

平成 2 6 年 6 月 2 日現在

機関番号： 1 7 1 0 2

研究種目： 挑戦的萌芽研究

研究期間： 2012 ～ 2013

課題番号： 2 4 6 5 1 1 4 5

研究課題名（和文）銀ナノプレート組織体を用いる近赤外 S P R センサの創出

研究課題名（英文）Creation of Near-Infrared SPR Sensors Utilizing Silver Nanoplate Assemblies

研究代表者

山田 淳（YAMADA, SUNAO）

九州大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号： 3 0 1 3 6 5 5 1

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000 円、（間接経費） 870,000 円

研究成果の概要（和文）：近赤外光を用いるセンシング技術の開発は、偽造防止への応用など、需要が急速に拡大している。このような要求に応え得る有力な方法として、近赤外域での表面プラズモン共鳴（Surface Plasmon Resonance: SPR）に着目した。本研究では、近赤外域に顕著なプラズモン吸収をもち、しかもピーク波長が顕著なサイズ効果を示す銀ナノプレートの大量合成法を企業と共同で開発するとともに、適切な疎水化処理等を施し、単粒子層の組織構造としてガラス基板表面に吸着固定化した。サイズや密度を変えて検討し、近赤外域で応答する高感度SPRセンシング技術の提唱に成功した。

研究成果の概要（英文）：The development of sensing methods using near-infrared (IR) light has been becoming more and more important. As one of the most promising approaches, special focusing was made in surface plasmon resonance (SPR) in near-IR region. In this project, large-scale synthetic methods of various sizes of silver nanoplates have been developed with industrial collaboration. Next, surfaces of silver nanoplates were modified with hydrophobic polymers and molecules, and then adsorbed onto the surface of glass plate. With changing the size and density of silver nanoplates, I have succeeded in proposing highly-sensitive SPR sensing devices working in near-IR region.

研究分野： 総合理工

科研費の分科・細目： ナノ・マイクロ科学、ナノ材料化学

キーワード： 銀ナノプレート 表面プラズモン共鳴

## 1. 研究開始当初の背景

生体透過性の高い近赤外域の光を用いるセンシング技術の開発は、ライフサイエンス分野のみならず、偽造防止への応用など、需要が急速に拡大している。このような要求に応え得る有力な方法として、近赤外域で高感度に応答する表面プラズモン共鳴（SPR: Surface Plasmon Resonance）センサがある。従来の SPR センサは、金（銀）薄膜表面に入射した光の反射光強度を検出することを原理とするので、光学調整が厳しい上に共鳴条件も紫外～可視域の光に限定される。

申請者らは、近赤外域にプラズモン共鳴吸収を持つ新たな候補として三角形の銀ナノプレート（図1）に着目した。近年、共同

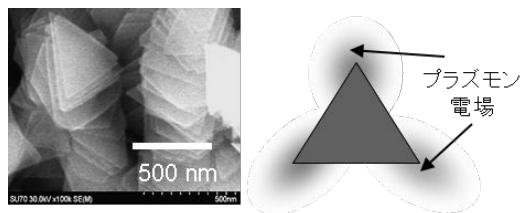


図1 銀ナノプレートのTEM(左)と局在電場発生イメージ(右)。

研究先の大日本塗料（株）で画期的な合成法が開発された。この銀ナノプレート（厚み～20 nm）は、角に強い局在電場が発生すると予想される。最大の特徴は、サイズが変わるとプラズモンバンドが近赤外域で大幅にシフトする点である（図2）。従って、銀ナノプレートを目的に応じた配列構造で基板上に固定化できれば、今までにない高感度な近赤外対応型の SPR センシングが実現できるのではないかとこの着想に至った。

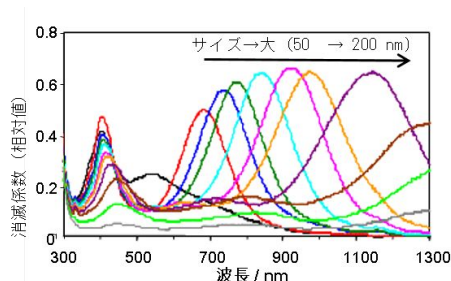


図2 サイズの異なる銀ナノプレートの消滅スペクトル

## 2. 研究の目的

本研究では、近赤外域に顕著なプラズモン吸収をもち、しかもピーク波長が顕著なサイズ効果を示す銀ナノプレートを表面プラズモン共鳴（SPR）センサ用のナノ材料として活用し、近赤外域における革新的なセンシング方法を提唱することを目的とする。具体的には、先ず、企業と協力してサイズの異なる銀ナノプレートの大量合成法を確立するとともに、薄膜化（固定化）を容易にするための表面疎水化処理技術も検討し、有機溶剤への分散化を可能とする。疎水化銀ナノプレートの単粒子層の組織構造をガラス基板表面に吸着固定化した構造の SPR 素子について、基本性能を検討するとともに、サイズや密度を最適化し、近赤外域で応答する高感度 SPR センシング技術へと導く。

## 3. 研究の方法

本研究では、先ず、サイズの異なる銀ナノプレートを企業と共同で開発する。合成された銀ナノプレートの形状は電子顕微鏡で解析し、SPR 特性は吸収スペクトル法で評価する。連携研究者と協力し、水溶性銀ナノプレートの表面を高分子を用いたラッピングする方法などで疎水化処理し、有機溶剤への分散化を可能にする。作製した溶液を水面上で展開し、水面で形成する二次元単粒子組織構造をガラス基板上に吸着固定化する。分光学的手法により組織化状態を評価解析する。銀ナノプレートのサイズや密度とプラズモンバンド波長との関係を定量的に解析するとともに、屈折率（誘電率）との関係を調べ、近赤外域で高感度に応答する SPR センシング素子を構築する。

## 4. 研究成果

先ず、企業（大日本塗料）と共同して銀ナノプレートの合成改善を進めるとともに、疎水化と基板への固定化についての検討を進めた。

### (1) 銀ナノプレートの合成

プレートの厚み（約 20 nm）と三角形の形成に

についてはかなり高い再現性で制御できるようになった。生成プレートの評価は分光光度計をはじめ九州大学所有の透過電子顕微鏡を用いた。一方、銀ナノプレートが発現するプラズモン電場について FDTD 法による理論計算を行い、プラズモンバンドの位置やシフトの程度について理論と実験の両面から解析した。

(2) 表面修飾と固定化（連携研究者：高橋，井手）

本研究で基本的に重要な点は、銀ナノプレートの表面処理である。すなわち、銀ナノプレートの合成にはクエン酸とヒドラジンを併用するため、生成したプレート表面はクエン酸イオンで保護されるため親水的である。従って、この水分散型の銀ナノプレートを有機溶剤へ分散化させるための表面処理技術が極めて重要である。そこで先ず、ヘキサデカンチオールによる疎水化を試みたところ、疎水化は起こるが未反応チールの除去が困難であった。

そこで、静電吸着によるガラス基板への固定化について検討した。ガラス表面にポリエチレンイミンを静電吸着させて正に帯電させておくと、静電相互作用により負に帯電した銀ナノ粒子が固着されることを見出すとともに、プラズモン吸収バンドが溶媒の屈折率変化に応答することが明らかとなった。

しかし、固定化状態や再現性等については実用化に耐えうるレベルとは言えなかった。そこで、再び表面疎水化について別の方法を検討した。具体的には以下の通りである。銀ナノプレート水溶液と脂溶性高分子であるポリエチレングリコール（PEG）あるいはポリビニルピロリドン（PVP）の有機溶液を混合し、相間移動により銀ナノ粒子表面を PVP で被覆する方法を検討した。その結果、クロロホルムに高濃度分散可能な銀ナノプレートが作製できた。

このクロロフォルム分散液を用いて、ラン

グミューアプロジェクト法による二次元組織体（薄膜）を作製する方法について検討した。水を張ったトラフにクロロフォルム分散液の少量を滴下し、水面を圧縮していったときに形成する単粒子膜をガラス基板に移し取った。この基板を屈折率の異なる有機溶媒に浸漬して吸収スペクトルを測定すると、プラズモンバンドが屈折率に応答してシフトした。屈折率応答は球状の銀ナノ粒子よりも優れており、しかも近赤外域で応答することから、近赤外域での SPR センサとして十分応用できることが明らかとなった。

一方、親水性銀ナノプレートについても、ポリエチレンイミン修飾ガラス基板に静電吸着させることに成功した。銀ナノ粒子が次第に酸化溶解される不安定性はあるものの、屈折率応答を示すことが明らかとなった。

これら方法は極めて有効であり、有機光電変換素子における銀ナノ粒子の導入方法にも応用できることが実証でき、多様な方面への応用できる高い技術が創出できたと考えている。

結論として、銀ナノプレートを屈折率センシングに適用することが可能であることを実証することができた。近赤外で高感度に応答する、実用的なプラズモニックセンシング素子の提案につながる貴重な成果が得られた。

## 5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Jing You, Kwati Leonard, Yukina Takahashi, Hiroaki Yonemura and Sunao Yamada  
Effects of silver nanoparticles with different sizes on photocemical responses of polythiophene-fullerene Thin films  
Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有,  
Vol.16,2013, pp.1166-1173

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 山田 淳  
プラズモニックナノ粒子と分析科学  
第 72 回分析化学討論会、2012 年 5 月 19 日、  
鹿児島大学郡元キャンパス

2. 片岸 美保、蔵脇 淳一、山田 淳  
 新奇なベンゼンチオール誘導体保護銀ナノクラスターの創製と分光特性  
 第 31 回固体・表面化学討論会、2012 年 11 月 22 日、大阪大学吹田キャンパス
3. 高橋 幸奈、元部 萌、宮原 奈津美、山口 祐典、山田 淳  
 基板に固定した異法性金属ナノ粒子によるセンシング特性  
 第 73 回分析化学討論会、2013 年 5 月 19 日 北海道大学函館キャンパス
4. 山口 祐典、尤 静、高橋 幸奈、山田 淳  
 静電相互作用を用いる銀ナノプレートの基板固定化と分光特性  
 第 50 回化学関連支部合同九州大会、2013 年 7 月 6 日、北九州国際会議場
5. Yusuke Yamaguchi, Jing You, Natsuko Ide, Yukina Takahashi, Sunao Yamada  
 Optical Properties of Electrostatically -Immobilized Silver Nanoplates on Glass Substates  
 ASIANALYSIS XII, 2013 年 8 月 23 日 九州大学箱崎キャンパス
6. 高橋 幸奈、元部 萌、宮原 奈津美、山口 祐典、山田 淳  
 基板に固定した異法性金属ナノ粒子によるセンシング特性  
 日本分析化学会 第 62 年会、2013 年 9 月 10 日、近畿大学東大阪キャンパス
7. Jing You, Kwati Leonard, Yukina Takahashi, Hiroaki Yonemura and Sunao Yamada  
 Size Effects of Silver Nanoparticles on Photochemical Properties of Polythiophen Thin Films  
 2013 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2013 年 11 月 27 日 ソウル国立大学

〔図書〕(計 2 件)

1. 山田 淳、シーエムシー出版、プラズモンナノ材料開発の最前線と応用、2013、pp.1-9
2. 山田 淳、(株)技術情報協会、技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘、2013、第 9 章、第 4 節、pp.369-375

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山田 淳 (SUNAO YAMADA)  
 九州大学・大学院工学研究院・教授  
 研究者番号：30136551

### (3) 連携研究者

高橋 幸奈 (YUKINA TAKAHASHI)  
 九州大学・大学院工学研究院・助教  
 研究者番号：10596076

井手 奈都子 (NATSUKO IDE)  
 九州大学・大学院工学研究院・技術職員  
 研究者番号：80725854