

## マイクロポアを用いた単一粒子検出における $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成膜効果

<sup>1</sup>阪大産研

○林田朋樹<sup>1</sup>, 横田一道<sup>1</sup>, 筒井真楠<sup>1</sup>, 谷口正輝<sup>1</sup>

### Effects of atomic layer $\text{Al}_2\text{O}_3$ coating on single-particle detections using micropores

○Tomoki Hayashida<sup>1</sup>, Kazumichi Yokota<sup>1</sup>, Makusu Tsutsui<sup>1</sup>, Masateru Taniguchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Japan

**【Abstract】** We fabricated a micropore device coating with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane using Atomic layer deposition (ALD). We formed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane in the range of 1nm to 20 nm on a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  micropore device. Using this device, we measured ionic current changes when particles pass through micropores and investigated pulse size and changes of detection frequency comparing each  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thickness. When we used carboxylated-polystyrene beads ( $\phi 0.78 \mu\text{m}$ ), pulse size changed depending on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer thickness. The zeta potential measurement on the surface of the  $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$  membrane revealed that the surface potential changes with accuracy of less than 1 mV depending on the thickness of the coated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , by the preserved influence of the negative charge on the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  surface.

**【序】** ポアデバイスを用いた単一粒子検出は、迅速・超高感度な生体粒子検出法として注目されている。電解質溶液中の粒子が電気泳動によって細孔(ポア)を通過する際に、当該粒子が占めるポア内部の体積分だけ電解質イオンが排除される結果生じるイオン電流変化を計測することで、1 粒子の検出・識別が可能である。<sup>[1]</sup>しかし、従来のポアセンサでは、計測時においてポア内に生じる電気浸透流の影響により、検出対象粒子を通過させることが困難になるという問題があった。例えば、ポアを形成するメンブレンとして広く用いられている  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Si}_3\text{N}_4$  のポア外壁が負に帯電することから、電気泳動時に負に帯電した粒子の電気泳動方向とは逆方向に電気浸透流が発生し、粒子の泳動を妨げ、検出の障害となる。そこで、本研究では極薄アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )膜の厚みによってポア外壁表面の帯電状態を制御し<sup>[2]</sup>、泳動時の電気浸透流効果の精密制御を目的とした。実験では、原子層堆積法(ALD)を応用し、ポアの外壁表面上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  原子層を一層ずつ成膜し、粒子のポア通過に伴うイオン電流応答や粒子検出頻度のアルミナ膜厚依存性を実証した。

**【方法 (実験・理論)】** 計測に使用したマイクロポアは以下のように作製した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜(厚さ 50 nm)に半径 1.2  $\mu\text{m}$  のマイクロポアを電子線描画法及びエッチングにより形成した。その後、ALD を用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜を 1 nm~20 nm の範囲で成膜した。電解質溶液として 0.1 × PBS を、計測粒子として直径 0.78  $\mu\text{m}$  カルボキシ基修飾ポリスチレン粒子を使用した。Ag/AgCl 電極をポアの上下に配置し、0.1V の直流電圧の印加によってイオン電流計測を行った。

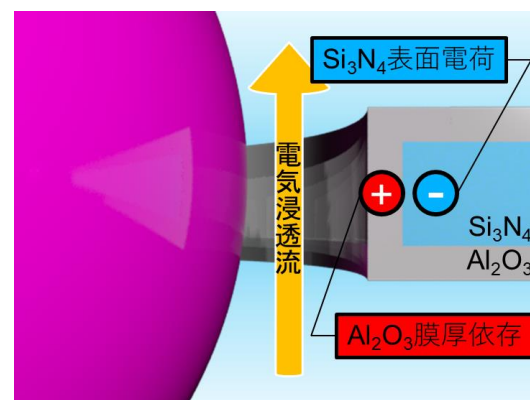


Fig.1 Charge state control of pore wall surface by extremely thin  $\text{Al}_2\text{O}_3$

**【結果・考察】**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の等電点はおよそ 9 程度である。このため、ポア計測条件である pH 7 付近の水溶液中において、その表面は正に帯電し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜厚によらずナノポア壁面は正電荷を帯びることが想定された。しかし、ナノポア計測の結果から、検出頻度に関しては、各膜厚に依存性は見られなかった(Fig.3)。しかし、粒子のポア通過速度に関しては、膜厚の依存性が示唆された(Fig.4)。そこで、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  膜表面のゼータ電位を各膜厚において測定した。その結果、水溶液中で表面の電荷状態は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面の負電荷の影響を受けながら、被膜した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の厚みによって正電荷を帯びるように変化することが分かった(Fig.5)。これは、原子レベルにまで薄い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜では水分子が十分に膜を透過できることから、被膜後も  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面が水と接触することが可能となるためと解釈される。

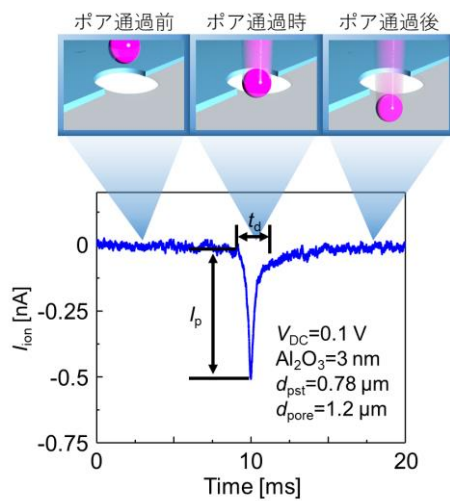


Fig.2. Typical ion current signal in  $\text{Al}_2\text{O}_3=3$  nm

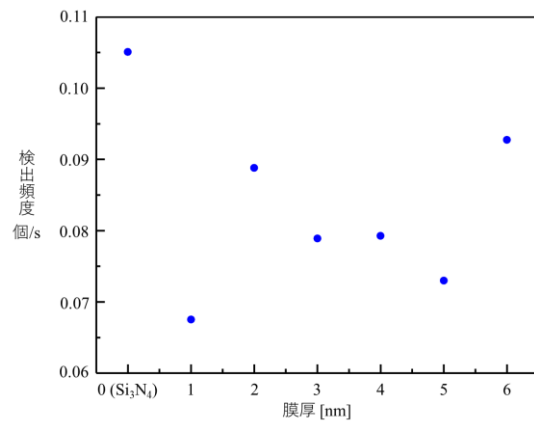


Fig.3. Dependence of detection frequency on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thickness

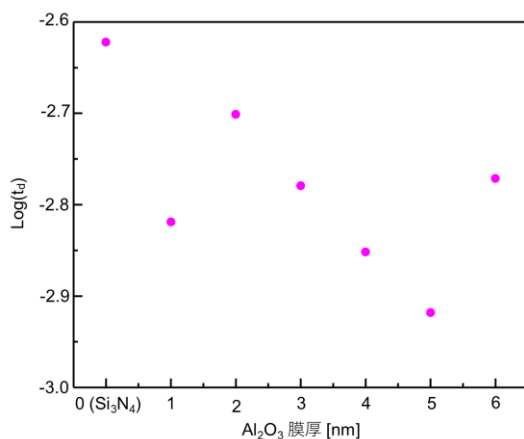


Fig.4.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thickness dependence of  $\text{Log}(t_d)$

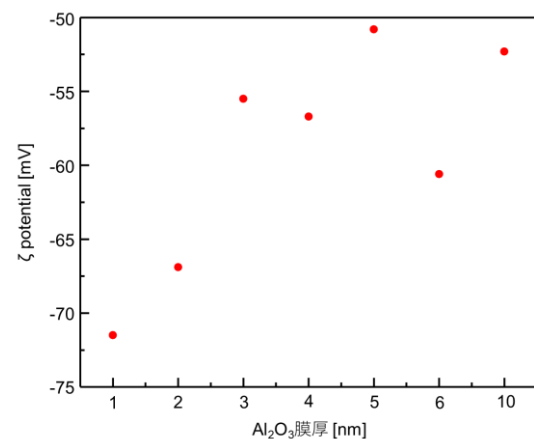


Fig.5.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thickness dependent surface zeta potential

### 【参考文献】

- [1] M. Tsutsui, S. Hongo, Y. He, M. Taniguchi, N. Gemma, T. Kawai, *ACS Nano*, **6**, 4 (2012).
- [2] P. Chen, T. Mitsui, D. B. Farmer, J. Golovchenko, Roy. G. Gordon, D. Branton, *Nano letters*, **4**, 7 (2004)