

光誘起マランゴニ回転流を利用した 自己集積的なマイクロ粒子配列に関する研究

Studies of Microparticle Manipulation

by Using Light-Induced Marangoni Rotation Flows

研究代表者 京都大学大学院工学研究科 助教 名村今日子

Kyoko Namura

共同研究者 京都大学大学院工学研究科 教授 鈴木基史

Motofumi Suzuki

There is a growing need to develop fluid and particle manipulation techniques in microfluidic channels, which are essential for the development of Micro-Total Analysis Systems and Lab on a Chip Devices. One of the most promising forces for the microfluidic manipulation is “Marangoni force,” which is induced by surface tension gradient on a gas-liquid surface. In this study, we experimentally investigated Marangoni flows around a microbubble in water by using the photothermal conversion effect of a gold nanoisland film. We revealed that there is a critical temperature for the generation of rapid rotation Marangoni flows in a thin microfluidic chamber. We also demonstrated that those Marangoni rotation flows are significantly affected by the alcohol addition to water, which allows us to accelerate the flow speed. In addition, the elimination of dissolved gases in water was found to suppress the bubble growth in water and to induce rapid Marangoni flow with a speed more than 1 m/s. These results are useful for future applications of the Marangoni flow to microfluidic control.

和文要旨

本研究では、金ナノ粒子薄膜の光熱変換特性を用いて、水中でのマイクロバブルおよびマランゴニ対流の発生の原理解明および制御に関する研究を行った。まず、マランゴニ回転流発生時のマイクロバブル周辺の加熱状態を調べた。その結果、バブル表面の一端が 77°C 程度以上となるときに、急激なマランゴニ回転流が発生することがわかった。また、水へのアルコール添加がマランゴニ回転流の流れの向きを変化させることも明らかにした。さらに、水の脱気が対流の流速を大幅に増強することを示した。本研究は、マランゴニ対流のマイクロ流体・粒子操作への応用を実現する上で重要な知見を与える。

をもたらす原動力として期待されているマイクロ・ナノデバイスの研究領域において、マイクロメートルスケールの流路の中で粒子を操作する技術の開発が求められている。しかし、微小空間では流体が壁面からの影響を大きく受け、流体の駆動が困難となる。そこで近年注目を集めているのがマランゴニ対流である。マランゴニ対流とは、表面張力の不釣り合いによって表面近傍に生じる対流のことである⁽¹⁾。表面張力は温度や物質の組成によって変化するため、これらを空間的に制御することで表面張力勾配を得ることができる。特に、光熱変換を用いて気液界面に温度勾配を発生させ、表面張力の不釣り合いを生むことで発生する対流を光誘起マランゴニ対流と呼ぶ。光誘起マランゴニ対流を使ったマイクロ流体駆動の報告例には、気泡操作^(2,3)やマイクロ粒子操作^(4,5)などが

1. 緒言

21 世紀における人間社会・生活に大きな変革

ある。その多くが対流によって発生する一方向の流れを利用している。対流の流速が増してくると、その流れに伴って回転流が発生する。この回転流はこれまで流体の攪拌などへの応用が期待されていたが、回転流の強さや機能を積極的に制御した例はなかった。

最近我々は、金ナノ粒子薄膜の光熱変換特性をもちいることで、このマランゴニ対流を積極的に制御する糸口をつかんだ。金ナノ粒子薄膜は10 nm程度の非常に薄い層で光を効率よく吸収し、熱に変換する。そのため、流体の局所的な加熱に有用である。この金ナノ粒子薄膜上にレーザー光を集光することで、水中にマイクロバブルが生成される。さらにこのマイクロバブルの特定の位置を加熱することで、水中に含まれる粒子を大きさによってソーティングしたり⁽⁶⁾、粒子収束流を生成したり⁽⁷⁾できることがわかった。しかし、これらの対流の発生原理については詳しく理解されていなかった。そこで本研究では、マイクロバブル周辺に発生するマランゴニ対流の制御とマイクロ粒子操作への応用を実現するため、以下の4つの観点から研究を行った。2章ではバブル周辺の加熱領域の評価について、3章ではバブルの形状の影響、4章ではアルコール添加が対流に与える影響^[1]、そして5章では水中の溶存気体の影響^[2]について述べる。

2. マイクロバブル周辺の加熱領域の評価

最近我々は、金ナノ粒子薄膜の光熱変換特性を熱源として用いることで、マイクロバブル近傍に二対の回転流を発生できることを示した⁽⁶⁾。この光熱マランゴニ対流は流体駆動や粒子操作への応用が期待されるが、そのためには対流の制御が欠かせない。マイクロバブル周辺に対流を発生しているマランゴニ力は、バブル表面の温度勾配に非常に敏感である。そのためバブル表面の温度勾配を知ることは、対流を制御する上で非常に重要である。しかし、マイクロメートルスケールで水中の空間的な温度分布を知ることは容易ではない。例えば温度依存蛍光分子などを利用する方法が考えられるが、バブル表面への分子吸着などによりマランゴニ対流の強度を変化させてしまう。そこで、バブル周辺に発生するマランゴニ対流の強度を変化させずに、バブル周辺の温度を調べる方法

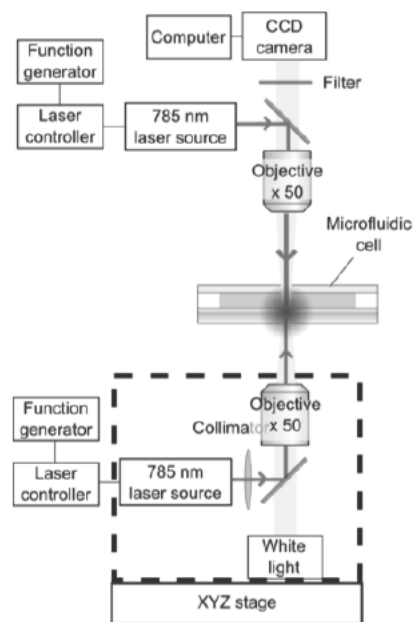


図1 マイクロバブルの生成とその周辺の対流を観察するための実験装置図。

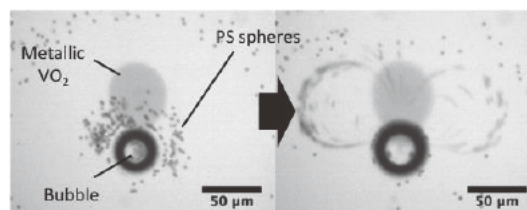


図2 Au NPs/ VO_2 薄膜上で観察されるマイクロバブルとマランゴニ対流。 VO_2 が約77°Cを超えた範囲が黒く色づいて見える。

として、 VO_2 薄膜を用いる方法を考案した。 VO_2 は68°C付近で金属絶縁体相転移を示すことが知られている。これはサーモクロミック特性と呼ばれる。そこで本研究では VO_2 薄膜のサーモクロミック特性を用いて、光熱マランゴニ対流周辺で光加熱された範囲を可視化した。そして可視化された範囲から、光加熱周辺の温度と光熱マランゴニ対流を評価することを試みた。

2.1 実験手順

まずは光加熱による可視化に適した VO_2 単層膜の膜厚を検討した。その結果、厚さ126 nmの単層膜を作製することを決定した。作製した VO_2 薄膜の上に金ナノ粒子(Au NPs)薄膜を蒸着し、光熱変換特性を有し、昇温部可視化が可能な薄膜を準

備した。作製した Au NPs/VO₂ 薄膜のサーモクロミック特性を調べたところ、昇温過程では約 77°C で相転移が生じることがわかった。さらに作製した薄膜上に厚さ 50 μm の流体セルを作製し、流れを可視化するためのポリスチレン球を懸濁した水で満たした。光-熱流体実験は図 1 に示す実験装置を用いて行った。まず、流体の加熱を行うために、波長 785 nm のレーザー光を Au NPs/VO₂ 薄膜上に集光した。そして白色光照射下でバブルの生成およびその周辺での対流の様子を観察した。また、昇温によって VO₂ が相転移を起こす範囲を調べた。

2.2 昇温範囲とマランゴニ回転流の発生

Au NPs/VO₂ 薄膜上に 30 mW 程度の強度のレーザー光を集光すると水中にバブルを生成することができる。このバブルの中心に対して 0 μm から 65 μm の距離に、強度 21 mW のレーザー光を照射した。すると、照射位置によってバブル周辺の対流の挙動が大きく変化した。特に、バブルの中心から 40 μm から 50 μm の位置にレーザー光を照射したところ、低速なバブルへ向かう流れから高速な回転流に時間的に遷移する様子が見られた (図 2)。このとき、Au NPs/VO₂ 薄膜の相転移範囲、つまり 77°C 程度以上に加熱されている範囲の時間的な変化に着目した。すると、バブル表面の一端が 77°C 程度以上となる相転移範囲に触れたときに、低速流から回転流への瞬間的な遷移が生じることがわかった。これらの結果は急激なマランゴニ回転流の発生が、単なる温度勾配のみでは議論できない可能性を示唆している。

3. 基板の濡れ性の効果

2 章において、Au NPs/VO₂ 薄膜のサーモクロミック特性を用いた対流発生原理の解明を試みた。Au NPs/VO₂ 薄膜を用いると、薄膜近傍の昇温範囲を可視化することができる。しかし、バブルの形状がわからないと、バブル表面をどのように加熱できているかがわからない。そこで、本研究では光熱変換薄膜の濡れ性を制御することで、マイクロバブルの形状を決定した。そして、バブルの形状がマイクロバブル周りの光熱マランゴニ対流に与える影響を調べた。

3.1 実験手順

動的斜め蒸着法を用いて作製した金ナノ粒子薄膜上に自己集積化単分子膜を成膜した。具体的には、まず 1-Hexadecanethiol-SAM を金ナノ粒子表面に形成し、次に露出しているガラス基板の上に Octadecyltrimethoxysilane(ODS)-SAM を形成した。さらに、作製した SAM に真空紫外光を照射することで一部親水基化し、薄膜の濡れ性を変化させた⁽⁶⁾。作製した薄膜の濡れ性を水滴の接触角によって評価した結果、接触角は 65° から 117° であった。次に、水で満たした流体セルを薄膜上に作製した。薄膜に強度 12 mW のレーザーを集光し、水を局所加熱してバブルを生成した。薄膜上に生成したバブルの形状を薄膜表面に水平な方向から観察した結果、バブルの接触角は薄膜の濡れ性に依存して系統的に変化することが確認できた。

準備した濡れ性の異なる薄膜上で、バブル周辺に発生する対流の様子を観察し、対流発生に薄膜の濡れ性が与える影響を調べた。まず薄膜上に厚さ 50 μm の流体セルを作製した。薄膜上に強度 12 mW のレーザー光を集光することで直径が 40 μm 程度のバブルを生成した。生成したマイクロバブルの近傍にパワーが 6 mW のレーザーを照射した。バブルに対するレーザースポット位置を変化させて、発生するマランゴニ対流を薄膜表面に垂直な方向から観察した。薄膜上の様子は光学顕微鏡を用いて観察し、CMOS カメラを用いて撮影した。

3.2 バブル・基板接触線と加熱領域

金ナノ粒子薄膜の濡れ性にかかわらず、レーザーを集光することでバブルが成長した。さらに、このバブルの一端を加熱することで、バブルの近傍に高速なマランゴニ回転流が発生した。レーザースポット位置をバブルから遠ざけていくと、この回転流は低速なバブルへ向かう流れへと遷移する。この遷移が起こるときのレーザースポットとバブル中心との距離は、薄膜の濡れ性が悪くなるほど長くなった。そこで、バブルと基板との接触線、つまりバブル表面にある気液固境界線に着目した。このバブル接触線と対流の遷移が起こるときのレーザー照射位置との距離を D_{cl} とする。この D_{cl} を濡れ性の異なる薄膜上で生成した様々な直径のバブルにおいて測定した。その結果、バブルの直径および薄膜の濡れ性によらず、 D_{cl} の値はほぼ一定となった。このことはバブル接触線付近の

気液界面の温度が一定の値を超えることで低速なバブルへ向かう流れから高速な回転流への遷移が起こることを示唆している。さらに、回転流発生時のバブルの様子を詳しく観察したところ、対流発生時にバブル内部の薄膜表面に水滴が付着することがわかった。このことは、バブル表面から水が盛んに蒸発するような条件のときに、バブルの周りに高速な回転流が発生することを示唆している。以上の実験結果および2章の結果は、マランゴニ対流の発生に水が蒸発する温度が深くかかわっている可能性が示唆している。

4. アルコール添加による流れの変化

ここまでは、純水中で生成するバブルの周辺に発生するマランゴニ対流について議論してきた。これらのマランゴニ対流の発生は、温度勾配がもたらす表面張力勾配に起因する。水の表面張力は温度が高くなるほど弱くなる。そのため、純水中では気泡表面の高温部から低温部に向かう流れが生じる。一方で、表面張力勾配は表面の物質の濃度勾配によっても生じる。例えば、水面にアルコールを滴下すると、アルコールが瞬時に水面上に広がるということが知られている。これはアルコールの表面張力に対して水の表面張力が強いため、気液界面のうち水分子が多い部分がアルコール分子の多い部分を引っ張るためである。実はこの水とアルコールとの表面張力の差は、アルコールの種類にもよるが、室温の水と100℃の水の表面張力の差に比べて数倍大きい。もしもこの水中アルコール濃度による表面張力差を駆動源としたマランゴニ対流の発生を制御できれば、強力なマイクロ流体駆動源となりうる。そこで本研究では、濃度を様々に変化させた1-ブタノール水溶液中で微小気泡を生成し、その周辺に発生する光熱マランゴニ対流を調べた。本章の研究結果は発表論文[1]の内容である。

4.1 実験手順

動的斜め蒸着法を用いて、金ナノ粒子薄膜（平均膜厚10 nm）をガラス基板上に作製した。その上に厚さ50 μmの流体セルを作製し、直径2 μmのポリスチレン球を分散させた1-ブタノール水溶液（0-6 wt%）で満たした。金ナノ粒子薄膜に強度9 mWのレーザー（波長：785 nm）を集光して直径40

μm程度のバブルを生成し、周辺に発生する対流の様子を光学顕微鏡で観察した。

4.2 局所加熱誘起の濃度勾配マランゴニ対流

金ナノ粒子薄膜の光熱変換を用いて気泡の一端を加熱すると、水中ではバブル表面の高温部から低温部に向かう流れが発生する（図3(a)）。1-ブタノール濃度0.1 wt%では純水中と同様に高温部から低温部に向かう流れが発生した。しかし、0.2 wt%では、バブルを局所加熱しているにもかかわらず、ほとんど流れが発生しなくなった。さらに、0.3 wt%から6 wt%の1-ブタノール水溶液中では、低温部から高温部に向かう流れが発生することが

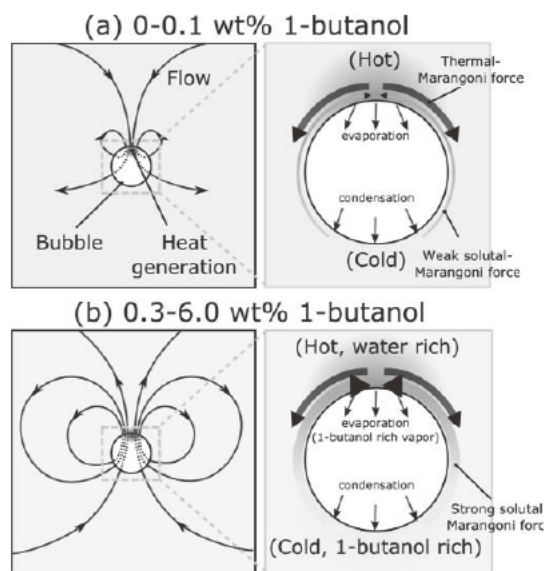


図3 1-ブタノール水溶液中で生成するマランゴニ対流の概念図。温度勾配マランゴニ力と濃度勾配マランゴニ力との釣り合いによって、発生する対流の向きが変化する。

わかった（図3(b)）。このような流れの向きの反転の要因は、高温部での1-ブタノールの選択的な蒸発であると考えられる。水中の1-ブタノールの濃度によらず、バブルは金ナノ粒子薄膜の光熱変換によって局所的に加熱されているはずである。そのため、1-ブタノールの濃度によらず、高温部から低温部へ向かって温度勾配に起因するマランゴニ力が働く。1-ブタノールの濃度が低いときにはこの力が支配的となり、バブルの周辺には高温部から低温部へ向かうマランゴニ対流が発生する。一方で、水と1-ブタノールを加熱すると、揮発性の1-ブタノールが優先的にバブル表面から蒸発

する。そのため、バブル表面の加熱部は、低温部に比べて水分子が多い状態となる。そのため、低温部から高温部へ向かって濃度勾配に起因するマランゴニ力が働くと考えられる。1-ブタノール濃度がある程度高くなると、この濃度勾配に起因するマランゴニ力が強く働くようになり、バブル周辺に低温部から高温部へ向かう対流が発生する。特に、0.5 wt%以上の1-ブタノール水溶液中では純水中と比べて強力な対流の発生が見られた。0.5 wt%以上の1-ブタノール水溶液中と水との表面張力差は温度差によって生じる表面張力差に比べて7倍以上大きいと見積もられる。この結果、0.5 wt%の1-ブタノール水溶液では、純水中と比べて強力な濃度勾配マランゴニ対流が発生したと考えられる。この対流の発生方法は、強いマランゴニ対流を得る新たな方法として期待される。

5. 水中溶存気体がマイクロバブルの成長とマランゴニ対流の発生に与える影響

水を局所的に加熱するとマイクロバブルが生成する。このマイクロバブルは水中で比較的安定であるが、これはバブル内部の気体が主に水中に溶存していた気体で占められているためである。このことは、マイクロバブルの性質が水中に溶存している気体の量や種類に大きく依存していることを示唆している。さらには、マイクロバブル周辺に発達するマランゴニ対流にも大きな影響を与えると考えられる。しかし、これまで、水中溶存気体の量がマランゴニ対流に与える影響について詳しいことはわかっていなかった。そこで、本章では脱気して水中溶存気体量を大幅に減らした水中で発生するマイクロバブルとマランゴニ対流について議論する。本章の研究成果は発表論文[2]の内容である。

5.1 実験手順

まず、水中溶存溶存気体を取り除いた脱気水を得るため、直径2 μm のポリスチレン球を懸濁した蒸留水 (18.2 M Ω cm from Millipore-Direct Q UV3, Merck) を真空容器に入れ、20分間真空超音波脱気を施した。次に、光熱変換のために用いる金ナノ粒子薄膜(平均膜厚 10 nm)を作製した。作製した金ナノ粒子薄膜の上に10 mm 立方のセルを作製し、脱気水で満たした。流体セルを図4に示

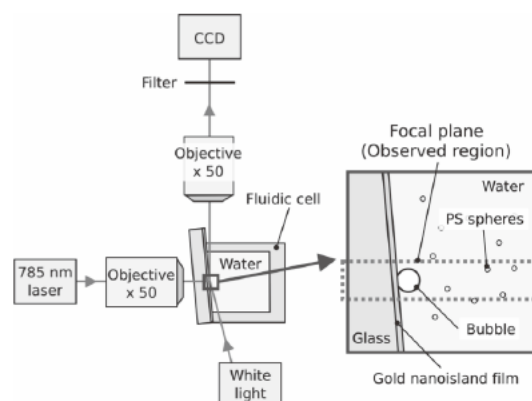


図4 実験装置図²⁾. (used in accordance with the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)).

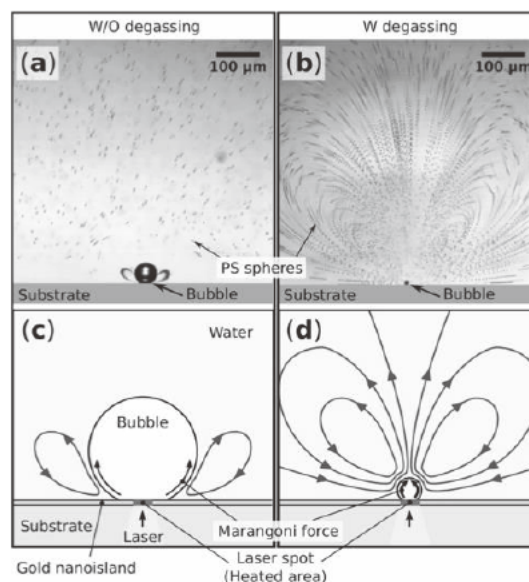


図5 未脱気水および脱気水中で観察される光熱マランゴニ対流の(a)(b)顕微鏡像と(c)(d)流れの様子の模式図²⁾ (used in accordance with the CC BY license.)

す実験装置に取り付け、金ナノ粒子薄膜上に強度21 mW、波長785 nmのレーザー光を集光した。生成するマイクロバブルとその周辺に発生する対流を、薄膜表面にほぼ平行な方向から白色光照射下で観察した。

5.2 水蒸気バブルと対流の発生

図5に未脱気水中と脱気水中で発生するバブルとその周りの対流の顕微鏡像および発生した流れの模式図を示す。顕微鏡像に写る黒い粒は流れを可視化するために加えられた直径2 μm のポリスチレン球である。流れの様子をわかりやすくする

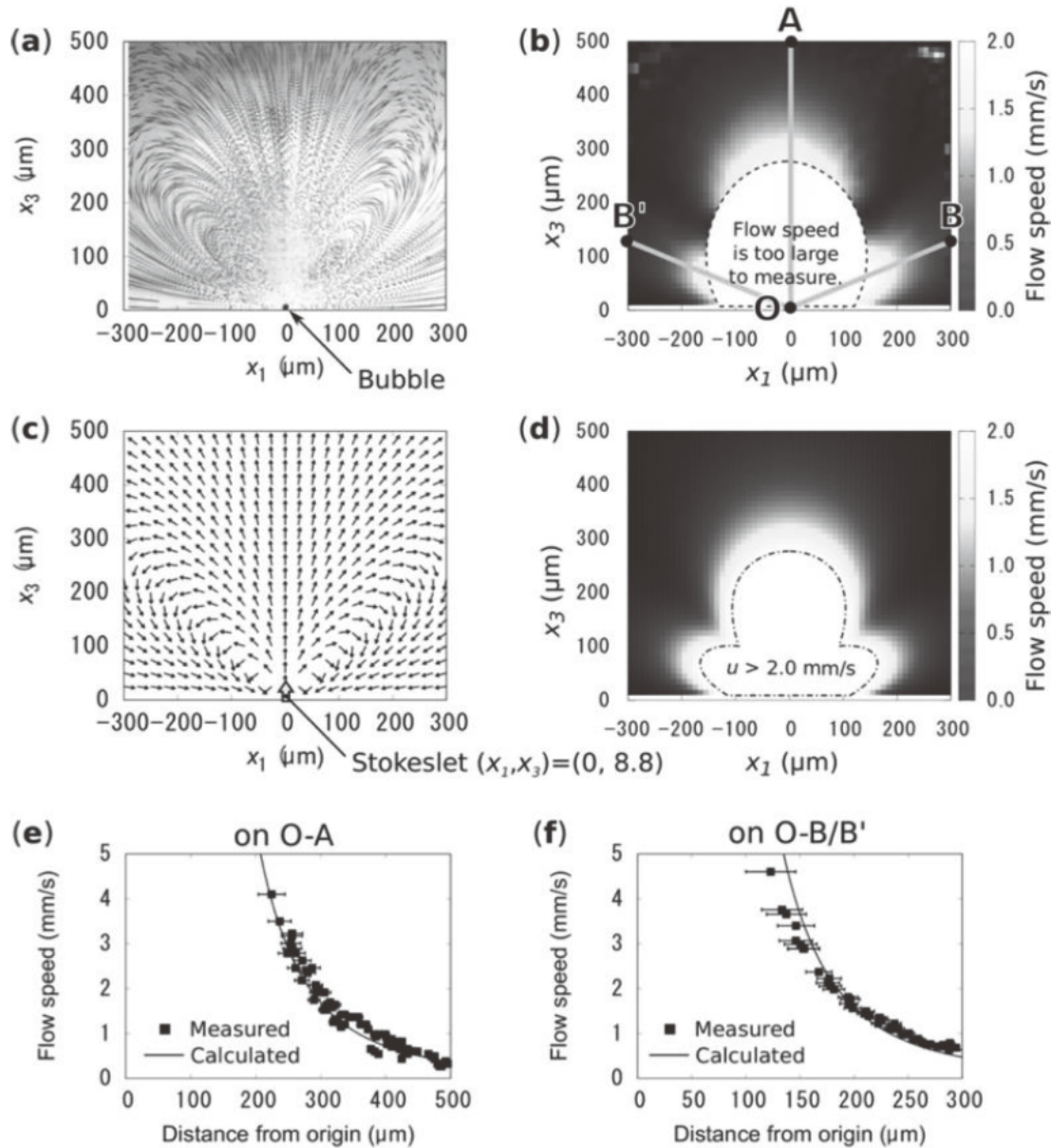


図6 水蒸気バブルの周辺に発生する対流の流れの方向および流速分布の実験結果(a,b)と壁面近傍の点力が作り出す計算結果(c,d)。(e,f)は直線 O-A および O-B 上での流速の測定結果と計算結果の比較を表す^[2]。(used in accordance with the CC BY

license.)

ために 0.2 秒間に撮影された 20 枚の顕微鏡像を重ねて表示している。未脱気水中では、直径 40–50 μm 程度の大きさの空気バブルが生成し、バブルの周りには緩やかな回転流が発生する。これは、光熱変換によってバブル表面の薄膜に接している部分の温度が局所的に高くなり、高温側から低温側へ向かってマランゴニ力が働いたためだと考えられる。一方で、脱気水中では直径が 10 μm 程度の水蒸気でできたバブルが生成する。バブル内部の気体の組成の違いは、レーザー照射停止後のバブ

ルの寿命から推察できる。空気を多く含むバブルは室温において長い寿命をもつ。空気バブルでは、バブル内の酸素や窒素の分子が水へ拡散によって溶け戻っていくことによって、その大きさが小さくなっていく。一方で主に水蒸気で構成されているバブルは、室温ではバブル内の水蒸気がすぐに液体の水に戻る。そのため室温における水蒸気バブルの寿命は非常に短い。驚くべきことに、脱気水中で生成した水蒸気バブルは空気バブルに比べて非常に強い対流を伴う。水を脱気していない場

合は空気バブルが生成し、バブルから数十 μm 離れた範囲にのみ対流が発生している。それに対して、脱気水中では水蒸気バブルが生成し、そのバブルから数百 μm 離れたところでも mm/s オーダーの速さの流れが発生している。観察された流れはマイクロ流路の中で発生する流れとしては非常に速く、マイクロ流体攪拌への応用が期待される。

水蒸気バブル周辺で観察された急激な対流の発生原理を理解するために、この対流を発生するのに必要なマランゴニ力を簡単なモデルを用いて見積もった。バブルの表面に働いている力を積分すると、基板に対して垂直な向きの点力（ストークスレット）として表すことができる。流れが発生している領域に対して水蒸気バブルは非常に小さいので、マランゴニ力をこの点力で置き換えた。壁面近傍に存在する点力の周りに発生する流れについては、J. R. Blake らが解析解を与えている⁹⁾。図6に点力の周りに発生する流れの方向と流速分布の測定結果と計算結果を示す。計算結果は実験的に観察された流れと非常によく一致する。さらに計算結果と実験結果の流速分布を比較することで、水蒸気バブルが水に与える力は $0.7 \mu\text{N}$ 程度であると見積もることができる。このとき計算結果から、バブルから $50 \mu\text{m}$ 程度以内の範囲では流速が 1 m/s を超えると予想される。このような非常に強い対流の発生を実現しているのは、水を脱気したことによるバブル成長の抑制と、金ナノ粒子薄膜を使った局所加熱がバブル表面につくる数百度もの温度差であると考えられる。

6. 結論

本研究では、金ナノ粒子薄膜の局所的な光熱変換を用いたマイクロバブルの生成とその周辺でのマランゴニ対流の発生について、バブル周辺の加熱領域の評価、バブルの形状の影響、アルコール添加が対流に与える影響^[1]、そして水中の溶存気体の影響^[2]の観点から調べた。バブル周辺の加熱領域の評価とバブルの形状の制御によって、バブル表面の一端が水の蒸発温度以上となるときに、急激なマランゴニ回転流が発生することが示唆された。また、水へのアルコール添加によって温度勾配に起因するマランゴニ対流だけでなく、濃度勾配に起因するマランゴニ対流の発生も可能であることが明らかになった。さらに、水を脱気する

ことで、水蒸気バブルを生成し、その周りに 1 m/s をこえる非常に急激な対流を発生できることが示された。この急激な流れを使えば、マイクロメートルスケールの流路が張り巡らされたチップ上の任意位置で流体を高速攪拌することが可能になるだろう。本研究は、マランゴニ対流のマイクロ流体・粒子操作への応用を実現する上で重要な知見を与える。さらに、金ナノ粒子薄膜は表面増強ラマン散乱などを利用したセンシング技術の基板としても有用である。本手法は、流体駆動とセンシングの両方を一度に実現する技術として期待できる。

発表論文

- [1] K. Namura, K. Nakajima, and M. Suzuki, Investigation of transition from thermal- to solutal-Marangoni flow in dilute alcohol/water mixtures using nano-plasmonic heaters, *Nanotechnology*, Vol. 29, No. 6 (2018), p. 065201.
- [2] K. Namura, K. Nakajima, and M. Suzuki, Quasi-stokeslet induced by thermoplasmonic Marangoni effect around a water vapor microbubble, *Sci. Rep.*, Vol. 7 (2017), p. 45776.

参考文献

- (1) A. V. Hershey, Ridges in a Liquid Surface Due to the Temperature Dependence of Surface Tension, *Phys. Rev.*, Vol. 56 (1939), p. 204.
- (2) B. N. Young, J. S. Goldstein, and M. J. Blocks, The motion of bubbles in a vertical temperature gradient, *J. Fluid Mech.*, Vol. 6 (1959), pp. 350-356.
- (3) A. T. Ohta, A. Jamshidi, J. K. Valley, H.-Y. Hsu and M. C. Wu, Optically actuated thermocapillary movement of gas bubbles on an absorbing substrate, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, No. 7 (2007), p. 074103.
- (4) D. W. Berry, N. R. Heckenberg, and H. Rubinsztein-Dunlop, Effects associated with bubble formation in optical trapping, *J. Modern Opt.*, Vol. 47, No. 9 (2000), pp. 1575-1585.
- (5) S. Fujii, K. Kanaizuka, S. Toyabe, K. Kobayashi, E. Muneyuki and M.-a. Haga, Fabrication and placement of a ring structure of nanoparticles by a laser-induced micronanobubble on a gold surface, *Langmuir*, Vol. 27, No. 14 (2011), pp. 8605-8610.
- (6) K. Namura, K. Nakajima, K. Kimura, and M. Suzuki,

Photothermally controlled Marangoni flow around a micro bubble, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.106 (2015), p.043101.

(7) 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.*, Vol.108 (2016), p.071603.

(8) H. Sugimura, N. Saito, Y. Ishida, I. Ikeda, K. Hayashi, and O. Takai, Photochemical reaction of organosilane self-assembled monolayer as studied by scanning probe microscopy, *J. Vac. Sci. Tech.*, Vol.22, No.4 (2004) pp.1428-1432.

(9) J. R. Blake and A. T. Chwang, Fundamental singularities of viscous flow Part I: The image systems in the vicinity of a stationary no-slip boundary, *J. Eng. Math.*, Vol.8, No.1 (1974), pp.23-29.