

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2011

課題番号：23651147

研究課題名（和文）光ゲーティングナノポアの開発

研究課題名（英文） Development of Light-Gating Nanopore

研究代表者

谷口 正輝（TANIGUCHI MASATERU）

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：40362628

研究成果の概要（和文）：酸化チタンの光導波路は、高い屈折率と可視光に対する高い透明性を有するため、微細化光導波路の候補の1つと期待される。しかし、酸化チタン光導波路の微細加工プロセスが開発されていないため、微細な酸化チタン光導波路の光学特性は評価されていない。本研究では、微細な酸化チタン光導波路の作製プロセスを開発し、光導波路の光学特性を評価した。作製した微細な酸化チタン光導波路は、直線形とY字分岐形の導波路に沿って赤色レーザー光(632nm)を伝搬した。直線形光導波路の伝搬損失は、9.7 dB/cmであった。

研究成果の概要（英文）：A TiO<sub>2</sub> optical waveguide is one of the most suitable candidates for the microfabrication because of the high refractive index and the transparency from infrared to visible region. However the microfabrication scheme has not been developed and the optical properties of the microfabricated waveguide have been never evaluated. We demonstrate the fabrication of micrometer-scale TiO<sub>2</sub> waveguides and report the optical properties. We observed that the microfabricated TiO<sub>2</sub> channels successfully guided red light (632 nm) along linear and Y-branched patterns. The propagation loss of the linear waveguide was 9.7 dB/cm.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究代表者の専門分野：1 分子科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ゲーティングナノポア、光導波路、1粒子検出、ナノギャップ、量子ドット

## 1. 研究開始当初の背景

(1) ゲノム研究が進むにつれて、ゲノム情報に基づく個別化医療・創薬への期待が高まっている。しかし、現在のDNAシーケンサーを用いる場合、ヒトゲノムの解読に要する時間とコストが、個別化医療・創薬を実現する大きなハードルとなっている。この状況を突破するため、ヒトゲノム計画を先導した米国国立衛生研究所は、1日と1000ドルで、ヒトゲノム解読を実現する国家プロジェクトを開始した。そのターゲットデバイスと期待されているのが、ゲーティングナノポアである。

(2) ゲーティングナノポアは、直径数十 nm 以下のナノポアと、直径と同じギャップを持つナノ電極から構成される。このナノデバイスは、ナノポア内を1本のDNAが流れるとき、ナノ電極間を流れるトンネル電流により、1塩基分子を識別する動作原理を持つ。我々は、世界に先駆け、この動作原理を実証し、微細加工技術を駆使することで、ゲーティングナノポアを初めて開発した。

(3) ゲーティングナノポアは、数 nm 程度の大きさの1分子識別には優れた能力を発揮するが、数 nm 以上では、1分子識別に十分な電流が得られない。従って、ゲーティングナ

ノポアを用いて、数 nm 以上の 1 分子・1 粒子を検出・識別するためには、トンネル電流ではない検出プローブの開発が強く望まれていた。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では、ゲーティングナノポアのナノ電極を光導波路に置換した光ゲーティングナノポアの基盤技術を開発することを目的としている。光ゲーティングナノポアは、ナノポア内を流れる 1 分子・1 粒子を、光導波路を伝搬する光の変化で検出する原理を持つ (図 1)。

(2) 特に、光ゲーティングナノポアの基本特性となるマイクロ・ナノ光導波路における光の伝搬損失の見積もりと、ギャップ光導波路を用いた 1 粒子検出の実証を目的とした。

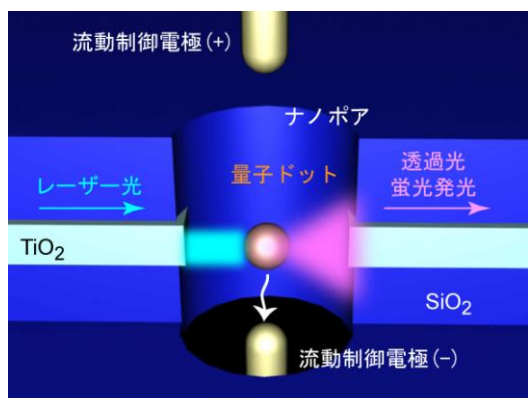


図1.光ゲーティングナノポア概念図.

## 3. 研究の方法

(1) 光導波路とギャップ光導波路には、高い屈折率を持ち、可視光領域で透明な酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を用いた。 $\text{TiO}_2$  導波路は微細加工技術を用いて作製した。まず、Si(100)ウエハ基板上に、酸化シリコン膜( $\text{SiO}_2$ ; 300 nm)を作製し、次に $\text{TiO}_2$  膜(600 nm)をRFスパッタ法により成膜した。RFスパッタ法を用いてCr膜を成膜した後、フォトリソグラフィにより描画した。現像後、N,N-ジメチルホルムアミドでリフトオフした。Crパターンをマスクとして、 $\text{CF}_4$ を反応ガスに用いて $\text{TiO}_2$  膜の反応性イオンエッチングを行い、最後にCrマスクをウェットエッチングにより除去することで光導波路を作製した。ギャップ光導波路は、この後、CVD法により $\text{SiO}_2$ 膜(2  $\mu\text{m}$ )を成膜し、再度、RFスパッタ法によりCr膜を作製した。Cr膜上に電子線レジストをスピコートした後、電子線リソグラフィでギャップパターンを描画した。Cr膜をウェットエッチングしてCrマスクを作製し、 $\text{CF}_4$ を反応ガスに用いた反応性イオンエッチングにより、 $\text{SiO}_2$ と $\text{TiO}_2$ をエッチングした。最後にCr膜をウェットエ

ッチングすることで、ギャップ光導波路を作製した。作製した $\text{TiO}_2$ 薄膜の膜厚を、エリブソメータで測定した。

(2) シングルモード光ファイバーから出射した赤色レーザー(633 nm)をレンズで集光し、劈開した光導波路端面に照射することで、 $\text{TiO}_2$  導波路へ光を入射した。ギャップ光導波路には、赤色レーザーと緑色レーザー(532 nm)を用いた。また、 $\text{SiO}_2$  マイクロ流路とギャップ光導波路が集積した横型光ゲーティングナノポアも、ギャップ光導波路と同じプロセスで作製した。

## 4. 研究成果

(1) 作製した  $\text{TiO}_2$  光導波路の電子顕微鏡像(SEM)を図 2a に示す。断面形状は台形型をしており、Cr マスク直下の  $\text{TiO}_2$  へのアンダーエッチングが観察された。 $\text{TiO}_2$  膜断面には多結晶状の構造が観察されたが、XRD 計測の結果、ルチル構造あるいはアナターゼ構造に起因する回折ピークは観察されず、 $\text{TiO}_2$  膜がアモルファスであることが分かった。作製した Y 字型光導波路は幅 25  $\mu\text{m}$  であり、分岐角は 14° であった(図 2b)。図 2c と 2d に作製したギャップ光導波路と光ゲーティングナノポアの SEM 像を示す。光導波路幅 20  $\mu\text{m}$  のギャップ光導波路はパターン通りに作製され、最小ギャップは約 600nm まで作製された(図 2c)。一方、今回作製した光ゲーティングナノポアは、ナノポア方向が基板と並行に配置された横型光ゲーティングナノポアであった(図 2d)。図 2d のように、流路のシール材となるポリジメチルシロキサン(PDMS)を支えるピラー構造、マイクロ流路、ナノ流路、およびギャップ光導波路の集積により、横型ゲーティングナノポアは作製され、最小ギャップは 400nm であった。

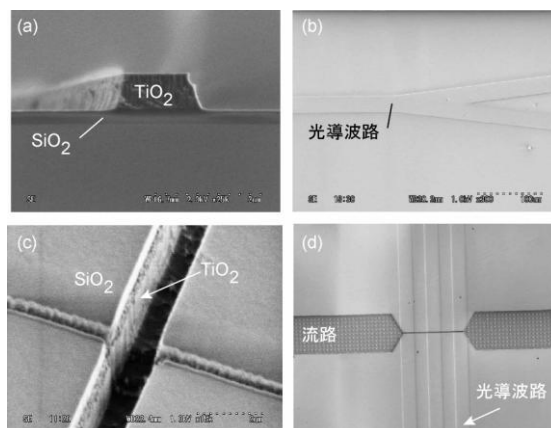


図2. 作製した  $\text{TiO}_2$  光導波路の走査電子顕微鏡像(SEM). (a) 直線形光導波路. 導波路幅は、1.2  $\mu\text{m}$ . (b) Y字型光導波路. 導波路幅は、25  $\mu\text{m}$ 、分岐角は 14°. (c) ギャップ光導波路. 導波路幅は 10  $\mu\text{m}$ 、ギャップは 5  $\mu\text{m}$ . (d) 横型ゲーティングナノポア. 流路内には PDMS 接着用ピラー構造が作られている. 導波路幅は 20  $\mu\text{m}$ 、ギャップは 2  $\mu\text{m}$ .

(2) 作製した  $\text{TiO}_2$  膜の屈折率を計測したところ、屈折率は波長の増加とともに単調に減少し、500nmにおいては2.49であった。また、減衰係数は、400nm以上でほぼ0であった。

(3) Y字型光導波路に赤色レーザを入射すると図3aのように、光導波路に沿って光が伝搬されるのが観察され、微細加工  $\text{TiO}_2$  膜が良い光導波路であることが分かった。次に、幅  $10\mu\text{m}$  の直線形光導波路を用いて、 $\text{TiO}_2$  導波路における赤色レーザの減衰を明らかにするため、長さの異なる光導波路の透過光強度の依存性を調べた。得られた透過光強度 ( $I$ ) は、伝搬損失 ( $A$ )、初期の光導波路長 ( $d_0$ )、カットバック長 ( $d$ )、初期の透過光強度 ( $I_0$ ) とするとき、ランバート則から、

$$I = I_0 10^{-A(d-d_0)/10} \quad (1)$$

で表される。式(1)を用いて、得られた計測結果を解析したところ、伝搬損失は  $9.7 \pm 0.4 \text{ dB/cm}$  であった。

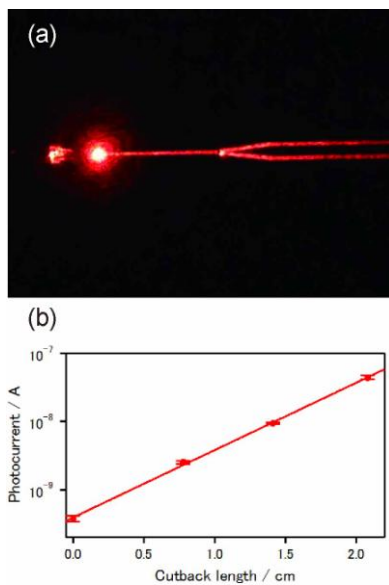


図3. (a) Y字型導波路に赤色レーザを入射した光学顕微鏡像。(b) 赤色レーザを直線形導波路に入射したときに得られた透過光の導波路長依存性。

$\text{TiO}_2$  光導波路における伝搬損失の原因には、導波路材料による光吸収、グレイン境界における光散乱、および表面における散乱の3つが考えられる。前者2つは  $\text{TiO}_2$  膜の膜質に起因し、3つ目はデバイス作製プロセスに起因する。膜材の光吸収は膜の結晶性に強く関連しており、結晶が成長するにしたがって、吸収は減少する。今回、作製した  $\text{TiO}_2$  膜はアモルファスなので、結晶性膜と比較して大きな吸収を持つと考えられる。グレイン境界での

光散乱は、 $\text{TiO}_2$  膜のマイクロ構造に起因すると考えられる。図2aに見られるように、 $\text{TiO}_2$  膜の断面には、小さなカラム状のグレインが形成されているため、グレイン境界での散乱が生じていると考えられる。一方、光導波路の表面粗さによる散乱は、光導波路作製プロセスと光伝搬モードに起因する。作製した光導波路壁面の表面粗さは、約  $50\text{nm} \sim 100\text{nm}$  と大きく、小さな伝搬損失を得るためには作製プロセスの最適化が必要である。伝搬損失の実験に用いた光導波路の幅は  $10\mu\text{m}$  であったため、伝搬する光はマルチモードであると考えられる。事実、断面積  $600\text{nm} \times 600\text{nm}$  の光導波路の光伝搬シュミレーションの結果は、マルチモードであることを示唆した。高次モードの密度がコアとクラッド間の界面で大きな分散を持つため、高次モードは表面粗さに敏感であり、急速に減衰する。しかし、Siチャネル光導波路における表面粗さによる損失を考慮すると、表面散乱の伝搬損失への寄与は無視できないものの、その寄与は小さいと期待される。従って、作製した光導波路の伝搬損失は、 $\text{TiO}_2$  膜の膜質に起因すると考えられる。

(4) 次に、ギャップ光導波路における光の伝搬特性を調べた。ギャップ光導波路は、光導波路幅  $20\mu\text{m}$ 、光導波路高さ  $600\text{nm}$  であり、ギャップは  $600\text{nm} \sim 6\mu\text{m}$  の範囲で作製された。ギャップ導波路に緑色レーザ ( $\lambda = 532\text{nm}$ ) と赤色レーザ ( $\lambda = 633\text{nm}$ ) を入射したときの透過光強度のギャップ長依存性を図4に示す。図から明らかなように、ギャップ長が長くなるにつれて、透過光強度は単調に減少していった。ギャップ長  $6\mu\text{m}$  の時の透過光強度は、ギャップの無い光導波路における透過光強

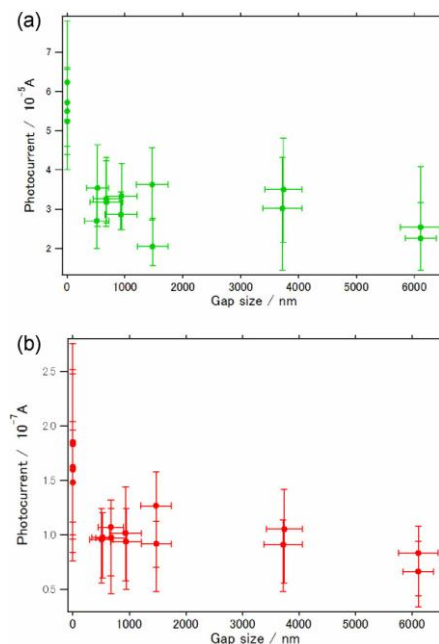


図4. 透過光強度のギャップ長依存性。導波路幅は、 $20\mu\text{m}$ 、導波路高さは  $600\text{nm}$  であった。入射光は、(a) 緑色レーザ ( $\lambda = 532\text{nm}$ )、(b) 赤色レーザ ( $\lambda = 633\text{nm}$ ) であった。



度の 50%程度へと減少した。この挙動は、光導波路からギャップへの光の広がり角を  $1^\circ$  と仮定したシュミレーションで説明された。

(5) 作製した横型ゲーティングナノポア (図 2 d: ギャップは  $3\mu\text{m}$ ) を用いて、量子ドットからの蛍光検出を試みた。量子ドットには、 $0.8\mu\text{M}$  の CdSe/ZnS を用いた。流路内に純粋あるいはエタノールを流すと、純粋とエタノールの屈折率が空気より大きいため、ギャップ間で光が集光され透過率が増加した。

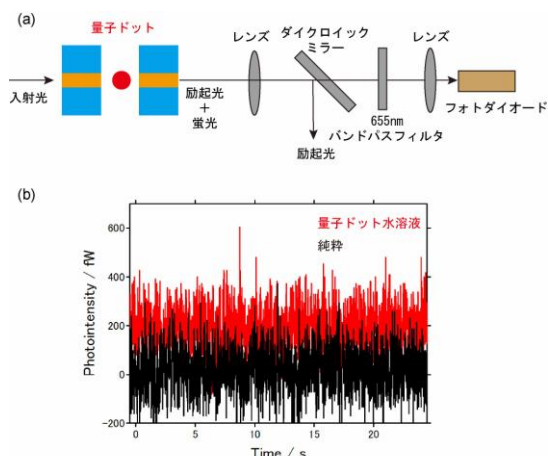


図 5. 横型ゲーティングナノポアを用いた蛍光強度測定. CdSe/ZnS 量子ドット ( $0.8\mu\text{M}$ ) 溶液を用いた. (a) 計測システム. (b) フォトダイオードで得られるフォトン強度の時間依存性.

流路内に量子ドットを流し入れ、図 5 の計測システムで蛍光強度を計測した。その結果、量子ドット溶液の場合には、 $5.5 \times 10^5$  photons/s の蛍光が観察された。ギャップ体積から、ギャップ中に  $1.3 \times 10^4$  個の量子ドットが存在し、1 個の量子ドット当たり、42 photons/s の光子放出数が見積もられた。従って、レーザー光強度を 500 倍程度に増加させることで、20 photons/ms で 1 個の量子ドットの検出が可能になると期待される。

(6) 今回、開発した  $\text{TiO}_2$  光導波路は、 $9.7 \pm 0.4$  dB/cm の伝搬損失を持ち、赤色・緑色光がギャップ光導波路を伝搬することを明らかにした。さらに、横型ゲーティングナノポアを作製し、ナノポア内を流れる量子ドットの蛍光を光導波路で検出できることを示した。センサデバイスに用いる際には、光導波路の全長は数百  $\mu\text{m}$  以下であるため、 $\text{TiO}_2$  光導波路は、十分な感度を持つ光デバイスに応用できると期待される。今後の課題としては、ギャップ光導波路におけるギャップ長の縮小が挙げられる。可視光領域の光伝搬を想定しているため、光導波路断面の高さと幅は、光の波長程度となる。従って、導波路の高さは、400nm 以上となってしまふ。しかし、 $\text{TiO}_2$

の選択的な高アスペクトエッチング法がないため、現在、作製できる最小ギャップは、400nm 程度となってしまふ。これは、反応性イオンエッチングで得られるアスペクト比 (光導波路高さ: ギャップ) が 1:1 であることに起因している。このプロセス上の問題のため、これまでの研究で得られた最小ギャップは、400nm となっている。そこで、現在、水溶液より屈折率の大きな  $\text{SiO}_2$  でギャップを埋めてギャップを小さくするプロセスを開発している。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① M. Furuhashi, M. Fujiwara, T. Ohshiro, M. Tsutsui, K. Matsubara, M. Taniguchi, S. Takeuchi and T. Kawai, Development of Microfabricated  $\text{TiO}_2$  Channel Waveguide, AIP Adv. 査読有, 1, 2011, 032102-032106.

[学会発表] (計 2 件)

- ① 古橋匡幸, 大城敬人, 筒井真楠, 松原一喜, 谷口正輝, 川合知二, 単分子検出を目標とした微小ギャップ光導波路の開発、第 7 2 回応用物理学学会学術講演会、2011 年 9 月 2 日、山形大学 (山形)
- ② 古橋匡幸, 大城敬人, 筒井真楠, 谷口正輝, 川合知二, ナノ流路と光導波路を融合した蛍光検出デバイスの開発、第 5 9 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 16 日、早稲田大学 (東京)

[その他]

ホームページ等

<http://www.bionano.sanken.osaka-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

谷口 正輝 (TANIGUCHI MASATERU)  
大阪大学・産業科学研究所・教授  
研究者番号: 40362628

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし