

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年3月31日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2007～2011

課題番号：19106004

研究課題名（和文） ナノ・マイクロレベルの革新的熱物性センシングとその応用

研究課題名（英文） Development of Innovative Nano-Micro Level Thermophysical Properties Sensing Techniques and Their Applications

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

研究成果の概要（和文）：

ナノ・マイクロレベルの熱・物質・運動量輸送性質を非接触かつ高速にセンシングすることが可能となれば、ナノテクノロジー研究の材料開発における戦略的基盤情報を提供するばかりでなく、全く新しい概念に基づいたデバイス創成の道が拓ける。本研究では、超高時空間分解能を有する熱物性センシング技術を原理の段階から開発し、多様な応用実証により包括的なマルチプロパティセンシングに関する研究基盤体系を確立するに至った。

研究成果の概要（英文）：

Nano-micro thermophysical properties sensing is very important to develop novel nano-micro devices as well as to expand the intellectual bases for nano materials. In this project, novel thermophysical properties sensing techniques with ultra-high spatial/temporal resolution by using near-field optics, laser sensing technique, and MEMS technique have been developed. We have successfully opened a new frontier of nano-micro thermophysical properties sensing engineering by applying our proposed multi-properties sensing techniques.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	29,600,000	8,880,000	38,480,000
2008年度	22,100,000	6,630,000	28,730,000
2009年度	17,200,000	5,160,000	22,360,000
2010年度	13,900,000	4,170,000	18,070,000
2011年度	11,500,000	3,450,000	14,950,000
総計	94,300,000	28,290,000	122,590,000

研究分野：熱物性工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：熱物性センシング、高時空間分解能、レーザー計測技術、マイクロ・ナノスケール熱工学、熱・物質・運動量輸送性質

## 1. 研究開始当初の背景

ナノ・マイクロレベルの熱物性値（特に輸送性質）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。しかしながら、従来の古典的な熱物性計測技術では、定常的な温度勾配や濃度

勾配をmm～cmオーダーで生成する必要があり、測定対象がナノ・マイクロレベルで極短時間に変動し、さらに空間分布しているような場合には原理的に適用が不可能であった。ナノ・マイクロレベルの熱物性計測技術は、国内外でも研究がスタートした段階であるが、いずれも計測のためにサンプル加工が必要で、in

situで測定することは出来ない。さらに拡散現象や粘性率、表面張力に関しては、ナノ・マイクロレベルでの計測技術開発は、国内外でも皆無と言える。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノ・マイクロレベルの熱・物質・運動量輸送物性(熱伝導率, 温度伝導率, 相互拡散係数, ソーレー係数, 粘性係数, 表面張力, 表面粘弾性質)を非侵襲かつin situ, 高空間分解能, 長時間分解能, 極微量サンプル, 異方性・2次元分布, がセンシング可能な全く新しい計測手法体系を基本原理から独自に開発し, 熱物性センシングの新たな応用を先駆けて提案することである。

## 3. 研究の方法

本研究では, 5つの革新的熱物性センシング技術, すなわち(1)近接場(蛍光)光学熱物性顕微鏡, (2)フォトサーマル赤外検知法, (3)ソーレー強制レイリー散乱法, (4)レーザー誘起表面波法, ならびに(5)リブロン表面光散乱法を新規に提案し, これまで適用することが原理的に不可能であった系に適用し応用実証を行う。

## 4. 研究成果

### (1)近接場光学熱物性顕微鏡の開発

固体表面あるいは液中の近接場光学応答を非常に高い感度かつ高い空間分解能で検出し, 試料の熱物性情報を抽出可能なナノレベル(世界最高レベル)のセンシング技術を構築し, 以下に示す具体的な知見を得た。

- ①量子ドットの局所的な蛍光寿命-温度依存性を世界に先駆けて明らかにし, ローカルな形状情報と位相情報の相関性について新たな知見を得た(図1)。
- ②近接場偏光を用いた新しいナノスケール温度計測技術を提案し, 真空条件下で高い感度で温度を計測可能であることを示した。
- ③融着型近接場ファイバースコープを世界に先駆けて提案し, 非常に高い感度で近接場信号光を検知できることを解析的かつ実験的に明らかにした。
- ④ナノスケール固液界面における拡散現象を観測する手段として, 近接場光学プローブを用いた蛍光相関分光法を開発した(図2)。界面近傍での拡散の異方性を含め, 実験状況を忠実に再現した計算機シミュレーション(FDTD法+モンテカルロ法)と対比することにより, 界面相互作用に起因する信号成分を測定データから抽出することに成功した。また, ナノ粒子の回転拡散運動に着目し, 粒子形状や局所粘性を高速に測定する単一ナノ粒子偏光分光法, ならびにフォトサーマル効果と偏光検出

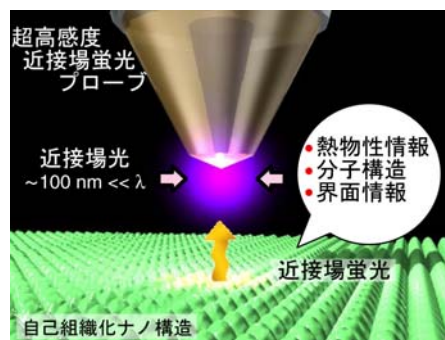


図1 近接場光学熱顕微鏡概要

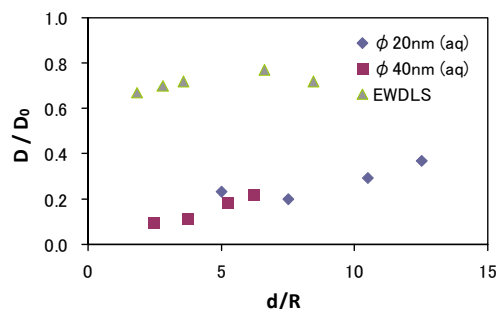


図2 近接場蛍光相関分光例

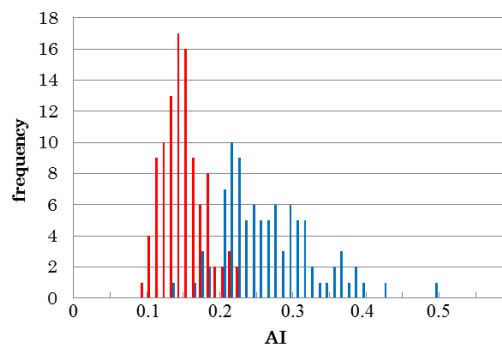


図3 孤立金ナノ粒子の偏光計測結果

を組み合わせた高感度ナノ粒子検出法を開発した(図3)。

- ⑤超高感度近接場蛍光熱顕微鏡の開発に成功し, ナノスケールでの定量的な温度センシングが実現した。さらに, 抗原・抗体反応による二量体作製をおこない, 光学異方性と回転拡散時間に対する二粒子間距離の影響を調べ, 抗原センシングへの応用の可能性を示した。

### (2)フォトサーマル赤外検知法の開発

試料表面を高速に周期加熱することによって, ナノ・マイクロレベルの固-固界面の温度波干渉を直接観察し, ナノ機能材料の熱伝導率, 温度伝導率, 接触熱抵抗をセンシングする技術を開発し, 以下に示すナノ機能材料に関する新たな知見を得ることに成功した。これらの知見は, 本研究課題で開発した革新的熱物性センシング手法によって初めて明らかになったものであり,

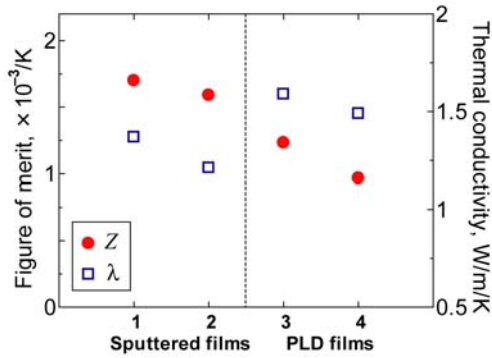


図4 熱電材料の熱物性－構造依存性

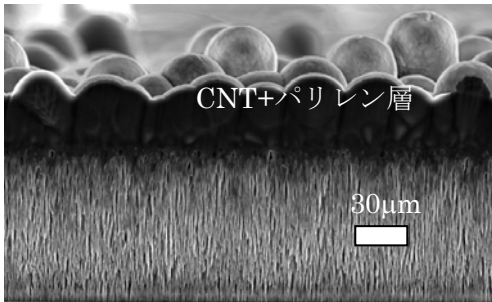


図5 CNT-ポリレンコンポジットの開発

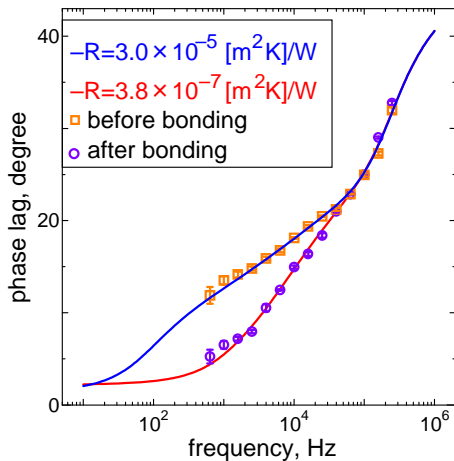


図6 Au-Si 界面熱抵抗のセンシング結果

学術的観点からも工学的観点からも独創的である。

- ①PLD法によって作製した熱電材料( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )の熱伝導率－結晶構造依存性(図4)を明らかにし、性能指数向上のための新たな知見を得るに至った。
- ②ポリマーに熱伝導性フィラーとして垂直配向単層カーボンナノチューブを複合化したナノコンポジットの熱伝導性について明らかにした。さらに、垂直配向カーボンナノチューブにポリレンを気相成長させることで革新的なナノコンポジットを提案し、その熱物性をセンシングすることに世界で初めて成功した(図5)。
- ③イットリウム系超伝導体(YBCO)を用いた薄膜

線材におけるクエンチの3次元モデル解析において必要不可欠な熱伝導率および温度伝導率の測定を行い、YBCOの薄膜化に伴うフォノン散乱が熱伝導率ならびに温度伝導率の低下の原因になる可能性があることを示した。また、極低温(1.5K)・強磁場(7T)での熱物性センシングが可能な環境制御型センシングシステムを構築した。

- ④SiP実装半導体デバイス内部におけるマイクロスケール熱抵抗評価手法の開発を行い、Au-Si界面における接触熱抵抗(図6)を精緻にモニタリング可能な測定技術を確立した。

(3)ソーレー強制レイリー散乱法およびマイクロ拡散センサーの開発

- ①直接メタノール型燃料電池に用いられる電解質膜内メタノール水溶液の相互拡散係数を高速非接触で光学的に測定する手法を新たに開発した。非常に高感度な検出手法を提案し、非常に微弱なメタノール水溶液の拡散情報を抽出することに成功した。
- ②開発したソーレー強制レイリー散乱法において、3成分溶液の交差拡散を考慮した理論を

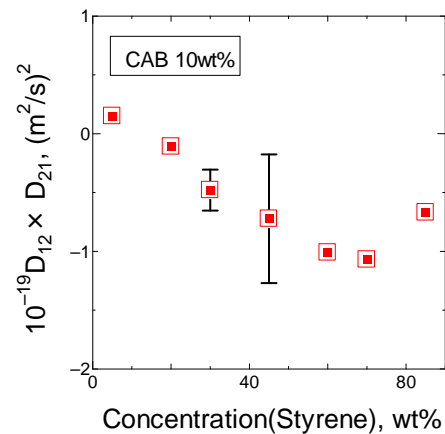


図7 3成分ポリマーの交差拡散係数の濃度依存性

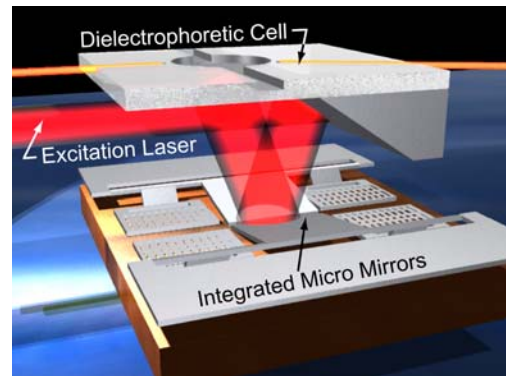


図8 マイクロ拡散センサー概要

新たに導出し、3成分ポリマー溶液の交差拡散係数の濃度依存性を明らかにした。また、負の交差拡散係数の存在を初めて明らかにした(図7)。

- ③ソーレー係数を測定可能な新しい理論ならびに測定方法を提案した。
- ④光 MEMS (MicroElectroMechanical Systems: 微小電気機械システム) 技術を用いた革新的マイクロ拡散センサーの開発に成功した。数 mm 角のチップ内に、数  $\mu\text{m}$  程度の干渉縞間隔で濃度分布を励起するシステムを集積化し、高速な拡散係数モニタリング技術を開発することに成功した(図8)。

(4) レーザー誘起表面波法およびマイクロ粘性センサーの開発

- ①光学的に非接触で高速かつ広粘性率域に渡る粘性率センシングが可能な測定手法を開発した。高せん断速度域において擬塑性流動を示すスクアランを測定し、粘性率変化の検知に成功した。
- ②血液粘性率を微量サンプルかつ高速に測定可能なセンシングシステムを開発した。異なる健常者の血液において、ヘマトクリット値の違いに伴う粘性率の差異の検知が可能であることを示した。
- ③光 MEMS 技術を用いてレーザー誘起表面波励起・検知システムと試料-センサー間距離制御システムを数 mm 角のチップ上に高集積化し(図9)、液膜の乾燥過程における粘性率変化のリアルタイムモニタリングに成功した。

(5) リプロン表面光散乱法

- ①広範囲なリプロン観測波長(4~800 $\mu\text{m}$ )を選択可能なリプロン表面光散乱法を開発し、マイクロミキシング混合液体の表面物性センシングを可能とした。混合方法の違いによるエタノール水溶液の表面粘弾性情報を含んだ見かけの表面張力変化を初めて明らかにし(図10)、エタノール水溶液の疎水性水和と表面吸着に関連した表面分子近傍のマイクロな構造変化を推測した。本技術は、医薬品等の高度な化学技術を要する混合製品分野のマイクロリアクターデザインに大きく寄与する。
- ②加圧溶解法によって発生させた酸素ナノバブルの表面物性値の経時変化を測定することに初めて成功した。酸素ナノバブル含有水は、ナノバブル発生前と比較して時間経過に伴い表面張力の減少ならびに粘性率の増加傾向を示すことを明らかにした。
- ③様々な条件下でのナノバブル含有水のマルチプロパティセンシングを行い、ナノバブル存在下での熱物性変化をセンシングすることに

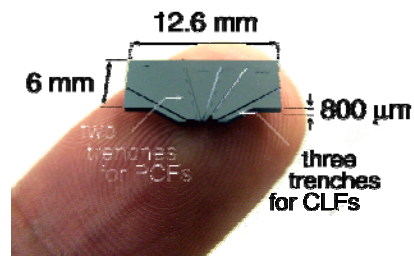


図9 マイクロ粘性センサー概要

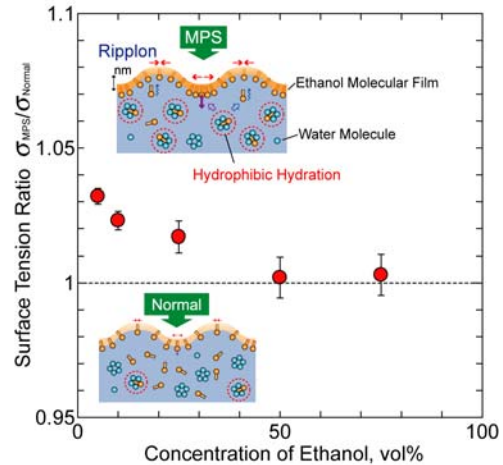


図10 表面張力-界面分子構造依存性

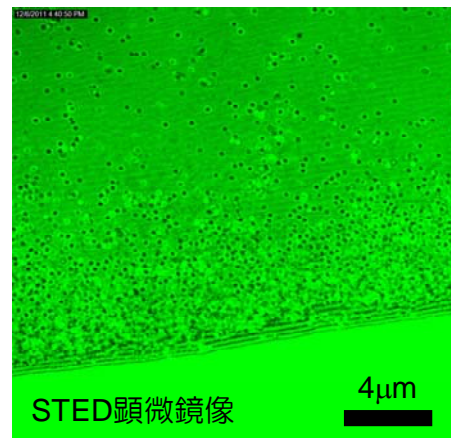


図11 ナノバブルの直接観察

成功した。また、STED顕微鏡を用いたナノバブル直接観察を世界で初めて実現し、提案したナノレベルセンシング手法の妥当性を明らかにした(図11)。

以上示してきたように、本研究により5つの革新的なナノ・マイクロレベル熱物性センシング手法の開発に成功した。提案手法を多様なデバイス・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至るとともに、新しい材料・デバイス創成の可能性を世界に先駆け示した。

## 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 38 件)

- (1) Oka, T., Itani, K., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y., "Development of Interferometrical Excitation Device for Micro Optical Diffusion Sensor Using Laser-induced Dielectrophoresis", *Journal of Microelectromechanical Systems*, 査読有, 21(2), (2012), 324-330.
- (2) 猪谷恒一, 田口良広, 長坂雄次, "レーザー誘起誘電泳動を用いた小型拡散センサーに関する研究(集積化マイクロチップ開発に向けた信号検知手法の実験的検討)", 日本機械学会論文集(B編), 査読有, 77(779), (2011), 158-168.
- (3) Fujii, T., Taguchi, Y., Saiki, T., and Nagasaka, Y., "Fusion-spliced Near-field Optical Fiber Probe Using Photonic Crystal Fiber for Nanoscale Thermometry Based on Fluorescence-Lifetime Measurement of Quantum Dots", *Sensors*, 査読有, 11(9), (2011), 8358-8369.
- (4) Yamamoto, Y., Taguchi, Y., and Nagasaka, Y., "Study on Nanoscale Temperature Distribution for the Patterning of Self-Assembled Monolayers Using Near-Field Photothermal Desorption", *Journal of Thermal Science and Technology*, 査読有, 6(3), (2011), 436-448.
- (5) Kasahara, K. and Saiki, T., "Numerical simulation of near-field fluorescence correlation spectroscopy using a fiber probe", *J. Nanophotonics*, 査読有, 4, (2010) 043502/1-6.
- (6) 齋木敏治, "フェムト秒レーザー励起を用いたGeSbTeにおける超高速相変化の励起", *レーザー研究*, 査読有, 第38巻, 第2号, (2010), 99-100.
- (7) 齋木敏治, "ナノフォトバイオツールとしての高感度検出技術", *O plus E*, 査読有, 第32巻, 第2号, (2010), 189-193.
- (8) 猪谷恒一, 蛭子井明, 田口良広, 長坂雄次, "レーザー誘起誘電泳動を用いた小型拡散センサーの開発", *熱物性*, 査読有, 23(4), (2009), 197 - 202.
- (9) Niwa, M., Ohta, Y. and Nagasaka, Y., "Mass Diffusion Coefficients of Cellulose Acetate Butyrate in Methyl Ethyl Ketone Solutions at Temperatures between (293 and 323) K and Mass Fractions from 0.05 to 0.60 Using the Soret Forced Rayleigh Scattering Method", *J. Chem. Eng. Data*, 査読有, 54, (2009), 2708-2714.
- (10) Al-Qadi B. and Saiki, T., "Optical characterization for nearly spherical gold colloids via their polarization response", *J. Nanophotonics*, 査読有, 3, (2009), 039503/1-6.
- (11) Taguchi, Y., Nagamachi, R. and Nagasaka, Y., "Micro Optical Viscosity Sensor for in situ Measurement Based on a Laser-Induced Capillary Wave", *J. Thermal Sci. and Tech.*, 査読有, 4(1), (2009), 99-108.
- (12) Taguchi, Y., Oka, T., Saiki, T. and Nagasaka, Y., "Development of Near-field Fluorescence Lifetime Thermometry", *Nanos. Microsc. Therm.*, 査読有, 13(2), (2009), 77-87.
- (13) Oki, K. and Nagasaka, Y., "Measurements of anisotropic surface properties of liquid films of azobenzene derivatives", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 査読有, 333(1-3), (2009), 182-186.
- (14) Suzuki, M. and Saiki, T., "Near Field Fluorescence Correlation Spectroscopy Using a Fiber Probe", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 48, (2009), 070209/1-3.
- (15) Omodani, S., Saiki, T. and Obara, M., "Metallic slit aperture as a near-field optical head for heat-assisted magnetic recording", *J. Appl. Phys.*, 査読有, 105, (2009), 013101/1-5.
- (16) 沖和宏, 長坂雄次, "リブロン・レーザー表面光散乱法を用いたポリマー有機溶剤液の液膜表面挙動の動的観察", *化学工学論文集*, 査読有, 34巻, 6号, (2008), 587-593.
- (17) Oki, K. and Nagasaka, Y., "Advances in Ripplon Surface Laser-Light Scattering Measurement for Highly Viscous Polymer-Solvent System", *Int. J. Thermophys.*, 査読有, (2008), 1572-9567.
- (18) Taguchi, Y., Ebisui, A. and Nagasaka, Y., "Minitaturized optical viscosity sensor based on a laser-induced capillary wave", *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 査読有, 10, (2008), 044008-044013.
- (19) Iwashima, H. and Nagasaka, Y., "Experimental study on in-situ viscosity measurement of milk fermenting to yogurt by laser-induced capillary wave method", *High Temp.-High Press.*, 査読有, 37(1), (2008), 51-60.
- (20) Jigami, T., Kobayashi, M., Taguchi, Y. and Nagasaka, Y., "Development of Nanoscale Temperature Measurement Technique Using Near-field Fluorescence", *Int. J. Thermophys.*, 査読有, 28(3), (2008), 968 - 979.

〔学会発表〕(計 175 件)

- (1) Nagasaka, Y., “Nano/Micro Thermophysical Properties Sensing Science and Engineering”, *7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena -Science and Engineering-*, Mie, Japan, 12/12/2011. 招待講演
- (2) Saiki, T., “Detection of Gold Nanoparticle Dimers in Aqueous Solution for Ultrasensitive DNA Assays”, *The 2nd France-Japan Workshop on Nanophotonics*, Toba, Japan, 11/7/2011. 招待講演
- (3) Nagasaka, Y., “Nano/Micro Thermophysical Properties Sensing Engineering and its applications”, *The 19th European Conference on Thermophysical Properties*, Thessaloniki, Greece, 8/29/2011. 招待講演
- (4) Santo, H., Hongo, Y., Tajima, K., Saiki, T., “Ultrafast phase change in a GeSdTe thin film induced by a single femtosecond laser pulse”, *The 21th Symposium on Phase Change Optical Information Storage*, Shizuoka, Japan, 11/26/2009. 招待講演
- (5) Saiki, T., “Visualization of local perturbation in semiconductor quantum dots by using a near-field scanning optical microscope”, *The 7th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics*, Jeju, Korea, 11/26/2009. 招待講演
- (6) Nagasaka, Y., “From measurement to sensing: New frontiers of micro and nano-scale transport properties research”, *Symposium on Thermophysical Properties of Fluids: In Honour of Professor Sir William Wakeham*, Turcifal, Portugal, 10/3/2009. 招待講演
- (7) Saiki, T., “Sub-picosecond non-melting structure change in a GeSbTe film induced by femtosecond pulse excitation”, *The 2009 European symposium on Phase Change and Ovonic Science*, Aachen, Germany, 9/7/2009. 招待講演
- (8) Saiki, T., “Visualization of local perturbation in semiconductor quantum dots by near-field optical wavefunction mapping”, *The 8th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics*, Shanghai, China, 30, 8/30-9/3/2009. 招待講演
- (9) Nagasaka, Y., “Nano-Micro Level Thermophysical Properties Sensing Techniques and Their Applications : Microscale Mass Diffusion Sensing of Multi-component Polymer Solutions by Soret Forced Rayleigh Scattering”, *15th International Conference on Photoacoustic*

*and Photothermal Phenomena*, Leuven, Belgium, 7/21/2009. 招待講演

- (10) Saiki, T., “Ultrafast Phase Change in a GeSbTe Film Induced by Femtosecond Laser Pulses”, *Australia Japan Nanophotonics Workshop*, Canberra, Canada, 12/9-10/2008. 招待講演
- (11) Nagasaka, Y., “Microscale Mass Diffusion Sensing of Polymer Solutions Using Soret Forced Rayleigh Scattering”, *2nd Integration & Commercialization of Micro & Nanosystems International Conference & Exhibition*, Kowloon, Hong Kong, CHINA, 1/3-5/2008. 招待講演

〔図書〕(計 2 件)

- (1) 齋木敏治 他, 近接場光のセンシング・イメージング技術への応用, シーエムシー出版, 2010, 253.
- (2) 齋木敏治 他, 共立出版, 走査プローブ顕微鏡, 2009, 425.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: 液体の表面物性の異方性評価方法およびそれに用いる装置

発明者: 沖和宏, 長坂雄次

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特開 2009-276292

出願年月日: 2008 年 5 月 16 日

国内外の別: 国内

〔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・専任講師

研究者番号: 30433741

(3) 連携研究者

該当なし