

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04427

研究課題名(和文) フォトニック結晶を用いた匂いセンサの高感度化

研究課題名(英文) Enhancement of sensitivity for odor sensor based on photonic crystal

研究代表者

小野寺 武 (Onodera, Takeshi)

九州大学・システム情報科学研究所・准教授

研究者番号：50336062

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、二つの異なるサイズのポリスチレン(PS)ナノ粒子とシリカの前駆体材料(オルトケイ酸テトラエチル:TEOS)を混在させ、粒子と基材の自己組織化により、メソ孔導入型逆オパール型フォトニック結晶(IOPC)を得た。アンモニアと反応する凝集誘起発光物質(AIE)の前駆体を固定化し、10 ppbのアンモニアガスを検出することが可能となった。また、PS粒子と混在させるTEOSの濃度調整により、層間距離を調整し、フォトニックバンドギャップのバンド端とAIE物質の蛍光波長とマッチングさせることができた。応用として、PSナノ粒子の1層膜をマスクとし、ナノホールアレイを簡便に作製する方法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

逆オパール型フォトニック結晶(IOPC)にメソ孔を導入し、凝集誘起発光物質と組み合わせて匂い物質であるアンモニアを高感度に検出する方法の提案を行った。さらに、高感度化の方法として、空隙間距離をシリカ前駆体の添加量により簡便に調整する方法を提案した。単層のポリスチレンナノ粒子によるフォトニック結晶をスパッタのマスクとして利用し、ナノホールアレイを作製することができる。そのために、移流集積法を用いたマスク作製方法を確立した。

研究成果の概要(英文)：In this study, mesopore-introduced inverse opal photonic crystals (IOPCs) were obtained by self-assembly of two different sizes of polystyrene (PS) nanoparticles mixed with a SiO₂ precursor material (tetraethyl orthosilicate: TEOS) and the particles and substrate. A precursor of ammonia-induced emission (AIE), which reacts with ammonia, was immobilized, enabling the detection of ammonia gas at 10 ppb. By adjusting the concentration of TEOS mixed with PS particles, the interlayer distance was adjusted to match the band edge of the photonic band gap with the fluorescence wavelength of the AIE substance. As an application, we established a simple method for fabricating nanohole arrays using a single layer of PS nanoparticles as a mask.

研究分野：センサ工学

キーワード：逆オパール型 フォトニック結晶 匂いセンサ アンモニア ナノホールアレイ

1. 研究開始当初の背景

近年フォトニック結晶を用いた化学センサが提案されている。これは、周期構造による発色（構造色）が屈折率や格子面間隔に依存して変化することを利用したセンサであり、ブラッグの法則（ $m\lambda=2nd\sin\theta$ ）に基づくものである。ガス状の化学物質に対しては、逆オパール型フォトニック結晶（IOPC）の空隙率が約74%と高くなるため、オパール型フォトニック結晶（OPC）よりも高感度にガス検出が行える。しかしながら、実用的な感度（ppbレベル）に達したセンサはなく、実用的な感度と共に高選択性を実現するには、フォトニックバンドギャップ（図1）の最適化や凝集誘起発光（AIE）物質等の機能性材料と組み合わせることが必要である。

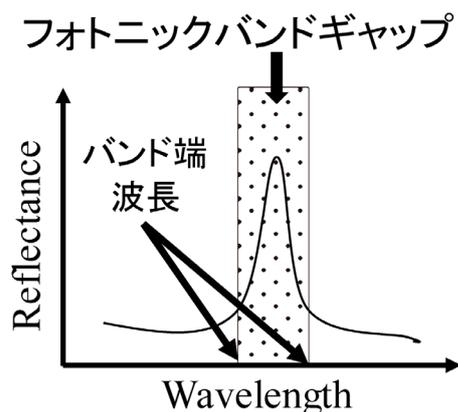


図1 フォトニックバンドギャップ

2. 研究の目的

本研究では、二つの異なるサイズのポリマーナノ粒子と周期構造を形成する前駆体材料を混在させ、粒子と材料の自己組織化によるコロイド結晶を作製し、焼成することで粒子を除去すると共に固化させ、IOPCを得る（図2）。一方の粒子には、10倍程度小さな粒子を用い、メソ孔（2-50 nm）を導入し、表面積の増大を図ると共に、毛管凝縮の起こりやすい表面を実現する。メソ孔の導入により、ガス検出のための有機材料の固定量も向上し、また毛管凝縮によるガスの液化により、AIE物質との効率的な反応が見込まれる。フォトニックバンドギャップのバンド端とAIE物質の励起波長をマッチングさせることにより、光の低速効果（slow photon effect）によるターゲットガスの応答感度の向上を行う。また、バンド端の制御は、ポリマーナノ粒子径の調整や材料添加量の調整により制御し、センサ信号の増強を行い、匂い検出の高感度化を行う。

3. 研究の方法

IOPCの作製手順は、垂直に立てたスライドガラスに、溶媒に溶かしたテトラオルトシリケート（TEOS）中に200～500 nmのポリスチレン（PS）粒子を分散させ、溶媒揮発時の自己組織的な集合により作製する。図2の通り、350 nmと50 nmのPS粒子を組み合わせ、反転された構造（SiO₂）部分にメソ孔（2-50 nm径の孔）を導入する。匂いセンサとして機能させるには、選択性と感度向上が必須である。そのため、凝集有機発光物質（AIE）と組み合わせる。アンモニアの検出にはAIE物質である2-(4-oxo-3,4-dihydroquinzoilin-yl)phenyl acetate (HPQ-Ac)を用いる。

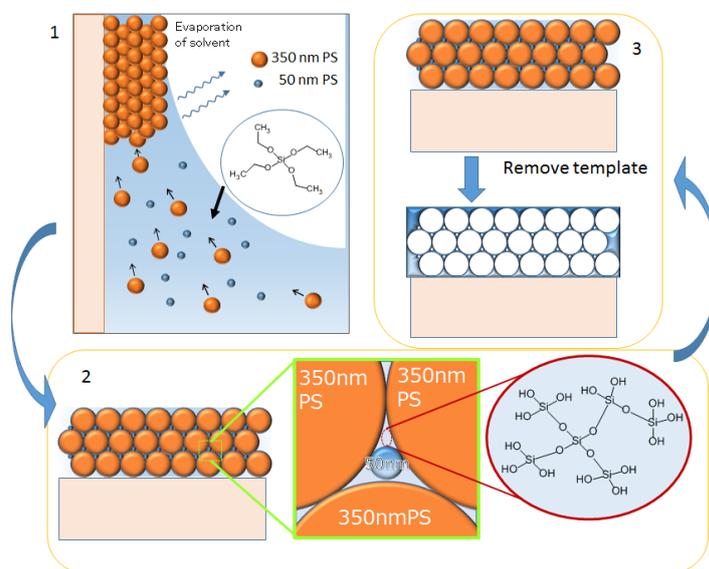


図2 自己組織手によるメソ孔導入型

逆オパールフォトニック結晶の作製方法

蛍光増強には、フォトニック結晶（PC）中に現れる光の低速効果を利用する。AIE物質は、溶媒中に溶けているときは発光しないが、凝集状態のときは発光する性質を持つ物質である。IOPCの空隙中に浸透させ固定化されたAIE物質前駆体と反応することによりAIE物質となり、発光することが考えられる。蛍光波長とIOPCのバンド端のマッチングをPSの粒径および前駆体量を変化させ、バンド端の調整を行う。

4. 研究成果

200, 350, 500 nm PS ナノ粒子を用いて作製した IOPC (それぞれ 200IOPC, 350IOPC, 500IOPC) に垂直に光を照射したときの反射スペクトルを図 3 に示す⁽¹⁾. ここでは、成膜していないスライドガラスの反射率を 100 % とし、IOPC の反射光の相対値を測定した. 反射射光はブラッグ反射の条件に従い、500IOPC, 350IOPC, 200IOPC のスペクトルのピークはそれぞれ 642, 483, 357 nm であった. IOPC には、結晶中のすべての方向に対して光の伝搬が禁止され、光の透過率が最小となる波長領域 (フォトニックバンドギャップ) が存在する. そのうち、ある方向のみの光の伝搬が抑制される波長領域はストップバンドと呼ばれ、この波長の値は、ブラッグの反射条件式より近似的に求めることができる. ストップバンド波長は、粒子間 (空隙間) 距離、視射角、平均屈折率で変化する. 図 3 の結果は粒子径により、粒子間距離および空隙率の変化に伴い、ピークや PBG の位置がシフトし、その範囲で強く反射されていることがわかる.

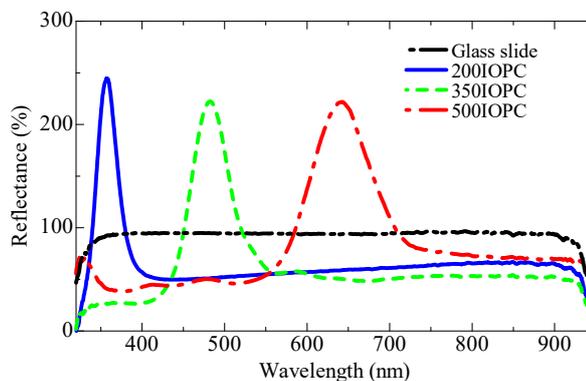


図 3. IOPC の反射スペクトル

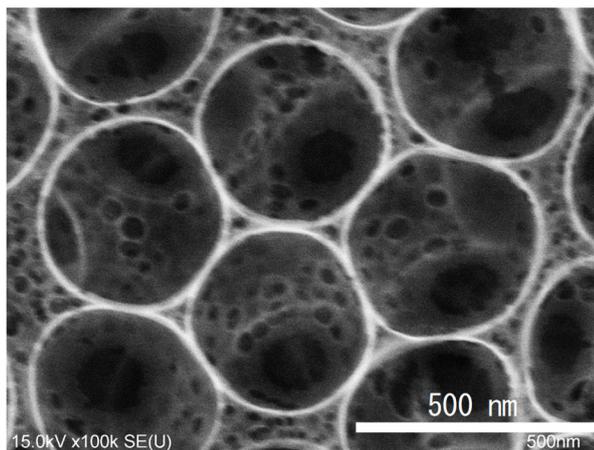


図 4 50 nm-350IOPC の SEM 画像

50 nm と 350 nm の PS 粒子を用いて作製した 50 nm-350IOPC の SEM 画像を図 4 に示す⁽¹⁾. この図から、直径約 350 nm の空隙が面心立方格子型にある程度規則的に並んでいるとともに、SiO₂ 部分に直径 10-40 nm ほどの小さな孔がランダムに多数空いている様子が確認できる.

次に HPQ-Ac を修飾した 350IOPC, 50 nm-350IOPC を使用し、およびメソ孔を導入することにより検出性能が向上するかどうかを調べた. ppb レベルの検出を検証するため、アンモニアの濃度を 0, 0.05, 0.2, 0.5, 2.5 ppm, 曝露時間は 5 分間として、フローセルによる測定を行った. 最大蛍光波長における強度変化率を図 5 に示す⁽¹⁾. 50 nm-350IOPC では、350IOPC よりも高感度であり、低濃度側で線形に近い応答が得られた. また、0.05 ppm (50 ppb) から応答することがわかった. したがって、目標とする数十 ppb レベルのアンモニアガスの検知が可能となった. メソ孔を導入したことにより空隙率と比表面積が増加し、蛍光物質をより効率的に配置できるようになったために検出性能が向上したと考えられる. また、低波長側のバンド端が HPQ-Ac の蛍光波長に近く、増強効果が得られた可能性が考えられる.

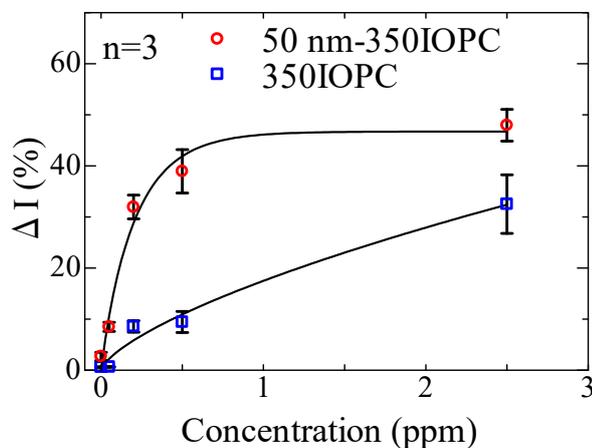


図 5 HPQ-Ac を固定化した 50 nm-350IOPC と 350IOPC のアンモニアガスに対する応答特性

HPQ-Ac はアンモニアと反応し、凝集誘起発光物質の HPQ となる. HPQ は 333 nm の光で励起され、500 nm 付近をピークとする蛍光を発する. IOPC の長波長側のバンド端を HPQ の蛍光波長を一致させ、蛍光強度がどのように変化するかを調べた. 蛍光強度の変化は、IOPC に HPQ-Ac を修飾して、飽和アンモニア気体と反応させた. まず、200, 300, 350, 500 nm の PS 粒子を使用し、それぞれの IOPC の蛍光強度変化率 ΔI を比較した. これらの中では 300 nm PS で ΔI が最大となったため、300 nm の PS 粒子を用い、SiO₂ 前駆体 (TEOS) 溶液量を変化させて、まず反射スペクトルを得た. その結果を図 6 に示す. 125 μ L を用いて作製した IOPC における励起光の反

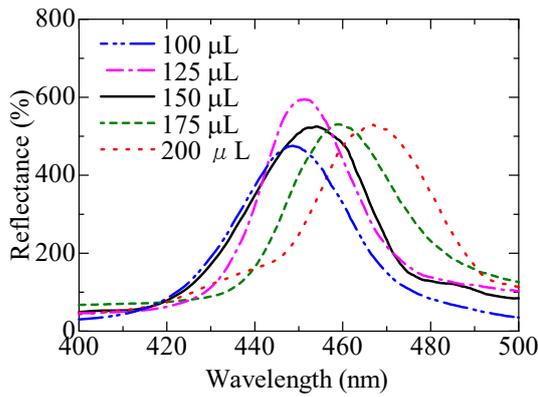


図 6 300 nm PS と前駆体溶液量を変化させて作製した各 IOPC の反射スペクトル

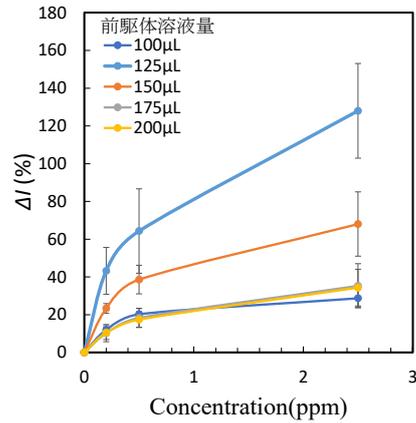


図 7 空隙間距離を調整した IOPC のアンモニアガスに対する応答特性

射スペクトルのピーク波長は約 450 nm となった. 次にこれらの IOPC に HPQ-Ac を塗布し, アンモニア暴露前後の蛍光強度変化率を調べた. その結果を図 7 に示す. 蛍光強度変化率は, アンモニア濃度に対して依存性を示し, ppb オーダーのアンモニアの検出が可能であった. 結果として 300 nmPS 粒子, 前駆体溶液量 125 μL の感度が最も高くなった. メソ孔を導入した 50 nm-350IOPC よりもバンド端を蛍光波長付近に一致させることができ, 感度が向上した可能性が考えられる. IOPC 作製時の TEOS 溶液量を調整し, 空隙間距離の制御により反射スペクトルのピーク波長, すなわちフォトニックバンドギャップの制御がある程度可能となった.

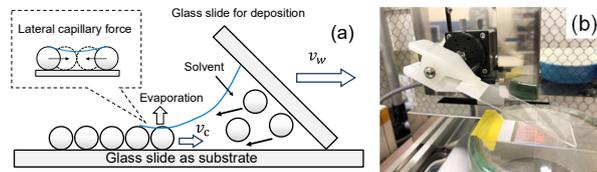


図 8 移流集積法による一層フォトニック結晶の作製

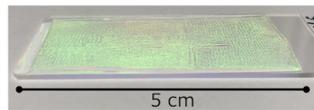


図 9 一層ポリスチレンによるフォトニック結晶作製

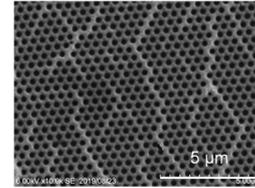


図 10 ナノホールアレイの SEM 画像

加えて, フォトニック結晶作製の応用として, 移流集積法 (図 8) による PS ナノ粒子の一層フォトニック結晶の基本的な作製方法と条件を取得した⁽²⁾. PS 粒子溶液の体積分率とスライドガラスの掃引速度の関係から一層となる条件を調べた. その結果, 本手法を用いることにより, 一層 PS フォトニック結晶を構築し (図 9), プラズマエッチングにより, PS 粒子の粒径を小さくさせた. これをスパッタのマスクとして使い, Au のスパッタ後, PS 粒子を超音波洗浄により除去し, Au ナノホールアレイを得た. 移流集積法による一層 PS ナノ粒子の膜をマスクすることで, 比較的簡便なナノホールアレイの作製が可能となった (図 10)⁽²⁾.

<引用文献>

- (1) 村上 弘明, 澤田 菜菜, 木村 大樹, 高原 敏生, 小野寺 武: “凝集誘起発光物質の前駆体 HPQ-Ac を修飾した逆オパール型フォトニック結晶によるアミンガスの検出”, 電気学会論文誌 E, Vol.140, No.11, pp.309-314 (2020)
- (2) Takeshi Onodera, Kengo Mieda, Kazuma Taniguchi: "Fabrication of Mask by Drag Coating Convective Self-Assembly in Nanosphere Lithography for Nanohole Array," IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines, vol.142, No.1, pp.15-16(2022)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takeshi Onodera, Kengo Mieda, Kazuma Taniguchi	4. 巻 142
2. 論文標題 Fabrication of Mask by Drag Coating Convective Self-Assembly in Nanosphere Lithography for Nanohole Array	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines	6. 最初と最後の頁 15-16
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejsmas.142.15	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 村上 弘明, 澤田 菜菜, 木村 大樹, 高原 敏生, 小野寺 武	4. 巻 140
2. 論文標題 凝集誘起発光物質の前駆体HPQ-Acを修飾した逆オパール型フォトニック結晶によるアミンガスの検出	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 電気学会論文誌E	6. 最初と最後の頁 309-314
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejsmas.140.309	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroaki Murakami, Mana Sawada, Taiki Kimura, Toshiki Takahara, Takeshi Onodera	4. 巻 2020
2. 論文標題 Detection of amine gases by inverse opal photonic crystals infiltrated with precursor HPQ-AC of aggregation-induced emission luminogen	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electronics and Communications in Japan	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ecj.12300	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 小野寺 武	4. 巻 2020
2. 論文標題 逆オパール型フォトニック結晶を用いた匂いセンサの開発	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 24-31
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小野寺 武	4. 巻 24
2. 論文標題 匂いセンシングの最先端技術と今後の展望	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 検査技術	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 SHANHUI HU・高原敏生・小野寺 武
2. 発表標題 ミンガス高感度検出のための逆オパール型フォトニック結晶のストップバンド調整
3. 学会等名 2021年度 (第74回) 電気・情報関係学会九州支部連合大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高原 敏生, 小野寺 武
2. 発表標題 逆オパール型フォトニック結晶を用いた酢酸蒸気の検出
3. 学会等名 第37回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takeshi Onodera, Hiroaki Murakami, Taiki Kimura
2. 発表標題 Development of Inverse Opal Photonic Crystals Modified with Aggregation Induced Emission (AIE) Substance for Sensitive and Selective Detection of Ammonia Gas
3. 学会等名 18th International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kengo Mieda , Taiki Kimura , Takeshi Onodera
2. 発表標題 Development of two-dimensional plasmonic crystal using convective-assembly
3. 学会等名 Student Conference On Light (SCOL) 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三枝 健吾, 木村 大樹, 小野寺 武
2. 発表標題 タンパク質検出のための移流集積法を用いた二次元プラズモニック結晶チップの開発
3. 学会等名 第36回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三枝健吾, 木村大樹, 小野寺武
2. 発表標題 移流集積法を用いた二次元プラズモニック結晶の作製
3. 学会等名 2019 年 (令和元年度) 応用物理学会九州支部学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 バイオ計測のための材料と微細加工編集委員会	4. 発行年 2022年
2. 出版社 コロナ社	5. 総ページ数 250
3. 書名 バイオ計測のための材料と微細加工	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------