

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286037

研究課題名(和文) ナノ形態制御薄膜-液体系の光熱音響効果に関する研究

研究課題名(英文) Studies on photothermoacoustic phenomena from nanostructured thin films immersed in liquids

研究代表者

鈴木 基史 (Suzuki, Motofumi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00346040

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：光を効率良く吸収できるように形態を制御したAuのナノ粒子を使って熱を発生し、その熱が周囲の液体に伝わる際の液体の応答を調べた。独自の計測装置によって、パルスレーザーを照射した際に発生する超音波の測定に成功し、音響強度が光の強度とともに非線形に変化することを発見した。また、顕微鏡下でAuナノ粒子にレーザーを照射することで、マイクロバブルを自由に生成し、さらにその周辺に局所的な温度勾配を作ることで、様々なパターンの流れを生み出すことに成功した。これらの技術は、マイクロ流路内での新しい流体駆動力や粒子の捕集・分別のための技術への展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the response of liquids heated by Au nanoparticles with tailored nanomorphology, which are irradiated with a laser of which wavelength is matched with that of plasma resonance. By using our originally developed apparatus, we have succeeded to measure photoacoustic signals from Au nanoparticles irradiated with a pulse laser and have found that they showed the non-linear dependence on fluence of the incident laser. On the other hand, we have developed a technique to generate microbubbles at our favorite time and locations. In addition, by the local temperature gradient induced by laser irradiation, we have succeeded to generate strong flows around the bubbles. These techniques are expected to be applied to new engines for microfluids and to focusing/classification of micro- and nanoparticles.

研究分野：薄膜・表面・界面物性

キーワード：サーモプラズモニクス 動的斜め蒸着 自己組織化 熱工学 マイクロ・ナノデバイス マランゴニ効果

1. 研究開始当初の背景

[研究動向]

Auをはじめとする貴金属ナノ粒子の自由電子プラズマの光による共鳴現象は、局所プラズモン共鳴などとよばれ、ファラデー以来150年以上も先端研究の対象になっている。2007年頃から光で励起されたプラズマ振動が格子や欠陥で散逸して発生するジュール熱に注目した研究が注目されるようになり、thermoplasmonics とよばれる新しい研究領域が形成されつつある。

直径数10nmのナノ粒子は熱容量が小さく、またプラズモンは光に対して高速に応答する。したがって、ナノ粒子は高速に動作するナノヒータとなる。液中で高速に加熱されたナノ粒子の近傍では、液体が局所的に加熱され膨張し、音波が発生する。このような光熱音響放出は、固液界面の伝熱メカニズム解明のために有用であるばかりでなく、MEMSや診断への応用が期待されている。

従来の研究では、主に液中に分散したコロイド粒子を用いた光熱音響放出が研究対象とされてきた[1]。図1に示すように、コロイド粒子をヒータとして用いた場合、加熱領域はレーザーのビームウエスト近傍の数10μmの領域に広がっており、発熱位置や発熱量を必ずしもよく定義することができないという弱点があった。

[本研究の位置づけと着想に至った経緯]

一方、我々は、平成21,22年度の科学研究費補助金；挑戦的萌芽研究(21656058)で、動的斜め蒸着法*という成膜技術を用いて時間

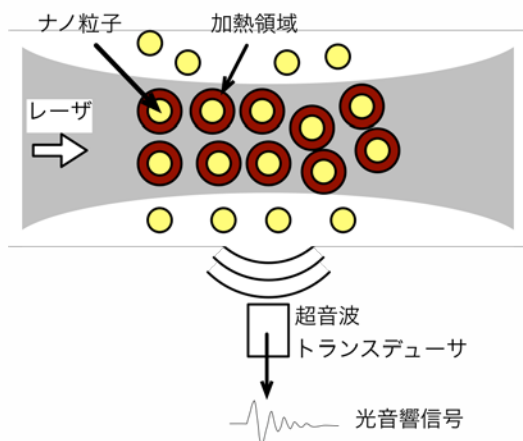


図1. コロイド粒子を用いた光熱変換，光音響放出の実験の模式図。

*動的斜め蒸着法：動的斜め蒸着法は真空蒸着時に基板を蒸発源に対して大きく傾けて配置する成膜法である。この方法によれば、成長しつつある表面の凸部の影になった部分に蒸着物質が直接供給されず、また基板温度が低ければ拡散によって影の部分に原子が供給されることもないため、蒸

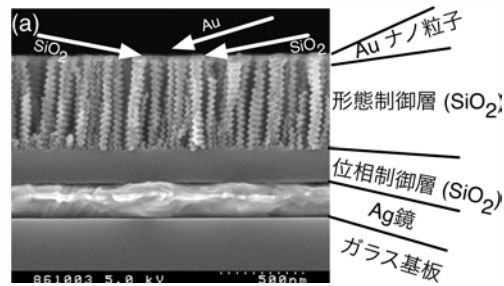


図2. 局所プラズモン共振器の基本構造。

的・空間的にフレキシブルに制御可能なナノヒータの要素技術を開発した[2]。独自の成膜技術を用いて作製したAuナノ粒子配列を含むナノ形態制御薄膜(以降 局所プラズモン共振器とよぶ) (図2)を用いると、照射によって多層膜表面近傍の数10nmの領域を局所的に高速に加熱することが可能である。このように、空間的・時間的によく定義されたナノヒータを用いた熱光音響放出に関する研究や固液界面での伝熱・相転移に関する研究はこれまでに報告例がなく、実現すれば画期的な結果が得られる。

このユニークなナノヒータを用いて光熱音響放出特性を調べ、固液界面の伝熱の時間的・空間的なインパクト応答を測定すれば、固液界面の伝熱の詳細なメカニズムが明らかになると期待される。また、放出される超音波を動力に用いた液体・分子の輸送や診断への応用も可能であろう。そこで研究代表者らは、挑戦的萌芽研究でまさに芽が出たナノヒータの要素技術を波及効果の大きな基盤技術へと成長させるために、本研究を提案するに至った。

2. 研究の目的

- 本研究では平成25-27年度の3年間で、
- (1) 局所プラズモン共振器の光学特性、熱物性、照射条件と固液界面での伝熱・相転移の素過程との関係を明らかにする、
 - (2) ナノバブル発生に伴う非線形光熱音響効果が発現するための条件とメカニズムを明らかにする、
 - (3) 光熱音響効果によって液体の輸送が可能であることを実証する、
- ことを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) 局所プラズモン共振器の光熱変換特性の評価と固液界面の伝熱・相転移の素過程の解明
大気中において、局所プラズモン共振器上のAuナノ粒子に時間的に変調したレーザーを

着物質の入射方向に傾斜したナノコラム構造が形成される。成膜時に基板を面内で回転してやることで、ジグザグやらせんなどのユニークな形態をリソグラフィ技術を用いることなく自己組織的に形成することができる。

照射して発生する超音波を計測することで、光音響特性に与える断熱構造の効果を検証した。

また、レーザを照射しながら微小領域の観察が可能な顕微鏡を新たに導入し、水に浸漬した局所プラズモン共振器上の Au ナノ粒子にレーザ光を照射して発熱させた際に起きる現象を詳細に調査した。研究開始初年度には連続発信レーザを、2年目以降には時間変調レーザやパルスレーザの導入を検討した。

(2) パルスレーザを用いた液中光熱音響特性評価

高強度のパルスレーザと超音波レーザを新規に導入し、水中に浸漬した局所プラズモン共振器上の Au ナノ粒子にパルスレーザを照射した際に発生する超音波を計測した。特に、パルスレーザの強度と超音波強度との関係を詳細に調べることで、水の相転移に伴う非線形性が表れるかどうか注目した。

(3) 光熱音響効果による液体輸送の実証

顕微鏡下で水中に浸漬した Au ナノ粒子に連続発信レーザ、時間変調レーザ、パルスレーザを照射し、光熱変換に伴う気液の輸送現象を詳細に調査した。

4. 研究成果

(1) 光吸収の局在と断熱構造による光音響効果の増強

局所プラズモン共振器の層構造を最適化して光吸収を最大化した状態においては、表面の厚さ 10 nm の程度の Au ナノ粒子が入射光のほぼ全てを吸収して熱に変換していること (図 3)、そのためバルク材に比べて大きな光音響放出が起きることを明らかにした。→雑誌論文⑥)

また、基板を持たない Si₃N₄ 自立薄膜の上に局所プラズモン共振器を形成すると、基板からの熱の逃散がないため光音響放出が増大することを明らかにした (図 4)。→雑誌論文⑤

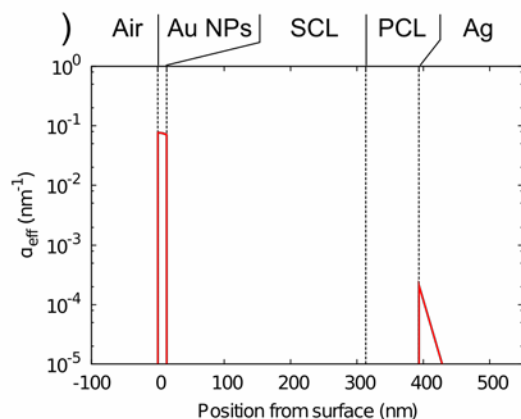


図 3. 局所プラズモン共振器内での単位長さあたりの光吸収率の深さ分布。

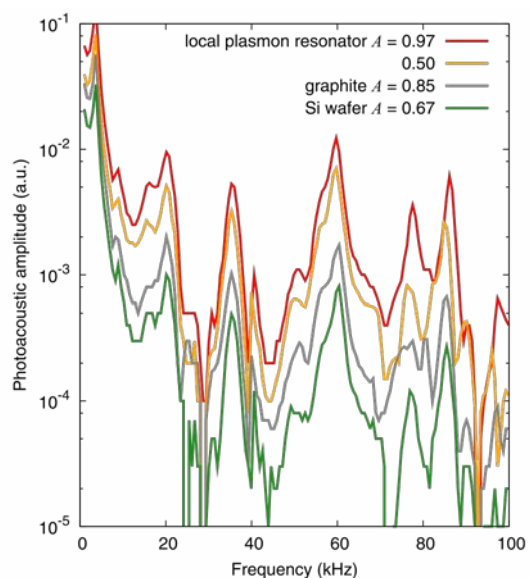


図 4. 局所プラズモン共振器とバルク材から放出される光音響信号スペクトルの比較。

(2) パルスレーザによる水中における光熱音響効果

強度とビームサイズを制御したパルスレーザを水中に浸漬した Au ナノ粒子に照射し、発生した光音響信号を測定するための独自の計測装置を作製した (図 5)。

Au ナノ粒子から発生した光音響信号は、レーザの絶対強度に依存するが、単位面積当たりの強度 (fluence) に対しては同じ依存性を示すことがわかった (図 6)。

- ① fluence がおよそ 0.01 J/cm² までは光音響信号が単調に増加し、それよりも大きな fluence では光音響信号が減少する。これは、Au ナノ粒子の温度が融点近くまで上昇して形態が変化するためと考えられる。
- ② fluence がおよそ 0.05 J/cm² の近傍で、光音響信号の増加率に変曲点が見出された。変曲点における Au ナノ粒子の温度は 400°C 程度まで上昇していることが推定される。従ってこの変曲点は、Au ナノ粒子近傍に水が相変化したナノバブルが発生したことによる可能性がある。

固体表面に形成された Au ナノ粒子から直接

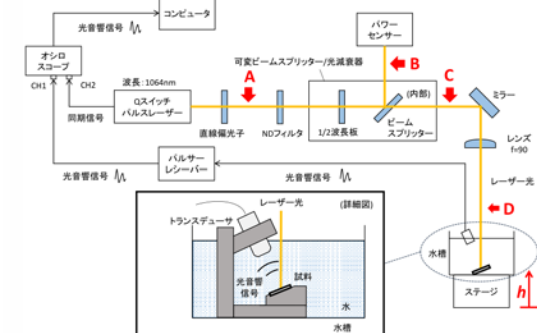


図 5. パルスレーザを用いた光音響信号の測定装置の構成。

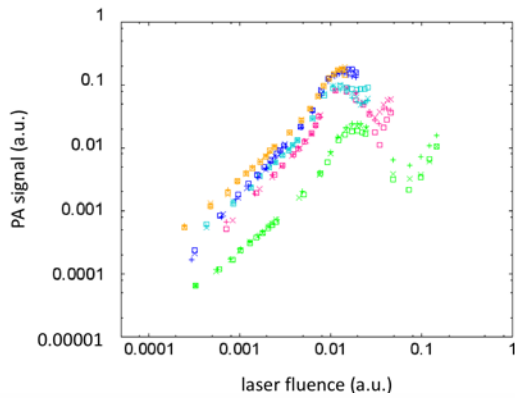


図 6. 水中に浸漬した Au ナノ粒子から発生した光音響信号スペクトル. 異なるレーザ強度に対するスペクトルを fluence に対するスペクトルに変換した. 横軸の単位は概ね J/cm^2 .

発生した光音響信号の測定は世界で初めて実現されたものであり, さらに検討を続けることで, 水の相変化のメカニズムの解明や, 光音響効果を利用した新しい応用の道が開けることが期待される.

(3) 光誘起マランゴニ効果による流れの制御と粒子捕集

顕微鏡下で水中に浸漬した Au ナノ粒子にレーザを照射する (図 7) ことで, Au ナノ粒子表面にマイクロバブルを制御よく生成できることがわかった. さらにマイクロバブル周辺をレーザによって局所的に加熱することで, 強烈な対流をよく制御して発生できることを明らかにした.

① 連続発信レーザによってマイクロバブルを発生させ, 次にその周辺にレーザ照射点を移動することで, 強烈な回転流を誘起できることがわかった (図 8). 流れのパター

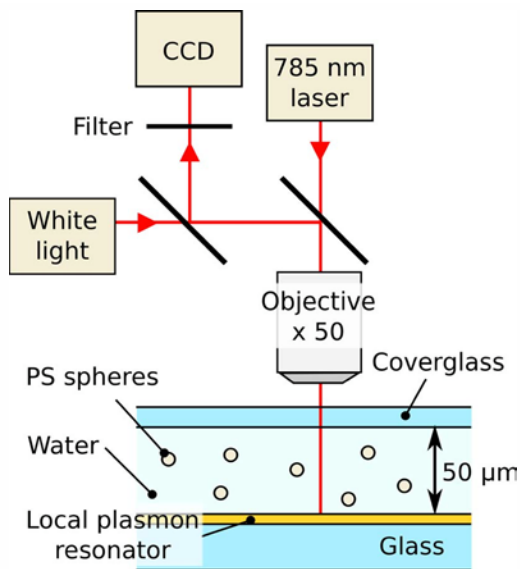


図 7. 顕微鏡下でのマイクロバブル生成と光誘起 Marangoni 流生成実験の配置図.

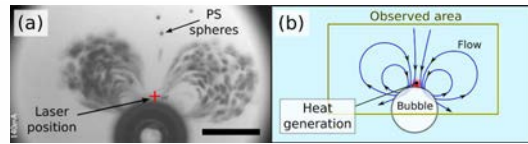


図 8. 発生した光誘起マランゴニ流.

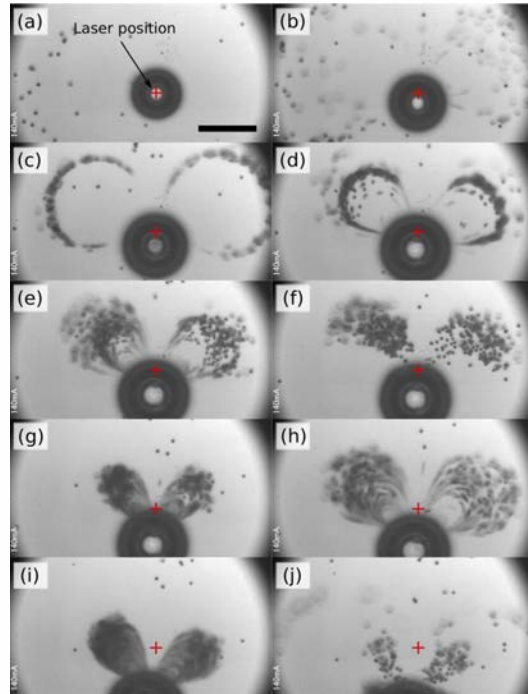


図 9. レーザ照射点による光誘起 Marangoni 流のパターンの変化.

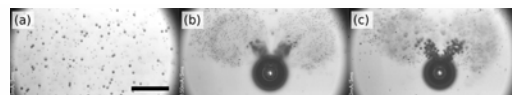


図 10. 分散した粒子が異なる場所に集まる様子.

ンはレーザの照射点とバブルの位置関係によって系統的に変化した (図 9). この流れの原因は, レーザによる局所的な加熱により, バブル周辺の気液界面に温度勾配が生じ, それに伴う表面張力の温度勾配によるいわゆる Marangoni 効果によるものである. また, 流れを可視化するために水に分散したポリスチレン球が, サイズによって異なる場所に集まることを見出した (図 10). →雑誌論文③

② レーザをマイクロバブルの中心からわずかにずれた位置に照射することで, 分散したポリスチレン球を一方向に集束して流し出すことができることを見出した. また, レーザを時間的に変調することで, 粒子を塊にして断続的に流すことにも成功した (図 11). この研究成果は, 光熱音響効果の応用に関わる重要なものである. →雑誌論文②

③ レーザの強度を時間的に変調することで, 分散したポリスチレン球を時間的に異なる場所に射出することができることを明

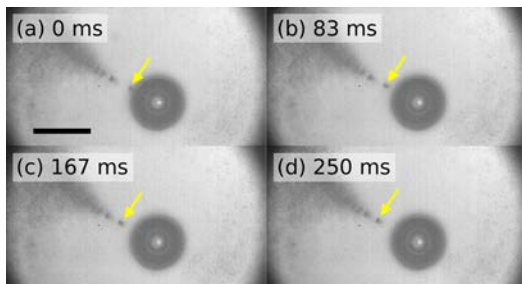


図 11. マイクロバブルの中心付近に時間変調したレーザを照射することで発生する断続的に集束流。

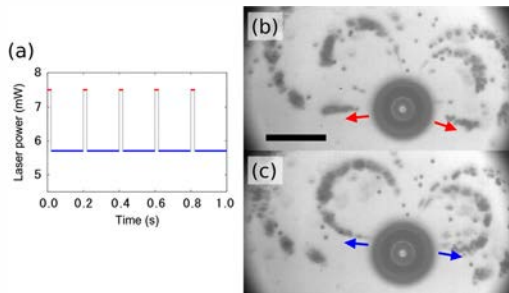


図 12. 時間的に変調したレーザ照射による流れのパターン。

らかにした(図 12). →雑誌論文①

Marangoni 対流は古くから知られているが、光と Au ナノ粒子を使ってこれほどまでに流れをよく制御されたことはなかった。本研究の成果は、マイクロ流体の新しい制御技術として多く発展する可能性を秘めていると考える。

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 19 件)

- ① K. Namura, K. Nakajima, K. Kimura, and M. Suzuki, "Microfluidic control on nanoplasmonic thin films using Marangoni effect," *Journal of Nanophotonics* **10** (3), 033006–033006 (2016).
- ② K. Namura, K. Nakajima, K. Kimura, and M. Suzuki, "Sheathless particle focusing in a microfluidic chamber by using the thermoplasmonic Marangoni effect," *Appl. Phys. Lett.* **108** (7), 071603 (2016).
- ③ K. Namura, K. Nakajima, K. Kimura, and M. Suzuki, "Photothermally controlled Marangoni flow around a micro bubble," *Appl. Phys. Lett.* **106** (4), 043101 (2015).
- ④ G. Recio-Sanchez, K. Namura, M. Suzuki, and R. Martin-Palma, "Nanostructured copper/porous silicon hybrid systems as efficient sound-emitting devices," *Nanoscale Research Letters* **9** (1), 487

(2014).

- ⑤ K. Namura, K. Nakajima, K. Kimura, and M. Suzuki, "Enhancement of photoacoustic emission from self-supported plasmonic multilayers," *J. Appl. Phys.* **116** (2), 024310–024311 (2014).
- ⑥ K. Namura, M. Suzuki, K. Nakajima, and K. Kimura, "Highly localized photothermal conversion in two-dimensional Au nanoparticle arrays," *J. Appl. Phys.* **114** (7), 074308–074304 (2013).
- ⑦ S.-Y. Li, K. Namura, M. Suzuki, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Thermochromic VO₂ nanorods made by sputter deposition: Growth conditions and optical modeling," *J. Appl. Phys.* **114** (3), 033516–033511 (2013).

[学会発表] (計 59 件)

- ① 名村今日子, Gregory A. Pilgrim, 中嶋薫, and 鈴木基史, "熱プラズモニック・マランゴニ対流を用いた微小粒子収束," (口頭発表), 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東工大, 2016.3.19, 2016.
- ② Gregory A Pilgrim, Yudi Tu, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura, Kyoko Namura, and Motofumi Suzuki, "Effect of Surface Wettability on Marangoni Flows Generated by Localized Plasmon Resonance," (口頭発表), 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東工大, 2016.3.19, 2016.
- ③ 鈴木基史, "シャドウイングによるナノ形態制御技術の進展と課題," (招待講演), 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 2015.3.11, 2015.
- ④ 菌利希, 名村今日子, and 鈴木基史, "熱プラズモニック・マランゴニ効果を用いた脈動流の生成," (口頭発表), 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015.9.13, 2015.
- ⑤ 名村今日子, 中嶋薫, 木村健二, and 鈴木基史, "ナノプラズモニック薄膜を用いたマランゴニ対流による微小粒子収束," (口頭発表), 第 1 回材料 WEEK, 京都テルサ, 2015.10.13, 2015.
- ⑥ T. Sono, K. Namura, and M. Suzuki, "Vortex flows pulsed by thermoplasmonic Marangoni effect," (Poster), 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2015), Toyama, Japan, 2015.11.13, 2015.
- ⑦ Toshiki Sono, Kyoko Namura, Kaoru Nakajima, Kenji Kimura, and Motofumi Suzuki, "Pulsatile flow generated by thermoplasmonic Marangoni effect," (Poster), SPIE Micro+Nano Materials, Devices, and Applications, The University of Sydney, Sydney, New South Wales, Australia, 2015.12.7, 2015.

- ⑧ Kyoko Namura, Kaoru Nakajima, Kenji Kimura, and Motofumi Suzuki, "Microfluidic control on nano-plasmonic thin films using Marangoni effect," (Oral), SPIE Optics+Photonics 2015, San Diego USA, 2015.8. 13, 2015.
- ⑨ Kyoko Namura, Kaoru Nakajima, Kenji Kimura, and Motofumi Suzuki, "Micro vortex flows induced by thermoplasmonic Marangoni effect," (Oral), SPIE Micro+Nano Materials, Devices, and Applications, The University of Sydney, Sydney, New South Wales, Australia, 2015.12.7, 2015.
- ⑩ Kyoko Namura, Kaoru Nakajima, Kenji Kimura, and Motofumi Suzuki, "Clustering of Microspheres Using Thermoplasmonic Marangoni Effect," (口頭発表), 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 JSAP-OSA Joint Symposia 2015, 名古屋国際会議場, 2015.9.14, 2015.
- ⑪ Kyoko Namura, Kaoru Nakajima, Kenji Kimura, and Motofumi Suzuki, "Thermoplasmonic control of Marangoni flow around a micro bubble," (講演奨励賞受賞記念講演), 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 2015.3.11, 2015.
- ⑫ 名村今日子, 中嶋薫, 木村健二, and 鈴木基史, "金ナノ粒子の光熱変換によるマイクロ流体駆動," (口頭発表), 第 58 回材料工学連合講演会, 京都, 2014.10.27, 2014.
- ⑬ Motofumi Suzuki, "Shape-Related Useful Properties of Nanostructured Thin Films," (Plenary Talk), The National Physics Conference (PERFIK 2014), Sunway Resort Hotel and Spa, Kuala Lumpur, Malaysia, 18-19, November 2014, 2014.
- ⑭ Motofumi Suzuki, "Templated Shadowing-Growth for Photonics and Plasmonics" (Invited lecture), 226th ECS Meeting, Cancun, Mexico, 2014.10.8, 2014.
- ⑮ Motofumi Suzuki, "Evolution of Nanomorphologies Induced by Glancing Angle Deposition," (Plenary Talk), International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Fukuoka, Japan, 2014.8.27, 2014.
- ⑯ Motofumi Suzuki, "Glancing Angle Deposition for Practical Applications," (Invited lecture), 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 2014.3.19, 2014.
- ⑰ K. Namura, K. Nakajima, K. Kimura, and M. Suzuki, "Photoacoustic Drive of Microfluid Using Au/SiO₂ Heterostructured Nanorods Array," (Oral presentation), 226th ECS Meeting, Cancun, Mexico, 2014.10.8, 2014.
- ⑱ Kyoko Namura, Kaoru Nakajima, Kenji Kimura, and Motofumi Suzuki, "Microfluidic control by temporally modulated thermoplasmonics," (Oral presentation), 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014.9.18, 2014.
- ⑲ Motofumi Suzuki, Munehito Takagaki, Shohei Kuriyama, Kaoru Nakajima, and Kenji Kimura, "Waveguide-Mode Sensors With a Waveguide Layer Nanostructured By Dynamic Oblique Deposition," (Oral presentation), 224th ECS Meeting, San Francisco, 2013.10.28, 2013.
- ⑳ Motofumi Suzuki, "Optical Applications of Thin Films Nanostructured by Dynamic Oblique Deposition," (招待講演), TACT 2013 International Thin Film Conference, Taipei, Taiwan, 2013.10.8, 2013.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mpe.me.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 基史 (SUZUKI, Motofumi)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：0034604

(2) 研究分担者

名村 今日子 (NAMURA, Kyoko)

京都大学・大学院工学研究科・助教 (2015

年 4 月以降. 2015 年 3 月までは学生)

研究者番号：20756803

(3) 連携研究者

木村 健二 (KIMURA, Kenji)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50127073

中嶋 薫 (NAKAJIMA, Kaoru)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80293885