

エバネッセント領域を利用するナノ構造化法の創製

Fabrication of nano-structure using evanescent field

研究代表者 芝浦工業大学 六車仁志

Shibaura Institute of Technology Hitoshi Muguruma

英文サマリー

The goal of this research is development of fabrication technique for nano-structure using an “evanescent field”. The light, going from dielectric field to vacuum one, is all reflected when the incident angle is larger than critical angle determined by refractive index of dielectric mediums. In this situation, electromagnetic field oozes out of dielectric resin to vacuum media. This “evanescent field” decays exponentially as a function of distance which is several hundred nano-meter from the surface of dielectric field. In this research, I fabricated nano-scale thin film, as a clad of optical fiber, of biomimetic material using the evanescent field polymerization. The biomimetic material is carried out by molecular imprinting technique, which is a process where functional and cross-linking monomers are co-polymerized in the presence of the target analyte (the imprint molecule). The system can be used for chemical sensor of environmental monitoring.

## 研究目的

有機導電性材料の発明により、有機材料はエレクトロニクスなどの分野では主役になりつつある。例えば、薄膜ディスプレイ、燃料電池、モバイル通信機器などに利用されている。もし、有機材料においてシリコン半導体微細加工技術があったならばさらに有用性は増すと考えられる。

報告者は、有機材料のナノ構造化技術創製のためにエバネッセント光に注目した。光が誘電体から真空へと進むときに、入射角が臨界角を越えると全反射する。このとき光の電場は真空側にわずかにしみ出しており、これを「エバネッセント領域」と呼ぶ。この光が存在するエバネッセント領域は、光の波長程度（100nm）とごくわずかなため、これを利用することにより、ナノ構造ができると考えている。すなわち、ラジカル重合反応を光増感重合開始剤を用いてエバネッセント領域で行うとナノ薄膜ができる。重合反応時の光強度、照射時間、溶液組成などがパラメータになる。本研究では、エバネッセント領域を利用した有機材料のナノ構造化手法の創製を目的とした。モデルケースとして、生体模倣材料を光ファイバーのクラッド層形成を行い、それを利用した化学センシングシステムを作製した。

## 研究経過

本研究で用いた生体模倣材料は、アトラジンの分子インプリントポリマーである。アトラジンは、ホルモン系の除草剤であり、ゴルフ場でのコース管理に利用されているが、土壌や飲料水に残留し環境汚染が問題となっている。分子インプリント法は、鋳型重合法とも呼ばれる。図1に示すように、アトラジンと相互作用するモノマーであるメタクリル酸と共存させる。さらに、2価の架橋試薬であるエチレングリコールジメタクリレートと重合開始剤と共に重合反応を行わせたのち、重合体を洗浄してアトラジンを取り除く。得られた重合体は、アトラジンのサイズや形状に合ったキャビティが存在するために、アトラジンと選択的に結合することが知られている。

本研究では、この生体模倣材料をエバネッセント領域を用いてナノ加工し、センシングシステムの構築を試みた。図2にエバネッセント領域加工法を示す。これは、光ファイバーを利用する。多モードのシリカ光ファイバーのクラッド層を薬品処理によって取り除く。次に、光ファイバーを約20 cmに切断し、反応溶液に浸す。このとき、光ファイバーのコアは、反応溶液と直接に接している。反応溶液の成分は、アトラジン 1 mM、メタクリル酸 2 mM、エチレングリコールジメタクリレート 40 mM、2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone 0.5 mM、溶媒はクロロホルムである。光ファイバーに360 nmのアルゴンイオンレーザー光を光ファイバーの中を通す。光は、ファイバー中のコアと反応溶液の境界を全反射しながら進むが、全反射の際にレーザー光は溶液の部分にも漏れ出ており、これがエバネッセント光である。この領域の大きさは、コアや溶媒の屈折率や光波長に依存するが、境界から数百 nmの大きさである。この部分に重合反応が起こり、生体模倣材料がクラッド層として形成される。光化学反応の時間は、8時間である。その後、酢酸/メタノールの混合溶液で光ファイバーを洗浄

した。

測定は、図2に示したクラッド層形成のシステムをそのまま利用した。レーザー光は、633 nmのHe-Neレーザーを用いた。光ファイバの反対側に検出器を設置し、ファイバを伝わってくる光の強度を計測した。結果を図3に示す。アトラジン1 mMのクロロホルム液を流したところ、光強度が減少した。これは、アトラジンがクラッド層に結合し、クラッド部分の屈折率が変化し、ファイバ中を伝わる光の伝搬モードが変化し、結果として光強度が減少したと考えられる。アトラジンと類似の化合物であるトリアジン化合物を流したところ、光強度の変化はアトラジンを通したときよりもはるかに少なかった。したがって、作製したクラッド層はアトラジンに選択的に反応しており、その機能を示すことが確認できた。

## 考察

生体模倣材料の研究は、これまではバルク状態での報告が多かった。結果は、プレリミナーリーではあるが、生体模倣材料をナノ構造化し、応用（センサー）したのは本研究が初めてである。生体模倣材料は、生物素子の不安定さを克服し、安価で信頼性の高いシステムを提供できる可能性がある。また、本研究のように有機溶媒で動作するという点にも大きな意義がある。なぜなら、生物素子は水溶液中でしか動作しないからである。農薬のような環境負荷物質は、有機溶媒によく溶解するので従来の機器分析は有機溶媒中で行っている。本研究のように生体の優れた選択性を有機溶媒中で実現しており、今後の幅広い発展性が期待できる。

今後は、様々な種類の生体模倣材料についても取り組み、ナノ構造化の次元をより高め、マルチセンシングシステムの構築などに取り組むたいと考えている。また、エバネッセント領域を利用したセンシングシステムに表面プラズモン共鳴センサーがあり、このシステムへの適用も検討している。

## 研究発表

### 誌上発表

1. 斎藤行正、秋元卓央、六車仁志、表面プラズモン共鳴センサーの理論解析：金属上コーティング層の屈折率と層厚のセンサー感度への影響、電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、信学技報、2003年8月
2. 六車仁志、表面プラズモン共鳴バイオセンサー、ケミカルエンジニアリング、**2003**, 48, 737-743.
3. A. Hiratsuka, H. Muguruma, K.-H. Lee, I. Karube, "Organic plasma process for simple and substrate-independent surface modification of polymeric BioMEMS devices," *Biosens. Bioelectron.*, **2004**, in press.
- Y. Kase, H. Muguruma, A. Hiratsuka, I. Karube, "A thin-film glucose biosensor based on hexamethyldisiloxane plasma-polymerized film: influence of its film thickness on the platinum electrode," *IEICE Trans. Electron.*, **2004**, in press.

4. H. Muguruma, T. K. Saito, S. Hotta, "Conformational polymorphs in vacuum evaporated thin film of 5,5''-bis[(2,2,5,5-tetramethyl-1-aza-2,5-disila-1-cyclopentyl)ethyl]-2,2':5',2'':5'',2'''-quaterthiophene," *Thin Solid Films*, **2003**, 445, 26-31.
5. H. Muguruma, K. Matsumura, S. Hotta, "Vapor polymerization deposition of polyimide thin films having oligothiophene segments in the main chain," *Mater. Lett.*, **2003**, 57, 2688-2692.

横幅 6.5cm

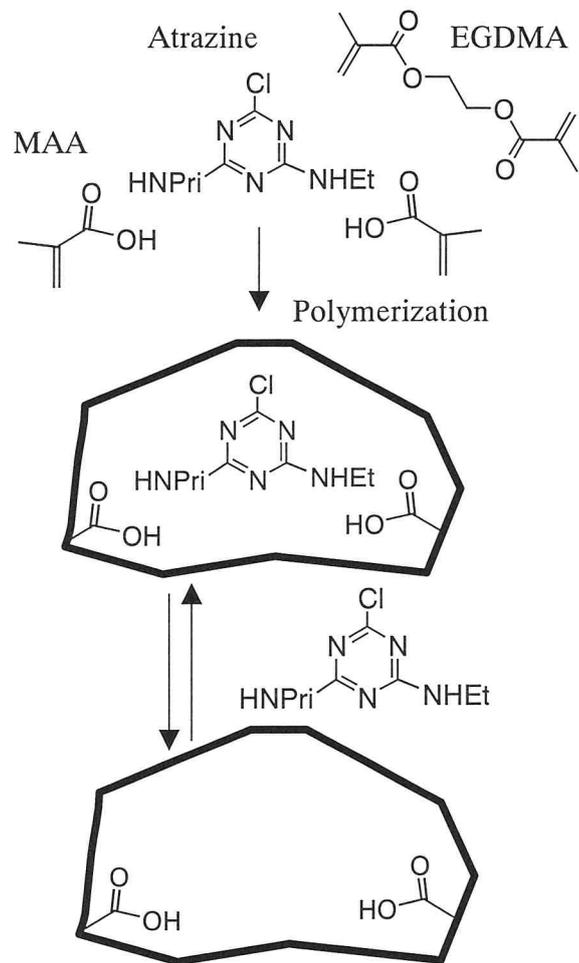


Figure 1. Schematic representation of biomimetic material (molecular imprinting technique).

横幅 6.5cm

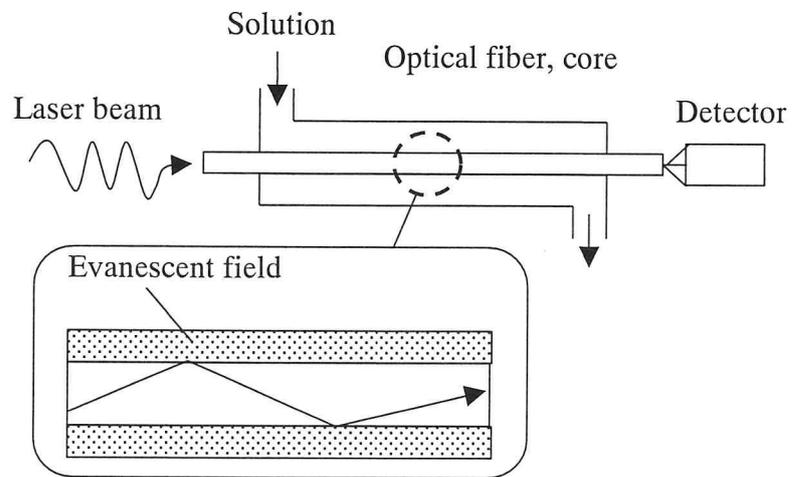


Figure 2. Schematic representation of fabrication of nano-structure by evanescent field. The biomimetic materials was polymerized at evanescent field initiated by photoreaction.

横幅 6.5cm

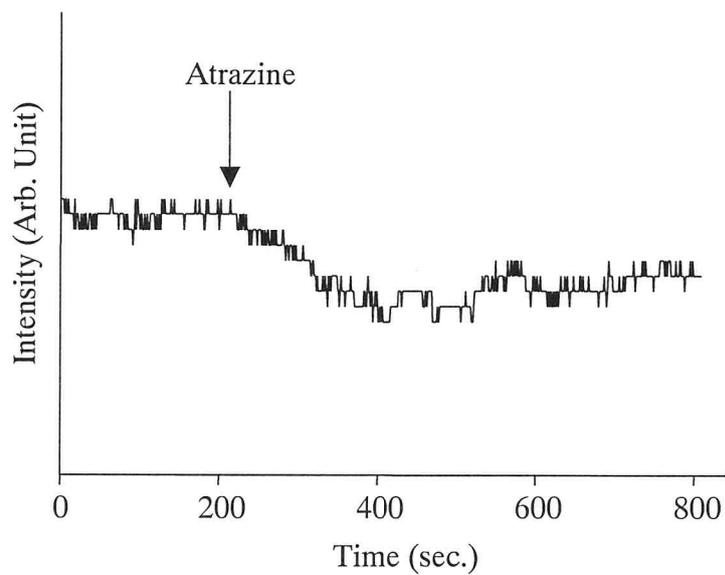


Figure 3. Response by 1 mM atrazine addition of optical fiber sensor using a clad of biomimetic material.