

近接低アスペクトナノポアのイオン電流評価と数値解析

(大阪大学産業科学研究所)○横田 一道、Lee Steven、筒井 真楠、谷口 正輝、川合 知二

Evaluation and Numerical Analysis of Ionic Current through Adjacent Low-aspect Nanopores

(The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

○Kazumichi Yokota, Steven Lee, Makusu Tsutsui, Masateru Taniguchi, Tomoji Kawai

【序】人やモノの行来が増大する現代社会において、検疫による安全性確保や、パンデミック防止のための早期感染症診断は益々重要になっており、その場で誰もが実施可能な、簡便、迅速かつ低コストの微生物検査手法が求められている。溶液中微粒子について一粒子分解能での計測が可能なナノポアデバイスは、上記の要請を満たす検査手法として有望と考えられる。

固体ナノポアデバイスの概略図を図1に示す。デバイスは検体に応じて設計した細孔(ナノポア)を絶縁膜(メンブレン)中に形成する事によって作製し、その上下を電解質溶液で満たす。粒子の検出はポアを介したイオン電流を検出する事によって行い、電解質溶液中に分散された検体がナノポアに入る事によって、ポアを通じた電解質イオン電流が阻害されるため、そのイオン電流減少量(ΔR_{pore})から粒子の通過や通過粒子のサイズなどが計測可能となる。通過粒子の微細構造を高分解能で計測するためには、ポア深さ(絶縁膜厚さ)を薄くする必要があり、我々はポア径に対してポア深さの小さな低アスペクトポアに特に注目して研究を進めている。

ナノポアデバイスを検疫や診断の実地で使用していくためには、計測の効率性やデバイスの堅牢性を高めていく必要があり、本発表では冗長性を高める事を目的としたポアの並列化を行った。更に、ポア間の電氣的な干渉効果について、イオン電流のポア間距離依存性を評価するとともに、有限要素法による数値解析シミュレーションを行った。

【実験】メンブレンには厚さ 50nm の Si_3N_4 を用い、これに半径 (r_{pore})600nm の 2 つのポアを 200nm から 1000nm のポア間距離 (d_{pore})で作製した。電解質溶液には 10 倍希釈したリン酸生理緩衝液(Phosphate Buffered Saline, PBS)を用い、メンブレンを挟んだ電解質溶液に Ag/AgCl 電極を用いて 100mV の電圧を印加し、イオン電流計測を行った。

冗長性の確認には、 $r_{\text{pore}} = 500\text{nm}$ 、 $d_{\text{pore}} = 2000\text{nm}$ のポアを用い、直径 780nm のカルボン酸修飾ポリスチレン粒子を 10 倍希釈 PBS 中に分散させて計測を行った。

【有限要素法】電流の収束条件下($\nabla j = 0$)、Nernst-Plank 方程式と連立させシミュレーションを行った。

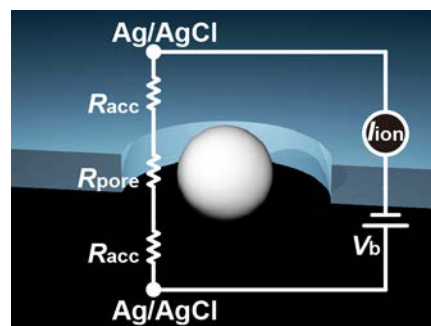


図 1. ナノポアデバイスおよびナノポア測定の概略図

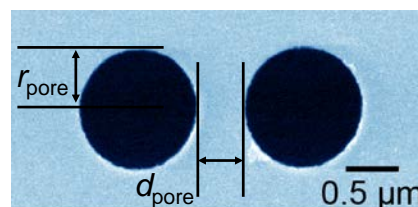


図 2. 作製したナノポアデバイスの SEM 像

電流は電子(j_e)およびイオン(j_i)による輸送それぞれについて、

$$j = j_e + j_i = -(\rho_w^{-1} + F \sum_i z_i^2 u_i c_i) \nabla V - F \sum_i (z_i^2 D_i \nabla c_i - z_i c_i)$$

となる。ここで ρ_w は溶媒(水)の抵抗率 1.818×10^5 (Ωm)であり、 F はファラデー定数、 z_i 、 u_i 、 c_i はそれぞれイオン種 i の価数、移動度、濃度である。本シミュレーションでは、PBS の主成分である Na^+ イオンと Cl^- イオンについて、それぞれ $+1$ 、 $5.194 \times 10^{-8} (\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ と -1 、 $7.912 \times 10^{-8} (\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ を用いた。また D_i は拡散係数であり $D_i = u_i k_B T / e$ の関係によって表される。ここで k_B 、 e はそれぞれボルツマン定数、素電荷である。また、Nernst-Planck 方程式は

$$\nabla(-D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla V) + U \nabla c_i = 0$$

であり、溶媒の速度 U は、電気泳動力と粘性抵抗のつり合い $\nu \nabla U = -e N_A \sum_i (z_i c_i) \nabla V$ から求めた。ここで ν は水の動粘性計数、 N_A はアボガドロ数である。

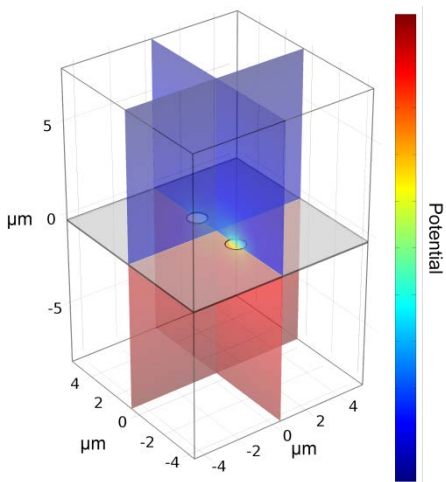


図 3. モデル構造および電位分布のシミュレーション結果

【結果と考察】イオン電流値のポア間距離依存性については、実験、計算ともにポア間距離が近づくにつれ電流値が減少する傾向が見られた。

電場のシミュレーション結果では、ポア間の電場強度を互いに弱めあっており、その領域はポア内ではなく電極からポアに至るアクセス抵抗に相当している。以上の結果から、近接効果による電流減少は、ポア抵抗にたいしてアクセス抵抗の影響が増大する低アスペクトポアに顕著な依存性であることが示唆された。

複数(2 個)ポアデバイスを用いて粒子計測を行った結果を図 5 に示す。イオン電流のベースラインの段階的な減少が観測された。それぞれの領域について阻害イオン電流ピークの頻度マップを作製すると、初めは 2 種類のピーク形状が見られ、続いて 1 種類に、その後ピーク無しとなった。これは 2 つのポアの逐次的な閉塞仮過程が観測されたものと解釈でき、2 種類のピーク形状は、粒子の通過軌跡の違いがアクセス抵抗を介した電流値変化に反映された結果であると考えられる。

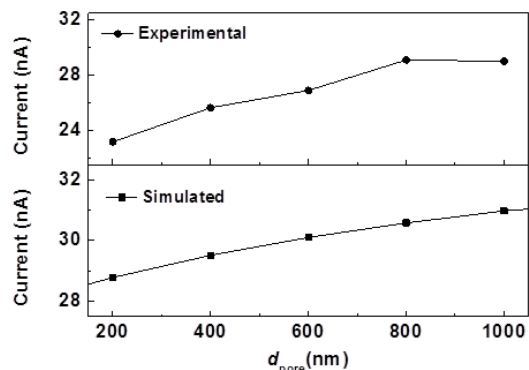


図 4. イオン電流のポア間距離依存性の実験およびシミュレーション結果

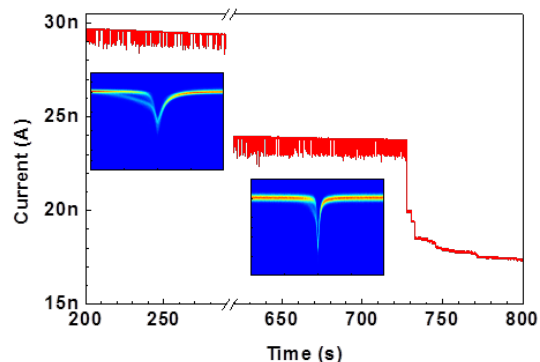


図 5 複数ナノポアデバイスを用いたイオン電流計測による粒子検出

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議により制度設計された革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) により、科学技術振興機構を通して委託されたものです。