

## 高クヌッセン数流れでの圧力計測に適した感圧分子膜の開発\*

松田 佑\*<sup>1</sup>, 森 英男\*<sup>1</sup>, 新美智秀\*<sup>1</sup>  
上西裕之\*<sup>2</sup>, 平光 円\*<sup>2</sup>Development of Pressure Sensitive Molecular Film Suitable to  
Pressure Measurement of High Knudsen Number FlowsYu MATSUDA\*<sup>3</sup>, Hideo MORI, Tomohide NIIMI,  
Hiroyuki UENISHI and Madoka HIRAKO\*<sup>3</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya University,  
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

The pressure-sensitive paint (PSP) has potential as a diagnostic tool for pressure measurement in the high Knudsen number regime because it works as a so-called "molecular sensor". However, there are few reports concerning application of the PSP to micro devices because the conventional PSP is too thick owing to the use of polymer binder. In this study, we have adopted Langmuir-Blodgett (LB) technique to fabricate pressure sensitive molecular films (PSMFs) using Pd(II) Octaethylporphine (PdOEP) and Pd(II) Mesoporphyrin IX (PdMP), and have tested these PSMFs to evaluate the feasibility of the pressure measurement around micro-devices. It is clarified that the PSMF composed of PdMP has higher sensitivity than that of PdOEP. Since it is also considered that the sensitivity of PSMFs can be increased by introducing arachidic acid as the spacer molecules to prevent the aggregation of luminescent molecules, we have produced PSMFs with several molar ratio of PdMP to arachidic acid. At the most suitable ratio, the PSMF has sufficient sensitivity in the low pressure region with high Knudsen number, even if the amount of the luminescent molecules in the PSMF layer is smaller than those in conventional PSPs. This indicates that the PSMF is feasible to measure the pressure in high Knudsen number flows such as micro-flows.

**Key Words:** Flow Measurement, Molecular Flow, PSP, High Knudsen Number Flow, LB Film

## 1. はじめに

高真空を利用する半導体薄膜製造や、代表長さが数 10nm 程度になる MEMS や NEMS(Micro/Nano Electro-Mechanical Systems) に代表されるマイクロ・ナノデバイスの開発設計における機器の小型化や高密度化を達成するためには、デバイス周りでの熱流体現象に対する理解が必要不可欠である。このような気体分子の平均自由行程  $\lambda$  が大きい高真空環境や、系の代表長さ  $L$  が  $\lambda$  と同程度にまで小さくなるマイクロ・ナノデバイス周りの流れに代表される高クヌッセン数領域(クヌッセン数:  $Kn = \lambda/L$ ) では、気体を連続体として扱うことができず、通常の流体力学的な観点から熱流体現象を予見することは不可能であり、分子の挙動に着目して現象を扱う必要がある。そのため、高クヌッ

セン数領域での熱流体現象を解明するには、分子レベルでの計測が要求されるが、シミュレーション手法と比較して、その計測手法の発展は著しく遅れている。

そこで、本研究では分子センサーの一種である感圧塗料(PSP)による固体表面の圧力計測技術<sup>(1)~(4)</sup>に着目した。PSPを用いた圧力計測法は発光分子と酸素分子との相互作用を利用した分子レベルの手法であり、原理的に高真空領域やマイクロ・ナノデバイス周りの流れ場などクヌッセン数の高い領域における流れ場の解析に適している。特に Niimi et al.<sup>(5)</sup>によって低密度気体流の解析にPSPを適用することが可能となり、低密度気体流と同様に高クヌッセン数流れとなるマイクロ流れへのPSPの適用の可能性が高まっている。しかし、従来のPSPは膜厚、表面粗さ、発光分子の凝集による空間分解能の低下等の問題が存在するためマイクロ・ナノデバイスへの適用が困難であり、これらの問題を解決できる新たなPSPの開発が望まれている。

本研究ではLangmuir-Blodgett(LB)法<sup>(6)</sup>によってPSP

\* 原稿受付 2005年11月14日。

\*<sup>1</sup> 正員, 名古屋大学大学院工学研究科(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)。\*<sup>2</sup> 名古屋大学大学院工学研究科。

E-mail: y.matsuda@nagoya-u.jp

を分子膜化した PSMF (Pressure Sensitive Molecular Film) を作製し<sup>(7)</sup>, その PSMF の特性を評価することによって, マイクロデバイス周りの流れ場の計測の可能性を示す.

## 2. PSP の測定原理

PSP による圧力計測法では, 固体表面に塗布された PSP 内に存在するポルフィリンなどの化学物質 (発光分子) に光を照射した際のルミネセンス (蛍光またはりん光) が PSP 内に透過してきた酸素分子との相互作用によって消光される原理を利用している. すなわち, 発光分子のルミネセンスの強度が酸素分圧に依存するため, ルミネセンス強度を測ることによって固体表面の圧力分布を計測することができる. 圧力は発光強度と圧力の関係を表す Stern-Volmer の関係式によって求められる<sup>(2)~(4)</sup>.

$$\frac{I_{ref}}{I} = A_0 + A_1 \frac{P}{P_{ref}} \quad (1)$$

ここで  $I$  は発光強度,  $P$  は圧力であり  $I_{ref}$  は既知の圧力  $P_{ref}$  における発光強度である. (1) 式で示されるように, 発光強度の逆数は圧力に比例する. しかし, 実際の PSP は非線形性を示すため, 一般には非線形性を考慮した以下の経験式を用いる.

$$\frac{I_{ref}}{I} = \sum_{n=0}^N A_n \left( \frac{P}{P_{ref}} \right)^n \quad (2)$$

ここで  $A_n$  は Stern-Volmer 係数であり, 較正実験により求められる. 一般には 2 次の多項式 ( $N=2$ ) が用いられる.

## 3. 実験装置および方法

**3.1 PSMF の作製** PSP を用いた圧力計測法は発光分子と酸素分子との相互作用を利用した分子レベルの計測手法であり, 原理的にマイクロ・ナノデバイス周りの流れ場など高クヌッセン数領域における流れ場の解析への適用が期待される. しかし, 従来のポリマーベースの PSP はエアブラシやスピコーティングなどの手法によってモデル表面に塗布されるため, 数  $\mu\text{m}$  程度の膜厚があり<sup>(4)</sup> マイクロ・ナノデバイスには適用できない. また, 膜の構造が不均一であり, さらにプローブである発光分子の凝集のために空間分解能が低く, マイクロ流れの解析を行うのに十分ではない. マイクロナノデバイスへ PSP を適用するためには, その膜厚を薄く, かつ膜の構造を均一にする必要がある.

そこで本研究では LB 法<sup>(6)</sup>による薄膜生成法に注目した. LB 法は Langmuir と Blodgett によって体系化さ

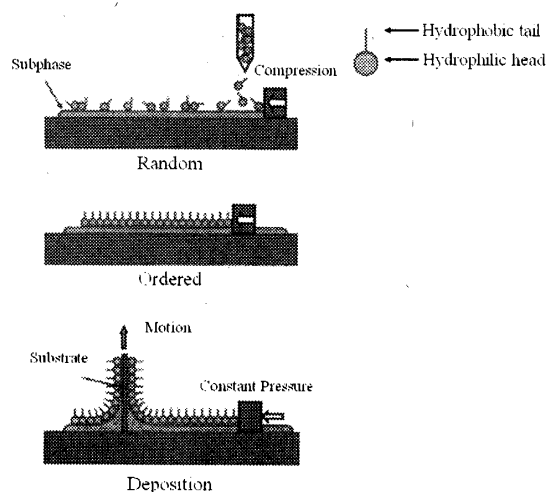


Fig. 1 A schematic process of LB method

れた, 単分子膜を生成し固体基板上に累積するための手法<sup>(8) (9)</sup>であり, 図 1 に示した手順によって分子膜の作製を行う. まず, 下層液 (本研究では純水) 上に, 膜物質となる下層液に不溶な両親媒性物質を揮発性の溶媒に溶かした展開液を滴下すると, 展開液は下層液の表面に広がる. そして, 展開液の溶媒が蒸発した後は両親媒性物質が下層液の表面上に残り単分子膜を形成する. バリヤーによりそれを圧縮すると親水基が純水側, 疎水基が空気側を向くように分子が整列され, 分子の配向や配座が均一に制御された単分子膜が形成される. この膜を垂直浸漬法などによって基板上に累積する. このように LB 法を用いれば, 分子の配向・配座を均一に制御でき, また nm オーダーで膜厚が制御できるため, 高秩序分子膜の作製が可能である. 本研究ではマイクロ流れの解析に適した PSP を開発するため, LB 法により高秩序分子膜センサーである PSMF を試作した.

本研究では, 低圧力域で高い圧力感度を持つ PSP<sup>(10)</sup>に発光分子として用いられる Palladium(II) Octaethylporphine (PdOEP) を発光分子とした PSMF を作製した. しかし, PdOEP は疎水性物質であり LB 法による分子膜形成に適しているとは言い難い. そこで PdOEP を発光分子とした PSMF の作製を試みるとともに, 両親媒性物質である Palladium(II) MesoporphyrinIX (PdMP) を発光分子として用いた PSMF の作製を行い, 両者の特性の比較を行った.

LB 膜の累積の際には, PdOEP あるいは PdMP, それにアラキジン酸を加えた混合物を膜物質とし, これらをクロロホルムとメタノールを体積比で 9:1 で混合した溶媒に溶かし, その濃度を 0.1mM とした展開液を用いた. ここで, 本研究では安定な LB 膜形成を

助けるため、および発光分子間の間隔を制御するためにアラキジン酸をスペーサー分子として使用した。また、下層液は比抵抗値  $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  の純水を  $293\text{K}$  で一定に保って使用した。基板にはスライドガラスを用い、基板への累積は表面圧を  $30\pm 0.5\text{mN/m}$  に制御しながら行った。そして、添加するアラキジン酸の量によって PSMF の特性にどのような変化が生じるか調査した。なお、試験のための PSMF は膜層数が 2 層、6 層、20 層の 3 種類の膜を累積した試料を 2 つ作製し、1 つの試料に対して 4 回試験を行った。

**3.2 PSMF の特性試験** 図 2 に本研究で構成し、PSMF の特性試験に用いた実験装置の概略図を示す。真空チャンバーはスクロールポンプ (ULVAC, DVS-631) およびターボ分子ポンプ (ULVAC, UTM-300) により排気した。真空チャンバー内の圧力は純酸素を注入し、電離真空計 (ULVAC, GI-M2) およびキャパシタンスマノメーター (ULVAC, CCMT-10A) を用いて  $1.0\times 10^{-2}$ – $1.3\times 10^4\text{Pa}$  の範囲で制御した。励起光は、光源であるキセノンショートアークランプ (ウシオ電機, UXL-500SX) の光をレンズで絞り、熱線吸収フィルターと波長  $400\pm 20\text{nm}$  のバンドパスフィルターに透過させることにより発光分子を励起するのに適切な波長の光を取り出すことによって得ている。そして、この励起光を光ファイバーを介してチャンバー内に設置した試料片に照射した。試料片からの発光は、励起光を遮断するための波長  $600\text{nm}$  のショートカットフィルターを介して EMCCD カメラ (ANDOR Technology, DV887AC-UV) で撮像し、得られた画像をパーソナルコンピュータに伝送して処理した。

また、PSMF の表面粗さの評価のため原子間力顕微鏡 (AFM; セイコーインスツルメンツ, Nanopics2100) を用いて表面の計測を行った。

#### 4. 実験結果と考察

**4.1 PdOEP を用いた PSMF** 本研究では、まず従来の PSP において発光分子として用いられている PdOEP を用いて PSMF の作製を行った。しかしながら前章で述べたように PdOEP は疎水性の物質であり、これのみでは LB 膜の形成は困難である。そこで本研究では両親媒性物質であり、高い単分子膜形成能を有するアラキジン酸を添加することによって PdOEP を発光分子として用いた PSMF を試作した。PdOEP とアラキジン酸の混合率はモル比で PdOEP:アラキジン酸 = 1:2, 1:6, 1:20, 1:60 の 4 つを試した。また、アラキジン酸のみの場合についても LB 膜の作製を行った。

アラキジン酸のみの LB 膜の場合、その極限分子

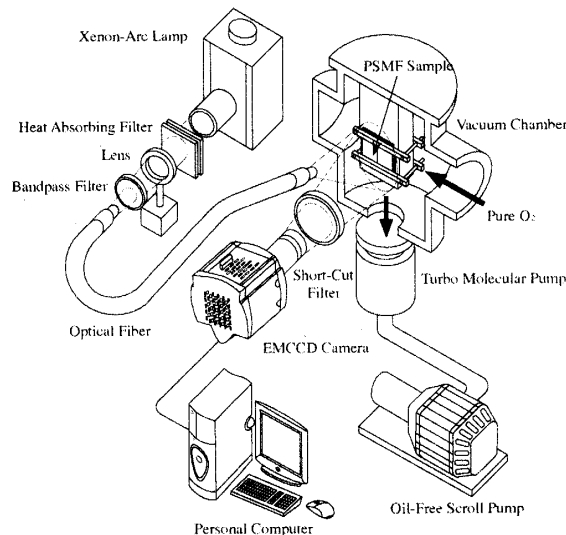


Fig. 2 Experimental Apparatus

占有面積 (LB 膜において 1 つの分子が占める平均面積)<sup>(6)</sup>は  $2.3\times 10^1\text{\AA}^2$  であり他の研究例<sup>(11)(12)</sup>と一致した。PdOEP:アラキジン酸 = 1:2, 1:6, 1:20, 1:60 の場合の極限分子占有面積は、それぞれ  $1.8\times 10^1$ ,  $2.0\times 10^1$ ,  $2.2\times 10^1$ ,  $2.1\times 10^1\text{\AA}^2$  であった。しかしここで、一般に両親媒性のポルフィリンの LB 膜において、ポルフィリン環が表面上に垂直に配座する場合には、その極限分子占有面積は  $60\text{\AA}^2$  程度であると報告されており<sup>(13)(14)</sup>, PdOEP はアラキジン酸よりも大きな分子である。そのため、本来 PdOEP のモル比が大きいほどその極限分子占有面積は大きくなるはずであるが、ここではアラキジン酸のモル比が大きいほど極限分子占有面積が大きくなっている。これは PdOEP が 3 次元的に凝集し、安定な LB 膜が形成できていないことを示唆している。

また、圧力感度の試験を行った結果、PdOEP を用いた PSMF はどの混合比の場合も圧力感度は低かった。ここでは最も圧力感度の高かった PdOEP:アラキジン酸 = 1:20 の Stern-Volmer plot を図 3 に示す。ここで、Stern-Volmer plot の縦軸は発光強度比の逆数  $I_{ref}/I$ 、横軸は圧力  $P$  である。ただし  $I_{ref}$  は  $P_{ref} = 1.0\times 10^{-2}\text{Pa}$  での発光強度である。図 3(b) から、膜層数が多い方が PSMF 内に含まれる発光分子数が多いために、発光強度が高いことが確認できる。図 3(a) から分かるように、PdOEP を用いた PSMF は圧力感度を有するが、従来の PSP<sup>(10)</sup> に比べその圧力感度は低いという結果となった。これは、前述のように PdOEP を用いた PSMF は安定な LB 膜の形成ができなかったこと、また発光分子の凝集のために濃度消光<sup>(15)(16)</sup>が起こっているためと考えられる。

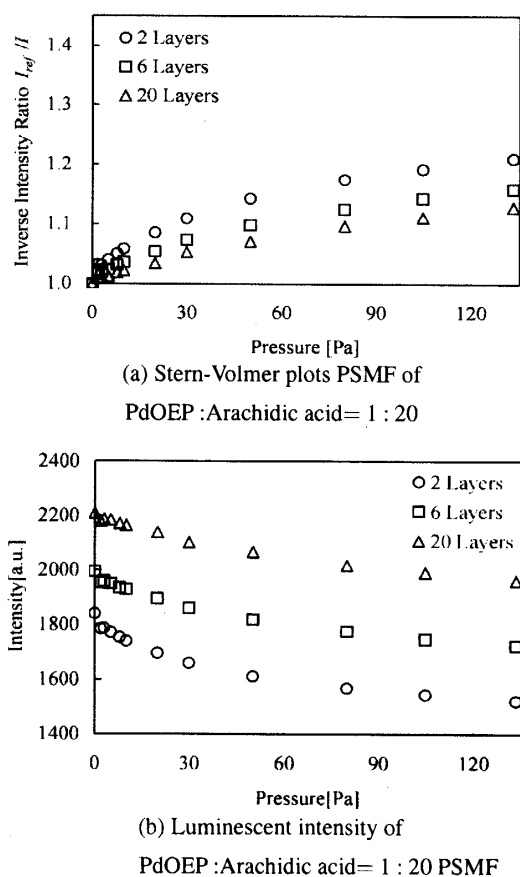


Fig. 3 Stern-Volmer plots (a) and Luminescent intensity (b) for PSMF of PdOEP:Arachidic acid=1:20 below  $1.3 \times 10^2$  Pa at 293K, where  $I_{ref}$  is the luminescent intensity at  $P_{ref}$  ( $= 1.0 \times 10^{-2}$  Pa)

**4.2 PdMPを用いた PSMF** PdOEPを用いた PSMFは膜の安定性、圧力感度の点で問題があり、マイクロ流れ等の高クヌッセン数領域への適用は困難である。そこで、両親媒性の金属錯体である PdMPを用いて安定な LB 膜の形成を図るとともに、アラキジン酸をスペーサー分子として用いて発光分子の分子間隔の制御を試みた。本研究では PdMP とアラキジン酸の混合率はモル比で PdMP:アラキジン酸 = 1:0, 1:3, 1:9, 1:21, 1:45 の5つの場合について PSMFを試作し、それぞれの PSMF の特性を評価した。

アラキジン酸の添加量による極限分子占有面積の変化を表1に示す。PdMP のみの極限分子占有面積は  $6.1 \times 10^1 \text{ \AA}^2$  であり、文献<sup>(13)(14)</sup>から予測されるものと良く一致している。ここで、PdMP およびアラキジン酸の極限分子占有面積をそれぞれ  $A_{L,PdMP}$ ,  $A_{L,AA}$  と

Table 1 The dependence of the limiting area per molecule on molar fraction of Arachidic acid

Molar ratio		Measured value of the limiting area per molecule [ $\text{\AA}^2$ ]	The limiting area per molecule calculated by eq.(3). [ $\text{\AA}^2$ ]
PdMP	Arachidic acid		
1	0	$6.1 \times 10^1$	-----
1	3	$3.4 \times 10^1$	$3.2 \times 10^1$
1	9	$2.7 \times 10^1$	$2.7 \times 10^1$
1	21	$2.4 \times 10^1$	$2.5 \times 10^1$
1	45	$2.4 \times 10^1$	$2.4 \times 10^1$
0	1	$2.3 \times 10^1$	-----

し、またモル数をそれぞれ  $M_{PdMP}$ ,  $M_{AA}$  とすると、

$$A_L = \frac{A_{L,PdMP} \times M_{PdMP} + A_{L,AA} \times M_{AA}}{M_{PdMP} + M_{AA}} \quad (3)$$

と表せるように、表1において各モル比における極限分子占有面積  $A_L$  が、PdMP およびアラキジン酸の極限分子占有面積とモル分率により算出した平均極限分子占有面積とよく一致することが明らかとなった。これから、PdMPを用いた PSMF では PdOEP の場合のような分子の凝集が生じていないことが確認できた。これはまた、アラキジン酸によって各 PdMP 分子間の距離がアラキジン酸のモル分率に比例する形で定量的に制御できていることを示唆しており、発光分子の凝集のない高秩序な分子膜を形成できたと考えられる。

次に、PdMP:アラキジン酸 = 1:0, 1:3, 1:9, 1:21, 1:45 の5つの場合について圧力感度の試験を行った。その結果を図4(a)-(e)に示す。合わせて PdMP:アラキジン酸 = 1:9 の PSMF の発光強度の圧力依存性を代表的な例として図4(f)に示す。ここで図4(a)-(e)に示す Stern-Volmer plot の縦軸は発光強度比の逆数  $I_{ref}/I$ 、横軸は圧力  $P$  であり、 $I_{ref}$  は  $P_{ref} = 1.0 \times 10^{-2}$  Pa の発光強度としている。図4(a)-(e)から膜厚が数 nm のオーダーの分子膜 PSP は従来の数  $\mu\text{m}$  程度の膜厚を持つ PSP に比べ、膜内に含まれる発光分子の数が少ないにも関わらず、このような低圧力領域で圧力感度を有することが明らかとなった。ここで、図4(a)に示す通り PdMP のみから作製した PSMF は他の PSMF に比べて圧力感度がかなり小さいことが分かる。また、図3(a)と比較すると PdMP:アラキジン酸 = 1:0, 1:45 の場合を除いて PdOEP を用いた PSMF より高い圧力感度を示すことが確認できた。

図4(a)-(c)および図3(a)に注目すると、圧力感度が2層、6層、20層の順で高いことが分かる。これは図

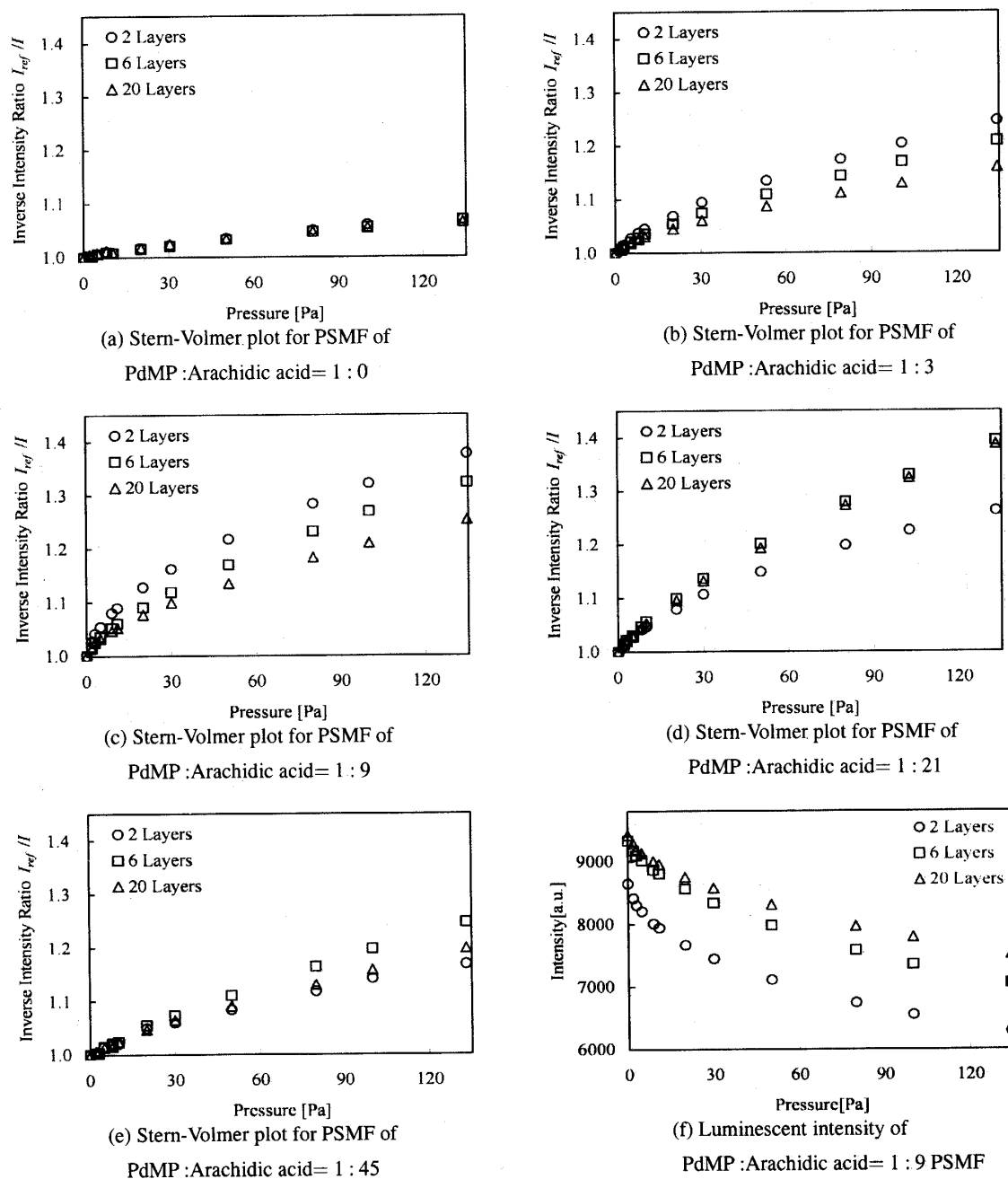


Fig. 4 Stern-Volmer plots (a)-(e) and luminescent intensity (f) for PSMF of PdMP below  $1.3 \times 10^2$  Pa at 293K, where  $I_{ref}$  is the luminescent intensity at  $P_{ref} (= 1.0 \times 10^{-2}$  Pa)

3(b) および図 4(f) に注目すると、2 層、6 層、20 層の全てにおいて圧力の上昇にともなう発光強度の減少量がほぼ同程度であるためと考えられる。つまり Stern-Volmer plot では発光強度の相対的な変化量  $I_{ref}/I$  が問題となるために、2 層のときに最も圧力感度が高くなる。ここで、各層における発光強度の変化量がほぼ等しいことから、酸素分子は主に PSMF の表面層付近の発光分子とのみ相互作用し、それを消光している一方

で、PSMF の内側の層にある発光分子は酸素分子と相互作用していないものと考えられる。このため、さらなる圧力感度の向上には分子膜内の自由体積を増し酸素透過性を高め、内側の層を酸素分子と作用させることが有効であると考えられる。

また、図 4(a)-(c) に注目すると、PdMP とアラキジン酸の混合比が 1:3, 1:9 と添加するアラキジン酸の量が増すにしたがって圧力感度が向上している様子

が確認できる。これは、アラキジン酸を添加することによって発光分子である PdMP の分子間隔を制御することの有効性を示唆している。つまり、PdMP とアラキジン酸の混合比が 1:0 のときには、発光分子である PdMP が互いに近接しているために濃度消光が生じているものと考えられる。このために図 3 に示した PdOEP を用いた PSMF よりも圧力感度が低くなっている。そこで、アラキジン酸をスペーサー分子として添加し、発光分子間の分子間隔を大きくすることによって濃度消光を防ぐことができ、圧力感度を向上させることが可能になったと考えられる。

PdMP とアラキジン酸の混合比が 1:21, 1:45 である図 4(d), (e) では図 4(a)-(c) とは違った傾向を示すことが分かる。すなわち、圧力感度は膜層数が 6 層, 20 層, 2 層の順で高く、2 層が最も低くなっている。また、アラキジン酸のモル分率が大きくなるにしたがって圧力感度が低下することが確認できる。これらは、アラキジン酸のモル分率が大きいため、発光分子である PdMP の絶対数が少なくなってしまうためであると考えられる。つまり、2 層において圧力感度が小さくなるのは PSMF 内に含まれる発光分子数が非常に少ないため、低圧力下において酸素分子による消光作用により発光分子がほぼ消光され、その結果 PSMF の内側の層と酸素分子が僅かながらにでも相互作用する 6 層, 20 層に比べ圧力感度が飽和するのが早いためであると考えられる。すなわち、PdMP とアラキジン酸の混合比が 1:21, 1:45 の場合に圧力感度が悪化するの、上述の濃度消光が小さくなることによる圧力感度の向上よりも、PSMF 内に含まれる発光分子の絶対数の低下による圧力感度の低下の影響が大きいためであると考えられる。

以上から、PdMP を発光分子として用い、スペーサー分子としてアラキジン酸を用いた PSMF はクヌッセン数の大きいマイクロ流れの解析に有効であることを示した。さらに、アラキジン酸の添加量を適切に調整し発光分子間の間隔を制御することにより、濃度消光を防ぎ、PSMF の圧力感度を向上させることが可能になることを明らかにした。

**4.3 表面粗さの評価** 本研究では、PSMF の表面粗さの評価のため、 $1.0 \times 10^{-2} - 1.3 \times 10^2 \text{Pa}$  において最も高い圧力感度が得られた PdMP とアラキジン酸の混合比が 1:9 の膜層数 2 層の PSMF について AFM を用いて表面の計測を行った。また、比較のために PSMF を累積していない基板表面および従来の PSP である PdOEP/poly(TMSP)<sup>(10)</sup> を塗布した基板表面の計測も行った。測定領域は  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  とした。基板表

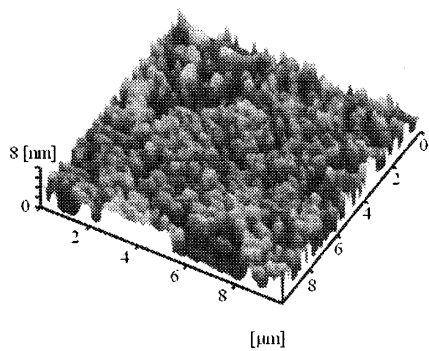
面の様子を図 5(a) に、膜層数 2 層の PSMF(PdMP: アラキジン酸 = 1:9) の表面構造を図 5(b) に、そして PdOEP/poly(TMSP) の表面の様子を図 5(c) にそれぞれ示した。図 5(a), (b) は  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} \times 8 \text{nm}$  の領域を示している。図 5(c) は  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} \times 150 \text{nm}$  の領域を示している。

また、表面粗さ解析を行った結果、基板について算術平均高さ (Ra)  $1.22 \text{nm}$ , 最大高さ (Ry)  $6.36 \text{nm}$  を得た。従来の PSP である PdOEP/poly(TMSP) について  $20.4 \text{nm Ra}$ ,  $1.55 \times 10^2 \text{nm Ry}$  が得られた。また、膜層数 2 層の PSMF(PdMP: アラキジン酸 = 1:9) については  $0.58 \text{nm Ra}$ ,  $6.60 \text{nm Ry}$  が得られた。図 5(c) では、従来の PSP の表面は一見平滑に見えるが、これは最大高さが大きく、図 5(a), (b) に比べてその高さ変動が大きいためである。これから、従来の PSP が基板表面の状態を大きく変えてしまうものであることが分かる。ここで PSMF に注目すると、PSMF の表面粗さは従来の PSP と比較して十分小さくなっており、さらに PSMF を基板上に累積することによって基板と比べ表面粗さ (算術平均高さ) が小さくなることが分かった。この原因として、基板上の凹凸を埋めるように PSMF が累積されたものと考えられる。また、基板と PSMF の表面粗さのオーダーに変化はなく PSMF を累積することによる表面形状の変化は小さいことが確認できる。このことから、マイクロデバイス周りの流れ場の解析に PSMF を適用する上で、PSMF が流れ場に与える影響は小さいと言える。

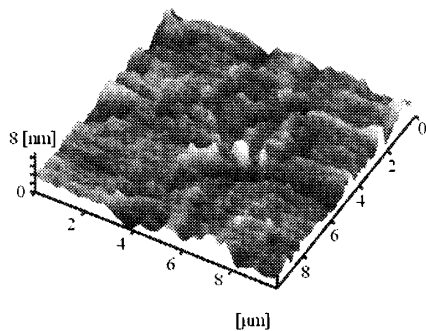
## 5. ま と め

本研究において、マイクロデバイス周りの流れ場の計測への PSP の適用可能性を調べるために、PdOEP および PdMP を用いて PSMF の作製を行い、その圧力感度の試験および表面粗さの評価を行った。その結果、以下のような知見を得た。

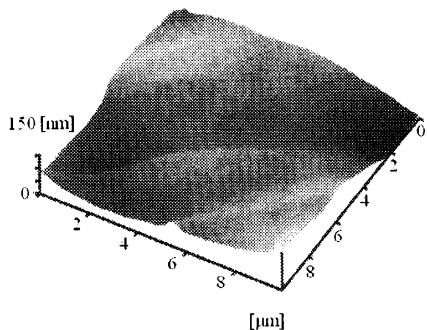
1. 分子膜 PSP はその中に含まれる発光分子数が従来の PSP に比べて少ないにも関わらず、低圧力域において圧力感度を有することを確認した。
2. 圧力領域  $1.0 \times 10^{-2} - 1.3 \times 10^2 \text{Pa}$  において PdOEP を用いた PSMF に比べて PdMP を用いた PSMF が良好な圧力感度を示すことが分かった。また、圧力感度は膜層数 2 のものが最も高いことが分かった。
3. アラキジン酸をスペーサー分子として用いて、発光分子である PdMP 分子間の距離を定量的に制御することによって、発光分子間の濃度消光を防ぎ、高い圧力感度を得ることができると示した。



(a) AFM image of the substrate



(b) AFM image of the PSMF



(c) AFM image of the PdOEP/poly(TMSP)

Fig. 5 AFM images of the substrate (a), the PSMF of PdMP :Arachidic acid= 1 : 9 2layers (b) and PdOEP/ppoly(TMSP) (c)

4. AFM による表面粗さ解析結果から、基板と PdMP を用いた膜層数 2 層の PSMF(PdMP : アラキジン酸 = 1 : 9) の表面粗さのオーダーは等しく、PSMF を累積することによる表面状態の変化は小さいことを確認した。このことから、マイクロデバイス周りの流れ場の解析に PSMF を適用する上で、PSMF が流れ場に与える影響は小さいと言える。

これより、本研究で作製した PdMP を用いた PSMF をマイクロデバイス周りの流れ場などの高クヌッセン数領域の計測により有効に適用できる可能性があることを示した。

## 謝 辞

本研究は科学研究費補助金の援助を受けて実施した。また、東北大学多元物質科学研究所の宮下徳治教授ならびに三ツ石方也助教授、および名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻の関隆広教授には単分子膜の生成法に関する有益なご助言を頂いた。ここに謝意を表す。

## 文 献

- (1) Asai, K., Status and prospect of pressure-sensitive paint technology, *Kashika Joho Gakkaishi (Journal of the Visualization Society of Japan)*, **21**-83(2001), 203-208.
- (2) Liu, T. et al., Temperature- and pressure-sensitive luminescent paints in aerodynamics, *Applied Mechanics Reviews*, **50**-4(1997), 227-246.
- (3) Engler, R.H. et al., Description and assessment of a new optical pressure measurement system (OPMS) demonstrated in the high speed wind tunnel of DLR in Göttingen, DLR-FB 92-24, (1991).
- (4) Bell, J.H. et al., Surface pressure measurements using luminescent coatings, *Annual Review of Fluid Mechanics*, **33**(2001), 155-206.
- (5) Niimi, T. et al., Application of pressure-sensitive paints to low-pressure range, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, **19**-1(2005), 9-16.
- (6) Ulman, A., *An introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, (1991), Academic press.
- (7) Mori, H. et al., *Oxygen sensitive films and its production method*, (2005), Patent Pending 2005-278731 (Japan).
- (8) Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. liquids, *Journal of the American Chemical Society*, **39**-9(1917), 1848-1906.
- (9) Blodgett, K.B., Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface, *Journal of the American Chemical Society*, **57**-6(1935), 1007-1022.
- (10) Mori, H. et al., Molecular number flux detection using oxygen sensitive luminophore, *Physics of Fluids*, **17**-10(2005), 100610.
- (11) Li, H. et al., AFM study of templated growth of cadmium sulfide nanoparticles using pure and mixed arachidate films, *Thin Solid Films*, **358**(2000), 62-72.
- (12) Sostarecz, A.G., et al., Depth profiling of Langmuir-Blodgett films with a buckminsterfullerene probe, *Analytical Chemistry*, **76**-22(2004), 6651-6654.
- (13) Luk, S.Y., et al., Preparation and characterization of Langmuir-Blodgett films of mesoporphyrin ix dimethylester indium chloride, *Thin Solid Films*, **157**(1988), 69-79.
- (14) Jones, R. and Tredgold, R.H., Langmuir-Blodgett films of simple esterified porphyrins, *Thin Solid Films*, **99**(1983), 25-32.

(15) Vanderkooi, J.M., et al., An optical method for measurement of dioxygen concentration based upon quenching of phosphorescence, *The Journal of Biological Chemistry*, **262**-12(1987), 5476-5482.

(16) Sapunov, V.V., Concentration quenching of the triplet state of Pd-octaethylporphin, *Optics and Spectroscopy*, **77**-5(1994), 696-701.

---