を0~3 kV 間で瞬間的に変化させる必要がある。液滴の生成の時間間隔は10  $\mu$ s 程度であることから、電圧の立ち上がり時間、立ち下がり時間は1  $\mu$ s 以内、繰り返し周波数が100 kHz 以上であることが好ましい。この様な仕様を満たすパルス電圧の生成手段として、パルスジェネレータ PVX-4140(Directed Electronics) 及び3 kV の高電圧電源HOPS-3B1(松定プレジジョン)を用いた。

パルスジェネレータは同期信号が5Vの際には高電圧電源からの電圧を電極に対して出力し、同期信号が0Vの際には電極をGNDと接続する。スイッチングした際の出力の立ち上がり時間、立ち下がり時間は25 ns 程度であり、連続繰り返し回数は3 万回である。これらの値は、立ち上がり時間、立ち下がり時間に関しては申し分ないが、繰り返し回数についてはやや小さい値である。吐出中の全ての液滴を制御するには10 万回程度必要であるが、今回の実験は10 万滴すべてを偏向させるわけではなく、任意の1 滴を制御することができれば十分である。

以上の系を用いて、50 kHz で吐出した液滴を1 滴おきに偏向させた。電極先端の曲率半径は10  $\mu$ m であり、電圧3 kV、パルス幅10  $\mu$ s の矩形パルスを印加した。パルス電圧の位相は液滴の偏向角度が最も大きくなるよう、ストロボ映像を見ながら調整を行った。そのため、液滴が針を通過するよりも数 $\mu$ s 遅れて電圧が印加されている。これは液滴の通過に完全に同期させるよりもわずかに遅らせた方が、液滴に対して減速する方向に力が印加されるため大きく偏向されるためである。

この様に、任意の液滴に対して偏向制御することに成功した。



## (3) 表面張力粘性測定

前章における研究により、今まで利用できなかった液体をインクジェットで吐出・制御する手法が確立した。これによってインクジェットを微細加工などに広く活用できるようになった。しかし、それらのインクを吐出した際の挙動は、同じ物理量を持った液体でも含まれている物質によって異なることがある。インクジェットを用いて様々な応用を行なうためには、液体の吐出時の物理的性質について深く知る必要がある。応用分野で用いられるインクには様々な機能性物質が溶け込んでいる。またそれらの分散性を良くするため、物質の特性に応じた界面活性剤が用いられる。界面活性剤は平衡状態ではインク表面に吸着し液体の表面張力を下げる働きをする。しかし液体が空気に触れていない状態では、界面活性剤が液体中を均一に分散するため、ノズルから吐出した直後の液体の表面張力は、主に媒質に起因する表面張力と考えられる。また、空気に触れ界面活性剤が表面に吸着するまでの時間スケールは $\mu$ s 程度であると予想され、インクジェットにおける液体ジェットの表面再形成の時間スケールも同程度である。このため吐出されたジェットの表面張力は分裂するまでの間に変化することが予想される。

そこでジェットや液滴を光学的に観察することによって、液滴形成時の表面張力・粘度の測定法の開発を行った。表面張力の測定には、ジェットが常に表面張力によって引き戻される方向へと力が働いていることを利用した。

ジェットの分裂には表面張力が駆動力として働き、粘性及び慣性が抗力として働く。そのため、表面張力が既知量であるならば分裂時間を調べることによって粘性を求めることができる。粘度が1mPas 程度であると波の成長はほぼ低粘度極限と等しくなるが、粘度が10mPas でピークの値はおおよそ半分になり、30mPas でさらに半分となる。このように

10mPas 以上の液体は確かに成長率が粘度に依存しており，成長率から粘度の測定が可能である。

以上の方法を用いて，粘度標準液として用いられているシリコンオイルの表面張力及び粘性を測定した．測定に用いたサンプルは動粘度が1 cSt, 10 cSt, 50 cSt のものである．吐出に用いたノズルは，1 cSt のシリコンオイルでは直径8  $\mu\text{m}$  のものを，10 cSt, 50 cSt では30  $\mu\text{m}$  のものを用いた．

このような画像から表面張力，粘度を測定したところ参考文献と良い一致が見られた．

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① T. Ishiwata and K. Sakai, On-demand trajectory control of continuously generated airborne microdroplets, Appl. Phys. Lett., 査読有, Vol. 98, 2011, pp. 194109 1-3
- ② A. Takeuchi, T. Yamada, and K. Sakai, Liquid Jet Breakup by High Frequency Pressure Modulation, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 49, 2010, pp. 07HB12 1-4
- ③ T. Yamada, N. Sasagawa, and K. Sakai, Accurate determination of volume and evaporation rate of micron-size liquid particle, J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 108, 2010, pp. 063523 1-4
- ④ H. Kutsuna and K. Sakai, Hyper rheology measurement by emission and collision of micro-fluid particles, Appl. Phys. Express, 査読有, vol. 1, 2008, pp. 027002 1-3
- ⑤ T. Hirano, H. Kutsuna, and K. Sakai, Measurement of rheological properties under high shear rate induced by collision of micro-droplets, AIP Conf. Proc., 査読有, vol. 1027, 2008, pp. 1123-1125

[学会発表] (計39件)

- ① 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, 第58回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 p 18-013,

2011.3.24(神奈川).

- ② 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, 第58回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 p 18-019, 2011.3.24(神奈川).

- ③ 酒井啓司, [招待講演]次世代インクジェット技術 - 原理・現状・将来性 -, 第26回塗料・塗装研究発表会, 2011.3.11 (新宿).

[産業財産権]  
○出願状況 (計1件)

名称：飛翔物体の飛翔方向の制御方法  
発明者：酒井啓司、石綿友樹  
権利者：東京大学  
種類：特許  
番号：特願 2010-38881  
出願年月日：平成 22 年 2 月 24 日  
国内外の別：国内

#### 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