

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月10日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04940

研究課題名（和文）オットー光学配置を利用したペーパープラズモニクセンサの構築

研究課題名（英文）Development of paper-based plasmonic sensors using the Otto configuration

研究代表者

福田 伸子（Fukuda, Nobuko）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：90360635

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：塗工紙表面に金の連続膜を蒸着したものをプラズモン場を発生させるセンサシートとし、プリズムと紙との間にギャップを形成しOtto光学配置を構築した。反射率の入射角分散を計測したところ、全反射条件下で急峻な反射率減衰が見られたことから、表面プラズモン共鳴の発現が確認された。また、紙上の金連続膜表面にタンパク質を吸着させると、プラズモン共鳴角のシフトが見られたことから、Otto光学配置を利用すれば、紙を基材とした場合でもナノレベルの微小な誘電体膜厚変化を検出可能であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面プラズモン共鳴を利用したバイオ・ケミカルセンシング手法は、これまでほぼ全てがKretschmann光学配置を利用したものであったが、本研究ではOtto光学配置を利用すれば極めて安価な紙を基材に用いてナノレベルの誘電体膜厚変化を検出できることを実証した。紙の上で伝搬型表面プラズモン共鳴をOtto配置で発現させた例はこれまでにほとんど無く、紙のオプティクス利用の可能性を新たに示したものと言える。バイオセンシングにおいては、検体が付着するチップを使い捨てにすることがマストであるが、紙を利用することで従来の基材であるガラスやプラスチック板のように嵩張らず、容易に焼却処分できるようになる。

研究成果の概要（英文）：The gold-deposited paper was used for a sensor sheet in the Otto optical configuration. Dependence of the reflectance on the incident angle shows dramatic attenuation of the reflectance at an angle under the condition of total reflection, which is the phenomenon of surface plasmon resonance. In addition, when proteins were adsorbed on the surface of the gold film on the paper, a shift of the plasmon resonance angle was observed. This means that paper is used as the substrate for detecting addition of dielectric nanolayers in the Otto optical configuration.

研究分野：プラズモニクス、表面界面分析、材料化学

キーワード：表面プラズモン共鳴 オットー配置 紙 固体脱濡れ 局在表面プラズモン共鳴

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまでに、Kretschmann 配置 (Fig. 1a) と呼ばれる光学配置を利用し、金属やシリコンなどプローブ光に対して吸収を持つ材料層と酸化物誘電体層との膜厚を精密に制御することによって反射率減衰を急峻にできることを見出し、分子認識センサの高感度化を実証している。現状、SPR を利用した殆どのセンサには Kretschmann 配置が採用されている。これは、Fig. 1a に示すように、透明なセンサチップ基材背面からプリズムを通して全反射条件でプローブ光を入射し、その反射光を検出する配置であるため、光学系を組みやすいことが大きな要因である。ガラスは、SPR センサのチップ基材として最も実績のある基材である反面、加工性、柔軟性、使用後の処分法などに難点がある。そこで研究代表者は、センサチップ基材として安価で軽量、印刷可能で加工性に優れ、裁断や焼却などで処分容易な紙を利用できれば、SPR センサの利便性や汎用性が一層向上し、オンサイトで簡易計測やオンデマンドで所望のセンサチップを製作できるようなシステム構築に繋がるのではないかと考え、本研究を提案するに至った。

これまで紙が SPR センサのチップ基材として利用されなかった理由は、プローブ光に対する不透明性である。しかしながら、Fig. 1b に示すような Otto 配置と呼ばれる光学配置は、不透明な基材を用いたとしても、基材上に堆積した金属表面上で SPR を発現する。この光学配置の場合、センサチップ基材上に堆積された金属層の表面とプリズムとの間にエア (あるいは水などの誘電体) ギャップを必要とするが、これをセンサ界面との分子認識反応場として利用することができる。つまり、Otto 配置を採用することにより、紙を SPR センサ用チップ基材に用いた化学・バイオセンシングが可能となる。また、紙には印刷プロセスによる加工に極めて高い適合性があるので、センシング用のチップ作製プロセスとして、研究代表者がここ数年取り組んでいる印刷デバイス製造技術を活用することができる。低コストなセンサチップ製造技術は、センサチップの低価格化につながるため、SPR センサの「敷居の高さ」を下げる要因にもなりうる。

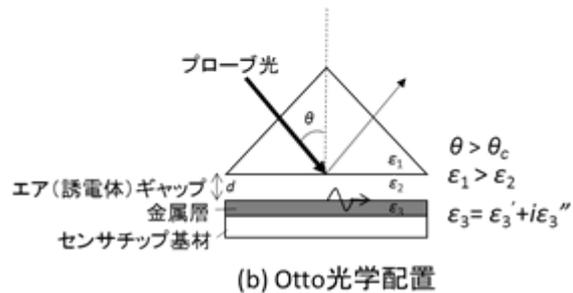
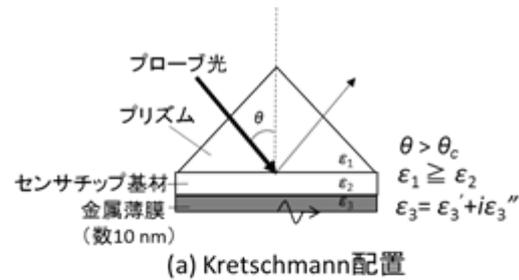


Fig.1 SPR 発現のための光学配置

2. 研究の目的

紙の上に形成させた金属表面で表面プラズモン共鳴 (SPR) が発現することを示し、「紙」を化学・バイオセンサ用のチップ基材とするペーパープラズモニックセンシングの可能性を実証することを研究目的とする。殆どの SPR センサで採用されている Kretschmann 光学配置とは異なる、Otto 光学配置を利用し、紙をセンサチップ基材に利用した最適な光学系を設計する。印刷技術を用いて紙上にプラズモン場や分子認識場を形成し、SPR と分子認識によるたんぱく質などの検出が可能であることを実証する。

3. 研究の方法

(1) 紙をプラズモン場とする Otto 配置光学系の構築を目標として研究を行った。Otto 光学配置の設計は、表面プラズモン共鳴 (SPR) による反射率減衰が得られるよう、Fresnel の式に従った計算に基づいて行った。計算に加え、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、Otto 配置光学系での反射率計測などの実験を通じて、センサとして使用できる可能性のある系の設計を行った。また、Otto 光学配置で形成されたプラズモン場において、ギャップ部の屈折率を変化させたときの反射率の入射角分散における変化を検証した。

(2) 紙の上に堆積された金属表面にたんぱく質が特異吸着できる形を形成し、たんぱく質の吸着をプラズモンカーブのシフトから検出できるかどうかを検証した。

(3) (1) を行う過程で、紙に堆積される金属の量が少なくなるときに観察される金属不連続膜の局在表面プラズモン共鳴による発色が室温・大気圧下での長期静置において、変化することを見出したので、この現象の分析を行った。

4. 研究成果

(1) Fresnel の式を用いた計算によれば、金属種を金とした場合、反射率がゼロとなるプラズモン共鳴角を与えるエアギャップの距離は、入射光波長が長くなるにつれて大きくなる。こ

れは、入射波長が長くなるにつれて、プリズムとエアギャップ界面におけるエバネセント波のエア側への染み出し長が長くなるためである。このエバネセント波と金表面のプラズモンがカップリングすることによって、光は吸収され表面プラズモン共鳴が発現する。そこで、まず Si ウエハ表面に金を 100 nm 蒸着し、Fig.2 の光学系でエアギャップ距離を 500 nm および 1000 nm 見当で形成したときの反射率の入射角分散性を計測した (Fig.3)。入射光が 632.8 nm の p 偏光の場合、500 nm 見当でエアギャップを形成したときに、表面プラズモン共鳴の発現を示す反射率の急激な減衰が見られた。一方、1000 nm 見当でエアギャップを形成したときは、同じ入射角付近において反射率の減衰は見られたが、その減衰は僅かであった。この入射波長では、エアギャップが 500 nm 程度でセンサとしての利用が可能な反射率の入射角分散が得られることが分かった。

次に塗工紙の表面に金を 100 nm 蒸着し、Fig.2 の光学系で反射率の入射角分散性を計測した (Fig.4)。なお、ここでは BK-7 よりも屈折率の大きい S-LHA66 をプリズムに使用し、スライドガラスの代わりに S-LAH66 のガラス板を使用し、ここにシリカをスパッタリングしてギャップを形成した。ギャップが空気の場合、 30° 付近で急激な反射率の減衰が見られ、紙を基材として表面プラズモン共鳴が発現できることを実証した。また、ギャップ内に Milli-Q 水を満たして同様に反射率の入射角分散性を計測した場合、 60° 付近から急激に反射率が減衰することが分かった。この共鳴角の高角度側へのシフトは、ギャップ内の屈折率が大きくなったことにより、表面プラズモン共鳴の起こる条件が変わったためである。この結果より、Otto 光学配置を利用した紙基材上での反射率計測で屈折率変化のセンシングが可能であることを明らかにした。

(2) 塗工紙表面に蒸着された金の表面にピオチン末端となる分子を化学修飾し、ストレプトストレプトアビジンの吸着前後における反射率の入射角分散性を計測した (Fig. 5)。ストレプトアビジンの吸着前から吸着後には、プラズモン共鳴角が 1° 程度高角度側にシフトすることが示された。この結果、金表面で起こるわずか数 nm レベルの誘電体膜厚変化でも Otto 光学配置を利用すれば、紙基材を用いて検出できることが実証された。

(3) 塗工紙への金蒸着量が少量の場合、金は不連続膜となり、その結果、金と空気との界面におけるプラズモン共鳴に起因する発色が得られる。発色の色相は、蒸着量によって異なり、蒸着量が大きくなるにつれて、マゼンタ系 シアン系 イエロー系 金属光沢と変化する。不連続な金薄膜が堆積された状態で、大気圧・室温にて 8 カ月間静置した場合、このプラズモン発色の色相が変化することが分かった。Fig. 6

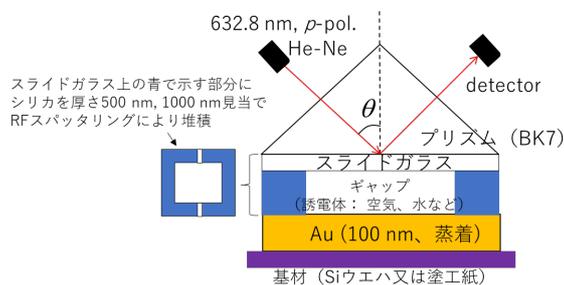


Fig. 2 実験で使用したOtto光学配置

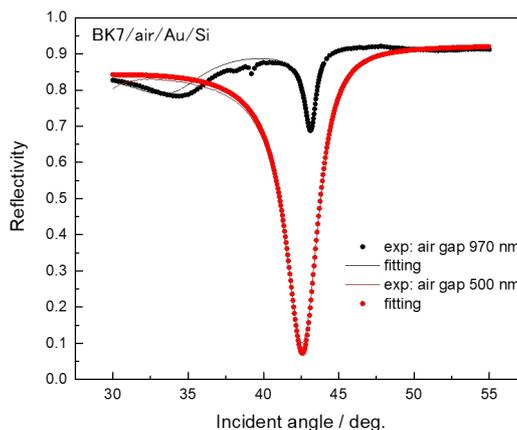


Fig. 3 Otto配置 (BK7/air/Au/Si) における反射率の入射角分散性
点：実験値、実線：フィッティング

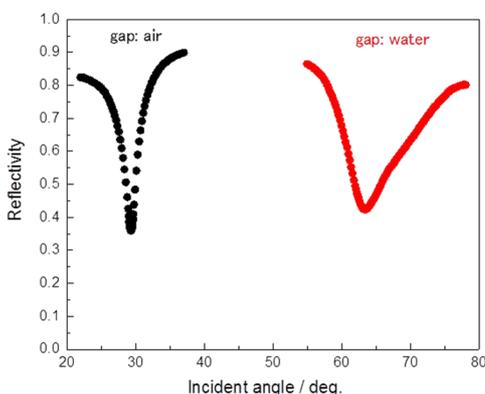


Fig. 4 塗工紙表面に金を蒸着した基材を利用したときのOtto光学配置における反射率曲線 (実験値)

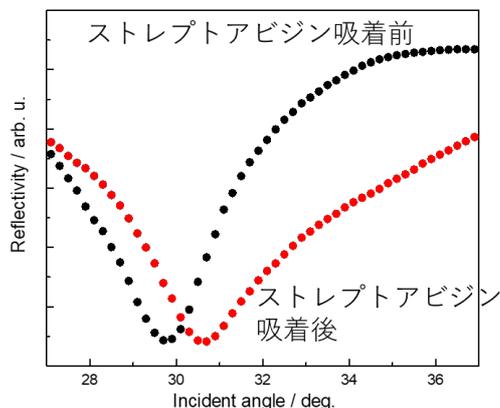


Fig. 5 ストレプトアビジン吸着前後における共鳴角のシフト

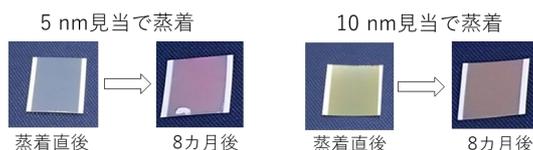


Fig. 6 塗工紙表面に5 nm見当で蒸着された金のプラズモン発色変化

は 5 nm および 10 nm 見当で金を塗工紙表面に蒸着した場合と、これを 8 カ月大気圧・室温下で静置した場合の発色状態である。5 nm 見当で蒸着した場合は、蒸着直後にシアン系発色を示すが 8 カ月後にはマゼンタ系に変色する。また、10 nm 見当で蒸着した場合は、イエロー系の発色を示すが、8 カ月後にマゼンタ系に変色する。そこで、蒸着直後と 8 カ月間静置した表面を SEM で観察した (Fig. 7)。5 nm 見当で蒸着した直後では、10 数 nm の粒径の金が紙表面に存在し、各々の粒子間に空隙が存在していることが分かる。8 カ月経過すると、空隙の面積が大幅に増加し、金の粒子サイズが大きくなることが観察された。10 nm 見当で蒸着した場合、不連続で紐状の金薄膜が堆積されているが、8 カ月後にはつながっていた部分がちぎれて、100 nm を超えるサイズの粒子がまばらに存在することが確認された。この金不連続膜の形状変化は、おそらく金の固体脱濡れ現象によるものと思われる。この脱濡れ現象は、紙・金、金・空気、紙・空気の 3 つの界面エネルギーの和が最小となるように金が形状を変化させたためであると推測される。

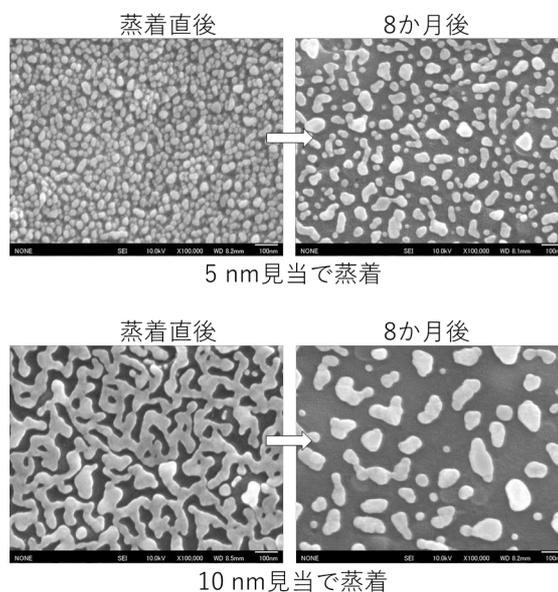


Fig. 7 塗工紙表面に蒸着された金のSEM像

< 引用文献 >

- E. Kretschmann, Z. Physik, 1971, 241, 313.
 N. Fukuda, M. Fujimaki, K. Awazu, K. Tamada and K. Yase, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2006, 961E, 12-39.1.
 A. Otto, Z. Physik, 1968, 216, 398.
 R. V. Andarolo et al. Appl. Opt. 1994, 33, 6340.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- N. Fukuda, S. Manaka, MRS Adv. 2019, 4, 325-330.
<https://doi.org/10.1557/adv.2019.108>
 N. Fukuda, T. Srimongkon, H. Ushijima, N. Yamamoto, MRS Adv. 2018, 2, 2303-2308.
<https://doi.org/10.1557/adv.2017.378>

[学会発表] (計 4 件)

- 福田 伸子、日下 靖之、江前 敏晴
 「紙表面に形成された不連続金属薄膜の脱濡れによるプラズモン発色変化」
 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 (2019 年 2 月、沖縄)
 N. Fukuda, S. Manaka, T. Enomae, " Visible Migration of Gold Based on Localized Plasmon Effect on a Paper Substrate " 2018 MRS Fall Meeting (2018 年 12 月、ボストン)
 福田 伸子「ペーパーオプティクスの可能性」
 紙のエレクトロニクス研究会 (2017 年 3 月、東京)
 N. Fukuda, T. Srimongkon, H. Ushijima, N. Yamamoto, " Paper-based plasmonic surface for chemical biosensing by the attenuated total reflection method " 2016 MRS Fall Meeting (2016 年 11 月、ボストン)

[産業財産権]

出願状況 (計 1 件)

名称：被検体解析装置

発明者：福田伸子

権利者：国立研究開発法人産業技術総合研究所

種類：特許

番号：特願 2016-160072

出願年：2016

国内外の別： 国内

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。