

センシング用途に進出する ネマチック液晶

バーラット・R・アチャリヤ

標的分析物の存在に応答するネマチック液晶の配向変化に基づく新しいタイプのセンサは、化学蒸着を検出する。これにより、多くの用途におけるリアルタイムセンサが可能になる。

ネマチック液晶(NLC)は、ほとんどのフラットパネルディスプレイの背面で電氣的応答をもつ流体であり、情報を表示するための外部電場を用いてNLCの配向が操作されている。ここ数年、従来とは異なるNLCのアプリケーションがフォトニクス、センシング、診断などの分野で目覚しく前進した。センシング用途では、化学的に官能化された表面に担持されたNLCのアライ

メントが標的分析物の存在によって乱されることを利用している。各種分析物に対するセンサの感度、選択性、可逆性などは、多くの産業用途および環境センシング用途に向けて調整することができる。

化学蒸気による液晶の再配向

液晶(LC)は一般に長距離の配向相関(結晶様の秩序化)を処理する異方性

分子で構成されているが、これは位置相関(液体様の秩序化)を欠いている、もしくはあったとしても乏しい。様々な液晶相のなかでもNLC材料における分子は、いかなる位置秩序も持たずに、互いに平行に整列する傾向がある。結晶様の秩序化は、固体基板上に担持された膜のバルクを通して伝搬するLC-基板界面におけるNLCの配向を可能にする。液体様の秩序化は、電場、磁場、表面場などの外部刺激に対する非常に高い感度の実現に役立つ。こうしたNLCのユニークな特性によって、電気光学表示装置へのNLCの利用が魅力的なものになっている。こうした装置において、NLC薄膜は二つの電極間に担持され、NLCの配向は電場の適用によって操作される。その結果、NLC薄膜を伝搬する光が変調され、情報が表示される。

LC-基板界面におけるNLCの配向はその界面の分子構造に極めて敏感であり、表面と接触するNLC分子の第1層の配向によって決まる。このようなLCの性質を利用することによって、液晶ディスプレイ(LCD)産業では、ラビング処理された高分子膜上の薄い(数十 μm)NLC膜の均一なアラインメントを達成している⁽¹⁾。この原理は、選択表面特性を持つ基板を設計することによって、LC液体とLC-基板の界面における生物学的存在や化学的分子の結合の検出と報知にも利用されている^{(2)、(3)}。これらのLCセンサは、DMMP(ジメチルメチルホスホナート)などの有機ホスホナート化合物や神経ガス「サリン」模倣

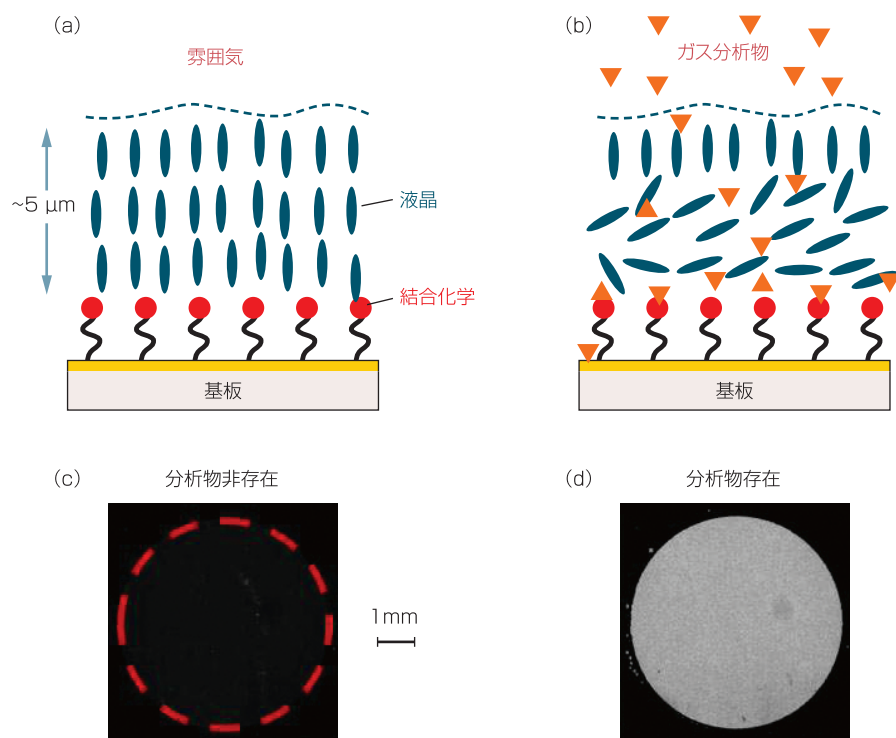


図1 ネマチック液晶(NLC)ベースのセンサでは、NLC薄膜は化学的に官能化された基板上に担持され(a)、界面における分析物の結合がNLCの配向変化を駆動する(b)。センサは標的が存在しないときには暗く(c)、標的が存在すると明るくなる(d)。ドット状の円はアクティブ領域を表している。

薬品の検出を含む多数の用途に適した低消費電力、低コスト、軽量、取扱い容易な検出器の基礎になる。

センサの作製

NLCベースのセンサは、特定の標的に対して化学的に官能化された表面に担持されたNLC薄膜からなる(図1)。NLC分子は、結合化学によって官能化された表面に担持されると、事前に決められた方向に配向する。結合化学は、NLC上の官能基に対するよりも標的分析物に対してより高い親和性をもつように選択されている。センサがテスト環境に曝露されると、標的分析物はNLCの薄い(マイクロメートル級の深さ)膜を通して拡散し、表面の化学に結合する。分析物は表面化学との相互作用によって界面におけるNLCを変位させ、NLC分子に配向変化を起こさせる。この再配向は膜バルクを通して伝搬して、LCの異方性光学特性を利用すること、すなわち、交差偏光フィルタ間のセンサを見ることによって検出される。

いくつかのNLC材料は、選り出された遷移金属錯体で処理した二つの表面間に担持されると、その表面に垂直に整列すると予測される⁽⁴⁾。遷移金属錯体で官能化された表面を使用することによって、ジイソプロピルメチルホスホナート(DIMP)などの有機ホスホナート化合物が選択的に結合することが赤外(IR)分光によって実証された⁽⁵⁾。LC-基板界面のLCの分子に対する感度を利用して、(Cu^{2+})官能化表面への化学蒸気の結合がNLCを使って検出され、報告された⁽³⁾。この原理を使って、米プラティパス・テクノロジーズ社(Platypus Technologies)は、安定で再現性があり、潜在的な干渉化合物(PIC)に免疫があるNLCベースのDMMPセンサを開発したと発表した。

NLCベースのDMMPセンサは高さが $5\mu\text{m}$ で直径が $10\mu\text{m}$ の高分子マイクロピラーを $20\mu\text{m}$ 間隔(中心間)で配置した5mm径のアクティブ領域をもち、ガラス基板上に作製された。この基板は2nm厚のチタン接着層に続いて、10nm厚の金膜がコーティングされている。この金被覆基板上にメルカプトウンデカン酸の自己集合単分子層を形成し、次いで、アルミニウム過塩素酸塩溶液を使ったスピンコーティングによりアルミニウムイオン(Al^{3+})で官能化した。最終的に、ニトリル(-CN)基を含むLC E7薄膜をこれらの処理基板上に積層した。マイクロピラーは、アクティブ領域全体に均一なNLC膜(約 $5\mu\text{m}$ 厚み)を安定化させて維持した。

このセンサを拡散光ボックスと電荷結合素子(CCD)カメラとの間の2枚の交差偏光板を側面に配備した特注品の曝露チェンバ内に曝した。この装置を一定温度に保たれた環境チャンバ内に配置し、カスタマイズされた気体デリバリシステム[質量流束コントローラ、ゼロ空気(NO_x , SO_2 , NO_2 , O_3 , SO_2 , H_2S を含まない乾燥空気)源、ソレノイド弁、および標準DMMPガスシリンダ]を使って必要なDMMP濃度を発生させた。湿ったガス流は、ゼロ空気を水中でバブリングして、それをDMMPガスと適

切な比率で混合することによって発生させた。このセンサを、標準ガスシリンダまたは各液体を通した窒素バブリングによって発生させた各種濃度のDMMPとPICの1リットル/分(min)の流速に曝した。センサからの光応答(すなわち白色光量)を、CCDカメラで取得したデジタル画像の平均グレースケール強度計算によって決定した。

高感度の選択的検出

NLCの-CN基とセンサ表面の Al^{3+} との相互作用により、界面のNLC分子は表面に垂直に整列させられる。このアライメントが膜全体に伝搬すると、交差偏光板間に置かれたセンサを通る光の透過はもはや不可能になった。センサをDMMPに曝すと、これらの分子は急速にNLC膜を通して拡散し、界面で Al^{3+} イオンに結合した。 Al^{3+} イオンはNLCの-CN基よりもDMMPのホスホリル基を強く配位するため、DMMPは界面のNLCを置換した。配位したDMMP分子の表面被覆率密度が閾値を超えるや否や、NLC膜は配向転移を起こし、センサを通る光の透過が可能になった。

NLCベースセンサは125ppbのDMMPに対して測定可能な応答を2min以内に発生した(図2)。この応答は急速に増大し、その後飽和に達し、DMMPが

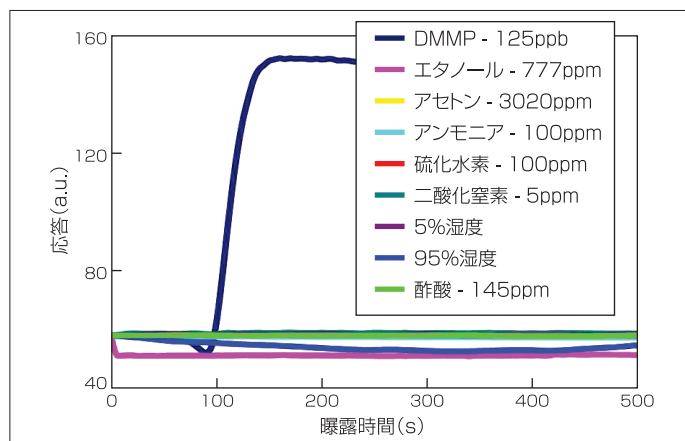


図2 NLCベースのセンサをDMMP、神経ガス「サリン」模倣薬品、他のガス状実験室化学薬品に曝露した。点線は応答時間を示している。

存在する限りそのまま一定となった。このデータから、このセンサは、DMMPに比べて少なくとも40倍以上の高い濃度で試験されたにもかかわらず他のPICに対して応答しないことも明らかになった。試験されたPICに対するDMMPの選択的検出は他の化学薬品に比べてDMMPの方が Al^{3+} に対する結合親和性が高いことによる。また、このセンサは湿度にも応答しなかった。これは、他の技術に基づく既存のセンサとは異なる、NLCベースセンサの際立つ属性である。この湿度に対する不透性はNLCの-CN官能基が存在する界面では Al^{3+} イオンに対する水分子の結合親和力が低下することで説明できる。

NLCベースセンサをDMMPに曝露後、NLCの配向転移が誘起されるまでの時間はNLC膜を通る界面への質量移動速度、すなわちDMMPの濃度とその流速に依存する。一定のガス濃度では、センサは流速を増すにつれ高速で応答する。センサの応答時間(応答がその変化の50%に達するまでの時間)のDMMP濃度依存性は明確に定義された乗則特性に従っていた(図3)。曝露後の応答時間を測定することによって、DMMPの現在濃度はドーズ-応答曲線から求まる。

界面におけるDMMPと Al^{3+} との相互作用は不可逆的な化学転換ではなく平衡を基礎とする配位錯体生成である。したがって、DMMPの流れがゼロ空気では置換されると、ゼロ空気流へのDMMPの拡散を促進する濃度勾配が発生する。その後、非占有 Al^{3+} サイトはNLCの-CN基の結合に利用可能になる。その結果、DMMPの表面被覆率密度は閾値以下に低下し、NLCは表面に垂直に再配向する。フラッシュが十分ならば、NLCセンサはその初期の状態に戻る。この応答は可逆的である(図4)。実験は、このセンサがほとんどまたは

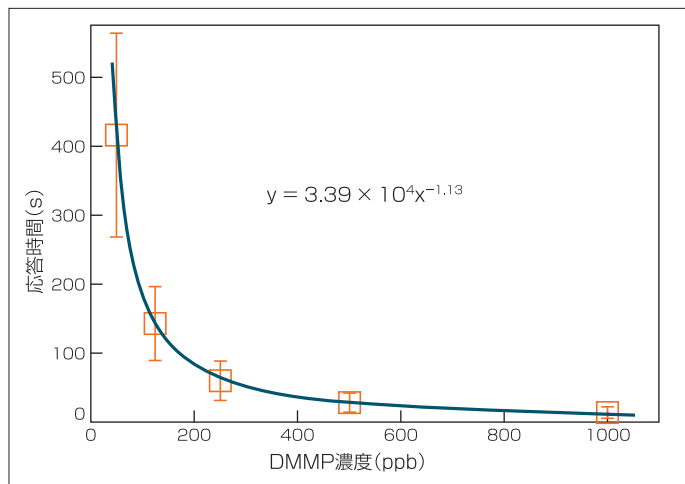


図3 NLCベースのDMMPセンサのドーズ応答は非常に正確である。エラーバーは18のセンサ(三つの独立したロットから各6)による応答の標準誤差を表している。

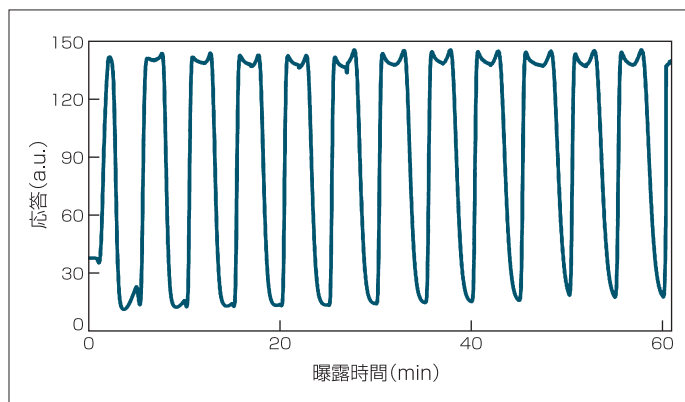


図4 NLCベースのDMMPセンサは標的分析物が除去されるとすぐに元に戻った。ここで、センサは125ppbのDMMP(2min)とゼロ空気(3min)の交互流に12サイクル曝露された。

全くヒステリシスなしに連続動作する機能を1時間以上保持することも明らかにした。

このロバスト、小型、かつ安価なDMMPセンサに加えて、金属錯体、チオール、高分子などの各種結合化学を

利用して、多数の生物医学、環境、産業衛生、自国のセキュリティ用途で注目されている酸化窒素、オゾン、硫化水素などの様々な気体を検出することによって、われわれのNLCベースプラットフォームの多用途性を実証した。

謝辞

著者は、プラティパス・テクノロジーズ社チームのダーリン・モスト、アビジット・セン、ハイジ・ファン・トレック、バート・グリーンワード、カート・クブショ、マイケル・ボンズらの研究協力と米国防総省、国立予防衛生研究所(NIH)、国立環境衛生科学研究所(NIEHS)からの研究資金援助に深く感謝している。

参考文献

- (1) B. Bahadur, Liquid Crystals: Applications and Uses, 3, World Scientific, Singapore(1992).
- (2) V.K. Gupta, T.B. Dubrovsky, and N.L. Abbott, Science, 279, 2077-2080(1998).
- (3) R. Shah and N.L. Abbott, Science, 293, 1296-1299(2001).
- (4) S. Furunza et al., Liquid Crystals, 16, 277-285(1994).
- (5) R.M. Crooks et al., Faraday Discussions, 107, 285-305(1997)

著者紹介

バーラット・R・アチャリヤ (Bharat R Acharya)はプラティパス・テクノロジーズ社のセンサ開発ディレクタ。e-mail: bacharya@platypustech.com