

|      |           |       |      |
|------|-----------|-------|------|
| 整理番号 | H27-J-086 | 報告者氏名 | 田邊一郎 |
|------|-----------|-------|------|

研究課題名

遠紫外プラズモニック材料としてのアルミ薄膜の特性評価と物質選択的高感度バイオセンサーの開発

<代表研究者> 機関名：関西学院大学理工学部 職名：助教 氏名：田邊一郎  
 <現在の所属> 大阪大学大学院基礎工学研究科

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

金属表面の屈折率変化を鋭敏に検出するプラズモンセンサーは、DNA やタンパク質の検出や濃度分析などのバイオセンサーをはじめとした幅広い分野で研究が進められており、その検出感度の向上は大きな課題となっている。また、従来の金や銀による可視光を利用したセンサーは、測定領域の平均屈折率変化のみを検出しており、物質選択性を持たなかった。

そこで、本研究では、物質が数多くの電子遷移を示し高い屈折率を持つ、波長 200 nm 以下の遠紫外光を用いることで、高い感度と物質選択性を持つ新たな表面プラズモンセンサーを開発することを目的とした。遠紫外光を用いることで、(1) 高いセンサー感度、(2) 極表面の空間選択的センシング、(3) 物質選択的センシングという 3 つの大きな特徴が期待できる。

本研究助成により、アルミニウム薄膜の遠紫外領域を含んだ領域のプラズモン共鳴特性を測定し、さらにその屈折率依存性を明らかにすることに成功した。具体的には、石英プリズム上に製膜したアルミニウム薄膜の反射率を測定し、空気中と有機溶媒(HFIP)中で、その入射波長依存性と入射角度依存性を明らかにした。また、サファイヤプリズム上にアルミニウム薄膜を製膜することで、より多くの液体分子を測定対象とすることができることを明らかにした。さらに、屈折率の実部(Refractive index  $n$ )の影響だけでなく、屈折率の虚部(Extinction coefficient  $k$ )の影響についても検討を行い、プラズモン共鳴の吸収と分子の吸収の相互作用(強結合)を観察することに成功した。

また、検出分子群をさらに広げていく試みとして、近年注目を集めるイオン液体を想定し、まずはアルミニウム薄膜のない状況での各種イオン液体の遠紫外スペクトルを測定し、量子化学計算を組み合わせることでその帰属を明らかにした。

これらの成果については国内外の学会で定期的に報告を行った。また、論文としてもまとめ、一報は既に出版、もう一報も既に掲載が決定している。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

国内学会口頭発表

- (1) 田邊一郎, 田中嘉人, 領木貴之, 渡利幸治, 後藤剛喜, 黄川田昌和, 居波涉, 川田善正, 尾崎幸洋  
「センサー応用に向けたアルミニウム薄膜の遠紫外表面プラズモン特性の屈折率依存性研究」  
第13回プラズモニクスシンポジウム、愛媛大学城北キャンパス、17:10-17:30、2016年1月22日
- (2) 田邊一郎, 田中嘉人, 領木貴之, 渡利幸治, 後藤剛喜, 黄川田昌和, 居波涉, 川田善正, 尾崎幸洋  
「アルミニウムの遠紫外表面プラズモン特性の屈折率依存性」  
第63回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学大岡山キャンパス、20p-S622-17、2016年3月20日
- (3) 田邊一郎, 藏脇悠司, 森澤勇介, 尾崎幸洋  
「減衰全反射遠紫外分光と量子化学計算によるイミダゾリウム系イオン液体の電子状態研究」  
日本化学会第96回年会、同志社大学京田辺キャンパス、4E4-33、2016年3月27日
- (4) 田邊一郎, 渡利幸治, 田中嘉人, 領木貴之, 後藤剛喜, 黄川田昌和, 居波涉, 川田善正, 尾崎幸洋  
「センサー応用に向けたアルミニウムの遠紫外表面プラズモン特性研究」  
平成28年度日本分光学会年次講演会、大阪大学豊中キャンパス、10時50分-11時05分、2016年5月24日、若手講演賞受賞

国内学会ポスター発表

田邊一郎, 藏脇悠司, 森澤勇介, 尾崎幸洋  
「遠紫外分光法と量子化学計算を利用したイオン液体の電状態研究」  
平成28年度日本分光学会年次講演会、大阪大学豊中キャンパス、P34、2016年5月26日

国際学会口頭発表

I. Tanabe, Y. Tanaka, T. Ryoki, K. Watari, T. Goto, M. Kikawada, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki  
“Development of far- and deep-ultraviolet surface plasmon resonance (SPR) sensor using aluminum thin film”  
SPIE Annual meeting (San Diego, USA, Invited speaker) **August/30/2016**

学術論文（査読あり）

- (1) I. Tanabe\*, Y. Kurawaki, Y. Morisawa and Y. Ozaki,  
“Electronic Absorption Spectra of Imidazolium-Based Ionic Liquids Studied by Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculation”  
**Phys. Chem. Chem. Phys.**, 18, 22526-22530 (2016).
- (2) I. Tanabe\*, Y. Tanaka\*, T. Ryoki, K. Watari, T. Goto, M. Kikawada, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki  
“Direct optical measurements of far- and deep-ultraviolet surface plasmon resonance with different refractive indices”  
**Optics Express**, accepted.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

### 【研究の目的】

金属表面の屈折率変化を鋭敏に検出するプラズモンセンサーは、DNA やタンパク質の検出や濃度分析などのバイオセンサーをはじめとした幅広い分野で研究が進められており、その検出感度の向上は大きな課題となっている。また、従来の金や銀による可視光を利用したセンサーは、測定領域の平均屈折率変化のみを検出しており、物質選択性を持たなかった。

本研究では、物質が数多くの電子遷移を示し高い屈折率を持つ、波長 200 nm 以下の遠紫外光を用いることで、高い感度と物質選択性を持つ新たな表面プラズモンセンサーを開発する。遠紫外光を用いることには、主に以下の 3 点の意図がある。

- (1) 物質が**大きな誘電率・屈折率**を持つことによる、**高いセンサー感度**の実現。
- (2) **従来よりも短波長**の光を利用することによる、**極表面の空間選択的センシング**の実現。
- (3) **各物質固有の吸収**を利用することによる、**物質選択的センシング**の実現。

このような高い機能性を持つ遠紫外バイオセンシングを実現するために、**遠紫外域でプラズモン共鳴を発現するアルミニウム**を利用する。プラズモンセンサーに広く採用されている金や銀ではせいぜい波長 350 nm 以上の長波長の光でしかプラズモンを励振できないのに対して、アルミニウムは遠紫外域の短波長の光を利用することができる。

### 【経過】

本研究助成により、次項【結果】に詳述する、以下のことを明らかにした。

- ① 石英プリズム上に蒸着したアルミニウム薄膜の空気中と有機溶媒(HFIP)中での表面プラズモン共鳴(SPR)特性
- ② サファイヤプリズム上に蒸着したアルミニウム薄膜の各種液体中での SPR 特性
- ③ 検出分子候補としてのイオン液体の遠紫外分光測定

### 【結果と考察】

本研究では図 1 に示すような減衰全反射(ATR)型のセットアップを用いて、石英あるいはサファイヤ製のプリズム上に蒸着したアルミニウム薄膜の反射率を測定した。この装置は、プリズム中に重水素ランプからの光を入射し、アルミ薄膜を蒸着した界面で全反射した光を検出する。入射角度を変えながら、波長 140-300 nm のスペクトルを測定することができる。遠紫外光を検出するためには光路中の水蒸気や酸素を除去する必要があるが、装置内を乾燥窒素で置換することで真空雰囲気よりも簡便に達成した。

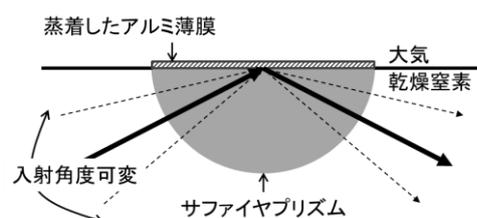


図1 装置測定部のモデル図

- ① 石英プリズム上に蒸着したアルミニウム薄膜の空気中と有機溶媒(HFIP)中での表面プラズモン共鳴(SPR)特性

まず、石英プリズム上に蒸着したアルミニウム薄膜(23 nm)の空気中での反射スペクトルの測定結果を図 2a に示す。入射角度を変えながら測定した結果、入射角度が小さくなるほど SPR 波長(スペクトルのディップとして観察される)が長波長側にシフトすることが分かった。また、得られたスペクトルから、反射率の入射波長と入射角度の依存性を示す 2D スペクトルを得ることができ(図 2b)、波長が長くなるほど SPR 角度が低角側にシフトすることや、低角シフトに伴って SPR 角のディップがシャープになっていくことが確かめられた。

このような挙動は SPR に特徴的なものであり、フレネルの式に基づく数値シミュレーションにおいてもよく再現された(図 2c)。また、SPR の分散関係も実験と計算でよく一致することが確かめられた(図 2d)。

次に、このアルミニウム上に測定波長域に吸収を持たない液体である 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP、屈折率~1.3)を滴下して同様の測定を行った(図 3)。その結果、空気中と同様に入射角度が小さくなるにしたがって SPR 波長はレッドシフトし(図 3a)、SPR 角度は入射波長が長くなるほど低角側へとシフトした(図 3b)。また、空気中と HFIP 中の SPR を比較した場合、HFIP の滴下(=屈折率の増大)に伴って SPR 波長は長波長シフトし、SPR 角は高角シフトすることが分かった。これらの結果はシミュレーションでも良く再現され(図 3c)、分散関係も実験・計算でよく一致した(図 3d)。

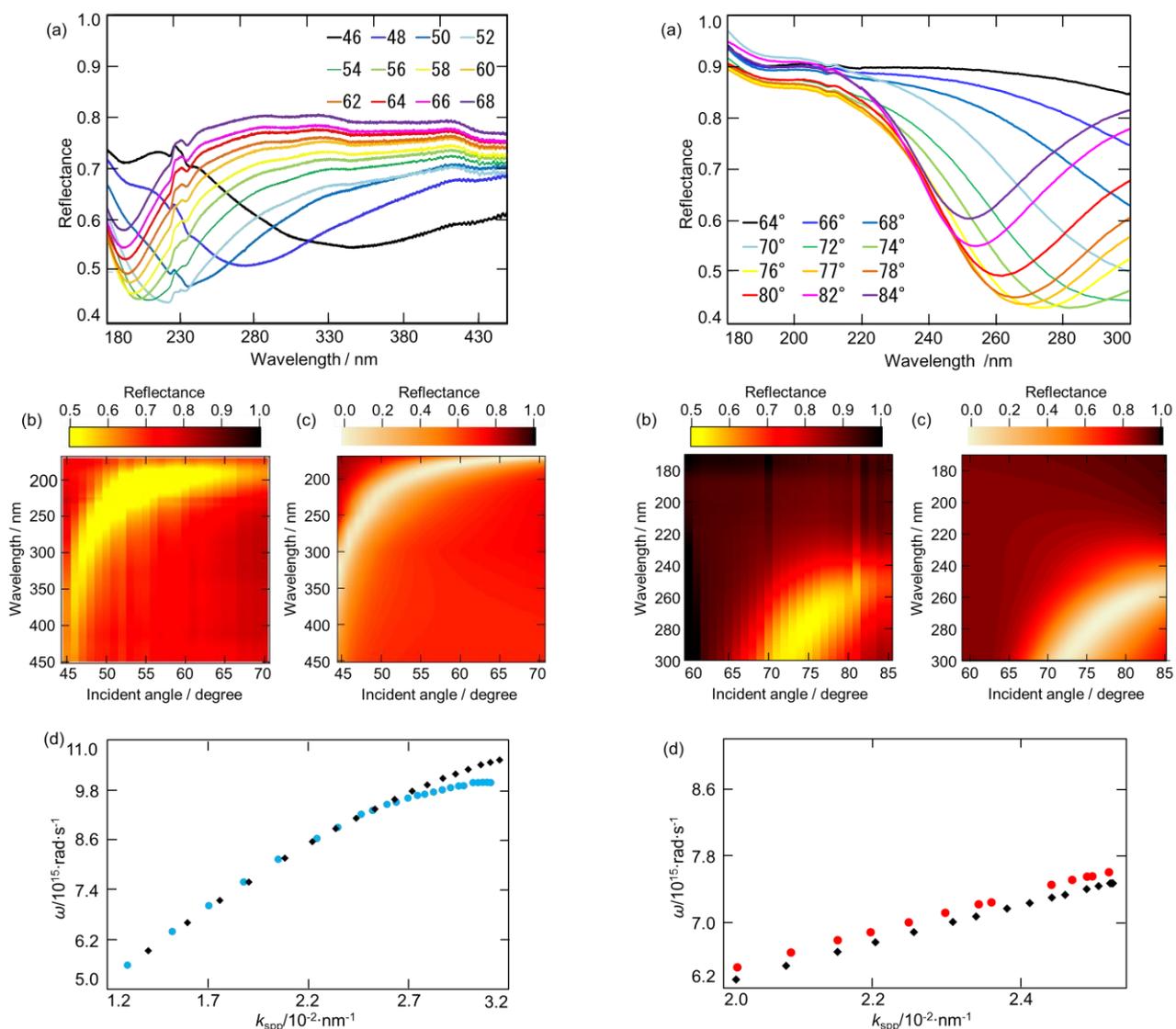


図2 石英プリズム上のアルミニウム薄膜の空気中における

- (a) 反射スペクトル
- (b) 2D スペクトル
- (c) シミュレーション
- (d) 分散関係

図3 石英プリズム上のアルミニウム薄膜のHFIPにおける

- (e) 反射スペクトル
- (f) 2D スペクトル
- (g) シミュレーション
- (h) 分散関係

## ② サファイヤプリズム上に蒸着したアルミニウム薄膜の各種液体中での SPR 特性

次に、石英プリズムに代わりサファイヤプリズムで同様の測定を行った結果、HFIP だけでなく種々の液体 (2-propanol, 2-butanol, 2-octanol) で紫外域に存在する SPR 波長を測定することができた(図 4a)。測定された SPR 波長と物質の屈折率の間には強い正の相関がみられ(図 4b)、本系のセンサーとしての有用性を支持する結果となった。これらのシフト幅は金を用いた従来の可視 SPR よりも大きいことから、センサーとしての強みを示すこともできた。

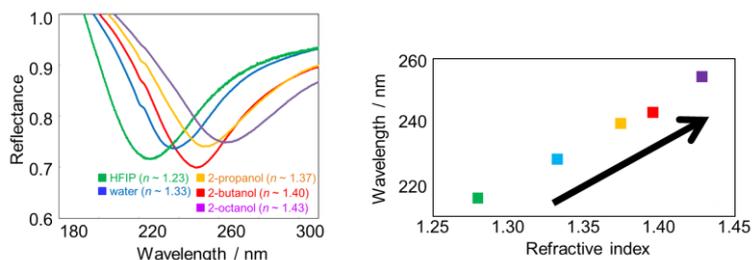


図 4 サファイヤプリズム上のアルミニウム薄膜の (a)反射スペクトルと(b)SPR 波長の屈折率依存性

また、図 4 に示した結果は測定波長域に吸収のない分子を載せた場合の SPR 特性だが、吸収のある物質を載せた場合、さらに大きな SPR 波長のシフトや、SPR ディップのスプリットング(強結合)などの現象が観察され、屈折率の実部(Refractive index  $n$ )の影響だけでなく、屈折率の虚部(Extinction coefficient  $k$ )の影響についても明らかになった。このような SPR と分子の相互作用は、可視域や赤外域でこれまでに報告があり、本研究はそれを波長が短い紫外域で初めて実現したものとなる。

## ③ 検出分子候補としてのイオン液体の遠紫外分光測定

最後に、さらなる検出分子群の拡張を目的として、近年注目を集めるイオン液体の遠紫外スペクトルの測定を行った。まずは、代表的なイオン液体であるイミダゾリウム系イオン液体での測定を行った。その結果、図 5a に示すような特徴的なスペクトルが測定され、このスペクトルは TD-DFT 法による量子化学計算によりよく再現された(図 5b)。特に、イオン液体の炭素鎖長変化に伴うピーク波長のシフトまでよく再現されており、本研究の妥当性を示している。量子化学計算の結果、遠紫外領域みられるピークは、主に炭素鎖にまで電子が広がった分子軌道(HOMO-1)から、イミダゾール環に電子が局在化した LUMO への電子遷移によるものであることが分かった。

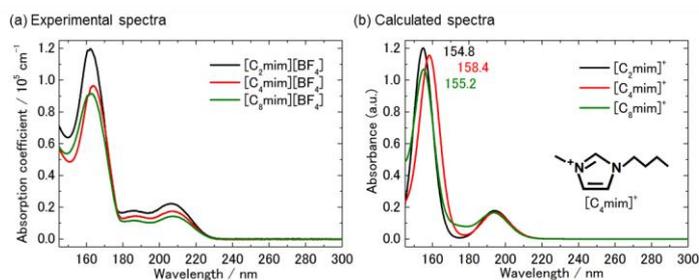


図 5 イミダゾリウムイオン液体の(a)実験と(b)計算によって得られた遠紫外スペクトル

今回観察されたような遠紫外域に特徴的なピークを持つイオン液体は、アルミプラズモンのターゲットのモデル分子としても非常に有用だと考えられ、今後アルミプラズモンとイオン液体との相互作用を明らかにしていく予定である。

今回観察されたような遠紫外域に特徴的なピークを持つイオン液体は、アルミプラズモンのターゲットのモデル分子としても非常に有用だと考えられ、今後アルミプラズモンとイオン液体との相互作用を明らかにしていく予定である。

以上の結果について、③の成果は既に英国化学会(RSC)の学術雑誌 *Phys. Chem. Chem. Phys.* に掲載され、①についてはアメリカ光学会の学術雑誌 *Optics Express* に掲載が決定した。さらに、②の結果についても現在論文としてまとめている最中である。さらに、これらの成果から、今年 8 月にアメリカのサンディエゴで開催された国際学会(SPIE Annual meeting)に講演を依頼されるなどの注目を集めている。