

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420120

研究課題名(和文)ポルフィリン自己組織化単分子膜による微細流路内温度の高空間分解能イメージング計測

研究課題名(英文)High-resolution imaging of surface temperature distributions in microchannels by using a porphyrin self-assembled monolayer

研究代表者

坂村 芳孝 (SAKAMURA, Yoshitaka)

富山県立大学・工学部・教授

研究者番号：00264680

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、温度の増加に伴い発光強度が減少する感温発光分子(ポルフィリン誘導体)を新たに合成し、自己組織化単分子膜法によりガラス基板上に化学的に吸着させることで、極めて均一な感温発光薄膜を作製した。さらに、作製した感温発光薄膜を用いて、蛍光顕微鏡上で数百マイクロメートル四方の微小領域内で表面温度のイメージング計測を行い、既存の手法では達成できない高い空間分解能で表面温度分布計測が可能であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：In the present work, we synthesized a temperature-sensitive luminescent molecule (a porphyrin derivative), which luminescent intensity decreases with temperature, and chemisorbed it on a glass plate by using a self-assembled monolayer process to develop a very smooth temperature-sensitive luminescent coating. Then, we applied it for surface temperature imaging within a radius of several hundred micrometers with a fluorescence microscope and proved the feasibility of the temperature-sensitive luminescent coating as a promising tool applicable to high-resolution surface temperature measurements in micro channels.

研究分野：熱流体工学

キーワード：流体工学 流体計測 温度イメージング 微細流路 自己組織化単分子膜

1. 研究開始当初の背景

近年の微細加工技術の飛躍的な進歩は、半導体製造技術分野のみならず、様々な分野におけるダウンサイジングを加速している。例えば、分析化学の分野ではマイクロ TAS (Total Analysis System) 等の小型分析機器の研究開発が、合成化学の分野ではマイクロリアクタと呼ばれる小型反応装置の研究開発が進められている。

これらマイクロデバイスの設計・利用に際しては、その内部の幅数 μm ～数百 μm の微細流路内の流動状態を把握する必要があるが、スケールの小ささから、既存の計測手法の空間分解能ではその詳細を知ることは極めて難しい。蒸着・スパッタリング等の手法により流路壁に熱電対薄膜あるいは測温抵抗薄膜を形成させ、壁面温度計測が試みられた例もあるが、様々な制約からセンサ間距離は数 mm 程度必要であり、高い空間分解能を実現することは困難であった。

一方、航空宇宙工学分野で研究開発が進められてきた感圧・感温塗料による表面センシング技術は発光分子を用いた光学的計測手法であり、検知プローブが分子スケールであることから、上述したような微細流路における流体計測への適用が期待されてきた。実際、研究代表者らのグループは、自己組織化単分子膜法を用いて発光分子を壁面上に化学吸着させ、感圧発光薄膜センサを開発することに成功していた。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らのグループが培ってきた発光分子 (ポルフィリン誘導体) の合成技術と自己組織化単分子膜作製技術を活かして新たな表面温度センサ (感温発光薄膜センサ) を開発し、実際に微細領域内の表面温度分布計測を行うことで、その有効性を検証することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 感温発光分子の合成

以前に開発した感圧発光自己組織化膜で使用したポルフィリン誘導体の構造に修正を加え、圧力感度の小さい感温発光分子を新たに合成した。生成物の同定は現有の紫外-可視域分光計および核磁気共鳴分光装置を用いて行った。

(2) 感温発光薄膜の作製

新たに合成した発光分子を自己組織化単分子膜法によって酸化インジウムスズガラス表面に吸着させ、感温発光薄膜を作製した。X線光電子分光法によって吸着状態を調べた。

(3) 微細領域での表面温度分布計測

蛍光顕微鏡を用いて、一辺が数百 μm 程度の微小領域内における発光強度分布計測を行い、本手法の有効性を検証した。表面温度はペルチェ素子を用いて 283-323 K の範囲で変化

させ、1920×1400 ピクセルの素子を有する CMOS カメラで発光強度分布を計測した。

4. 研究成果

(1) 感温発光分子の合成

文献①, ②の方法を参考として、ポルフィリン誘導体 (テトラ [3-(ペンタフルオロフェノキシ)サクシニル-オキシエトキシ] フェニル) ポルフィリンを合成した。図 1 にその構造を示す。

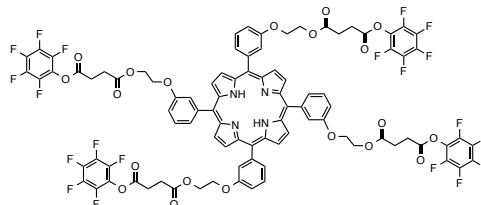


図 1 新規に合成した感温発光分子

(2) 感温発光薄膜の作製

文献③の方法を参考として酸化インジウムスズガラス基板上に感温発光分子を吸着させた。図 2 に理想的な状態で吸着した分子の様子を示す。

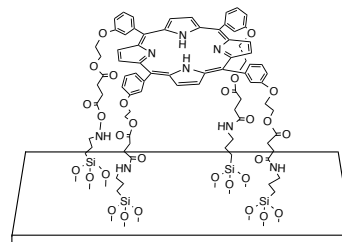


図 2 自己組織化単分子膜法によって基板上に吸着した感温発光分子

図 2 に示すような状態で基板に吸着しているか否かを明らかにするため、X線光電子分光計測を行った。その結果、発光分子の 4 つの官能基先端にある保護基 (図 1 参照) は概ね離脱しており、図 2 に示されたような状態で化学吸着していることを示唆する結果が得られた。実際、発光分子が吸着した基板の紫外-可視分光計測を行ったところ、本来の発光分子と同様の吸光特性を示すことが確認された。

(3) 微細領域での表面温度分布計測

蛍光顕微鏡を用いて計測された発光強度比分布を図 3 に示す。この図は、293 K で取得した発光強度分布を基準とする強度比分布を疑似カラー表示したもので、計測領域は 691 μm ×518 μm である。この図より、表面温度が増加するにつれて発光強度が減少していることがわかる。また、表面のムラも非常に少なく、滑らかな発光分布が得られていることもわかる。図 4 には、計測領域内で平均化された発光強度比 (I/I_{ref}) と温度 (T) との関係を示したものである。これから、発光強度比は温度が増加するにつれて、ほぼ線形的に減少す

ることがわかる。以上のことから、本研究において開発された感温発光薄膜は、温度センサとして機能しており、従来の手法では達成できない高い空間分解能で、微小領域内の温度分布を計測可能であることが明らかになった。

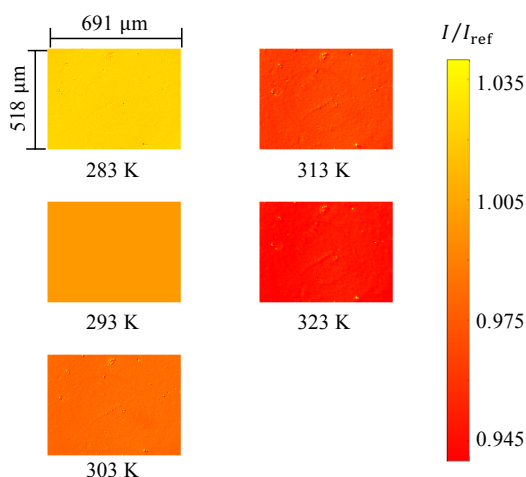


図3 発光強度比分布

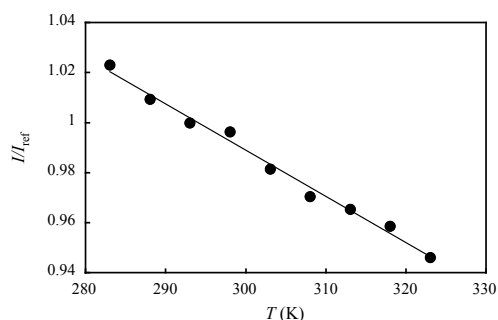


図4 発光強度比と温度との関係

〈引用文献〉

- ① Efimov, A., et al., *J. Porphyrins & Phthalocyanines*, Vol. 7, (2003), 610.
- ② Isosomppi, M., et al., *J. Matter. Chem.*, Vol. 15, (2005), 4546.
- ③ Veselov, A., et al., *Meas. Sci. & Tech.*, Vol. 21, (2010), 115205.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計3件)

- ① Y. Sakamura, S. Kawabata, Y. Arai and K. Nagano, A novel pressure-sensitive luminescent coating for microscale flow visualization, Proceedings of the 30th International Symposium on Shock Waves, 査読有, 2017 (印刷中)
- ② Y. Arai, Y. Sakamura, M. Oshima and S. Kawabata, Development of a pressure-

sensitive luminescent coating for pressure measurements in micro-scale flow devices, Proceedings of the 30th International Symposium on Space Technology and Science, 査読有, 2015 (on DVD)

- ③ Y. Sakamura, T. Suzuki and S. Kawabata, Development and characterization of a pressure-sensitive luminescent coating based on Pt(II)-porphyrin self-assembled monolayers, Measurement Science and Technology, 査読有, Vol. 26, 2015, 064002 DOI:10.1088/0957-0233/26/6/064002

〔学会発表〕 (計10件)

- ① 坂村芳孝, 微細流路への適用を目指した感圧・感温発光薄膜の開発 (基調講演), 日本機械学会北陸信越支部第54期総会・講演会, 2017年3月9日, 金沢大学角間キャンパス (石川県・金沢市)
- ② 加藤巧也, 坂村芳孝, 大嶋元啓, 川端繁樹, 感圧発光薄膜による微小領域内の表面温度計測, 日本機械学会北陸信越支部学生会第46回学生卒業研究発表講演会, 2017年3月8日, 金沢大学角間キャンパス (石川県・金沢市)
- ③ 坂村芳孝, 川端繁樹, 大嶋元啓, 加藤巧也, 三ツ石方也, 感温発光自己組織化単分子膜の開発, 2016年度日本伝熱学会北陸信越支部秋季セミナー, 2016年11月19日, 三国観光ホテル (福井県・坂井市)
- ④ 坂村芳孝, 川端繁樹, 大嶋元啓, 加藤巧也, 三ツ石方也, 感温発光薄膜を用いた微小領域内の温度分布イメージング, 2016年11月4日, 第12回学際領域における分子イメージングフォーラム, JAXA 調布航空宇宙センター (東京都・三鷹市)
- ⑤ Y. Sakamura, Y. Arai, K. Kawabata and M. Oshima, Temperature-sensitive luminescent coating for surface temperature visualization in micro channels, The 17th International Symposium on Flow Visualization, 2016年6月21日, Gatlinburg (USA)
- ⑥ 坂村芳孝, 荒井義晴, 谷口政幸, 大嶋元啓, 川端繁樹, 微細流路における壁面温度計測のための感温発光薄膜の作製, 日本機械学会第93期流体工学部門講演会, 2015年11月7日, 東京理科大学葛飾キャンパス (東京都)
- ⑦ Y. Sakamura, S. Kawabata, Y. Arai and K. Nagano, A novel pressure-sensitive luminescent coating for microscale flow visualization, The 30th International Symposium on Shock Waves, 2015年7月23日, Tel Aviv (Israel)
- ⑧ Y. Arai, Y. Sakamura, M. Oshima and S. Kawabata, Development of a pressure-sensitive luminescent coating for

pressure measurements in micro-scale flow devices, The 30th International Symposium on Space Technology and Science, 2015年7月10日, 神戸国際会議場 (兵庫県・神戸市)

- ⑨ 荒井義晴, 永野和也, 谷口政幸, 大嶋元啓, 坂村芳孝, 川端繁樹, 高い圧力感度を有する感圧発光ポルフィリン薄膜センサの開発, 第10回学際領域における分子イメージングフォーラム, 2014年11月7日, JAXA 調布航空宇宙センター (東京都・三鷹市)
- ⑩ Y. Sakamura, T. Suzuki and S. Kawabata, Development and characterization of a pressure-sensitive luminescent thin coating based on Pt(II)-porphyrin self-assembled monolayer, The 16th International Symposium on Flow Visualization, 2014年7月26日, 沖縄コンベンションセンター (沖縄県・宜野湾市)

[図書] (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://sakamurray.wordpress.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂村 芳孝 (SAKAMURA, Yoshitaka)

富山県立大学・工学部機械システム工学科・教授

研究者番号：00264680