

機関番号：12601

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19686011

研究課題名（和文） レーザー光による液体ナノ微粒子の生成技術の開発と微小表面物性の研究

研究課題名（英文） Development of technique for generating nano-droplets with laser and research on properties of small liquid surface

研究代表者

美谷 周二郎 (MITANI SHUJIRO)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：10334369

研究成果の概要（和文）：レーザー光を用いることで液体表面を大きく変形させ技術を開発し、液体ナノ微粒子生成への手がかりを得た。また、液体微粒子の表面を観察することで表面張力および粘性を液滴状態で測定するマイクロ液体表面物性計測法の確立を行った。さらに、リップロン光散乱法を用いて液体薄膜の物性研究を行い、液体表面と界面の間に伝搬する微小振動のエネルギーモードの解明を行った。

研究成果の概要（英文）：The technique in which the liquid surface is deformed with the size of several  $\mu\text{m}$  by laser light was developed. This technique is helpful to generating nano-droplets. The surface tension and the viscosity of droplet were measured by observing the surface vibration of droplet directly. Ripplon spectroscopy was also applied and the mode of wave propagation was analyzed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	15,400,000	4,620,000	20,020,000
2008年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	20,200,000	6,060,000	26,260,000

研究分野：液体表面物性

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：液体微粒子、光制御、液体表面物性

## 1. 研究開始当初の背景

液体材料は、その扱いやすさから工業や医療など様々な分野において広く用いられている。特に近年、ナノテクノロジーが脚光を浴びるとともに、液体をナノメートルオーダーの微小領域で操作することの必要性が高まっている。また、インクジェットプリンタの普及にともない液体微粒子の生成・制御に関する研究も盛んに行われており、電場を用いた粒子射出法などの新たな技術の開発も行われている。現在の技術で作製可能な液体微粒子の大きさは直径  $10\mu\text{m}$  程度が下限とな

っているが、粒子サイズをより小さくすることができれば、表面曲率が大きくなることによる表面分子のパッキング効果や、粒子が帯びる電荷の効果などが極端に大きくなることが予想され、新しい物理現象の発現が期待されている。本研究代表者はこれまで、光を用いてソフトマテリアルのマイクロ界面構造を制御する技術の開発を行っており、レーザー光が界面を通過するときに生じる光放射圧を利用して液体界面の形状を任意に制御する、界面光マニピュレーション法を確立した。この方法では、液体表面のごく微小な領

域 ( $\sim 1\mu\text{m}^2$ ) を非接触で変形させることが可能である。さらにはこれを用いた超低界面張力測定装置の開発に成功している。現在の光マニピュレーション法では 1 W 程度のレーザー光で高さ 10nm 程度の表面変形を励起することが可能であるが、より高出力のレーザー光をパルスの的に用いて高精度に液面に集光することで、液面に短時間で巨大変形を誘起可能であることが予想され、この技術を液滴生成に応用出来る可能性がある。

## 2. 研究の目的

上記背景のもと本研究では、レーザー光の放射圧を用いることでナノメートルオーダーの液体微粒子を生成する技術を開発し、液体ナノ微粒子の表面物性の研究を行うことを目的とする。既に開発した「光マニピュレーション法」を応用した「液体ナノ微粒子射出システム」の開発、およびこれを用いた微粒子表面物性の研究を行う。具体的には、これまでの光マニピュレーション法を高出力化・高精度化およびレーザー照射時間を制御可能とすることで巨大な液面変形を高速度で励起し、ナノサイズの液滴の生成を目指す。強いレーザー光をパルスの的に液体自由表面に照射すると、液体表面は極端に大きく変形した後直ちに平面に戻る。このとき変形の頂上付近は引きちぎれて直径数 100nm の液滴となる。このような現象は液液界面においては既に観察例があるが、液体表面においては未だ実現されていないため、本研究ではまずこの手法で液体微粒子が生成可能であることを実験的に確認する。また、こうして生成される液体ナノ微粒子の粒子サイズは、1. レーザー光のビーム幅、2. レーザー光の照射時間、3. 液体表面の硬さ（表面張力）の3つに依存して決まることが予想される。これらの粒子サイズに対する依存性を、顕微鏡観察および光散乱測定によって明らかにする。これらの関係を明らかにすることで、逆に、ナノ微粒子の安定した生成を実現する。さらに、生成したナノ微粒子に対して光散乱観察を行うことで、ナノ微粒子における表面張力や粘性の研究を行う。ナノ微粒子は非常に小さな表面積にもかかわらず曲率が大きいことから、表面における分子間相互作用の効果が自由表面に比べて大きくなり、それに伴って表面張力が変化することが予想される。そうしたナノ領域に特有な現象の研究を行う。

さらには、ナノ微粒子の生成を電場中において行う方法を検討する。これにより、電場によってナノ微粒子を空中に保持することが可能になり、微粒子を安定して観察することが出来るようになる。また、電場中に液体ナノ微粒子を置くことで微粒子の持つ電荷を測定する。微粒子は空気中で電荷を帯びることが知られているが、こうした粒子帯電の

メカニズムの解明を試みる。本研究による粒子生成は完全に非接触であるため、粒子のみの帯電の様子を観察することが可能である。粒子帯電のメカニズム解明により、例えば空中に浮遊する超微粒子の除去技術開発などにも役立つものと考えられる。

## 3. 研究の方法

本研究の方法は下記の3点を順に実施する。

(1) 液体ナノ微粒子の生成装置の作製、およびその性能評価として微粒子の大きさと生成条件との相関についての研究を行う。

本研究での微粒子生成の原理は光マニピュレーション現象である。これは液体表面にレーザー光を照射すると空気と液体との屈折率差によって光の運動量に変化し、その変化が放射圧として液体表面を変形させるというものである。すでに開発してある「界面光マニピュレーション法」はこの現象を利用した表面張力測定法である。本研究で作製する装置はこの現象を利用して液体表面に巨大な変形を高速で励起し、表面を引きちぎることで液滴を生成するというものである。すでに予備実験において、1W のレーザー光を  $100\mu\text{m}$  に集光することで水の表面に高さ数 nm 程度の変形が励起されることを確認している。本研究では、より大きな変形を励起するために高出力半導体レーザー（出力 50W、CW 発振）を用いる。これを液体表面に  $1\mu\text{m}$  程度に集光することで高さ数  $100\mu\text{m}$  の変形を励起する。また、液体表面を引きちぎり液滴を生成するには照射するレーザー光の ON/OFF を高速に切り替えることが必要であるため、高時間分解能信号発生器（立ち上がり時間 10ns 以下）を用いて半導体レーザーを制御する。CW 発振レーザーを外から ON/OFF することで、パルスレーザーを用いた場合よりも柔軟な時間制御を行い液体粒子生成の安定化を目指す。

さらに、本装置により生成した粒子のサイズや粒子が生成されるまでの液体表面形状変化、さらにはどの程度の速度で運動をしているか等を確認し、装置の性能評価を行う。これには顕微鏡を用いる。この顕微鏡には、液体表面近傍を水平方向に観察する必要があるため作動距離の長いことが要求される。また、観察対象が 100nm と微小でありかつ高速で運動するため、用いる顕微鏡は高速度カメラ付き長焦点顕微鏡（作動距離 50mm、500 倍）とする。顕微鏡像を画像解析することで、粒子の大きさや生成位置の安定度などを知ることができる。こうした顕微鏡観察により、粒子サイズとレーザー光のビーム幅や照射時間といったパラメータとの相関関係を明らかにする。これらの相関関係から微粒子の生成可能条件を決定し、「液体ナノ微粒子射

出システム」としての完成度を高める。また、光マニピュレーション現象は液体表面張力が小さいほど変形が大きくなるという特徴がある。液体の粘性が小さいほど高速応答するという特徴もある。そこで、蒸留水や有機溶剤、界面活性剤水溶液などを試料液体として実験を行い、表面張力や粘性と微粒子生成との関係を明らかにする。

(2) 完成した液体ナノ微粒子生成システムを利用した物性研究として、微小領域の液体表面物性研究を行う。ナノ微粒子は表面積が $\sim 10^{-2} \mu\text{m}^2$ 程度と非常に小さいにもかかわらず曲率は $10^4 \mu\text{m}^{-1}$ と大きいため、通常の液体表面とは異なる物性現象が観察されることが期待できる。こうした液体表面現象を、リブロン光散乱法を用いて観察する。リブロン光散乱法とは、レーザー光を液体表面に照射し熱励起表面張力波による散乱光のスペクトルから液体表面張力と粘性を求める手法で、非接触で液体表面物性を測定することができる。微粒子生成システムとは別に光散乱測定用 CW レーザー（出力 1W）を用いてリブロン光散乱装置を構築し、スペクトルアナライザーを用いて散乱光スペクトルを測定する。微粒子の生成と同期したスペクトルを測定することで微粒子の表面物性を観察することが可能となる。

ナノ微粒子の表面張力を測定し、試料液体の表面張力と比較することで表面エネルギーの微小領域効果に関する研究を行う。界面活性剤溶液などでは表面に分子が吸着する現象が見られるが、ナノ微粒子の表面でこうした吸着現象がどのように変化するかは、これまで明らかにされていない。こうした微小領域の新しい現象の研究を行う。

(3) コロイド粒子はその表面に電荷を帯びることで粒子同士の静電反発により安定して分散することが知られている。本研究での液体ナノ微粒子も帯電している可能性がある。そこで、生成したナノ微粒子の電荷の有無や電荷の大きさや正負を観察し、帯電の仕組みを解明する。具体的には、2枚の平行平板電極の間でナノ微粒子を生成し電場中での微粒子の挙動を顕微鏡観察する。電場に対する運動を観察することで、微粒子の持つ電荷を知ることができる。液体分子の極性の有無やイオン濃度などによる帯電の違いを明らかにし、微粒子帯電のメカニズムを解明する。また、こうした研究により、電場を利用した微粒子の操作方法を検討し、「液体ナノ微粒子生成システム」の工業的応用を図る。

#### 4. 研究成果

本研究での成果は主に下記の4点である。

(1) 液体表面に微小なホールを造ることで光液面マニピュレーションによる表面変形を従来に比べて倍程度に増大することに成功した。これにより表面変形の拡大方法に関する指針を得た。また、微小液滴の表面現象観察として、光学顕微鏡にストロボ光源を組み合わせたシステムを構築し、安定して液滴のダイナミクスを観測することに成功した。

(2) 光学顕微鏡にストロボ光源を組み合わせたシステムを用いて従来のインクジェット装置から射出された液滴の表面現象観察を行い、液滴の振動状態から表面張力と粘性を測定することに成功した。また、2つの液滴を衝突させることで液滴の振動をより大きく励振することで粘性の比較的大きな液体であっても表面張力および粘性を測定出来ることを確認し、微小平面での液体表面物性研究を行った。

(3) 光学顕微鏡にストロボ光源を組み合わせたシステムを用いて液滴の基準振動モードを観察することにより液滴の表面張力および粘性を液滴状態で測定するマイクロ液体表面物性計測法の確立を行った。また、本手法と用いて微小液体表面の物性研究を進めるとともに、液体薄膜における局所表面物性研究をリブロン光散乱法を用いて行い、液体表面と界面の間に伝搬する微小振動のエネルギーモードの解明を行った。さらに、微小液滴生成実験を行っている際に見いだしたサテライト液滴の規則性を利用することで、より微小な粒子を生成する試みを行った。サテライト液滴はこれまで対象としてきた主液滴に比べ、体積にして1000分の1程度と非常に小さいことから、これを利用することで本研究の成果を、より小さな液滴を実現するという点で飛躍的に高めるものであると期待される。このサテライト微小粒子の生成および光学的観察に成功した。

(4) 光学顕微鏡にストロボ光源を組み合わせたシステムを用いて液滴の基準振動モードを観察することにより液滴の表面張力および粘性を液滴状態で測定するマイクロ液体表面物性計測法の確立を行った。また、本手法と用いて微小液体表面の物性研究を進めるとともに、液体薄膜における局所表面物性研究をリブロン光散乱法を用いて行い、液体表面と界面の間に伝搬する微小振動のエネルギーモードの解明を行った。さらに、微小液滴生成実験を行っている際に見いだしたサテライト液滴の規則性を利用することで、より微小な粒子を生成する試みを行った。サテライト液滴はこれまで対象としてきた主液滴に比べ、体積にして1000分の1程度と非常に小さいことから、これを利用すること

で本研究の成果を、より小さな液滴を実現するという点で飛躍的に高めるものであると期待される。このサテライト微小粒子の生成および光学的観察に成功した。

#### 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7件)

① Measurement of surface properties of molten polymer with revolving drop surface tensiometer, Shujiro Mitani and Keiji Sakai, 5th Pacific Rim Conference on Rheology - Technical Program & Abstracts, p. Aug3-P-42 (2010), 査読有

② Measurement of surface properties of liquid with revolving drop surface tensiometer, Shujiro Mitani and Keiji Sakai, Abstracts of Pacificchem 2010, (accepted) (2010), 査読有

③ ナノテクノロジー測定, 美谷 周二朗, 平野 太一, 酒井 啓司, 色材協会誌 Vol. 82 No. 9, pp. 417-423 (2009), 査読有

④ 光や電場による応力を用いた液体表面における物性測定, 美谷 周二朗, 酒井 啓司, 塗装工学 Vol. 44 No. 8, pp. 301-307 (2009), 査読有

⑤ Non-Contact Method for Measurement of Surface/Interfacial Liquid Properties with Laser Manipulation Technique, S. Mitani and K. Sakai, AIP Conf. Proc., vol. 1027, pp. 1153-1155 (2008), 査読無

⑥ Surface tension and elasticity of gel studied with laser-induced surface-deformation spectroscopy, Y. Yoshitake, S. Mitani, K. Sakai and K. Takagi, Phys. Rev. E, Vol. 78, pp. 041405 1-7 (2008), 査読有

⑦ Development of submillisecond Brillouin spectroscopy with optical beating technique, Y. Minami, T. Yogi, S. Mitani and K. Sakai, J. Appl. Phys., Vol. 102, pp. 013111 1-4 (2007), 査読有

[学会発表] (計13件)

① 美谷周二朗, 酒井啓司, レボルビング・ドロップ法による高温液体の表面物性測定, 2010年3月17日, 第57回応用物理学関係連合講演会, 神奈川

② 美谷周二朗, 酒井啓司, レボルビング・ドロップ法による表面張力測定, 2009年10月5日, 第57回レオロジー討論会, 山口

③ 美谷周二朗, 酒井啓司, 遠心表面張力測定法, 2009年9月8日, 第70回応用物理学学会学術講演会, 富山

④ 永島嵩之, 美谷周二朗, 酒井啓司, 電場

ピックアップ法による水・油・界面活性剤系の超低界面張力測定, 2009年3月30日, 第56回応用物理学関係連合講演会, 茨城

⑤ 美谷周二朗, 酒井啓司, コヒーレント後方散乱法による高濃度コロイド懸濁溶液の分散特性評価, 2008年10月6日, 第56回レオロジー討論会, 新潟

⑥ S. Mitani and K. Sakai, Non-Contact Method for Measurement of Surface/Interfacial Liquid Properties with Laser Manipulation Technique, 2008年8月3日, 15th International Congress on Rheology (Rheology 2008), Monterey, USA

⑦ 永島嵩之, 美谷周二朗, 酒井啓司, 電場ピックアップ法によるネマチック液晶の表面・界面張力測定, 2008年3月27日, 第55回応用物理学関係連合講演会, 千葉

⑧ 美谷周二朗, 鈴木亮太, 酒井啓司, ピコリットル液滴を用いた顕微滴定法の開発, 2008年3月27日, 第55回応用物理学関係連合講演会, 千葉

⑨ 平野太一, 美谷周二朗, 酒井啓司, 等方相液晶中の横波フォノンスペクトル観察, 2008年1月28日, 超音波研究会, 大阪

⑩ 美谷周二朗, 酒井啓司, 光ピックアップ法を用いたコロイド分散系の表面観察, 2007年11月1日, 第55回レオロジー討論会, 石川

⑪ 美谷周二朗, 酒井啓司, 光ピックアップ法による液体表面波の共鳴モード励起, 2007年10月25日, 第52回音波と物性討論会, 東京

⑫ 小池啓輔, 美谷周二朗, 酒井啓司, 電場ピックアップ法によるゲル化過程の連続測定, 2007年9月4日, 第68回応用物理学学会学術講演会, 北海道

⑬ 美谷周二朗, 酒井啓司, 電場分布に起因する分散分子局在がもたらす液体表面変化, 2007年9月4日, 第68回応用物理学学会学術講演会, 北海道

[図書] (計1件)

① 極少量の液滴の界面張力を測定するには?, 美谷 周二朗 (分担執筆), レオロジーの測定とコントロール 一問一答集 (技術情報協会) pp.107-113 (2010)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 物性の測定方法及び物性の測定装置

発明者: 酒井啓司、美谷周二朗

権利者: 財団法人生産技術研究奨励会

種類: 特許

番号: 公開番号 2010249563

出願年月日: 2009年04月13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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

美谷 周二朗 (MITANI SHUJIRO)  
東京大学・生産技術研究所・助教  
研究者番号：10334369