

## 研究課題別評価:

### 1. 研究課題名: 光技術・ナノ構造・認識分子の融合による環境診断素子の開発

### 2. 研究者氏名: 周豪慎

研究員: 祁志美(平成15年12月1日～平成19年3月31日)

研究員: 細野英司(平成16年10月1日～平成17年3月31日)

研究員: 魏明灯(平成17年4月1日～平成19年3月31日)

### 3. 研究のねらい:

現在環境汚染物質の検出には、質量分析等の機器分析法が用いられている。しかしながら、機器分析法は高価である上に、大掛かりな装置と大きな設置スペースが必要である。また、測定プロセスも煩雑であり、特定の施設しか使用できず、データ取得に手間や時間がかかる等問題点がある。ところが、環境汚染の実体である多岐にわたる化学物質は、空間的に分布し、時間的にも変動しているため、広領域で手軽に実時間にモニタリングする技術が求められている。そこで、我々は光通信技術などに使われる光導波路とナノポーラス構造材料と分子認識技術に注目し、それぞれの特徴を生かして極低濃度の有害化学物質を、選択的かつ高感度に検出できるコンパクト環境診断素子を作り出すことを目指した。

### 4. 研究成果:

#### 4-1. 三次元的に規則正しく配列したナノポーラス薄膜の合成:

本研究ではまず界面活性剤やブロックコポリマーなどの分子の自己組織的な集合体ミセルを鋳型(テンプレート)として用いて、スピンキャスト法或いはディップコーティング法により光導波路基板上に無機・有機ナノ複合薄膜を作製し、熱処理などの方法で鋳型の分子テンプレートを除去し、細孔(サイズ=約10ナノ)が三次元的に規則正しく配列しているナノポーラス $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 薄膜(膜厚=約数10から数100ナノ)を作成した(図1)。その特徴は高い比表面積(=約数 $100\text{m}^2/\text{g}$ )を持つことである。

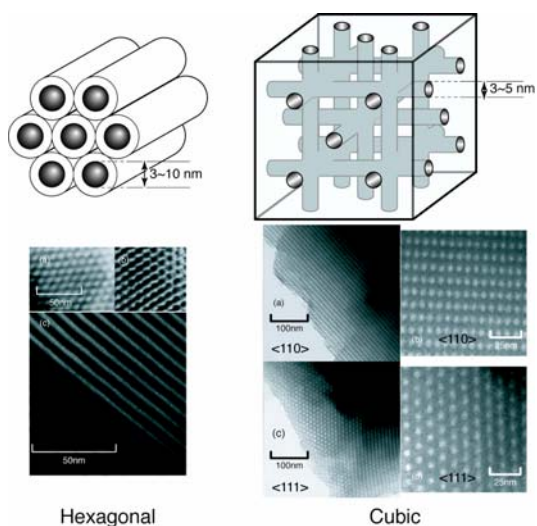


図1: ナノポーラス材料の構造とイメージ TEM 像

#### 4-2. 光技術とナノポーラス構造の融合により屈折率型ガスセンサーの開発:

光導波路は、基板となるガラスよりも屈折率を多少高くした導波層に、光を進行定在波として閉じ込め伝播させることができる光通信デバイスである。光導波路表面構造にナノレベルのテップを

加えると電波(TE)と磁波(TM)が空間的に分離することにより、TE波とTM波の間に干渉が生じる。我々はこの干渉現象を利用した位相差観測に基づく光導波路ガスセンサーを開発している(図2)。しかし、表面に吸着されている分子が単分子層であり、センシングの感度が低い。そこで、ナノポーラス材料の比表面積が非常に高いため(約  $200\text{m}^2/\text{g}$  から  $1000\text{m}^2/\text{g}$  まで)、僅かなコーティングによる感度のアップを期待した。コーティングしたナノポーラス二酸化チタンの表面には、約  $10\text{nm}$  程度のポアが均一的に並んでいることがAFMにより確認された(図3)。対象ガスがそれらのポアに入り、表面に吸着され、平衡になるまでの過程はナノポーラス光導波路センサーで屈折率の変化によりリアルタイムでモニタリングされる。

これら屈折率の変化に基づいて光導波路ガスセンサーを作った、屈折率の変化により、世界で初めて  $90\text{ppb}$  のアンモニアを検出可能な光導波路ガスセンサーを構築した(図4)。

#### 4-3. 光技術、ナノポーラス構造と認識分子の融合より光強度型ガスセンサーの開発:

光導波層に、閉じ込め伝播されている光は、導波層表面には、数百ナノメー

ルの領域にしみ出すエバネッセント波が存在する。そのエバネッセント波が、表面にコーティングしたナノポーラスに吸着した認識分子と相互作用すると、導波層の伝播光の強度が変わる、特定の対象化学物質に対して特異的な認識能を示す認識分子をナノ細孔に導入し、対象化学物質と反応し、特徴な吸収により、ある波長に対して伝播光の強度が大きく変わる。我々はこの光強度の変化を利用した光導波路ガスセンサーを開発している。また光強度の変化により、特定の対象分子に対して特異的な認識能を示す認識分子を導入し、世界で初めて  $100\text{ppb}$  ホルムアルデヒドを検出可能なコンパクト且つ高感度・高選択性光導波路ガスセンサーの開発に成功した。

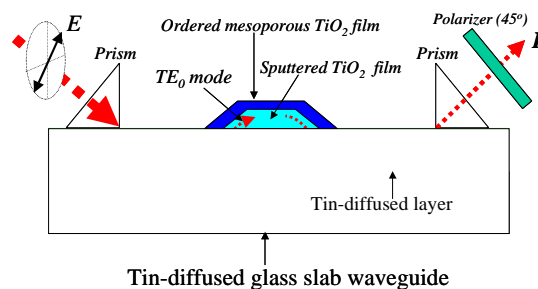


図2: 屈折率型光導波路ガスセンサー

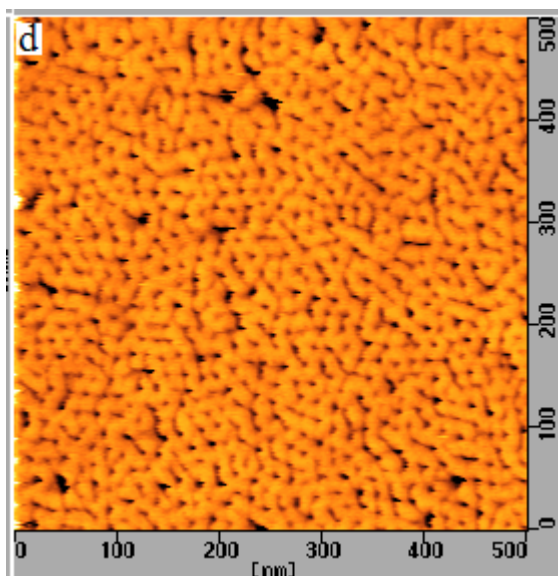


図3: 光導波路表面の Nanoporous TiO2 の AFM 像

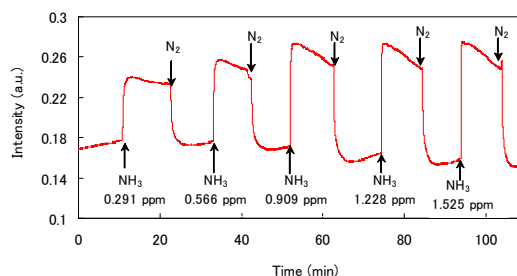


図4: アンモニアガスに対するセンシング応答

4-4. 光技術とナノポーラス構造の融合  
による光リーク型光導波路化学センサー或  
いはバイオセンサーの開発:

図5のように、プリズムの表面にバッファ  
ー層と光導波層の厚み、屈折率の組み合  
わせによる光リーク型光導波路センサーを  
考案した。具体的にバッファー層に超薄い  
金の蒸着膜、光導波層にナノポーラス膜を  
用いて、図6のようにナノポーラス構造との  
融合により光リーク型光導波路化学セン  
サーを構築した。ナノポーラス膜の厚みにより、  
表面プラズモン共鳴(SPR)と光リークスペ  
クトルを両方測定することも可能である。水に  
僅かの砂糖を入れて、水の屈折率の微小  
な変化(約  $10^{-4}$ )を観察した光リークスペ  
クトルを図7に示している。また、ナノポー  
ラス層に蛋白質や酵素などが吸着されると、  
光リークスペクトルのシフトを利用し、リー  
ク型光導波路バイオセンサーを構築してナ  
ノポーラス膜に吸着されている蛋白質など  
を調べた。同条件でリーク型光導波路バイ  
オセンサーはSPR型バイオセンサーより高  
い感度を有することが確認された。

4-5. 光技術とナノポーラス構造の融合  
によるSPR湿度センサーの開発:

基板の表面に、数十ナノ金微粒子層と蛋  
白質分子層を一層ずつ、金微粒子-蛋白  
質の累積膜を作った。累積層の数に比例  
して、金微粒子の表面プラズモンの光吸収  
ピークがリニアに増加することを観察した(図  
8)。更に、湿度に応じて蛋白質分子の伸び  
縮みによる隣同士の金微粒子の表面プラ  
ズモンの相互作用によりプラズモンの光吸  
収ピークが変わる(図9)、それを利用したSPR湿度センサーを開発した。

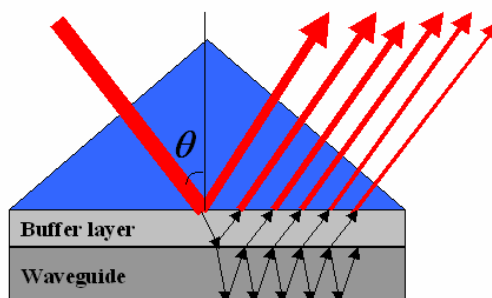


図5: リーク型光導波路センサーのイメージ像

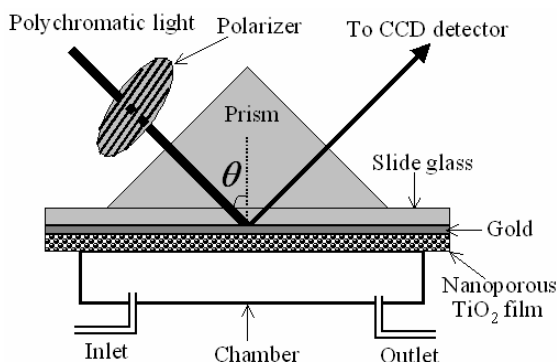


図6: ナノポーラスリーク型光導波路  
化学センサー(バイオセンサー)の構造

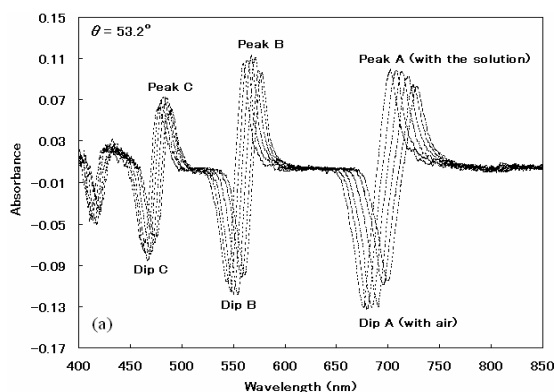


図7: 水に僅かの砂糖を入れて、屈折率の微小  
な変化を観察した光リークスペクトル(空気のリー  
クスペクトルを参照として)

## 5. 自己評価

本研究の当初の目標は3つがあり、1)光導波路技術とナノポーラス構造の融合による高感度なガスセンサーを作ること、2)認識分子をナノ細孔(ナノチャンネル)へ導入することにより高選択性のガスセンサーを作ること、3)1と2の技術を確立した上で、製品化可能な有害ガス(有機揮発性物質 VOC 等)の検出センサーを開発と実証することであった。

その目標の1と2は、既に、達成した。我々は世界で初めて3次元的に規則正しく配列したナノ細孔を利用して高感度と高選択性を有する光導波路ガスセンサーの構築を成功した。3について、現在に製品化に向けて企業と共同開発し、実証しているところである。

一部当初企画していた毒性の強いガス(例えば、ダイオキシンなど)を測定する光導波路センサーの開発については、規定により、我々の研究室で、取り扱いが不可能により断念した。その代わりに、光技術とナノポーラス構造材料の融合を利用して、光リーク型光導波路バイオセンサー、SPR湿度センサー、色素増感型太陽電池などの開発も試みてきた。

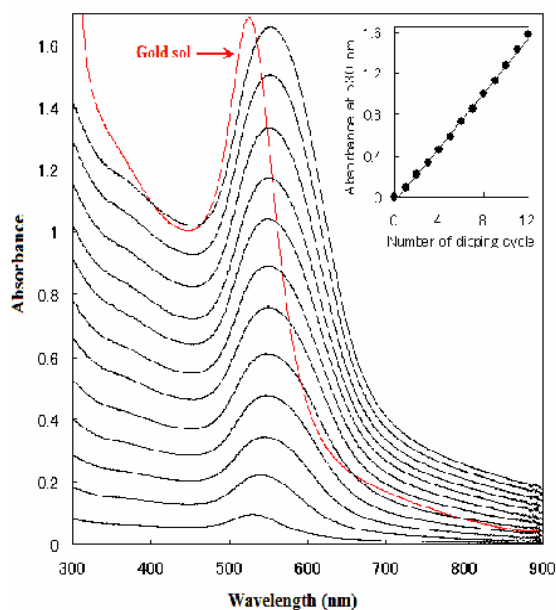


図8: 金微粒子-蛋白質の累積膜の表面プラズマ光吸収スペクトル



図9: 金微粒子-蛋白質累積膜が湿度に応じて色が変わる

## 6. 研究総括の見解

環境汚染物質を感知する光導波路に接してナノ構造の細孔が三次元的に規則正しく配列しているナノポーラス $\text{SiO}_2$ や $\text{TiO}_2$ 膜上に認識分子を塗布させる。この系に微小濃度の有害化学物質が流入すると、反応して導波路を伝播する光強度が大きく変わる。これによって環境汚染物質を測定でき、広い空間に分布し、時間的にも変動する様子を捕える“コンパクト環境診断素子”の作製を試みた。

認識分子の屈折率変化により、100ppbのアンモニアとホルムアルデヒドを検出可能な光導波路ガスセンサーの開発に成功した。更なる感度の向上と他の有害化学物質のセンサーの開発も期待される。

## 7. 主な論文など:

原著論文:(18件)

- (1) Zhi-mei Qi, Itaro Honma, Haoshen Zhou, “Chemical Gas Sensor Application of open pore Mesoporous Thin Films Based on Integrated Optical Polarimetric Interferometry” **Analytical Chemistry**, 78, (2006), 1034
- (2) Zhi-mei Qi, Itaro Honma, Haoshen Zhou, “Layer-by-layer Fabrication and Characterization of Gold Nanoparticle/myoglobin Nanocomposite Film” **Advanced Functional Materials**, 16, (2006), 377.
- (3) Zhi-mei Qi, Itaro Honma, Haoshen Zhou, “Order Mesoporous Silica Thin Films Based Chemical Gas Sensor with Integrated Optical Polarimetric Interferometry” **Applied Physics Letters**, 88, (2006), 053503
- (4) Zhi-mei Qi, Itaro Honma, Haoshen Zhou, “Humidity sensor based on localized surface plasmon resonance of multilayer thin films of gold nanoparticles linked with myoglobin” **Optics Letters**, 31, (2006), 1854.
- (5) Zhi-mei Qi, Itaro Honma, Haoshen Zhou, “Nanoporous leaky waveguide based chemical and biological sensors with broadband spectroscopy”, **Applied Physics Letters**, 90, (2007), 011102

他13件

特許(2件)

- 1) 周豪慎、祁志美、本間格“メソポーラス金属酸化物複合光導波路センサー、その製造方法及びそれを用いたガスセンサー” 特願2004-286306
- 2) 周豪慎、渡辺崇、祁志美、本間格“ホルムアルデヒド検出方法及び検出装置” 特願2005-096388

国際学会発表8件