

鑄型汚染の少ない金属ナノ構造の転写技術の構築と光学センサ応用

大阪府立大学 大学院工学研究科 遠藤 達郎

1. はじめに

金や銀等貴金属が、ナノメートルサイズにまで微細化すると、バルク状態で観察される金属光沢とは異なった光学特性(特定波長光反射・吸収)、すなわち色彩を目視で観察することができる。これは、局在表面プラズモン共鳴(Localized surface plasmon resonance: LSPR)に起因する特定波長光の吸収によるものであり、金の場合赤紫色、銀の場合黄色の色彩を観察することができる。

近年、この LSPR に起因する光学特性を用いて、疾病の診断や薬剤効果判定への応用を指向した光学センサ開発が期待されている²⁾。光学センサの疾病診断や薬剤効果判定への応用は市場規模の拡大が期待され、今後我が国の産業発展に大きく寄与できるものと期待できる。しかし、金属を基材として用いたナノ光デバイス作製は、以下の点で課題があった。

- ① 金属ナノ構造作製には、電子線描画装置(Electron beam lithography: EBL)や反応性イオンエッチング装置(Reactive ion etching: RIE)、集束イオンビーム装置(Focused ion beam: FIB)など高額かつ大型の装置を必要とする点
- ② ナノ光デバイスを大面積作製するには長い時間を要する点

これら課題を解決するため申請者は、金属ナノ構造を量産可能な技術として、ナノメートルサイズの構造を有する鑄型を用いて形状転写を行う技術であるナノインプリントリソグラフィ(Nanoimprint lithography: NIL)に着目した。NIL は、鑄型の汚染・汚損がない限り、複数回形状転写が可能であり、金属ナノ構造あるいはナノ光デバイスの量産が可能となることが期待できる³⁾。しかし、鑄型に使用する材料を金属とした場合、汚染・汚損を防ぐことが困難という課題があった。

2. 目的

前述した鑄型の汚染・汚損を軽減し、金属ナノ構造あるいはナノ光デバイスを量産可能にするために本研究では、①プラスチック(ポリマー)製の鑄型を用い、②鑄型汚染が少なく、③大面積量産が可能、な技術を構築し、ナノ光デバイス作製と疾病診断を指向したセンサ応用を行うことを着想した。

本研究の目的は、以下のとおりである。

- ① ポリマーを基材とした鑄型を用い、金属ナノ構造を転写・量産する技術を構築する。
- ② 構築した技術を用いて作製した金属ナノ構造から観察される LSPR 光学特性を利用し、光学センサとしての有用性を明らかにする。

3. 実用的な価値、実用化の見込など

本研究で構築する金属ナノ構造転写技術は、従来の金型を利用した転写技術と比べ、金型の汚染・汚損が少ない点で実用的な価値がある。金型を元にポリマー鑄型を作製することで、金型は何度でも利用可能であり、金型内に残存したポリマーは有機溶媒や水で容易に溶解・洗浄することが可能である。

また、本研究で開発した金属ナノ構造転写技術を用いて作製したナノ光デバイスを用いたセンサは、少子高齢化社会が進行している我が国において、高齢者の健康状態管理・疾病発症・重篤化予防へ活用することが可能となり、高齢者の社会参加促進が期待できる。

4. 研究内容の詳細

4.1 ポリマー製鑄型の作製

本研究で開発する金属ナノ構造転写技術において重要となるのは、ポリマー製鑄型に使用する材料の選定である。

本研究では、鑄型に使用する材料として、①水に可溶であること、②安価であること、③精度よく金型から形状転写が可能であること、から poly vinyl alcohol (PVA)を使用することとした。PVA は、洗濯糊の主成分として用いられている材料であり、安価である。加えて PVA は水溶性に優れる一方で耐熱性に優れる材料である。

PVA を基材として用いたポリマー製鑄型の作製手順概略図を図 1 に示す。作製は以下の手順で行った。

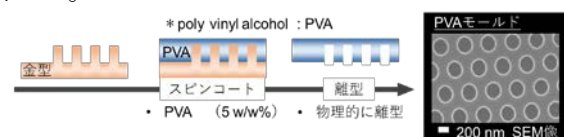


図 1 ポリマー製鑄型作製手順概略図

- 1)金型上へ 5%(w/v)の PVA 水溶液を滴下・スピン

コート製膜した後、乾燥させた。

2) 乾燥後は、製膜した PVA を金型から機械的に離型することでポリマー製鋳型を得た。

図 1 にポリマー製鋳型の走査型電子顕微鏡像を示す。本研究では、金型に直径・間隔 230 nm、高さ 200 nm のピラーアレイ形状を有する金型を使用することとし、走査型電子顕微鏡観察から作製したポリマー製鋳型は、金型の形状を反映した鋳型を作製することに成功した。なお、金型内への PVA の残存や機械的離型による汚損を確認することはできなかったことから、本研究で開発した転写技術は、金型の汚染・汚損の少ない技術であることが明らかとなった。

4.2 ポリマー製鋳型を用いたナノ光デバイス作製と特性評価

作製したポリマー製鋳型を用いたナノ光デバイス作製手順概略図を図 2 に示す。

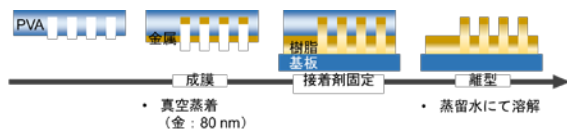


図 2 ポリマー製鋳型を用いたナノ光デバイス作製手順概略図

作製は以下の手順で行った。

- 1) ポリマー製鋳型上へ真空蒸着装置を用いて金属を 80 nm 堆積させた。
- 2) ポリマー製鋳型上へ堆積させた金属を紫外線硬化性樹脂を介してガラス基板の上に接着させた。
- 3) 紫外線硬化性樹脂を UV ランプを用いて硬化させた。
- 4) 蒸留水中へ基板を浸漬させ、ポリマー製鋳型を溶解させることでナノ光デバイスを得た。

作製したナノ光デバイスの外観写真および走査型電子顕微鏡像を図 3 に示す。

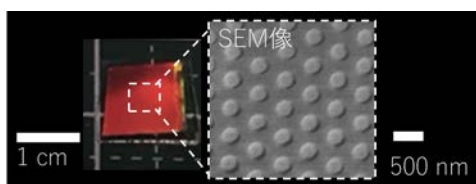


図 3 作製したナノ光デバイスの外観写真および走査型電子顕微鏡像

作製したナノ光デバイスは、LSPR に起因する色

彩を呈し、目視で観察可能である。併せて走査型電子顕微鏡観察の結果から、目的とする形状を有するナノ光デバイスを作製することに成功した。

4.3 ナノ光デバイスの光学特性評価

作製したナノ光デバイスより観察される色彩が LSPR に起因するものであることを確認するため本研究では、時間領域差分 (Finite-difference time-domain: FDTD) 法を用いたシミュレーション解析を行った。本研究では比較を行うために、金・銀をそれぞれ 80 nm 堆積させたナノ光デバイスを想定し、シミュレーション解析を行った。シミュレーション解析より得られた光学特性を図 4 に示す。なおシミュレーション解析には、ナノ光デバイスへ波長 400~900 nm の平面波を照射した際に得られる反射スペクトルをシミュレーション解析から得ることとした。シミュレーション解析より得られた反射スペクトル中で、反射強度が減少しているピーク、すなわち吸収ピークが LSPR に起因する吸収であると考えられる。

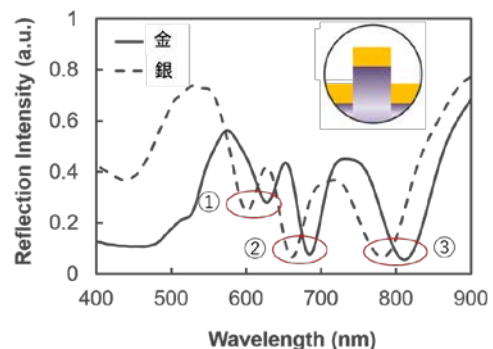


図 4 シミュレーション解析より得られたナノ光デバイスの光学特性

シミュレーション解析の結果、金を 80 nm 堆積させたナノ光デバイスは、波長 628 (図中①), 684 (図中②), 811 (図中③) nm に LSPR に起因する吸収ピーク波長が観察されることが明らかとなった。一方で比較として銀を堆積させたナノ光デバイスの場合、観察される吸収ピーク波長はブルーシフトし、ナノ光デバイス作製に使用する金属種を変更することによって、異なる波長に LSPR を励起可能であることが明らかとなった。

また、作製した金属ナノ構造が LSPR 励起へ寄与する部位を明らかにするため、単一金属ナノ構造の電界分布についてもシミュレーション解析を行った。各波長における LSPR 電界分布を図 5 に示す。

作製したナノ光デバイスは、それぞれ堆積させた金属の異なる部位に電界が形成されていることが明らかとなった。これは、異なる波長によって LSPR 励起される部位が異なることを示している。

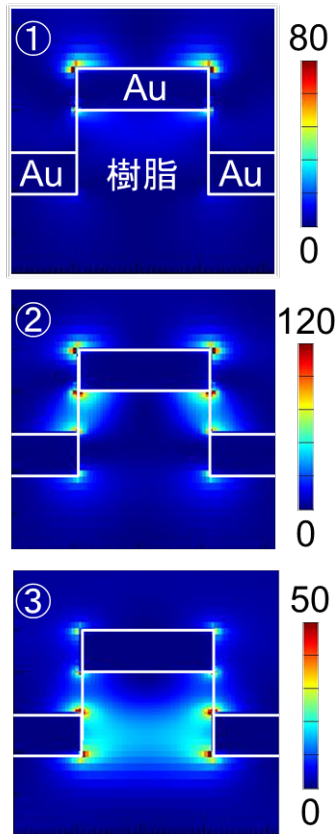


図5 異なる波長におけるLSPR電界分布

以上の結果をもとに、作製したナノ光デバイスの光学特性評価を行った。光学特性は、作製したデバイスに対してタンゲンステン・ハロゲン光源を用いて白色光を照射し、その反射光をファイバー型分光光度計を用いて評価を行った。作製したナノ光デバイス上へ異なる濃度に調製したスクロース溶液(0~20%(w/v)、屈折率: 1.3320~1.3614)を滴下した際のスペクトル変化および波長 600~700 nm におけるスペクトル変化を図6に示す。

作製したナノ光デバイスは、波長 543, 620 nm に吸収ピークを観察することができた。シミュレーション解析によって得られた吸収ピーク波長が異なる理由は、シミュレーション解析時に作製した構造とは異なるためと考えられる。今後は断面形状の観察を行うことでより詳細な検討が必要である。

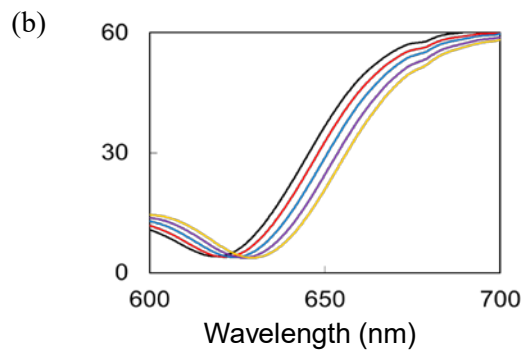
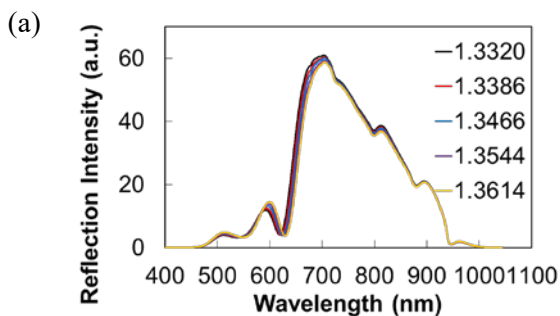


図6 異なる屈折率に対する反射スペクトル変化
(a) 波長 400~1100 nm、(b)波長 600~700 nm

加えて、作製したナノ光デバイスのセンサ性能、すなわち単位屈折率当たりの光学特性変化量 (Refractive index unit: RIU) の評価を行った結果、本ナノ光デバイスは、波長 620 nm の吸収ピークのシフト量から 359 nm/RIU という結果が得られた。本センサの性能は、先行技術と比べ 1.5 倍以上センサ性能に優れ⁴⁾、本研究で開発した金属ナノ構造転写技術を用いて作製したナノ光デバイスが良好なセンサ性能を有することが明らかとなった。

4. 4 ナノ光デバイスのセンサ応用

これまでに得られたナノ光デバイスのセンサ性能から、本研究ではタンパク質吸着検出への応用を試みた。

本研究ではモデルタンパク質としてウシ血清アルブミン (Bovine serum albumin: BSA) を用いることとした。タンパク質吸着検出には、作製したナノ光デバイス上へ異なる濃度 (1 pg/ml~ 1 μg/ml) に調製した BSA 溶液を滴下・静置することで BSA を吸着させ、吸着前後の吸収ピーク波長シフト量からセンサ性能評価を行った。

BSA を吸着させる前後の作製したナノ光デバイス表面の走査型電子顕微鏡像を図7に示す。BSA を吸着させることにより、ナノ光デバイス表面の粗さが大きくなっていることが観察され、ナノ光デバイス表面へ BSA が吸着していることが確認できた。

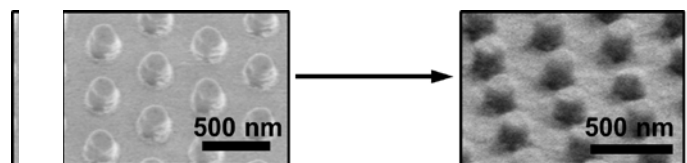


図7 BSA 吸着前後のナノ光デバイス表面走査型電子顕微鏡像

また、ナノ光デバイスの光学特性に対する BSA 濃度依存性を図 8 に示す。BSA 濃度が増加することで、吸収ピーク波長シフトを観察することができた。加えて、波長シフトは BSA 濃度 1 pg/ml においても観察可能であったことから、本研究で作製したナノ光デバイスは、疾病マーカー分子を低濃度でも検出可能であることが明らかとなった。

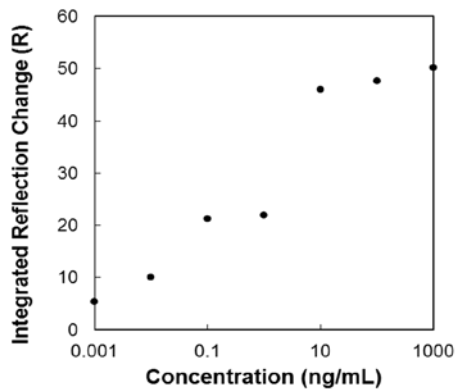


図 8 ナノ光デバイスの検量特性

タンパク質濃度 pg/ml の濃度域は、疾病診断や生化学分析で広く用いられている酵素免疫測定法 (Enzyme-linked immunosorbent assay: ELISA) と同等の検出可能濃度域であることから、作製したナノ光デバイスは、安価・簡便に作成可能であることに加え、センサとしても良好な性能を有することが明らかとなった。

5. まとめ(結言)

本研究では、NIL を応用した金型の汚染が少ない金属ナノ構造転写技術を開発し、作製したナノ光デバイスを用いてセンサ応用に成功した。

本研究で開発した転写技術は、転写に高い技術が必要とせず、ナノ光デバイスの量産が可能である。加えて作製したナノ光デバイスは、簡便に作製が可能であるが優れたセンサ性能を有し、実用化に容易である。

今後は開発した技術とナノ光デバイスを用いて、より高度のセンサ応用へと展開していくことを計画している。

6. 参考文献等

- 1) E. Hutter, J. H. Fendler, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1685.
- 2) E. Petryayeva, U. J. Krull, *Anal. Chim. Acta* **2011**, 706, 8.
- 3) H. Schiff, *J. Vac. Sci. Technol. B.* **2009**, 26, 458.
- 4) T. Endo, S. Yamamura, N. Nagatani, Y. Morita, Y. Takamura, E. Tamiya, *Sci Technol. Adv. Mater.* **2005**, 6, 491.