

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2012～2016

課題番号：24226006

研究課題名(和文) ナノ・マイクロ熱物性センシング工学の確立と応用

研究課題名(英文) Establishment of Nano-Micro Thermophysical Properties Sensing Engineering and Its Applications

研究代表者

長坂 雄次 (NAGASAKA, Yuji)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：40129573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 167,900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ・マイクロレベルのエネルギー・運動量・物質輸送物性(熱伝導率, 温度伝導率, 粘性係数, 表面張力, 拡散係数, ソーレー係数)を包括的にセンシング可能なナノ・マイクロ熱物性センシング技術群を開発し, 従来にない時空間分解能と精度で高度化することによって, 次世代シーケンサーやMEMSセンサー等への工学的応用を開拓し, ナノ・マイクロ熱物性センシング工学と呼べ新たな学術創出に足る知見を得るに至った。

研究成果の概要(英文)：The nano-micro thermophysical properties sensing techniques were successfully developed and advanced to accurately determine energy, momentum and mass transport properties with high spatio-temporal resolutions which have never been accomplished by any other conventional techniques. Furthermore, we have successfully established a new interdisciplinary field called “nano-micro thermophysical properties sensing engineering” by applying our original sensing techniques to wide variety of novel engineering applications such as the next-generation sequencer and MEMS sensor.

研究分野：熱物性工学

キーワード：熱物性 熱工学 マイクロ・ナノデバイス 計測工学

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ・マイクロレベルの熱物性値の計測技術は、次世代熱工学の基盤としてのみならず、あらゆる分野を横断する最先端研究開発の基盤技術として極めて重要である。例えば、高密度光相変化記録メディア内部の多層薄膜のピコ秒オーダーの熱伝導や相変化問題、カーボンナノチューブやグラフェン等のナノ材料の熱物性サイズ効果問題、あるいは燃料電池用ポリマー薄膜内部の物質拡散問題等、枚挙にいとまがない。また学術的には、これら最先端の技術的課題を包括的に取り扱うためのナノ・マイクロ輸送現象に関する横断的な学問体系を構築する必要がある、熱物性センシング技術はその基本現象を定量的に解明する重要なツールとして不可欠である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、近接場光や熱的ゆらぎに起因した表面波そして温度波の干渉などを利用した光学的計測技術と光 MEMS 技術を革新的に融合し、ナノ・マイクロレベルのエネルギー・運動量・物質輸送物性(熱伝導率、温度伝導率、粘性係数、拡散係数、ソーレー係数など)を包括的にセンシング可能なナノ・マイクロ熱物性センシング技術群を高度化(精度・時空間分解能の飛躍的向上および計測パラメータの拡張)することによって、新たな工学的応用を開拓し、『ナノ・マイクロ熱物性センシング工学』を確立することである。

### 3. 研究の方法

9 種類の熱物性センシング技術(近接場光学熱物性顕微鏡、フォトサーマル赤外検知法、レーザー誘起表面波法、リブロン表面光散乱法、ソーレー強制レイリー散乱法、周期加熱サーモリフレクタンス法、光 MEMS 粘性センサー、光 MEMS 拡散センサー、近接場相関分光法)を以下の2つの方向で高度化させ、新たな工学的応用を実施する。

高度化 1「精度・時空間分解能の飛躍的向上」

(1) 近接場光、レーザー誘起表面波や温度波の干渉など熱物性測定の原理としては従来利用されていなかった物理現象を応用して時空間分解能を向上させる。

(2) より厳密な Working Equations の導出と GUM による不確かさ評価および計測システムの性能向上。

高度化 2「計測パラメータの拡張と新規熱物性センシングへの応用」

(1) 従来考慮されていなかった新たな計測パラメータ拡張を行う。

(2) 開発した熱物性センシング技術を拡張発展させて新規熱物性に適用する。

(3) 熱物性センシングの原理を利用した MEMS センサーを開発する。

### 4. 研究成果

#### (1) 近接場(蛍光)光学熱物性顕微鏡

超高感度・高時空間分解能を有する近接場光学熱物性顕微鏡を新たに開発し、従来の光技術では到達不可能なナノスケール空間分解能で温度センシングを実現した。新規に提案した3段テーパ融着型近接場ファイバー(図1)と時間相関単一光子計数法を融合することで、ノイズを劇的に低減させることができ、当初の目標を上回る 70 nm の空間分解能を達成した。

#### (2) 周期加熱サーモリフレクタンス法

1.5 K~300 K の温度範囲、最大 7T の強磁場環境下で高温超伝導薄膜の熱伝導率を高精度にセンシング可能な周期加熱サーモリフレクタンス法を新規に開発し、以下に挙げる顕著な成果を得た。これまでに信頼性のあるデータが存在しなかった YBCO 薄膜の熱伝導率-膜厚依存性および温度依存性を明らかにし(図2)、フォノン散乱に起因した熱伝導率低下を初めて観察するに至った。更に面方向の熱伝導率センシングを実現するための理論体系を確立し、高温超伝導薄膜の熱伝導率異方性センシングが可能となった。

#### (3) フォトサーマル赤外検知法

垂直配向カーボンナノチューブに対するパリレンの浸透率を飛躍的に向上させる新しい成膜方法を提案し、ポイドの少ない緻密で均一なナノコンポジットの開発に成功した。フォトサーマル赤外検知法を用いてナノコンポジットの熱伝導率センシングを行い、浸透率の改善に伴い熱伝導率が大幅に向上

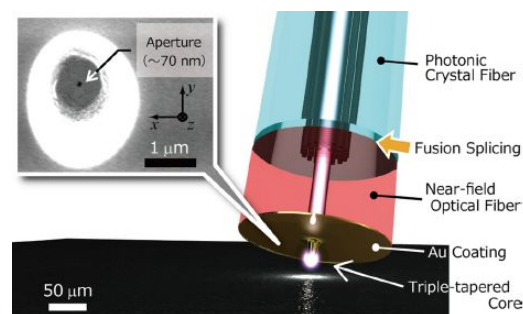


図1 3段テーパ融着型近接場プローブ

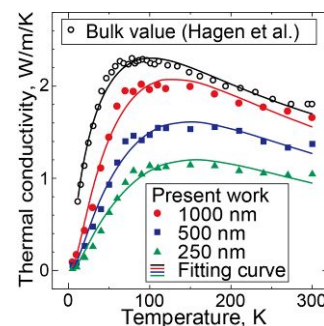


図2 超伝導薄膜の熱伝導率-温度依存性

することが明らかとなった。

#### (4) レーザー誘起表面波法

試料の体積パルス加熱を実現する新しいレーザーシステムを導入し、測定精度ならびに時間分解能の飛躍的向上を達成した。さらに厳密な Working Eqs. の導出と解析手法を提案し、革新的な粘性率・表面張力高速センシング手法として確立した。提案手法により、測定不確かさの主たる要因となる表面張力温度依存性の影響を飛躍的に低減できることが明らかとなった。血液凝固過程センシングに応用し、従来法よりも遥かに高速な時間分解能で血液粘性率のリアルタイムモニタリングを実現した(図3)。

#### (5) リプロン表面光散乱法

観測するリプロンの波長を掃引可能な液体表面揺らぎスペクトロスコピー技術を構築し、酸素ナノバブルや窒素ナノバブルなどナノバブル含有水の挙動を明らかにすることに成功した。ナノバブル含有水の表面粘弾性質の時間分解センシングに成功し、本手法がナノバブル検知手法として応用可能であることを示した。

#### (6) 光 MEMS 粘性センサー

レーザー誘起表面波法の原理を応用したハンディタイプの光 MEMS 粘性センサーを開発した(図4)。手振れを自動で制御する光学コンポーネントを搭載し、非常に高い安定性で試料の粘性率を非接触に測定することが可能となった。ハンディタイプかつ光学式の粘性センサーは国内外を見ても類を見ない独創的なセンサーであり、革新的その場センシング技術が新たな産業と学術分野を拓く。

#### (7) ソーレー強制レイリー散乱法

濃度勾配形成過程の信号を高感度に検出する新しいセンシングシステムを構築し、従来考慮されていなかった新たな計測パラメータを測定することが可能となった。3種類の炭化水素からなる2成分溶液の拡散係数及びソーレー係数の同時測定を実現した。さらに3成分溶液の交差拡散係数を独立に測定する新しい理論体系を構築した。有機薄膜太陽電池(OPV)の光学活性層に用いられる有機半導体 PCBM を o-Dichlorobenzene に溶解した塗布液の系について測定を行い、ソーレー係数の幅広い範囲での濃度依存性、温度依存性を明らかにし(図5)、OPV 光学活性層の成膜条件最適化に有益なデータを示した。

#### (8) 光 MEMS 拡散センサー

タンパク質などの生体試料の構造変化や代謝能をセンシング可能な光 MEMS 拡散センサーを新規に開発した。提案手法により濃度の薄い生体試料の高感度分析が可能となる。時間応答性に優れたマイクロフレネルミラーを世界で初めて開発し(図6)、信号光を高感度に検出することに成功した。ファブリケ

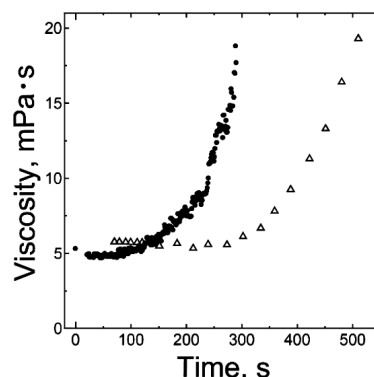


図3 血液粘性率リアルタイムモニタリング

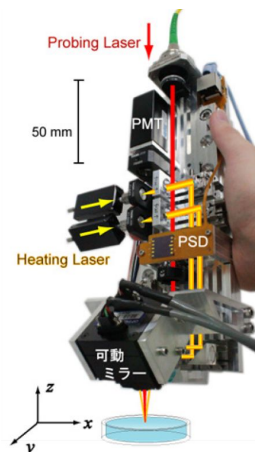


図4 光 MEMS 粘性センサー試作機

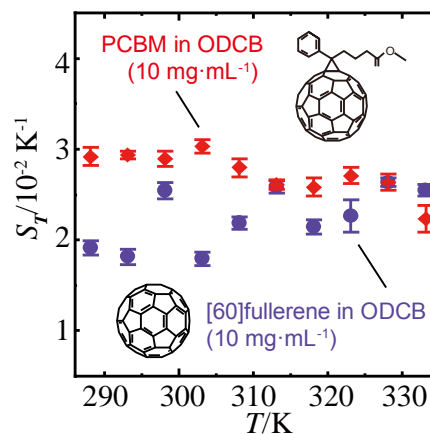


図5 有機半導体ソーレー係数センシング例

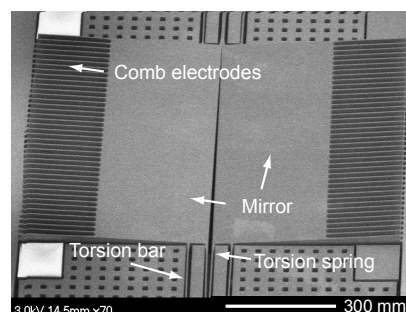


図6 マイクロフレネルミラー作製例

ーションプロセスを改良し、チップ作製の歩留まり向上に成功した。さらに、バイメタル構造の超低電圧駆動マイクロフレネルミラーの開発に成功した。

#### (9) 近接場相関分光法

数 nm 径の貫通孔（ナノポア）を有するメンブレンを用い、シーケンサへの応用を目指した DNA 通過過程の光学的検出・ダイナミクス計測技術の開発を行った（図7）。シリコンメンブレンと紫外光励起をベースとした 10  $\mu$ s 分解能による通過過程観察に成功し、光学的測定の前位性を示した。収束イオンビームによってナノポアを形成した窒化シリコンメンブレンに金ナノ粒子を充填するプラズマモニック・ナノポアの前製技術を確立した。さらに、酸化アルミニウム被膜によってメンブレンの帯電を制御し、DNA の通過速度を低減（S/N の向上）できることを実証した。DNA ナノポア計測の高空間分解能化を目的として、透過電子顕微鏡を使用した電子ビーム照射による数 nm のナノポア形成技術を確立し、DNA 通過観察を実施した。同時に、時間分解能向上のために標識蛍光体の最適化を行った。DNA やナノ粒子の通過過程の制御のため、メンブレン界面の帯電状態や相変化メンブレンの相状態に依存したダイナミクスを観測し、静電的・熱流体的相互作用を明らかにした。金ナノ粒子やナノポリスチレンビーズを用いて相変化薄膜の光局所加熱を行い、発生する対流計測により、局所温度評価を実施した。金やシリコンと比較し、相変化薄膜が高効率な加熱源となることを見出した（図8）。また、物性が大きく異なる2種類の相変化薄膜を積層化し、相変化閾値計測を通して、界面熱抵抗の評価に成功した。

#### (10) パリレン蒸着型非定常細線法

本研究を遂行する中で、MEMS 技術の一つであるパリレン蒸着に着目し、導電性サンプルへの適用が可能な高精度熱伝導率センシング手法（図9）の着想に至った。提案手法を用いてセミクラスレートハイドレートの熱伝導率を広範囲な温度領域で結晶成長状態を観察しながらセンシングすることに初めて成功し（図10）、その特異なエネルギー輸送特性を世界で初めて明らかにした。

以上示したように、本研究により、10種類の独創的なナノ・マイクロレベル熱物性センシング技術を開発し、高度化することに成功した。提案手法を多種多様なデバイス・材料に適用し、従来手法ではセンシングできなかった物理現象の解明に成功した。また、MEMS 技術を応用した新しい熱物性センサーの開発に成功し、新しい材料・デバイス創成の可能性を世界に先駆け示すとともに、ナノ・マイクロ熱物性センシング工学と呼べる新しい学術を提唱できた。

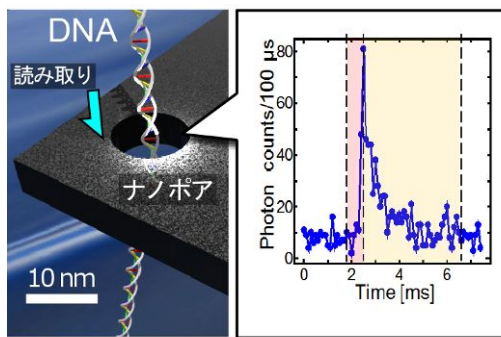


図7 紫外光励起によるDNA通過過程のダイナミクス計測

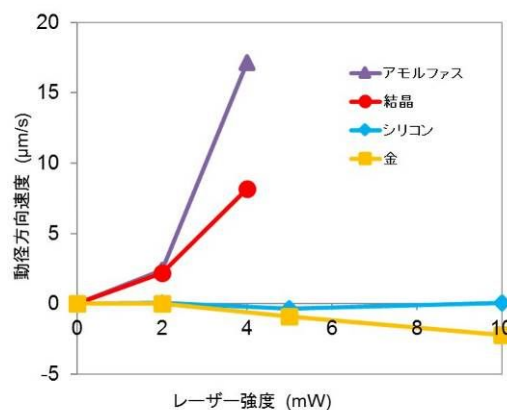


図8 相変化薄膜のレーザー加熱による対流効果を用いた微粒子の長距離高速輸送

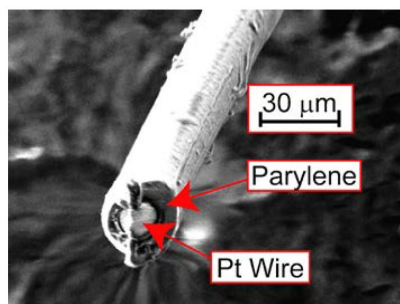


図9 パリレン蒸着型非定常細線

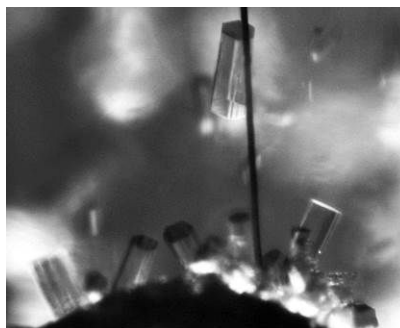


図10 セミクラスレートハイドレート結晶成長の観察

## 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 47 件)

- (1) Seto, D., Nikka, R., Nishio, S., Taguchi, Y., Saiki, T., and Nagasaka, Y., "Nanoscale Optical Thermometry using a time-correlated single-photon counting in an illumination-collection mode", *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 110(3), (2017), 033109-1-4. DOI: 10.1063/1.4974451
- (2) Kiuchi, Y., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y., "Fringe-tunable electrothermal Fresnel mirror for use in compact and high-speed diffusion sensor", *Optics Express*, 査読有, Vol. 25, Issue 2, (2017), pp. 758-767. DOI: 10.1364/OE.25.000758
- (3) Fujiura, K., Nakamoto, Y., Taguchi, Y., Ohmura, R. and Nagasaka, Y., "Thermal conductivity measurements of semicrystalline hydrates and aqueous solutions of tetrabutylammonium bromide (TBAB) and tetrabutylammonium chloride (TBAC) by the transient hot-wire using parylene-coated probe", *Fluid Phase Equilibria*, 査読有, 413, (2016), 129-136. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.09.024
- (4) Yamazaki, H., Ito, S., Esashika, K., Taguchi, Y., and Saiki, T., "Optical observation of DNA translocation through Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sputtered silicon nanopores in porous membrane", *Applied Physics A*, 査読有, 122 (4), (2016), 216/1-6. DOI: 10.1007/s00339-016-9764-9
- (5) 鎌田慎, 山田幹, 田口良広, 長坂雄次, "スパッタ成膜 a-Si:H を用いたレーザー誘起誘電泳動による光 MEMS 拡散センサーの開発", *熱物性*, 査読有, 30(2), (2016), 74-79. DOI: 10.2963/jjtp.30.74
- (6) Ito, S., Yamazaki, H., Tsukahara, M., Esashika, K., and Saiki, T., "Salt dependence of DNA translocation dynamics through silicon nanopores detected by ultraviolet excitation", *Applied Physics A*, 査読有, 122 (4), (2016), 342/1-5. DOI: 10.1007/s00339-016-9762-y
- (7) Esashika, K., and Saiki, T., "Optimized modification of gold nanoparticles with a self-assembled monolayer for suppression of nonspecific binding in DNA assays", *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, 55 (10), (2016), 107001/1-5. DOI: 10.7567/JJAP.55.107001
- (8) Matoba, Y., Taguchi, Y. and Nagasaka, Y., "Micro optical diffusion sensor using a comb-driven micro Fresnel mirror", *Optics Express*, 査読有, 23(1), (2015), 477 - 483. DOI: 10.1364/OE.23.000477
- (9) 滝口広樹, 長坂雄次, "近赤外レーザー誘起表面波を用いた粘性率・表面張力測定法の開発 -表面加熱と体積加熱における試料の表面張力温度依存性がもたらす系統的不確かさの理論解析とデカノール水溶液を用いた表面張力温度依存性の影響の実験検証-", *熱物性*, 査読有, 29(2), (2015), 82 - 89. DOI: doi.org/10.2963/jjtp.29.82
- (10) Matsuura, H., Iwaasa, S. and Nagasaka, Y., "Mass Diffusion Coefficient and Soret Coefficient of o-Dichlorobenzene Solutions of PCBM and [60] Fullerene by the Soret Forced Rayleigh Scattering Method", *J. Chem. Eng. Data*, 査読有, 60 (12), (2015), 3621-3630. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00609
- (11) Hada, M., Oba, W., Kuwahara, M., Katayama, I., T. Saiki, Takeda, J., and Nakamura, K.G., "Ultrafast time-resolved electron diffraction revealing the nonthermal dynamics of near-UV photoexcitation-induced amorphization in Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>", *Scientific Report*, 査読有, 5, (2015), pp.13530/1-10. DOI: 10.1038/srep13530
- (12) Kanazawa, S., Kuwamura, K., Kihara, Y., Hirukawa, Y., and Saiki, T., "Computations with near-field coupled plasmon particles interacting with phase-change materials", *Applied Physics A*, 査読有, vol. 121, (2015), no. 4, pp. 1323-1327. DOI: 10.1007/s00339-015-9338-2
- (13) Sato, Y., Kanazawa, S., Yamamura, A., Kuwahara, M., Regreny, P., Gendry, M., and Saiki, T., "Tuning of emission energy of single quantum dots using phase-change mask for resonant control of their interactions", *Applied Physics A*, 査読有, vol. 121, (2015), no. 4, pp. 1329-1333. DOI: 10.1007/s00339-015-9339-1
- (14) Takagi, R., Tachikawa, S., Ohmura, T. and Nagasaka, Y., "Measurement and Estimation of High-Vacuum Effective Thermal Conductivity of Polyimide Foam in the Temperature Range from 160 K to 370 K for Outer Space Applications", *Int. J. Thermophys.*, 査読有, 35(2), (2014), 277 - 286. DOI: 10.1007/s10765-014-1605-5
- (15) 大屋温輝, 滝口広樹, 長坂雄次, "パルスレーザー粘度計の開発(近赤外レーザー誘起表面波法を用いた粘性率の自動高速測定装置開発)", *日本機械学会論文集*, 査読有, 80 巻, (2014), 820 号. DOI: 10.1299/transjsme.2014tep0369
- (16) Hira, T., Uchiyama, T., Kuwamura, K., Kihara, Y., Yawatari, T., and Saiki, T., "Switching the Localized Surface Plasmon Resonance of Single Gold Nanorods with a Phase-Change Material and the Implementation of a Cellular Automata

- Algorithm Using a Plasmon Particle Array”, *Advances in Optical Technologies*, 査読有, (2014), 150791/1-5. DOI: 10.1155/2015/150791
- (17) Sakai, M., Inose, Y., Ohtsuki, T., Ema, K., Kishino, K., and Saiki, T., “Near-field optical imaging of light localization in GaN nanocolumn system”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, (2014), 53, 030301/1-4. DOI: 10.7567/JJAP.53.030301
- (18) Katsumata, Y., Morita, T., Morimoto, Y., Shintani, T., and Saiki, T., “Self-organization of a periodic structure between amorphous and crystalline phases in a GeTe thin film induced by femtosecond laser pulse amorphization”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, (2014), 105, 031907/1-3. DOI: 10.1063/1.4890862
- (19) Nishimura, Y., Hasegawa, A. and Nagasaka, Y., “High-precision instrument for measuring the surface tension, viscosity and surface viscoelasticity of liquids using ripplon surface laser-light scattering with tunable wavelength selection”, *Rev. Sci. Instrum.*, 査読有, (2014), 85, 044904. DOI: 10.1063/1.4871992
- (20) Nitta, J., Taguchi, Y., Saiki, T. and Nagasaka, Y., “Numerical analysis of the temperature dependence of near-field polarization for nanoscale thermometry using a triple-tapered near-field optical fiber probe”, *J. Opt.*, 査読有, (2014), 16, 035001 (7pp), 1-7. DOI: 10.1088/2040-8978/16/3/035001

[学会発表] (計 254 件)

- (1) Taguchi, Y., “Recent Developments in Micromachined Optical Sensing Technology for Thermophysical Properties Engineering” *Asian Conference on Thermal Sciences 2017*, Jeju, Korea, 3/26-30/2017.招待講演
- (2) 齋木敏治, “ナノ光学と流体工による自然知能の物理実装”, *ナノ学会ナノ構造・物性 - 機能応用部会合同シンポジウム*, グランドパレス川端, 大仙市, 秋田県, 12/26-27/2016. 招待講演
- (3) Saiki, T., “Phase-change material-based nano-spectroscopy and manipulation”, 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Honolulu, U.S.A., 12/14-16/2016. 招待講演
- (4) Saiki, T., Mizuguchi, T., Matsuzaki, H., Yamazaki, H., Yamamoto, E., and Kuwahara, M., “Nanooptics- and Nanofluidics-based Implementation of Spin-Glass Algorithm Using Phase Change Material”, *The 28th Symposium on Phase Change Oriented Science*, KKR ホテル熱海, 熱海市, 静岡県, 11/24-25/2016. 招待講演
- (5) 齋木敏治, “相変化マスクを用いた近赤外

- 顕微イメージング分光法”, *日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167委員会第84回研究会*, 東京工業大学蔵前会館, 東京都, 目黒区, 11/15/2016.招待講演
- (6) Saiki, T., Yamazaki, H., Mizuguchi, T., and Esashika, K., “DNA Sensing Based on Gold Nanoparticles and Silicon Nanopores”, *第77回応用物理学会秋季学体講演会* 朱鷺メッセ, 新潟県, 新潟市, 9/13-16/2016.招待講演
- (7) Saiki, T., “Active plasmonics with phase change material for intelligent computing applications”, *SPIE Optics + Photonics 2016*, San Diego, USA, 8/28-9/1/2016. 招待講演
- (8) 齋木敏治, 山崎洋人, 水口高翔, 江刺家恵子, “金ナノ粒子とシリコンナノポアを利用した DNA センシング”, *電子情報通信学会シリコンフォトリクス時限研究専門委員会第24回研究会*, 東京工業大学蔵前会館, 東京都, 目黒区, 7/14/2016.招待講演
- (9) Saiki, T., “Possibility of non-von-Neumann computing using phase change materials”, *21th OptoElectronics and Communications Conference / International Conference on Photonics in Switching 2016*, 朱鷺メッセ, 新潟県, 新潟市, 7/3-7/2016.招待講演
- (10) Nagasaka, Y., “Nano and Microscale Thermophysical Properties Sensing by Light Scattering Techniques”, *International Colloquium on the Occasion of the Retirement of Prof. Leipertz*, Erlangen, Germany, 9/19/2014. 招待講演

[図書] (計 2 件)

- (1) 長坂雄次, 齋木敏治, 田口良広 他, *ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック*, 養賢堂, 2014, pp.1-18, 77-88, 165-169 184-188, 212-222, 232-236, 270-280, 330-332, 383-385.

[産業財産権] (計 0 件)

該当なし

[その他]

ホームページ等  
<http://www.naga.sd.keio.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者  
 長坂 雄次 (NAGASAKA, Yuji)  
 慶應義塾大学・理工学部・教授  
 研究者番号: 40129573

(2)研究分担者  
 齋木 敏治 (SAIKI, Toshiharu)  
 慶應義塾大学・理工学部・教授  
 研究者番号: 70261196

田口 良広 (TAGUCHI, Yoshihiro)  
 慶應義塾大学・理工学部・准教授  
 研究者番号: 30433741