

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360031

研究課題名(和文) 深紫外光による表面プラズモンの励起とその応用に関する研究

研究課題名(英文) Excitation of Surface Plasmon Resonance in Deep-UV region

研究代表者

川田 善正 (KAWATA, Yoshimasa)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：70221900

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,900,000円、(間接経費) 4,770,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、深紫外領域において表面プラズモンの励起法を開発するとともに、その励起特性解明し、深紫外プラズモニクスの新しい応用分野を開拓することを目的として研究を行なった。深紫外領域で表面プラズモンを励起するための材料の検討、励起方法の最適化を行ない、金属表面からの光電子放出の増大、生物試料の自家蛍光の励起への応用展開を目指して研究を進めてきた。今年度は、表面プラズモンの電場増強効果を利用し、高効率で感度良く蛍光を励起し、生体試料のマルチカラーイメージングを実現した。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated the surface plasmon excitation in the region of deep-ultraviolet (DUV) region. The fluorescence enhancement in fluorescent thin film was demonstrated by using surface plasmon excitation in DUV region. Surface plasmon resonance in deep-UV was excited on aluminum thin film in the Kretschmann-Raether geometry. Considering the oxidation thickness of aluminum, the experimentally measured incident angle dependence of reflectance show good agreement with Fresnel theory. Surface plasmon resonance was excited at the incident angle of 49 degrees for 266 nm p-polarized excitation light on the film of 18 nm-thick aluminum with 6.5 nm-thick alumina. Fluorescence of CdS quantum dots coated on this aluminum film was enhanced to 18-fold in intensity by the surface plasmon excitation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用光学・量子光工学

キーワード：表面プラズモン 深紫外光 自家蛍光 電場増強 光電子 光学顕微鏡 バイオテクノロジー ナノテクノロジー

1. 研究開始当初の背景

これまで光励起による表面プラズモンは、液体や薄膜の屈折率、吸収率を測定できる光センサーとして広く用いられてきた。表面プラズモンの電場増強効果を利用すれば、金属表面の物質の特性を高感度に検出できるため、単分子膜の観察、抗原-抗体反応の検出、など様々な分野で用いられてきた。

光による表面プラズモンの励起には、これまで赤色から近赤外光が広く用いられてきた。これは、金や銀などの一般的な金属がこの波長域でプラズモンを励起するのに良好な特性を示し、効率よくプラズモン共鳴を励起することができるからである。一方、深紫外領域では、金や銀などは大きな吸収を示しプラズモンを励起できないため、深紫外領域での表面プラズモンはほとんど研究されてこなかった。

2. 研究の目的

本研究では、深紫外光領域において表面プラズモンの励起法を開発するとともに、その起特性を解明し、深紫外プラズモニクスの新しい応用分野を開拓することを目的として研究を行った。深紫外領域で表面プラズモンを励起するための材料の検討、励起方法の最適化を行ない、金属表面からの光電子放出の増強、生物試料の自家蛍光の励起への応用展開をした。表面プラズモンの応用範囲を深紫外領域に拡大することによって、新たなプラズモニクス理論の構築、応用分野の創出を目指して基礎研究を進めた。

紫外領域における表面プラズモンの応用として、金属表面からの光電子放出の増強法を確立する。深紫外光は、金や銀などの安定で毒性のない一般的な金属から光電子を励起することができる。その励起効率を向上させることができれば、深紫外領域における高感度光検出器を実現することが可能となる。

本研究は、これまでほとんど研究されてこなかった、深紫外領域における表面プラズモンの励起特性を解明するものであり、新しい波長領域におけるプラズモニクスを構築するものである。深紫外領域における表面プラズモンの励起特性およびその最適な励起方法が解明できれば、深紫外領域における電場増強効果を様々な分野に応用することが可能である。既に、赤色～近赤外領域においては、表面プラズモンの電場増強効果を利用した高感度顕微鏡、分子モノレイヤーの観察、など様々な応用展開が進められている。この分野に新しい深紫外の波長領域を追加することにより、光子のもつ高エネルギー性・短波長性を利用した、光アブレーション加工、紫外線硬化樹脂による光加工、フォトルミネッセンスの励起、など多くの応用分野への展開が期待できる。

3. 研究の方法

本研究は、深紫外光を用いて表面プラズモ

ンを励起するための理論体系を構築するとともに、その励起特性の解明、応用研究を検討するものである。この目的を実現するために、平成 23 年度は深紫外光による表面プラズモンの基礎実験システムを構築し、実験結果と理論解析結果を比較し、その励起特性を明らかにした。平成 24 年度以降は、深紫外プラズモニクスの応用として、光電子放出の増強方法の確立と生物試料の自家蛍光観察への応用を検討した。

4. 研究成果

(1) 深紫外領域における表面プラズモン励起の最適化

アルミニウムを用いた深紫外領域の表面プラズモンの励起方法を、多層膜中の光伝搬解析および有限領域時間差分 (FDTD) 法を用いて最適化した。励起波長は 266nm を用い、この波長での表面プラズモンの励起特性を理論的に明らかにし、最適な励起条件を求めた。アルミニウムは、大気中では容易に表面が酸化され、酸化アルミニウムに変化するため、酸化状態を考慮した最適化について検討した。これらの検討結果から、アルミニウムの膜厚、基板材料の選択、光の励起角の最適値を求めた。

最適なアルミニウム膜厚を求めるために、反射率と電場強度の計算を行った。本研究における反射率の計算は、大気/アルミニウム/プリズム/の 3 層構造モデルを用いてフレネルの振幅反射・透過係数の式を適用した。電場強度は、アルミニウム薄膜と大気界面にて求めた。図 1 に、アルミニウム膜厚を変化させたときの反射率と電場強度の計算結果を示す。アルミニウムの屈折率は、波長 266 nm において $0.21 + 3.14i$ とした。

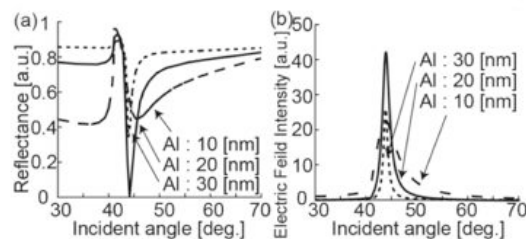


図 1. 反射率と電場強度の計算結果

図 1(a)に示した反射率は、入射角度 45° 近傍において反射光強度が急激に低下している。膜厚 20 nm において、反射率がほぼ 0 になっていることがわかる。反射率が低下するほど、入射光エネルギーに対する表面プラズモンの励起効率が高い。膜厚が厚い場合、金属が厚くなったために金属と大気との界面に届く光が少なくなるため、表面プラズモンの励起効率が低くなり、反射率が高くなる。一方、膜厚が薄い場合、一度励起された表面プラズモンが再び基板側に光を放射することによる放射損失が大きくなるため、反射率が高くなる。したがって、アルミニウム膜厚 20 nm で最も効率よく表面プラズモンを励起

することが可能である。図 1(b)の電場強度の計算結果においても、膜厚 20 nmにおいて一番強度が高くなっている。アルミニウムの表面は大気中で容易に酸化する。そのため、アルミニウムを用いて表面プラズモンを励起する際には、アルミナの膜厚を考慮する必要がある。

図 2 に、アルミナを考慮したときの反射率の計算結果を示す。図 2(a)は、大気/アルミナ/アルミニウム/プリズムの 4 層構造における計算モデルである。反射率の計算には、フレネルの振幅反射・透過係数の式を適用した。図 2(b)は、酸化していないアルミニウムの膜厚を 20 nm に固定してアルミナ膜厚を変化させたときの計算結果である。アルミナの屈折率は、波長 266 nm において 1.83 とした。励起角度は、アルミナ膜厚が厚くなるほど、大きくなっている。これは、表面プラズモンの励起角度が、金属薄膜表面に接している媒質の屈折率に依存するためである。アルミナの膜厚は、数 nm と波長よりも十分薄いため、励起角度は、大気とアルミナの有効屈折率によって決まる。つまり、アルミナの膜厚が厚くなるほど、アルミナの屈折率が支配的になるため、励起角度が大きくなる。一方、反射率の最小値は、酸化していないアルミニウムの膜厚で決まるため、アルミナ膜厚が厚くなっても、ほぼ 0 のままである。したがって、アルミニウム薄膜を作製する際には、アルミナがアルミニウム表面上に形成されることを考慮しながら、酸化していないアルミニウムの膜厚が最適値である 20 nm となるようにすることが重要であることがわかった。

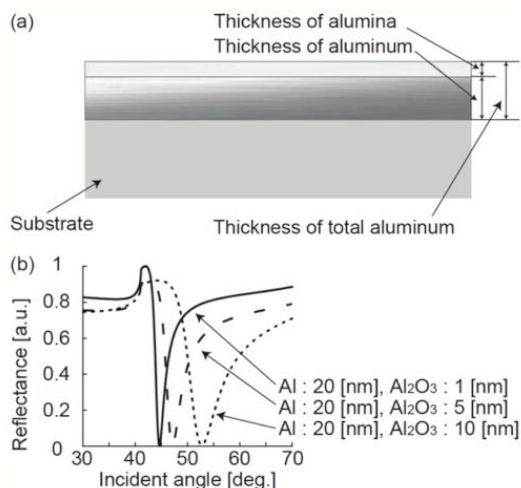


図 2. アルミナを考慮したときの反射率の計算結果

(2) DUV-SPR 励起と電場増強効果を用いた蛍光増強

DUV-SPR による電場増強効果を評価するために、アルミニウム膜上に既知の蛍光色素を塗布し、その蛍光強度を測定した。蛍光体には発光波長 565 nm を有する量子ドット (CdSe) を用いた。本研では、蛍光増強の指標として、表面プラズモンが励起されない s 偏

光を照射した場合の蛍光強度に対する p 偏光を照射した場合の蛍光強度を比較した。図 3(a)に、蛍光強度の角度依存性を測定した実験結果を示す。DUV-SPR によって励起された蛍光強度は、入射角度 49° 付近で、増大していることがわかる。一方、s 偏光を照射した場合の蛍光強度は、角度が変化しても、蛍光強度がほぼ一定である。これは、DUV-SPR が励起されていないためであると考えられる。また、反射率の測定結果と比較すると、蛍光強度の増強される角度と反射率が急激に低下する角度は、ほぼ一致し、49° 近傍に確認することができる。励起角度が 49° の時、DUV-SPR が励起されていない s 偏光を照射した場合の蛍光強度と比較して、p 偏光照射時の DUV-SPR の電場増強効果による蛍光強度は、12 倍である。これは、p 偏光を照射した場合の蛍光強度の最大値をもつ入射角度 49° において比較した。このことから、DUV-SPR の電場増強効果を用いて蛍光体の蛍光強度を増強できたと考える。

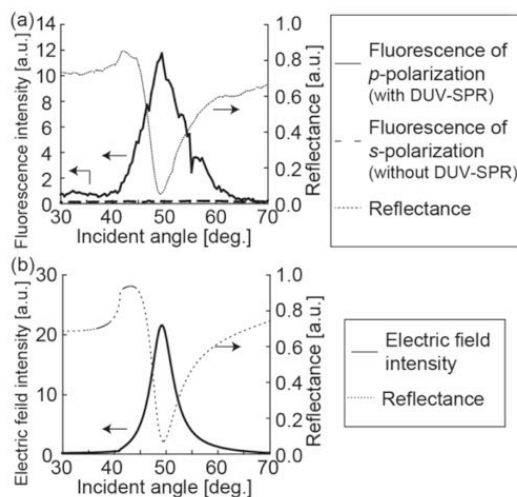


図 3. 量子ドット塗布後の反射率と DUV-SPR による電場強度の計算結果

図 3(b)は、量子ドット塗布後の反射率と DUV-SPR による電場強度の計算結果である。実験結果における蛍光強度の最大値を示す入射角度は、計算結果と比較してよく一致している。計算結果における増強比は、20 倍である。計算結果に比べて実験結果の電場増強比が低くなった要因としては、(a)アルミニウム表面の不均一性による励起光および蛍光の散乱、(b)アルミニウムとアルミナの界面が計算モデルのように明確ではないこと、つまり徐々にアルミニウムからアルミナに変化していること、(c)金属表面近傍で蛍光がクエンチングされる効果、等によるものと考えられる。

図 4 に DUV-SPR の応用として、アルミニウム基板に培養した HeLa 細胞を染色して、蛍光を観察した結果を示す。図 4(a)は SPR で励起した蛍光観察結果、図 4(b)は全反射で励起した蛍光観察結果である。SPR の電場増強効果により、高い S/N で蛍光が観察できている

ことが確認できる。本実験では、細胞核、ミトコンドリア、アクチンを染色し、蛍光を励起した。

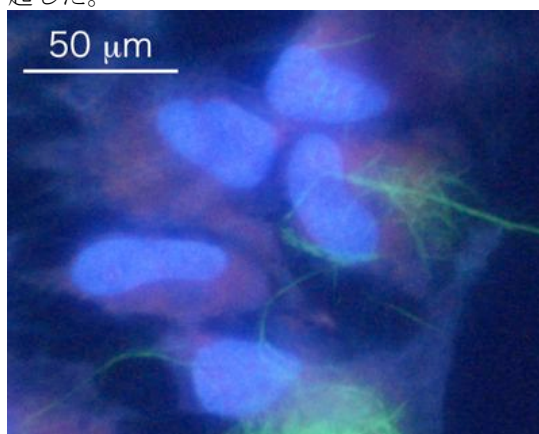


図 4. (a) SPR による HeLa 細胞の観察結果

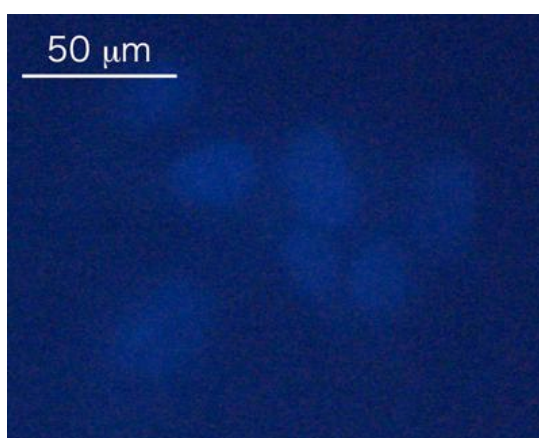


図 4. (b) 全反射励起による HeLa 細胞の観察結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 31 件)

- ① Y. Nawa, W. Inami, S. Lin, Y. Kawata, S. Terakawa, C.-Y. Fang, H.-C. Chang, Multi-Color Imaging of Fluorescent Nanodiamonds in Living HeLa Cells Using Direct Electron-Beam Excitation, *ChemPhysChem*, 査読有, Vol. 15, No. 4, pp. 721-726, (2014).
DOI: 10.1002/cphc.201300802
- ② A. Miyake, S. Kanamori, Y. Nawa, W. Inami, H. Kominami, Y. Kawata, Y. Nakanishi, Formation of ZnO Luminescent Films on SiN Films for Light Source of High-Resolution Optical Microscope, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 53, No. 4S, pp. 04EH11, (2014).
DOI: 10.7567/JJAP.53.04EH11
- ③ Y. Nawa, W. Inami, A. Miyake, A. Ono, Y. Kawata, S. Lin, S. Terakawa, Dynamic Autofluorescence Imaging of Intracellular Components Inside Living Cells Using Direct Electron Beam, *Biomedical Optics Express*, 査読有, Vol. 5, No. 2, pp. 378-386, (2014).
DOI: 10.1364/BOE.5.000378
- ④ W. Inami, M. Kanamori, Y. Kawata, N. Ishii, N. Kinoshita, T. Muroi, H. Kikuchi, Direct Observation of Peristrophic Multiplexing Holograms with a Phase Contrast Microscope, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 52, No. 9, pp. 09LD08, (2013).
DOI: 10.7567/JJAP.52.09LD08
- ⑤ A. Ono, M. Kikawada, R. Akimoto, W. Inami, Y. Kawata, Fluorescence Enhancement with Deep-Ultraviolet Surface Plasmon Excitation, *Optics Express*, 査読有, Vol. 21, pp. 17447-17453, (2013).
DOI: 10.1364/OE.21.017447
- ⑥ M. Tsuji, W. Inami, Y. Kawata, Compact Fiber Laser and Fiber Readout System for Multilayered Optical Memory, *Photonics and Optoelectronics (P&O)*, 査読有, Vol. 2, pp. 1-7, (2013).
<http://www.jpo-journal.org/paperInfo.aspx?ID=5278>
- ⑦ W. Inami, N. H. Viet, A. Miyakawa, Y. Kawata, Intracellular Calcium Ion Concentration Measurement Using a Phase-modulation Fluorescence Lifetime Method with Compensation for Phase Shift due to the Presence of Proteins, *Analytical Sciences*, 査読有, Vol. 29, No. 2, pp. 199-203, (2013).
DOI: 10.2116/analsci.29.199
- ⑧ A. Chiba, S. Tanaka, W. Inami, A. Sugita, K. Takada, Y. Kawata, Amorphous Silicon Nitride Thin Films Implanted with Cerium Ions for Cathodoluminescence Light Source, *Optical Materials*, 査読有, Vol. 35, No. 11, pp. 1887-1889, (2013).
DOI: 10.1016/j.optmat.2013.02.018
- ⑨ 黄川田, 小野, 居波, 川田, 深紫外プラズモン励起とその蛍光増強に関する研究, *レーザー研究*, 査読有, Vol. 41, No. 3, pp. 191-195, (2013).
<http://jglobal.jst.go.jp/public/20090422/201302216511458118>
- ⑩ W. Inami, J. Fujiwara, M. Fukuta, A. Ono, Y. Kawata, Analysis of Electron and Light Scattering in a Fluorescent Thin Film by Combination of Monte Carlo Simulation and Finite-Difference Time-Domain Method, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, Vol. 101, No. 15, pp. 151104-151107, (2012).
DOI: 10.1063/1.4758290
- ⑪ A. Ono, H. Sano, W. Inami, Y. Kawata, Surface Plasmon Excitation and Localization by Metal-Coated Axicon

- Prism, Micromachines, 査読有, Vol. 3, No. 1, pp. 55-61, (2012).
DOI: 10.3390/mi3010055
- ⑫ W. Inami, K. Nanbu, A. Miyakawa, Y. Kawata, Formation of Quantum Dot Fluorescent Monolayer Film using Peptide Bond, Transactions of the Society of Information Storage Systems, 査読有, Vol. 8, No. 1, pp. 1-5, (2012).
DOI: 10.9797/TSISS.2012.8.1.001
- ⑬ Y. Matsumura, W. Inami, Y. Kawata, Laser Control of Self-Organization Process in Microscopic Region and Fabrication of Fine Microporous Structure, Advances in Optical Technologies, 査読有, Vol. 2012, pp. 5 pages, (2012).
DOI: 10.1155/2012/371390
- ⑭ Y. Nawa, W. Inami, A. Chiba, A. Ono, A. Miyakawa, Y. Kawata, S. Lin, S. Terakawa, Dynamic and High-Resolution Live Cell Imaging by Direct Electron Beam Excitation, Opt. Exp., 査読有, Vol. 20, No. 5, pp. 5629-5635, (2012).
DOI: 10.1364/OE.20.005629
- ⑮ M. Tsuji, W. Inami, Y. Kawata, M. Ito, Parallel Signal Readout for Roll-Type Optical Advanced Memory, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 50, No. 9S1, pp. 09MF04, (2011).
DOI: 10.1143/JJAP.50.09MF04
- ⑯ Y. Matsumura, W. Inami, Y. Kawata, Laser Control of Self-Organized Microporous Structure by a Shock Wave Induced with a Nano-Second Pulse, International Journal of Optomechatronics, 査読有, Vol. 5. No. 2, pp. 97-106, (2011).
DOI: 10.1080/15599612.2011.581881
- ⑰ 宮川, 石川, 川田, レーザーによる単一細胞分離の基礎的検討, レーザー研究, 査読有, Vol. 39, No. 2, pp. 123-128, (2011).
<http://iss.ndl.go.jp/books/R000000004-I11011955-00>
- ⑱ Y. Watanabe, W. Inami, Y. Kawata, Deep-Ultraviolet Light Excites Surface Plasmon for the Enhancement of Photoelectron Emission, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 109, No. 2, pp. 023112-023114, (2011).
DOI: 10.1063/1.3537823

他 13 件

[学会発表] (計 110 件)

- ① Y. Kawata, M. Kikawada, A. Ono, W. Inami, Deep-UV Surface Plasmon Resonance for Multicolor Imaging in Cells, UK-Japan Workshop on Photonics and Metamaterials Research, 2014. 3. 10,

Tokyo.

- ② Y. Kawata, Y. Nawa, W. Inami, High Resolution Bio-Imaging with Electron Beam Assisted Optical Microscopy, 1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2014. 2. 4, Osaka.
- ③ Y. Kawata, M. Kikawada, A. Ono, W. Inami, Deep-UV Surface Plasmon Resonance for the Enhancement of Fluorescent Excitation, International Workshop on Digital Convergence of Nano Technology for Creative Economy, 2014. 1. 7, Seoul, Korea.
- ④ Y. Kawata, High Density Optical Data Storage and New Applications related to Optical Storage Technologies, Asia-Pacific Data Storage Conference 2013, 2013. 11. 21, Hualien, Taiwan.
- ⑤ Y. Kawata, M. Kikawada, A. Ono, W. Inami, Deep-UV SPR for the Enhancement of Fluorescence Excitation, UV-DUV Plasmonics and Nanophotonics Workshop, 2013. 10. 29, Osaka.
- ⑥ Y. Kawata, Y. Nawa, W. Inami, Optical Nanoimaging with Electron Beam Excitation, International Conference of Applied Sciences, 2013. 10. 24, Taipei, Taiwan.
- ⑦ Y. Kawata, Y. Nawa, W. Inami, OPTICAL NANO-IMAGING FOR THE ANALYSIS OF LIVING BIOLOGICAL CELLS, Inter Academia 2013, 2013. 9. 23, Sofia, Bulgaria.
- ⑧ Y. Kawata, Y. Nawa, W. Inami, Nanophotonics for live cell observation with high resolution, The 13th International Conference on Quality in Research, 2013. 6. 26, Yogyakarta, Indonesia. 他 102 件

[図書] (計 1 件)

- ① 川田善正, 講談社, はじめての光学, 2014, 223 pages.

[その他]

ホームページ

<http://optsci.eng.shizuoka.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川田 善正 (KAWATA, Yoshimasa)
静岡大学・電子工学研究所・教授
研究者番号: 70221900

(2) 研究分担者

居波 涉 (INAMI, Wataru)
静岡大学・電子工学研究所・准教授
研究者番号: 30542815