

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「分子複合系の構築と機能」
研究課題
「有機ナノ結晶の作製・物性評価と多元ナノ構造への展開」

研究終了報告書

研究期間 平成 12 年 11 月～平成 18 年 3 月

研究代表者：中西 八郎
(東北大学 多元物質科学研究所、教授)

有機ナノ結晶の作製・物性評価と多元ナノ構造への展開

1 研究実施の概要

物質・材料がナノサイズレベルに再構築されると、従来の物質分類の概念では捉えきれない新しい特性を発現する新規な物質の創製とそのような物質を対象とする新しい学術分野が登場するであろうことを研究代表者は90年代初頭に指摘していた(化学と工業, **45**, 24 (1992)). まさに、固体物理学と分子科学が扱いきれなかった時空間スケールの谷間とも言える。

このような未踏分野の研究推進には、金属・半導体ナノ粒子に比べて、最も研究が遅れている有機・高分子系のナノ結晶科学を速やかに進展させることが急務と考え、先ず、その作製法の探索研究に着手した。その結果、有機ナノ結晶の作製手法として、純化学的な方法である「再沈法」が汎用性に優れた有力な手法であることを世界に先駆けて発信 (*Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L1132 (1992)) すると共に、有機ナノ結晶固有の興味深い現象・物性の一端を把握し、報告し始めた。

そのような折、ナノサイズの領域にある有限個の原子・分子集団やクラスターが未踏の基礎科学・技術分野として次のパラダイムとなることが、先進各国においての共通認識となった。実際、ナノ科学技術が本世紀の戦略的基盤分野となることは米国の大統領声明”National Nanotechnology Initiative (2000)”が端的に物語っており、この分野における国際競争の激化は必至と予想されるに至った。

既に先導的展開を始めていた研究代表者らは、このような背景を踏まえて、有機ナノ結晶の基礎科学分野のさらなる進展、加えて、金属・半導体のような異種物質・材料とのナノ複合化・多元ナノ構造の創製および新たな応用展開を探る研究を戦略的に推進することが極めて重要との認識に至り、以下のような3つの研究課題目標、

- 1) 有機ナノ結晶の作製法の探求・確立
- 2) 有機ナノ結晶の個性の解明
- 3) 有機ナノ結晶を用いた新たな応用の例証

を掲げたプロジェクト的研究展開の構想を抱くに至った。

以下に、研究成果の概要を記す。

- 1) 有機ナノ結晶の作製手法の探求・確立では、既に見出していた「再沈法」をさらに発展・拡充させ、広汎な有機・高分子化合物のナノ結晶化に有用な汎用的手法として確立できた。

- ・再沈操作後のマイクロ波照射によって、試料である有機ナノ結晶分散系を極めて短時間(秒オーダー)に均一加熱することが可能となり、ナノ結晶化の促進、サイズの単分散化を飛躍的に向上させた。
- ・これまでの手動による再沈操作をオートサンプラーを用いて行うことにより、有機ナノ結晶のサイズ・形状を繰り返し再現性良く制御、作製できた。これは再沈法の装置化へ向けた重要なステップであった。この結果を受けて、さらに無脈流シリンジポンプを用いた再沈法システムを開発した。これにより、従来の実験室装置では1回の再沈操作では0.2 mg程度しか有機ナノ結晶を作製できなかったのに対して、1.2 g/hという高効率で

の連続作製が可能となった。さらに、ラモンド型攪拌子や超音波照射による攪拌・分散効率の向上も図った。このような連続プロセスに対応して、イオン性液体を用いた有機ナノ結晶の回収法も確立した。

- ・超臨界再沈法は、高温高压下の超臨界流体を溶解溶媒に用いる特徴を有する。例えば、水は常温常圧で極性溶媒であるが、超臨界水は極性有機溶媒に近い性質を示す。そのため、難溶性有機顔料などのナノ結晶化が可能となるナノ結晶場のその場 SAXS 解析法の確立、超臨界流体中での溶解度評価装置ならびに高温高压用オートクレーブの底部に電磁誘導回転式攪拌ユニットを装着したセルを作製し、超臨界流体中に原料有機結晶粉末を急速に飽和溶解させるための連続プロセスの開発を行った。また、貧溶媒である常温水の流量と温度がサイズ・形状に最も重要な操作変数であることが生成有機ナノ結晶の評価から判明した。これにより、超臨界再沈法の難溶性化合物のナノ結晶化における有用性を示した。

2) 個性の解明では、サイズ、形状に依存したナノ結晶に特有の光学特性および化学特性の存在とそれらの原因を明らかにした。加えて、多元ナノ構造化では、異種材料である金属とのナノ複合化により、加成性を越えた電子状態が発現することを見出した。

- ・サイズが 10 nm 以下の半導体ナノ粒子における量子サイズ効果では説明の困難な有機ナノ結晶特有のサイズに依存した光学・分光特性があることを明らかにした。再沈法で作製される試料形態は分散系であることから、分光測定・解析には幾つかの問題点があり、これを克服するために、原子間力顕微鏡とレイリー散乱スペクトル顕微分光を組み合わせた単一ナノ粒子分光・形状測定システムを開発した。ポリジアセチレンおよびペリレンナノ結晶の個々のサイズと分光スペクトルとを同時に測定を行った。その結果、サイズ効果は弱い分子間力で結合した有機ナノ結晶特有の現象であることを始めて明らかにした。さらに、ポリジアセチレンナノ結晶の固相重合過程や後述するポリジアセチレンナノ結晶を内包するカプセル化微粒子の特性解析もを行い、本分光システムの有用性を示した。
- ・ポリジアセチレンナノ結晶の生成過程、つまりその固相重合過程は、バルク結晶と比較して、転化率が向上し、重合開始までの誘導期は短縮されることが明らかとなった。また、ナノ結晶を構成するポリジアセチレンの分子量分布は狭く、対応するバルク結晶より欠陥構造が少ないと示唆された。一方、ジオレフィン誘導体ナノ結晶では、バルク結晶で見られた巨視的なクラックの発生や崩壊は認められず、単結晶—単結晶相転移が進行し、モノマーとポリマーの結晶格子に対応した形状変化が見られることが分かった。これはナノ結晶では単結晶相転移がスムーズ且つ速やかに進行することを意味し、前項でも議論されたナノ結晶格子のソフト化を裏付ける結果である。
- ・コア-シェル型多元ナノ構造体の最初の例として、再沈法を拡張した「共沈法」を確立することによって、銀-コア/ポリジアセチレン-シェルから構成されるハイブリッドナノ結晶の作製に成功した。予め調製された銀ナノ粒子が一次核コアとして作用し、その周囲にポリジアセチレン-シェルを形成する。この形成過程で非常に興味深いことに、銀-コア由来の局在表面プラズモンがその共鳴周波数を変えず、強度減衰・消失した。高輝度放射光を用いた光電子分光から、これはコア-シェル界面で生じた強い化学的相互作用の結果、銀-コア界面が局所的に非金属化ドメインを形成、銀価電子帯の自由電子の平均自由行程が減少するためと推定した。
- ・前述のコア-シェル構造とは逆構造であるポリジアセチレン-コア/銀-シェルから構成されるハイブリッドナノ結晶を界面活性剤をバインダーとして用いた還元法と新たに開発した光触媒還元法により作製した。コアとなるポリジアセチレンナノ結晶を再沈法で作製し、その水分散液に界面活性剤 SDS を加え、銀イオンをポリジアセチレン-コア表面に捕捉し、還元剤で処理をすると、コア表面に銀ナノ粒子が多数析出した。さらに、光触

媒還元法では、銀塩とアンモニア水を加えて、可視光（室内光）を照射するだけで、化学的還元よりさらに高効率で稠密に銀ナノ粒子が析出することが判明した。粉末 X 線回折法や電子線回折の結果から、析出物が金属銀であり、酸化物などではないことを確認した。この光触媒還元法は他の金属種と π -共役系化合物との組み合わせにも適用可能な手法と考えられる。

3) 応用展開では、対象化合物の機能に応じた種々の材料化が可能なことを示せた。特に、従来技術とは全く異なる再沈法で、難溶性色素・顔料の高品質化に道筋を開いたことは、関連工業分野への波及効果が大きいと期待される。

- ・再沈法で作製されたポリジアセチレンナノ結晶は高い負の表面電位を示し、水中に安定に長期間分散する。高分子電解質（ポリカチオン）水溶液とポリジアセチレンナノ結晶水分散液にガラス基板を順次浸積することにより（Layer-by-Layer 法、静電吸着法）、散乱損失が少なく光学的に優れた有機ナノ結晶薄膜を作製した。膜厚は浸積回数で容易に制御可能であり、このような累積薄膜ではその濃縮効果によって、ポリジアセチレンの非線形光学定数の実質的向上が達成された。さらに、浸積サイクル工程に銀ナノ粒子水分散液を加えるとポリジアセチレンナノ結晶と銀ナノ粒子からなる交互累積薄膜も作製可能である。その可視吸収スペクトルから、交互累積薄膜層間での電子的相互作用が示唆された。
- ・有機ナノ結晶表面の保護および細密配列制御を目指して、ポリスチレンやポリメチルメタクリレートによるカプセル化に成功した。再沈法で作製した有機ナノ結晶水分散液にモノマーと開始剤を添加し、乳化重合を行った結果、有機ナノ結晶を内包した均一で任意サイズの球状カプセル化微粒子が作製された。内包率は 80%以上であった。コアシェル型球状カプセル化微粒子は自己組織的細密構造をとり、非線形光学特性が付与されたフォトニック結晶のような新規光学デバイスへの展開が期待される。
- ・再沈法で作製された有機ナノ結晶分散系は、等方的で散乱損失の少ない透明な液体ではあるが、結晶としての性質を保持している（称して、「液・晶」）。液中でブラウン運動しているナノ結晶を外場印加により配向制御することで、系の透過率（吸光度）を制御し、さらに固定化することで擬似結晶としての機能化に成功した。これは、新たな表示素子の概念提示・実証するものである。代表的な有機二次非線形光学結晶として知られる DAST (4'-Dimethylamino-N-methylstilbazolium *p*-toluenesulfonate) は、極性結晶構造を有し、永久双極子を持つ結晶を与える。逆相再沈法を用いて、DAST ナノ結晶を作製し、その分散液に直流電場を印加することで、ナノ結晶の配向制御を達成した。配向に必要な電場は数百 Vcm^{-1} であり、ナノ結晶の持つ巨大双極子を反映して、液晶と比べて 1~2 桁程度の低電場応答した。さらに、交流電場を採用することで、ナノ結晶の電気泳動を抑制し、配向度の向上を達成した。最速の応答時間は 200 ms 程度である。一方、反磁性相互作用により、ナノ結晶が磁場配向することを DAST ナノ結晶分散系を用いて初めて実証した。さらに、配向したナノ結晶分散系の固定化は、材料化の点で重要な課題である。そこで、分散媒として光硬化性樹脂であるアクリル酸エステルを用いて、磁場配向した DAST ナノ結晶の固定化に初めて成功した。偏光カラーフィルターとしての応用が想定される。
- ・フッ化ポリイミドは低誘電率材料として有望で、そのナノ粒子化の作製法を検討・確立した。再沈法によりポリアミック酸ナノ粒子を作製後、化学イミド化・熱イミド化処理を施した。イミド化の前後で粒子の形状、粒径に変化がないことが確認され、ポリアミック酸ナノ粒子のサイズを制御することで、様々なサイズのポリイミドナノ粒子を作り分けることが可能となった。また、注入溶液であるポリアミック酸溶液に LiCl やポリアクリル酸を添加することでユニークな形状の多孔性ポリイミドナノ粒子を作製することに成功した。LiCl の添加量を変化させることで空孔数を変えることが可能であることが確認された。一方、ポリアクリル酸の添加量を変えることで 40~100 nm の範囲で孔径を制

御することに成功した。ポリイミドナノ粒子の静電吸着薄膜の作製が可能となり、低誘電率膜として有望であることが分かった。

- 再沈時、ポリアミド酸溶液に希土類硝酸塩を添加することで、有機・無機複合体である希土類イオン（ユウロピウム或いはテルビウムイオン）含有ポリイミドナノ粒子を作製した。その蛍光特性は非常に興味深く、紫外光照射量の増加に伴い蛍光強度が増強して、一方、熱処理を施すことによりその温度を感知・記憶して蛍光強度が減少・消失するという従来にない特異な発光挙動を示すことを見出した。ポリイミドマトリックスから希土類イオンへのエネルギー移動を経て発光を示すことも判明した。ナノ空間での紫外線照射量、温度センサーや画像記録媒体等、幅広い分野への応用が期待される材料であるといえる。
- 難溶性有機顔料のナノ結晶化を再沈法により、簡便且つ高効率に作製するためには、高濃度に溶解可能なアミド系溶媒 **NMP** などが良好であることが探索の結果、判明した。この溶媒のキナクリドン溶液を二層ポンプ式自動注入装置により、貧溶媒である水に注入すると、通常の再沈法に比べて、1000 倍スケールという高収率（毎分 200 mg）で、ナノ結晶を作製できることが判明した。
- キナクリドンナノ結晶の晶系は注入溶液濃度に依存し、耐候性に優れた γ 型は **NMP** 溶媒の場合、8 mM が適当であることが判明した。一方、貧溶媒を水からメタノールに変えると、同じ γ 型にも拘わらず、そのサイズはサブマイクロオーダーの分岐状星形結晶形となった。このことは、逆に貧溶媒組成（水とメタノールの比）を以て、サイズ・形状制御が可能であることを示唆する。
- 再沈法で作製された有機顔料ナノ結晶分散液は、そのサイズと分散液の透明性から、各種分光測定が飛躍的に容易になり、顔料の光励起状態と耐光性を議論する上での試験試料としても非常に有用である。その結果、キナクリドン顔料の高耐光性は分子構造に由来するのではなく、むしろ結晶化によって励起状態が速やかに緩和するためであることが明らかになった。このように、顔料材料開発に有益な情報を提供可能となった。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

これまでの有機・高分子コロイド粒子が基本的に非晶質・無定形であったのに対して、明確に定義された有機ナノ結晶は本質的に異なる物質・材料系であり、その多様性、分子設計・合成の容易さから、金属・半導体ナノ粒子と比較して、高い潜在的ポテンシャルを有する。さらに、異種ナノ材料との多元ナノ構造化は、光・電子特性発現での新しいフェーズに繋がり、単に基礎科学分野に止まらず、情報・通信分野等における新素材や新しい動作原理に基づくデバイスの提案など、その波及効果は極めて大きいと言える。

そこで、本研究開発の開始時には、以下の3つの目標を設定した。

- 1) 再沈法をさらに完成度の高い作製技術として確立するための装置開発、そのための化学工学的データの蓄積を行い、これにより、サイズ・形状が高度に制御された有機ナノ結晶の実験室レベルでの大量合成を可能にする。
- 2) 孤立分子とバルク結晶の中間に位置する有機ナノ結晶とそれをベースとする新規な「多元物質から成るナノ構造体」の創製、構造・物性相関を解明し、有機ナノ結晶に特有の個性を明らかにする。
- 3) 有機ナノ結晶を用いることによる新たな応用の例証を行う。

研究実施体制の組織図を次項にまとめて示すが、

平成12年度の採択・開始とともに、研究代表者が自ら率いる「中西グループ」では、金属などの異種材料とのハイブリッドナノ構造体の作製法も含めて、高度なサイズ・形状制御および実験室レベルでの大量合成プロセスを目指して、有機ナノ結晶の作製法である再沈法の発展・改良を進めた。さらに、有機ナノ結晶分散液「液・晶」系における電場配向制御とその固定化を推進した。

大量合成プロセスの一つとして、「新井グループ」では、その化学工学分野でのポテンシャルを活用して、超臨界再沈法の確立を進めた。特に、難溶性有機顔料のナノ結晶化を念頭に置いて、作製装置の連続システムの構築と化学工学的基礎データの蓄積および評価方法の開発を行った。

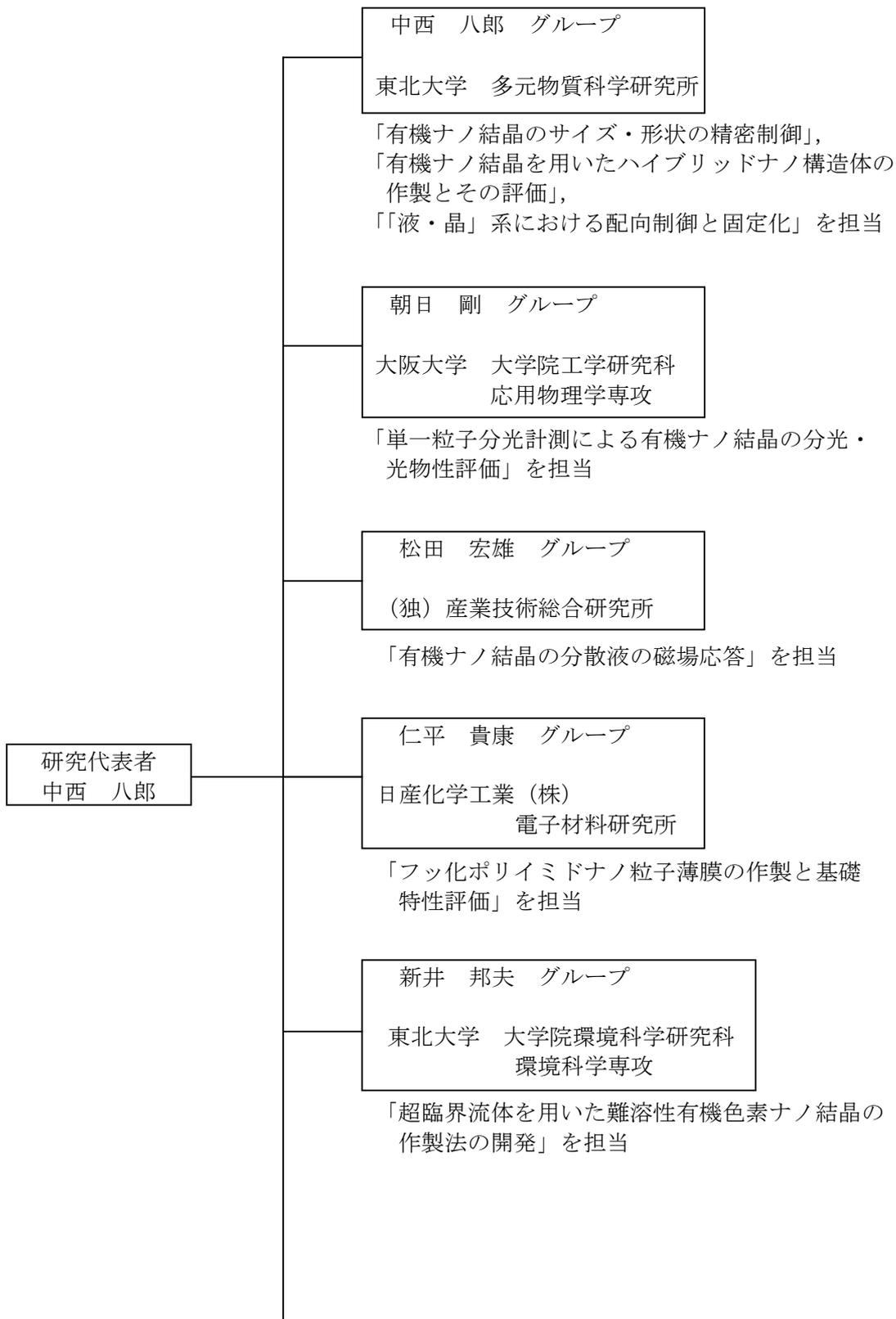
中西グループが「液・晶」系の電場配向制御を担当したのと並行して、「松田グループ」は同系の磁場配向制御を試みた。また、想定される応用事例としてのカラーフィルターを目指して、磁場配向後の固定化を行った。両グループのデータ・知見は互いに補完し合う関係にある。

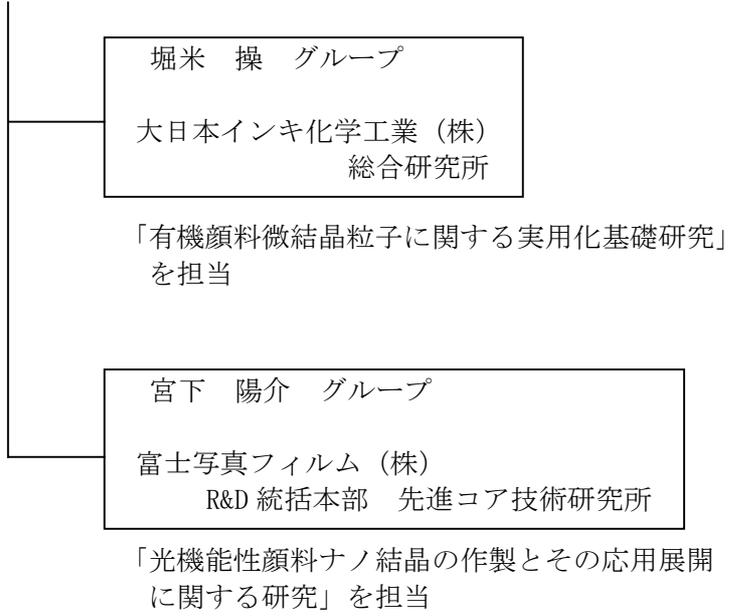
有機ナノ結晶の個性解明、特に光学特性におけるサイズ効果は「朝日グループ」によって確立された単一粒子分光計測法によって、詳細に検討された。金属・半導体ナノ粒子とは異なる有機ナノ結晶特有のサイズ効果の存在が明らかとなった。これは、本プロジェクト全体に共通する基盤的で重要な知見である。

一方、再沈法の作製法としての応用事例として、高分子ナノ粒子の作製が「仁平グループ」で展開された。ポリイミドナノ粒子の前駆体ポリアミック酸ナノ粒子を再沈法で作製し、その後イミド化するという2段階操作が取られた。無機塩や水溶性高分子を共存させることにより、多孔性ポリイミドナノ粒子も作製し、低誘電率薄膜材料としての評価を行った。さらに、希土類硝酸塩を共存させて、ポリイミドナノ粒子を作製すると、希土類イオンからの特異な発光特性が観測され、様々なセンサー応用等が考えられた。

大量合成を目指した再沈法の研究展開の中で、ある種のアミド系溶媒が良溶媒として優れていることを発見し、特に、難溶性有機顔料のナノ結晶化に有用であることが見出された。これを受けて、新たに二つの民間企業の参画を求めて、実用化基礎研究や応用事例を試みた。顔料は耐候(光)性に優れているものの、精細な色調を出すためには、サイズ・形状が良く制御されたナノサイズ化が求められていた。「堀米グループ」では、アミド系溶媒を用いたキナクリドンナノ結晶のサイズ・形状におよぼす再沈操作因子の解明を試みた。一方、「宮下グループ」では、同じキナクリドンナノ結晶を用いて、各種分光測定に適したナノ結晶分散系試料の最適化とともに、耐候(光)性について、ナノ結晶の光励起状態から解析し、議論した。

(2)実施体制





3 研究実施内容及び成果

3. 1 有機ナノ結晶作製のサイズ・形状の精密制御、ハイブリッド構造体の作製とその評価、「液・晶」系における配向制御と固定化（東北大学、中西グループ）

(1)研究実施内容及び成果

(A) 有機ナノ結晶作製のための装置化

従来の再沈法における問題点としては手動による、「貧溶媒中への溶液注入作業」であったために、再現性の乏しさやサイズの分布幅が広がる傾向を有することが挙げられる。そこで、シリンジを用いた従来の再沈法を装置化することで、上記のような問題点を解決することを検討した。装置化の基本仕様を策定するにあたり、先ず、再沈法におけるナノ結晶のサイズ・形状に及ぼす1. 濃度、2. 温度、3. 保持時間、4. マイクロ波照射の諸因子の影響を調査した。使用した化合物としてはポリジアセチレン及び有機色素を用いて、水分散媒の量を10mlという現行規模に設定し、再沈法によりナノ結晶の作製を行った。その結果を図1にまとめた。最終的に得られるナノ結晶のサイズに最も影響する因子としては、注入溶液の濃度と貧溶媒の温度が挙げられる。また、マイクロ波照射により、ナノ結晶化が促進される傾向にあることが分かり、マイクロ波を有効利用できれば、サイズが均一化する傾向にあることが認められた。次に、図2のように、ナノ結晶、またはナノファイバーが生成するメカニズムが完全に解明された。図2中には、上記の因子が関与するポイントを矢印で指示してある。以上の知見を得た後、有機ナノ結晶作製装置の基本仕様の策定を行った結果、A. オートサンプラー、B. 無脈流シリンジポンプまたは通常のポンプ、C. マイクロ波照射を用いた有機ナノ結晶の作製装置を開発し、様々な π -共役系化合物において、サイズ・形状等が精密に制御された有機ナノ結晶の作製が行われた。

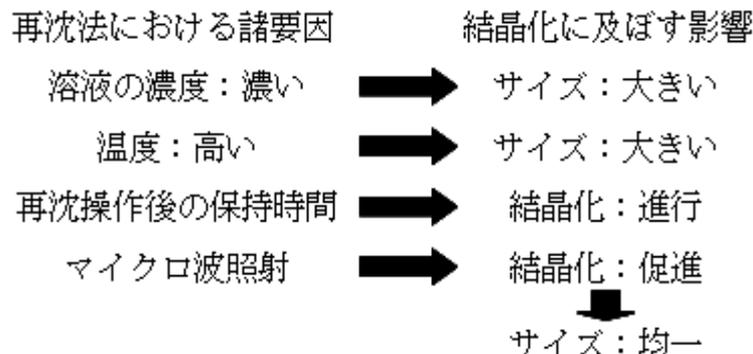


図1.ナノ結晶のサイズや結晶化に及ぼす再沈法における諸因子の影響

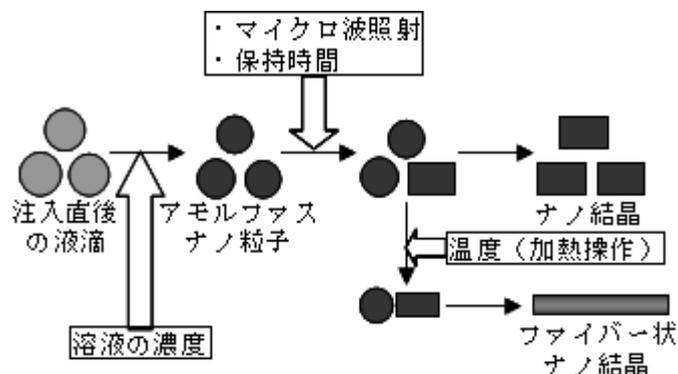


図2.ナノ結晶・ナノファイバーの生成機構と諸因子が影響するポイント

1. オートサンプラーを使用した有機ナノ結晶の作製

設備品で購入したオートサンプラー（図3）をクリーンルーム内に設置し、有機ナノ結晶の自動作製を試みた。具体的には、以下の通りである。対象化合物は、ジアセチレンの一種である DCHD (1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4-hexadiyne) を用いた。まず、注入用の DCHD / アセトン溶液 (5 mM:10 ml) と貧溶媒である水 (イオン交換水: 10 ml) を調製し、それぞれを専用のバイアルに封入した後、恒温槽に連結されたバイアルホルダーに固定する。30 分間静置することで温度を 20 °C に保持する。次に、注入用のバイアルから所定量をシリンジにより抜き取り、貧溶媒用のバイアルに、予め攪拌速度 1200 rpm, 注入速度 250 μ l/s に設定し、注入した。注入速度、注入時のシリンジの位置、注入量、シリンジ共洗い回数等も自動的に設定可能である。作製された DCHD ナノ結晶分散液に関しては、20 分程度のナノ結晶化に要する保持時間を経た後、同分散液に紫外線照射を行うことで固相重合を施し、ポリジアセチレンナノ結晶の分散液とした。サイズや吸光度等を評価した。

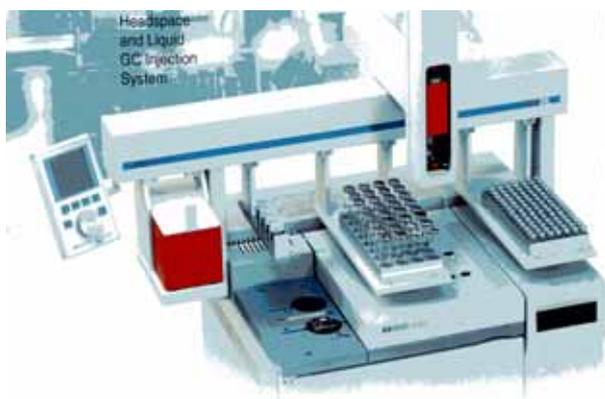


図3 有機ナノ結晶の作製に用いたオートサンプラー

その結果、まずナノ結晶のサイズに及ぼす因子の一つである溶液の濃度を变化させることにより、手動注入時と同様にサイズ制御が可能であることが分かった。また、図4のように、5回同様の操作を行った場合でも、全く同じ吸収スペクトルが最終的に得られることが分かり、実験操作に対する結果の再現性が非常に高いことが示された。その他、有機ナノ結晶分散液が数百 ml/h で作製可能であることが明示され、オートサンプラーが有機ナノ結晶の作製法として、有力な手法であると実証できた。

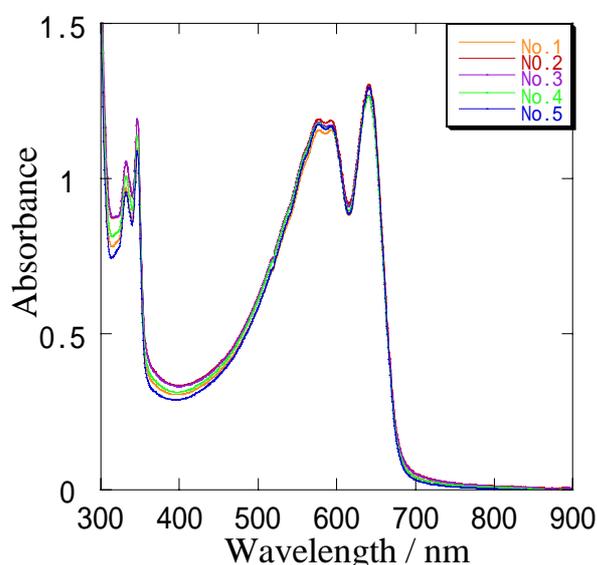


図4 オートサンプラーを用いて5回作製されたポリジアセチレンナノ結晶分散液の各吸収スペクトル

2. 無脈流シリンジポンプまたは通常のポンプを使用した有機ナノ結晶の作製

設備品で購入した無脈流シリンジポンプ(図5)により、サイズ制御された有機ナノ結晶作製の自動化と大量作製を検討した。その結果同装置において、再沈過程における注入までの条件が一定になり、攪拌条件が得られるナノ結晶のサイズ分布に影響を与えることが分かった。そこで、化学工学分野でよく知られているラモンド型攪拌子を用いた攪拌操作を行い、ナノ結晶を作製した。

図6には、サイズ制御因子である注入溶液の濃度を変えたときに作製されたポリジアセチレンナノ結晶のSEM像を示す。平均サイズに対して20%以内に収まる程度に、サイズの分布幅が狭く、且つ30 nm, 50 nm, 100 nmという細かなサイズ制御が実現されていることが判明した。さらに、再現性が極めて高いことが同手法の長所である上、従来のマイクロシリンジによる再沈法の場合、1回あたりに約0.2 mg程度の量しか作製できなかったのに対して、100 nmのポリジアセチレンナノ結晶を1.2 g/hという高効率で連続作製可能であることが判明した。すなわち、無脈流シリンジポンプを用いた装置を開発したことにより、ナノ結晶の大量作製と精緻なサイズ制御に成功した。



図5 無脈流シリンジポンプを用いた再沈法の装置図

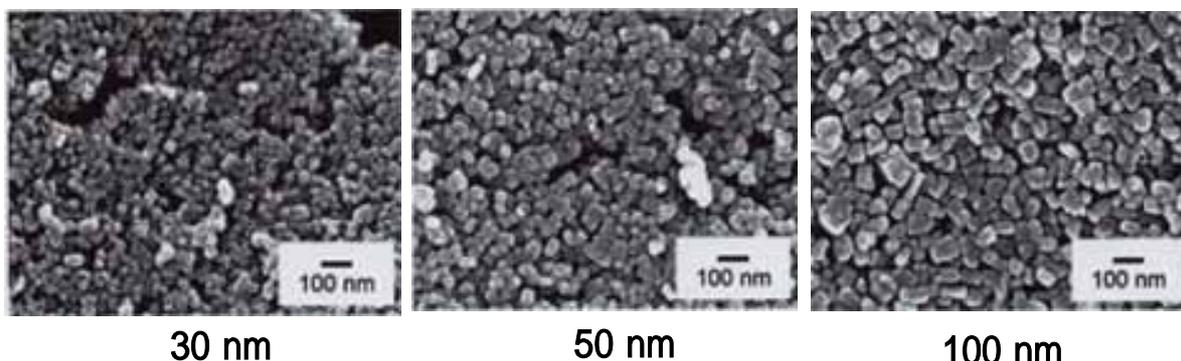


図6 無脈流シリンジポンプにより作製されたポリジアセチレンナノ結晶

他方、通常の二送式のポンプを用いて、実用性の高い赤色顔料ナノ結晶の大量作製にも取り組んだ。最適な溶媒を選定し、顔料を高濃度に溶解した後、同溶液をポンプにより100 ml/minという送液条件で、ラモンド型攪拌子や超音波発生装置を用いて適当な攪拌状態にある貧溶媒に注入した結果、50 nm以下に制御された顔料ナノ結晶を約0.7 g/minという非常に良好な効率で作製可能であることが明らかになった。上記の結果は、様々な化合物に拡張できることから、将来実用化に向けた物質・材料系のナノ結晶化に有効な知見であると考えられる。

3. マイクロ波照射を用いた有機ナノ結晶の作製

マイクロ波照射法の具体的な操作としては、溶液を注入した後の分散液に対して、マイクロ波を照射するだけである。同法は、再沈操作後、ナノ結晶化の進行が遅いときに特に有効であり、得られるナノ結晶のサイズ分布が狭くなる傾向にあった。図7には、ペリレンナノ結晶の作製に関して、従来の再沈法とマイクロ波照射法との比較を行った結果を示す。再沈法の場合、8時間という長時間を要するのに対して、マイクロ波照射法の場合、僅か20秒でナノ結晶化が完了した。それにもかかわらず、それぞれの平均粒径は、 150 ± 98 nm, 97 ± 31 nmであり、マイクロ波効果が良好に作用していることが明確となった。

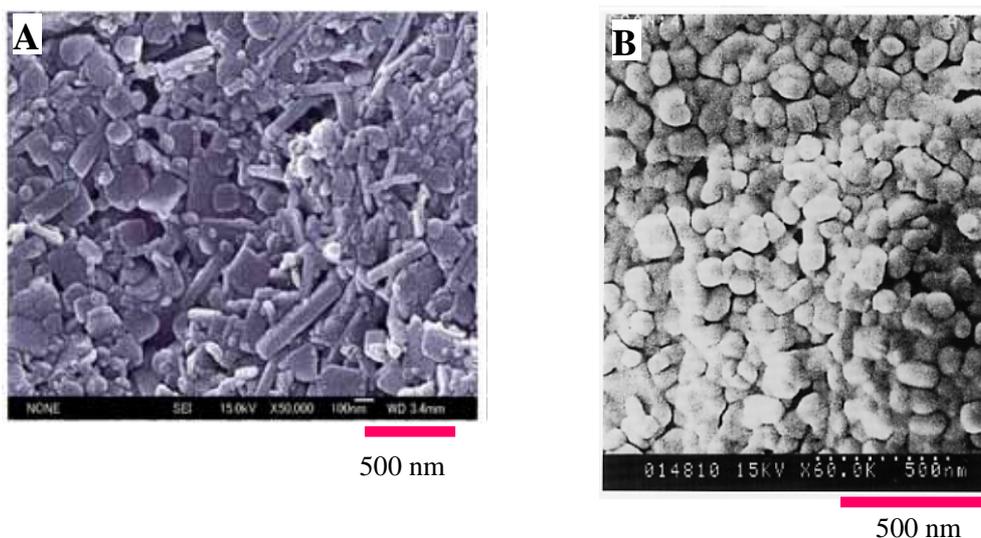


図7 再沈法 (A) とマイクロ波照射法 (B) により作製されたペリレンナノ結晶

さらに、拡張手法として、テフロン容器を用い、系内の温度・圧力制御可能なマイクロ波照射装置を使用した。本装置において、系内の温度・圧力を測定しつつ、生成する有機ナノ結晶のサイズ・形態との相関性を調べた。その結果、

1. 通常の再沈法に比較して、短時間でサイズが単分散化された有機ナノ結晶の作製が可能であること、
2. 図8のように密封系では高圧下、低濃度注入溶液時に、結晶サイズが大きくなる傾向にあり、この傾向は通常の開放形再沈法と比較して、全く逆になることなどが明らかになった。これらの知見は、マイクロ波照射装置でしか作製できない有機ナノ結晶を見出す可能性を秘めており、意義深い。

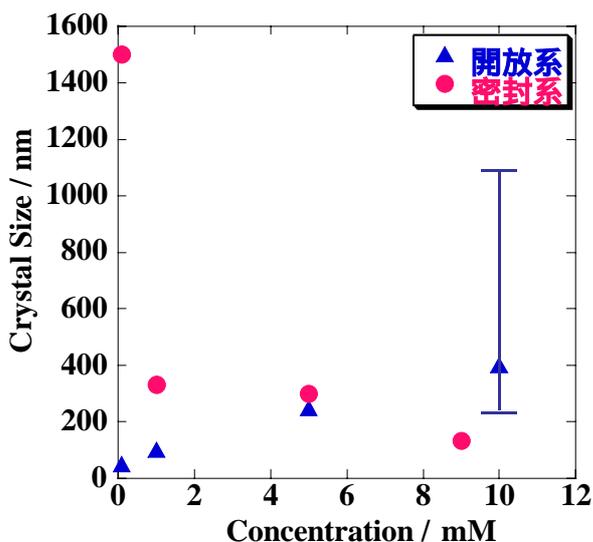


図8 マイクロ波照射法：開放系と密封系における注入溶液の濃度と結晶サイズとの関係

(B) 有機ナノ結晶分散液からのナノ結晶の回収方法

再沈法により作製された有機ナノ結晶は、水分散液中に存在する。ナノ結晶の回収方法としては、濾過法が一般に用いられるが、目詰まりを起こすため、長時間と多大なエネルギーを要することが大きな問題点である。そこで、新たな回収法開発を目指して、分散液中におけるナノ結晶表面に帯電する電荷バランスを不安定化させるべく、分散系内にイオン性液体を添加した。その結果、10 ml の水分散液系に対して、イオン性液体を数滴滴下した後、数分攪拌するだけで、全ての有機ナノ結晶がイオン性液体に取り込まれることが分かった。この取り込まれた状態からナノ結晶のみを回収することには至っていないが、短時間で高濃度に濃縮されたことは事実であり、将来的に同濃縮液体の光学特性等に関する基礎的研究が深まることが予想されるとともに、実用化技術として使用される可能性が開けたといえる。

(C) ポリマーによる有機ナノ結晶のカプセル化

静電吸着法により作製された有機ナノ結晶の薄膜においては、ナノ結晶間の間隙がランダムになり、細密パッキング状態の構造化が困難であった。これらの問題点を解決するために、ポリマーによる有機ナノ結晶のカプセル化を検討した。具体的には、ポリジアセチレンナノ結晶の水分散液を再沈法により作製した後、同分散液を用いて、スチレンやメチルメタクリレートとの乳化重合を行った。

図9に作製されたカプセル化有機ナノ結晶の一例を示した。その形状は、ナノ結晶のものとは異なり、球状であった。一定時間で一定量のモノマーを滴下していくため、乳化重合が長時間になると、カプセル化ポリジアセチレンナノ結晶のサイズは徐々に大きくなっていき、任意の粒子サイズで作製できることが分かった。さらに、カプセル化粒子の分散液は1年以上の長期に渡り安定に分散することや、単一粒子分光の測定から80%以上が有機ナノ結晶を内包している球状粒子であることも明らかになった。このコア-シェル型複合ナノ結晶は自己組織的にフォトニック結晶構造を形成させるのに適していることが判明した。本技術は、顔料ナノ結晶への応用も可能であることを既に確認しており、1次粒子と同様の状態をカプセル内で保持していることは応用展開上、大きな意義を有していると考えられる。さらに、大きな3次非線形光学特性を有するポリジアセチレンナノ結晶のポリマーカプセル化は、非線形光学特性（例えば、THG光の発生・伝播の制御など）が付与されたフォトニック結晶のような新規光学デバイス素子への展開が期待される。

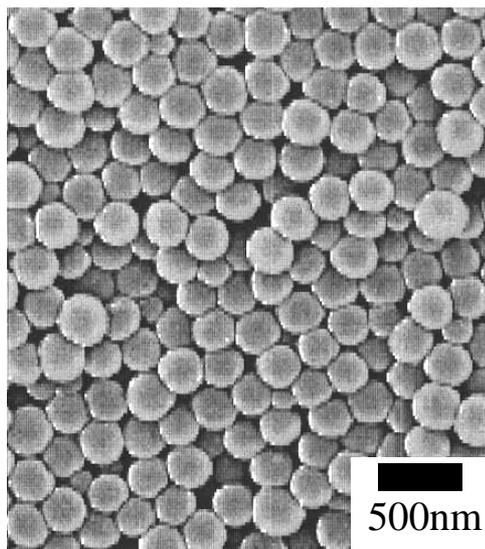


図9 ポリマーによりカプセル化された有機ナノ結晶

(D) 有機ナノ結晶と金属ナノ粒子を用いたヘテロ膜の作製とその光学特性

静電交互吸着法は、常温常圧で処理できる手軽なウエットプロセスにもかかわらず、精密な薄膜が作製可能なことから、光デバイスなどの最先端分野で実用化が期待されている方法であり、有機ナノ結晶にこの方法を用いた場合、任意の膜厚で散乱損失の少ない多層膜の作製ができる。例えば、表面処理してマイナスに帯電した基板をプラスに帯びた高分子電解質 A の水溶液に浸すと、静電引力で A が吸着。次にマイナスを帯びた高分子電解質 B の水溶液に浸すと同様に吸着し、A 層・B 層が累積できる。高いマイナスの ζ -電位を示す(-40 mV) ポリジアセチレンナノ結晶は安定に水中に分散する。また、硝酸銀を水素化ホウ素ナトリウムで還元して作製する銀ナノ粒子（粒径：約 15 nm, ζ -電位：約 -30 mV）も安定に水中に分散する。そこでカチオン性高分子電解質をバインダーとして、ポリジアセチレンナノ結晶と銀ナノ粒子が交互に累積したヘテロ累積多層膜の作製を行った。実際ここで行った交互吸着では、安定な累積多層構造をとるよう 3 種類のポリカチオン（PEI ; poly(ethyleneimine), PAH ; poly(allylaminehydrochloride), PDAC ; poly(diallyldimethylammonium chloride)）と 1 種類のポリアニオン（PSS ; poly(sodium 4-styrenesulfonate)）をバインダーとして用いた。その模式図を図 10 に示す。ここでは、一対の銀ナノ粒子層とポリジアセチレンナノ結晶層で 1 層とする。さらに図 11 にヘテロ累積多層膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。比較参考のため、銀ナノ粒子（3 層累積）、ポリジアセチレンナノ結晶（5 層累積）それぞれ単独のホモ累積多層膜の SEM 像を図 11 (a)、(b)に、(c) にヘテロ累積多層膜 6 層目の銀ナノ粒子層、(d) に 7 層目のポリジアセチレンナノ結晶層を示す。図 11 (c) では高い加速電圧のため、6 層目のポリジアセチレンナノ結晶層の一部が見えるが、図 11 (a) および (b) の単独ポリジアセチレンナノ結晶あるいは、銀ナノ粒子の場合同様に、いずれの累積層においてもほぼ均一且つ緻密な累積多層構造を形成していることが確認された。図 12 は、ヘテロ累積多層膜の累積数に伴う可視吸収スペクトル変化を示したものである。銀ナノ粒子からのプラズモン吸収ピーク（以下、PAP と略す）が約 420 nm 付近に、ポリジアセチレンナノ結晶からの励起子吸収ピーク（以下、EAP と略す）が約 650 nm 付近に現れ、累積数の増加に伴い PAP は長波長側にシフトした。これは、銀ナノ粒子の体積充填率の増加による双極子-双極子相互作用が強くなるためであり、Maxwell-Garnet 理論により基本的に説明可能である。一方、EPA に関しては、同サイズのポリジアセチレンナノ結晶単独のピーク位置と比較して、約 5 nm 長波長側にシフトした。この結果は、バインダーとして用いた高

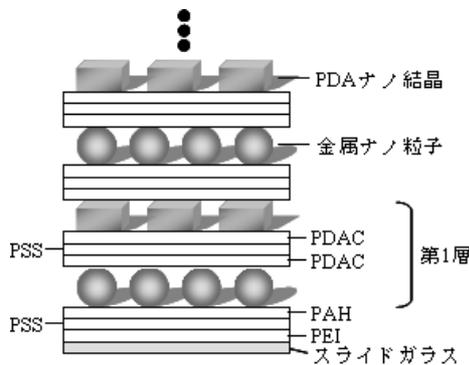


図 10 ヘテロ累積多層膜の模式図
ポリカチオン：PEI, PAH, PDAC
ポリアニオン：PSS

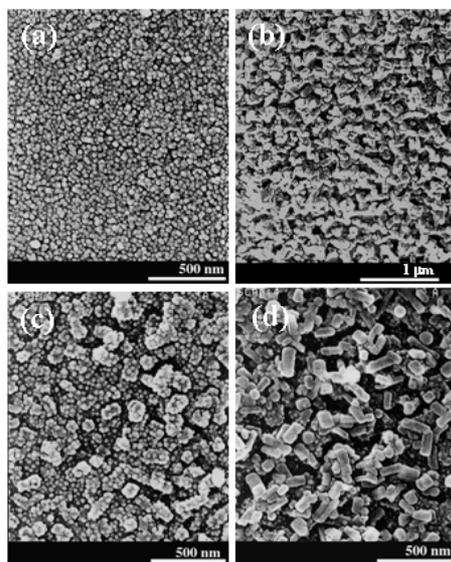


図 11 ヘテロ累積多層膜の SEM 像
(a) 銀ナノ粒子のみの 3 層目、
(b) ポリジアセチレン
ナノ結晶のみの 5 層目
(c) 6 層目直上の銀ナノ粒子層、
(d) 7 層目のポリジアセチレン
ナノ結晶層

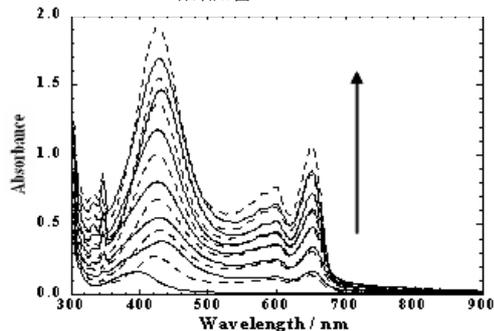


図 12 ヘテロ累積多層膜の累積数に伴う可視吸収スペクトル変化

子電解質を介した層間で、銀ナノ粒子とポリジアセチレンナノ結晶の間に何らかの電子的相互作用の存在を示唆するものである。

(E) ハイブリッドナノ結晶の作製とその光学特性

(4) において銀ナノ粒子とポリジアセチレンナノ結晶から構成されるヘテロ累積多層膜で電子的相互作用が示唆された。そこで有機ナノ結晶と金属ナノ粒子を直接接触させたハイブリッドナノ結晶（コア：銀ナノ粒子、シェル：ポリジアセチレンナノ結晶）の新たな作製法の確立を目指した。再沈法における貧溶媒である水の代わりに予め調製した銀ナノ粒子水分散液を用いた「共沈法」によりポリジアセチレンナノ結晶と銀ナノ粒子とのナノハイブリッド化を試みた。つまり、激しく攪拌している銀ナノ粒子水分散液中へ DA モノマー溶液を注入することにより、銀ナノ粒子が一次核として働き、その表面に DA ナノ結晶で構成されるシェル層が形成される。ここで UV 照射を行うことにより、表面に形成した DA ナノ結晶を固相重合させ、ポリジアセチレンナノ結晶をシェル層とする複合ナノ結晶を作製した。図 13 に複合ナノ結晶の SEM および TEM 像を示す。図 13 (a) の SEM 像では、中央に銀ナノ粒子が埋没したポリジアセチレンナノ結晶の凝集体が観察されているが、ほとんどの複合ナノ結晶はその周囲にあるサイズ約 25 nm の球状体のものである。このサイズは元の銀ナノ粒子(約 15 nm)よりも明らかに大きい。さらに図 13 (b) の TEM 像は、支持膜を張った TEM 観察用銅メッシュ上に複合ナノ結晶を保持させたものであり、黒い点が銀ナノ粒子である。図 13 (b) の拡大図より、銀ナノ粒子の周囲に背景とは異なるコントラストを示すシェル層が観察された。

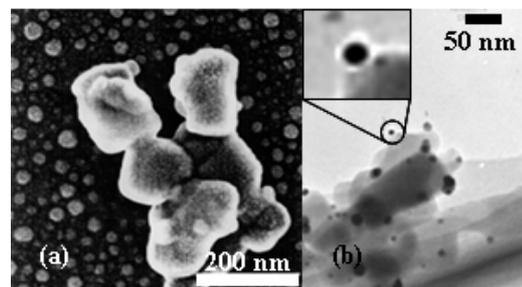


図 13 複合ナノ結晶 (a) SEM 像、(b) TEM 像 (挿入図は一部を拡大したもの)

図 14 は共沈後、シェル層であるジアセチレンモノマーナノ結晶層をポリジアセチレンナノ結晶シェル層へと変換するための UV 照射時における可視吸収スペクトルの変化を示したものである。UV 照射時間経過にともない固相重合が進行すると、655 nm にポリジアセチレンナノ結晶層からの EAP 強度の増加が確認できる。同時に、約 400 nm 付近に見られる銀ナノ粒子からの PAP 強度は次第に減少し、最終的に重合が完了した時点で、消失した。銀ナノ粒子単独の水分散液に紫外線照射を行った場合やポリジアセチレンナノ結晶と銀ナノ粒子各水分散液を単純に混合させた場合には PAP の減少や消失は認められず、さらにはこの単純に混合させた分散液を濃縮・乾燥させ、両成分を接触させた場合の可視吸収スペクトルは、基本的に両成分のスペクトルを単純に足し合わせたものであった。これら実験結果から、複合ナノ結晶における PAP の減少や消失は、シェル層であるπ-共役鎖ポリジアセチレンの生成と明らかに連動している。また共沈法に用いる DA モノマー溶液濃度が低い場合、PAP は完全に消失しないことから、低濃度領域では、コア-シェル構造が不完全であることが考えられる。さらには、表 1 に示すように、複合ナノ結晶の平均サイズである 25 nm とポリジアセチレンナノ結晶単独の同結晶サイズの EAP を比

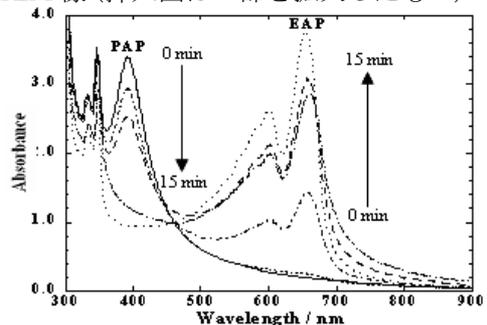


図 14 ハイブリッドナノ結晶作製時における UV 照射時間にもなう可視吸収スペクトルの変化

表1用いたPDAナノ結晶のサイズに対応する励起子吸収ピーク位置

	結晶サイズ(nm)	励起子吸収ピーク位置(nm)
銀ナノ粒子	15	395*
PDAナノ結晶	25	634
ヘテロ累積多層薄膜	120	650
ハイブリッドナノ結晶	25	655

*銀ナノ粒子のプラズモン吸収ピーク位置

較すると、ポリジアセチレンナノ結晶単独の場合、EAPは約 634 nm に現れるが、複合ナノ結晶は、655 nm であり約 20 nm 長波長側にシフトしていることがわかる。このような PAP の消失と EAP の大きな長波長シフトはコア-シェル構造形成による電子状態の混成、つまり「ハイブリッド化」を意味するものである。電子状態のハイブリッド化が生じるための条件としては、今のところ推測の域ではあるが、① 励起子準位とプラズモン準位が比較的近いこと、② 金属ナノ粒子と有機ナノ結晶が制限されたナノ空間内で直接、界面接触していること、③ コア-シェル構造の体積比が適当であることが考えられる。

(F) 金属被覆型ポリジアセチレン複合ナノ結晶の作製とその光学特性

近年、ポリスチレンラテックスやシリカビーズをコアとするいわゆる金属ナノシェル構造の作製法が開発され、その特異な光学特性から、プラズモニクス、バイオセンサー、ナノ医療の分野で注目を集めている。いずれもナノシェル構造における局在表面プラズモンの電場増強効果が関連しているものの、これまでその利用はナノシェルの外側に限定されてきた。そこで、コアに鋳型としての役割だけでなく機能性を付与し、新たなハイブリッド材料の開発を検討した。そこで、コアに三次非線形光学材料であるポリジアセチレンを用いた銀ナノシェル型複合ナノ結晶の作製を目指し、次に示す 1. 界面活性剤をバインダーとして用いた還元法と 2. 光触媒還元法を確立した。これらの方法は、今後、 π -共役系物質コアの金属コートに広く適用可能と期待される。

1. 界面活性剤をバインダーとして用いた還元法

ジアセチレンの良溶媒溶液中に、予めアニオン性界面活性剤 SDS を添加することで、SDS で表面修飾されたポリジアセチレンナノ結晶を作製することができた。ポリジアセチレンナノ結晶分散液に銀塩水溶液を添加した後、還元剤として水素化ホウ素ナトリウム水溶液を徐々に滴下したところ、ポリジアセチレン表面に銀シードが析出することがわかった。一方、SDS を用いない場合、銀シードはポリジアセチレン表面に吸着せず、多数が水溶液中に遊離して生成した。以上のことから、銀カチオンはポリジアセチレン表面に吸着したアニオン性界面活性剤に密に捕捉されていることが推測される。次に、弱い還元剤であるヒドロキシルアミンを用いて更なる被覆率の向上を試みたところ、図 15 に示すように銀シードは成長し、50-70 % もの高い被覆率のハイブリッドナノ結晶が生成した。興味深いことに、遊離した銀ナノ粒子が生成していないことから、ヒドロキシルアミンはポリジアセチレンナノ結晶表面に吸着した銀シードを自己触媒として、銀カチオンを還元析出していることが示唆される。

本手法は、コアの種類・形状に関わらず、適用可能と考えられる。

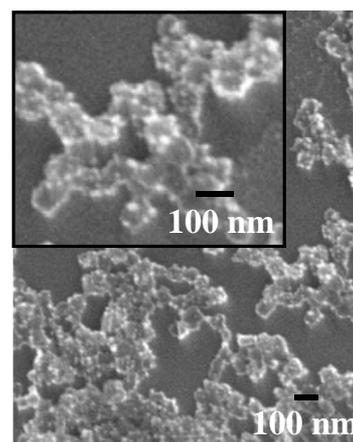


図 15 SDS をバインダーとして用いた銀被覆型ポリジアセチレンハイブリッドナノ結晶の SEM 像

2. 光触媒還元法

硝酸銀水溶液とアンモニア水をポリジアセチレンナノ結晶分散液に添加したところ、可視光照射下でのみ、銀カチオンがポリジアセチレンナノ結晶上で還元された。TEM 像および電子線回折パターンから、ポリジアセチレンナノ結晶 (約 150 nm) の表面には銀ナノ粒子 (5 - 15 nm) が多数吸着していることがわかった (図 16)。反応が表面特異的であり、遮光条件では反応がしないことから、反応機構はポリジアセチレンの光触媒作用と考えられる。実際、ポリジアセチレンの価電子帯 (VB)、伝導帯 (CB) のエネルギー準位 (VB: -5.77 eV \equiv 1.27 V; CB: -3.44 eV \equiv -1.06 V) は、ジアンミン銀イオン (酸化還元電位: 0.373 V) を還元する条件を満たしている。ポリジアセチレン分散液の消失スペクトルには、銀の局在表面プラズモン (LSP) ピークの出現とポリジアセチレンの EAP の低エネルギー化が観

測された (図 17)。特に、LSP ピークは銀ナノ粒子単独の LSP ピーク (390-400 nm) と比べて、約 50 nm 長波長シフトした。これは、銀の被覆率の上昇とともに銀ナノ粒子間の平均距離が減少した結果、双極子相互作用の増大と周囲の誘電率の変化が原因と考えられる。EA ピークの低エネルギーシフトについては、銀の被覆によってポリジアセチレンの周囲の誘電率が変化した結果と考えられる。

本手法は、コアのサイズ・形状に関わらず金属による被覆が可能で、有機コア-金属シェル間の直接接合を特徴とする。物質の組み合わせを変えることで、 π -共役系化合物の結晶・フィルム等の金属コートに広く適用可能と期待される。

以上のように、作製された銀被覆型ポリジアセチレンハイブリッドナノ結晶は、銀シェル層由来の LSP の光電場増強効果により、ポリジアセチレンの三次非線形光学感受率の増大が期待されることから、光誘起屈折率変化を利用した光双安定素子や光スイッチング素子への応用が考えられる。

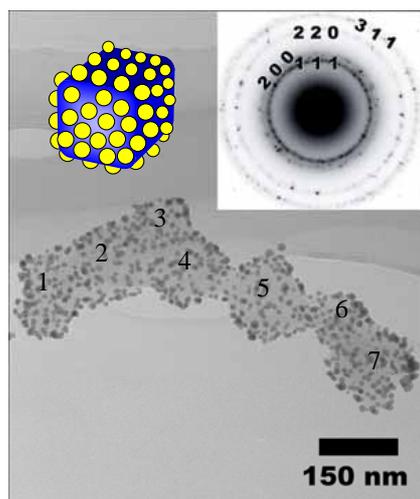


図 16 光触媒還元法により作製された銀被覆型ポリジアセチレンハイブリッドナノ結晶の TEM 像と電子線回折パターン

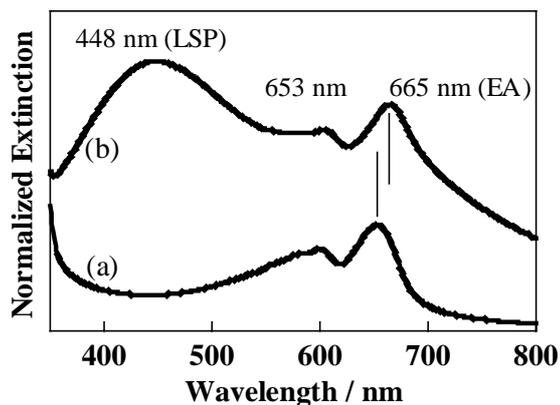


図 17 光触媒還元前後のポリジアセチレンナノ結晶の消失スペクトル: (a) ポリジアセチレンナノ結晶コア; (b) 銀被覆型ポリジアセチレンハイブリッドナノ結晶

(G) 極性有機ナノ結晶分散系「液・晶」の電場配向制御

分散しているナノ結晶を配向制御・固定化できれば、巨視的な擬似単結晶の作製が可能となる。電場や磁場を用いた試みは、液晶やエレクトロレオロジー流体 (ER 流体) をはじめ、これまで数多くの研究報告例がある。中でも、粒子分散系 ER 流体では、電場で誘起された双極子 (誘起双極子) によって、粒子の凝集構造、ひいては系の粘弾特性が制御される。一方、外場 (電場、磁場、流動場等) に対して個々の粒子が応答配向するならば、粒子の配向状態を制御し、系の透過率 (吸光度) や散乱、屈折率を制御できる可能性がある。例えば、大きな永久双極子を有するナノ結晶の分散液においては、図 18 の概念図に示すような電場配向制御がなされると考えられる。電場を印加していない場合、液中に分散した極性ナノ結晶はランダムであるが、電場を印加することでナノ結晶は電場印加方向に配向し、系は光学異方性を示すようになる。この状態で電場を切ると、配向していたナノ結晶は熱緩和し、系としては等方的な状態に戻る。そこで、代表的な有機二次非線形光学結晶として知られる DAST

(4'-Dimethylamino-N-methylstilbazolium p-toluenesulfonate) が極性結晶構造を示すことに着目し、そのナノ結晶分散系に電場を印加し、光学異方性を誘起した。

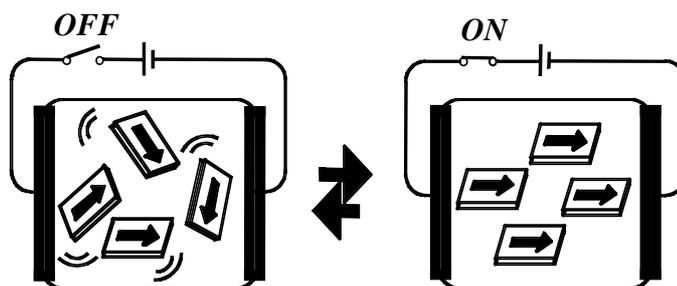


図 18 極性ナノ結晶分散系における電場配向の概念図 (矢印はナノ結晶の永久双極子モーメント)

1. 極性ナノ結晶分散系の作製

DAST (図 19 (a)) は図 19 (b) のような板状結晶を与える。この結晶の a-b 面へ投影した分子配列が図 19 (c) である。DAST 結晶は中心対称性を持たず、a 軸方向に極性軸があることがわかる。

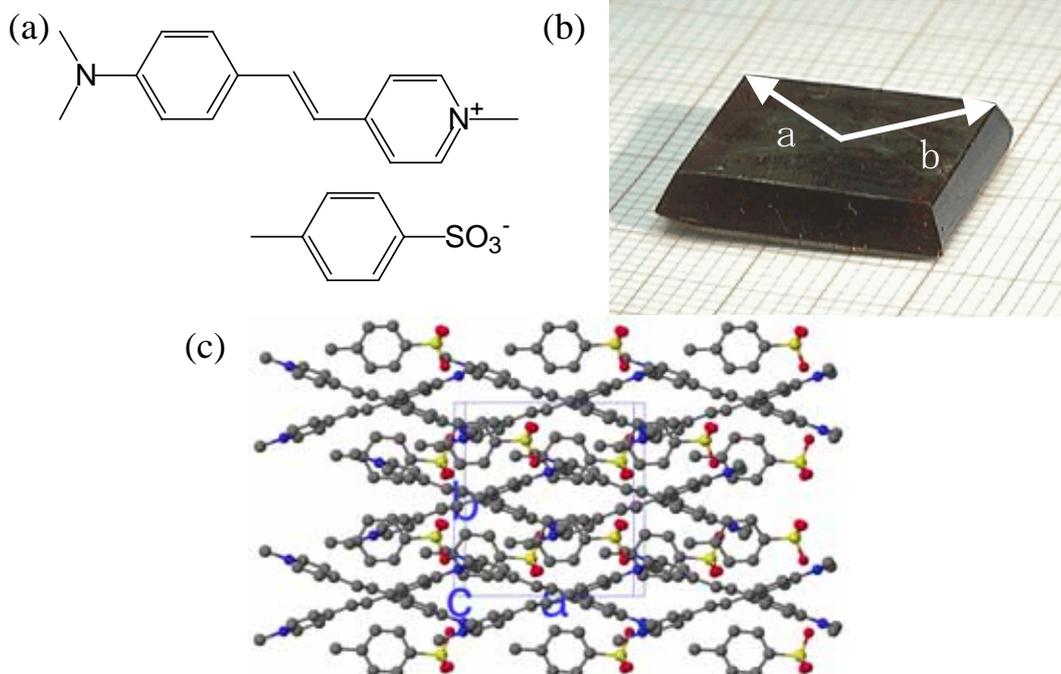


図 19 (a) DAST の分子構造、(b) DAST バルク結晶の写真、(c) DAST の極性結晶構造 (a-b 面投影図)

一方、分散液中のナノ結晶に効率よく電場を印加するためには、分散媒の誘電率が小さい方が有利である。イオン性の DAST は低誘電率の炭化水素に対して不溶であることから、デカヒドロナフタレンを分散媒として用いた。

分散安定剤として塩化ドデシルトリメチルアンモニウムを添加した 5 mM DAST エタノール溶液を調製し、その 100 ml をよく攪拌されたデカヒドロナフタレン 10 ml 中に注入することで、安定なナノ結晶分散液を得た。図 20 (a) に再沈法で作製された DAST ナノ結晶のデカヒドロナフタレン分散液の可視吸収スペクトルを示す。分散液は 555 nm に吸収極大波長を示し、散乱損失は少ない。図 20 (b) に得られた DAST ナノ結晶の SEM 像を示す。ナノ結晶は図 19 (b) に示したバルク結晶と相似な板状結晶であり、サイズは約 500 nm であることがわかる。これは動的光散乱法から得た粒径とほぼ一致していることから、ナノ

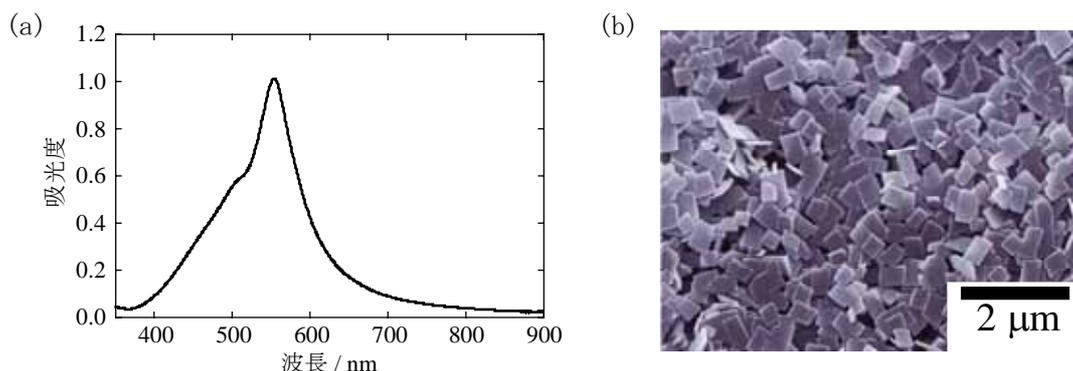


図 20 (a) DAST ナノ結晶デカヒドロナフタレン分散液の可視吸収スペクトル、
(b) DAST ナノ結晶の SEM 写真

結晶は分散液中で凝集することなく一次粒子として存在していることが確認された。また、得られた DAST ナノ結晶をろ別した試料について、第二高調波発生 (SHG) の確認や、粉末法 X 線回折測定データのデータからバルク結晶と同様な極性結晶構造を有することが判明した。

2. ナノ結晶分散系の電場応答性

ナノ結晶分散系への電場を印加するため、図 21 に示すような光路長 10 mm の石英セル中に二枚の ITO 電極を平行に配置したセルを作製した。このセルでは、電場印加方向と測定光の入射方向との配置から直交配置 ($E \perp hv$) と平行配置 ($E \parallel hv$) が考慮される。さらに、電場配向を評価するために吸光度変化率 ($R = (A - A_0) / A_0$; A : 電場を印加したときの極大吸光度、 A_0 : 電場を印加していないときの極大吸光度) を定義した。

図 22 は、分散液の吸収極大波長 (555 nm) における吸光度の時間変化を追ったものである。その結果、吸光度変化は電場の ON/OFF に対して可逆的に起こることが明らかとなった。ナノ結晶は電場の ON/OFF に追従して配向と熱緩和を繰り返し、巨視的にみて等方相から異方相へと可逆的に系が変換できることが示された。DAST 結晶の吸収は a 軸方向に大きいことから、入射光電場の振動方向と a 軸方向が平行となる $E \perp hv$ (図 22 (a)) では吸光度の増加が観測された。逆に、入射光電場の振動方向と a 軸方向が直交する $E \parallel hv$ の場合 (図 22 (b))、吸光度の減少が観測された。

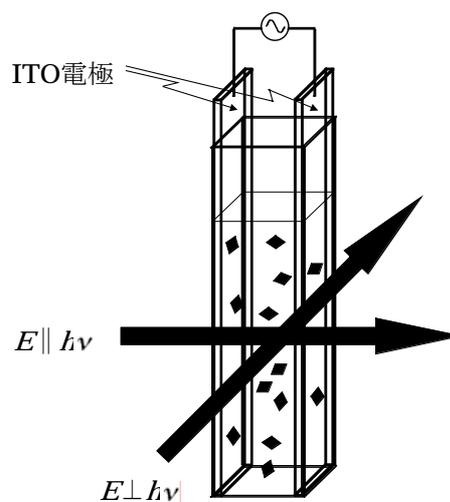


図 21 電場印加用セルの模式図

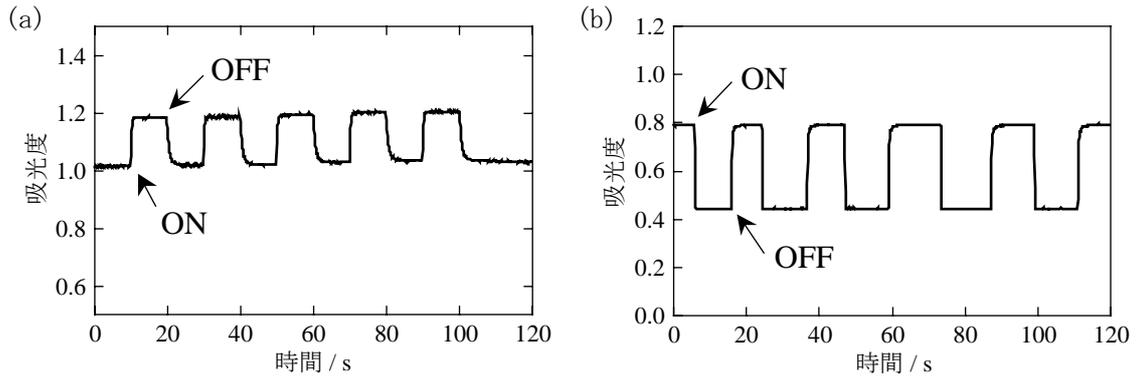


図 22 電場印加による DAST ナノ結晶分散液の吸光度変化 (測定光 555 nm) ; (a) $E \perp h\nu$; (b) $E // h\nu$

次に吸光度変化率の大きさと印加電場の関係を図 23 に示す。吸光度変化率は印加電場を大きくするにつれて増大し、直流電場 (E_{DC}) 印加ではおよそ 300 Vcm^{-1} 以下で可逆な応答を得ることができた。しかしながら、大きな E_{DC} を印加した場合には、ナノ結晶の電気泳動や ITO 電極への吸着が起こるために分散液は退色し応答は不可逆であった。そこで、交流電場 (E_{AC}) 印加による応答性の改善を試みた。その結果、交流周波数 50 Hz では少なくとも印加電場が $1.5 \text{ kV}_{\text{rms}}\text{cm}^{-1}$ まで可逆な応答が観測され、吸光度変化がほぼ飽和した。本系の応答電圧は、通常の液晶分子の応答電圧 ($10^4\text{--}10^5 \text{ Vcm}^{-1}$) と比較した場合、1桁から2桁程度小さく、分散液中の個々の DAST ナノ結晶が極めて大きな永久双極子モーメントを有することが示唆された。DAST 1 イオン対の双極子モーメントが約 30 D であることを考え合わせると、1 個の DAST ナノ結晶一個中に占める約 2×10^7 個 (ナノ結晶サイズを $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ と仮定) のイオン対の双極子モーメントがベクトル和を形成していると推測できる。

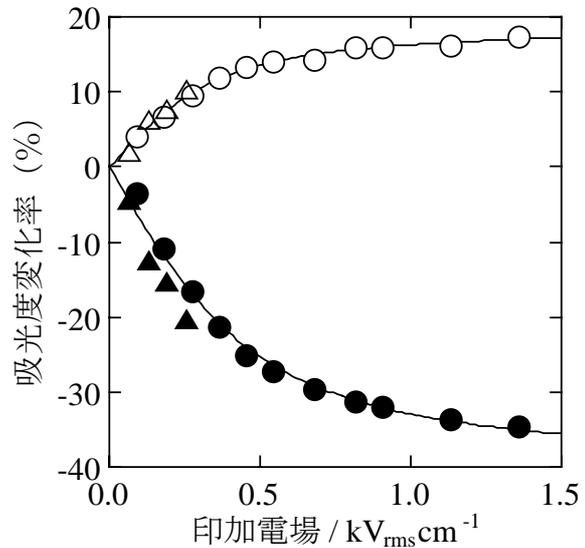


図 23 吸光度変化率の印加電場依存性:

\triangle ($E_{DC} \perp h\nu$) ; \circ ($E_{AC} \perp h\nu$) ;
 \blacktriangle ($E_{DC} // h\nu$) ; \bullet ($E_{AC} // h\nu$) ,
 交流周波数は 50 Hz.

3. 偏光入射によるコントラストの増大

コントラスト比の増大を目的に、測定光として偏光入射依存性を検討した。偏光入射には、図 21 の電場印加用セルの入射側に偏光子を設置した。図 24 に $E_{AC} \perp h\nu$, 50 Hz における吸光度変化率の偏光入射依存性を示す。自然光を入射した場合と比較して、約 1.8 倍の吸光度変化率を確認した。電場印加時には a 軸が電場方向に配向することから、電場方向 (a 軸方向) に平行に偏光した測定光を垂直入射した場合、大きなコントラスト比を引き出すことができたと言える。

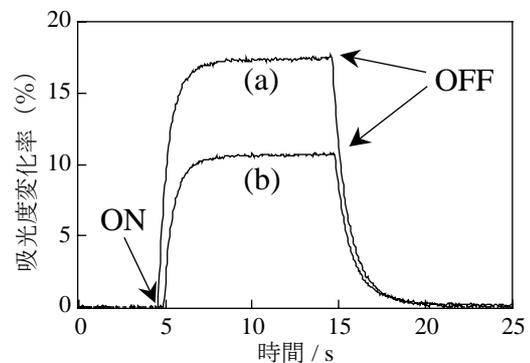


図 24 吸光度変化率の偏光入射依存性

(a) 水平偏光入射 ;
 (b) 自然光入射 (いずれも $E_{AC} \perp h\nu$, 50 Hz)

4. 光学顕微鏡による電場配向挙動のその場観察

数 μm オーダーの DAST 結晶を再沈法で作製し、その電場配向挙動をその場観察した。図 25(a)に示すようなセルギャップ 1 mm の電場印加用セルを作製し、 $E//h\nu$ 配置に設定した。図 25(b)に示すように、DAST 結晶は電場の印加にともない速やかに回転し、約 0.2 秒で電場印加方向に配向することがわかった。これは、電場印加にとまなう吸光度変化から見積もられた応答時間とほぼ一致しており、吸光度変化が DAST ナノ結晶の配向変化に起因することを裏付ける初めての根拠である。さらに 1 Hz の交流電場を印加した場合、DAST 結晶が電場反転に追従して回転運動する様子が観察されており、このことは事前に予想していた永久双極子が電場に配向するというモデルを支持する結果と言える。

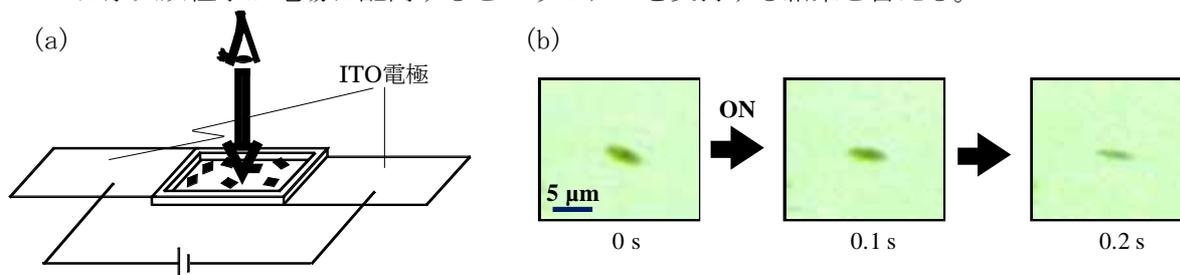


図 25 光学顕微鏡下における配向応答のその場観察

- (a) その場観察用セル (セルギャップ 1 mm)、
 (b) DAST 結晶の電場配向挙動のその場観察 (電場印加方向は紙面に垂直)

以上のように、DAST ナノ結晶の電場配向機構が解明されたことで、配向度の向上のための最適条件が明らかにされ、配向固定化に道筋を立てた。また、有機ナノ結晶分散系の配向制御は有機結晶の異方性を十分に生かした材料系と言え、従来の液晶と比べると低電場応答するという利点もあり、大面積の表示素子としても有望である。

(H) 希土類イオン含有ポリイミドナノ粒子の作製と発光特性

有機・無機複合体である希土類イオン (Eu^{3+} , Tb^{3+}) 含有ポリイミド (PI) ナノ粒子を再沈法により作製し、その蛍光特性について検討を行った。具体的には、良溶媒に溶解させた硝酸ユウロピウム・ポリアミク酸混合溶液を貧溶媒に再沈澱させ、二段階イミド化により作製した。作製直後のナノ粒子は、ほとんど発光を示さなかったが、紫外光照射処理により希土類イオンに帰属される発光ピークが出現し、紫外光照射時間の増加に伴いその発光強度が増強した (図 26)。以上の特性を利用して、フォトマスクをかけ紫外光照射処理を施すことにより、図 27 に示すように画像記録を行うことも可能であった。更に、5 分程度の熱処理を施すことによりその温度を感知・記憶して発光強度が減少・消失するという特性も認められた (図 28)。また、発光強度は室温で安定であり、その強度を 3 ヶ月間以上保持していた。発光の消去後、再び紫外光照射処理を施すことで発光増強が再び起こり、増強、減少・消去を繰り返すことがわかった。以上の現象はこれまでに報告例がなく、希土類イオンドーピング PI が従来にない特異な発光挙動を示すことを見出した。

上記の発光現象のメカニズムの検討を行った。蛍

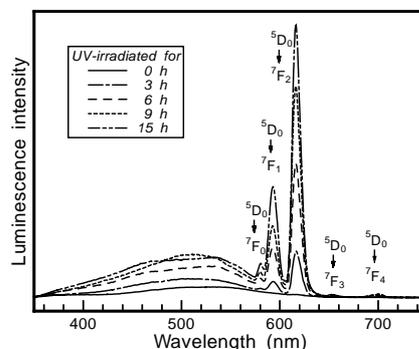


図 26 種々の時間 UV 照射した後の Eu^{3+} ドープポリイミドナノ粒子膜の蛍光スペクトル

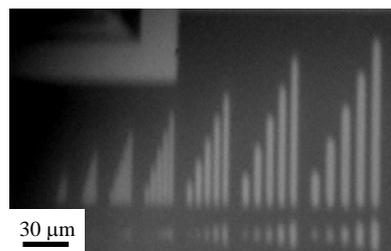


図 27 画像記録後の蛍光イメージ (なお、白色の部分は赤色発光を示している)

光スペクトルを詳細に確認すると、マトリックス自体も弱い発光を示し、熱、紫外光照射処理により、希土類イオンに帰属される発光と同様な挙動を示すことが確認された。Eu³⁺、Tb³⁺、マトリックスの発光をモニタした各励起スペクトル中のピーク位置が全て一致したことから、マトリックスから希土類イオンへのエネルギー移動が起こっていることがわかった。また、真空中では上記の現象が起こらないこと、発光強度の増減とOH基の伸縮振動吸収強度の増減が対応していたことより、発光機構は以下のものであると考えられた。紫外光照射、熱処理によりマトリックスの発光強度が変化し、エネルギー移動を通じて、希土類イオンの発光強度が変化したと考えられる。また、空気中の水、酸素分子が紫外線照射処理によりマトリックスと反応して、カルボキシル基が導入されたと考えられる。カルボキシル基と希土類イオンは錯形成をすることが知られており、このカルボキシル基導入のためエネルギー移動パスが形成されたというのもう1つの原因であると考えられた。以上のように希土類イオンの発光強度が可変であるような材料の報告はこれまでなく、有機・無機の複合化により初めて発現したと言える。ナノ空間での紫外線照射量、温度センサーや画像記録媒体等、幅広い分野への応用が期待される材料であるといえる。

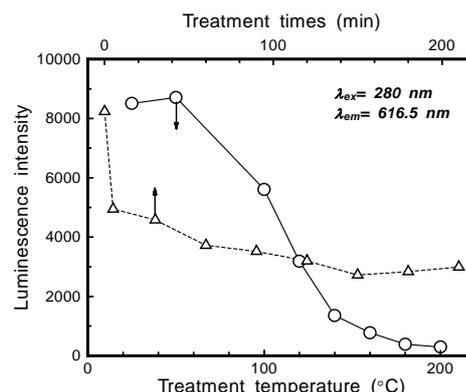


図 28 Eu³⁺ドーパドポリイミドナノ粒子膜の加熱処理温度（実線）および時間（点線）と蛍光強度との関係

(2)研究成果の今後期待される効果

以上述べたように中西グループでは、再沈法をベースとした有機顔料のナノ結晶化の基盤技術の確立に成功した。NMP などアミド系良溶媒の選択と二層ポンプ式自動注入装置による実験室レベルでの大量作製システムのセットアップにより、通常の再沈法の約1000倍(200 mg/min)という高効率作製が可能となった。有機顔料は既に色材として広く使用されているが、100 nm 以下の顔料ナノ結晶は、精細な色調を要求されるカラーフィルターやインクジェットに不可欠である。これまでの強酸・強塩基溶媒を用いる多段工程と比較して、そのサイズ・形状の制御性、作製工程の操作性、低環境負荷のいずれの点からも再沈法は優れており、今後の生産技術としての社会的波及効果は非常に大きい。

その一方で、このように、高い再現性・制御性を有する再沈法の確立により、有機ナノ結晶そのもの基礎物性評価の議論に充分耐えうる試料あるいは新たな応用展開用試料として供することが始めて可能となり、基礎・応用分野両面に渡っての波及効果とその意義は大きいと言える。特に、金属などとのハイブリッドナノ構造体への新たな展開は、従来型の単なる混合系複合材料やナノコンポジットとは全く異なる新規の光・電子ナノ界面相互作用の発現が期待され、新しい学術・技術分野の創出に繋がるものと確信する。

3. 2 単一粒子分光計測における有機ナノ結晶の分光・光物性評価

(大阪大学、朝日グループ)

(1)研究実施内容及び成果

さまざまな色素分子や π 共役高分子について、ナノ結晶の光学・分光特性がサイズに依存して大きく変化することが報告されている。ナノ結晶における吸収・発光スペクトルのサイズ効果は 100 nm オーダーの結晶サイズから観測され、10 nm 以下の半導体ナノ粒子で報告されている量子閉じ込め効果では説明できない。しかし、これまでのコロイド分散液を試料とした分光測定にはいくつかの問題点があり、サイズ・形状依存性の本質に迫ることが困難であった。本研究では、単一粒子分光により、ナノ結晶一粒ごとの分光スペクトルと結晶外形を同時に測定することによって、吸収・発光スペクトルのサイズ依存性を直接調べ、集団系との比較下、そのサイズ依存性の機構解明を進めた。サイズ依存性を示す典型的なナノ結晶のとして、ポリジアセチレンとペリレンについて詳細に検討した結果、上記のサイズ効果は弱い分子間力で結合したナノ結晶に特有の現象であるとの結論を得るに至った。また、単一ナノ結晶分光・形状測定法による、ジアセチレンナノ結晶の光重合反応の解析、カプセル化ポリジアセチレンナノ結晶の評価を行い、ナノ結晶・ナノ粒子の特性解析における本分光システムの有効性を示した。

(A) 単一ナノ粒子分光・形状測定システムの開発

サイズに依存したナノ結晶の光学特性が、種々の無機半導体、金属、有機結晶において見出されている。しかし、従来のコロイド水分散液を対象とした分光測定では、試料中に含まれるナノ結晶にサイズ・形状に分布があるため、その分布に起因した効果が積み込まれた平均値の結果しか得られない。そのためサイズと分光スペクトルを厳密に関係付けることが困難であった。また、分散液中には、多結晶体やアモルファス粒子、さらには溶液分子の共存の可能性がある。これらのことから、ナノ結晶特有のサイズ、形状依存性の本質に迫るには、結晶一粒毎の分光計測が必要不可欠である。そこで我々は、ナノ結晶の蛍光あるいは光散乱スペクトルを単一粒子測定すると同時にその形状も測定できる実験装置を開発した。図1に、単一ナノ粒子分光・形状測定装置の概略図を示す。光学顕微鏡とAFM装置が一体型になった装置と白色光源やレーザーおよび高感度分光検出器から構成されている。試料ナノ結晶をガラス基板上に互いの間隔が数 μm 程度になるように分散させ、単一粒子からの発光や散乱スペクトルを顕微分光計測する。そして、その分光計測した結晶の形状をAFMで測定することによって、分光スペクトルを結晶の形状・サイズの関数として直接議論することが可能とした。

単一ナノ粒子の分光計測の測定は蛍光分光法に基づくものが主流であり、単一分子計測を含め多くの研究例がある。蛍光分光は非常に高感度であるため、単一粒子分光に広く用いられているが、測定対象が蛍光物質に限られるという大きな制約がある。これに対し、本システムの特徴は、単一ナノ粒子のレイリー散乱スペクトルを顕微分光測定することによって、ナノ粒子の吸収に対応する分光スペクトルを得ることができる点にある。これにより、非発光性の様々な種類のナノ結晶の分光評価が可能となり、対象試料が大きく広がった。

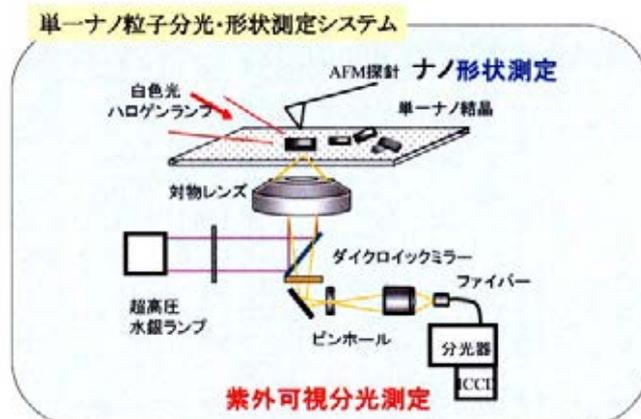


図1：単一ナノ粒子分光・形状測定装置の概略図

(B) ポリジアセチレンナノ結晶の吸収スペクトル

(a) 単一ナノ粒子分光：

再沈法により作製したポリジアセチレン[polyDCHD(1,6-di(N-carbazolyl)-2-4-hexadiyne)]のナノ結晶をガラス基板上に分散させ、結晶一粒の光散乱スペクトルとその形状を測定した結果の一例を図2に示す。波長 670 nm (15000 cm^{-1}) 付近に観測されるレイリー散乱スペクトルのピークは共役高分子鎖のエキシトン吸収によるものである。散乱スペクトルの強度は著しい偏光異方性を示し、結晶の長軸とほぼ平行に偏向していることが分った。このことは高分子鎖がナノ結晶の長軸方向に沿って配列していることを表している。このように、単一分光・形状測定は、ナノ結晶の構造解析にも有効であることが示された。

同様の分光・形状測定を、長さが 150~500 nm の直方体形状のナノ結晶約 20 個と、幅 100 nm 程度、長さ 1~数 μm のファイバー状のもの 10 個について行い、散乱スペクトルのピーク波長と結晶の形状、サイズとの関係を調べた。その結果、散乱ピーク波長は 660~680 nm の範囲で結晶毎に異なった。さらに、ピーク波長は結晶の長さではなく、短軸方向で切った断面積に強く相関し、断面積が小さいほどピーク波長は短波長シフトすることが分った。(図3) このことは、細く、“スリム”な結晶ほど基底状態とエキシトン状態のエネルギー差が大きくなることを強く示唆している。

これまでにも、無機半導体ナノ粒子について吸収スペクトルのサイズ依存性が、サイズが 10 nm 以下の粒子に対して報告され、この場合には、エキシトンの量子閉じ込め効果で説明されてきた。しかし、ここで観測されたポリジアセチレンナノ結晶のサイズ依存性は、100 nm 程度と非常に大きいサイズで観測されていること、エキシトンが結晶の長軸方向に非局在化しているのに対して、その共鳴ピークが長軸の長さには強く相関していないことがわかった。この実験結果は、ここで観測されたポリジアセチレンナノ結晶のサイズ依存性においては、量子閉じ込め効果が主要な要因ではないことを直接示すものである。

(b) コロイド分散液の吸収スペクトルの再評価

従来のナノ結晶水分散液の吸収スペクトルは正確には“消失スペクトル”すなわち、ナノ結晶の吸収と光散乱の和を観測してきた。そこで、コロイド分散液の透過率と光散乱スペクトルの測定から光散乱の寄与を正確に評価し、ナノ結晶の“真の吸収スペクトル”を見積もった(図4)。その結果、ポリジアセチレンナノ結晶では、消失と吸収の各ピーク波長ともほぼ同じサイズ依存性を示し、一方、散乱ピーク波長も同様のサイズ依存性を示した。これらの結果は、上記の単一粒子形状・分光測定から明らかにしたサイズ依存性とよく一致している。すなわち、ポリジアセチレンナノ結晶の吸収スペクトルが確かにサイズに依存することが確認された。

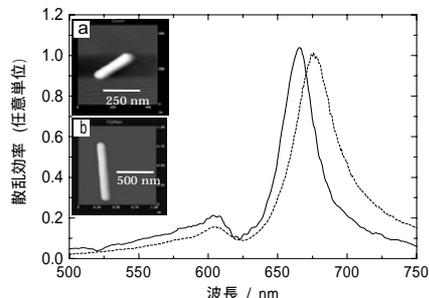


図2 単一ポリジアセチレンナノ結晶の AFM 像と光散乱スペクトル

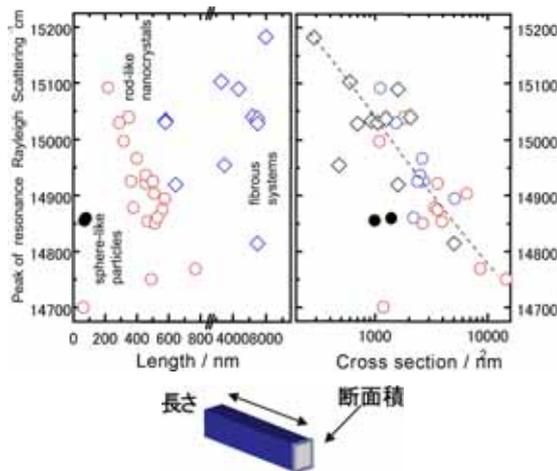


図3 単一ポリジアセチレンナノ結晶の外形と光共鳴エネルギーの関係

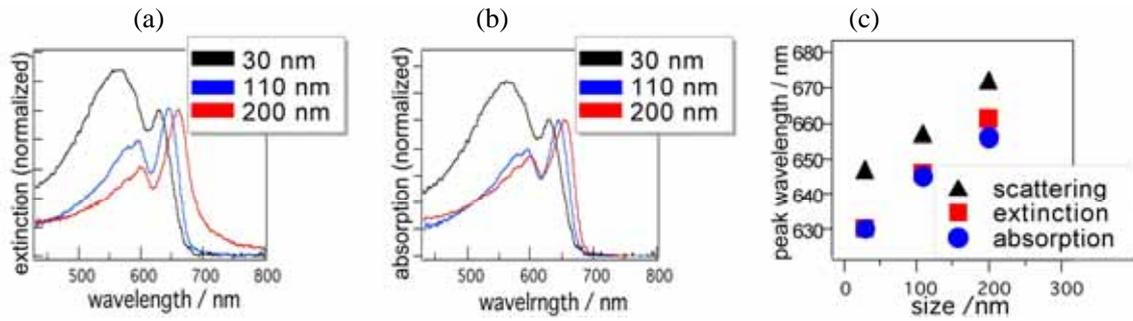


図4 ポリジアセチレンナノ結晶水分散液の (a) 消光 (b) 吸収スペクトルと(c) 消光, 吸収, 散乱ピーク波長のサイズ依存性。

(C) ペリレンナノ結晶の蛍光スペクトル

単一ナノ粒子分光・形状測定システムを用いて測定したペリレン単一ナノ結晶の AFM 像と蛍光スペクトルの例を図5に示す。各結晶とも波長 600 nm 付近に極大を持つブロードなエキシマー発光 (E 発光) が観察された。これはペリレンの α 形バルク結晶に特徴的なスペクトル形状である。しかし、バルク結晶に比べてエキシマー発光のピークは短波長側にシフトし、またモノマー性の発光 (M 発光、480 nm 付近) の相対強度が高い。さらにナノ結晶ごとに、そのサイズや形状だけでなく蛍光スペクトルも異なる。

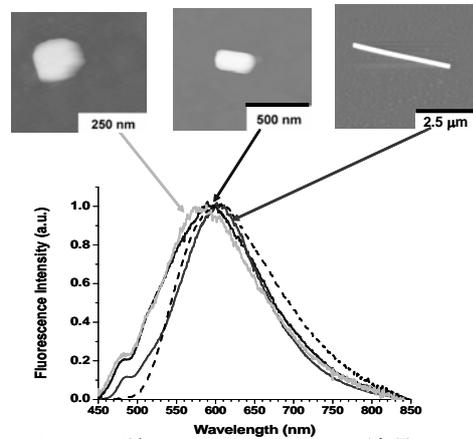


図5 単一のペリレンナノ結晶の AFM 像と蛍光スペクトル

多数の単一ナノ結晶の測定から、蛍光スペクトルのサイズ依存性をまとめた結果を図6に示す。サイズの減少とともに E 発光の極大波長 (λ_{max}) が短波長側にシフトし、また M 発光の E 発光に対する相対強度 (I_M/I_E) が増大することがわかる。また、サイズが 200 nm 以上のときには、 λ_{max} 、 I_M/I_E もバルク結晶の値と定量的に一致することが確認された。ここでは、それぞれ形状が異なるナノ結晶のサイズ効果を比較するため、AFM 観察から見積もった結晶体積の3乗根を結晶サイズとした。このように、単一ナノ粒子分光により、100 nm のサイズ領域で観測される蛍光スペクトルのサイズ依存性がペリレン結晶の固有の性質であることを初めて明確に示すと同時に、そのサイズ効果を定量的に議論することが可能となった。

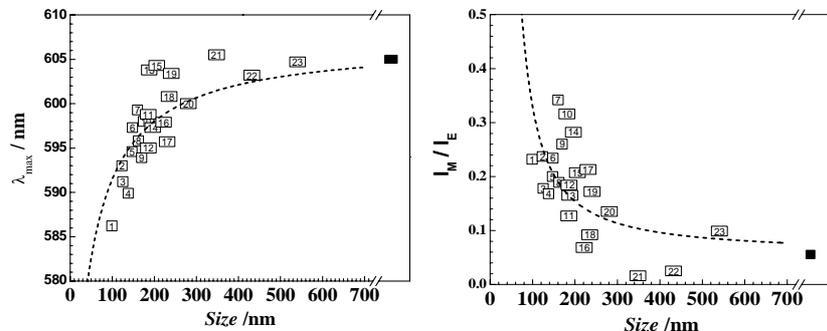


図6 ペリレンナノ結晶におけるエキシマー発光の極大波長 (λ_{max}) およびモノマー発光のエキシマー発光に対する相対強度 (I_M/I_E) のサイズ依存性

サンドウィッチ状に二分子が対となって配列する α 形ペリレン結晶では、光励起により励起二量体(エキシマー)が生成し、600 nm 付近に極大をもつブロード E 発光を与える。このエキシマー生成は、結晶格子の局所的な変形をとめない、その安定化エネルギーは励起子-格子相互作用の強さに依存することが分かっている(図7)。このような α 形結晶での知見および単一ナノ結晶分光の結果から、以下ことを明らかにした。

1) ナノ結晶の結晶構造はバルクと大きく異なる。また、光励起状態はエキシマー状態としてペリレン2分子に局在化しており、観測されたサイズ効果を量子閉じ込め効果では説明できない。

2) エキシマー発光は格子運動と強くカップルしており、蛍光のサイズ依存性は結晶格子状態の変化によるものであることが強く示唆される。

3) λ_{\max} 、 I_M/I_E のサイズ依存性は、結晶の比表面積に対して正の相関を示す。

このようなサイズ依存性の結果は、ナノ結晶中ではバルク結晶に比べエキシマー状態の安定化エネルギーが小さいことを強く示唆する。相対的に比表面積の大きなナノ結晶では、表面(界面)自由エネルギーの寄与により格子エネルギーが変化し、その結果エキシマー状態がバルクに比べ不安定化することが予想される。実際、エキシマー安定化エネルギーが結晶の比表面積に比例して減少するモデルで実験結果を半定量的に再現することができた(図6中の破線)。

(D) 有機ナノ結晶における分光特性のサイズ効果

無機半導体のナノ結晶における分光特性のサイズ効果は、電子の「量子閉じ込め効果」によって説明される。この場合、電子の自由(コヒーレント)に運動できる空間がナノ結晶のサイズによって直接制約を受け、その結果ナノ結晶内部の電子状態・構造が変化するのである。さらに無機半導体ではバルク結晶において電子状態がバンド構造をとり、電子は結晶中を比較的自由に動き回る性質があるため、電子の閉じ込め効果が非常に顕著に現れる。これに対して、有機分子の結晶の場合は電子が個々の分子に局在しており、結晶全体での相互作用も弱いため、量子閉じ込めによる顕著なサイズ効果は期待できない。上述の単一粒子分光の結果を踏まえ、有機ナノ結晶のサイズ効果は、“サイズ・形状-格子構造(分子配向)-電子構造”の枠組みで初めて理解できる新しい現象であると考えている。すなわち、結晶サイズに直接関係した電子の閉じ込め効果ではなく、サイズの減少にともなう分子のパッキングと分子構造の変化に起因したサイズ効果である。ナノ結晶の大きな比表面積の効果により、結晶格子の構造、状態が変化する(例えば、表面自由エネルギーの寄与による格子状態の熱力学的不安定化、“熱的ソフト化”)。その結果、結晶内での分子間相互作用の強さや分子の構造がサイズとともに変化し、電子スペクトルのサイズ依存性として観測される。また、100 nm サイズの大きなナノ結晶で観測されるこのようなサイズ効果は、弱い分子間力で結合した有機結晶特有のものと考えられる。

(E) ナノ結晶の外形と分子配列

再沈法では、単にナノサイズの結晶が作製できるだけでなく、通常の有機溶媒からの再結晶あるいは気相からの結晶成長では得られない形状の結晶が作製可能である。例えば、ペリレンのバルク結晶は一般に板状の外形であるのに対して、再沈法で作製したナノ結晶はファイバー状やキュービック状のものが得られる。こうした特殊な外形の結晶内部での分子配列がどのようになっているかは、非常に興味深い問題である。しかし、その結晶構造はサイズが微小であるため通常のX線結晶構造解析法を用いた解析は非常に困難である。

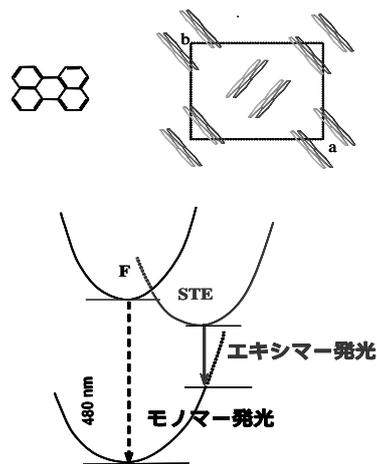


図7 ペリレン結晶の結晶構造とモノマー、エキシマー発光

一方、単一ナノ結晶分光・形状測定装置を用いた光学応答の偏光特性の解析から、ナノ結晶の外形と結晶中での分子配列(結晶構造)の関係を直接調べることができる。

単一ペリレンナノ結晶の蛍光異方測定を行うことにより、結晶外形に対する結晶内の分子配列を調べた結果を図 8 に示す。蛍光スペクトルの形状は、板状バルク結晶同様のエキシマー発光を示すことから、基本的な結晶構造はともに α 形であると考えられる。これに対し、ファイバー状ナノ結晶はバルクとは異なる蛍光異方性を示した。AFM 像との比較から発光の遷移モーメントはファイバーの伸長方向に対して垂直であることが分かった。 α 形バルク結晶の X 線構造データとエキシマー発光の遷移双極子モーメントの方向との比較から、ファイバーの長軸は X 線結晶構造の c 軸方向と一致しているものと考えられる。(図 8) 一般に、有機溶媒から再結晶したバルク結晶は C-H- π 相互作用やパッキングの効果によって、(ab) 面が発達した板状になることが知られている。これに対して、再沈法では芳香族炭化水素であるペリレンが水中で結晶成長するため、親水性の π 電子面をファイバーの側面に向け、疎水性の分子の側面を隠すように成長するため c 軸方向に発達したファイバー状結晶となるものと考えられる。

このように、単一ナノ結晶分光・形状測定は有機ナノ構造中の分子配列を調べる有力な手法であることが示された。

(F) 光反応解析

本システムはナノ結晶の分光特性の評価以外に、光反応の解析にも有効である。本研究では、ジアセチレン[DCHD]ナノ結晶の光重合によるサイズ、形状変化のその場観察を行った。再沈法により作製したジアセチレンナノ結晶を石英基板上におき、分光測定により光重合の進行を、また AFM により形状変化をその場観察した。

UV 照射による重合反応、すなわちモノマーからポリマー結晶への変化にともない、共役高分子鎖のエキシトンに由来する強い光散乱が波長 680 nm 付近に観測された。散乱スペクトルの時間変化を詳細に調べた結果、光励起開始後ある誘導時間においてポリマー成長が始まることが分かった。また、励起 UV 光を切るとポリマー成長が一旦停止し、その後光照射を始めると再び連続的に生成が続くことが分かった。

このように分光データから重合反応の進行をモニターし、重合前後あるいは途中の結晶の形状を測定した結

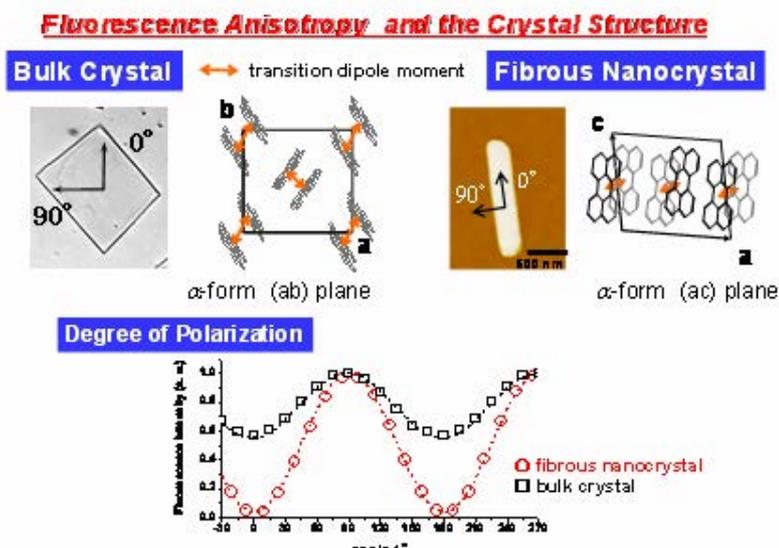


図 8 板状バルク結晶およびファイバーナノ結晶の外形と蛍光偏光異方性解析結果

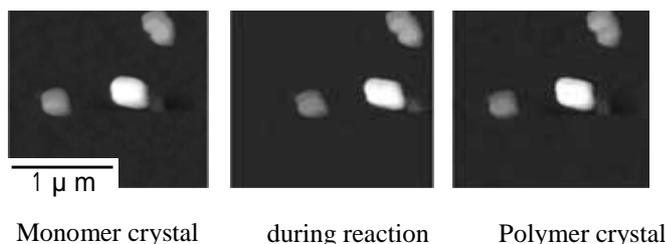


図 9 ジアセチレンナノ結晶の重合前、途中および重合後の AFM 像

果の一例を図9に示す。長軸、短軸、高さに対し、光重合前後での変化率を求めた結果、図中央のナノ結晶では、短軸が約2%、長軸が約8%伸長し、高さは約6%収縮した。一方、重合途中では結晶のサイズが元のモノマー結晶およびポリマー結晶に比べ、全体に小さくなることを明らかにした。分子結晶の外形が光反応によって変化する様子を直接捉えた実験結果は、世界的に見ても他に例がない。

再沈法では作製条件により図10のようなファイバー状のナノ構造が得られる。フッ素化表面処理をした石英基板上で、紫外線照射による形状変化を観察した結果を図10に示す。この場合には、光重合反応にともない顕著な形態変化が観測された。反応前の滑らかに曲がったナノファイバーが、光重合後には折れ曲がった形状に変化した。

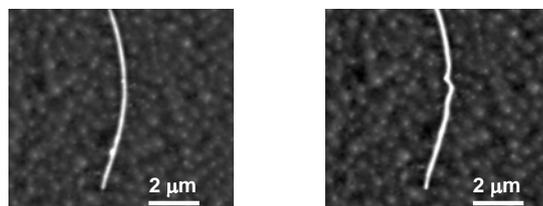


図10 光重合反応前(左)と重合後(右)のジアセチレンナノファイバーのAFM像

(2)研究成果の今後期待される効果

100 nm程度のサイズで観測される有機ナノ結晶の光学特性におけるサイズ依存性に対しては、光学的効果の影響を常に考慮する必要がある。しかし、それだけでは説明できない有機結晶に特有の光・電子物性のサイズ効果の存在が、単一ナノ結晶分光などを通してかなりはっきりとしてきた。その機構は、量子閉じ込め効果のような電子状態とサイズの直接的な関係ではなく、サイズが結晶構造を変化させそれが電子状態に影響するという複雑な現象である。しかし、有機ナノ結晶の研究はまだ数が限られており、サイズ効果の発現機構の詳細は今後の研究課題である。一方、光学特性の研究で見出されたサイズ効果は、比較的大きなナノ結晶に対して、結晶構造と分子間相互作用がその電子状態に影響を及ぼす程度に変化し、さらにそれが、結晶のサイズ、外形に依存することを表している。このことは有機結晶の熱的性質や溶解性がこの程度のサイズで変化することを強く示唆しており、有機ナノ結晶の物性研究の全般への展開が期待される。

また、本研究で構築した単一ナノ粒子分光・形状測定装置は、分光スペクトルのサイズ効果の研究だけでなく、他の実験手法では調べることが困難な、有機ナノ構造の外形と内部の分子配列の関係や、分子の反応にともなう結晶の形態変化解析などに有効な手法である。結晶を構成している分子が反応しその形を変えると、結晶のマクロな形状も変化することは非常に当然のこととも考えられる。しかし実際は、バルク結晶でこのような現象を直接観測した例はほとんど無い。大きな結晶では、反応とともに結晶が割れるなどの激しい変化となることが一般的である。一方ここで示したように、ナノ結晶の反応では、化学反応という分子構造の変化の積み重によってナノあるいはメゾスケールの形態変化に至る過程を直接調べることが可能である。現在のところ、測定結果の詳細な解釈はできていない。しかし、単一ナノ結晶の形状と分光測定を組み合わせた実験手法は非常に有効であり、このような研究アプローチを通して、従来の分子科学や固体物理の枠を超えた、物質科学の新しい視点を与えるものと期待している。

3. 3 有機ナノ結晶の分散液の磁場応答 (独) 産業技術総合研究所、松田グループ

有機ナノ結晶分散系の磁場配向挙動の観測と材料化のための磁場配向固定化の研究成果について以下に記す。

(1) 研究実施内容及び成果

(A) 配向挙動の分光学的観測

一般的に多くの有機分子は磁場に対して反磁性を示すが、その磁化率は非常に小さい。従って、有機分子1つが磁場から受けるエネルギーは、熱運動等から受けるエネルギーと較べると極めて小さく、磁場による有機分子の配向を直接観測することは難しい。そのため磁場を用いた配向制御は、これまで一部の金属を含む常磁性や反磁性液晶分子、液晶高分子では試みられてはきたものの、有機物の配向制御に積極的に利用されるには至らなかった。ところが、有機分子が磁場から受けるエネルギーは、多数の有機分子が秩序高く集まると相加的に大きくなるのがこれまで予測されていた。実際、有機分子が多数集まった数十ナノメートル程度のサイズの有機ナノ結晶では、磁場から受けるエネルギーの大きさは熱運動等と同程度になると説明されている。

結晶(ナノ結晶)が仮に双極子モーメントを持つ場合には、電場配向制御が可能であることがこれまで示唆されている。磁場印加は、さらに、大きな双極子モーメントを持たない分子や結晶の配向制御、媒体に直接電場印加できない系でも容易に適用できることから、電場による配向制御と相補的な役割を果たす技術として有効である。磁場配向の主な要因は、物質の異方的反磁性磁化率である。

大きな双極子モーメントを有し、2次非線形光学材料として知られる DAST (4-(4-dimethylamino)stilbazolium p-toluenesulfonate) は、極性結晶構造を有し、永久双極子を持つ結晶を与える。また、中西グループで開発された「再沈法」は、バルク結晶の特性を保持したまま、加工性に優れたナノ結晶分散系を作製できる簡便な方法である。このように DAST ナノ結晶分散液は再沈法を用い、例えば分散安定剤として塩化ドデシルトリメチルアンモニウム (0.005 mol/l) を添加した、0.005 mol/l DAST エタノール溶液の 100 μ l をよく攪拌された分散媒(例えばデカヒドロナフタレン) 10 ml 中に注入することによって作製された。DAST の場合、分散媒としては主にデカヒドロナフタレンのような極性の低い溶媒が用いられた。この時、作製された DAST ナノ結晶は、平均 370 nm だった。

DAST ナノ結晶が電場によって配向することが、近年報告された。しかしながら、有機ナノ結晶の磁場配向に関しては、報告例はほとんどない。そこで DAST ナノ結晶分散系について、まず 2 T (テスラ) まで印加可能な電磁石を用いて磁場印加に対する挙動を測定した。その結果、磁場印加前後の偏光スペクトルをファラデー配置およびフォークト配置

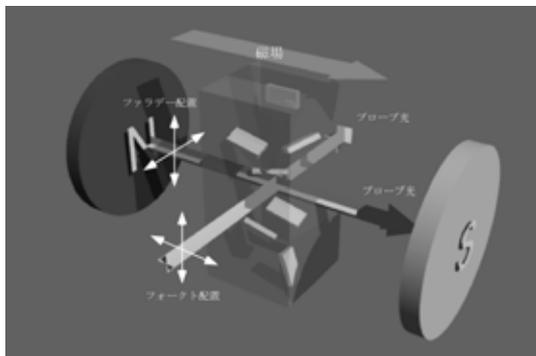


図1 分光法によるナノ結晶分散系の磁場配向挙動の観測

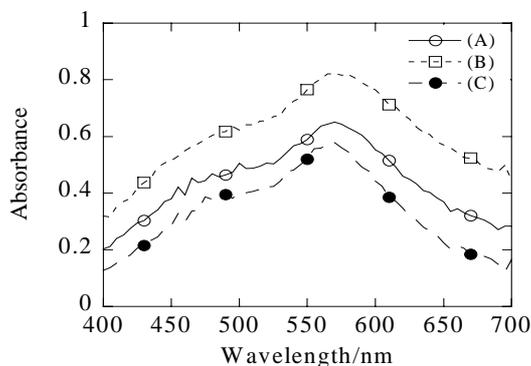


図2 磁場下、DAST ナノ結晶分散系の偏光スペクトル：(A) 磁場印加前、(B) 磁場に対して平行な偏光を入射したときのスペクトル、(C) 磁場に対して垂直な偏光を入射したときのスペクトル

(図 1) で測定することにより、ナノ結晶の配向が磁場印加の有無によって可逆的に起こることを見出した。図 2 にフォークト配置における DAST ナノ結晶分散系の偏光吸収スペクトルを示す。2 T の磁場を印加しながら磁場の方向に対して平行な偏光 (0 deg.) を入射したときの吸光度は、磁場印加前より増大した。一方、磁場に対して垂直な偏光 (90 deg.) を入射したときの吸光度は磁場印加前よりも減少した。ファラデー配置における同様な測定では、入射光の偏光にかかわらず磁場を印加したときの吸光度は、印加前よりも減少した。さらに、磁場による配向は、磁場の強度が増加するに従ってその度合いが増すことがわかった。DAST ナノ結晶は、磁場を印加させたとき、磁場の方向と結晶の a 軸が一致する方向に配向することが明らかとなった。以上、磁場を用いても DAST ナノ結晶の配向制御が可能であることが示唆された。

また、大きな双極子モーメントを持たないナノ結晶の磁場配向についてもペリレンナノ結晶分散系の磁場配向挙動を観測することによって明らかにした。2 mM のアセトン溶液 1 ml を 10 ml の水に再沈させ、マイクロ波 (2.45 GHz, 50W) を 5 分間照射することによって、ペリレンナノ結晶分散系が作製された (図 3)。この時のナノ結晶のサイズは、平均 160 nm だった。この分散液の磁場配向挙動を分光学的手法によって観測すると、2 T の磁場を印加した場合、磁場の方向に対して平行な偏光 (0 deg.) を入射したときの吸光度は 460 nm で約 50% 磁場印加前より増大し、一方、磁場に対して垂直な偏光 (90 deg.) を入射したときの吸光度は磁場印加前よりも 460 nm で約 25% 減少することがわかった (図 4)。ファラデー配置における同様な測定では、入射光の偏光にかかわらず磁場を印加したときの吸光度は、460nm で印加前よりも約 25% 減少することがわかった。また、このナノ結晶の配向が磁場の強度に依存し、さらに可逆的に起こることもわかった。ペリレンナノ結晶の他に、チタニルフタロシアニンやポリジアセチレンナノ結晶分散系も磁場により配向することが明らかとなった。

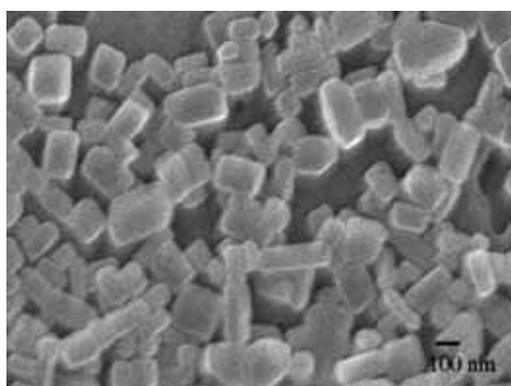


図 3 ペリレンナノ結晶の SEM 像

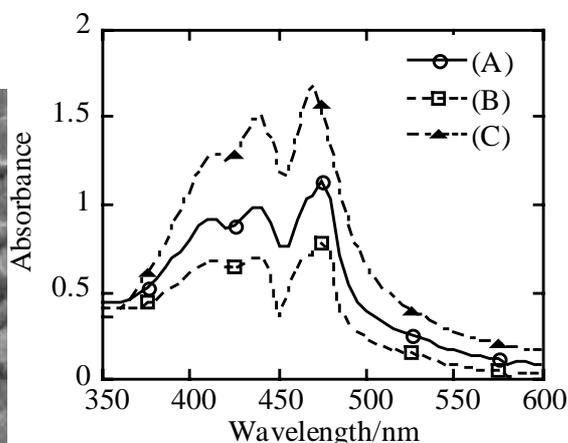


図 4 磁場下、ペリレンナノ結晶分散系の偏光スペクトル：(A) 磁場印加前、(B) 磁場に対して垂直な偏光を入射したときのスペクトル、(C) 磁場に対して平行な偏光を入射したときのスペクトル

(B) 磁場配向固定化

磁場による有機ナノ結晶の配向制御は、磁場が印加された状態のみで起こる。そこで次のステップとして、材料化を行なうために配向状態を保持することが必要であった。ここでは有機ナノ結晶の配向固定化の例として、DAST ナノ結晶分散液を用いた結果について記述する。

デカヒドロナフタレン以外に、分散媒としてアクリル酸ラウリルを用いた場合においても DAST ナノ結晶が磁場配向することが明らかとなった。用いたアクリル酸ラウリルは、光

硬化性モノマーの一つである。DAST ナノ結晶分散系の磁場配向固定化を行なうために、磁束密度が最大 17 T まで印加可能な超伝導磁石と 500W 超高压水銀灯を用いた。分散媒としてアクリル酸ラウリルを用い、再沈法で DAST ナノ結晶分散系を作製した。その分散液に光開始剤としてベンゾインイソプロピルエーテルと約 1% のジアクリル酸エステルを加えて、窒素置換後 15 T の磁場を印加しながら 500 W 超高压水銀灯を照射すると、初めて DAST ナノ結晶分散系のバルク配向体が得られた (図 5)。このとき磁場を印加せずに光硬化した DAST ナノ結晶分散系を磁場下に入れても、何も変化は起こらなかった。このことは、いったん配向が固定化されると、再び磁場印加しても配向が動かないことを示している。

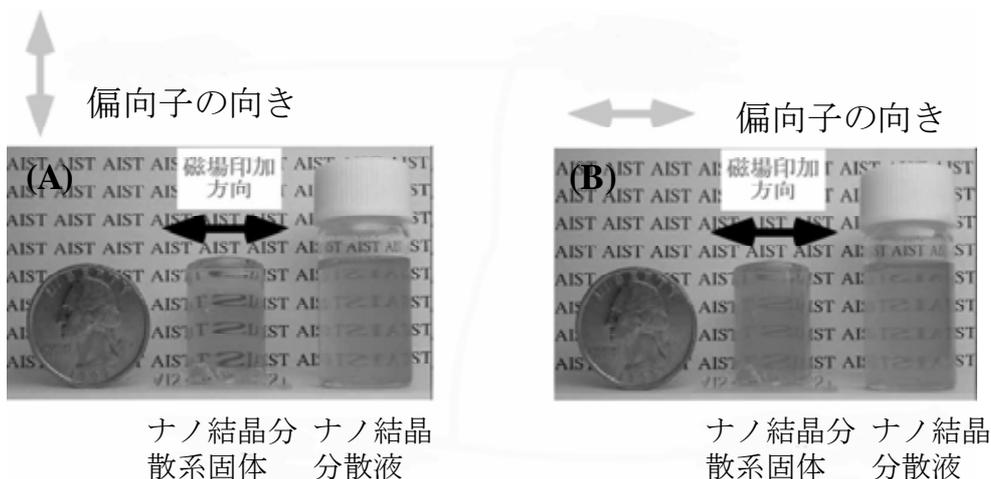


図 5 配向固定化した DAST ナノ結晶分散系：
(A) 透過光最大になるように偏光子を設置した時、
(B) (A)の偏光子を 90 度回転させた時の写真

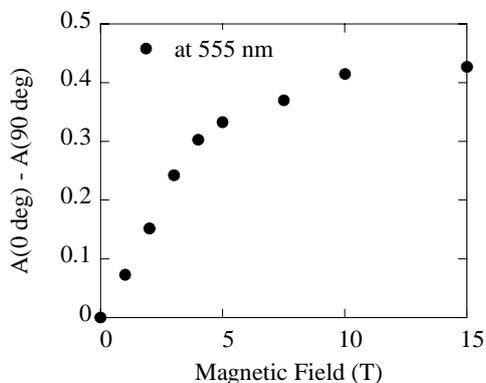


図 6 検出波長 555 nm における磁場強度に対する偏光吸光度の差：A (0 deg)、A (90 deg) は、フォークト配置における磁場の向きに対して平行、垂直な直線偏光を入射したときの吸光度

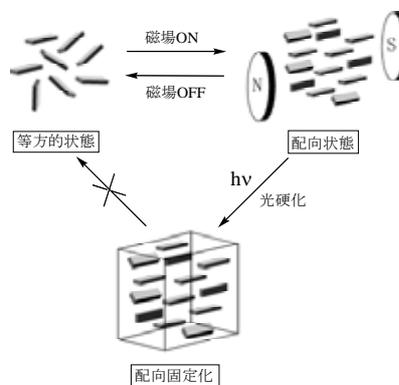


図 7 DAST ナノ結晶分散系の磁場配向固定化のスキーム

図 5 に示されるように偏光子の角度を変えると、目視でも十分に固定化固体試料の透過性に違いがあることがわかった。偏光吸収極大では、磁場の方向に対して平行な偏光を入射した場合 (図 5(A)) と垂直な偏光を入射した場合 (図 5(B)) の吸光度の差は約 0.4 であった。また、様々な磁場強度 (最大 15 T まで) に対する偏光吸光度の差を調べると、その差は 0 T から 5 T までは直線的に増加し、約 10 T でほぼ完全にナノ結晶が配向していることが明らかとなった (図 6)。作製された DAST ナノ結晶分散系重合体は、100°C で 24 時間の間、また室温下、半年以上、配向状態が緩和することはなかった。

(2)研究成果の今後期待される効果

反磁性相互作用による極性 DAST ナノ結晶の磁場配向制御およびその固定化に始めて成功した。これは、DAST イオン対集積体であるナノ結晶が受ける磁場エネルギーと熱運動エネルギーが同程度になることで説明される。この磁場配向は、単に電場配向制御と補完的關係にあること以上に、大きな双極子モーメントを持たない有機分子・結晶に対して、あるいは直接に電場を印加できない分散系にも適用可能であり、有用な配向技術である。また、有機ナノ結晶分散系は、基本的に任意の方向へ相互作用長を取ることができる。このような異方性有機ナノ結晶分散系は光スイッチングや大面積表示素子としての機能、さらに配向固定化による擬似結晶化光機能材料、例えば偏光カラーフィルター、多重周期構造フィルターなどが期待され、今後の応用展開・波及効果は非常に大きいと言える。

3. 4 フッ化ポリイミドナノ粒子薄膜の作製と基礎特性評価

(日産化学工業(株)、仁平貴康グループ)

(1)研究実施内容及び成果

ポリイミド (PI) は高い耐熱性・耐溶剤性・優れた電気絶縁性などを有する高性能ポリマーであり、電気・電子産業や航空・宇宙分野などのハイテク産業において広く使用されている。使用形態としては、フィルム、ワニス、接着剤、バルク状成形体などが主であるが、PI を形態制御した微粒子においても、これまで以上の多種多様な用途への展開が期待されている。従来、PI 微粒子の作製法としては、ポリアミック酸 (PAA) 溶液を加熱処理することでPI 微粒子を沈殿生成させる手法や、PAA 不溶の溶媒にテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを溶解させ、この2液を混合・超音波攪拌することにより混合溶液から PAA 微粒子を析出させ、これをイミド化して作製する手法などが報告されている。しかしながら、nm オーダーにサイズ制御することや、微粒子内に添加物を分散させるなどの複合化は困難である。そこで、本研究では再沈法をベースとしたPI ナノ粒子の作製を検討した。更に、低誘電率膜としての応用をねらいPI ナノ粒子膜の作製、多孔性PI ナノ粒子の作製を検討した。

(A) サイズ制御されたPI ナノ粒子の作製

本研究では主に実用性の高いフッ化PI (具体的には4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA)と4,4'-oxydianiline (ODA)の付加重合して得られたもの) のナノ粒子化を検討した。しかしながら、PI は一般的な溶媒に溶解せず再沈法を適用することができないため、まず、前駆体ポリマーであるPAA のナノ粒子を作製した後に、イミド化を施しPI ナノ粒子を作製することを試みた。PAA をN-メチル-2-ピロリジノン (NMP) へ溶解させた溶液を高分子分散剤であるアクリディック A-1381(大日本インキ化学工業(株))を添加したシクロヘキサンへ注入・再沈澱させることで球状のPAA ナノ粒子を容易に得ることができた。

続いてPAA ナノ粒子のイミド化を検討した。PAA ナノ粒子分散液の分散媒をシクロヘキサンからデカリンへ置換した後、187°Cで3時間還流することで熱イミド化を行ったところ、凝集・合いが起こり、粒子形状が失われてしまった。また、PAA ナノ粒子を回収、乾燥して粉末状にした後、270~300°Cで熱イミド化を行ったが、融合・合いが起こり、やはり粒子形状が失われてしまった。そこで、PAA ナノ粒子を分散液状態で化学イミド化を行うことを試みた。PAA ナノ粒子分散液中に脱水環化試薬である、ピリジン・無水酢酸混合溶液を100 μ l 添加して2時間攪拌すると、白色であった分散液が淡黄色へ変化した。赤外吸収スペクトル測定によると定量的にイミド化が進行していないものの、約70%イミド化が進行していることがわかった。動的光散乱測定、SEM観察によると(図1, 2)、反応の前後で平均粒径

はもちろんのこと、粒子分布の変化も認められず、凝集を抑制してイミド化が進行していることが確認された。こうして得られたナノ粒子を遠心分離により回収し、

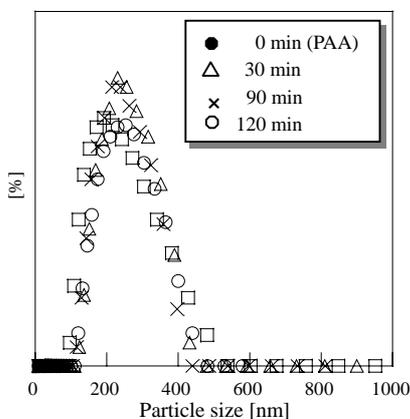


図1 化学イミド化過程におけるサイズ分布の経時変化

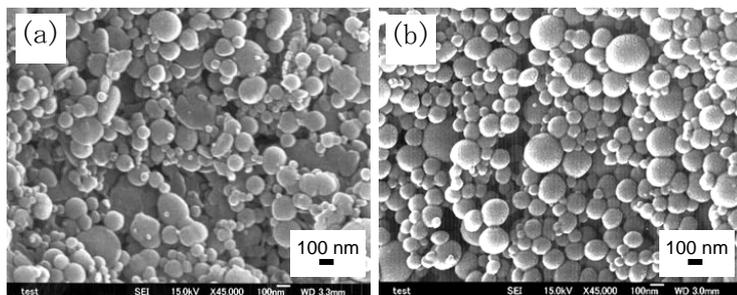


図2 化学イミド化前後におけるナノ粒子のSEM像
(a) 化学イミド化前、(b) 化学イミド化後

ガラス転移温度以下の 270°C で 1 時間、更に熱イミド化を施すことにより、粒子形状を保持しつつ定量的にイミド化が進行した PI ナノ粒子が作製された。以上のように再沈法により作製した PAA ナノ粒子に化学イミド化後、熱イミド化を施す二段階イミド化を行うことで、球状で定量的にイミド化が進行し、PI ナノ粒子作製に成功した。

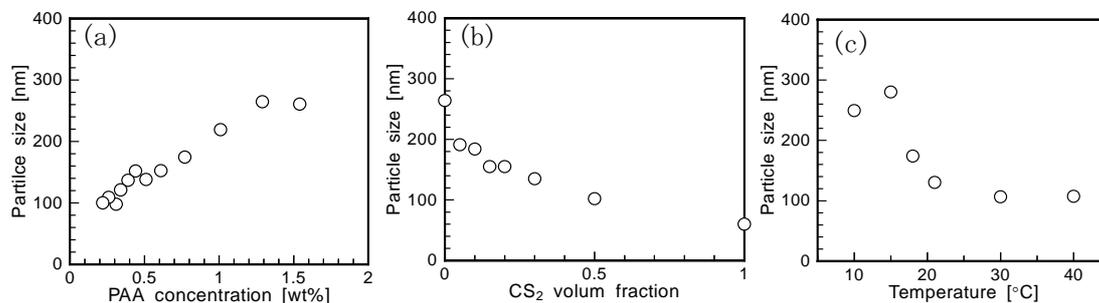


図3 再沈条件と PI ナノ粒子サイズの関係(a) 注入溶液中の PAA 濃度、(b) 貧溶媒として CS₂ の混合溶媒を用いた時の貧溶媒組成 ϕ_{CS_2} (シクロヘキサン中の CS₂ の体積分率)、(c) 貧溶媒温度依存性

最終的に得られた PI ナノ粒子の粒径、粒径分布は、最初に作製された PAA ナノ粒子のものを継承するため、再沈条件を変化させることでサイズ制御された PI ナノ粒子を作製することを検討した。図 3(a) に注入溶液中の PAA 濃度と最終的に得られた PI ナノ粒子のサイズとの関係を示す。PAA 濃度が高くなるのに伴い、粒子サイズが増大した。これは、注入溶液が高濃度になり、液滴内の PAA が高濃度となったことに起因する。PAA 濃度を変えることで 100~250 nm の範囲で異なるサイズのナノ粒子を作製できることが分かった。貧溶媒として CS₂、またはシクロヘキサンと CS₂ の混合溶媒を用いた時の貧溶媒組成 ϕ_{CS_2} (シクロヘキサン中の CS₂ の体積分率) と作製された PI ナノ粒子のサイズとの関係を図 3(b) に示す。貧溶媒中の CS₂ の割合が増加するにつれ粒子サイズが急激に減少して、CS₂ のみを用いた時は 50 nm 程度のナノ粒子が作製された。これは貧溶媒の良溶媒に対する溶解性を考慮することにより説明できる。溶解性は Fedor 法により算出された各溶媒の溶解度パラメータを用いて評価することが可能であり、溶解度パラメータの値が近いほど一般に溶解性が良

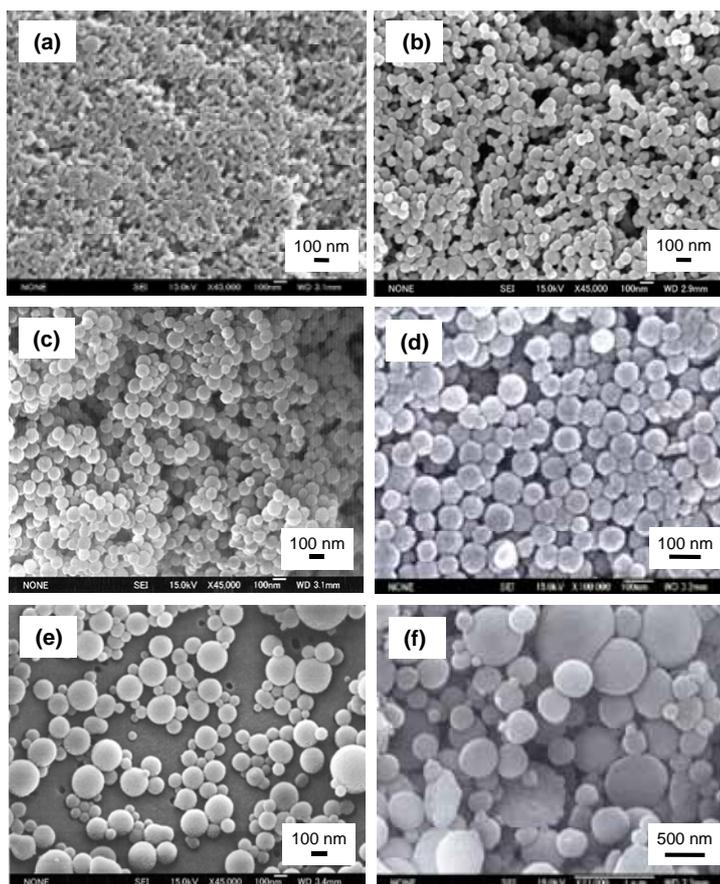


図4 種々の条件でサイズ制御された PI ナノ粒子の SEM 像とその再沈条件 (a) $\phi_{CS_2} = 1.0$, $C = 0.51$ wt%, $T_{poor} = 5^\circ C$, (b) $\phi_{CS_2} = 1.0$, $C = 0.51$ wt%, $T_{poor} = 22^\circ C$, (c) $\phi_{CS_2} = 0.1$, $C = 0.51$ wt%, $T_{poor} = 22^\circ C$, (d) $\phi_{CS_2} = 0$, $C = 0.3$ wt%, $T_{poor} = 22^\circ C$, (e) $\phi_{CS_2} = 0$, $C = 1.51$ wt%, $T_{poor} = 22^\circ C$, (f) $\phi_{CS_2} = 0$, $C = 1.51$ wt%, $T_{poor} = 22^\circ C$.

いとされる。各溶媒の溶解度パラメーターは NMP:22.9 MPa^{1/2}、シクロヘキサン:16.8 MPa^{1/2}、CS₂:20.5 MPa^{1/2}であり、シクロヘキサンに比べ CS₂の方がより NMP の溶解性が高いことがわかる。NMP の溶解性が低いシクロヘキサン系では溶媒間の拡散速度は遅いため、再沈時に比較的サイズの大きな粒子が生成する。その一方、NMP の溶解性が高い CS₂ がシクロヘキサンに添加されると、拡散速度が増大するため粒子サイズが減少したと考えられる。図 3(c)に粒子サイズの貧溶媒温度 T_{poor} 依存性に関するデータを示す。貧溶媒はシクロヘキサン 1 成分系とした。温度上昇に伴い粒子サイズが小さくなる傾向にあった。貧溶媒の温度が高くなると、NMP のシクロヘキサンへの溶解度は上昇し、且つ粘性が減少するため、再沈時に形成するナノ粒子のサイズが微小化したためと考えられる。上記の諸条件をうまく組み合わせることにより、平均サイズで 20~500 nm という種々のサイズに制御された PI ナノ粒子の作製に成功した (図 4)。また、100 nm 以下に制御されたナノ粒子の場合、その粒径分布は非常に狭くなった。以上のように球状で種々のサイズにサイズ制御された PI ナノ粒子を簡便に作製する方法を確立した。

(B) PI ナノ粒子の堆積膜化

低誘電率膜への応用を考え、フッ化 PI ナノ粒子堆積膜の作製を検討した。具体的には、作製されたポリイミドナノ粒子の表面がシクロヘキサン中でマイナスに帯電していることを利用して、プラス電極上に静電的に吸引する電着法を用いた。その結果、分散液濃度一定下において、1 kV/cm までは印加電圧の増加と共に膜厚が増加することが明らかとなった。また、印加電圧一定下、分散液の濃度を変化させると、濃度の上昇に伴い膜厚が増加することもわかった。作製された電着膜中にクラックが確認されたが (図 5(a))、その上からナノ粒子分散液をスピコート、又は、PAA 溶液をスピコート後、熱イミド化することにより、クラックフリーで、且つ、ナノ粒子間に空隙を有した積層膜が種々の膜厚で作製できることが判明した (図 5(b), (c))。誘電率を測定したところ 1kHz でバルク膜の値 2.78 に対してナノ粒子堆積膜は 2.54 と 10%程度減少し、膜の低誘電率化の可能性が示された。

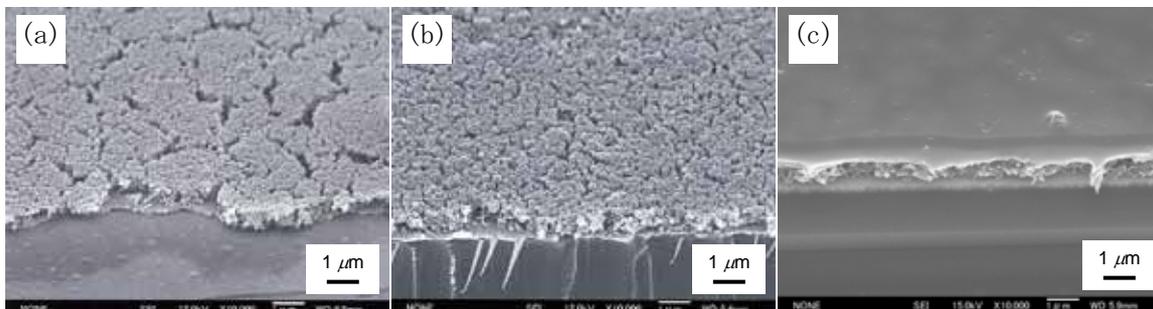


図 5 PI ナノ粒子堆積膜の SEM 像 (a) 電着後、(b) 電着後 PI ナノ粒子分散液をスピコート、(c) 電着後 PAA 溶液をスピコート

(C) 多孔性 PI ナノ粒子の作製

ナノ粒子膜の更なる低誘電率化をねらい、多孔性の PI ナノ粒子の作製を検討した。塩化リチウム(LiCl)を空孔源として注入溶液にあらかじめ添加して、同様な手順でナノ粒子を作製したところ図 6 のようなユニークな形状の多孔性 PI ナノ粒子作製に成功した。LiCl の添加量の増加に伴い空孔数が増加した。化学イミド化のためのピリジン/無水酢酸混合溶剤の多量添

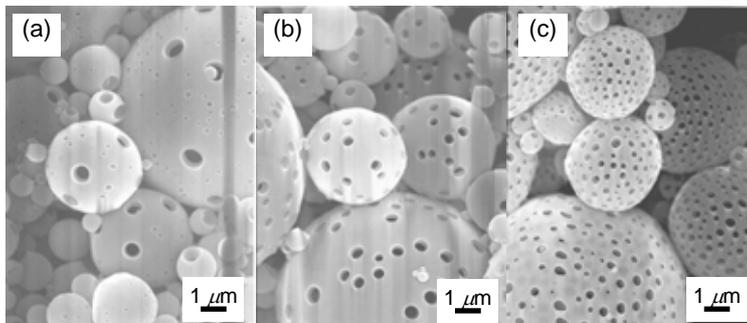


図 6 多孔性 PI ナノ粒子の SEM 像
LiCl の添加量 (a) 5 wt%, (b) 10 wt% and (c) 20 wt%

加、或いは、無水酢酸の比率増加により孔径を増大させること、ポリアミド酸の良溶媒の種類を変えることにより孔径の縮小にも成功した。TEM 観察により (図 7) 大きな粒子は中空であることが確認された。注目すべき点は空孔が矩形ではなく円形であることであり、これは、LiCl が一度結晶となって粒子外に排出されて空孔が生成するのではないことを示している。このような多孔性ナノ粒子はイミド化前にすでに生成している

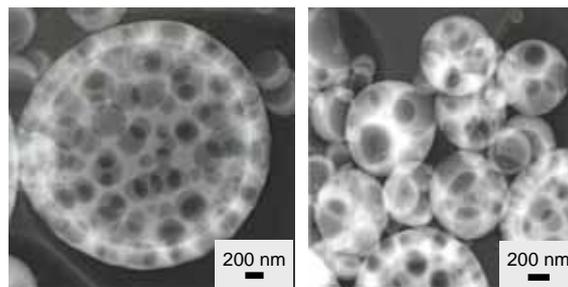


図 7 多孔性 PI ナノ粒子の TEM 像

ことが SEM 観察により確認された。また、LiCl と NMP が錯形成をすることが知られており多孔性粒子の生成メカニズムは以下のように考えられた。NMP 溶液をシクロヘキサンへ注入した際、微小液滴が生成する。シクロヘキサン、NMP の溶媒相互拡散過程において液滴内部が濃縮されると共に徐々に LiCl リッチ相と PAA リッチ相の二相分離構造が形成される。続く PAA の再沈澱過程において LiCl リッチ相が沈澱せずに溶液状態で粒子外に排出され、最終的に球状の空孔として残存したと考えられる。しかし、そのサイズは 500 nm～数 μm と大きく、小さな粒子を作製する条件では空孔が消滅してしまった。そのため、数十 nm の微細な配線間の絶縁体として用いることは難しいが、触媒担体等その他の用途に利用できると思われる。

続いて、ポリマーを空孔源として使い、粒子サイズが nm オーダーの多孔性ポリイミド粒子の作製と孔径制御を試みた。空孔源として様々なポリマーを検討したところ、ポリアクリル酸が最適であることを見出した。また、ポリアクリル酸の添加量を変えることで 40～100nm の範囲で孔径を、貧溶媒の組成を変えることで粒子サイズを 100～500nm の範囲で変化させることに成功した。更に、図 8 に示したように様々なポリイミド (BPDA-PDA、10FEDA-4FMPD) に対しても多孔性ナノ粒子の作製に、本手法が有効であることが確認された。これらの多孔性ポリイミドナノ粒子の積層膜化にも成功した。

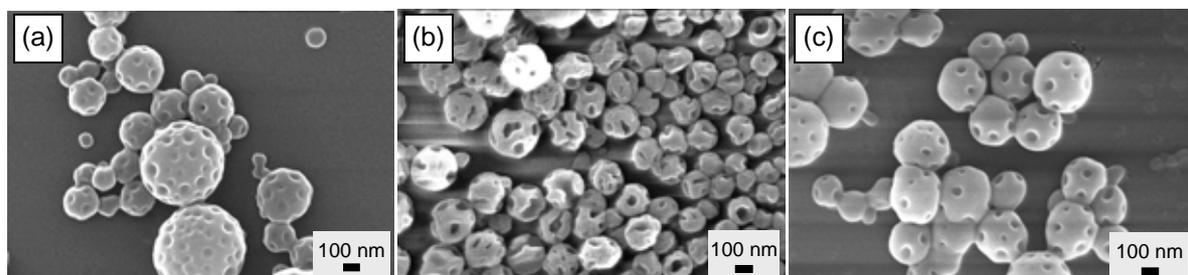


図 8 ポリアクリル酸を空孔源として種々の PAA から作製した多孔性 PI ナノ粒子の SEM 像 (a) 6FDA-ODA, (b) BPDA-PDA and (c) 10FEDA-4FMPD.

(2)研究成果の今後期待される効果

PI は熱・機械特性に優れるとともに、Low- k 材料としても有望である。再沈法を用いて、前駆体であるポリアミック酸のナノ粒子化を経て、PI ナノ粒子の作製に成功した。このことは再沈法が有機ナノ結晶のみならず、高分子物質のナノ粒子化にも非常に有用であることの例証でもある。さらに、無機塩や水溶性高分子の共存により、極めて容易に多孔質 PI ナノ粒子が作製できた。例えば、ゾルゲル法・超臨界乾燥法などによるこれまでの作製プロセスと比較すると、その作製・エネルギー効率は高い。多孔質 PI ナノ粒子の薄膜化により、さらなる低誘電率化や EO サンプリング素子材料としての応用展開が期待される。このように、高分子コロイド科学・技術分野はもとより、今後の多孔質材料分野への波及効果は非常に大きいと言える。

3. 5 超臨界再沈法による難溶性有機色素ナノ結晶の作製法の開発

(東北大学、新井グループ)

(1)研究実施内容及び成果

超臨界再沈法とは抽出溶媒に常温の溶媒ではなく高温高压の超臨界流体を用いる点に特徴がある。たとえば水は常温常圧では極性溶媒であるが、昇温とともに極性は低下し高温高压水環境では極性有機溶媒と類似した性質を示し、有機物も高濃度溶解する。このような超臨界流体反応場を利用した流通式手法による難溶性色素を含む有機ナノ結晶の作製を行うにあたり、その手法の確立には、反応場における核発生・成長場の in-situ 解析が不可欠となる。また、有機結晶の溶解度評価手法の確立、併せて連続作製を視野に入れた装置開発、更には、生成サイズや結晶相に関して過飽和度等に基づく定量的な解析が不可欠となる。本研究では以下の4点について検討を行い、本手法の確立を図った。

(A) 流通式 in-situ SAXS 測定手法の開発

高温高压溶液の in-situ SAXS 測定を行うための高温高压用セルの開発を行った。セルの窓剤はダイヤモンド(直径 10mm、厚さ 5mm)を用いた。セル材には SUS316 を使い、セル本体とダイヤモンド窓のシールには白金ワッシャーを用いた。また金のスプリングワッシャーで窓材を固定し、セル材と窓材の熱膨張の差を吸収した。セルの光路長は 10mm である。また、窓材外部に Ar ガスを吹き付け、空気中の酸素によるダイヤモンドの酸化を防止した。本セルの耐熱は 450°C、耐圧は 35MPa である。

次に、サイズ既知の金コロイドおよびコロイダルシリカ粒子を用い、常圧の流通セルを組み込んで SAXS 測定を行い、流通式 SAXS 測定法によるナノ粒子測定の妥当性を確認した。

また、作製した高温高压用ダイヤモンドセルを用いて、より微弱となる信号の処理方法について同様の検討を行なったところ、信号強度の減衰は極めて大きく、さらに測定手法の改良の必要性が示唆されたが、長時間の測定により、サイズについての情報は得られることを確認した。流通式装置については、より高い精度の測定を目的とし、無脈流送液ポンプを導入した。また、測定部の高温高压セルについては高感度かつ装置内混合の影響の少ない構造に改良した。

(B) 超臨界流体中での溶解度評価法の確立

超臨界流体中への溶解度の測定方法は、充填層内に超臨界流体を流通させ、抽出された溶液の濃度を in-situ 分光分析などで直接評価するか、常温常圧まで冷却後に分析・評価す

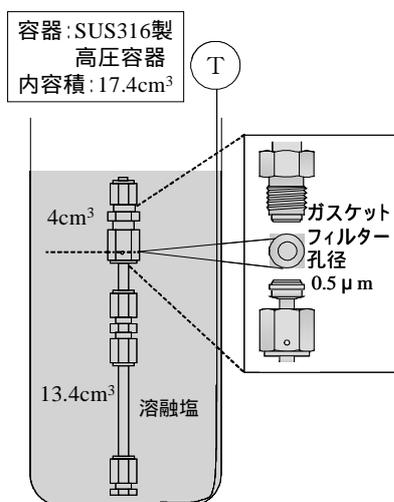


図1 開発した回分式溶解度測定装置の概略図

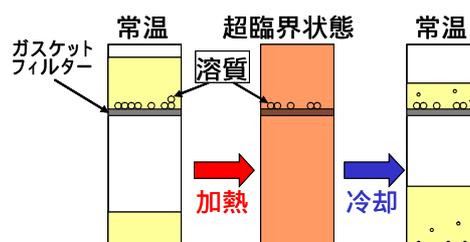


図2 回分式溶解度測定装置の測定原理

る手法が一般的である。しかし高価な結晶を対象とした場合、多量の試料を必要とする流通式手法は測定が難しいという課題を残す。また、装置面でも多額の費用を必要とする。本研究では、超臨界流体の均一相を形成するという特性を利用した新たな回分式の溶解度測定手法を確立した。

装置の概略図を図 1 に示す。本装置は、SUS316 製の管、継手、キャップ、焼結体ガスケットフィルターより構成されている。測定原理を図 2 に示す。まず、フィルター上部を対象とする試料結晶および溶液を、下部に溶液を仕込む。溶液の量は、装置内の全体積から、超臨界状態の所定温度において所定圧力となるよう調整する。その後、所定温度に保温されたソルトバスに浸し急速昇温する。昇温後、装置内は均一相となり、溶解した溶質は、フィルター上下に均一に分散する。一定時間経過後、冷水浴に浸し急冷する。装置下部の溶液重量および析出固体重量を測定し溶解度を決定する。

一例として、溶液にアセトン、溶質にフタロシアンを用いた場合の溶解量の経時変化を図 3 に示す。図より本条件では、100 分以上で飽和溶解量に到達することがわかる。

なお、本手法で正確な溶解度測定を行うためには、昇温後、容器内の濃度が均一、冷却の際溶液がフィルター間を移動しない、平衡温度到達までの時間が十分といった制約があり、これらを達成するよう注意して測定実験を行う必要がある。

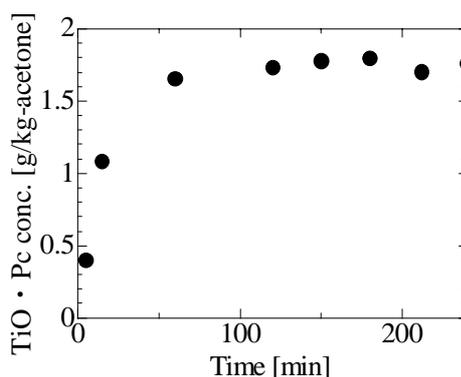


図 3 溶解量の経時変化(250°C, 0.48g/cm³, 22MPa)

(C) 有機ナノ結晶の連続作製装置の開発

本プロジェクトの研究グループでは、既にフタロシアンやキナクリドンといった難溶性有機顔料に対して超臨界再沈法を適用することで、数十 nm 程度の微小サイズでかつ結晶型が制御された結晶の作製に成功している。しかし実用化を視野に入れた場合、その晶析機構等について詳細なデータが不足していることに加え、詳細な実験的検討を行うための実験手法も確立していない。そこで、超臨界流体の特性を最大限に引き出すことが可能で、更に、大量の有機結晶を超臨界流体中に高速に飽和溶解させ、連続的に処理可能な装置開発を行った。開発した装置の概略図を図 4 に示す。

なお図では抽出溶媒をアセトン、冷却溶媒を水とした場合を示している。実験は、まず、抽出セル内に目的とする有機結晶を仕込み、その後、抽出溶媒をポンプで送液し、所定温度まで加熱後、抽出セル内に導入する。セル内に設置した電磁攪拌器により有機結晶を飽和溶解させる。その後、溶液は、フィルターエレメント(固体有機結晶の流出抑制,孔径 0.5 μm)を通過後、混合部で冷却溶媒である水と混合することで冷却と貧溶媒の効果により、再沈・ナノ結晶化する。なお本装置高温部の耐温、耐圧はそれぞれ 320 °C、35 MPa である。また、抽出セルの内容積は 470 cm³ であり、攪拌回転数は最大 1500 rpm である。また、本手法でサイズを制御

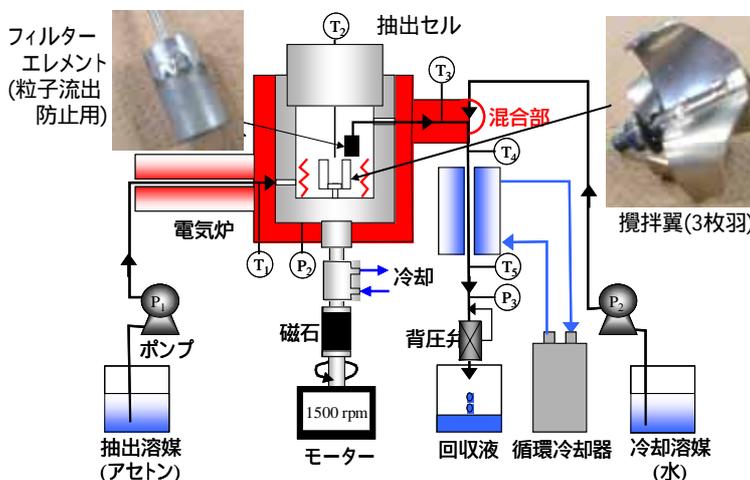


図 4 流通式連続再沈装置の概略図

したナノ結晶作製を達成するための鍵は、再沈を生じる混合部にある。開発した混合部の詳細を図5に示す。図に示したように混合部中心の流路径は0.3mmとした。また、有機結晶の飽和溶液の混合部への供給管については、若干の温度低下でも粒子が混合部前に析出する可能性がある点を考慮し、管にマイクロヒーターを設置するとともに、管の内径を0.13mmと微小にすることで管内の滞在時間を極力減少させた。

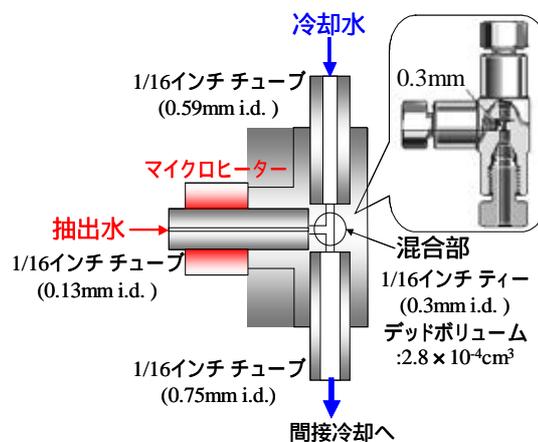


図5 混合部の詳細

実際に、抽出溶媒、冷却溶媒とも水を用い、抽出溶媒流量 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、冷却溶媒流量 $0 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、圧力 24 MPa 、温度 $200 \text{ }^\circ\text{C} \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ において有機顔料であるキナクリドン結晶を用いて、抽出キナクリドン濃度の攪拌回転数、温度、抽出時間依存性について検討を行った。まず、抽出セルの溶解能力を評価するために、各温度において攪拌回転数を変化させて、抽出濃度の測定を行った。結果を図6に示す。

図より、攪拌回転数 500 rpm 以上においてキナクリドン結晶は飽和溶解していることがわかる。

次に、攪拌回転数を 1000 rpm と固定して、抽出液濃度の経時変化を測定した。結果を図7に示す。図より飽和濃度のキナクリドン溶液を安定して連続的に供給可能なことがわかる。また、各温度における濃度の平均値として飽和溶解度を定義した。以上のように、多量の有機結晶を連続的に飽和溶解させ、再沈操作を行うことが可能な装置を開発した。

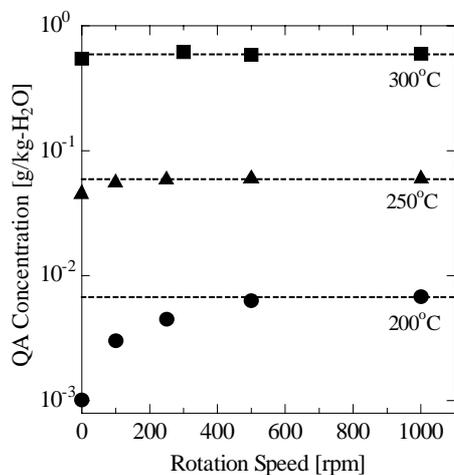


図6 抽出キナクリドン濃度の攪拌回転数依存性(24MPa)

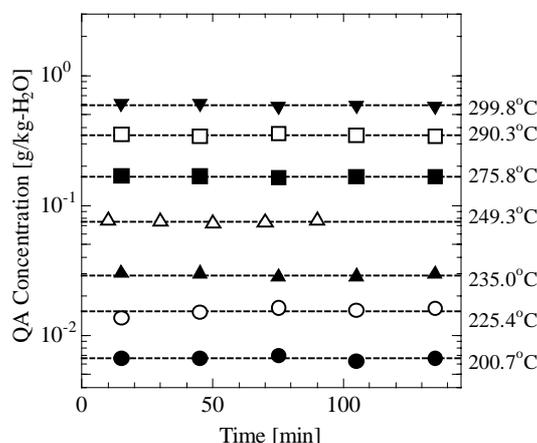


図7 抽出キナクリドン濃度の経時変化 (24MPa, 1000rpm)

(D) 超臨界流体を用いた再沈法による有機ナノ結晶作製および評価

実際に、作製した装置を用いて、抽出溶媒、冷却溶媒とも水を用い、抽出溶媒流量 $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、冷却溶媒流量 $0 \sim 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、圧力 24 MPa 、温度 $200 \text{ }^\circ\text{C} \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、攪拌回転数 1000 rpm において有機顔料であるキナクリドン結晶を用いて、再沈実験を行った。

図8に生成物のUVスペクトルおよびXRDパターンを示す。図より、冷却水流量の増大にともない生成物の結晶相は安定相であるβ型から準安定相であるα型へ変化している。これは、低冷却水流量の場合、抽出溶液が急速冷却されず高温域を一定時間経てから常温まで冷却されたため、結晶化の際、一度α型が生成するものの、高温域において安定相で

あるβ型に転移し、一方で高冷却水流量の場合は、急速に常温まで冷却されたため、準安定相のα型がそのまま回収されたと考えている。

図9に生成物のTEM像およびサイズ分布を示す。図より温度の上昇にともない一度平均サイズは減少するものの、その後増加する傾向を示した。これは、過飽和度の増大に起因し、過飽和度の増大にともないサイズが小さくなるが、300℃においては生成したナノ結晶が凝集したためにみかけのサイズが増大したと考えている。

そこで、凝集を抑制すべく、冷却水に界面活性剤であるポリオキシエチレンラウリルエーテル(POE)を0.8 wt%となるよう添加し一連の実験を行った。また、抽出温度および混合部直後の温度から過飽和度を定義し、光散乱分析より評価した生成サイズと過飽和度の関係を検討した。図10に結果を示す。図より、生成サイズの温度、冷却水流量依存性は過飽和度により良好に整理できることが分かった。また、最も小さいサイズ36 nmのナノ結晶の生成した300℃、冷却水流量100 cm³/minにおける生成ナノ結晶のTEM像を図11に示す。TEM像から算出した平均サイズは約40 nmであり、光散乱の結果とほぼ一致している。

本研究では、有機ナノ結晶作製手法としての超臨界再沈法の実用化を視野に入れ、in-situSAXSにより核生成および成長場の評価装置を開発するとともに、大量作製を目標とし、溶解度の測定装置の開発、更には超臨界流体にこれらの有機結晶を急速に飽和溶解させるための装置開発を行ってきた。高温高压用オートクレーブを設計・作製し、底部に設けた電磁誘導

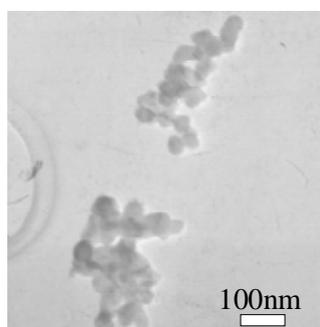


図11 生成ナノ結晶のTEM像
(24MPa, 300℃,
1000rpm, 100cm³/min)

回転式の攪拌ユニットにより超臨界流体と結晶の接触効率(抽出速度)を向上させることが可能となった。実際に実験を行った結果、長時間にわたり連続してキナクリドンナノ結晶を作製できることを確認した。また、貧溶媒である常温水の流量や実験温度を操作変数とすることで、サイズおよび結晶形が制御できることが明らかとなり、平均サイズ36 nm程度のキナクリドンナノ結晶を作製できることを確認した。

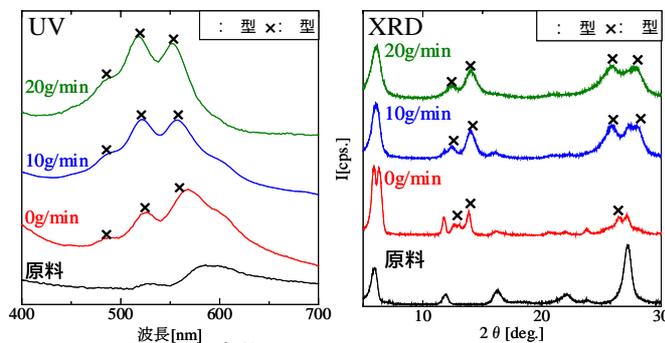


図8 生成物のUVスペクトルおよびXRDパターン

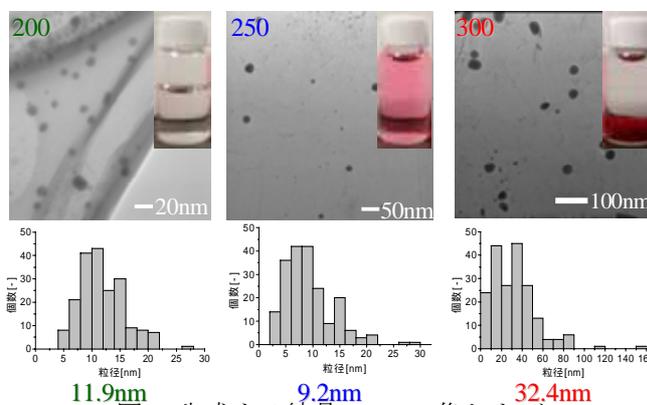


図9 生成ナノ結晶のTEM像およびサイズ分布・平均サイズ

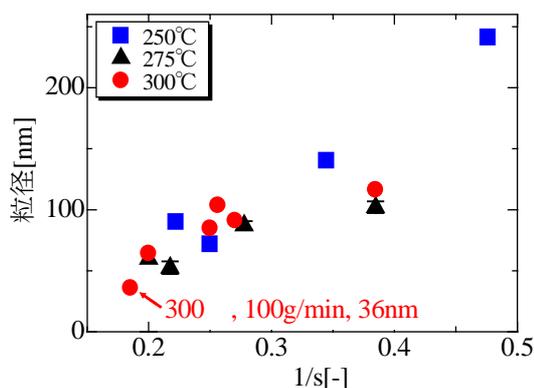


図10 生成サイズと過飽和度の関係
(24MPa, 1000rpm)

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究では、超臨界再沈法においてその生成機構解明および実用化を視野に入れ、その評価・実験のための装置開発を行った。まず、核発生、成長場の直接観察が可能な *in-situ* SAXS 測定装置の開発を行った。次に、超臨界流体中への結晶の溶解度の測定装置の開発を行い、溶解度の決定・評価手法を確立した。また、超臨界再沈法による有機ナノ結晶の連続合成装置の作製においては、有機結晶を急速に超臨界流体に飽和溶解させるための電磁攪拌を有する高温高圧抽出セルおよび抽出液と冷媒とを急速混合させるためのマイクロ混合部の開発について特に重点的に取り組み、多量の結晶を長時間、安定して処理でき、ナノサイズ有機微結晶を連続的に作製可能な装置を開発した。

これらの装置は、本研究グループが開発した極めて独創的な装置であり、今後この分野の実用化への展開に大きく寄与するものと考えている。また、超臨界再沈法にとどまらず、一般的なナノ粒子・ナノ結晶合成の分野において、核発生・成長過程の *in-situ* 観察や連続的な再沈・再結晶処理が可能な装置は、極めて有効であり、ナノ結晶・ナノ粒子合成全般の分野に多大な貢献をするものと期待する。

3. 6 有機顔料微結晶粒子に関する実用化基礎研究

(大日本インキ化学工業(株)、堀米グループ)

有機顔料は色材として広く用いられている。その一次粒子径は、一般用の塗料やインキでは 100 nm 以上で十分な場合が多いが、鮮明性や透明性などが要求される液晶ディスプレイ用カラーフィルターや顔料インクジェットの用途では、100 nm 以下の微細な顔料が要求されている。また粒子サイズが色相にも影響を及ぼすことから、要求に応じて適度なサイズに調整したり、粒子サイズを均一化したりすることも重要である。

微細な結晶を得る方法のひとつとして再沈法が知られている。これはあらかじめ結晶を溶解する溶媒に溶かしておき、溶解しない貧溶媒中に注入するかまたは貧溶媒を注入することによって、結晶を得る方法である。結晶の純度を上げる場合に用いられる方法であるが、その条件次第で結晶のサイズの制御も可能である。

有機顔料も有機結晶のひとつであるが、ほとんどの溶媒に不溶である。そのため再沈法を行うためには特殊な溶媒が必要であった。たとえば代表的な青顔料である銅フタロシアニンは強酸にしか溶けない。そのため工業的な微粒子化方法として濃硫酸に溶解し水中に注入する方法が利用されている。また代表的な赤顔料であるキナクリドン(QA)は強アルカリ水溶液とジメチルスルホキシド(DMSO)など溶解力の高い有機溶剤との混合溶媒に溶解するため、この溶解液を水中に注入する方法が利用されている。

しかしながらこれらの方法は強酸、強アルカリを用いるために中和・洗浄の操作が必要であるばかりではなく、設備にも大きな負担が強られる。そのため酸アルカリを使わない溶解方法が求められていた。

本研究チームではこれら難溶性の有機顔料が高温下で N-メチルピロリドン(NMP)に溶解することを見出した。そこで酸アルカリを使わない再沈法として顔料のナノサイズ化を検討した。はじめにキナクリドン顔料(大日本インキ製 Pigment-Violet19)を NMP の沸点(202℃)で環流しながら加熱して 5 mM の溶液を作製した。80℃まで温度を下げたが、ほとんど析出は見られなかった。この溶液を超音波照射下で水中に注入してキナクリドン微結晶粒子を得た。(図 1)

しかし得られたキナクリドン微結晶粒子の広角 X 線測定を行ったところ、その結晶型は α 型であった。キナクリドンの α 型は準安定な結晶型であり、耐候性が悪いために、顔料として実用性が低いことが知られている。そのため、安定な結晶型である γ 型キナクリドンの微結晶粒子作製法を確立すべく、再沈条件を種々に変化させて検討した。

その結果、NMP 溶解液のキナクリドン濃度を飽和濃度付近まで高くすることで、γ 型キナクリドンを作製できることがわかった(表)。溶解溶剤を DMSO に代えた場合も、この傾向は同じだった。

ただし DMSO への溶解度は NMP へのそれよりも低いため、キナクリドン濃度が同じであれば、DMSO を用いた方が γ 型となりやすかった。これらの現象から、溶解液中でキナクリドンをより析出し易い条件にすると γ 型を得やすいと考えられる。

貧溶媒を水からメタノールに変えるとナノサイズ化できず、逆に図 3 のような星形の巨大な粒子になった。結晶は安定型の α 型であった。

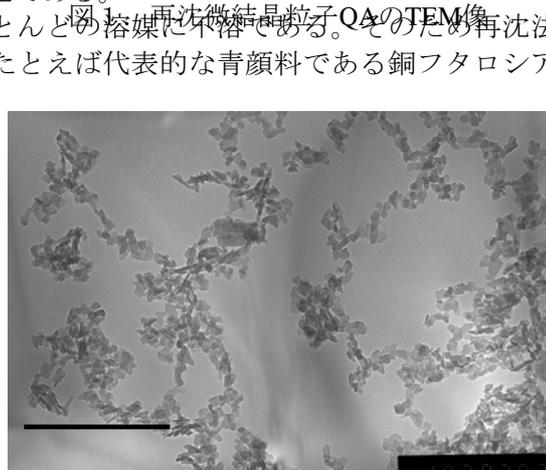


表 顔料溶解条件と水中へ再沈後の結晶型の関係

	2.5mM	5mM	8mM
NMP		型	型
DMSO	型	型	

そこでメタノールと水の混合比を変えることによって結晶形状とサイズの変化を調べたところ、水中では角状だった結晶が、メタノールの増加とともに集合して星形に変わりながら、サイズも大きくなっていることがわかった。現在のところその原因は不明であるが、貧溶媒の選択で結晶形状の制御も可能であることが示唆された。(図4～図6)

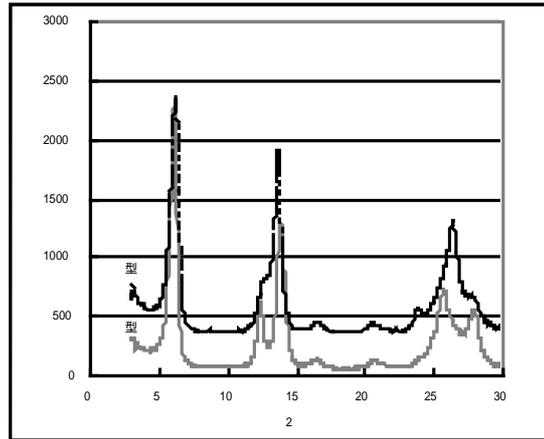


図2 α型・γ型微細キナクリドンのX線チャート

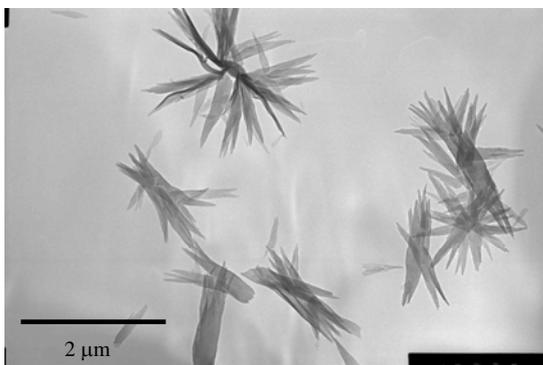


図3. メタノール中へ再沈したQAのTEM像

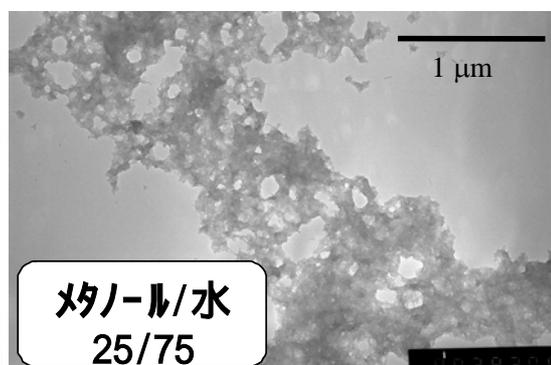


図4. QAをメタノール/水；25/27に再沈した時のTEM像

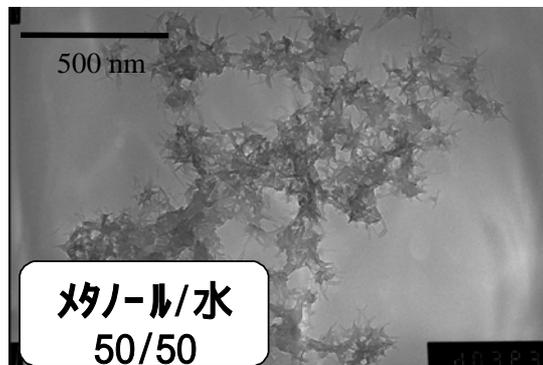


図5. QAをメタノール/水；50/50に再沈した時のTEM像

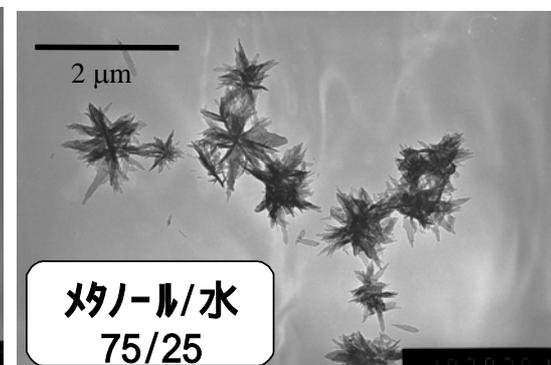


図6. QAをメタノール/水；75/25に再沈した時のTEM像

微結晶粒子化された顔料は高い透明性や着色力を発現することが期待できる。これまでに 50nm以下のキナクリドン顔料を得ることに成功している。現在顔料の種類も増やして、インクジェットやカラーフィルターなど実用化を目指した検討を行っているが、工業的にはまだ溶解度が低いため、さらに効率よく顔料を回収する方法の検討が必要である。

3. 7 光機能性顔料ナノ結晶の作製とその応用展開に関する研究

(富士写真フイルム(株)、宮下グループ)

顔料を数 10 nm 程度に微細化することにより、光散乱の影響がない新しい機能材料として実用化することを検討している。一般に、顔料は染料と比較して耐光性が非常に高いことが知られているが、微細化すると耐光性が低下することが報告されており、光励起状態と耐光性の関係を明らかにすることがナノ顔料の実用化に必須となる。顔料の光励起状態解析は、顔料粉末の時間分解分光測定が困難であることなどから、これまでほとんど行われていなかった。

一方、再沈法を用いると光学的に透明かつ分散安定性が高いナノ顔料分散液を調製でき、顔料(固体)の各種分光測定が飛躍的に容易になると期待される。インクジェットなどで汎用されているキナクリドン顔料(図 1)のナノ顔料を再沈法で調製し、光励起状態と耐光性の関係について調べた結果を報告する。

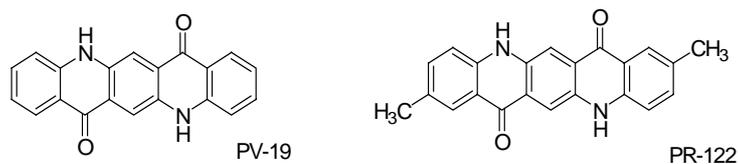


図 1 キナクリドン顔料の構造

(A) ナノ顔料分散液の調製

再沈法によるナノ顔料分散液の調製は、これまでの報告(特開 2004-91560)を参考にして調製温度や攪拌条件を最適化することによって行った。調製したナノ顔料の SEM 像と分散液の例を図 2 に示す。SEM 像より、粒子サイズ約 30 nm で単分散性が高いナノ粒子が調製出来ることがわかった。得られた分散液は、肉眼では希薄溶液と区別がつかないほど光学的に透明で分散安定性が高く、各種分光測定に最適な形状であった。

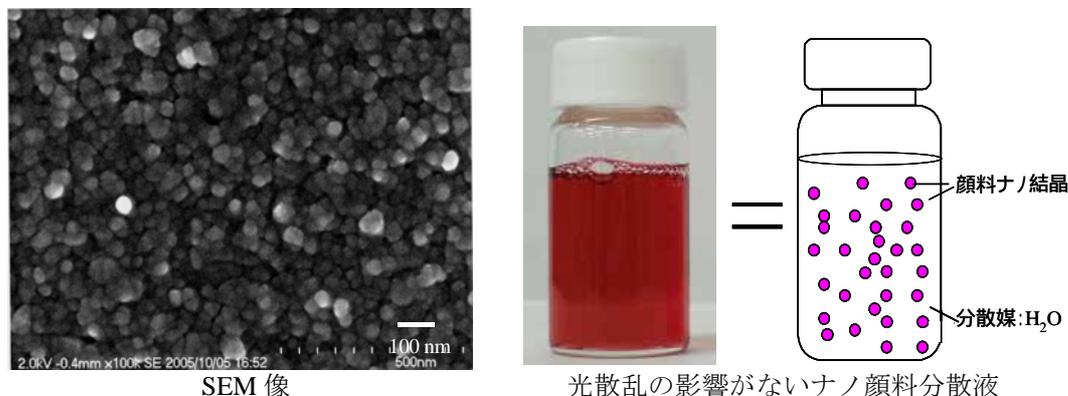


図 2 ナノ顔料の SEM 像と分散液(PV-19)

(B) 光励起状態の解析

PV-19 のナノ顔料分散液の電子吸収スペクトルと蛍光スペクトルを図 3 に示す。PV-19 は N-メチルピロリドン(NMP)などの有機溶媒に可溶であることから、比較のため希薄溶液(分子分散)のスペクトルを示した。シングルフォトンカウンティング法で蛍光検出を行ったが、ナノ顔料分散液からは蛍光が観測されず、蛍光の量子収率(ϕ_{pl})は 10^{-3} 以下であると推測した。一方、希薄溶液からは蛍光が観測され、その寿命は 21.4 ns と比較的長いことがわかった(図 4)。

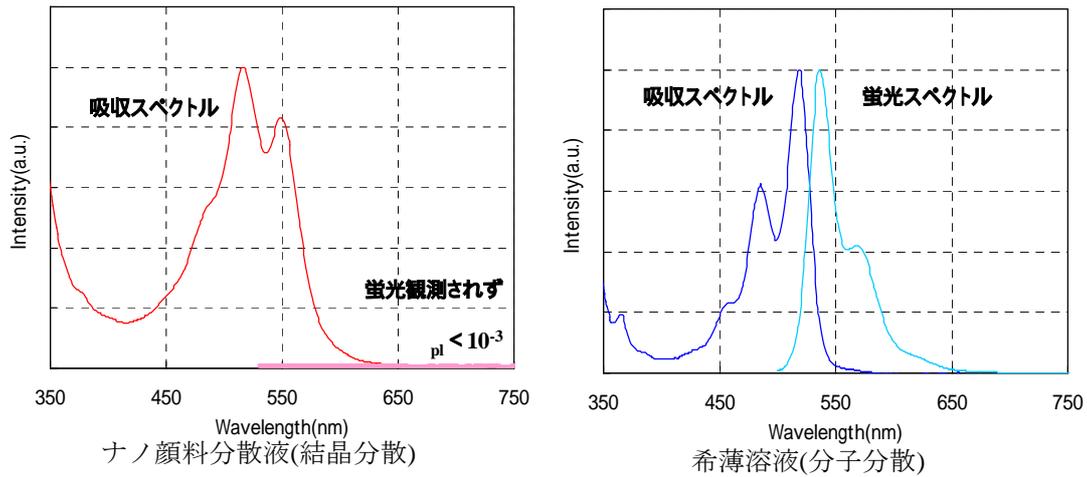


図3 PV-19の電子吸収スペクトルと蛍光スペクトル

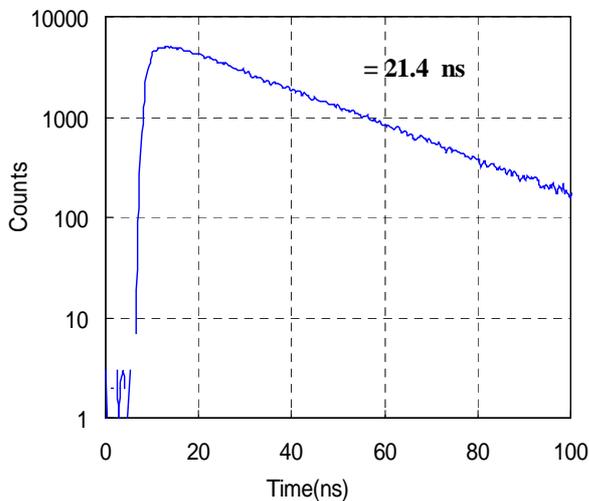


図4 PV-23 希薄溶液の蛍光寿命

ナノ顔料から蛍光が観測されないため、波長可変フェムト秒レーザーを励起光源とした超高速分光システムを用いて、過渡吸収(S_1 - S_n 吸収)を測定することにより、最低励起一重項状態(S_1)を解析することを試みた。本システムの時間分解能は300フェムト秒、検出下限は 2×10^{-4} AUであり、 S_1 の過渡吸収を測定するのに十分な時間分解能を有する(図5)。

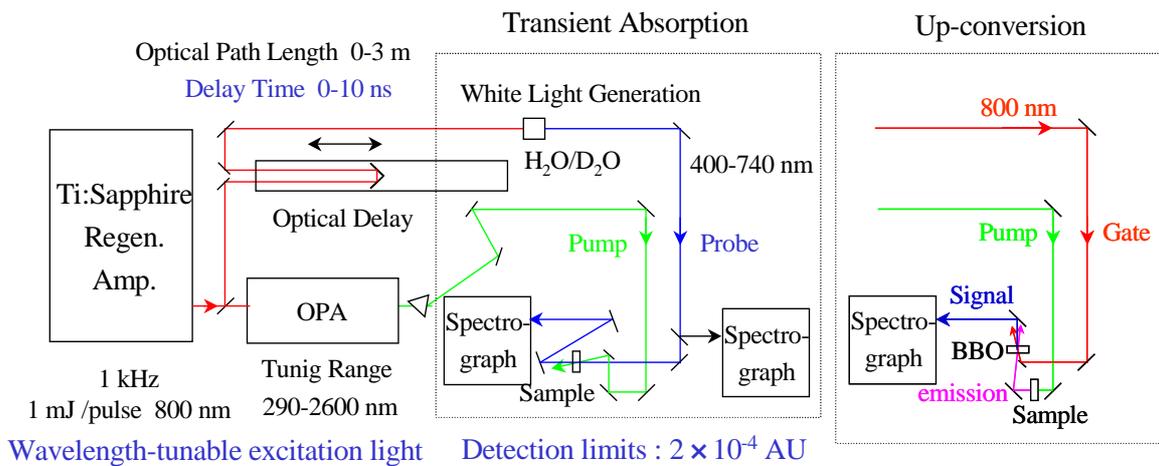
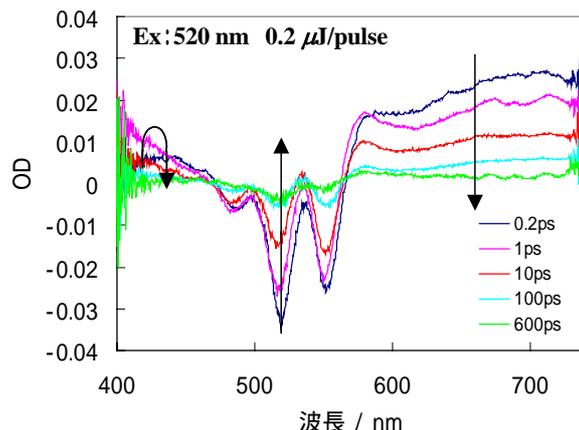
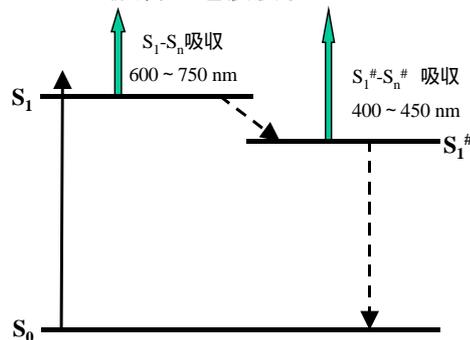


図5 測定に用いた超高速分光システム(模式図)

ナノ顔料の過渡吸収測定結果とその帰属(推定)を図 6 に示す。励起直後に 480~580 nm 付近にブリーチ、600~750 nm と 400~450 nm 付近に過渡吸収が観測された。400~450 nm 付近の過渡吸収には時定数 0.3 ps の立ち上がりが観測された。600~750 nm の過渡吸収を S_1 - S_n 吸収、400~450 nm の過渡吸収を準安定状態($S_1^\#$)からの過渡吸収($S_1^\#$ - $S_n^\#$ 吸収)と帰属した。ブリーチ、過渡吸収ともに 600 ps ではほぼ緩和していることから、ナノ顔料の S_1 寿命は希薄溶液(分子分散)と比較して極めて短いことがわかった。また、最低励起三重項状態(T_1)は検出されなかったことから、ナノ顔料は速やかに基底状態に緩和していると推定した(過渡吸収の酸素濃度依存性から推測)。



PV-19 ナノ顔料の過渡吸収スペクトル



過渡吸収の帰属(推測)

図 6 ナノ顔料の過渡吸収スペクトルとその帰属(推定)

(3) 耐光性の比較

ナノ顔料分散液と希薄溶液の耐光性を比較した結果を図 7 に示す。ナノ顔料分散液と比較して希薄溶液(分子分散)の耐光性は極めて低いことが明確になった。光励起状態の解析結果と併せて考えると、ナノ顔料の高耐光性は分子構造そのものに由来するのではなく、結晶構造をとることにより S_1 状態が基底状態に振動緩和しやすくなるためであると推定した。従って、振動緩和が可能な結晶構造をとることが出来れば、高耐光性を維持したまま微細化することが可能であると考えられる。

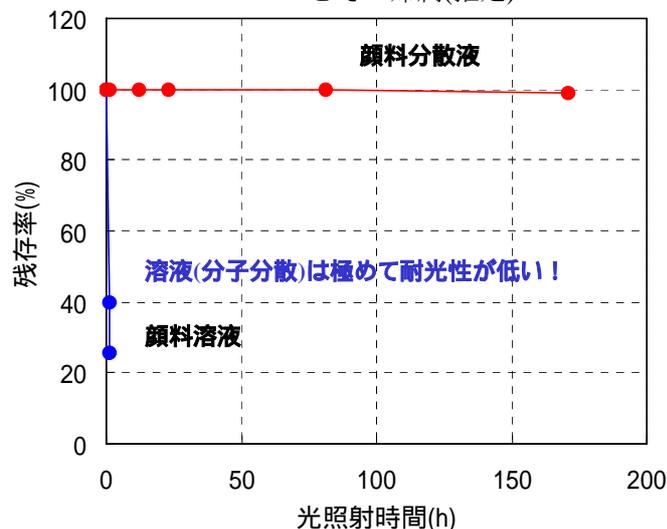


図 7 顔料分散液と希薄溶液の耐光性 (光源: 10 万ルクス Xe ランプ)

- ・再沈法で調製した顔料分散液を利用することにより、顔料など固体材料の各種分光測定が容易に行えることがわかった。
- ・キナクリドン顔料の高耐光性の要因は、分子構造そのものにあるのではなく、結晶化することによって、励起状態が基底状態に速やかに緩和するためであると推定した。
- ・結晶化による励起状態の緩和を維持することにより、高耐光性と微細化を両立できると考えられる。

4 研究参加者

①中西グループ（有機ナノ結晶のサイズ・形状の精密制御、有機ナノ結晶を用いたハイブリッドナノ構造体の作製とその評価、「液・晶」系における配向制御と固定化の研究）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
中西八郎	東北大学 多元物質科学研究所	教授	研究統括	平成12年11月～ 平成18年3月
及川英俊	東北大学 多元物質科学研究所	助教授	ナノ結晶の物理化学的解析	平成12年11月～ 平成14年3月
	(独)物質・材料研究機構	主席研究員		平成14年4月～ 平成17年3月
	東北大学 多元物質科学研究所	助教授		平成17年4月～ 平成18年3月
岡田修司	東北大学 多元物質科学研究所	助教授	関連化合物の合成	平成12年11月～ 平成16年3月
	山形大学 工学部	教授		平成16年4月～ 平成18年3月
笠井均	東北大学 多元物質科学研究所	助教授	有機ナノ結晶の作製	平成12年11月～ 平成18年3月
小菅博明	東北大学 反応化学研究所	博士課程学生	有機ナノ結晶の作製	平成12年11月～ 平成13年3月
増原陽人	東北大学 多元物質科学研究所	博士課程学生	ハイブリッド化ナノ結晶の作製と評価	平成12年11月～ 平成14年3月
		CREST研究員		平成14年4月～ 平成16年6月
		助手		平成16年7月～ 平成18年3月
梅沢洋史	東北大学 多元物質科学研究所	博士課程学生	色素系化合物の新規合成	平成12年11月～ 平成15年3月
		CREST研究員		平成15年4月～ 平成15年6月
馬場耕一	東北大学 多元物質科学研究所	博士課程学生	有機ナノ結晶の新規作製法の開発	平成12年11月～ 平成15年3月
鈴木正郎	東北大学 多元物質科学研究所	博士課程学生	多孔性ナノ結晶（粒子）の作製	平成12年11月～ 平成15年3月
小野寺恒信	東北大学 多元物質科学研究所	修士・博士課程学生	有機ナノ結晶の分散系中での配向制御	平成12年11月～ 平成16年3月
	(独)物質・材料研究機構	特別研究員		平成16年8月～ 平成17年3月
岡添聡	東北大学 反応化学研究所	修士課程学生	有機ナノ結晶の作製	平成12年11月～ 平成13年3月

長越かほる	東北大学 多元物質科学研究所	研究補助員	チーム事務処理	平成13年2月～ 平成18年3月
吉田 睦	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	有機ナノ結晶の分散 系中での配向制御	平成13年4月～ 平成14年3月
高橋 秀	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	ジオレフィンナノ結 晶の固相重合	平成13年4月～ 平成14年3月
片山宏一	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	オクタイン誘導体の 合成と固相重合	平成13年4月～ 平成14年3月
更科英二	東北大学 多元物質科学研究所	CREST 技術 員	有機ナノ結晶の作製 装置の開発	平成13年4月～ 平成17年3月
砂金静枝	東北大学 多元物質科学研究所	研究補助員	実験補助作業	平成13年4月～ 平成13年11月
李 鉄生	東北大学 多元物質科学研究所	CREST 研究 員	新規ポリジアセチレ ンの合成とナノ結晶 化	平成13年5月～ 平成15年2月
李 博	東北大学 多元物質科学研究所	CREST 研究 員	超臨界流体を用いた 有機ナノ結晶の作製	平成13年5月～ 平成15年5月
押切寿幸	東北大学 多元物質科学研究所	研究補助員	ポリジアセチレンナ ノ結晶の作製	平成13年8月～ 平成15年8月
三浦啓彦	東北大学 多元物質科学研究所	助手	有機ナノ結晶の作製	平成13年11月～ 平成15年3月
魏 忠	東北大学 多元物質科学研究所	CREST 研究 員	有機ナノ結晶のカプ セル化	平成14年2月～ 平成16年2月
篠原嘉一	東北大学 多元物質科学研究所	助教授	有機ナノ結晶の評価	平成14年4月～ 平成17年3月
	(独)物質・材料研究 機構	主席研究員		平成17年4月～ 平成18年3月
満井秀治	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	自動注入器による有 機ナノ結晶の作製	平成14年4月～ 平成15年3月
大橋 諭	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	ハイブリッド化ナノ 結晶の作製	平成14年4月～ 平成15年3月
		研究補助員	ポリジアセチレンナ ノ結晶の作製	平成15年11月～ 平成16年8月
石岡裕輝	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	ハイブリッド化ナノ 結晶の高次構造化	平成14年4月～ 平成15年3月
石坂孝之	東北大学 多元物質科学研究所	CREST 技術 員	ハイブリッド化ナノ 結晶の光物性評価、 ハイブリッドポリイ ミド粒子の特性	平成14年4月～ 平成14年10月
		CREST 研究 員		平成14年11月～ 平成18年3月
横山千昭	東北大学 多元物質科学研究所	教授	有機ナノ結晶の回収 プロセス	平成14年6月～ 平成18年3月
後藤芳幸	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	色素系化合物の新規 合成	平成15年4月～ 平成17年3月

小原一樹	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	有機熱電材料の作製	平成15年4月～ 平成17年3月
峯野禎大	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	有機ナノ結晶の作製	平成15年4月～ 平成17年3月
石井研人	東北大学 多元物質科学研究所	修士・博士 課程学生	有機ナノ結晶の カプセル化	平成15年4月～ 平成18年3月
譚振権	東北大学 多元物質科学研究所	修士・博士 課程学生	ハイブリッド化 ナノ結晶の作製	平成15年4月～ 平成18年3月
趙汨凡	東北大学 多元物質科学研究所	修士・博士 課程学生	ポリイミド系ナノ粒子の 作製	平成15年4月～ 平成18年3月
金子祐司	東北大学 多元物質科学研究所	CREST 研究 員	有機ナノ結晶の分散 系中での配向制御	平成16年4月～ 平成17年3月
平石謙太郎	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	有機ナノ結晶の作製 と物性評価	平成16年4月～ 平成18年3月
前西智子	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	有機ナノ結晶の作製 と物性評価	平成16年4月～ 平成18年3月
松川 健	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	有機ナノ結晶の作製 と物性評価	平成16年4月～ 平成18年3月
鄭 海龍	東北大学 多元物質科学研究所	博士課程 学生	有機ナノ結晶の作製 と物性評価	平成17年4月～ 平成18年3月
氏田淳一	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	有機ナノ結晶の作製 と物性評価	平成17年4月～ 平成18年3月
佐々木幸司	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	有機ナノ結晶の作製 と物性評価	平成17年4月～ 平成18年3月
矢口雄介	東北大学 多元物質科学研究所	修士課程 学生	有機ナノ結晶の作製 と物性評価	平成17年4月～ 平成18年3月

②朝日グループ（単一粒子分光計測による有機ナノ結晶の分光・光物性評価の研究）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
朝日 剛	大阪大学大学院 工学研究科	助教授	有機ナノ結晶の分 光・物性評価	平成12年11月～ 平成18年3月
吉川裕之	大阪大学大学院 工学研究科	助手	有機ナノ結晶の蛍光 分光	平成12年11月～ 平成18年3月
江田千絵	大阪大学大学院 工学研究科	修士課程 学生	有機ナノ結晶のレー ザーマニピュレーシ ョン	平成13年4月～ 平成14年3月
水野俊晃	大阪大学大学院 工学研究科	修士課程 学生	有機ナノ結晶のレー ザーマニピュレーシ ョン	平成13年4月～ 平成14年3月
吉川洋史	大阪大学大学院 工学研究科	修士課程 学生	単一有機ナノ結晶の 散乱分光	平成13年4月～ 平成14年3月

Victor V. Volkov	大阪大学大学院工学研究科	CREST 研究員	単一有機ナノ結晶の散乱分光	平成13年4月～平成14年3月
河合英嗣	大阪大学大学院工学研究科	修士課程学生	単一有機ナノ結晶の光反応	平成14年4月～平成15年3月
松根英樹	大阪大学大学院工学研究科	CREST 研究員	単一有機ナノ結晶の散乱分光	平成14年4月～平成16年9月
山下 健	大阪大学大学院工学研究科	修士課程学生	有機ナノ結晶の蛍光分光	平成16年4月～平成18年3月
宇和田貴之	大阪大学大学院工学研究科	博士課程学生	有機ナノ結晶の光散乱分光	平成16年9月～平成18年3月

松田グループ(有機ナノ結晶の分散液の磁場応答の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
松田宏雄	(独)産業技術総合研究所	グループリーダー	ナノ微結晶の光配向性の研究、 有機ナノ結晶の光吸収特性の磁場依存性	平成12年11月～平成18年3月
福田隆史	(独)産業技術総合研究所	主任研究員	光ナノパターン形成機構の解明	平成12年11月～平成16年3月
金子祐司	(独)産業技術総合研究所	CREST 研究員	ナノ結晶の分散液中の配向制御、 有機ナノ結晶の光吸収特性の磁場依存性	平成13年4月～平成16年3月
島田 悟	(独)産業技術総合研究所	主任研究員	有機ナノ結晶の光吸収特性の磁場依存性	平成14年4月～平成18年3月
木村龍実	(独)産業技術総合研究所	研究員	関連化合物の合成	平成14年4月～平成18年3月

④**仁平グループ** (フッ化ポリイミドナノ粒子薄膜の作製と基礎特性評価の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
仁平貴康	日産化学工業(株)電子材料研究所	主任研究員	多孔性ナノ結晶の作製	平成12年11月～平成17年3月
袋 裕善	日産化学工業(株)電子材料研究所	所長	多孔性ナノ結晶の構造・特性評価	平成12年11月～平成17年3月

新井グループ(超臨界流体を用いた難溶性有機色素ナノ結晶の作製法の開発の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
----	----	----	------	------

新井邦夫	東北大学大学院環境科学研究科	教授	超臨界流体を用いた有機ナノ結晶の晶析法の開発	平成13年9月～平成18年3月
阿尻雅文	東北大学大学院環境科学研究科	助教授	超臨界流体を用いた有機ナノ結晶の晶析法の開発	平成13年9月～平成14年3月
陶 究	東北大学大学院環境科学研究科	助手	超臨界流体中での溶解度評価、超臨界流体の相平衡	平成13年9月～平成17年3月
	日本大学生産工学部	助手	超臨界流体を用いた再沈実験および溶解度評価	平成17年4月～平成18年3月
佐藤剛史	東北大学大学院環境科学研究科	研究機関研究員	超臨界流体中での有機微結晶の熱的安定性評価	平成13年9月～平成15年3月
水谷孝和	東北大学大学院環境科学研究科	修士課程学生	難溶性有機ナノ結晶の合成実験	平成14年4月～平成15年3月
木村一仁	東北大学大学院環境科学研究科	修士課程学生	難溶性有機ナノ結晶の評価	平成15年4月～平成16年3月
宇佐見俊彦	東北大学大学院環境科学研究科	修士課程学生	難溶性有機ナノ結晶の評価	平成15年4月～平成17年3月

⑥堀米グループ（有機顔料微結晶粒子に関する実用化基礎研究の研究）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
堀米 操	大日本インキ化学工業（株）	材料評価センター長	有機ナノ結晶の色材特性評価	平成16年1月～平成18年3月
浅田匡彦	大日本インキ化学工業（株）	主任研究員	有機ナノ結晶の色材特性評価	平成16年1月～平成18年3月
関根信博	大日本インキ化学工業（株）	研究員	有機ナノ結晶の作製及び色材特性評価	平成16年1月～平成18年3月

⑦宮下グループ（光機能性顔料ナノ結晶の作製とその応用展開に関する研究の研究）

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
宮下陽介	富士写真フィルム（株）	研究員	機能性有機ナノ結晶の製造、有機ナノ顔料の製造	平成16年2月～平成18年3月
渡邊裕幸	富士写真フィルム（株）	研究担当部長	機能性有機ナノ結晶の応用展開	平成16年1月～平成18年3月
横山 裕	富士写真フィルム（株）	研究員	有機ナノ顔料の物性・反応性解析	平成16年1月～平成18年3月

5 成果発表等

(1)論文発表 (国内 36 件、海外 42 件)

海外

1. Hidetoshi Oikawa, Satoshi Fujita, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, S. K. Tripathy, and Hachiro Nakanishi, "Electric Field-Induced Orientation of Organic Microcrystals with Large Dipole Moment in Dispersion Liquid", *Colloids Surf., A*, **169**, 251-258 (2000).
2. Hitoshi Kasai, S. Okazaki, T. Hanada, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Tadafumi Adschiri, Kunio Arai, Kiyoshi Yase, and Hachiro Nakanishi, "Preparation of C₆₀ Microcrystals Using High Temperature and High Pressure Liquid Crystallization Method", *Chem. Lett.*, 1392-1393 (2000).
3. Hitoshi Kasai, S. Okazaki, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Tadafumi Adschiri, Kunio Arai, and Hachiro Nakanishi, "Fabrication of Organic Microcrystals by Supercritical Fluid Crystallization Method and Their Optical Properties", *Nonlinear Opt.*, **24**, 83-88 (2000).
4. Hideyuki Katagi, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hiro Matsuda, and Hachiro Nakanishi, "Fabrication of Metal-Coated Organic Microcrystals", *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 778-782 (2000).
5. Hidetoshi Oikawa, Toshiyuki Oshikiri, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, S. K. Tripathy, and Hachiro Nakanishi, "Various Types of Polydiacetylene Microcrystals Fabricated by Reprecipitation Technique and Some Applications", *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 783-790 (2000).
6. Hitoshi Kasai, Shuji Okada, and Hachiro Nakanishi, "Polydiacetylene Microcrystals and Their Third-Order Optical Nonlinearity", Multiphoton and Light Driven Multielectron Processes in Organics: New Phenomena, Materials and Applications, NATO Science Partnership Sub-Ser., F. Kajzar and M. V. Agranovich Ed., *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*, 345-356 (2000).
7. Mu-Hyun Kim, Jong-Duk Kim, Takashi Fukuda, and Hiro Matsuda, "Alignment control of liquid crystals on surface relief grating", *Liquid Crystals*, **27**(12), 1633-1640 (2000).
8. Tsunenobu Onodera, Toshiyuki Oshikiri, Hitoshi Kasai, Hideyuki Katagi, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Masami Terauchi, Michiyoshi Tanaka, and Hachiro Nakanishi, "Nano-Wire Crystals of π -Conjugated Organic Materials", *J. Cryst. Growth*, **229**, 586-590 (2001).
9. Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Masami Terauchi, Michiyoshi Tanaka, and Hachiro Nakanishi, "Hybridized Microcrystals Composed of Metal Fine Particles and π -Conjugated Organic Microcrystals" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L1129-1131 (2001).
10. Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Takeshi Kato, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Yasuo Nozue, S. K. Tripathy, and Hachiro Nakanishi, "Hetero-Multilayered Thin Films Made up of Polydiacetylene Microcrystals and Metal Fine Particles", *J. Macromol. Sci. -Pure Appl. Chem.*, **A38**, 1371-1382 (2001).
11. Satoru Okazoe, Satoshi Fujita, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro

Nakanishi, "Electric-Field-Induced Orientation of Polar Organic Microcrystals with Different Crystal Sizes Dispersed in Liquid as a Novel Optical Devices", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **367**, 2799-2805 (2001).

12. M. Fujitsuka, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi, Osamu Ito, T. Yamashiro, Y. Aso and T. Otsubo, "Photoinduced charge separation and recombination processes in fine particles of oligothiophene C₆₀ dyad molecules", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9930-9934 (2001).

13. Hidetoshi Oikawa, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi, "Fabrication of Organic Microcrystals, and Their Optical Properties", *ACS. Symp. Ser.: Anisotropic Organic Materials*, **798**, 158-168 (2001).

14. Hidetoshi Oikawa, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi, "Some Applications of Organic Microcrystals", *ACS. Symp. Ser.: Anisotropic Organic Materials*, **798**, 169-178 (2001).

15. Tadashi Itoh, Tsuyoshi Asahi, and Hiroshi Masuhara, "Femtosecond Light Scattering Spectroscopy of Single Gold Nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1667 (2001).

16. Takashi Fukuda, K. Sumaru, Tatsumi Kimura, Hiro Matsuda, "Photofabrication of surface relief structure mechanism and application", *J. Photochem. Photobio., A*, **145**, 35-39 (2001).

17. Jun-ichi Nitsuma, Toru Fujimura, Tadashi Itoh, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, and Hachiro Nakanishi, "Scanning Near-Field Optical Microspectroscopy of Single Perylene Microcrystals", *International J. Modern Phys. B*, **15**, 3901-3903 (2002).

18. Masao Suzuki, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Takayasu Nihira, Hiroyoshi Fukuro, and Hachiro Nakanishi, "Fabrications of Polyimide Nanoparticles", *Nanotechnology toward the Organic Photonics*, ed. by H. Sasabe, Goo Tech, p. 237-241 (2002).

19. Koichi Baba, Eiji Sarashina, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, "Improvements of Reprecipitation Method for Fabrication of Organic Nanocrystals", *Nanotechnology toward the Organic Photonics*, ed. by H. Sasabe, Goo Tech, p. 223-228 (2002).

20. Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, "Preparation of Organic and Hybridized Nanocrystals for Photonics", *Nanotechnology toward the Organic Photonics*, ed. by H. Sasabe, Goo Tech, p. 229-236 (2002).

21. Shu Takahashi, Hirohiko Miura, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, "Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of Diolenin Derivatives in Nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10944-10945 (2002).

22. Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Ken-ichi Mizuno, Mamoru Fujitsuka, Osamu Ito, and Hachiro Nakanishi, "Temperature- and Size-Effects on Optical Properties of Perylene Microcrystals", *Opt. Mater.*, **21**, 595-598 (2002).

23. Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, "Fabrication of Organic Nanocrystals Using Microwave Irradiation and Their Optical Properties", *Opt. Mater.*, **21**, 591-594 (2002).

24. Tsunenobu Onodera, M. Yoshida, Satoru Okazoe, Satoshi Fujita, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, "AC Electric-Field-Induced Orientation of Polar Organic Nanocrystal in Disperse System", *Inter. J. Nanosci.*, **1**, 737-741 (2002).
25. Bo Li, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Shuji Okada, Kunio Arai, and Hachiro Nakanishi, "Fabrication and characterization of quinacridone nanocrystals by high-temperature and high-pressure crystallization method", *Inter. J. Nanosci.*, **1**, 587-592 (2002).
26. Bo Li, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Shuji Okada, Kunio Arai, and Hachiro Nakanishi, "Mono-dispersed quinacridone nanocrystals prepared by high-temperature and high-pressure liquid crystallization method", *J. Nanosci. Nanotech.*, **3**, 365-367 (2003).
27. Masao Suzuki, Hitoshi Kasai, Hirohiko Miura, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Takayasu Nihira, Hiroyoshi Fukuro, and Hachiro Nakanishi, "Preparation of Polyimide Ultrafine Particles", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **406**, 151-157 (2003).
28. Victor V. Volkov, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, "Size-Dependent Optical Properties of Polydiacetylene Nanocrystal", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7674-7680 (2004).
29. Hideki Matsune, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi, "Size-Effect on Fluorescence Spectrum of Perylene Nanocrystal Studied by Single-particle Microspectroscopy Coupled with Atomic Force Microscope Observation", *MRS Proc.*, **846**, 263-268 (2004).
30. Akito Masuhara, Satoshi Ohhashi, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, "Fabrication and Optical Properties of Nanocomplexes Composed of Metal Nanoparticles and Organic Dyes", *J. Nonlinear Opt. Phys. & Mater.*, **13**, 587-592 (2004).
31. Kiwamu Sue, Takakazu Mizutani, Toshihiko Usami, Kunio Arai, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi, "Titanyl phthalocyanine solubility in supercritical acetone", *J. Supercritical Fluids*, **30**, 281-285 (2004).
32. Yuji Kaneko, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi, Takashi Fukuda, and Hiro Matsuda, "Reversible and efficient anisotropic orientation of dispersed aromatic hydrocarbon nanocrystals in a magnetic field", *J. Mater. Chem.*, **15**, 253-255 (2005).
33. Yuji Kaneko, Satoru Shimada, Takashi Fukuda, Tatsumi Kimura, Hiroyuki Yokoi, Hiro Matsuda, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, "A Novel Method for Fixing the Anisotropic Orientation of Dispersed Organic Nanocrystals in a Magnetic Field" *Adv. Mater.*, **17**, 160-163 (2005) and Cover.
34. Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi and Takashi Sekiguchi, Fabrication of Polydiacetylene Nanocrystals Deposited with Silver Nanoparticles for a Nonlinear Optical Material
Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **846**, 257-262 (2005).

35. Zhong Wei, Kento Ujiye-Ishii, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hideki Matsune, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara and Hachiro Nakanishi, "Synthesis and Characterization of Monodispersed Polymer/Polydiacetylene Nanocrystal Composite Particles", *J. Nanosci. Nanotech.*, **5**, 937-944 (2005).
36. Hidetoshi Oikawa, Aurel M. Vlaicu, Masahiro Kimura, Hideki Yoshikawa, Shigeo Tanuma, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, "Optoelectronic Interfacial interaction in Metal-Polydiacetylene Hybridized Nanocrystals", *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, **34**, 275-278(2005).
37. Tsuyoshi Asahi, Victor V. Volkov, Hideki Matsune, Hidetsugu Kawai and Hiroshi Masuhara, "Spectroscopy and photochemistry of single organic nanocrystals investigated by using a far-field optical microscope coupled with an AFM system", in "Charge Transfer Processes in Semiconductor and Metal Nanostructures", edited by G. Rumbles, T. Lian, and K. Murakoshi Electrochemical Society, New Jersey, in press.
38. Hitoshi Kasai, Koichi Baba, Hachiro Nakanishi, "Fabrication of size-controlled organic nanocrystals and nanofibers using the microwave irradiation method and their morphology", *Current Topics in Crystal Growth Research*, in press.
39. Kento Ujiye-Ishii, Zhong Wei, Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa and Hachiro Nakanishi, "Mass-Production of Pigments Nanocrystals by The Reprecipitation Method and Their Encapsulation", *Mol. Crys. Liq. Crys.*, in press.
40. Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi "Fabrication of Diacetylene Nanofibers and Their Dynamic Behavior in The Course of Solid-State Polymerization", *Mol. Crys. Liq. Crys.*, in press.
41. Tsuyoshi Asahi, Hideki Matsune, Hiroshi Masuhara, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi, "Size-dependent Fluorescence Spectra of Individual Perylene Nanocrystals Evaluated by Far-Field Microspectroscopy Coupled with Atomic Force Microscope Observation" Submitted to *CHemPhysChem* (2005)
42. Hideki Matsune, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi, "Fluorescence Anisotropy Analysis coupled with Atomic Force Microscope observation of Perylene Nanorods", submitted to *J. Phys. Chem., B* (2005).

国内

1. Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi, "Novel Fabrication Process of Organic Microcrystals Using Microwave-Irradiation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1256-L1258 (2000).
2. 笠井均, 駒井夕子, 岡崎進, 岡田修司, 及川英俊, 阿尻雅文, 新井邦夫, 中西八郎, "超臨界流体を利用した有機・高分子ナノ結晶の作製", *高分子論文集*, **58**, 650-660 (2001).
3. Tadashi Itoh, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, T. Kadota, and Y. Shirota, "Direct demonstration of environment-sensitive surface plasmon resonance band in single gold nanoparticles", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L 76-78 (2002).

4. Hitoshi Kasai, Hiroyuki Tanaka, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Tomoji Kawai, and Hachiro Nakanishi, "STM Observation of Single Molecular Chains of π -Conjugated Polymers", *Chem. Lett.*, 696-697 (2002).
5. 鈴木正郎, 笠井均, 三浦啓彦, 岡田修司, 及川英俊, 仁平貴康, 袋裕善, 中西八郎, "再沈法によるポリアミック酸ナノ粒子の作製とそのイミド化", *高分子論文集*, **59**, 637-641 (2002).
6. 中西八郎, "チャレンジロード 有機-金属ハイブリッド結晶の研究に到る道筋", *未来材料*, **Vol.2**, 76-78 (2002).
7. 及川英俊, 増原陽人, 笠井均, 岡田修司, 中西八郎, "ナノ領域における有機/金属複合体の創製と新規光学特性の確認", *電子材料*, **4**, 25-29 (2002).
8. 及川英俊, 増原陽人, 笠井均, 岡田修司, 中西八郎, "有機-金属ハイブリッドナノ結晶", *Material Stage*, **2**, 71-76 (2002).
9. 及川英俊, 笠井均, 中西八郎, "新しい材料体系を目指した有機・高分子ナノ結晶の創製", *高分子加工*, **51**, 537-544 (2002)
10. 笠井均, 中西八郎, "有機・高分子ナノ結晶の作製とそれらの物性評価、材料化", *化学工業*, **53**, 816-821 (2002).
11. 笠井均, 及川英俊, 中西八郎, "有機ナノ結晶と光機能", *光機能性有機・高分子材料の新局面*, 市村國宏監修, シーエムシー, p. 61-69 (2002).
12. Hidetoshi Oikawa, Tadashi Mitsui, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, and T. Sekiguchi, "Crystal Size Dependence of Fluorescence Spectra from Perylene Nanocrystals Evaluated by Scanning Near-Field Optical Microspectroscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 111-113(2003).
13. Zhong Wei, Hirohiko Miura, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, and Hachiro Nakanishi, "Monodispersed Polydiacetylene-polystyrene composite particles", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L1213-1215 (2003).
14. Yuji Kaneko, Takashi Fukuda, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi, and Hiro Matsuda, "Observation of Orientation of Suspended Polar Organic Nanocrystals in Magnetic Fields: The Effect of Magnetic Field Configuration", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L1343-1345 (2003).
15. 木村龍実, 福田隆史, 松田宏雄, 加藤政雄, 中西八郎, "可視光領域で透明な高分子二次非線形光学材料の開発", *高分子論文集*, **60(12)**, 682-692 (2003).
16. 笠井均, "有機ナノ結晶が面白い!!", *化学と工業*, **55**, 137-140 (2002)
17. 小野寺恒信, 笠井均, 及川英俊, 中西八郎, "極性有機ナノ結晶分散系「液・晶」の電場配向制御", *液晶*, **7**, 50-55 (2003).
18. 笠井均, "マイクロ波照射を利用した再沈法による有機ナノ結晶の作製と物性評価", *マイクロウェーブケミストリーの新展開*, エヌ・ティー・エス, 259-286(2003).

19. Takayuki Ishizaka, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi, "Intensity-Controllable Luminescence of Eu³⁺-Doped Polyimide Nanoparticles by UV Irradiation and Heat-Treatment", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L516-L518 (2004).
20. Takayuki Ishizaka, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi, "Control of Luminescence Intensity from Eu³⁺-doped Polyimide Nanoparticles by UV-irradiation and Thermal Treatment", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 2117-2119 (2004).
21. 及川英俊, 増原陽人, 大橋諭, 笠井均, 岡田修司, 中西八郎, "ハイブリッド系有機-金属ナノ結晶における光・電子界面相互作用", *表面科学*, **25**, 170-176 (2004).
22. 笠井均, 中西八郎, "有機ナノ結晶", *新訂版・表面科学の基礎と応用*, 日本表面科学会編, エヌ・ティー・エス, 1178-1181 (2004).
23. 笠井均, "有機超微粒子", *新訂版・表面科学の基礎と応用*, 日本表面科学会編, エヌ・ティー・エス, 1182-1183 (2004).
24. 石坂孝之, 笠井均, "再沈法によるポリイミドナノ粒子の作製とその光機能化", *高分子加工*, **53**, 416-421 (2004).
25. 笠井均, "サイズ制御された顔料系ナノ結晶の作製", *超臨界流体とナノテクノロジー*, シーエムシー出版, 146-151 (2004).
26. 笠井均, "様々な手法による有機色素ナノ結晶の作製とそれらの光学特性", *色材*, **77**, 128-132 (2004).
27. 笠井均, "共役系高分子ナノファイバーの作製", *高分子*, **53**, 138 (2004).
28. 岡田修司, 中西八郎, "2次非線形光学材料", *ナノIT時代の分子機能材料と素子開発*, 184-195 (2004).
29. 岡田修司, 中西八郎, "3次非線形光学材料", *ナノIT時代の分子機能材料と素子開発*, 196-209 (2004).
30. 及川英俊, 笠井均, 中西八郎, "有機・高分子ナノ結晶", *THE CHEMICAL TIMES*, **195**, 3-9 (2005).
31. 笠井均, 超泊凡, 石坂孝之, 中西八郎, "ポリイミドナノ粒子を用いた低誘電絶縁膜", *OHM*, **6**, 8-9 (2005).
32. 石坂孝之, 笠井均, 中西八郎, "希土類イオンドーブポリイミドナノ粒子の特異な蛍光特性-紫外光照射・熱処理により強度可変な蛍光材料-", *明文社*, 170-177 (2005).
33. 石坂孝之, 笠井均, 及川英俊, 中西八郎, "紫外線照射量と温度を感知するナノスケール材料の開発", *機械の研究*, **57**(12), 1213-1218 (2005).
34. Kiwamu Sue, Toshihiko Usami, Kunio Arai, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, Toshihiko Hiaki, "Continuous production of quinacridone nanocrystals and control of crystal form by a

high-temperature water crystallization method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, in press.

35. Tsunenobu Onodera, Tan Zhenquan, Akito Masuhara, Hidetoshi Oikawa¹, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi and Takashi Sekiguchi, “Silver-Coated Polydiacetylene Nanocrystals Fabricated by Using Surfactants as a Binder”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.

36. 及川英俊, 笠井均, 中西八郎, “ナノ結晶成長”, 有機結晶材料の最新技術, シーエムシー出版, 151-156 (2005)

(2)口頭発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

招待講演 (国内 12 件、海外 21 件)

海外

1. Hachiro Nakanishi(東北大反応研)

"Recent Advances in Photonic Functions of Organic Microcrystals"

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, (2000.12)

2. Hachiro Nakanishi(東北大反応研)

"Preparation and Novel Optical Properties of Hybridized Nanocrystals of Polydiacetylene"

222nd ACS National Meeting, Chicago, (2001.8)

3. 岡田修司(東北大多元研)

"有機ナノ微粒子の創製と光素子応用への展開"

国際ミニシンポジウム「in-situ 成形加工技術と一体型光回路」, 仙台, (2001.8)

4. Hachiro Nakanishi(東北大多元研)

"Preparation of Organic and Hybridized Nanocrystals for Photonics"

International Forum on Nanotechnology: Toward the Organic Photonics (2nd Chitose International Forum on Photonics Science & Technology), Chitose, (2001.9)

5. Hachiro Nakanishi(東北大多元研)

"From Organic Nanocrystals to Hybridized Nanocrystals"

RIKEN Frontier Forum on Nanoscience and Nanotechnologies 2001-3, Wako, (2001.9)

6. Hachiro Nakanishi(東北大多元研)

"Organic and Hybridized Nanocrystals for Photonics"

International Symposium on Organic Electronic and Photonic Materials and Devices, Osaka, (2001.10)

7. Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北大多元研)

"Fabrication of Organic Nanocrystals and Their Dispersion Systems for Some New Applications"

The Knowledge International Foundation's Conference, San Diego, (2001.10)

8. Hachiro Nakanishi(東北大多元研)

"Recent Progress in our Organic Nanocrystal Studies"

3rd Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, Chitose, (2002.10)

9. Hachiro Nakanishi(東北大学多元研)

"Organic Nanocrystals for Photonics Applications"

International Workshop on Nanotechnology of Polymeric Smart Material at SPIE Annual Meeting 2003, San Diego, (2003.8)

10. Hitoshi Kasai (東北大学多元研)

“Fabrication of Size-Controlled Organic Nanocrystals and Their Properties”

11th Conference on Unconventional Photo-active System, Brussels, (2003.9)

11. Tsuyoshi Asahi (阪大院工)

“Organic Nanocrystal: Preparation and Spectroscopy”

2004 Annual Meeting Korean Society of Photoscience, Daejeon(Korea), (2004.9)

12. Hachiro Nakanishi (東北大学多元研)

“Organic Nanocrystals for Photonics Applications”

2004 Taiwan-Japan Science and Technology Forum, Taipei, (2004.10)

13. Hachiro Nakanishi (東北大学多元研)

“DAST As An Organic Nonlinear Optical Crystal Toward Real Applications”

中国科学院理化技術研究所招待講演, 北京, (2004.10)

14. Akito Masuhara (東北大学多元研)

“Fabrication And Optical Properties Of Organic Nanocrystals”

中国科学院理化技術研究所招待講演, 北京, (2004.10)

15. Tsuyoshi Asahi (阪大院工)

“Rayleigh Scattering Microspectroscopy of Individual Nanoparticles”

The Second Asian and Pacific Rim Symposium on Biophotonics, Taipei, (2004.12)

16. Hachiro Nakanishi (東北大学多元研)

“Organic and Hybridized Nanocrystals for Photonics”

9th Japan-Belgium Symposium on Polymer Science, Suita, (2003.11)

17. Hachiro Nakanishi (東北大学多元研)

“Organic Crystals for Photonics Applications”

International Conference on Organic Photonics and Electronics 2005 & The 8th International Conference on Organic Nonlinear Optics, Matsushima (2005.3)

18. Hitoshi KASAI (東北大学多元研)

“Fabrication of Size-Controlled Organic Nanocrystals and Their Properties”

中日ジョイントシンポジウム, 北京, (2005.9)

19. Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi (東北大学多元研)

“Fabrication of Polymer-Metal Hybridized Nanocrystals and Their Optical Properties”

中日ジョイントシンポジウム, 北京, (2005.9)

20. Hiroshi Masuhara and Tsuyoshi Asahi (阪大院工)

“Spectroscopic and Photochemical Studies on Single Organic Nanoparticles”

China-Japan Joint Symposium on Nano and Nonlinear Photonics, Beijing, (2005.9)

21. Hidetoshi Oikawa, Akito Masuhara, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi

(東北大多元研)

"Hybridized Nano-Structure Composed of Metal and Polydiacetylene"

IUPAC 1st International Symposium on Novel Materials and Synthesis (NMS-I) & 15th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XV), Shanghai, (2005.10)

国内

1. 中西八郎(東北大多元研)

"高分子フォトンクス・エレクトロニクスと有機・高分子ナノテクノロジー"

2001-1 高分子学会講演会「ナノテクノロジーを支える高分子」, 東京, (2001.7)

2. 中西八郎(東北大多元研)

"有機ナノ結晶研究から新物質・材料研究への展開"

日本化学会第 80 秋季年会, 千葉, (2001.9)

3. 笠井均(東北大多元研)

"ポリジアセチレンおよび有機色素ナノ結晶の作製と物性評価"

北陸地区高分子若手研究会, 新潟, (2001.11)

4. 笠井均(東北大多元研)

"有機・高分子ナノ結晶の作製とその物性"

九州地区高分子若手研究会講演会, 鳥栖, (2001.12)

5. 笠井均(東北大多元研)

"有機系ナノ結晶・ナノ粒子の作製とその応用展開"

平成 14 年度日本表面科学会東北支部講演会, 米沢, (2003.3)

6. 中西八郎(東北大多元研)

"有機ナノ結晶の動的新機能"

日本化学会第 83 会春季年会, 東京, (2003.3)

7. 中西八郎(東北大多元研)

"晶型、サイズを制御した顔料ナノ粒子の新規な作製法"

日本化学会有機結晶部会シンポジウム, 東京, (2003.3)

8. 笠井均(東北大多元研)

"有機・高分子ナノ結晶の作製とその物性評価"

第 31 回東北地区高分子若手研究会夏期ゼミナール, 南秋田郡, (2003.7)

9. 中西八郎(東北大学多元研)

"再沈法による有機ナノ結晶の諸形態材料化"

平成 15 年度繊維学会秋季研究発表会, 仙台, (2003.9)

10. 中西八郎(東北大多元研)

"有機ナノ結晶研究の現状"

無機マテリアル学会第 109 回学術講演会, 仙台, (2004.11)

11. 及川英俊(東北大多元研)

"Fabrication methods of organic and hybridized nanocrystals., and their optical properties"

理研ナノフォトニクスシンポジウム, 和光, (2005.10)

12. 笠井均(東北大多元研)

"有機ナノ結晶の作製とその物性及び反応性評価に関する研究"

日本化学会第 81 春季年会, 東京, (2002.3)

一般発表 (国内 124 件、海外 83 件)

1. Hitoshi Kasai, Susumu Okazaki*, Hidetoshi Oikawa, Tadafumi Adschiri*, Kunio Arai*, Hachiro Nakanishi(東北大反応研, *東北大院工)

"Microcrystallization of Slightly Soluble Organic Compounds Using Supercritical Fluid Crystallization Method"

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, (2000.12)

2. Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Takeshi Kato, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Yasuo Nozue*, Hachiro Nakanishi(東北大反応研, *東北大院理)

"Fabrication of Hetero-Super-Structured Thin Film Composed of Polydiacetylene Microcrystals and Metal Fine"

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, (2000.12)

3. Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北大反応研)

"Novel Method for Fabrication of Organic Electroluminescent Microcrystals"

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, (2000.12)

4. Hirohito Umezawa, Kyoko Tsuji, Anwar, X. M. Duan, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hiro Matsuda*, Hachiro Nakanishi(東北大反応研, *産総研)

"Synthesis and Characterization of Modified Stilbazolium Derivatives for Second-Order Nonlinear Optics"

First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Awaji, (2001.3)

5. Masao Suzuki, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Takayasu Nihira*, Hiroyoshi Fukuro*, Hachiro Nakanishi(東北大反応研, *日産化学)

"Aromatic Polyimide Nano-Spheres Prepared by Reprecipitation Method"

First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Awaji, (2001.3)

6. 木村龍実, 福田隆史, 松田宏雄, 加藤政雄, 中西八郎*(物質研, *東北大反応研)

"Methacrylate-based azobenzene polymers for photo-induced surface relief fabrication"

First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Awaji, (2001.3)

7. Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Masami Terauchi*, Michiyoshi Tanaka*, Hachiro Nakanishi(*東北大科研, 東北大多元研)

"Hybridized Microcrystals Composed Polydiacetylene Microcrystals and Metal Fine Particles"

International Conference on Photo-responsive Organics and Polymers 2001(ICPOP'01), Cheju Island, (2001.8)

8. Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Ken-ichi Mizuno*, Hachiro Nakanishi(*甲南大学, 東北大多元研)

"Temperature- and Size-Effects on Optical Properties of Perylene Microcrystals"

International Conference on Photo-responsive Organics and Polymers 2001(ICPOP'01), Cheju

Island, (2001.8)

9. Hitoshi Kasai, Koichi Baba, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北大多元研)

"Fabrication of Organic Nanocrystals Using Microwave-Irradiation and Their Optical Properties"

International Conference on Photo-responsive Organics and Polymers 2001(ICPOP'01), Cheju Island, (2001.8)

10. Masao Suzuki, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Takayasu Nihira*, Hiroyoshi Fukuro*, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *日産化学電子研)

"Fabrications of Polyimide Nanoparticles"

International Forum on Nanotechnology: Toward the Organic Photonics (2nd Chitose International Forum on Photonics Science & Technology), Chitose, (2001.9)

11. Koichi Baba, Eiji Sarashina, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北大多元研)

"Fabrications of Polyimide Nanoparticles"

International Forum on Nanotechnology: Toward the Organic Photonics (2nd Chitose International Forum on Photonics Science & Technology), Chitose,(2001.9)

12. Shuji Okada, Hiroaki Kosuge, Akito Masuhara, Hideyuki Katagi, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi, Hiro Matsuda* (東北大多元研, *産総研)

"Polydiacetylenes in Organic-Inorganic Hybrid Systems"

Korea-Japan Joint Forum: Organic Materials for Electronics and Photonics), Seoul, (2001.9)

13. Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Masami Terauchi*, Michiyoshi Tanaka*, Hachiro Nakanishi (*東北大科研, 東北大多元研)

"Hybridized Microcrystals Composed of Polydiacetylene Microcrystals and Silver and/or Gold Fine Particles"

1st Asian Symposium on Nanotechnology and Nanoscience, Wako, (2001.10)

14. Masao Suzuki, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, Takayasu Nihira*, Hiroyoshi Fukuro*, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *日産化学電子研)

"Fabrications and Size Control of Polyimide Nanoparticles"

1st Asian Symposium on Nanotechnology and Nanoscience, Wako, (2001.10)

15. Tiesheng Li*, Shuji Okada, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *CREST)

"Preparation and Solid-State Polymerization of Dipyridyloctatetrayne Derivatives"

8th Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, Xi'an, (2001.11)

16. Bo Li*, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *CREST)

"Preparation of Quinacridone Nanocrystals by Supercritical Fluid Crystallization Method"

8th Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, Xi'an, (2001.11)

17. Shuji Okada, Hiroaki Kosuge, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北大多元研)

"Organic-Inorganic Hybrid Crystals Prepared from Cationic-Aromatic Halide and Metal Halide"

8th Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, Xi'an, (2001.11)

18. Hidetoshi Oikawa, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hachiro Nakanishi (東北大多元研)

"Preparations of Hybridized Core-Shell Type Nanocrystals and Their Optical Properties"

8th Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics, Xi'an, (2001.11)

19. Tsuyoshi Asahi, Tadashi Itoh, Hiroshi Masuhara (阪大院工)

"Single Nanoparticle Spectroscopy with an Ultrafast Light Scattering Microscope"

XX International Conference of Photochemistry, Moscow, (2001.8)

20. 福田隆史, 須丸公雄, 成田貴人*, 井上勉*, 佐藤文則*, 木村龍実, 松田宏雄 (産総研, *日本分光)

"Simple and effective technique for the evaluation of optical near-field emitted from a SNOM probe tip"

SPIE's Symposium on Integrated Optoelectronic Devices, San Jose, (2002.1)

21. Hiroshi Masuhara, Tsuyoshi Asahi, Akihiro Furube, Tadashi Itoh (阪大院工)

"Photo-induced Electron Transfer and Relaxation Dynamics of Nanoparticles Revealed by Femtosecond Diffuse Reflectance and Surface Light Scattering Spectroscopy"

14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo, (2002.8)

22. Tsuyoshi Asahi, Victor V. Volkov*, Hiroshi Masuhara (阪大院工, *CREST)

"Single nanoparticle spectroscopy using a dark-field optical microscope coupled with an AFM system"

14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sapporo, (2002.8)

23. Tiesheng Li*, Shuji Okada, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *CREST)

"Solid-State Polymerization of a Diacetylene: 1,4-Bis (3-quinolyl)-1,3-butadiyne"

The First Sino-Japanese Symposium on Organic Chemistry for Young Chemists, Shanghai, Shanghai, (2002.9)

24. Hideharu Mitsui, Masao Suzuki, Hitoshi Kasai, Hirohiko Miura, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa*, Takayasu Nihira**, Hiroyoshi Fukuro**, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *物材機構, **日産化学工業(株))

"Preparation of Porous Polyimide microparticles"

3rd Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, Chitose, (2002.10)

25. Satoshi Ohhashi, Akito Masuhara*, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa**, Yoshikazu Shinohara, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *CREST, **物材機構)

"Fabrication and Optical Properties of Nanocomplexes Composed of Metal Fine Particles and Merocyanine Dye"

3rd Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, Chitose, (2002.10)

26. Hirohiko Miura, Shu Takahashi, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hachiro Nakanishi, Hidetoshi

- Oikawa*, Kiyoshi Yase** (東北大多元研,*物材機構,**産総研)
 "Solid State Polymerization Behavior of Diolefin Derivatives in Nanocrystals"
 Korea-Japan Joint Forum 2002, Sendai, (2002.10)
27. Tiesheng Li*, Shuji Okada, Hachiro Nakanishi, Statya Talwar** (東北大多元研,*CREST,
 **Indian Institute of Technology)
 "Solid-State Polymerization of 1,4-Bis(3-quinoly))l)-1,3-butadiyne"
 Korea-Japan Joint Forum 2002, Sendai, (2002.10)
28. Masao Suzuki, Hideharu Mitsui, Hitoshi Kasai, Hirohiko Miura, Shuji Okada, Hidetoshi
 Oikawa*, Takayasu Nihira**, Hiroyoshi Fukuro**, Hachiro Nakanishi (東北大多元研,*物材機
 構,**日産化学工業(株))
 "Preparation of the size-controlled polyimide nanoparticles"
 Korea-Japan Joint Forum 2002, Sendai, (2002.10)
29. Yuki Ishioka, Akito Masuhara*, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa**, Tatsumi
 Kimura***, Hiro Matsuda***, Hachiro Nakanishi (東北大多元研,*CREST,**物材機構,***産
 総研)
 "Optical Properties of Multilayer Films Composed of Polydiacetylene-Metal Hybrid
 Nanocrystals"
 Korea-Japan Joint Forum 2002, Sendai,(2002.10)
30. Yuji Kaneko*, Takashi Fukuda, Hiro Matsuda, Tsunenobu Onodera**, Hitoshi Kasai**,
 Shuji Okada**, Hidetoshi Oikawa***, Hachiro Nakanishi** (産総研,*CREST,**東北大多元研,
 ***物材機構)
 "Magnetic Field Orientation of Organic Nanocrystals"
 Korea-Japan Joint Forum 2002, Sendai, (2002.10)
31. Bo Li*, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa**, Shuji Okada, Tadafumi Adschiri***, Kunio
 Arai***, Hachiro Nakanishi (東北大多元研,*CREST,**物材機構,***東北大工学研究科)
 "Preparation and Size Control of Organic Nanocrystals Prepared by High-Temperature and
 High-Pressure Liquid Crystallization Method"
 Asian Symposium on Nanotechnology and Nanoscience, Tokyo, (2002.11)
32. Zhong Wei*, Hirohiko Miura, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hachiro Nakanishi (東北大多元研,
 *CREST)
 "Preparation of Polydiacetylene-Polystyrene Composite Particles"
 Asian Symposium on Nanotechnology and Nanoscience, Tokyo, (2002.11)
33. Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa*, Hachiro Nakanishi (東北大多
 元研,*物材機構)
 "Investigation of the microwave-irradiation process for preparation of organic and polymeric
 nanocrystals"
 Asian Symposium on Nanotechnology and Nanoscience, Tokyo, (2002.11)
34. Tunenobu Onodera, Satoru Okazoe, Satoshi Fujita, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi
 Oikawa*, Takashi Fukuda**, Hiro Matsuda**, Hachiro Nakanishi (東北大多元研,*物材機構,
 **産総研)
 "Electric-Field-Induced Orientation of Polar Organic Nanocrystals with Different Crystal Sizes"

in Liquid Dispersion"

Asian Symposium on Nanotechnology and Nanoscience, Tokyo, (2002.11)

35. Hidetoshi Oikawa, Tadashi Mitsui, Tsunenobu Onodera*, Hitoshi Kasai*, Hachiro Nakanishi*, Takashi Sekiguchi (物材機構, *東北大多元研)

"Scanning Near-Field Optical Microspectroscopy of Perylene Nanocrystals"

2nd International Workshop on Nano-Scale Spectroscopy and Nanotechnology, Tokyo, (2002.11)

36. Shuji Okada, Shu Takahashi, Hirohiko Miura, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa*, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *物材機構)

"Solid-State Polymerization in Nanocrystals"

IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology, Kyoto, (2002.12)

37. Masao Suzuki, Hitoshi Kasai, Hirohiko Miura, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa*, Takayasu Nihira**, Hiroyoshi Fukuro**, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *物材機構, **日産化学工業(株))

"Polyimide Nanoparticles Fabricated by the Reprecipitation Method"

IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology, Kyoto, (2002.12)

38. 松根英樹*, 朝日剛, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)

"Single nanocrystal spectroscopic study on size-dependent fluorescence of perylene"

International Nanophotonics Symposium Handai, Suita, (2003.7)

39. 朝日剛, 河合英嗣, 松根英樹*, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)

"Spectroscopy and photochemistry of single organic nanocrystals"

21st International Conference on Photochemistry, Nara, (2003.7)

40. 松根英樹*, 朝日剛, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)

"Single nanocrystal spectroscopic study on size-dependent fluorescence of perylene"

21st International Conference on Photochemistry, Nara, (2003.7)

41. Yoshikazu Shinohara, Kazuki Ohara, Yoshio Imai*, Yukihiro Isoda*, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *物材機構)

"Problems of Conductive Polymers as Thermoelectric Materials"

22nd Int. Conf. on Thermoelectrics, France, Montpellier, (2003,8)

42. 松根英樹*, 朝日剛, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)

"Crystal Size Dependence of Fluorescence Spectra from Perylene Nanocrystals Studied by Single Particle Spectroscopy"

11th Conference on Unconventional Photo-active System, Brussels, (2003.9)

43. 増原陽人*,大橋 諭,笠井均,岡田修司,及川英俊**,中西八郎(東北大多元研, *CREST, **物材機構)
 "Hybridized Microcrystals Composed of -Conjugated Organic Nanocrystals and Metal Nanoparticles"
 Korea-Japan Joint Forum 2003, Busan, (2003.9)
44. 小野寺恒信, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 福田隆史*, 松田宏雄*, 中西八郎(東北大多元研, *産総研)
 "Electric-Field-Induced Orientation of Polar Organic Nanocrystals in Disperse System"
 Korea-Japan Joint Forum 2003, Busan, (2003.9)
45. 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎 (東北大多元研, *CREST)
 "Control of Luminescence Intensity from Rare Earth Ion (Eu³⁺, Tb³⁺)-Doped Polyimide Nanoparticles by UV-Irradiation and Thermal Treatment"
 Korea-Japan Joint Forum 2003, Busan, (2003.9)
46. 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎 (東北大多元研, *CREST)
 "Control of Luminescence Intensity from Eu³⁺-doped Polyimide Nanoparticles by UV-irradiation and Thermal Treatment"
 IUMRS-ICAM 2003, Tokyo, (2003,10)
47. Tsuyoshi Asahi, Hideki Matsune*, V. V. Volkov*, Hiroshi Masuhara, Hitoshi Kasai**, Hachiro Nakanishi** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)
 "Single Particle Spectroscopy of Organic Nanocrystals Using a Far-field Optical Microscope Coupled with an AFM System"
 First International Meeting on Applied Physics, Badajoz, (2003,10)
48. Hideki Matsune*, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Hitoshi Kasai**, Hachiro Nakanishi** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)
 "Crystal Size Dependence of Fluorescence Spectra from Perylene Nanocrystals Studied by Single Particle Spectroscopy"
 Japan-France Conference on Molecular Photonics and Biophotonics at Micro and Nano-scale, Awaji, (2003,10)
49. Tsuyoshi Asahi(阪大院工)
 "Single Particle Spectroscopy of Organic Nanocrystals"
 Symposium on Recent Trends in Photochemical Sciences, Trivandrum, (2004.1)
50. Zhong Wei*, Hirohiko Miura, Akito Masuhara*, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hideki Matsune*, Tsuyoshi Asahi**, Hiroshi Masuhara**, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *CREST, **阪大院工)
 "Monodispersed Polymer Composite Particles with PolyDCHD Cores for Photonic Crystals"
 2nd International Conference on Photo-Responsive Organics and Polymers, Pusan, Korea (2004.2)
51. Hitoshi Kasai, Koichi Baba, Shuji Okada*, Hidetoshi Oikawa**, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *山大工, **物材機構)
 "Fabrication of Diacetylene Nanofibers and Their Dynamic Behavior in The Course of Solid-State Polymerization"

KJF2004, Naha, (2004.11)

52. Kento Ujiye-Ishii, Zhong Wei*, Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa**, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *CREST, **物材機構)

“Mass-Production for Nanocrystals of Pigments via The Reprecipitation Method and Their Encapsulation by Polymerization”

KJF2004, Naha, (2004.11)

53. Tsuyoshi Asahi, Hideki Matsune*, Hiroshi Masuhara, Hitoshi Kasai**, Hachiro Nakanishi** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)

“Size-effects on Fluorescence Spectra of Perylene Nanocrystals Studied by Single-Particle Microspectroscopy Coupled with Atomic Force Microscope Measurement”

2004 Material Research Society Fall Meeting, Boston, (2004.11)

54. Hitoshi Kasai, Koichi Baba, Shuji Okada*, Hidetoshi Oikawa**, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *山大工, **物材機構)

“Fabrication of nanocrystals and/or nanofibers of -conjugated organic compounds using the microwave irradiation method”

2004 Material Research Society Fall Meeting, Boston, (2004.12)

55. Akito Masuhara, Satoshi Ohashi, Hitoshi Kasai, Yoshikazu Shinohara, Shuji Okada*, Hidetoshi Oikawa**, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *山大工, **物材機構)

“Fabrication of Hybridized Nanocrystals Composed of -Conjugated Polymers Involving Metal Nanoparticles”

2004 Material Research Society Fall Meeting, Boston, (2004.12)

56. Yuji Kaneko*, Satoru Shimada**, Takashi Fukuda**, Tatsumi Kimura**, Hiroyuki Yokoi**, Hiro Matsuda**, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa***, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *CREST, **産総研, ***物材機構)

“Fixation of the Oriented Organic Nanocrystal Dispersion in a Magnetic Field”

2004 Material Research Society Fall Meeting, Boston, (2004.12)

57. Takayuki Ishizaka*, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *CREST)

“Fabrication of Rare Earth Ion (Eu³⁺, Tb³⁺)-Doped Polyimide Nanoparticles and Their Unique Luminescence Property”

2004 Material Research Society Fall Meeting, Boston, (2004.12)

58. Tsuyoshi Asahi, Hideki Matsune*, Hiroshi Masuhara, Hitoshi Kasai**, Hachiro Nakanishi** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)

“Surrounding Medium Effects on Fluorescence Spectrum of Single Nanocrystals of Perylene”

Third International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE3), Tokyo, (2005.3)

59. Kiwamu Sue, Toshihiko Usami, Kunio Arai, Hitoshi Kasai*, Hachiro Nakanishi*(東北大院環境科学, *東北大多元研)

“Continuous production of quinacridone nanocrystals and control of crystal form by high-temperature water crystallization method”

Third International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE3), Tokyo, (2005.3)

60. Takayuki Ishizaka*, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *CREST)
 “Unique Luminescence Properties of Rare Earth Ion-Doped Polyimide Nanoparticles”
 International Conference on Organic Photonics and Electronics 2005 & The 8th International
 Conference on Organic Nonlinear Optics, Matsushima (2005.3)
61. Yuji Kaneko*, Satoru Shimada**, Takashi Fukuda**, Tatsumi Kimura**, Hiroyuki Yokoi**,
 Hiro Matsuda**, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa***,
 Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *CREST, **産総研, ***物材機構)
 “Preparation of the Oriented Organic Nanocrystal Dispersion Solidified in External Fields for
 Optical Material”
 International Conference on Organic Photonics and Electronics 2005 & The 8th International
 Conference on Organic Nonlinear Optics, Matsushima (2005.3)
62. Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi(東北大多元研)
 “Fabrication of Polymer-Metal hybridized Nanocrystals and Their Optical Properties”
 The 8th SPSJ international Polymer Conference, Fukuoka, (2005.7)
63. Kiwamu Sue, Toshihiko Usami, Kunio Arai, Hitoshi Kasai*, Hachiro Nakanishi*(東北大院環
 境科学, *東北大多元研)
 “Continuous Production of Quinacridone Nanocrystals by High-Temperature Water
 Crystallization Method”
 The 7th International Conference on Separation Science and Technology - Between Korea and
 Japan -(ICSST05-KJ), Yeongju, Korea, (2005.8)
64. Takayuki Ishizaka*, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北大多元研,
 *CREST)
 “Fabrication of Rare Earth Ion-Doped Polyimide Nanoparticles and Their Unique Luminescence
 Property”
 The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems, Sendai, (2005.10)
65. Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi(東北大多元研)
 “Fabrication and optical properties of polydiacetylene nanocrystals coated with silver
 nanoparticles”
 The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems, Sendai, (2005.10)
66. Zhenquan Tan, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北大
 多元研)
 “Photo-reduction Method to Fabricate The C₆₀-Metal Core-shell Structured Nanocomposites”
 The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems, Sendai, (2005.10)
67. Gufan Zhao, Takayuki Ishizaka*, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北
 大多元研, *CREST)
 “Preparation and Morphology Control of Porous Polyimide Nanoparticles via Reprecipitation
 Method”
 The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems, Sendai, (2005.10)
68. Tsuyoshi Asahi, Hideki Matsune*, Hiroshi Masuhara, Hitoshi Kasai**, Hachiro Nakanishi**
 (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)

“Size and Shape Dependences of Fluorescence Properties of Perylene Nanocrystals”
The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems, Sendai, (2005.10)

69. Hitoshi Kasai (東北大多元研)

“Some Topics of Organic Nanocrystals-Pigment Nanocrystals-”
International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials, Sendai,
(2005.10)

70. Takayuki Ishizaka*, Gufan Zhao, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *CREST)

“Some Topics of Organic Nanocrystals-Application of Polyimide Nanoparticles -”
International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials, Sendai,
(2005.10)

71. Hidetoshi Oikawa, Tsunenobu Onodera, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi (東北大多元研)

“Some Topics of Organic Nanocrystals-Core-shell Type Hybridized Nanocrystals-”
International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials, Sendai,
(2005.10)

72. Tsuyoshi Asahi, Victor V. Volkov*, Hiroshi Masuhara (阪大院工, *CREST)

“Single Particle Spectroscopic Study on Size-dependent Absorption of Polydiacetylene Nanocrystals”
International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials, Sendai,
(2005.10)

73. Yuji Kaneko, Satoru Shimada*, Takashi Fukuda*, Tatsumi Kimura*, Hiroyuki Yokoi*, Hiro Matsuda*, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada**, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *産総研, **山形大工)

“Fixation of the Oriented Organic Nanocrystal Dispersion in Magnetic Field”
International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials, Sendai,
(2005.10)

74. Kiwamu Sue, Toshihiko Usam, Kunio Arai, Hitoshi Kasai*, Hachiro Nakanishi* (東北大院環境科学, *東北大多元研)

“Continuous Production of Quinacridone Nanocrystals by Hot-Compressed Water Reprecipitation Method”
International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials, Sendai,
(2005.10)

75. Yousuke Miyashita, Junichi Mori, Hiroshi Yokoyama, Hitoshi Kasai*, Hachiro Nakanishi* (富士写真フイルム, *東北大多元研)

“A new Model System for Studying Excited-States of Azomethine Dye Aggregates”
International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials, Sendai,
(2005.10)

76. Takayuki Ishizaka*, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *CREST)

“Unique Luminescence Properties of Rare Earth Ion (Eu³⁺, Tb³⁺)-Doped Polyimide

Nanocrystals”

Korea-Japan Joint Forum 2005, Daejeon, (2005.10)

77. Gufan Zhao, Takayuki Ishizaka*, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *CREST)

“Fabrication of Porous Polyimide Particulates by the Reprecipitation Method”

Korea-Japan Joint Forum 2005, Daejeon, (2005.10)

78. Tsuyoshi Asahi, Takeshi Yamashita, Hideki Matsune*, Hiroshi Masuhara, Hitoshi Kasai** and Hachiro Nakanishi** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)

“Size and Medium Effects on Fluorescence Spectra of Perylene Nanocrystals”

The second Korea-Japan Joint Symposium on Frontier Photoscience; Photochemistry and Nanotechnology, Busan, (2005.10)

79. Manabu Sueda, Wenyong Duan, Yoshifumi Tanimoto, Yuji Kaneko*, Tsunenobu Onodera*, Hitoshi Kasai*, Hidetoshi Oikawa*, Hachiro Nakanishi* (広島大学, *東北大学多元研)

“Magnetic Orientation of Organic Nanocrystals”

International Symposium on Magneto-Science, Yokohama, (2005.11)

80. Akito Masuhara, Zhenquan Tan, Hitoshi Kasai, Shuji Okada*, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *山形大工)

“Fabrication of Hybridized C₆₀ Core-Ag/Au Shell Structured Nanocrystals”

2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, (2005.12)

81. Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi(東北大多元研)

“Metal-coated polydiacetylene nanocrystals by photo-electrochemical reduction and their optical properties”

2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, (2005.12)

82. Takayuki Ishizaka*, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *CREST)

“Fabrication of rare earth ion(Eu³⁺,Tb³⁺)-doped polyimide nanoparticles by reprecipitation method and their unique luminescence properties”

2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, (2005.12)

83. Yuji Kaneko, Satoru Shimada*, Tatsumi Kimura*, Hiroyuki Yokoi*, Yozo Kakudate*, Hiro Matsuda*, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Shuji Okada**, Hidetoshi Oikawa, Hachiro Nakanishi(東北大多元研, *産総研, **山形大工)

“Anisotropic two-axes orientation of organic nanocrystals in both a magnetic and an electric field”

2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, (2005.12)

国内

1. 増原陽人,笠井均,岡田修司,及川英俊,中西八郎(東北大反応研)

"共沈法による金属微粒子-ポリジアセチレン微結晶複合体の作製とその光学特性"

第48回応用物理学関係連合講演会, 東京, (2001.3)

2. 岡添聡, 藤田賢志, 梅澤洋史, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 福田隆史*, 松田宏雄*, S. K. Tripathy**, 中西八郎(東北大反応研, *物質研, **MIT Lowell)

"DAST 類縁体微結晶の電場配向応答性"

- 第 48 回応用物理学関係連合講演会, 東京, (2001.3)
3. 小野寺恒信, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大反応研)
"ペリレン微結晶の光学特性における温度・サイズ効果"
第 48 回応用物理学関係連合講演会, 東京, (2001.3)
4. 横手恵紘, 吉川裕之, 朝日剛, 増原宏, 馬場耕一*, 笠井均*, 岡田修司*, 及川英俊*, 中西八郎*(阪大院工, *東北大反応研)
"ピコ秒近接場顕微分光による単一ナノメートル有機微結晶の蛍光解析"
第 48 回応用物理学関係連合講演会, 東京, (2001.3)
5. 福田隆史, 木村龍実, 松田宏雄, 加藤政雄, 中西八郎* (物質研, *東北大反応研)
"種々のアゾポリマーにおける表面レリーフ形成速度の比較"
第 48 回応用物理学関係連合講演会, 東京, (2001.3)
6. 片山宏一, 岡田修司, 松田宏雄*, 中西八郎(東北大多元研, *産総研)
"側鎖にウレタン基を有するオリゴイン誘導体の合成と固相重合"
第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, (2001.5)
7. 鈴木正郎, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 仁平貴康*, 袋裕善*, 中西八郎(東北大多元研, *日産化学電子研)
"再沈法によるポリイミド微粒子の作製"
第 50 回高分子学会年次大会, 大阪, (2001.5)
8. 増原陽人, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
"多元微粒子の作製とその光学特性"
第 49 回高分子夏季大学, 加賀, (2001.7)
9. 小野寺恒信, 岡添聡, 藤田賢志, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 福田隆史*, 松田宏雄*, 中西八郎 (東北大多元研, *産総研)
"極性有機微結晶分散液の作製と電場配向応答"
第 49 回高分子夏季大学, 加賀, (2001.7)
10. 小野寺恒信, 岡添聡, 藤田賢志, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 福田隆史*, 松田宏雄*, 中西八郎 (東北大多元研, *産総研)
"極性有機微結晶の電場配向応答性における偏光特性"
第 62 回応用物理学会学術講演会, 豊田, (2001.9)
11. 吉田睦, 岡添聡, 藤田賢志, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 福田隆史*, 松田宏雄*, 中西八郎(東北大多元研, *産総研)
"電場配向制御した極性有機微結晶の固定化"
第 62 回応用物理学会学術講演会, 豊田, (2001.9)
12. 増原陽人, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
"共沈法によるハイブリッド結晶の作製とその光学特性"
第 62 回応用物理学会学術講演会, 豊田, (2001.9)
13. 福田隆史, 須丸公雄, 成田貴人*, 井上勉*, 佐藤文則*, 木村龍実, 松田宏雄(産総研, *日本分光)

- "光誘起表面レリーフ現象を利用した SNOM プローブの新しい評価法"
第 62 回応用物理学学会学術講演会, 名古屋, (2001.9)
14. 片山宏一, 岡田修司, 松田宏雄*, 中西八郎(東北大多元研, *産総研)
"側鎖にウレタン基を有するオリゴイン誘導体の固相重合"
第 50 回高分子討論会, 東京, (2001.9)
15. 増原陽人, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
"金属-高分子ハイブリッド微結晶の作製とその光学特性"
第 50 回高分子討論会, 東京, (2001.9)
16. 鈴木正郎, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 仁平貴康*, 袋裕善*, 中西八郎(東北大多元研, *日産化学電子研)
"再沈法によるポリイミドナノ粒子の作製"
第 50 回高分子討論会, 東京, (2001.9)
17. 福田隆史, 須丸公雄, 木村龍実, 松田宏雄(産総研)
"光誘起表面レリーフを用いた可逆的ナノパターン形成"
第 50 回高分子討論会, 東京, (2001.9)
18. 須丸公雄, 福田隆史, 木村龍実, 松田宏雄, 山中忠衛(産総研)
"光誘起表面レリーフ形成現象 - 駆動力発生の素過程およびダイナミクス - "
第 50 回高分子討論会, 東京, (2001.9)
19. 馬場耕一, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
"マイクロ波照射法による有機ナノ結晶の作製"
日本化学会第 80 秋季年会, 千葉, (2001.9)
20. 高橋秀, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
" p-フェニル-ジアクリル酸-ジアルキル微結晶の作製と固相重合反応性"
日本化学会第 80 秋季年会, 千葉, (2001.9)
21. 横手恵紘, レイチェル・ミレット, 吉川裕之, 朝日剛, 増原宏, 馬場耕一*, 笠井均*, 岡田修司*, 及川英俊*, 中西八郎*(阪大院工, *東北大多元研)
"ピコ秒近接場顕微蛍光分光による単一有機ナノ結晶の蛍光解析"
2001 光化学討論会, 金沢, (2001.9)
22. 朝日剛, 伊藤民武, 増原宏(阪大院工)
"顕微光散乱分光による表面・界面反応の高感度検出"
2001 光化学討論会, 金沢, (2001.9)
23. 朝日剛, 伊藤民武, 増原宏(阪大院工)
"単一金ナノ粒子のフェムト秒顕微光散乱分光(2)表面プラズモン共鳴の粒径、形状、媒体依存性"
分子構造総合討論会(2001), 札幌, (2001.9)
24. 高橋秀, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
"p-フェニルレンジアクリル酸ジアルキル微結晶の作製と固相重合性"
2001 高分子学会東北支部研究発表会, 仙台, (2001.11)

25. 増原陽人, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
"共沈法による銀微粒子 Poly(DCHD)ハイブリッド微結晶の作製とその検証"
第 49 回応用物理学関係連合講演会, 平塚, (2002.3)
26. 馬場耕一, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
"有機ナノ結晶の作製におけるマイクロ波照射効果"
第 49 回応用物理学関係連合講演会, 平塚, (2002.3)
27. 小野寺恒信, 岡添聡, 藤田賢志, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 福田隆史*, 松田宏雄*, 中西八郎(東北大多元研, *産総研)
"極性有機微結晶分散系の電場配向と周波数特性"
第 49 回応用物理学関係連合講演会, 平塚, (2002.3)
28. 大橋諭, 増原陽人, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
"銀微粒子とメロシアン色素のナノ複合体の作製とその光学特性評価"
第 49 回応用物理学関係連合講演会, 平塚, (2002.3)
29. Victor Volkov*, 朝日剛, 増原宏, 増原陽人**, 笠井均**, 及川英俊**, 中西八郎** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)
"A direct observation of the size and shape dependence on optical properties of poly-DCHD nanocrystals on a single particle level"
第 49 回応用物理学関係連合講演会, 平塚, (2002.3)
30. 李博*, 笠井均, 及川英俊, 阿尻雅文**, 新井邦夫**, 中西八郎(東北大多元研, *CREST, **東北大院工)
"超臨界再沈法によるキナクリドンナノ結晶の作製"
第 49 回応用物理学関係連合講演会, 平塚, (2002.3)
31. 金子祐司*, 福田隆史, 松田宏雄, 中西八郎** (産総研, *CREST, **東北大多元研)
"透明カラー金属シアノ錯体の磁気光学効果"
第 49 回応用物理学関係連合講演会, 平塚, (2002.3)
32. 高橋秀, 三浦啓彦, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
"ジオレフィン誘導体微結晶の作製と固相重合性"
日本化学会第 81 春季年会, 東京, (2002.3)
33. 李鉄生*, 岡田修司, 中西八郎(東北大多元研, *CREST)
"ジピリジルオクタテトライン誘導体及び塩の合成と固相重合"
第 51 回高分子学会年次大会, 横浜, (2002.5)
34. 鈴木正郎, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 仁平貴康*, 袋裕善*, 中西八郎(東北大多元研, *日産化学工業(株))
"サイズ制御されたポリイミドナノ粒子の作製とその特性評価"
第 51 回高分子学会年次大会, 横浜, (2002.5)
35. 小野寺恒信, 岡添聡, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊*, 福田隆史**, 松田宏雄**, 中西八郎(東北大多元研, *物材機構, **産総研)
"極性有機ナノ結晶分散系の電場配向"

第 55 回コロイドおよび界面化学討論会, 仙台, (2002.9)

36. Bo Li*, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa**, Tadafumi Adschiri***, Kunio Arai***, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *CREST, **物材機構, ***東北大工学研究科)
"Size Control of C₆₀ Nanocrystals Prepared by Supercritical Fluid Crystallization Method"
第 63 回応用物理学会学術講演会, 新潟, (2002.9)

37. 小野寺恒信, 岡添聡, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊*, 福田隆史**, 松田宏雄**, 中西八郎(東北大多元研, *物材機構, **産総研)
"サイズの異なる極性有機微結晶分散系の電場配向"
第 63 回応用物理学会学術講演会, 新潟, (2002.9)

38. 金子祐司*, 福田隆史, 松田宏雄, 小野寺恒信**, 笠井均**, 岡田修司**, 及川英俊***, 中西八郎** (産総研, *CREST, **東北大多元研, ***物材機構)
"有機微結晶分散系における磁場配向効果"
第 63 回応用物理学会学術講演会, 新潟, (2002.9)

39. 大橋諭, 増原陽人*, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊**, 篠原嘉一, 中西八郎 (東北大多元研, *CREST, **物材機構)
"メロシアン色素と金属微粒子によるナノ複合体の作製とその光学特性評価"
第 63 回応用物理学会学術講演会, 新潟, (2002.9)

40. Zhong Wei*, Hirohiko Miura, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *CREST)
"Preparation of Polydiacetylene-Polystyrene Composite Particles"
日本化学会有機結晶部会シンポジウム, 豊中, (2002.9)

41. 三浦啓彦, 高橋秀, 笠井均, 岡田修司, 中西八郎, 及川英俊*, 八瀬清志** (東北大多元研, *物材機構, **産総研)
"ジオレフィン誘導体ナノ結晶の固相重合における単結晶 - 単結晶転移"
日本化学会有機結晶部会シンポジウム, 豊中, (2002.9)

42. 梅澤洋史*, 岡田修司, 及川英俊**, 松田宏雄***, 中西八郎(東北大多元研, *CREST, **物材機構, ***産総研,)
"二次非線形光学のためのフェニルエチニルピリジニウム誘導体結晶の合成"
日本化学会有機結晶部会シンポジウム, 豊中, (2002.9)

43. 石岡裕輝, 増原陽人*, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊**, 松田宏雄***, 中西八郎(東北大多元研, *CREST, **物材機構, ***産総研)
"ポリジアセチレンナノ結晶と金属微粒子からなる積層膜の光学特性"
日本化学会有機結晶部会シンポジウム, 豊中, (2002.9)

44. 満井秀治, 鈴木正郎, 笠井均, 三浦啓彦, 岡田修司, 及川英俊*, 仁平貴康**, 袋裕善**, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構, **日産化学工業(株))
"多孔質性ポリイミド微粒子の作製"
日本化学会第 82 秋季年会, 豊中, (2002.9)

45. 松根英樹*, 河合英嗣, 朝日剛, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)

- "単一粒子分光・形状測定によるペリレンナノ結晶の吸収・発光特性の検討"
2002年光化学討論会, 京都, (2002.9)
46. 河合英嗣, 松根英樹**, 朝日剛, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)
"光重合反応によるジアセチレンナノ結晶の形態変化の直接観測"
2002年光化学討論会, 京都, (2002.9)
47. 朝日剛, Victor Volkov*, 増原宏, 増原陽人*, 笠井均, 及川英俊**, 中西八郎 (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)
"単一粒子分光・形状測定によるポリジアセチレンナノ結晶の吸収スペクトルの検討"
2002年分子構造総合討論会, 神戸, (2002.10)
48. 笠井均, 高橋秀, 三浦啓彦, 岡田修司, 及川英俊*, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構)
"ジオレフィン誘導体ナノ結晶の作製とそのユニークな固相重合"
第51回高分子討論会, 北九州, (2002.10)
49. Tiesheng Li*, Shuji Okada, Hachiro Nakanishi, Statya Talwar** (東北大多元研, *CREST, **Indian Institute of Technology)
"Solid-State Polymerization Behavior of 1,4-Bis(3-quinolylyl)-1,3-butadiyne"
第51回高分子討論会, 北九州, (2002.10)
50. 増原陽人*, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊**, 中西八郎 (東北大多元研, *CREST, **物材機構)
"金属-共役高分子ハイブリッドナノ結晶の構造とその光学特性"
第51回高分子討論会, 北九州, (2002.10)
51. 馬場耕一, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊*, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構)
"マイクロ波照射を利用した有機・高分子ナノ結晶の作製"
第51回高分子討論会, 北九州, (2002.10)
52. 鈴木正郎, 笠井均, 三浦啓彦, 岡田修司, 中西八郎, 及川英俊*, 仁平貴康**, 袋裕善** (東北大多元研, *物材機構, **日産化学工業(株))
"サイズ制御されたポリイミドナノ粒子の作製とその特性評価"
第51回高分子討論会, 北九州, (2002.10)
53. 水谷孝和, 陶究, 新井邦夫, 笠井均*, 中西八郎* (東北大工, *東北大多元研)
"超臨界溶媒中でのチタニルフタロシアニン結晶の溶解度評価"
第43回高圧討論会, 愛媛, (2002.11)
54. 更科昌弘, 藤原英樹, 増原陽人, 笠井均*, 岡田修司*, 中西八郎*, 笹木敬司 (北大電子研, *東北大多元研)
"ランダム媒質中の光カー効果による増強自然放出光の制御"
日本光学会年次学術講演会, 東京, (2002.11)
55. 三浦啓彦, 高橋秀, 笠井均, 岡田修司, 中西八郎, 及川英俊*, 八瀬清志** (東北大多元研, *物材機構, **産総研)
"ジオレフィン誘導体ナノ結晶の作製と固相重合挙動"

2002 高分子学会東北支部研究発表会, 仙台市, (2002.11)

56. 満井秀治, 鈴木正郎, 笠井均, 三浦啓彦, 岡田修司, 及川英俊*, 仁平貴康**, 袋裕善**, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構, **日産化学工業(株))

"多孔性ポリイミド微粒子の作製"

2002 高分子学会東北支部研究発表会, 仙台市, (2002.11)

57. 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎 (東北大多元研, *CREST)

"希土類イオン(Eu^{3+} , Tb^{3+})ドーブポリイミド微粒子の光誘起増強発光"

日本化学会第 83 会春季年会, 東京, (2003.3)

58. 馬場耕一, 笠井均, 篠原嘉一, 岡田修司, 及川英俊*, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構)

"マイクロ波照射を利用した有機・高分子ナノ結晶の作製法と評価に関する研究"

日本化学会第 83 会春季年会, 東京, (2003.3)

59. 梅澤洋史, 岡田修司, 及川英俊*, 松田宏雄**, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構, **産総研)

"(4-((4-(ジメチルアミノ)フェニル)エチニル)フェニル)トリメチルアンモニウム誘導体の合成と 2 次非線形光学特性"

日本化学会第 83 会春季年会, 東京, (2003.3)

60. 満井秀治, 鈴木正郎, 笠井均, 三浦啓彦, 岡田修司, 及川英俊*, 仁平貴康**, 袋裕善**, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構, **日産化学工業(株))

"多孔性ポリイミド微粒子の作製と構造評価"

日本化学会第 83 会春季年会, 東京, (2003.3)

61. 朝日剛, 河合英嗣, 松根英樹*, 増原宏, 増原陽人**, 笠井均**, 中西八郎** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)

"ナノ結晶の光重合反応による形態変化の直接観察"

日本化学会第 83 会春季年会, 東京, (2003.3)

62. 小野寺恒信, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊*, 福田隆史**, 松田宏雄**, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構, **産総研)

"分散系における極性有機ナノ結晶の電場配向"

第 50 回応用物理学関連連合講演会, 横浜, (2003.3)

63. 石岡裕輝, 増原陽人, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊*, 木村龍実**, 松田宏雄**, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構, **産総研)

"金属をコアとするポリジアセチレンハイブリッドナノ結晶の非線形光学特性"

第 50 回応用物理学関連連合講演会, 横浜, (2003.3)

64. 松根英樹*, 朝日剛, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)

"ペリレンナノ結晶の光学特性の単一粒子分光・形状測定"

日本化学会有機結晶部会シンポジウム, 東京, (2003.3)

65. 鈴木正郎, 満井秀治, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊*, 仁平貴康**, 袋裕善**, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構, **日産化学工業(株))

- "再沈法によるポリイミドナノ粒子の作製とその多孔質化"
第52回高分子学会年次大会, 名古屋, (2003.5)
66. 増原陽人*, 大橋諭, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊**, 中西八郎 (東北大多元研, *CREST, **物材機構)
"ハイブリッドナノ結晶(金属ナノ粒子-高分子)の作製とその光学特性"
第52回高分子学会年次大会, 名古屋, (2003.5)
67. Zhong Wei*, Hirohiko Miura, Akito Masuhara*, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hideki Matsune*, Tsuyoshi Asahi**, Hiroshi Masuhara**, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *CREST, **阪大院工)
"Fabrication of Polymer Colloidal Particles with PolyDCHD as Cores"
第52回高分子学会年次大会, 名古屋, (2003.5)
68. 朝日剛 (阪大院工)
"有機ナノ結晶の単一分光と時間分解分光"
国際高等研究所研究会「ナノ空間の動的光プロセス」, 京都, (2003.6)
69. 鈴木正郎, 満井秀治, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊*, 仁平貴康**, 袋裕善**, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構, **日産化学工業(株))
"サイズ制御されたポリイミドナノ粒子の作製と多孔質化"
第50回高分子夏期大学, 松島, (2003.7)
70. 増原陽人*, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊**, 中西八郎 (東北大多元研, *CREST, **物材機構)
" 共役高分子ナノ粒子の作製"
秋季第64回応用物理学会学術講演会, 福岡, (2003.8)
71. 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎 (東北大多元研, *CREST)
"Eu³⁺ドープポリイミド微粒子の光照射・熱処理による蛍光強度制御"
秋季第64回応用物理学会学術講演会, 福岡, (2003.8)
72. 小野寺恒信, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊*, 福田隆史**, 松田宏雄**, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構, **産総研)
"極性有機ナノ結晶の電場配向制御・対アニオン交換による電場応答性の変化"
秋季第64回応用物理学会学術講演会, 福岡, (2003.8)
73. 松根英樹*, 河合英嗣, 朝日剛, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)
"単一粒子分光・形状測定によるペリレンナノ結晶の吸収・発光特性の検討"
秋季第64回応用物理学会学術講演会, 福岡, (2003.8)
74. 笠井均, 馬場耕一, 岡田修司, 及川英俊*, 中西八郎 (東北大多元研, *物材機構)
"マイクロ波照射法によるポリジアセチレン・ナノファイバーの作製"
平成15年度繊維学会秋季研究発表会, 仙台, (2003.9)
75. 笠井均 (東北大多元研)
"有機・高分子ナノ結晶の作成とその光学物性"
フォトポリマー懇話会第145回講演会, 東京, (2003.10)

76. 朝日剛, 松根英樹*(阪大院工,*CREST)
"単一分光形状測定による有機ナノ結晶の吸収・発光特性の検討"
大阪大学イノベーションセミナー2003, 吹田, (2003.10)
77. 金子祐司*, 小野寺恒信, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊***, 福田隆史**, 島田悟**, 松田宏雄**, 中西八郎(東北大多元研,*CREST,**産総研,***物材機構)
"有機微結晶分散系の磁場配向と光硬化の検討"
2003年光化学討論会, 松江, (2003.11)
78. 松根英樹*, 河合英嗣, 朝日剛, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎**(阪大院工,*CREST,**東北大多元研)
"単一有機ナノ結晶の光学異方性解析"
2003年光化学討論会, 松江, (2003.11)
79. 松田宏雄, 金子祐司*(産総研,*CREST)
"有機ナノ結晶分散系の磁場配向制御"
第11回有機結晶部会シンポジウム, 仙台, (2003.11)
80. Zhong Wei*, Akito Masuhara*, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hideki Matsune*, Tsuyoshi Asahi**, Hiroshi Masuhara**, Hachiro Nakanishi(東北大多元研,*CREST,**阪大院工)
"Synthesis of Monodispersed Polymer Composite Particles with PolyDCHD Cores"
第11回有機結晶部会シンポジウム, 仙台, (2003.11)
81. 松根英樹*, 朝日剛, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎**(阪大院工,*CREST,**東北大多元研)
"単一有機ナノ結晶の光学異方測定"
第11回有機結晶部会シンポジウム, 仙台, (2003.11)
82. 石井研人, 馬場耕一, 笠井均, 及川英俊*, 中西八郎(東北大多元研,*物材機構)
"再沈法による有機ナノ結晶の大量作製"
日本化学会第84春季年会, 西ノ宮, (2004.3)
83. 笠井均(東北大多元研)
極性有機ナノ結晶分散系「液・晶」の電場配向制御
第51回応用物理学関係連合講演会, 東京 (2004.3)
84. 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研,*CREST)
"希土類イオン(Eu^{3+} , Tb^{3+})ドーブポリイミドナノ粒子の紫外光照射・熱処理による蛍光強度制御"
第51回応用物理学関係連合講演会, 東京 (2004.3)
85. 増原陽人*, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊**, 中西八郎(東北大多元研,*CREST,**物材機構)
"金属ナノ粒子内包型 共役高分子ハイブリッドナノ粒子の作製とその光学特性"
第53回高分子年次大会, 神戸, (2004.5)
86. 石井研人, 魏忠*, 前西智子, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊**, 中西八郎(東北大多元研,*CREST,**物材機構)
"ポリマーによる有機ナノ結晶のカプセル化"

- 第32回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール, 八幡平, (2004.8)
87. 趙汨凡, 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研,*CREST)
 “多孔質ポリイミドナノ粒子の作製”
 第32回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール, 八幡平, (2004.8)
88. 朝日剛, 松根英樹*, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎**(阪大院工, *CREST, **東北大多元研)
 “ペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルにおけるサイズ依存性の機構”
 2004年分子構造総合討論会, 広島, (2004.9)
89. 金子祐司*, 島田悟**, 福田隆史**, 木村龍実**, 松田宏雄**, 小野寺恒信, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊***, 中西八郎(東北大多元研, *CREST, **産総研, ***物材機構)
 “有機微結晶分散系の磁場配向固定化”
 秋季第65回応用物理学会学術講演会, 仙台, (2004.9)
90. 石井研人, 魏忠*, 馬場耕一, 笠井均, 及川英俊**, 中西八郎(東北大多元研, *CREST, **物材機構)
 “再沈法による顔料ナノ結晶の大量作製とそのポリマーによるカプセル化”
 秋季第65回応用物理学会学術講演会, 仙台, (2004.9)
91. 譚振權, 増原陽人, 笠井均, 岡田修司*, 及川英俊**, 中西八郎(東北大多元研, *山大工, **物材機構)
 “C₆₀-銀ナノ粒子からなる Core-Shell 型ナノ複合体の作製”
 秋季第65回応用物理学会学術講演会, 仙台, (2004.9)
92. 趙汨凡, 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研,*CREST)
 “再沈法による多孔性ポリイミド微粒子の作製”
 秋季第65回応用物理学会学術講演会, 仙台, (2004.9)
93. 松根英樹*, 朝日剛, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎**(阪大院工, *CREST, **東北大多元研)
 “ペリレンナノ結晶における蛍光スペクトルのサイズ効果の機構”
 秋季第65回応用物理学会学術講演会, 仙台, (2004.9)
94. 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研,*CREST)
 “希土類イオンドープポリイミドナノ粒子の特異な発光特性”
 第53回高分子討論会, 札幌, (2004.9)
95. 山下健, 松根英樹*, 朝日剛, 増原宏, 笠井均**, 中西八郎**(阪大院工,*CREST,**東北大多元研)
 “ペリレン単一ナノ結晶の空気中と水中における蛍光スペクトルの比較”
 2004年光化学討論会, つくば, (2004.11)
96. 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研,*CREST)
 “希土類イオンドープポリイミドナノ粒子の特異な発光特性 紫外光照射・熱処理により強度可変な蛍光材料”
 第13回ポリイミド・芳香族系高分子会議, 東京, (2004.11)

97. 趙汨凡, 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研,*CREST)
 “再沈法による多孔性ポリイミドナノ粒子の作製”
 第13回ポリイミド・芳香族系高分子会議, 東京, (2004.11)
98. 宇佐見俊彦, 陶究, 新井邦夫, 笠井均*, 中西八郎*(東北大院環境科学, *東北大多元研)
 “超臨界再沈法によるナノサイズ有機微結晶の作製に関する研究”
 化学工学会 第70年会, 名古屋, (2005.3)
99. 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研,*CREST)
 “希土類イオンドープポリイミドナノ粒子の特異な発光特性”
 日本化学会第85春季年会, 横浜, (2005.3)
100. 石井研人, 魏忠*, 馬場耕一, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊**, 中西八郎(東北大多元研,*CREST, **物材機構)
 “顔料ナノ結晶のポリマーによるカプセル化”
 日本化学会第85春季年会, 横浜, (2005.3)
101. 譚振権, 増原陽人, 笠井均, 岡田修司*, 及川英俊**, 中西八郎(東北大多元研,*山工大, **物材機構)
 “Core(有機ナノ結晶)-Shell(金属ナノ粒子)型ハイブリッドナノ結晶の作製法の確立”
 第52回応用物理学関係連合講演会, さいたま, (2005.3)
102. 前西智子, 馬場耕一, 及川英俊, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研)
 “マイクロエーブ照射による有機ナノ結晶の作製”
 第54回高分子学会年次大会, 横浜, (2005.5)
103. 趙汨凡, 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研,*CREST)
 “ポリイミドの多孔質化及び積層膜化”
 第54回高分子学会年次大会, 横浜, (2005.5)
104. 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研,*CREST)
 “希土類イオンドープポリイミドナノ粒子の特異な発光特性とそのメカニズム”
 第54回高分子学会年次大会, 横浜, (2005.5)
105. 増原陽人, 譚振権, 笠井均, 篠原嘉一*, 岡田修司**, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研,*物材機構, **山形大工)
 “金属ナノ粒子を含む 共役高分子ハイブリッドナノ結晶の作製”
 第54回高分子学会年次大会, 横浜, (2005.5)
106. 趙汨凡, 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研,*CREST)
 “再沈法による多孔質ポリイミドナノ粒子の作製”
 ナノ学会第3回大会, 仙台, (2005.5)
107. 金子祐司, 島田悟*, 福田隆史*, 木村龍実*, 横井裕之*, 松田宏雄*, 小野寺恒信, 笠井均, 岡田修司**, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研,*産総研, **山形大工)
 “有機ナノ結晶分散系の外場による異方的配向と固定化”
 ナノ学会第3回大会, 仙台, (2005.5)

108. 朝日剛(阪大院工)
 “ナノ粒子の紫外可視分光 - 時間分解分光と単一粒子分光”
 第66回分析化学討論会, 北見, (2005.5)
109. 譚振権, 小野寺恒信, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
 “ポリジアセチレン-銀ナノ粒子からなるコア-シェル型ナノ複合体の作製”
 第33回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール, 蔵王ハイツ, (2005.7)
110. 朝日剛, 松根英樹*, 宇和田貴之, 増原宏(阪大院工,*CREST)
 “ペリレンナノ結晶水分散液の消失スペクトルの検討”
 第66回応用物理学会学術講演会, 徳島, (2005.9)
111. 金子祐司, 島田悟*, 木村龍実*, 横井裕之*, 角館洋三*, 松田宏雄*, 小野寺恒信, 笠井均, 岡田修司**, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研,*産総研,**山形大工)
 “磁場下固定化された有機微結晶分散系の偏光発光の観測”
 第66回応用物理学会学術講演会, 徳島, (2005.9)
112. 小野寺恒信, 及川英俊, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研)
 “ポリジアセチレンナノ結晶をコアとする銀ナノシェル構造の構築”
 第66回応用物理学会学術講演会, 徳島, (2005.9)
113. 譚振権, 小野寺恒信, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
 “Core(有機ナノ結晶)-Shell(金属ナノ粒子)型ハイブリッドナノ結晶の作製法の確立()”
 第66回応用物理学会学術講演会, 徳島, (2005.9)
114. 佐々木幸司, 笠井均, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
 “再沈法によるポルフィリンのナノ結晶の作製とその光学特性”
 第66回応用物理学会学術講演会, 徳島, (2005.9)
115. 宮下陽介, 森淳一, 横山裕, 笠井均*, 中西八郎*(富士写真フイルム,*東北大多元研)
 “有機ナノ粒子を利用したアゾメチン色素会合体の光励起状態解析”
 2005年光化学討論会, 福岡, (2005.9)
116. 石井研人, 馬場 耕一, 魏忠*, 笠井均, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研,*CERST)
 “再沈法を用いた顔料ナノ結晶の作製”
 化学系学協会東北大会, 仙台, (2005.9)
117. 前西智子, 高橋由紀子*, 笠井均, 及川英俊, 鈴木敏重*, 中西八郎(東北大多元研,*産総研東北センター)
 “有機ナノ結晶を用いた金属イオン認識”
 化学系学協会東北大会, 仙台, (2005.9)
118. 増原陽人, 笠井均, 岡田修司*, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研,*山形大工)
 “金属とPDAナノ結晶からなるヘテロ系超構造薄膜の作製とその光学特性”
 第54回高分子討論会, 山形, (2005.9)
119. 趙汨凡, 石坂孝之*, 笠井均, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研,*CREST)
 “多孔性ポリイミドナノ粒子の形態制御”
 第54回高分子討論会, 山形, (2005.9)

120. 石坂孝之*, 笠井均, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研,*CERST)
 “希土類イオンドーブポリイミドナノ粒子の特異な発光特性とそのメカニズムの検討”
 第 54 回高分子討論会, 山形, (2005.9)
121. 朝日剛, 宇和田貴之, 増原宏(阪大院工)
 “ナノ粒子の散乱・吸収スペクトルとサイズ効果”
 2005分子構造総合討論会, 東京, (2005.9)
122. 石井研人, 馬場耕一, 魏忠*, 笠井均, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研,*CERST)
 “再沈法による顔料ナノ結晶の作製”
 第 14 回有機結晶シンポジウム, 京都, (2005.9)
123. 譚振権, 小野寺恒信, 増原陽人, 笠井均, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研)
 “ポリジアセチレン-銀ナノ粒子からなるコア-シェル型ナノ複合体の作製”
 第 14 回有機結晶シンポジウム, 京都, (2005.9)
124. 前西智子, 高橋由紀子*, 笠井均, 及川英俊, 鈴木敏重*, 中西八郎(東北大多元研,*
 産総研東北センター)
 “分析試薬としての有機ナノ結晶の作製”
 第 14 回有機結晶シンポジウム, 京都, (2005.9)

その他の発表

国内 32 件, 海外 1 件

海外

1. Akito Masuhara*, Satoshi Ohhashi, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa**, Hachiro Nakanishi(東北大多元研,*CREST,**物材機構)
 "Fabrication and Optical Properties of Hybridized Nanocrystals Composed of -Conjugated Organic Nanocrystals and Silver Nanoparticles"
 物理化学コロキウム, 仙台, (2003.8)

国内

1. 中西八郎(東北大反応研)
 "有機ナノ結晶の作製・評価と多元ナノ構造体への展開"
 東北大学ナノテクノロジーフォーラム第1回研究会, 仙台, (2001.2)
2. 中西八郎(東北大多元研)
 "共役高分子のナノ結晶の作成と新材料系への挑戦"
 第59回高分子材料自由討論会, 松島, (2001.7)
3. 中西八郎(東北大多元研)(招待講演)
 "ナノ粒子から作る新材料"
 第16回大学と科学公開シンポジウムー光とナノテクノロジー, 東京, (2001.11)
4. 中西八郎(東北大多元研)
 "多元研におけるナノテク研究例"
 第1回多元研特定テーマ研究会「ナノテク研究の戦略的推進について」, 仙台, (2001.11)
5. 増原陽人, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎(東北大反応研)

"共沈法による金属微粒子 ポリジアセチレンハイブリッド微結晶の作製とその光学特性"
第1回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台, (2001.11)

6. 鈴木正郎, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 仁平貴康*, 袋裕善*, 中西八郎 (東北大多元研, *日産化学工業(株))

"再沈法によるポリイミド粒子の作製とそのサイズ・構造制御"
第1回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台, (2001.11)

7. 及川英俊 (東北大多元研)(招待講演)
"新しい材料系の体系としての有機・高分子微結晶の将来展望"
分子研研究会, 岡崎, (2002.2)

8. 笠井均(東北大多元研)(招待講演)
"有機色素ナノ結晶の作製と光・電子材料への展開"
近畿化学協会機能性色素部会, 大阪, (2002.4)

9. 朝日剛, 松根英樹*, 河合英嗣, 笠井均**, 中西八郎** (阪大院工, *CREST, **東北大多元研)
大阪大学先導的研究セミナー2002, 大阪, (2002.12)

10. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
"マイクロ波照射を利用した再沈法による有機ナノ結晶の作製と物性評価"
エヌ・ティー・エス セミナー, 東京, (2003.7)

11. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
"有機・高分子ナノ結晶の作製と物性評価"
第9回機能性ホストゲスト化学研究会, 福岡, (2003.8)

12. 中西八郎 (東北大多元研)(招待講演)
"有機・ハイブリッドナノ結晶の作製と特性解明"
超臨界インキュベーションコンソーシアム第5回研修セミナー, 蔵王町, (2003.8)

13. 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎 (東北大多元研, *CREST)
"希土類イオンドープポリイミドナノ粒子の光照射・熱処理による蛍光強度変化"
多元ナノ材料研究センターシンポジウム, 仙台, (2004.1)

14. Zhong Wei*, Akito Masuhara*, Hitoshi Kasai, Shuji Okada, Hideki Matsune*, Tsuyoshi Asahi**, Hiroshi Masuhara**, Hachiro Nakanishi (東北大多元研, *CREST, **阪大院工)
"Coverage of Organic Nanocrystals with Spherical Polymers"
多元ナノ材料研究センターシンポジウム, 仙台, (2004.1)

15. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
"有機・高分子ナノ結晶の作製とその応用展開"
平成15年度 JCI 関東支部 東京・千葉地区講演会, 東京 (2004.3)

16. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
"有機・高分子ナノ結晶の作製とその応用展開"
平成15年度 桜建会材料施工研究会 第195回定例会, 東京 (2004.3)

17. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
 “再沈法またはマイクロ波照射法による有機ナノ結晶の作製とそれらの物性評価”
 マイクロ波応用研究会・4月の研究会/講演会, 東京, (2004.4)
18. 中西八郎 (東北大多元研)(招待講演)
 “多元物質科学研究所が持つ科学技術ポテンシャル”
 大阪大学産研テクノサロン, 大阪, (2004.9)
19. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
 “有機高分子ナノ結晶の創製とその緒特性”
 第109回東海高分子研究会, 鈴鹿, (2004.9)
20. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
 “有機ナノ結晶の作製とその膜化技術”
 第4回メンブレン インキュベーション コンソーシアム研修セミナー, 仙台, (2004.10)
21. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
 “再沈法により作製された有機ナノ結晶の物性と材料化”
 大阪大学産業科学研究所第一回ナノテクノロジーセンター研究会, 吹田, (2004.11)
22. 石井研人, 魏忠*, 馬場耕一, 笠井均, 及川英俊**, 中西八郎 (東北大多元研, *CREST, **物材機構)
 “再沈法を用いた有機色素顔料における新規ナノ材料の作製”
 多元ナノ材料研究センターシンポジウム, 仙台, (2004.11)
23. 譚振權, 増原陽人, 小野寺恒信*, 笠井均, 岡田修司**, 及川英俊*, 中西八郎 (東北大多元研, *山大工, **物材機構)
 “Fabrication of Core-Shell Structure Hybrid Nanocomposites Composed of Polydiacetylene and Ag”
 多元ナノ材料研究センターシンポジウム, 仙台, (2004.11)
24. 趙汨凡, 石坂孝之*, 笠井均, 中西八郎 (東北大多元研, *CREST)
 “再沈法によるポリイミドナノ粒子の多孔質化”
 多元ナノ材料研究センターシンポジウム, 仙台, (2004.11)
25. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
 “再沈法による有機・高分子ナノ結晶の作製とそれらの物性評価、応用展開”
 化成品工業協会講演会, 東京, (2005.6)
26. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
 “有機・高分子ナノ結晶並びに多元ナノ構造体の創製とそれらの諸特性と応用展開”
 株式会社技術情報協会にて講演, 東京, (2005.7)
27. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
 “再沈法による有機・高分子ナノ結晶の作製とそれらの物性評価、応用展開”
 化成品工業協会にて講演, 大阪, (2005.8)
28. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)
 “有機ナノ結晶の創製とその産業応用～結晶育成による新規分野の開拓”

第35回結晶成長国内会議, 広島, (2005.8)

29. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)

“サイズ制御された有機ナノ結晶の創製からそれらの応用展開まで”
和歌山県工業技術センターにて講演, 和歌山,(2005.9)

30. 笠井均 (東北大多元研)(招待講演)

“再沈法による有機・高分子ナノ結晶の作製とその応用展開”
社団法人色材協会講演会, 東京, (2005.11)

31. 石坂孝之*, 笠井均, 及川英俊, 中西八郎(東北大多元研, *CREST)

“希土類イオン(Eu^{3+} , Tb^{3+})ドープポリイミドナノ粒子の特異な発光特性とそのメカニズムの検討”
第5回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台, (2005.12)

32. 小野寺恒信, 及川英俊, 笠井均, 中西八郎(東北大多元研)

“光触媒還元法による金属被覆型ポリジアセチレン複合ナノ結晶の作製とその光学特性”
第5回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台, (2005.12)

(3)特許出願

国内出願 (19 件)

1. キナクリドン系顔料微結晶の製造方法

笠井均, 中西八郎, 新井邦夫

科学技術振興事業団、特願 2001-144706(平成 13 年 5 月 15 日)

2. 有機・無機複合微結晶の製造方法

中西八郎, 及川英俊, 岡田修司, 笠井均

科学技術振興事業団、特願 2001-274462(平成 13 年 9 月 11 日)

3. 粒径および粒度分布が制御されたポリイミド微粒子の製造方法

笠井均, 及川英俊, 中西八郎, 岡田修司, 鈴木正郎

科学技術振興事業団、特願 2002-57683(平成 14 年 3 月 4 日)

4. 三次元画像の表示方法および三次元画像表示装置

島田悟, 木村龍実, 松田宏雄, 金子祐司

独立行政法人産業技術総合研究所、科学技術振興事業団、特願 2002 - 90044
(平 14 年 3 月 27 日)

5. 顔料ナノ粒子の新規な製造方法

中西八郎, 馬場耕一, 笠井均, 及川英俊, 岡田修司

科学技術振興事業、特願 2002-252389(平成 14 年 8 月 30 日)

6. 偏光カラーフィルターとその製造方法

金子祐司, 松田宏雄, 福田隆史, 小野寺恒信, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊,
中西八郎

独立行政法人産業技術総合研究所, 科学技術振興事業団、特願 2002-276179
(平成 14 年 9 月 20 日)

7. ナノ粒子含有水溶液の濃縮乃至ナノ粒子回収方法

横山千昭, 中西八郎, 更科英二, 笠井均

科学技術振興事業団、特願 2002-349541(平成 14 年 12 月 2 日)

8. 孔質性ポリイミド系微粒子の製造方法

中西八郎, 笠井均, 三浦啓彦, 及川英俊, 岡田修司

科学技術振興事業団、特願 2002-363973(平成 14 年 12 月 16 日)

9. 微粒子含有分散液の濃縮法およびナノ粒子回収方法

横山千昭, 笠井均, 更科英二, 猪股宏, 中西八郎

科学技術振興事業団、特願 2003-86924(平成 15 年 3 月 27 日)

10. 機能性を有するポリイミド微粒子の製造方法

中西八郎, 笠井均, 石坂孝之

科学技術振興事業団、特願 2003-301774(平成 15 年 8 月 26 日)

11. 光照射又は熱処理による蛍光特性の変化を利用する書き換え可能な光メモリー材料

中西八郎, 笠井均, 石坂孝之

科学技術振興事業団、特願 2003-302322(平成 15 年 8 月 27 日)

12. 有機微結晶配向分散体とその製造方法

金子祐司, 松田宏雄, 福田隆史, 島田悟, 木村龍実, 小野寺恒信, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎

(独)科学技術振興機構、(独)産業技術総合研究所、特願 2003-393176

(平成 15 年 11 月 21 日)

13. 有機結晶の溶解方法

中西八郎, 笠井均

(独)科学技術振興機構、特願 2004-089844(平成 16 年 3 月 25 日)

14. 有機微結晶配向分散体、偏光蛍光材料、並びにその製造方法

金子祐司, 松田宏雄, 福田隆史, 島田悟, 木村龍実, 小野寺恒信, 笠井均, 岡田修司, 及川英俊, 中西八郎

(独)科学技術振興機構、(独)産業技術総合研究所、国立大学法人東北大学、

(独)物質・材料研究機構、特願 2004-245947(平成 16 年 8 月 25 日)

(国内優先権主張出願)

15. 有機顔料微粒子の製造方法

関根信博, 浅田匡彦, 堀米操, 中西八郎, 笠井均

大日本インキ化学工業(株)、特願 2005-008884(平成 17 年 1 月 17 日)

16. 孔質性ポリアミド酸微粒子および孔質性ポリイミド微粒子の製造方法

石坂孝之, 笠井均, 中西八郎

(独)科学技術振興機構、特願 2005-049910(平成 17 年 2 月 25 日)

17. ナノ粒子の濃縮方法

宮下陽介, 中西八郎, 笠井均, 増原陽人

富士写真フイルム(株)、東北大学、特願 2005-135205(平成 17 年 5 月 6 日)

18. 凝集ナノ粒子の分散方法

宮下陽介、中西八郎、笠井均、増原陽人

富士写真フィルム(株)、東北大学、特願 2005-135206(平成 17 年 5 月 6 日)

19. 光触媒還元法による有機-無機複合ナノ結晶の作製法

小野寺恒信、及川英俊、笠井均、中西八郎、関口隆史

(独) 科学技術振興機構、(独) 物質・材料研究機構、特願 2005-272134

(平成 17 年 9 月 20 日)

その他

海外出願 (6 件)

1. キナクリドン系顔料微結晶の製造方法、特願 2001-144706

2. 有機・無機複合微結晶の製造方法、特願 2001-274462

3. 顔料ナノ粒子の新規な製造方法、特願 2002-252389

4. 孔質性ポリイミド系微粒子の製造方法、特願 2002-363973

5. 微粒子含有分散液の濃縮法および微粒子回収方法、特願 2003-86924

6. 機能性を有するポリイミド微粒子の製造方法および光照射または熱処理による蛍光特性の変化を利用する書き換え可能な光メモリー材料、

特願 2003-301774、特願 2003-302322

(4)受賞等

受賞

1. 朝日 剛(大阪大朝日グループ)

光化学協会進歩賞(平成 13 年)

2. 笠井 均(東北大中西グループ)

平成 13 年度トーキン科学技術振興財団研究奨励賞

3. 笠井 均(東北大中西グループ)

平成 13 年度日本化学会進歩賞

4. 中西八郎(東北大中西グループ)

平成 16 年度高分子科学功績賞

5. 及川英俊、小野寺恒信、笠井均、中西八郎、関口隆史

MRS 論文賞(Ribbon Award Winner)(平成 17 年 3 月)

6. 石坂孝之

International Conference on Organic Photonics and Electronics 2005 & 8th International Conference on Organic Nonlinear Optics ベストポスター賞

新聞報道

1. 日本工業新聞、平成 13 年 10 月 16 日

ナノレベルの接触で新たな物質系が誕生

2. 日刊工業新聞、平成 13 年 10 月 16 日
新物質・材料系を発見

3. 日経産業新聞、平成 13 年 10 月 25 日
金属と有機のナノ粒子 複合化で新たな性質

4. 科学新聞、平成 13 年 10 月 26 日
有機化合物と金属ナノサイズで接合

5. 化学工業日報、平成 13 年 10 月 22 日
有機化合物-金属ナノレベルで接触 特異の電子状態発現

6. 日刊工業新聞、平成 15 年 2 月 28 日
有機ナノ粒子の形状と光学特性 阪大、東北大が同時測定法

7. 日刊工業新聞、平成 16 年 4 月 5 日
UV 照射量と温度 ナノ材料で感知

その他

(5)その他特記事項

6 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2000.11.7	第 1 回チームミーティング	東北大学反応化学研究所会議室	18	1.各機関40分程度の発表(主に今までの研究に関して) 2.本プロジェクトにおける今後の研究に関する議論 3.予算・人事等に関する事務的打ち合わせ
2001.4.27	第 2 回チームミーティング	東北大学多元物質科学研究所会議室	21	1.現状結果報告(各機関ごと 30 分程度の発表) 2.新年度の計画書に関する打ち合わせ
2002.3.6	第 3 回チームミーティング	東北大学多元物質科学研究所会議室	25	1. 現状結果報告(各機関ごと30分程度の発表) 2. 千葉大・中村雅一先生による特別講演 3. 新年度の計画書に関する打ち合わせ
2003.3.13	第 4 回チームミーティング	東北大学多元物質科学研究所会議室	30	1. 現状結果報告(各機関ごと30分程度の発表) 2. 山形大学・長井勝利先生、産総研・増田光俊先生による特別講演

				3. 新年度の計画書に関する打ち合わせ
2003.12.1	中西グループ内研究会	東北大学多元物質科学研究所会議室	17	農工大・古川英光先生による特別講演
2004.3.17	第5回チームミーティング	東北大学多元物質科学研究所会議室	30	1. 現状結果報告(各機関ごと30分程度の発表) 2. 慶応大学・藤本啓二先生による特別講演 3. 新年度の計画書に関する打ち合わせ
2004.12.22	中西グループ内研究会	東北大学多元物質科学研究所会議室	15	1. 現状結果報告 2. 研究討論、打ち合わせ
2005.10.2-5	International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials	東北大学多元物質科学研究所会議室	70	1.内外 8 名の著名な研究者(次項(2)参照)による招待講演 2.チームの総括的研究成果の報告 3.研究討論会 他

(2)招聘した研究者等

氏名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Andre Persoons(ベルギー・ルーバン大学化学科、教授)	講演及び研究討論のため	仙台・東北大学多元研	平成13年3月8日～13日
中村雅一(千葉大学工学部電子機械工学科、助教授)	第3回チームミーティングにおける特別講演のため	仙台・東北大学多元研	平成14年3月6日～7日
長井勝利(山形大学工学部機能高分子工学科、教授)	第4回チームミーティングにおける特別講演のため	仙台・東北大学多元研	平成15年3月13日～14日
増田光俊(産総研・界面ナノアーキテクニクス研究センター、主任研究員)	第4回チームミーティングにおける特別講演のため	仙台・東北大学多元研	平成15年3月13日～14日
古川英光(東京農工大学・工学部、助手)	グループ内研究会における特別講演のため	仙台・東北大学多元研	平成15年12月1日～平成15年12月2日
藤本啓二(慶応義塾大学・理工学部、助教授)	第5回チームミーティングにおける特別講演のため	仙台・東北大学多元研	平成16年3月17日～平成16年3月18日
Gerhard Wegner (Max Planck Institute for Polymer Research at Mainz, Director and Professor)	International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials における招待講演のため	仙台・東北大学多元研	平成17年10月1日～平成17年10月7日
Marie-Paule Pileni (Univ. P & M Curie, Professor)	International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials における招待講演のため	仙台・東北大学多元研	平成17年10月1日～平成17年10月5日

Alain Ibanez (CNRS, Lab., Director of Research)	International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials における招待講演のため	仙台・東北大学多元研	平成 17 年 10 月 1 日 ～平成 17 年 10 月 6 日
Chieu Dinh Tran (Department of Chemistry, Marquette University, Professor of Chemistry)	International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials における招待講演のため	仙台・東北大学多元研	平成 17 年 9 月 30 日 ～平成 17 年 10 月 7 日
Soo Young Park (School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Professor)	International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials における招待講演のため	仙台・東北大学多元研	平成 17 年 10 月 1 日 ～平成 17 年 10 月 7 日
下村政嗣(北海道大学 電子科学研究所、教授)	International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials における招待講演のため	仙台・東北大学多元研	平成 17 年 10 月 2 日
君塚信夫(九州大学大学院工学研究院、教授)	International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials における招待講演のため	仙台・東北大学多元研	平成 17 年 10 月 1 日 ～平成 17 年 10 月 2 日
田中正夫(大日本インキ化学工業(株)、顔料技術本部長)	International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials における講演のため	仙台・東北大学多元研	平成 17 年 10 月 1 日 ～平成 17 年 10 月 2 日

7 結び

本研究課題（平成 12 年度～平成 17 年度）は、ほぼ未踏であった有機・高分子化合物のナノ結晶を研究対象として、1) その作製法を探究・確立し、2) 孤立分子とバルク結晶との間でのナノ結晶の個性を、多元ナノ構造を含めて、解明し、3) 新たな応用の例証を行うことにより、ナノ科学技術分野の進展に先導的貢献をすることを目的として開始された。その結果、1) 有機ナノ結晶の作製では、本課題の開始以前に見出していた「再沈法」を、発展・拡充させ、広汎な有機・高分子化合物のナノ結晶化に有用な、汎用的手法として確立できた。2) 個性の解明では、サイズ、形状に依存したナノ結晶に特有の光学特性および化学特性の存在とそれらの原因を明らかにした。加えて、多元ナノ構造化では、異種材料である金属とのナノ複合化により、加成性を越えた電子状態が発現することを見出した。3) 応用展開では、対象化合物の機能に応じた種々の材料化が可能なることを示せた。特に、従来技術とは全く異なる再沈法で、難溶性色素・顔料の高品質化に道筋を開いたことは、関連工業分野への波及効果が大きいものとして、特筆される。

実際、有機顔料ナノ結晶の新規製造プロセスの研究開発は、NEDO の「ナノテク・先端部材実用化研究開発」（平成 17 年度開始）事業に採択され、早期実用化に向けた研究開発が既に開始されている。

このように、真に、先導的な基礎研究から始めたテーマを社会還元につなげる所まで進めることが出来たのは、CREST「分子複合系の構築と機能」領域の研究総括をされている櫻井英樹先生をはじめ、領域アドバイザーの今木直、岩村秀、木村茂行、国武豊喜、長谷川正木、村井真二の各先生方による本課題の採択と、ご支援、ご示唆のお陰であります。ここに、心から厚く御礼申し上げます。

また、円滑な事務運営を行って頂きました科学技術振興機構の各位に対し、厚く御礼申し上げます。最後に、ここにすべてのお名前を記せない多くの共同研究者の皆様方に感謝申し上げます。

*“International Symposium on Organic, Inorganic, and Hybridized Nanomaterials”
Supported by JST/CREST*

October 2nd, 2005, IMRAM, Tohoku University

