

令和 2 年 4 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14251

研究課題名(和文) 遠紫外光を利用した極表面敏感なプラズモン共鳴センサーの開発

研究課題名(英文) Far-ultraviolet surface plasmon resonance sensing with high surface sensitivity

研究代表者

田邊 一郎 (Tanabe, Ichiro)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：80709288

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：波長200nm以下の遠紫外域を含んだ紫外域の、アルミニウム(Al)の表面プラズモン共鳴(SPR)特性の屈折率依存性を明らかにし、センサーとして活用することを目的とした。まず、水やアルコールなどの屈折率の異なる液体滴下にともなうSPRの波長のシフトを検出し、センサーとして機能することを実証した。期待通り、吸収をもつ分子に対しては感度が増強することも実証された。次に、ナノメートルオーダーで厚さを制御したイオン液体薄膜をAl上に形成し、SPR波長のシフトを検出した。最後に、バイオセンサーとしての応用を目指し、抗体を修飾したAl表面への抗原吸着をSPR波長シフトとして検出することに成功した。

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センサーは、すでに可視光を利用したバイオセンサーとして普及している。本研究で目指した紫外光を利用したセンサーは、従来と比較して高いセンサー感度、表面選択性、物質選択性を期待できる。本研究期間中に、モデル系による実証を終え、より応用的なバイオセンサーとしての検討にまで着手した。今後本技術が確立することで、上記3つのアドバンテージを兼ね備えた新しいセンサーの開発が期待される。

研究成果の概要(英文)：Far-ultraviolet (FUV, <200 nm) surface plasmon resonance (SPR) sensor using Al film was developed.

First, Al-SPR properties depending on refractive index changes on the Al surface were investigated by depositing bulk-liquid samples such as water and alcohols. In addition, larger SPR wavelength shifts were revealed by adding resonant-molecules. Subsequently, organic film formations with nano-meter thickness were detected as SPR wavelength shifts. Finally, bio-sensing using antigen-antibody reaction was tested.

研究分野：遠紫外分光

キーワード：紫外表面プラズモン共鳴センサー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属薄膜表面の屈折率変化を鋭敏に検出する表面プラズモン共鳴(SPR)センサーは、化学センサーやバイオセンサーをはじめとした幅広い分野で注目され、既に実用化もされている。SPRセンサーの主な利用法としては、抗原抗体反応の検出に代表されるように、検出したい分子(アナライト)に選択的に相互作用する分子(リガンド)で金属薄膜表面を修飾し、分子同士の結合あるいは脱離に伴う金属薄膜表面の屈折率の変化から、アナライト分子の検出と定量を行う。現在は、可視域に SPR 波長をもつ金(Au)が主に利用され、センサーとしての性能を向上させるために、Au の膜厚、光の波長、入射角等の因子を最適化したり、よりアナライトが強く吸着するようリガンドを工夫したりしている。

2. 研究の目的

波長 200 nm 以下の遠紫外域を含んだ紫外域の、アルミニウム(Al)の表面プラズモン共鳴(SPR)特性の屈折率依存性を明らかにする。そして、波長が短くかつ多くの物質が固有の共鳴ピークをもつ遠紫外域を利用することで期待される、「高い感度」「物質選択性」「表面選択性」を兼ね備えたセンサーとしての有用性を実証することを目的とする。そのために、プリズム上に蒸着した Al 表面に、ナノメートルオーダーで厚さを制御した有機薄膜を作製し、SPR 特性の変化を測定する。また、バイオセンサーとしての利用を見据え、抗原抗体反応の検出を行う。

3. 研究の方法

測定には、申請者らが独自に開発した減衰全反射型遠紫外分光装置を利用する(図 1)。本装置は、試料系が大気解放されているという特徴をもっているため、Al 表面の環境を自由に制御することができる。

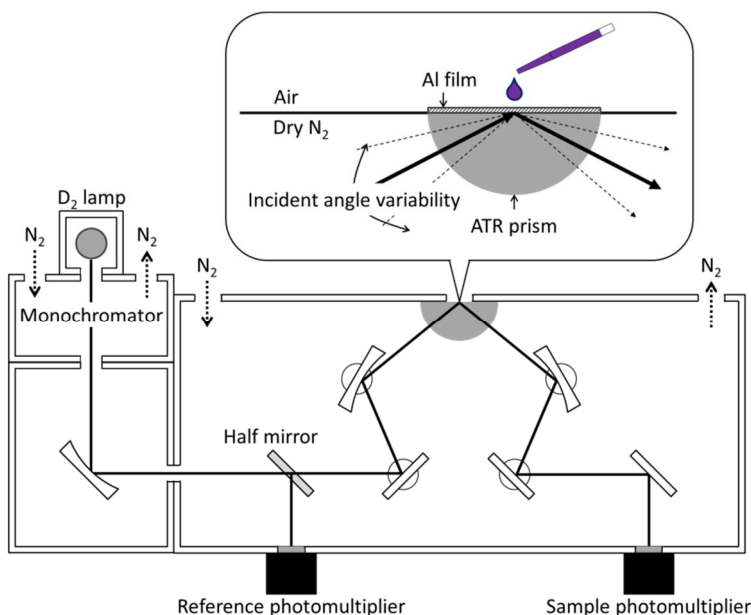


図 1. 減衰全反射型遠紫外分光装置の概要図

4. 研究成果

【アルミニウムの表面プラズモン共鳴波長の屈折率依存性】

まず、蒸着した Al 上に水や各種アルコールを滴下し、その SPR 波長を測定した(図 2a)。結果、屈折率と SPR 波長の間には強い正の相関が見られ、本系が確かにセンサーとして機能することを実証した。さらに、SPR 波長と試料(DMF)の吸収波長が重なる場合、SPR 波長シフト量が増強された。これは、吸収波長付近での屈折率の異常分散によるものである。

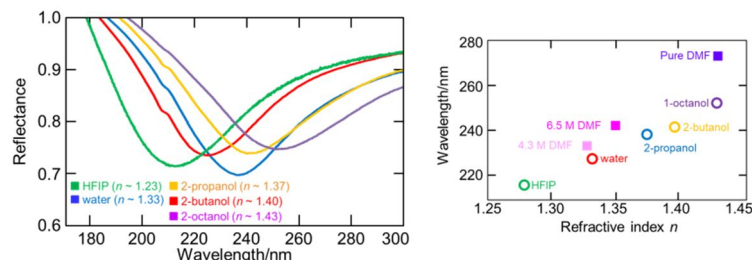


図 2. 各種液体試料中での(a)SPR スペクトルと(b)SPR 波長の屈折率依存性

【アルミニウム表面への有機薄膜形成の検出】

次に、アルミニウム表面にイオン液体薄膜を形成し、その SPR 波長のシフトを測定した。その結果、少なくとも 2 nm 以下の薄膜形成を検出することができ、1 nm 以下の厚さ変化を捉えることができた。

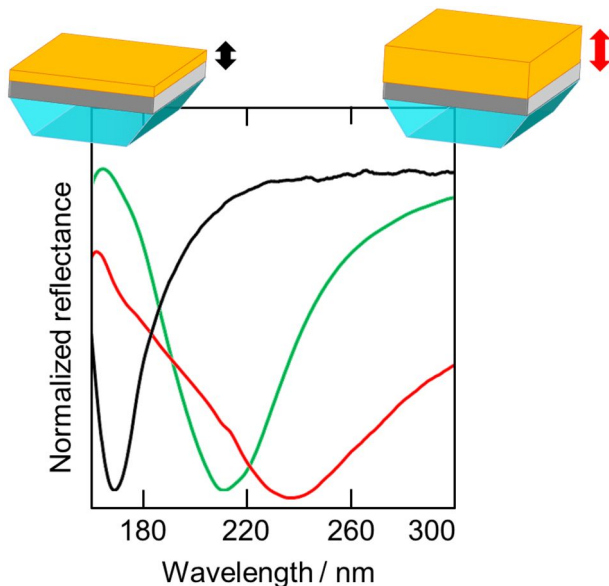


図 3. アルミニウムの SPR 波長のイオン液体薄膜厚さ依存性

また、AI を利用するにあたり懸念される事項として、表面酸化の影響が挙げられる。検討の結果、SPR 波長は表面酸化の具合に依存してシフトするが、いずれの AI 基板においても、図 3 と同程度のイオン液体薄膜厚に依存した SPR 波長のシフトが見られた。これは、AI の酸化を精密には制御することが困難であるという現実的な問題の中で、応用を考える上で大きな長所と成る。

【バイオセンシングに向けた抗原抗体反応の検出】

最後に、バイオセンシングに向けて、抗原抗体反応を検出を行った。図 4 に示すスキームにしたがって、アルミニウム表面への抗原修飾と、抗体の検出を試みた。その結果、たしかに抗体滴下に伴う SPR 波長のシフトを検出した。

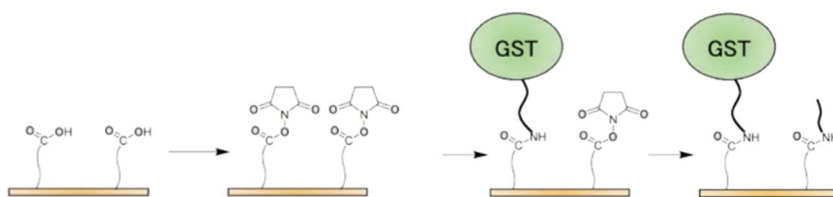


図 4. アルミニウム表面への抗体修飾と抗体抗原反応のスキーム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|--------------------|
| 1. 著者名 Ichiro Tanabe and Yoshito Y. Tanaka | 4. 巻 19 |
| 2. 論文標題 Far and Deep Ultraviolet Surface Plasmon Resonance Sensor | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 The Chemical Record | 6. 最初と最後の頁 1210 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/tcr.201800078 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|----------------------|
| 1. 著者名 Ichiro Tanabe, Musashi Shimizu, Rikuto Kawabata, Chiaki Katayama, Ken-ichi Fukui | 4. 巻 301 |
| 2. 論文標題 Far- and Deep-Ultraviolet Surface Plasmon Resonance using AI Film for Efficient Sensing of Organic Thin Overlayer | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Sens. Actuators A Phys. | 6. 最初と最後の頁 111661 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.sna.2019.111661 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ichiro Tanabe |
| 2. 発表標題 Advantages of surface plasmon resonance sensors using far- and deep-ultraviolet regions |
| 3. 学会等名 FACSS Scix 2018（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 田邊一郎, 清水武蔵, 福井賢一 |
| 2. 発表標題 遠紫外表面プラズモン共鳴センサーの表面選択性 |
| 3. 学会等名 平成30年度 日本分光学会年次講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 田邊一郎, 清水武蔵, 川端陸斗, 福井賢一 |
| 2. 発表標題 遠紫外プラズモン共鳴センサーの表面敏感性の検討 |
| 3. 学会等名 第12回分子化学討論会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 田邊一郎, 川端陸斗, 清水武蔵, 福井賢一 |
| 2. 発表標題 遠紫外光を利用したプラズモン共鳴センサーの表面敏感性 |
| 3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
| | | | |