

整理番号	H29-J-016	報告者氏名	杉本 泰
------	-----------	-------	------

研究課題名

可視領域に近接場増強効果を有する低損失シリコン微小球の作製と表面増強蛍光

<代表研究者> 機関名：神戸大学 職名：助教 氏名：杉本 泰  
大学院工学研究科

<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>

特定のたんぱく質やウイルスに蛍光分子を化学的に結合し、蛍光により識別・検出する蛍光検出型バイオセンサは迅速且つ高感度なセンシング技術として注目されている。近年、貴金属ナノ構造の表面プラズモン共鳴 (SPR) による近接場増強効果を利用し、界面付近の選択的な蛍光増強によって高感度化を実現する研究が行われているが、金属表面で発生する蛍光物質からの非輻射エネルギー移動により、蛍光のクエンチングが起こる。これらの非輻射的な緩和過程・光損失は局所温度上昇を引き起こし、検出物質や蛍光標識の劣化によって検出感度を低下させる要因となる。本研究では光損失の無い誘電体材料を用いて、センシング応用に向けた著しい蛍光増強効果を示すナノ粒子コロイドを開発した。本研究では、100-250 nm の結晶性 Si 粒子を形成し、コロイド安定性を付与することで、プロセス性に優れた材料形態且つ蛍光増強に精緻な構造設計を必要としないという高度機能を実現することを目的とした。顕微分光法による単一 Si ナノ粒子の光学特性評価を行い、Mie 共鳴による局所電場増強効果を示した。Si ナノ粒子の蛍光増強効果を実証するために、基板-蛍光色素-Si 粒子からなる誘電体ナノ構造を形成し、顕微分光法による蛍光色素の発光スペクトル測定を行った。さらに、誘電体・金属両者の利点を最大限に活用し、低損失且つ大きな電場増強効果を有する誘電体ナノ構造-金属ハイブリッド共振器の開発と蛍光増強への応用について研究を行った。共振器に結合した量子ドットの発光測定を行い、最大 700 倍の発光強度増強を実現した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii

"Colloidal Silicon Nanoantenna for Low-Loss Dielectric Nanophotonics Platform" Abstract NM09.15.02, 2018 MRS Spring Meeting & Exhibit, April 2-6 (2018), Phoenix (USA)

Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii

“Resonant Dielectric Nanoparticles as Efficient Nanoantennas in Optical Regime” Abstract 19p-211B-3, 2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018年9月18—21日, 名古屋国際会議場

【論文】

Hiroshi Sugimoto, and Minoru Fujii, "Broadband Dielectric-Metal Hybrid Nanoantenna -Silicon Nanoparticle on Mirror", ACS Photonics, Vol. 5, Issue 5, pp. 1986–1993 (2018).

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

### 【目的】

特定のたんぱく質やウイルスに蛍光分子を化学的に結合し、蛍光により識別・検出する蛍光検出型バイオセンサは迅速且つ高感度なセンシング技術として注目されている。近年、貴金属ナノ構造の表面プラズモン共鳴 (SPR) による近接場増強効果を利用し、界面付近の選択的な蛍光増強によって高感度化を実現する研究が行われている。センシングデバイス上に金属ナノ構造を作製する有効な手段として、金属ナノ粒子 (10-100 nm) のコロイド溶液を用いたウェットプロセスにより基板上に金属ナノ粒子を配列させる方法が用いられている。近接場増強効果を最大限に活用するためには、蛍光分子を金属ナノ構造表面近傍に配置する必要があるが、金属表面で発生する蛍光物質からの非輻射エネルギー移動により、蛍光のクエンチングが起こる。そのため、電場増強度を維持しながらクエンチングを抑制するために非常に精緻な金属-蛍光体間の距離制御及び構造の設計が必要となる。さらに、これらの非輻射的な緩和過程・光損失は局所温度上昇を引き起こし、検出物質や蛍光標識の劣化によって検出感度を低下させる要因となるため、金属ナノ構造を用いた蛍光バイオセンサは実用化には至っていない。本研究では光損失の無い誘電体材料を用いて、センシング応用に向けた著しい蛍光増強効果を示すナノ粒子コロイドを開発する。高屈折率誘電体ナノ構造は微小構造内に電場を集中し、表面付近で金属と比べて遜色のない大きな近接場増強度を示す事が予想されている。微小球体の基本モードの共鳴波長は、材料の屈折率  $n$ 、粒径  $D$  (nm) を用いておおよそ  $nD$  で表され、可視光領域 (400~700 nm) で光学共鳴を示すためには  $D=150$  nm の粒子の場合、屈折率が 3~4 程度必要である。Si は可視領域で高い屈折率 (~3.6) を有しており、この条件を満たしている。また、可視域での消光係数が著しく小さい (金の 1/10 以下) ため、表面プラズモン共鳴と起源が異なり光損失によるクエンチングや温度上昇の問題が生じない。

本研究では、100-250 nm の結晶性 Si 粒子を形成し、コロイド安定性を付与することで、プロセス性に優れた材料形態且つ蛍光増強に精緻な構造設計を必要としないという高度機能を実現することを目的とした。コロイドという材料形態により、貴金属ナノコロイドで培われたナノ粒子表面への生体分子結合技術や基板固定化・配列技術を直接適応する事が可能となる。溶液プロセスにより様々な基板上に Si 粒子を配置し、センシング応用に向けた性能 (蛍光増強度など) を実証することを目的とした。

### 【研究結果】

#### 1. Si ナノ粒子コロイドの形成・粒径制御

本研究では同時スパッタリング法により作製した Si サブオキシド ( $\text{SiO}_x$ ,  $x \sim 1.25$ ) 薄膜を窒素雰囲気下で 1300~1600°C の範囲で熱処理を施し、結晶 Si 微粒子を形成した。フッ化水素酸で  $\text{SiO}_2$  を薄膜エッチングすることで、Si ナノ粒子を溶液中に取り出した。図 1 (a) に熱処理温度 1500°C で作製した球状 Si ナノ粒子コロイドの写真と透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。粒径 100~150 nm 程度のコロイド Si 粒子が形成されていることがわかる。

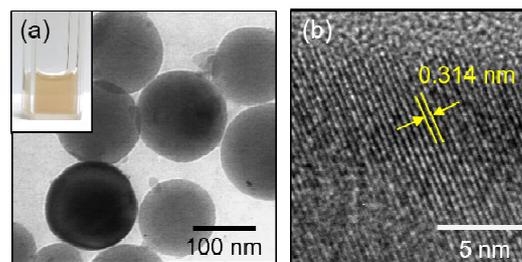


図 1. (a) Si ナノ粒子コロイドの写真と透過型電子顕微鏡像 (b) 高分解能像。

図1 (b)の高分解像より、Si 結晶の{111}面に一致する格子像が明瞭にみられ、それぞれのSi ナノ粒子が高い結晶性を有することを示している。成長温度制御により 100-250 nm の範囲で平均粒径制御に成功した。加えて、段階的な遠心分離により、粒径分布を 20%以下まで低減することに成功した。

## 2. Si ナノ粒子の光散乱特性評価

作製した粒子の光学共鳴および近接場増強効果を調べるために、溶液の吸光度スペクトル評価および顕微分光による単一 Si 粒子の散乱スペクトル測定を行った。溶液の消光スペクトルでは可視領域にピークが見られた。図2 上部は実験的に得られた直径 178 nm の単一 Si ナノ粒子の散乱スペクトルである。可視波長領域に磁気双極子・電気双極子モードに由来する比較的シャープなピークが見られる。また、そのスペクトル形状は図2 下部に示す Mie 理論による計算結果と非常に良く一致している。これは、作製した Si ナノ粒子が真球に近い形状であること、高い結晶性を有することに由来すると考えられる。これらの共鳴モードは波長より小さな粒子内部に電場を集中させるため、特に粒子表面近傍において、大きな局所電場増強が期待できる。これらは貴金属ナノ構造の表面プラズモン共鳴 (SPR) と起源が異なるため、熱的に緩和する割合も非常に小さいと予想される。

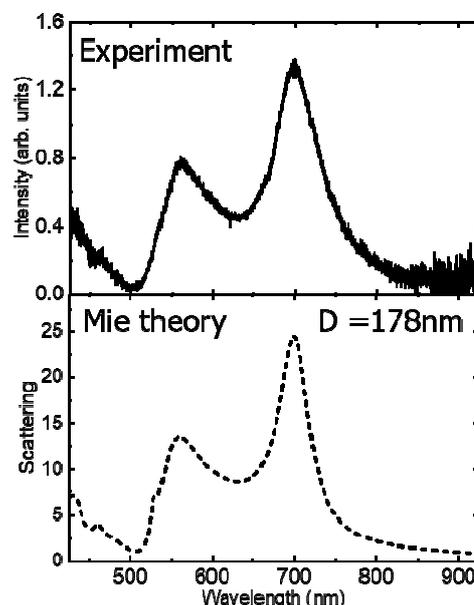


図2. 単一 Si ナノ粒子の散乱スペクトル(上部) 実験、(下部) Mie 理論計算結果。長波長側・短波長側それぞれのピークは磁気・電気双極子モードに起因する。

## 3. Si ナノ粒子を用いた蛍光分子の発光増強

Si ナノ粒子の蛍光増強効果を実証するために、基板-蛍光色素-Si 粒子からなる誘電体ナノ構造を形成し、顕微分光法による蛍光色素の発光スペクトル測定を行った。図3 (a)に境界要素法により計算したシリカ基板上に Si ナノ粒子を配置した構造の電場強度分布を示す。Si 粒子内部と表面付近に電場増強が見られ、基板-Si 粒子界面に特に電場増強度が大きいことがわかる。そのため、蛍光色素を界面に配置した系で高い発光増強が期待できる。本研究では、蛍光色素にローダミン B をドロップコートしたシリカ基板上に、Si ナノ粒子を配置し、図3 (b)に示す構造を形成した。顕微分光による単一 Si 粒子の散乱スペクトル測定をおよび蛍光色素の発光スペクトル測定を行い、Si 粒子が無い場合の蛍光スペクトルと比較することで発光増強度を評価した。励起波長と粒子径-共鳴波長の関係を詳細に調べ、最大で約 200 倍の発光増強を達成した。本実験結果は損失の小さいシリコンにより、蛍光体-共鳴構造間のスペーサー無しで非常に高い発光増強強度を実現した初めての成果である。

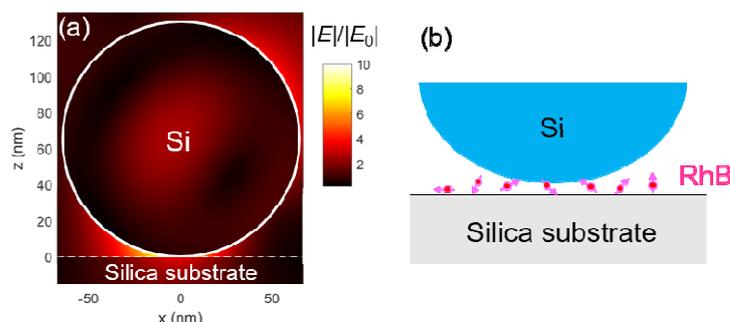


図3. (a) シリカ基板上に配置した Si ナノ粒子近傍の電場強度分布。(b) 作製された構造の模式図。

#### 4. 金属平面-Si 粒子ナノアンテナのパーセル効果による発光増強

3で述べた魅力的な特性の一方、金属と同程度の粒子サイズで高い電場閉じ込め効果を得るには、誘電体単独では限界がある。本研究では、誘電体・金属両者の利点を最大限に活用し、低損失且つ大きな電場増強効果を有する誘電体ナノ構造-金属ハイブリッド共振器の開発と蛍光増強への応用について研究を行った。モデル構造として、金属平面基板上に微小スペーサーを介して金属ナノ粒子を配置した Nanoparticle on Mirror (NPoM) 構造 (図4a, b) を提案した。Si ナノ粒子の電気双極子モードと鏡像効果及び金属表面の伝搬型表面プラズモンとの強い相互作用により、ギャップ部分に非常に大きな増強電場 (40 倍以上) が生じる。金属平面基板にコロイド Si 粒子を固定し、NPoM 構造を形成し、理論計算・実験双方から単一ナノ共振器構造の基礎光学特性を評価した。図4 (b) に示すように、発光性量子ドットを自己組織化単分子 (SAM) 膜で被覆した金基板に吸着させ、量子ドット単層膜を形成した。金基板の平坦性が共振器構造の性能に大きく影響すると予想されたため、テンプレートストリッピング法により超平坦な金薄膜を形成する技術を開発し、表面ラフネスを 1 nm 以下まで低減した。顕微分光システムにより、単一共振器構造の散乱および発光スペクトル評価を行い、共鳴スペクトルと発光の増強度について調べた。量子ドット薄膜を層数を制御して積層する手法を開発し、3 ナノメートルの精度で膜厚制御されたスペーサー層を形成した。境界要素法による電磁場分布及び走査型電子顕微鏡観察・顕微分光スペクトル結果より、散乱スペクトルを構成する共振器モードを明らかにした。量子ドットの発光スペクトル測定を行い、Si 球が無い場合の蛍光スペクトルと比較することで発光増強度を評価した (図4 (c))。共振器の実効的な面積を定量的に評価し、平面金基板上的量子ドットの発光と比較して最大 700 倍の発光強度を実現した。これは SiNPoM のパーセル効果による発光増強であることを明らかにした。上記の 2~3 の結果はコロイド Si 粒子で共鳴効果・発光増強効果を示す初めての結果であり、代表者が筆頭著者として論文発表済みである (研究発表一【論文】参照)。

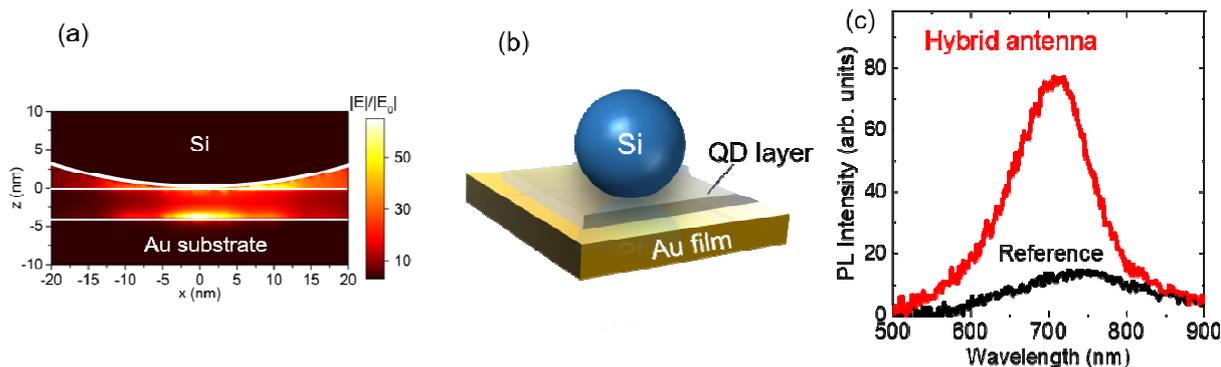


図4. (a) Si 粒子-金平面からなる NPoM 構造のギャップ付近の電場強度分布。(b) SiNPoM 構造の模式図。(c) NPoM アンテナ構造とリファレンスの発光スペクトル。