

令和元年6月10日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04980

研究課題名(和文)トリリオン・センサーを指向したプリンタブルマイクロディスク共振器の研究

研究課題名(英文)Printable Microdisk Fabrication for Trillion Sensing Network

研究代表者

興 雄司 (Oki, Yuji)

九州大学・システム情報科学研究所・教授

研究者番号：10243908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：髪の毛と直径が同程度の超小型のマイクロディスク共振器は、その縁の内側を光が周って共振する状態が変わることによって化学物質/バイオセンサーとして応用が可能である。従来は半導体プロセスが必要であったが、本研究では先だって世界で始めて実現したインクジェットと表面張力を利用した。自己形成的に一つからでも作製できる手法を出発点に、利用する特殊材料を見直し、実際にセンサーを実現する上で解決すべき、水中動作や蛋白吸着を可能にするための研究を行った。具体的には、本技術に必要な超低粘度材料の材料探索と、特定の蛋白を効率良くディスク表面に付ける技術を確立させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガラスやプラスチック表面のみならず、人体や生物の表面であっても印刷可能なマイクロディスクは、微量センサーを例えば人体の指に印刷して環境計測を行ったり、昆虫などに搭載してセンサロボットとしたりする上で、重要な基盤技術となる。学術的には、従来の設計図から微細加工し、大量生産するという技術の方向性だけではなく、自然形成的に必要なに応じて短時間で作製することも可能にしたことで、マイクロディスクを利用できる対象や領域を大きく拡張した。特にバイオセンシングでよく利用されるタンパク質吸着が本手法でも利用可能になった点は、今後、いろいろな対象を検出する融合研究に発展していく上で重要な進歩である。

研究成果の概要(英文)：Microdisk optical resonators that have same order diameter with hair, are able to detect chemical or biological target materials by monitoring resonance wavelength of light propagation inside of the edge. Semiconductor fabrication process had been used traditionally, but this research started from a novel printable fabrication technology that we firstly demonstrated. This inkjet-fabrication process has advantages such as self forming microdisk structure and on-demand fabrication from single disk. This technology has been modified and improved on the material screening and surface modification, for in-water lasing and protein adsorption efficiency. In this project, screening of new nano-polymers with ultra-low viscosity and surface modification for selective adsorption of BSA / biotin have been studied.

研究分野：レーザー工学

キーワード：微小光共振器 マイクロディスク ウィスパークャラリモード レーザー バイオセンサー

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 微小光共振器である光マイクロディスクは、その円周を光が共振するウィスパーギャラリモード(WGM)を利用して、光コム・光センシングなどの応用が提案されている。従来の研究ではこの構造を作製するために半導体技術であるリソグラフィとドライエッチングが使われている。

(2) 本研究の提案をした研究者グループはインクジェット技術を利用した有機材料を利用した光半導体の積層膜の研究を行っていたが、超低粘度を示すハイパーランチポリマーに着目し厚膜を生成することでマイクロディスクを自己形成的に作製できることを世界で初めて示していた。

### 2. 研究の目的

(1) バイオセンシングなどで必要となる水中でのマイクロディスクの動作を調査する。具体的にはレーザー色素をドーピングした WGM の動作をモニターし、その動作特性を解析することでセンサーとして利用するために必要な知見を明らかにする。特に色素レーザーとしての劣化特性と直径の作製制御性についても調査を行う。

(2) この目的を達成するため、これまで利用してきたハイパーランチポリマーの品種を初めとして、他の品種についても研究対象を広げ、それぞれで異なるマイクロディスク作製条件を明らかにすると共に、化学的な吸着が期待できるハイパーランチポリマーでのマイクロディスク作製条件も明らかにする。

### 3. 研究の方法

(1) マイクロディスク作製実績のある TZ-001、および低屈折率の FZ-001 や化学修飾が期待できる FC-V ハイパーランチポリマーについて、順にマイクロディスクの溶媒・濃度・射出条件を明らかにし、同時にこらが水中動作が可能であるか、その劣化特性とともに確認して特性を明らかにする。

(2) 溶液の高濃度化や液滴飛翔距離の長距離化などによるディスク直径の縮小を試みる。また、マイクロディスク作製に成功したハイパーランチポリマーについて蛋白(BSA=牛アルブミンやビオチンなど)の吸着特性についてはまったく明らかになっておらず、これらを明らかにすることでディスクのバイオセンシングに必要な基礎的な知見を明らかにする。

### 4. 研究成果

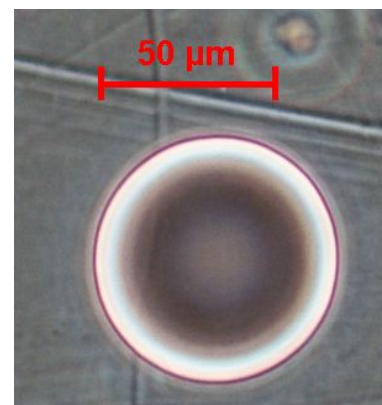
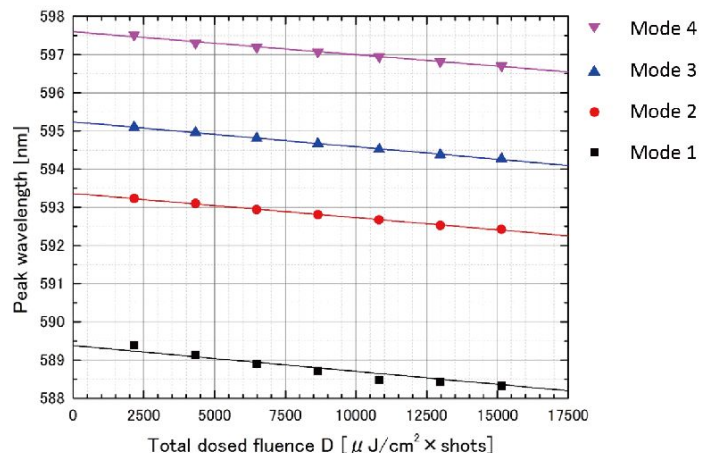
(1) 高屈折率ハイパーランチポリマー TZ-001 ( $n=1.78$ ) で作製した色素ドーピングマイクロディスク(直径  $75\mu\text{m}$ , 光学直径  $134\mu\text{m}$ ) をモデルとして水中動作とレーザー発振特性観察を行ない、水中暴露の影響を確認した。水中暴露した状態での WGM レーザー動作は色素溶出及び劣化によりわずかずつ、線形的に波長が低波長にシフトする特性が見られた。(右図)

また、センサーディスク表面への BSA 溶液・ビオチン分散溶液を利用した非特異吸着を試すことで  $10\text{min} \times 10\text{ppm}$  の暴露により、蛋白層が与えるスペクトルシフトが  $0.2\text{nm}$  程度となることも確認された。ビオチン、アビジンについても非特異吸着が見られ、蛍光修飾アルブミンによると、TZ-001 上には均等な非特異吸着が見られた。

(2) 0xborrow モデルによるシミュレーションを適用した。こうしたスペクトルシフトに相当するエバネッセント光の張りだしは  $12\text{-}20\text{nm}$  程度に過ぎず、単分子層ではないものの、薄く全域を覆うことができていると推測された。作成されたディスクの特徴としては WGM モードの共振光はナイフエッジ上のマイクロディスクの縁からやや内側に入り込んでいると考えられ、こうした特殊な形状においての WGM モードの動向が明らかになったことで、センサー応用のために必要なディスクのダイナミクスを明らかにした。

(3) ディスク直径を小さくする為、高濃度化及び液滴飛行距離の長距離化を試みた。材料としては  $\text{ZnO}$  ドープの 2-propanol 溶液で直径の低下が見られたが、長距離化は着弾の安定度が上がらず、またディスクの濡れの方が支配的で、ディスク直径はこの方法では効果的に変わらなかった。この手法を活かすには電場印加など液滴を制御する機構を加える必要がある。

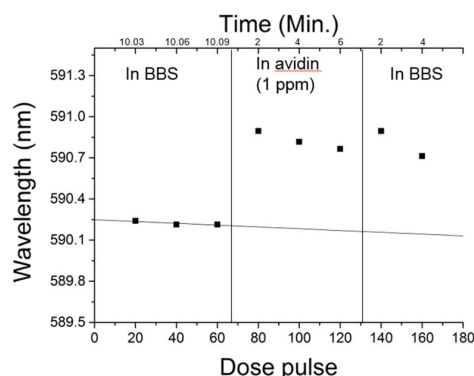
(4) 低屈折率 ( $n=1.45$ ) のハイパーランチポリマー FZ-001 に材料を変更してマイクロディスク作製条件の調査と、蛋白吸着の実験を行った。溶媒には 1,4-Dioxane、濃度は  $20\text{wt}\%$



でも射出が可能であり、基板には疎性の大きな四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体(FEP)を用いる事により、直径0.075mmにおいて、厚さ2.26 $\mu$ mのディスクを形成することができた。エッジのテーパ角は19度と大きくディスクセンサーとして良好な品質である。屈折率の低下で光学直径は109 $\mu$ mと20%を削減できた。レーザー発振によるしかしながら、WGMモードも確認できたが、FZ-001は非特異吸着においてはアルブミン吸着率などが低く、水中の吸着利用については特性が劣ることも明らかになった。表面改質も試みたが、大きな改善は得られなかった。

(5) (4)の結果を受けビオチン化修飾を行うため、カルボキシル基を有するFC-Vハイパーブランチポリマーを採用し、マイクロディスク作製条件を研究した。その結果、溶媒エタノールとFEP基板が有用であることを見だし、光学ディスクの印刷に成功した。屈折率は波長633nmで1.49で得られた直径は97 $\mu$ mである。

(6) FC-VのPBS溶液中での連続動作を確認し、程同様な劣化特性を確認した。蛋白吸着ではアルブミン(BSA)の1000ppm30分の暴露で波長は0.3nm程長波長にシフトし、さらにアビジン・ビオチン修飾を行った結果、ビオチンでは0.67~0.78nm程長波長にシフトした。アビジンについては短波長にシフトする現象が見られた。このFC-Vポリマーについてはカルボキシル基にカルボジイミド架橋剤及びN-Hydroxysuccinimideを順に反応させ、活性化後にビオチン化する事が確認された。ビオチン化した後のアビジンの選択吸着は非常に高速で、二分ほどでスペクトルシフト0.7nmを確認した。(右図)しかしながら、FC-Vのスペクトルシフトは安定性に問題があることも明らかになったため、今後安定化条件を明らかにしていく。



## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3件)

Chen C, Wan L, Chandrahali H, Zhou J, Zhang H, Cho S, Mei T, Yoshioka H, Tian H, Nishimura N, Fan X, Guo LJ, Oki Y. Effects of edge inclination angles on whispering-gallery modes in printable wedge microdisk lasers *Optics Express* 査読有り 28 巻, 2018 233-244  
DOI:10.1364/OE.26.000233

吉岡宏晃, 高岸拓, 三井辰太郎, 三上裕也, 陳 聡, 西村直也, 興雄司 インクジェット印刷法によるフッ素系球状ポリマーのマイクロディスク共振器の作製とレーザー発振評価 *レーザー研究* 査読有り 46 巻 2018 41-44

K. T. Abdul Nasir, Cong Chen, Yuya Mikami, Taku Takagishi, Hiroaki Yoshioka, Naoya Nishimura, Nilesh J. Vasa, and Yuji Oki Lasing characteristics of pyrromethene597 doped microdisk laser fabricated by ink-jet printing method, *Japanese Journal of Applied Physics* 査読有り MOC2018 特別号 2019 (掲載予定)

[学会発表](計 7件)

Jifeng Li, Shintaro Mitsui, Cong Chen, Soichiro Ryu, Yuya Mikami, Hiroaki Yoshioka, Naoya Nishimura, Yuji Oki: "Investigation on compatibility between ink-jet printed microdisk and protein analyte. JCEEE Kyushu international session 2016

三井 辰太郎, 吉岡 宏晃, 三上 裕也, 興 雄司、インクジェット印刷法による酸化亜鉛マイクロディスク共振器の作製 応用物理学会秋季学術講演会 2017

高岸 拓, 三井辰太郎, 三上裕也, 吉岡宏晃, 西村直也興 雄司、印刷技法によるフッ素系球状ポリマーのマイクロディスク共振器の作製とその評価 電気関係学会九州支部連合講演会 2017

Hiroaki Yoshioka and Yuji Oki Optically pumped organic microdisk laser fabricated by ink-jet printing method 2018 Joint workshop btw SKKU and Kyushu University Emerging materials and devices 2018

興雄司 アディティブマニュファクチャリングによる自己組織型レーザー共振器の作製 *レーザー学会* 2018

Taku Takagishi, Hiroaki Yoshioka, Yuya Mikami, Naoya Nishimura, and Yuji Oki Improvement of lasing threshold of ink-jet printed polymeric microdisk cavity by precise controlled wet etching

K. T. Abdul Nasir, Cong Chen, Yuya Mikami, Hiroaki Yoshioka, Naoya Nishimura, Nilesh J. Vasa, Yuji Oki Lasing characteristics of pyrromethene597 doped fluorinated hyper branched polymer based microdisk laser fabricated by inkjet printing method 23rd microoptics conference (MOC2018) 2018

K. T Abdul Nasir, Cong Chen, Yuya Mikami, Taku Takagishi, Hiroaki Yoshioka, Naoya Nishimura, Yuji Oki Lasing characteristics of fluorinated hyper branched polymer based micro disk laser fabricated by ink-jet printing method. JCEEE Kyushu international session 2018

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称：バイオセンサー  
発明者：興雄司, 吉岡宏晃  
権利者：日産化学工業・九州大学  
種類：特許  
番号：特願 2017-036773  
出願年：2017  
国内外の別：国内

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：吉岡宏晃  
ローマ字氏名：Yoshioka Hiroaki  
所属研究機関名：九州大学  
部局名：大学院システム情報科学研究院  
職名：助教  
研究者番号(8桁)：20706882

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：  
ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。