

称号及び氏名 博士（工学） 安藝 翔馬

学位授与の日付 2018年3月31日

論文名 「ナノインプリント二次元フォトニック結晶を用いた
高感度化学センサーの開発」

論文審査委員 主査 久本 秀明

副査 長岡 勉

副査 林 晃敏

論文要旨

近年、二次元フォトニック結晶 (2-dimensional photonic crystal: 2D-PhC) を用いた化学/バイオセンサーが注目されている。PhC は、光の波長スケールの周期構造を持つ誘電体であり、ブラッグ反射と干渉の原理に基づいて、周期構造内部に存在する光の進行方向や群速度制御が可能である。PhC は、周期構造の広がり方向によって一、二、三次元に分類可能であり、中でも二次元周期構造とスラブ型導波路の原理の組み合わせにより、高い光制御能を有し、半導体微細加工技術で自由に設計・作製可能な 2D-PhC を用いた高感度センサーが開発・報告されている。その中でも、ポリマー材料製 2D-PhC はナノインプリントリソグラフィ (Nanoimprint lithography: NIL) で安価・簡便に作製でき、可視光源が利用できることから簡易光学系でのセンサーに応用できる特徴がある。2D-PhC を用いたセンサーは、表面に測定対象が吸着した際に生じる界面近傍の屈折率変化に起因する光学特性変化を検出する。屈折率変化は測定対象の吸着量・サイズに依存するため、従来ではウイルス・DNA といったサイズの大きな分子を高感度に検出可能な反面、金属イオン・酵素反応生成物といったサイズの小さな分子の検出は困難であった。

そこで本研究では、2D-PhC のナノ周期構造に「物質を選択的に取り込む機構」を付与して 2D-PhC の周期構造内部を反応場とし、測定対象の取込時に生じる材料自体の光学特性変化から 2D-PhC の光制御能を変化させ、センサーへ応用することを着想した。本論文の 2~6 章では、物質の選択的抽出能を有する材料を用いた 2D-PhC 作製方法の開発、光制御能を有する構造の検討、モデル系としてのイオンセンサー応用、7 章では小分子の選択的取り込みに応用できる構造として 2D-PhC のナノ周期構造間隙を脂質二重膜で封止した脂質二重膜チャンバーを有する 2D-PhC 作製方法の開発および光学特性の評価を目的とした。

第 1 章は緒言であり、本論文の主軸である「物質を選択的に取り込む機構」を有する 2D-PhC

に関連付けながら、本研究の背景、目的および概要について述べた。

第2章では、選択的抽出能を有する材料としてイオン認識素子・脂溶性 pH 色素含有可塑性ポリ塩化ビニル (Poly(vinyl chloride): PVC) を用いた薄膜状 2D-PhC の作製方法およびカリウムイオンセンサー応用について述べた。可塑性 PVC を用いた薄膜状 2D-PhC 作製に向けて、水溶性ポリマーである PVA (Poly(vinyl alcohol): PVA) 製犠牲鋳型を用いた NIL の開発を行った。本手法の開発により、離型時に変形することなく薄膜状可塑性 PVC 製 2D-PhC を作製することに成功した。作製した可塑性 PVC 製 2D-PhC は 580 nm を極大とする回折ピーク波長を有していたため 580 nm 近傍に吸収ピーク波長変化を示す脂溶性 pH 色素およびカリウムイオン認識素子を含む可塑性 PVC を用いて 2D-PhC を作製したところ、カリウムイオンを 10^{-6} ~ 10^{-1} M の範囲で選択的に定量可能であることが明らかとなった。また、応答時間は 10s 以内であり、平面フィルム状センサーと比較して 12 倍高感度であった。以上から、薄膜状の可塑性 PVC へナノ周期構造を作製する手法を開発することによって高速・高感度な可塑性 PVC 製 2D-PhC イオンセンサーを作製できることを明らかにした。

第3章では、第2章で検討した可塑性 PVC 製 2D-PhC の応答原理の検討について述べた。脂溶性 pH 色素およびイオン認識素子含有可塑性 PVC 製 2D-PhC イオンセンサーは、脂溶性 pH 色素の色変化を主たる検出原理としている。しかし、回折スペクトルの変化から、イオンのバルク抽出時に生じる色変化以外に可塑性 PVC 自身の屈折率変化・透明度変化等の影響があると予想された。そこで、可塑性 PVC 製 2D-PhC の回折ピーク波長である 580nm 近傍に吸収を示さない脂溶性 pH 色素としてニトロカテコールのアルキル化誘導体 (NCODE) を合成し、色変化以外の回折スペクトル変化要因を調査した。その結果、NCODE・カリウムイオン認識素子含有可塑性 PVC 製 2D-PhC の応答では、カリウムイオンのバルク抽出時に可塑性 PVC 中への水浸透および、材料の透明度変化に伴う光散乱が起こり、回折光強度変化に寄与していることが示唆された。

第4章では、ポリマー材料と高屈折率材料である TiO_2 を積層したハイブリッド型 2D-PhC を用いた蛍光増強とセンサー応用について述べた。発光材料を用いて作製した 2D-PhC は、発光の進行方向制御で面発光デバイス応用が可能と報告されている。この発光材料に蛍光色素含有ポリマーを用いれば高感度なセンサーが作製可能と着想した。しかしポリマー材料は水に対する相対屈折率が小さく、2D-PhC の光制御能はナノ周期構造を形成する材料と周囲の媒質の相対屈折率に依存するために、試料溶液中では光制御が不十分となることが課題であった。そこで本研究では、可視領域に高い屈折率を有する TiO_2 と脂溶性蛍光色素含有ポリマー材料を積層させたハイブリッド型 2D-PhC の作製に基づく、相対屈折率の向上を着想した。まず、シクロオレフィンポリマー (Cycloolefin polymer: COP) 製 2D-PhC を鋳型とし、液相析出法を用いて TiO_2 を充填後、機械的に離型して TiO_2 製 2D-PhC を作製した。その後、 TiO_2 製 2D-PhC の周期構造間の間隙へポリマーを充填してハイブリッド型 2D-PhC を作製した。ポリマー内へ脂溶性赤色蛍光色素を含有させ評価を行った結果、格子定数 460 nm、ホール直径 230 nm の三角配置型 COP 製ホールアレイを鋳型として作製したハイブリッド型 2D-PhC は 640nm にて約 25 倍の蛍光強度増強が観察された。また、ポリマーとして、カリウムイオン含有溶液接触時に橙色蛍光を発する色素を含有する可塑性 PVC を用いてイオンセンサー応用を行った結果、平面フィルム状センサーよりもカリウムイオンを約 3 倍高感度に検出可能であった。以上より、本章で作製したポリマー/ TiO_2 ハイブリッド型 2D-PhC は 640 nm にて内部での発光を増強可能であり、カリウムイオンセンサー応用でも高感度測定可能であることが明らかとなった。

第5章では、ガラス基板上への TiO_2 ドットアレイ作製方法の検討について述べた。第4章で作製したポリマー/ TiO_2 ハイブリッド型 2D-PhC は周期構造層に隣接して TiO_2 バルク層が存在し、バルク層への光導波で周期構造への光導入効率が低下し、光制御効率が低下するという課題があった。これを解決すべく、隣接するバルク層を持たない TiO_2 製ナノ周期構造の作製プロセス開発を行った。隣接するバルク層は鋳型に充填後離型を行う過程で生成される。

これを解決するため、UV-NIL で作製したポリマー製レジストパターンを用い、リフトオフプロセスで作製することを着想した。この場合、従来の UV-NIL では、レジストパターンの作製にあたってナノ周期構造と基板の間に存在する残膜の除去が課題となる。本研究では新たに PVA 製の柔軟性を持つ犠牲鋳型に UV 硬化ポリマーを充填後、基板に圧着することで残膜となる余剰ポリマーを除去する方法を開発し、残膜を除去したポリマー製レジストパターンが作製可能であることを明らかにした。その後、作製したポリマー製レジストパターンにゾルゲル法で TiO_2 を充填し、バルク層を持たない TiO_2 製ナノ周期構造の作製に成功した。以上より、PVA 犠牲鋳型を用いた UV-NIL・ゾルゲル法を応用した手法により、ガラス基板上にバルク層を持たない TiO_2 ナノ周期構造が作製できることを明らかにした。

第 6 章では、バルク層を持たないポリマー/ TiO_2 ハイブリッド型 PhC (以下、ハイブリッド型 PhC スラブと呼ぶ) を用いた蛍光増強とイオンセンサー応用について述べた。第 5 章で作製したバルク層を持たない TiO_2 製ナノ周期構造へ蛍光色素含有ポリマーを充填し、ハイブリッド型 PhC スラブ作製を行った。ハイブリッド型 PhC スラブは、格子定数 460 nm、ホール直径 230 nm の三角配置型 COP 製ホールアレイを初期鋳型として作製した場合、430 nm に極大蛍光波長を有する青色蛍光色素の発蛍光を約 7 倍、格子定数 400 nm、ホール直径 200 nm の正方配置型 Si 製ホールアレイを初期鋳型とした場合、580nm に極大蛍光波長を有する赤色蛍光色素の発蛍光を約 12.5 倍に増強できることが明らかとなった。理論的には数千倍の高感度化が期待できるにもかかわらず、それぞれ 7 倍、12.5 倍にとどまった理由は、厚さ方向に関するスラブ型導波路としての光制御能の検討が不十分であることが予想された。以上より、バルク層を持たない TiO_2 ナノ周期構造に蛍光色素含有ポリマーを充填して作製したハイブリッド型 PhC スラブは、平面方向のナノ周期構造の設計により、波長選択的な蛍光強度増強が可能であり、より高効率な蛍光増強のためには厚さの最適化・均一性等、スラブ型導波路としての光制御能の検討が必要であることが明らかとなった。

第 7 章では、PhC 内にチャンバー状の欠陥を導入し、脂質二重膜で封止した脂質二重膜チャンバーを有する 2D-PhC について述べた。ここでは「物質を選択的に取り込む機構」にナノ周期構造間隙を脂質二重層で封止した水相を用いることを着想した。これにより、2~6 章で検討したポリマー材料では困難であった膜タンパク等を利用した小分子の化学センシングが期待される。しかし、直径数百 nm の 2D-PhC のホールを直接チャンバーとして用いることは、光の回折限界から可視光観察が困難となる。そこで、 TiO_2 製 2D-PhC 内に直径 2 μm の六角形型チャンバー構造を作製し、蛍光観察の予備検討を試みた。作製した TiO_2 製 2D-PhC では、チャンバー構造が双極子モードを持つ光共振器として機能することが判明した。接触法により緑色蛍光色素含有水溶液をチャンバー内に封止し、蛍光観察を行ったところ、チャンバー壁面で散乱された蛍光が観察可能であることが判明した。

第 8 章では、本研究で得られた結果や知見について総括した。ナノ周期構造内部を反応場とするポリマー材料製 PhC は、ナノ周期構造を用いたシグナル光制御により、高感度測定に応用できることが明らかになった。また、ナノ周期構造間隙を脂質二重膜で封止した脂質二重膜チャンバーを有する 2D-PhC が作製可能であることを明らかにした。今後、作製した 2D-PhC の応用や実用化によって、生命科学的研究や医療診断へ大きく寄与することが期待される。

審査結果の要旨

本論文では、二次元フォトニック結晶 (2D-PhC) のナノ周期構造に「物質を選択的に取り込む機構」を付与して 2D-PhC の周期構造内部を反応場とする、というまったく新しい化学センシング機構の提案と実証、および、その実現に不可欠な新規ナノファブリケーション技術の創出に取り組み、下記の研究成果を得た。

- 1) 選択的抽出能を有する材料としてイオン認識分子・脂溶性 pH 色素含有可塑化ポリ塩化ビニル (Poly(vinyl chloride): PVC) を用いた薄膜状 2D-PhC を提案した。その作製方法として、水溶性ポリマーである PVA (Poly(vinyl alcohol): PVA) 製犠牲鋳型を用いたナノインプリントリソグラフィ (NIL) の技術開発を行い、離型時に変形することなく作製できることを初めて明らかにした。また、それを用いたイオンセンサーは、従来型センサーと比較して高感度であることを明らかにした。
- 2) 可塑化 PVC 製 2D-PhC の応答原理について、その回折ピーク波長近傍に吸収を示さない色素を新規合成し、色変化以外の要因を検討した結果、イオンのバルク抽出時に可塑化 PVC 中への水浸透および、材料の透明度変化に伴う光散乱が起こり、回折光強度変化に寄与していることを示唆する成果を得た。
- 3) ポリマー材料と高屈折率材料である TiO_2 を積層したハイブリッド型 2D-PhC を用いたセンサー開発では、液相析出法を組み合わせた NIL 法を新規創製し、低屈折率なポリマー材料を用いても高感度な化学センシングができることを明らかにした。
- 4) TiO_2 のバルク層が光制御効率の低下につながる問題を解決するために、 TiO_2 ドットアレイを着想し、紫外線 NIL、リフトオフ、および PVA 犠牲鋳型とゾルゲル法を組み合わせた作製手法を開発した。これはさらなる高感度化につながる手法と評価できる。
- 5) PhC 内にチャンバー状の欠陥を導入し、脂質二重膜で封止した脂質二重膜チャンバーの作製方法を開発し、実際に蛍光検出に利用できることを明らかにした。これは光共振器としての高感度化につながる重要な成果と評価できる。

以上の研究成果は今後の 2D-PhC を用いた超高感度化学センサー開発に大きな一歩を踏み出したものであり、生命科学研究や医療診断への寄与が期待される。また、申請者が自立して研究活動を行うのに十分な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。