

増原極微変換プロジェクトの研究成果

目次

1. 単一微粒子の光技術・	2
2. 微粒子構造物の光組立・光駆動・	6
3. 単一微粒子の電気化学・	8
4. マイクロアイレ電極上の光化学・	10
5. レーザーによる表面微細加工修飾法・	12
6. 電気化学的表面微細加工修飾法・	14
7. CVD によるマイクロパターニング・	16
8. 光応答性高分子マイクロゲル・	18
9. 3次元空間分解・時間分解分光システム・	20
10. 固体/固体、固体/液体界面層の特性解析・	23
11. 過渡回折格子分光システム・	25

1. 単一微粒子の光技術

レーザー光による微粒子の非接触・非破壊的な操作および物理、化学、生物学的な応用技術

研究成果の概要

- 1) レーザー光の放射圧を利用した微粒子の捕捉・分光測定システムを開発し、微粒子個々の表面・内部で起こる化学現象を解明し制御する方式を確立した。
- 2) レーザービームを電動ミラーで高速に走査するレーザー走査マニピュレーション法により、複数の微粒子を同時に捕捉し任意のパターン状に配列したり、パターン上を輸送する方式を開発すると共に、従来法では捕捉できなかった屈折率の低い微粒子や金属微粒子のトラッピングを可能とした。
- 3) 球形微粒子に色素をドーピングして励起しレーザー発振を誘起するとともに、捕捉用レーザーにより発振した微粒子を自在に操り、微小空間における反応の誘起、計測、制御のための微小光源として用いる装置を開発した。
- 4) 球形微粒子における光共振現象を利用して微粒子内部や表面の物質状態を高感度・高精度に分光測定する方式を考案した。
- 5) 単一微粒子を用いた免疫モデル反応や単一液晶液滴の非線形光学効果を明らかにした。

(図1、図2、図3)

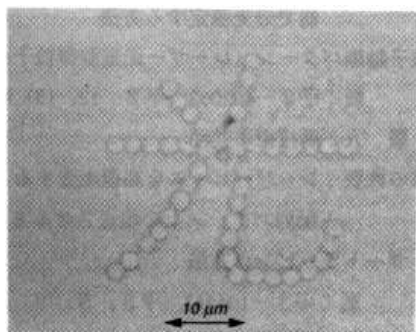


図1 微粒子の“光”パターン

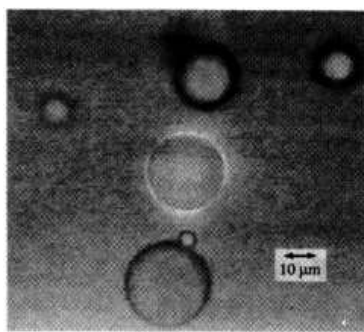


図2 レーザー発振微粒子

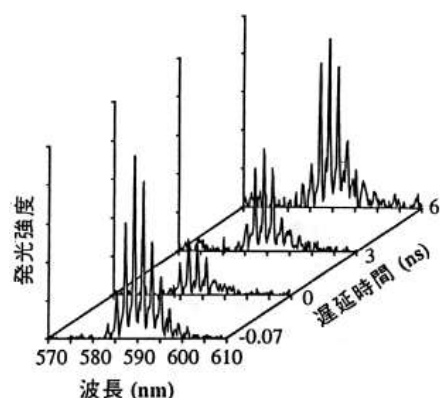


図3 レーザー発振時間分解過渡吸収スペクトル

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 微粒子機能材料の物理・化学特性評価装置
- 2) マイクロマシン、マイクロ 옵ティクス、マイクロエレクトロニクスなどの微小部品やシステムの作製装置
- 3) 細胞などの生物試料のマニピュレーション装置
- 4) 高空間分解能の光トンネル顕微鏡の可動型微小プローブ

特許出願

1) 顕微マイクロ分光装置とその方法

特 願：平 1-318259(平 1.12.7) 再出願:平 4-44941(平 4.3.2)

出 願 人：新技術事業団、越岡雅則

請求の概要：微粒子をレーザー光で捕捉し、微粒子個々の内部で起こる反応過程を高い時間・空間分解能で分光測定する方法

2) 微粒子動態パターン(レーザー走査型微粒子パターン形成および輸送装置)

特 願：平 2-402063(平 2.12.13) 特開平 4-210231(平 4.7.31)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：レーザービームを高速走査することにより、複数の微粒子を空間的に配列させるとともに配列パターン上を輸送させる方法

3) レーザートラッピング方法

特 願：平 3-104517(平 3.5.9) 特開平 4-334544(平 4.11.20)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：円形に走査したレーザー光により屈折率の低い微粒子や金属微粒子等を捕捉・操作する方法

4) マルチビーム微粒子操作方法

特 願：平 3-130106(平 3.6.1) 特開平 4-354532(平 4.12.8)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：波長の異なる複数のレーザー光を用いて微粒子を自在に操ると共に、微粒子の接着や加工を行い微小構造物を組み立てる方法

5) 極微小光源の形成方法

特 願：平 3-306432(平 3.11.21) 特開平 5-175616(平 5.7.13)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：色素をドーブした微粒子をポンプしてレーザー発振させながらレーザー光で操作することができる移動型微小レーザー光源を形成する方法

6) 分光測定法

特 願：平 5-12957(平 5.1.28)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：球形微粒子の光共振現象を利用し、共振光強度から微粒子内部または界面近傍の分光情報を得る方法

7) 分光測定装置

特 願：平 5-12958(平 5.1.28)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：球形微粒子に光共振を誘起する装置ならびに光学遅延装置を備え、微粒子の超高速現象を分光測定する装置

8) 顕微試料とその作製方法

特 願：平 5-59140(平 5.3.18)

出 願 人：新技術事業団、船倉省二、杉村博之

請求の概要：カバーガラスをエッチングして試料を埋封することにより安定にかつ精密に
顕微分光測定ができる試料作製方法

《外国出願》

1) Laser Trapping and Method for Applications Thereof (Scanning)

米国出願：07/806635(1991.12.13)

EPC(英独)出願：91311607.5(1991.12.13)

カナダ出願：2057506-9(1991.12.12)

請求の概要：特願平 2-402063、特願平 3-104517 に同じ

2) Method for Forming Microilluminants

米国出願：07/980169(1992.11.23)

EPC(英独)出願：92310650.4(1992.11.20)

カナダ出願：2083478(1992.11.20)

請求の概要：特願平 3-306432 に同じ

3) 微粒子分光測定装置

米国出願：(手続中)

EPC(英独)出願：(手続中)

カナダ出願：(手続中)

請求の概要：特願平 5-12957、特願平 5-12958 に同じ

報告書他

1) 増原極微変換プロジェクト編、“マイクロ化学”(化学同人、1993)

2) H. Misawa, M. Koshioka, K. Sasaki, N. Kitamura, H. Masuhara: J.Appl.Phys.,Vol.70,p.3829-3836(1991)「Three-Dimensional Optical Trapping and Laser Ablation of a Single Polymer Latex Particle in Water」

3) K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara: Opt. Lett., Vol. 16, p. 1463-1465(1991)「Pattern Formation and Flow Control of Fine Particles by Laser-Scanning Micromanipulation」

4) K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara: Appl. Phys. Lett., Vol. 60, p. 807-809 (1992)「Optical Trapping of a Metal Particle and a Water Droplet by a Scanning Laser Beam」

5) H. Misawa, K. Sakaki, M.Koshioka, N. Kitamura, H. Masuhara: Appl. Phys. Lett., Vol. 60, p. 310-312 (1992)「Multibeam Laser Manipulation and Fixation of Microparticle」

6) K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, R. Fujisawa, H. Masuhara: Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 32, p. L1144-L1147(1993) 「Optical Micromanipulation of a Lasing Polymer Particle in Water」
他

〔研究者名〕 笹木敬司、鎌田賢司、喜多村昇、伊東孝之、U.Pfeifer-Fukumura、藤澤 亮

2. 微粒子構造物の光組立・光駆動

レーザーマニピュレーション法とパルスレーザーを利用した微粒子の光配列、光輸送、光加工、光接着、光組立、光駆動

研究成果の概要

- 1) 数十ナノメートルから数十マイクロメートル程度の微粒子をレーザー光で捕捉し、それとは別のパルスレーザー光により、その微粒子への化学修飾、表面改質などの化学的制御や、微細加工、形態変化、切断及び接着などの物理制御を行う装置を開発した。
- 2) 本装置において捕捉用レーザー光を干渉させ、干渉パターン上に微粒子を配列する手法を開発した。またこの手法を用いて微粒子を輸送する方法も開発した。
- 3) 本装置を用いて高分子微粒子やマイクロカプセルを光加工する手法を開発した。また、本手法により球形微粒子を非対称に加工し、捕捉レーザー光によりそれを回転運動させる手法を開発した。

(図1)

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 微粒子の新しい分級法
- 2) マイクロマシンの組立及び駆動法

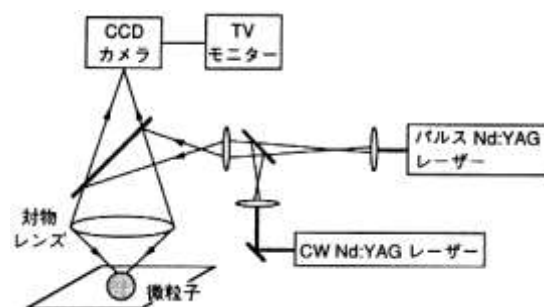


図1 顕微マイクロ微粒子修飾・加工装置

特許出願

- 1) 顕微マイクロ微粒子修飾・加工装置とその方法

特 願：平 1-318258(平 1.12.7) 特開平 3-180170

出 願 人：新技術事業団、越岡雅則

請求の概要：レーザー光により微粒子を捕捉し、別のパルスレーザーにより捕捉微粒子を修飾・加工する装置。

- 2) 微細修飾・加工方法

特 願：平 2-78421(平 2.3.27) 特開平 3-281073(平 3.12.11)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：色素増感レーザー多光子反応を用い、顕微鏡下で高分子やガラスなどの固体表面に微細な穴を形成させる手法。

- 3) マイクロカプセルプロセッシング

特 願：平 2-400920(平 2.12.7) 特開平 5-177128(平 5.7.20)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：顕微マイクロ微粒子修飾・加工装置を用い、マイクロカプセルを捕捉・爆触させ種々の微小空間を化学修飾する手法。

- 4) 微粒子動態パターン

特 願：平 2-324365(平 2.11.26) 特開平 4-191720(平 4.7.10)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：顕微マイクロ微粒子修飾・加工装置の捕捉レーザー光を干渉させ、その干渉パターン上に微粒子を配列させる手法。

5) 微粒子の光回転駆動方法

特 願：平 4-255103(平 4.9.24)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：顕微マイクロ微粒子修飾・加工装置を用いて非対称な微粒子を爆触により作製し、その微粒子を回転運動させる。

《外国出願》

1) Laser Microprocessing and the Device Thereof

米国出願：07/623,615(Dec.,13.1991)

EPC 出願：90313292-6(Dec.,13.1991)

カナダ出願：2,031,716-7(Dec.,13.1991)

請求の概要：出願番号 1-318258、1-318259、2-78421、2-400920 と同じ。

2) Method for Multi-Beam Manipulation of Micromanipulation

米国出願：07/891,175(May,28.1992)

EPC 出願：2,069,982(May,29.1992)

カナダ出願：92304965.4(May,29.1992)

請求の概要：出願番号 2-402063、3-104517、3-130106 と同じ。

報告書他

1) H.Misawa,N.Kitamura and H.Masuhara, "Laser Manipulation and Ablation of a Single Microcapsule in Water",J.Am.Chem.Soc.,Vol.113,p.7859-7863(1991).

2) H.Misawa,M.Koshioka,K.Sasaki,N.Kitamura and H.Masuhara, "Three-dimensional Optical Trapping and Laser Ablation of a Single Polymer Latex Particle in Water",J.Appl.Phys.,Vol.70,p.3829-3836(1991).

3) H.Misawa,K.Sasaki,M.Koshioka,N.Kitamura and H.Masuhara, "Laser Manipulation and Assembling of Polymer Latex Particles in Soution",Macromolecules,Vol.26,p.282-286(1993).

他

〔研究者名〕 三澤 弘明

3. 単一微粒子の電気化学

溶液中における単一微粒子のレーザー捕捉と電気化学測定

研究成果の概要

- 1) 溶液中の任意の微小液滴をレーザー捕捉し、これを同時に電気化学測定・吸収分光測定することのできる装置を初めて開発した。
- 2) 水相と微小液滴との間の物質移動速度を初めて直接測定することに成功するとともに、その速度が液滴の大きさに依存することを示した。
- 3) 単一液滴中における色素生成反応の効率をマイクロメートル領域で空間制御することに成功した。

(図1、図2、図3)

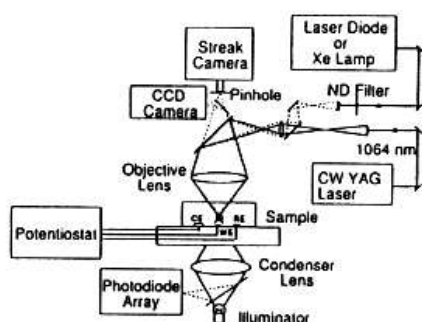


図1 微粒子のレーザー捕捉・分光・電気化学測定システム

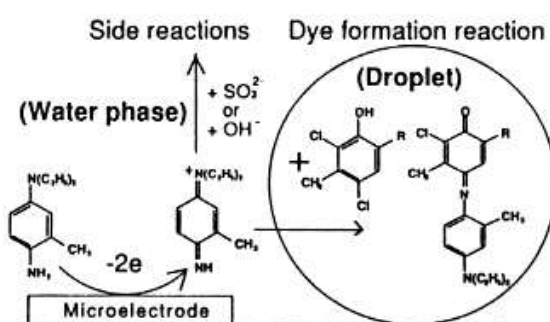


図2 単一液滴のマイクロメートル反応制御

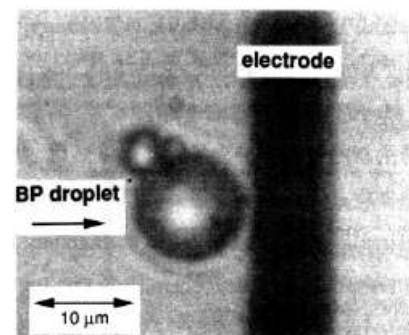


図3 単一液滴の色素生成反応

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 写真、食品、塗料、顔料等の微粒子関連技術
- 2) 微粒子、微小液滴に基づくマイクロ分析法

特許出願

- 1) 微粒子反応とその計測方法

特 願：平 4-82525(平 4.4.3)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：溶液中に分散している任意の微粒子をレーザーにより捕捉し、この微粒子の電気化学測定、並びに顕微分光測定を行なう計測方法

《外国出願》

- 1) Methods for Forming Particulate Reaction and Measuring Method Thereof

米国出願：08/041,313(1993.3.31)

カナダ出願 : 2093113(1993.3.31)

EPC(英、独、仏、ベルギー、オランダ)出願 : 93302530.6(1993.3.31)

請求の概要 : 特願平 4-82525 に同じ

報告書他

- 1) K. Nakatani, T. Uchida, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara: J. Phys. Chem. Vol. 97, No. 20, P5197-5199 (1993). "Electrochemistry and Fluorescence Spectroscopy on a Single, Laser-Trapped Oil Droplet in Water:Mass Transfer across Microdroplet-Water Interface"
- 2) 中谷清治、内田達也、喜多村昇:電気化学及び工業物理化学 Vol.61,No.6,P628-631(1993)
「微小電極とレーザーを用いた単一液滴の局所測定」
- 3) K. Nakatani, T. Uchida, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara: J. Electroanal. Chem. in press (1993). "Laser Trapping and Electrochemistry of a Single Oil-Droplet in Water: Electron Transfer across Oil-Drople/Electrode Interface."

他

〔研究者名〕 喜多村昇、中谷清治

4. マイクロアレイ電極上の光化学

マイクロアレイ電極を用いた光電気化学反応の電極配置による制御法

研究成果の概要

- 1) 光触媒機能を有する酸化チタン/白金の複合型マイクロアレイ電極及び色素の分光増感反応に適した酸化スズマイクロアレイ電極を作製した。
- 2) 酸化チタン/白金マイクロアレイ電極を用い、水の光分解反応に伴う光電流が酸化チタン-白金間電極間距離に大きく依存することを見出し、反応過程に及ぼす反応サイト間の距離や局所的物質濃度の影響を明かにした。
- 3) 酸化スズマイクロアレイ電極を用いて、ルテニウム錯体の分光増感反応に伴う光電流の時間変化が光照射位置に大きく依存することを見出し、反応サイト上での化学反応が界面過程だけではなく、近傍のバルク過程にも依存することを明かにした。

(図1、図2)

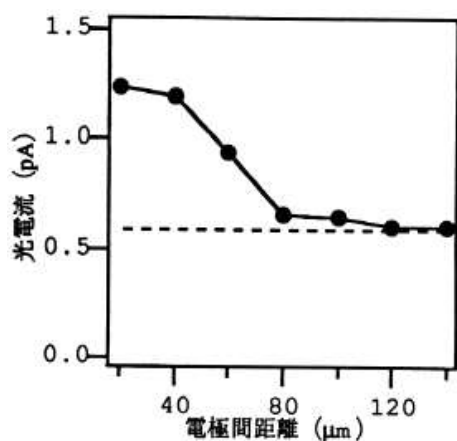


図1 光電流の電極間距離依存性

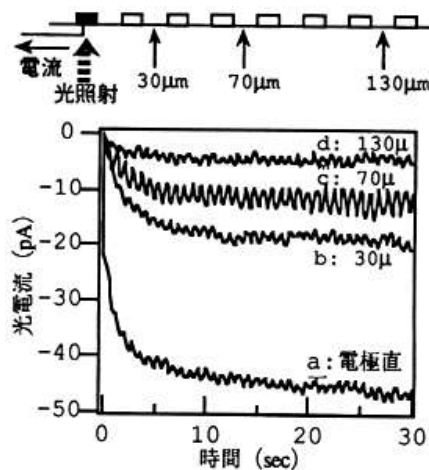


図2 光電流の光照射位置依存性

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 物質変換を目的としたハイブリッド化学機能デバイス
- 2) 励起状態分子のサイクリックボルタンメトリー

特許出願

なし

報告書他

- 1) T. Uchida, H. Sugimura, A. Sekiguchi, N. Kitamura, N. Shimo, H. Masuhara: J. Electroanal. Chem., Vol.351, p.343-348(1993) 「Photoelectrolysis of Water on Titanium Dioxide/Platinum Microelectrode Array」

- 2) T.Uchida,N.Kitamura:JRDC-KUL Joint Intemational Symposium on Spectroscopy and Chemistry in Small Domains,Abstracts,p.64(1993) 「Preparation and Characterization of Titanium Dioxide/Platinum Microelectrode Araay」
- 3) T.Uchida,H.Sugimura,N.Kitamura,N.Shimo,H.Masuhara:14th IUPAC Symposium on Photochemistry, Abstacts,p.397-398(1992) 「 Effects of Spatial Arrangement of Semiconductor Microelectrodes on Photosensitized Charge Injection Processes 」
- 4) K. Pasztor, A. Sekiguchi, N. Shimo, N. Kitamura, H. Masuhara: Sensors and Actuators B, Vol. 13, 14, p.561-562 (1993) 「Electrochemically-Deposited RuO₂ Films as pH Sensors」
他

〔研究者名〕 内田達也、K.Pasztor

5. レーザーによる表面微細加工修飾法

パルスレーザーによる材料表面上の官能基のマイクロメートルオーダーのパターン化およびパターン上への化学修飾

研究成果の概要

- 1) レーザー爆蝕を利用して、高分子表面への色素分子の位置選択的導入に成功した。
- 2) 基板上の含イオウアルキルシラン単分子膜へのパルス紫外レーザー照射によりチオール、アシル基のマイクロパターンを作製すると共に、パターン上にタンパクなどのアミノ基をもつ高分子を固定できることを見出した。
- 3) 光反応性二価性架橋試剤(クロスリンクング試薬)の開発により、タンパクのパターン固定化をより簡便に行うことができることを示した。

(図 1、図 2)

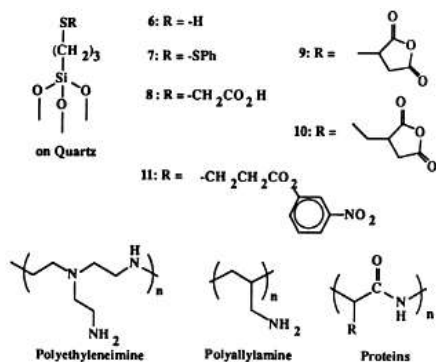


図 1 (上)光反応性含イオウアルキルシラン単分子の構造
(下)固定化に用いたアミノ基を有する高分子

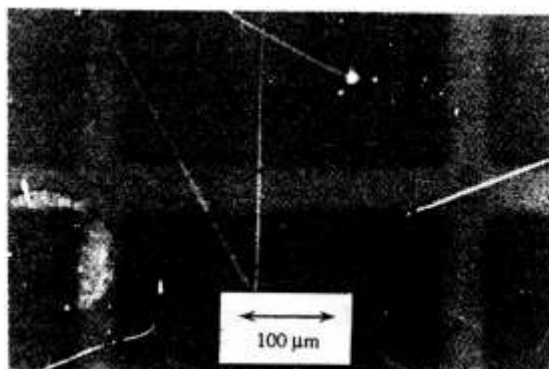


図 2 単分子膜の光反応を利用して石英基板上に作製したタンパクの微小パターンの蛍光顕微鏡写真

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 固定化酵素を用いた微小化学センサー
- 2) ポリペプチド、タンパクの電気泳動パターンの高分解能、高選択的な基板への転写固定化など生化学的分析への応用

特許出願

- 1) 酸化物材料表面上におけるチオール基の光パターンニング

特 願：平 5-232082(平 5.9.17)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：酸化物材料上のジスルフィド有機基置換シラン単分子層への光照射によるパターンニング、非照射部へのタンパク質の固定化。

2) 酸化物材料表面上におけるチオール基の光パターニング

特 願：(手続中)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：酸化物材料上のアシルアルキルスルフィド有機基置換シラン単分子層への光照射によるパターニング、非照射部へのタンパク質などのアミノ基を有する高分子の固定化。

3) 光反応性二価性架橋試剤(クロスリンキング試薬)

特 願：(手続中)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：3-ニトロフェノールアクリル酸エステル誘導体。メルカプト基に付加し、アミノ基と反応しアミド結合を形成、紫外線照射によりエステルの加水分解を起こす。タンパクのマイクロパターニングを行う方法として用いることが可能。

報告書他

- 1) N.Ichinose,H.Sugimura,T.Uchida,N.Shimo,H.Masuhara:Chem.Lett.,p.1961-1964(1993)
「Photochemical Micropatterning of Silylated Glass Surface Bearing 3-Phenyldithiopropyl Group by KrF Laser Irradiation」
- 2) N.Ichinose,N.Shimo:Proceeding of JRDC-KUL Joint International Symposium on Spectroscopy and Chemistry in Small Domains,Elsevier,Amsterdam,(1994)
「Photochemical Micromodification of Organic Surfaces with Some Functional Molecules」

他

〔研究者名〕 一ノ瀬 鴨之、下 紳郎

6. 電気化学的表面微細加工修飾法

電気化学反応を利用した $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ スケールの微細化学修飾

研究成果の概要

- 1) 走査型電気化学顕微鏡(SECM)によって、有機化合物を sub- μm スケールで微細加工し、それを色素を化学環境プローブに用いた顕微蛍光法によって検出する技術を開発した。
- 2) 走査型トンネル顕微鏡(STM)によって、材料表面(金属と半導体)を nm スケールの高分解能で陽極酸化できることを発見した。
- 3) STM 陽極酸化によって、チタンとシリコンの表面に、最高 20nm の分解能で、微細な酸化膜のパターンを加工する技術を開発した。
- 4) 縮小投影露光法によって、微細な光のパターンを半導体表面に照射し、その表面を μm オーダーで光電気化学修飾する技術を開発した。

(図 1、図 2)

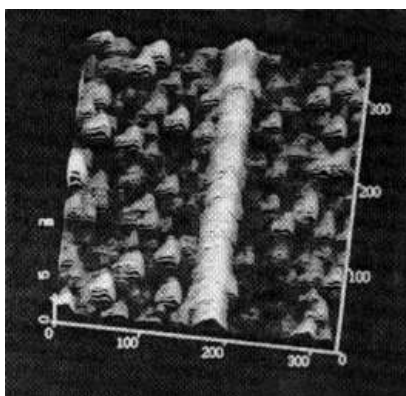


図 1 STM 陽極酸化によって加工した酸化チタンパターン(単位は nm)

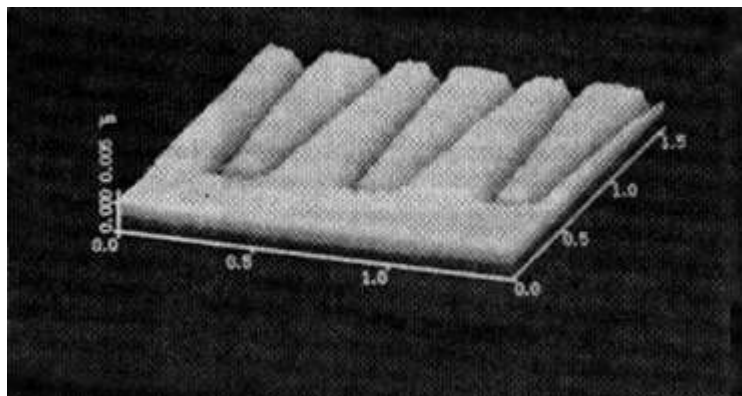


図 2 STM 陽極酸化によって加工した酸化シリコンパターン(単位は μm)

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) nm スケールの解像度を持つ超微細加工
- 2) 材料表面の微細化学機能化

特許出願

- 1) 酸化膜の製造方法と製造装置

特 願：平 5-39120(平 5.2.26)

出 願 人：杉村博之、内田達也、新技術事業団

請求の概要：酸化性雰囲気内に置かれた試料の表面を、高精度位置決め装置に取り付けた先端の鋭利な探針電極によって、局所的に陽極酸化する、微細加工技術。

2) 微細加工用レジスト

特 願：平 5-181448(平 5.7.22)

出 願 人：杉村博之、内田達也、新技術事業団

請求の概要：特願平 5-39120 の微細酸化膜パターン製造技術を、ナノスケール・リソグラフィとして利用するためのレジスト。陽極酸化材料とエッチング障壁材料からなる 2 層構造以上の多層膜レジスト。

報告書他

- 1) Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Nobuo Shimo, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara Ultramicroscopy, Vol.42-44, p.468-474(1992) 「 Fluorescent Micropattern Formation on Ionic Conductive Polymer Films by a Scanning Electrochemical Microscope 」
- 2) Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara 「 Photocatalytic Micropatterning of Titanium Oxide Surface with Platinum 」 Chem.Lett., N0.2, p.379-382(1993)
- 3) Hiroyuki Sugimura, Nobuo Shimo, Noboru Kitamura, Hiroshi Masuhara and Kingo Itaya 「 Topographical Imaging of Prussian Blue Surfaces by Direct-Mode Scanning Electrochemical Microscopy」 J.Electroanal.Chem., Vol.346, p.147-160(1993)
- 4) Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara 「 Nanofabrication of Titanium Surface by Tip-Induced Anodization in Scanning Tunneling Microscopy」 Jpn.J.Appl.Phys., Vol.32, No.4A, p.L553-L555(1993)
- 5) Hiroyuki Sugimura, Tatsuya Uchida, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara 「 Tip-Induced Anodization of Titanium Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy: A Humidity Effect on Nanolithography」 Appl.Phys.Lett., Vol.63, No.9, p.1288-1290(1993)

他

〔研究者名〕 杉村博之

7. CVD によるマイクロパターニング

マイクロメートルオーダーでパターン化した基板表面上への選択的な化学蒸着(CVD)法

研究成果の概要

- 1) シリコンやサファイヤの基板上に銅のマイクロメートルパターンを形成しておき、テトラシアノベンゼンを選択的に反応させるとフタロシアニン誘導体薄膜のマイクロパターンが得られる事を発見した。
- 2) ジシアノベンゼンを原料とした場合、金属パターンに対し方向選択的にウィスカー成長する事を見出した。
- 3) 方向選択的 CVD による薄膜の処理により、薄膜デバイスが得られる事を示した。

(図 1、図 2)

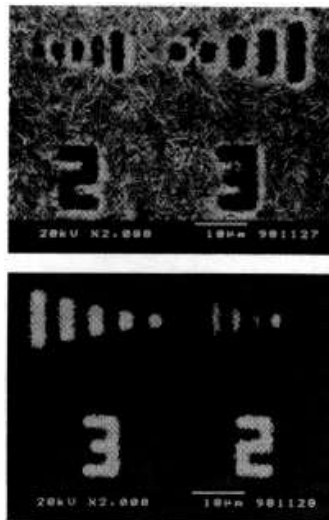
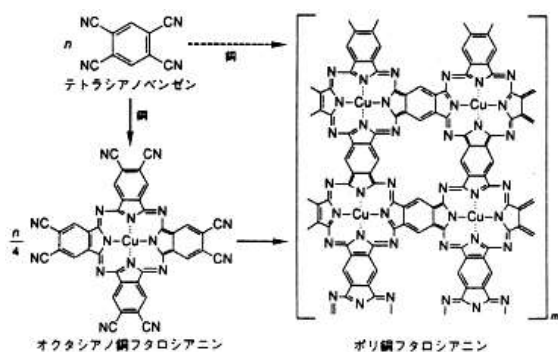


図 2 200DEG C で堆積した薄膜のネガ(上)
ポジ(下)マイクロパターン

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 電子材料や薄膜型の表示、受光、光電変換素子、有機非線形材料素子
- 2) マイクロメートルオーダーで配列した高解像イメージセンサー、高解像フォトダイオードアレイ

特許出願

- 1) 薄膜デバイス

特 願：平 2-173606(平 2.6.30) 特開平 4-62970(平 4.2.27)

出 願 人：新技術事業団、関口敦、下 紳郎

請求の概要：2つ以上の低次元導電性薄膜を基板上に配置し、それらの相互作用が電気抵抗、誘電率の変化あるいは化学反応等によって変化する事を検出する薄膜デバイス。

2) 薄膜製造方法と薄膜デバイス

特 願：平 3-105496(平 3.5.10) 特開平 4-333568(平 4.11.20)

出 願 人：新技術事業団、関口敦、下 紳郎

請求の概要：基板表面上を 2 種類以上の物質の堆積や表面修飾によりパターン化しておき、
このパターン上あるいはパターン以外の部分にのみ有機薄膜を形成する方法
とそれによる薄膜デバイス。

3) 有機物ウィスカー結晶の成長方法

特 願：平 4-2244543(平 4.9.14)

出 願 人：新技術事業団、関口敦、下 紳郎

請求の概要：基板表面上の金属パターンに対して、原料有機物を反応させながら方向選択的にウィスカー成長させる方法。

《外国出願》

1) Method of manufacturing thin film and thin film device

米国出願：08/860020(1992.3.30)

請求の概要：特願平 3-105496 に同じ

報告書他

1) A. Sekiguchi, K. Pasztor, N. Shimo, H. Masuhara: Appl. Phys. Letters, Vol. 59, p. 2466-2468 (1991) 「Micrometer Patterning of Phthalocyanines by Selective Chemical Vapor Deposition」

2) A. Sekiguchi, K. Pasztor, N. Shimo, H. Masuhara: J. Vacuum Sci. & Technology, Vol. 10, p. 1508-1510 (1992) 「Micrometer Patterning of Phthalocyanine Derivatives by Selective Chemical Vapor Deposition Method」

他

〔研究者名〕 関口敦

8. 光応答性高分子マイクロゲル

微小化による光応答性の向上とレーザーの輻射圧を利用した新微粒子の創製

研究成果の概要

1) 微小化による光応答性の向上

- ・トリフェニルメタンロイコ色素を鎖中に有するアクリルアミド微小ゲルの UV 照射下での体積変化の応答性に顕著なサイズ依存性があり、微小化するほど速い応答を示す事を明らかにした。
- ・UV 照射下でゲルの半径と吸光度の同時測定、および蛍光寿命測定より、ゲルの体積変化のメカニズムを正確に把握することが可能となった。

2) レーザー輻射圧を利用した新微粒子の創製

- ・31DEG C 以上で相転移する事が知られているポリ-N-イソプロピルアクリルアミド水溶液に顕微鏡下で赤外レーザー光を集光照射する事により、 μm オーダーの単一微粒子として析出させる事に成功した。
- ・上記微粒子の生成には水の発熱とレーザーの輻射圧が関与し、レーザーの ON・OFF および移動により、任意に生成・消失させ、3 次的に動かす事が可能となった。

(図 1、図 2)

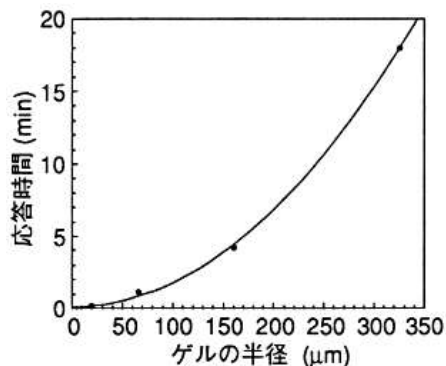


図 1 ゲルの光誘起体積変化のサイズ効果

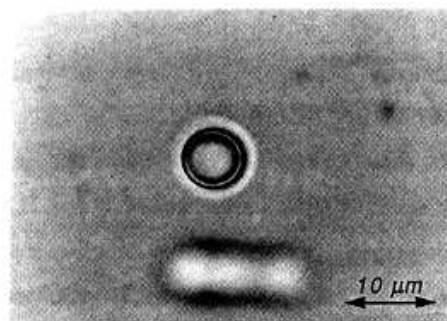


図 2 レーザー照射により析出した微粒子

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 微小ゲルの高速の光応答体積変化を利用した光アクチュエーター
- 2) レーザー輻射圧により形成される微粒子が周囲より疎水的で屈折率が高いことを利用した微小領域での物質輸送システム、スイッチング素子

特許出願

- 1) 微粒子動態の制御方法

特 願：平 4-44847(平 4.3.7)

出 願 人：新技術事業団、石川正純

請求の概要：ポリマー溶液に赤外レーザー光照射し、焦点域にポリマー微粒子を形成する粒子動態の制御方法。

《外国出願》

Method for Forming and Denaturing Particles

米国出願 ： S.N.08/024314(1993.3.2)

カナダ出願 ： 2090657(1993.3.2)

EPC(英、独、仏、ベルギー、オランダ)出願： 93301574.5(1993.3.2)

出願人 ：新技術事業団

請求の概要 ： 特願平 4-4847 に同じ

報告書他

- 1) M. Ishikawa, N. Kitamura, H. Misawa, H. Masuhara, M. Irie: Makromol. Chem., Rapid Comm. Vol. 12, p.687-690 (1991) 「Size Effect on Photoinduced Volume Change of Polyacrylamide Microgel」
- 2) M. Ishikawa, H. Misawa, N. Kitamura, M. Irie, H. Masuhara: Chem. Lett., No.2, p.311-314 (1992) 「 Simultaneous Measurements of Absorbance and Volume Changes of a Photoresponsive」
- 3) Tamai, M. Ishikawa, N. Kitamura, H. Masuhara: Chem. Phys. Lett., Vol. 184, p.398-403(1991) 「Microviscosity in Polyacrylamide Gels with Pendant Triphenylmethane Lauco Derivatives: Picosecond Time Resolved Fluorescence Study」
- 4) Ishikawa, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara: Chem. Lett., No. 3, p.481-484 (1993) 「 Poly(N-isopropylacrylamide) Microparticle Formation in Water by Infrared Laser-Induced Photo-Thermal Phase Transition in Water」

他

〔研究者名〕 石川正純、喜多村昇、三澤弘明

9. 3次元空間分解・時間分解分光システム

微小な試料の3次元的な構造およびその動的な特性を分光測定するとともに、得られたデータを高速・高精度に解析するシステム

研究成果の概要

- 1) 微小な領域における物質の分光特性を新たに考案した共焦点光学系により3次元的に空間分解するとともに高い時間分解能で観測する方法を考案した。
- 2) 単一微粒子、微結晶等の高速エネルギー緩和過程を測定する方法を開発した。
- 3) 3次元空間座標、波長の関数として得られた過渡波形を入力適応型自己回復モデルを用いて高速・高精度に解析する方法および装置を開発すると共に、装置応答関数が得られない場合やチャンネルシフトが無視できない場合の解析、複数の過渡波形の同時解析等に拡張した。

(図1、図2、表1)

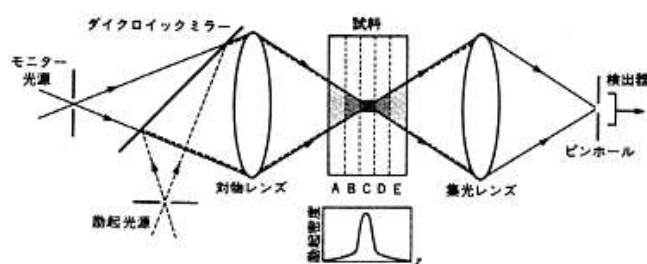


図1 共焦点過渡吸収顕微鏡の光学系

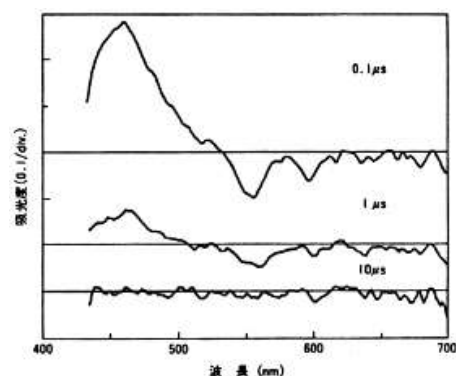


図2 レーザー捕捉した液滴の T-T 吸収スペクトル

サンプル	推定蛍光寿命		計算時間	
	CARM	NLLS	CARM	NLLS
クリプトシアニン	82.1 ± 3.3ps	81.3 ± 3.2ps	0.11sec	12.08sec
ピナシアノール	12.7 ± 1.6ps	12.3 ± 1.1ps	0.11sec	50.34sec

表1 入力適応型自己回帰モデル法(CARM)と非線形最小二乗法(NLLS)の比較

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 不均一な反応系や微粒子個々における物理・化学現象の研究
- 2) 微小構造をもつ機能材料開発のための評価装置
- 3) 物質の動的特性の解析装置

特許出願

- 1) 過渡波形解析装置

特 願：平 1-250272(平 1.9.26)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：パルス光を物質に照射したときの過渡応答波形から入力適応型自己回帰モデルを用いて物質パラメータを高速・高精度に解析する装置

2) 3次元空間分解・時間分解吸収スペクトル測定装置

特 願：平 1-253397(平 1.9.27) 特開平 3-113349

出 願 人：新技術事業団、越岡雅則

請求の概要：顕微試料における過渡吸収の時間変化を平面的な空間分解能だけでなく深さ分解能も合わせもって測定する装置

3) 多入力型過渡波形解析装置

特 願：平 2-78422(平 2.3.27) 特開平 3-276046(平 3.12.6)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：過渡波形の解析において装置応答関数を用いずに 2 つの波形だけからパラメータ推定を行う装置

4) 過渡波形解析装置

特 願：平 2-78423(平 2.3.27) 特開平 3-175372

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：過渡波形と装置応答関数の間のチャンネルシフトを考慮して物質パラメータを高精度に解析する装置

5) 過渡分光波形解析装置

特 願：平 2-257758(平 2.9.27) 特開平 4-134225(平 4.5.8)

出 願 人：新技術事業団

請求の概要：時間分解スペクトルや偏向解消波形などの多次元データから高速・高精度に分光情報を解析する装置

6) 微粒子の吸収スペクトルの計測方法

特 願：平 4-250210(平 4.9.18)

出 願 人：新技術事業団、船倉省二

請求の概要：微粒子をレーザー捕捉し、これと並行して顕微分光吸収スペクトルを計測する方法

《外国出願》

1) A Device for Analyzing a Transient Waveform

EPC(英、独、ベルギー)出願 : 90310533.6(Sep.26,1990)

カナダ出願 : 2026257-5(Sep.26,1990)

請求の概要：特願平 1-250272、特願平 2-78422、特願平 2-78423、特願平 2-257758 に同じ

報告書他

- 1) 増原極微変換プロジェクト編、“マイクロ化学”(化学同人、1993)
- 2) K.Sasaki,H.Masuhara:Appl.Opt.,Vol.30,p.977-980(1991)「Analysis of Transient Emission Curves by a Convolved Autoregressive Model」
- 3) K.Sasaki,M.Koshioka,H.Masuhara:Appl.Spectroscopy,Vol.45,p.1041-1045(1991)「Three-Dimensional Space-and Time-Resolved Huorescence Spectroscopy」
- 4) K.Sasaki,M.Koshioka,H.Masuhara:J.Opt Soc.Am.A,Vol.9,p.932-936(1992)「Confocal Laser-Induced Absorption Microscope」
- 5) N.Tamai,T.Asahi,H.Masuhara:Rev.Sci.Instrum.,Vol.64 p.2496-2503(1993)「Femtosecond Transient Absorption Microspectrophotometer Combined with Optical Trapping Technique」

他

〔研究者名〕 笹木敬司、玉井尚登、越岡雅則、船倉省二、C.Porter

10. 固体/固体、固体/液体界面層の特性解析

角度可変の時間分解全反射蛍光分光を用いた固体/固体、固体/液体界面層の物理化学特性の解析方法

研究成果の概要

- 1) 試料に光吸収がある場合の蛍光強度の角度分布依存性を示す理論式を導出した。
- 2) 半導体や医療用高分子薄膜および固体と接する液体界面層の化学特性、添加物質が深さ方向に不均一であることが明かにされた。
- 3) 薄膜の作製工程に薄膜構造が依存することが明かにされた。

(図 1、図 2、図 3)

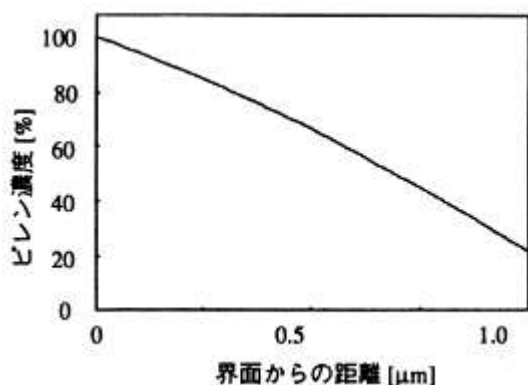


図 1 ピレン濃度の全反射基板界面からの深さ依存性

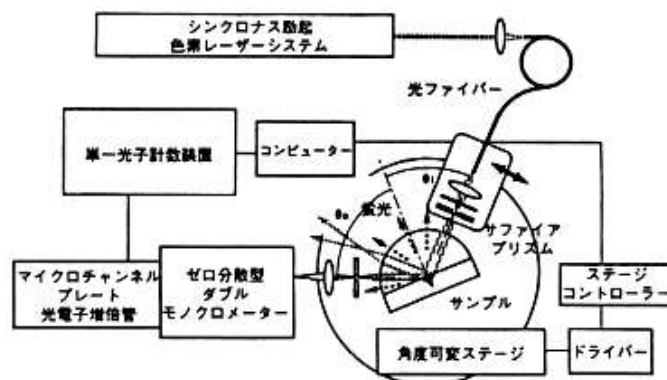


図 2 角度可変時間分解全反射蛍光分光システム

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 機能性薄膜の構造解析装置
- 2) 固体/液体界面層の構造解析装置

特許出願

- 1) 光検知装置および検知方法

特 願：平 4-337447(平 3.5.13)

特開平 4-337447(平 4.11.25)

出 願 人：新技術事業団、鳥海 実

請求の概要：被測定試料の光吸収を考慮した定量的な全反射蛍光分光法に基づく光検知装置および検知方法。

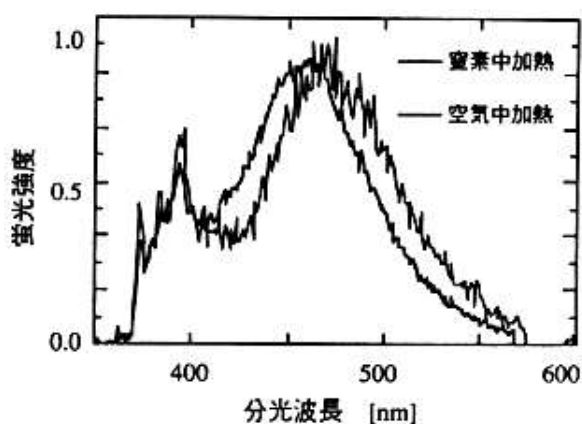


図 3 薄膜作製時の加熱雰囲気依存性

報告書他

- 1) M.Toriumi,H.Masuhara:Spectrochimica Acta Review,Vol.14,p.353-377(1991) 「Time-Resolved Total Internal Reflection Fluorescence Spectroscopy:Principles,Instruments,and Applications」
- 2) M. Toriumi, M. Yanagimachi, H. Masuhara: Appl. Opt, Vol. 31, p.6376-6382 (1992) 「Absorption Effects on Total-Internal Reflection Fluorescence Spectroscopy」

他

〔研究者名〕 鳥海 実、浜井三洋、柳町昌俊

11. 過渡回折格子分光システム

光化学反応過程の時間分解スペクトル測定と界面層における物質の拡散過程の解析方法

研究成果の概要

- 1) 2つの励起光の干渉により試料を励起し、プローブ光としてサブピコ秒白色光を照射し、その過渡回折スペクトルから反応中間体のスペクトル情報を得る手法を確立した。
- 2) 励起光を試料界面で全反射させる事により、サブマイクロメートル界面層の化学反応過程を解析できる事を示した。
- 3) 固体/液体界面層におけるサブマイクロメートル液層の流速を計測する手法を開発した。
(図1、図2)

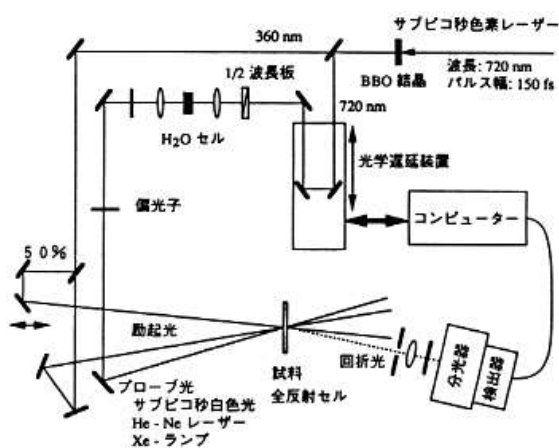


図1 過渡回折格子分光システムのブロック
ダイアグラム

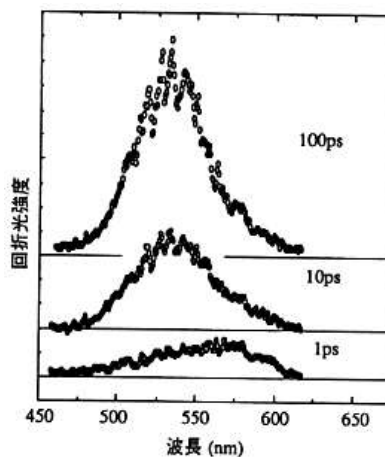


図2 ベンゾフェノン/ポリスチレン薄膜
(~4μm)の過渡回折スペクトル

成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 材料の物理化学プロセス、非線形光学素子の評価
- 2) 固体/液体界面層の摩擦に関連した物質や熱の拡張過程の評価

特許出願

- 1) 過渡回折格子分光法

特 願：平 4-325747(平 4.12.4)

出 願 人：新技術事業団、伊東孝之

請求の概要：透過条件ないし全反射条件で複数の励起光を同時に試料に照射し干渉縞を生じさせ、この干渉縞に対し白色プローブ光を照射し、プローブ光の回折光強度から試料の反応中間体のスペクトルを得る方法。

- 2) 固液界面液層の流速計測方法

特 願：平 5-121778(平 5.5.24)

出 願 人：新技術事業団、伊東孝之

請求の概要：全反射条件で化学反応による過渡回折格子を生成させ、回折光強度の消滅時間から固液界面液層の流速およびその速度分布を測定する方法。

《外国出願》

1) A transient grating spectroscopy

米国出願 ： 93-F-062(1993.11.5)

請求の概要 ： 特願平 4-325747 に同じ

報告書他

1) 増原極微変換プロジェクト編「マイクロ化学」(化学同人、1993)

2) N.Tamai,T.Asahi,H.Masuhara:Chem.Phys.Letters,Vol.198,p.413-418(1992)「Intersystem Crossing of Benzophenone by Femtosecond Transient Grating Spectroscopy」

3) 玉井尚登:極微変換シンポジウム要旨集、P.61-64(1992 年 10 月) 新技術事業団「界面層の光化学ダイナミクス」

他

〔研究者名〕 玉井尚登、朝日 剛、伊東孝之