

## 応力歪による分子検知手法開発と分子存在位置の確認

表界面構造・物性ユニット 表面物理グループ 板倉 明子

### 1. 背景と目的

麻薬検知やテロ対策、シックハウス物質の検出、危険ドラッグや飲酒運転チェックなど、高速度・高分解能・オンサイトで分子検出が重要であり、標的分子の種類に応じたセンサーが開発されている。しかし価格や測定条件の制約から 20ppb(10 億分の 20)以上の検出感度を持つ麻薬犬・爆発物検知犬などの動物に頼る事で、生体ゆえの制約(酸素や温度、訓練が必要)が生じている。マイクロカンチレバー法は、標的分子を吸着により生じた応力歪みで検知する方法で、複数のカンチレバーに数種のポリマーを成膜し、標的分子による歪みを多変量解析する手法が開発されている[1, 2]。しかし分子選択性の低いポリマーを利用することの本質的な問題は残っており、分子吸着と歪みの関係も不明瞭なため定量検知には程遠いのが現状である。

金属中へ水素の拡散・浸透は金属内部に残留水素が水素脆化を引き起こすことがあるため、重要な研究課題のひとつである。マイクロカンチレバーを用いた歪検知で、表面に金属膜を成膜し、活性水素に暴露し、水素が金属中に拡散していく現象を観察した。しかしながら、応力歪で水素量を検知する場合、金属鋼は結晶構造が複雑なため、水素がどのサイトを拡散するか調べる必要がある。構造と水素位置の双方を確認する手法は核反応法[3]や水素マイクロプリント法[4]などに限られており、拡散係数の実測や実環境での実験には適していなかったため、電子衝撃脱離法[5]を用いた装置開発に着手した。

### 2. 研究成果

#### 2.1 有機分子/ポリマー膜の作る歪検知

ポリマー膜を使いつつ標的分子選択性を上げる方法として、分子鑄型膜を用いた。ポリマー内に特定形状の空間(特異的結合空間)を作り、空間内に機能性モノマー由来の官能基が標的分子を結合する位置と角度で配置し、標的分子を“表面吸着のみでなく”選択的に“捕獲”する。これを分子鑄型ポリマー(Molecular Imprinted Polymer : MIP)と呼ぶ[6]。神戸大学と協力することで、この手法を我々の応力検知に取り入れた。膜厚方向の構造変化の少ない 50nm 以下の MIP を特異的結合空間の密度を変えて調整し[7]、MIP への標的分子の捕獲の有無、及び、捕獲密度(標的分子サイズとボンド数)を算出するシステムを構築した。

実例として卵蛋白 (ovalbumin : Ova)を鑄型分子とした MIP をマイクロカンチレバー (厚さ 1 $\mu$ 、長さ 500 $\mu$ ) 上に 10nm 調整し、溶液中で分子捕獲の応力歪み(図 1 の縦軸の先端変異で表示)と共振周波数の変化を検知し、同時に MIP 表面の形状変化と固さ変化を測定した。MIP は Ova の捕獲によって圧縮方向(体積が膨張する方向)の応力を発生し、その前後での共振周波数変化から、 $0.22\pm 0.05\text{ng}$  の質量増加が算出された。これは MIP 膜がおよそ倍の重さになったことに相当する。参照実験の

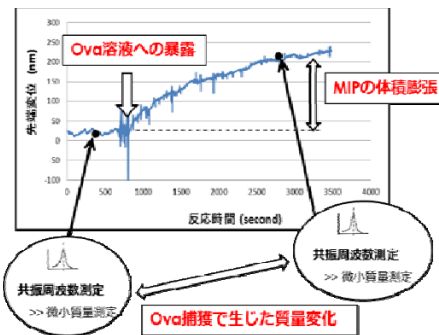


図 1 分子捕獲による信号変化

ために、背面にも同じ厚さの膜を調整して測定したところ、増加分は 0.52ng(片面調整のおよそ 2 倍)となった[8]。AFM 像の測定と AFM インデンテーションによる硬さ測定も行い分子捕獲により硬さが増したことが示唆された。しかし押し込み深さに対して膜の厚みが薄いため信頼性は低く、更なる実験が必要である。

## 2.2 水素/金属膜の作る歪検知と、水素位置の確認

汎用性の高い金属として SUS304 ステンレス鋼を選び、水素照射下における表面応力の変動を検出した。ステンレス鋼の薄膜(膜厚  $50 \pm 5\text{nm}$ ) をマイクロカンチレバー上に成膜し、水素プラズマから、活性の水素を照射し、ステンレス膜の膨張を確認した。水素照射(プラズマ照射)による試料の温度上昇は  $3^\circ\text{C}$  程度と見積もられ、この歪は熱応力ではなく、水素混入による真性応力と判断した[9]。

一方、成膜したステンレス鋼はオーステナイト構造とマルテンサイト構造の双方が見られた。また、粒界も多いことが予測され、いずれに含有された水素が応力を作っているのかを判別する必要が生じた。そこで、電子衝撃脱離法によって、金属内に拡散する水素を検知する装置を開発した[10]。真空容器を試料薄板で分離することで、片側に満たした水素が試料内を拡散し真空容器に放出される。このとき、試料表面に湧き出した水素を電子顕微鏡の電子線を用いて脱離させ、その位置情報を二次電子像と比較することで、水素の拡散経路が判明した[11]。

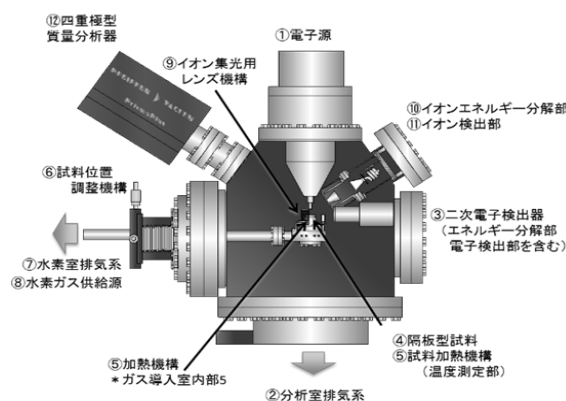


図2 実環境ガス透過測定装置模

## 3. 展望

鑄型分子を用いた分子検知に関しては、標的分子にあわせた MIP を調整し、主成分分析法や光てこ法以外の歪検知手法と組み合わせることで、より範囲の広い応用分野が展開していると考えられる。また、水素検知に関しては 2014 年に終了した科研費基盤研究 C を発展させたものである。同装置を用いた共同研究を 2016 年より産総研・筑波大・東大・KEK・成蹊大・東邦大と (TIA 連携研究)、偏積層を利用した表面改質処理の分析を 2015 年より企業から委託されて行っており、応用範囲が広く、注目度の高い研究となっている。

## 参考文献

- [1] S. Igarashi, A. N. Itakura, et al., *Sensors and Actuators B-Chem.* 117 (2006) 43.
- [2] A. Bietsch, J. Zhang, M. Hegner, H. P. Lang, and C. Gerber, *Nanotechnology* 15 (2004) 873.
- [3] M. Wilde and K. Fukutani, *Surf. Sci. Rep.* 69 (2014) 196.
- [4] W. C. Luu, P. W. Liu, and J. K. Wu, *Corros. Sci.* 44 (2002) 1783.
- [5] S. Takagi and T. Goto, *Surface Science* 287/288 (1993) 361.
- [6] Y. Kamon, R. Matsuura, Y. Kitayama, T. Ooya, and T. Takeuchi, *Polym. Chem* 5 (2014) 4764.
- [7] Y. Kamon, Y. Kitayama, A. N. Itakura, et al., *Phys.Chem.Chem.Phys* 17 (2015) 9951.
- [8] A. N. Itakura, H. Sunayama, and T. Takeuchi, in *Joint Symposium of the Surface Science of Japan and the Vacuum Society of Japan, 35th SSSJ and 56th JVSJ*, 2015.
- [9] A. N. Itakura, S. Suzuki, S. Takagi, Y. Murase, and M. Tosa, in *Proceedings of the 11th Nanomechanical Sensing Workshop NMC 2014, Madrid, Spain*, 2014.
- [10] A. N. Itakura, Y. Murase, M. Tosa, S. Suzuki, S. Takagi, T. Gotoh, *Journal of Vacuum Society Japan* 57 (2014) 23.
- [11] Naoya MIYAUCHI, Shinji SUZUKI, Shoji TAKAGI, Tetsuji GOTOH, Y. MURASE, and A. N. ITAKURA, *Journal of Vacuum Society Japan* 58 (2015) 387.