

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：34504

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14025

研究課題名(和文) 遠紫外光を用いる選択的超高感度プラズモンセンサーの開発

研究課題名(英文) Development of selective ultrasensitive plasmon sensor using far-ultraviolet light

研究代表者

尾崎 幸洋(Ozaki, Yukihiro)

関西学院大学・理工学部・教授

研究者番号：00147290

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の結果から空気中では厚い(20 nm程度)、液中では薄い(10 nm程度)アルミニウムを準備することで、目的に合わせたプラズモン特性を出すことができることが分かった。さらに、濃度調整により屈折率を変化させたスクロース水溶液中でサファイヤ上のアルミニウム薄膜のSPR波長を測定したところ、屈折率に応じたSPR波長のシフトが観察され、本系の水溶液中におけるセンサーとしての有用性が示された。また、吸収のある物質を載せた場合、さらに大きなSPR波長のシフトや、SPRディップのスプリットアップ(強結合)などの現象が観察され、屈折率の実部の影響だけでなく、屈折率の虚部の影響についても明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We proposed new surface plasmon resonance (SPR) sensors using aluminum (Al) thin films that work in the far- and deep-ultraviolet (FUV-DUV) regions and investigated SPR properties by an ATR based spectrometer. In this study, it was revealed that the Al thin film on a quartz prism cannot be used as the FUV-DUV-SPR sensor in water solutions. This is because its SPR wavelength shifts to the visible region owing to the presence of water. On the other hand, the SPR wavelength of the Al thin film on the sapphire prism remained in the DUV region even in water. These results mean that the Al thin film can be used as the sensor in solutions. Al film thickness dependence of SPR was revealed using an ATR spectrometer. In the FUV region, films of thicknesses 23 and 9 nm showed strong SPR excitations in air and 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol. Therefore, Al-SPR sensors are expected to work both in air and in liquids by controlling the film thickness.

研究分野：物理化学、分析化学、分子分光學

キーワード：遠紫外 センサー プラズモン ATR アルミニウム薄膜

1. 研究開始当初の背景

金属表面の屈折率変化を鋭敏に検出するプラズモンセンサーは、DNA やタンパク質などの検出や濃度分析、あるいは単分子層をはじめとした薄膜形成評価など、幅広い分野で基礎・応用両面にわたる研究が進められており、その検出感度の向上は大きな課題となっている。また、従来の金や銀による可視光を利用した表面プラズモンセンサーでは、測定領域の平均屈折率の変化のみを検出しており、物質選択性を持たなかった[1]。

それに対し、研究代表者はこれまで研究を進めてきた遠紫外光を利用することで、高い検出感度だけでなく物質選択性を有する全く新しいプラズモンセンサーの開発を着想した。研究代表者が世界に先駆けて開発した減衰反射型遠紫外分光システム(詳細は研究計画・方法の項に記載)を利用することで、ほとんどすべての固体、液体の遠紫外域における電子スペクトル測定が可能となり、これまでに水・液体アルカン・ナイロン・酸化チタンなど様々な物質特有のスペクトルを明らかにしてきた[2]。紫外可視域に電子遷移によるバンドを示さない物質でも遠紫外域にはバンドを示すため、遠紫外分光法は新しい電子分光法として非常に注目されている。

[1] J. Homola, Ed., Surface Plasmon Resonance Based Sensors, Springer, Berlin, 2006.

[2] Y. Ozaki and S. Kawata, Ed., Far- and Deep-Ultraviolet Spectroscopy, Springer, Berlin, 2015.

2. 研究の目的

本研究の目的は、遠紫外域(ここでは140-200 nm とする)におけるアルミニウムの表面プラズモンを利用した選択的超高感度センサーの開発である。物質が数多くの電子遷移を示し、高い屈折率を持つ、波長 200 nm 以下の遠紫外光を用いることで、従来の

可視表面プラズモンセンサーよりも数百倍高い感度と、これまでの表面プラズモンセンサーにはない全く新しい特色である物質選択性を実現することを目指した。開発したセンサーの評価には、屈折率を連続的に変化したショ糖水溶液を用いた。さらに、バイオセンサーとしての応用を目指し、タンパク質の低濃度検出を行い、続いて特定抗体の一分子レベルでの選択的検出(具体的には Anti-IgG による IgG の検出)を達成することを目的とした。

3. 研究の方法

測定には、研究室で独自に開発した減衰全反射型遠紫外分光装置を利用した。本装置は、プリズムを介して光学系と試料系が分離されており、試料系は大気解放されているため、アルミニウム表面の環境を自由に制御することができる。なお、光学系は乾燥窒素で充填することで、遠紫外光を吸収する大気中の酸素や水蒸気を取り除いている。これにより、アルミニウム薄膜の遠紫外領域を含んだ領域のプラズモン共鳴特性を測定し、さらにその屈折率依存性を明らかにすることができる。また、サファイヤプリズム上にアルミニウム薄膜を製膜することで、より多くの液体分子を測定対象とすることができることを明らかにした。

研究は以下の4段階で実施した。

(1) 減衰全反射型遠紫外分光装置の測定可能角度域の拡張

(2) 減衰全反射型遠紫外分光装置への遠紫外光用偏光子の導入

(3) アルミニウム薄膜の遠紫外域における表面プラズモン共鳴特性の屈折率依存性の測定

(4) 抗原抗体反応を利用したアルミニウム薄膜極表面における物質選択的センシングの実現

4. 研究成果

本研究では、まず、本系の水溶液中での SPR センサーとしての利用を念頭におき、アルミニウム薄膜を蒸着する ATR プリズムの材質を、従来の石英からサファイヤへと変えることで、アルミニウムの SPR 波長を水溶液中でも紫外領域に留めることに成功した。金を用いた可視 SPR センサーは既に製品化もされており、抗原抗体反応をはじめとした生体分子間相互作用のリアルタイムモニタリング等を可能にし、社会的には病理解明や薬品開発にも利用されている。厚生労働省の出す日本薬局方の参考情報においても、SPR センサーによる分析が挙げられている。このようなバイオセンシングにおいては、SPR センサーは水溶液中で利用されることが多く、本研究で目指す遠紫外 SPR センサーも、液中で動作することが望ましい。しかし、一般的に広く採用されている石英製のプリズム上にアルミニウム薄膜を蒸着した場合、水よりも屈折率の小さな有機溶媒(HFIP)中でも SPR 波長が大きく長波長側にシフトし、水中では SPR 波長が可視域にまでシフトしてしまうことが分かった。これでは、研究目的に記載した、遠紫外領域の強みを活かしたセンサーとしての利用ができない。そこで、プリズムの材質を石英よりも屈折率の大きなサファイヤに替えたところ、水中においても SPR 波長が紫外域に留めることに成功した。このようなプリズムと環境に応じた SPR 波長の変化は、フレネルの式における計算とも一致した。上のアルミニウム薄膜の SPR 波長を測定したところ、屈折率に応じた SPR 波長のシフトが観察され、本系の水溶液中におけるセンサーとしての有用性が示された。本成果は、Scientific Reports に掲載された。

次に、アルミニウムの膜厚がプラズモン特性に与える影響を明らかにし、膜厚に応じて大気中あるいは液中で、センサーとして機能させることができることを見出した。

具体的には、石英プリズム上で 5~30 nm の膜厚に応じて大気中あるいは液中(HFIP 中)での表面プラズモン共鳴角 (SPR 角) が観測されることを、まずフレネルの式に基づくシミュレーションで明らかにした。

次に、シミュレーションの結果に合わせて大気中あるいは液中でピークを出せるように膜厚を制御したアルミニウム薄膜を作成し、狙い通り波長 200 nm 以下の遠紫外域でも大気中 (20 nm) あるいは HFIP 中 (5 nm) でははっきりとした SPR に由来する反射率の低下を観測することができた。

これらの結果から、例えば真空中あるいは大気中でガスセンサーとして使いたければ厚い(20 nm 程度)アルミニウムを準備し、液中では薄い(10 nm 程度)アルミニウムを準備することで、目的に合わせたプラズモン特性を出すことができるということが示された。

さらに、濃度調整により屈折率を変化させたスクロース水溶液中でサファイヤプリズム上のアルミニウム薄膜の SPR 波長を測定したところ、屈折率に応じた SPR 波長のシフトが観察され、本系の水溶液中におけるセンサーとしての有用性が示された。また、吸収のある物質を載せた場合、さらに大きな SPR 波長のシフトや、SPR ディップのスプリッティング(強結合)などの現象が観察され、屈折率の実部(Refractive index n)の影響だけでなく、屈折率の虚部(Extinction coefficient k)の影響についても明らかになった。このような SPR と分子の相互作用は、可視域や赤外域でこれまでに報告があり、本研究はそれを波長が短い紫外域で初めて実現したものとなる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

“Far- and Deep-Ultraviolet Surface Plasmon Resonance Sensors Working in Aqueous Solutions Using Aluminum Thin

Films”

I. Tanabe, Y. Y. Tanaka, K. Watari, T. Hanulua, T. Goto, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki
Sci. Rep., 2017, 7, 5934, 査読有,
DOI:10.1038/s41598-017-06403-9

“Aluminum Film Thickness Dependence of Surface Plasmon Resonance in the Far- and Deep-Ultraviolet Regions”

I. Tanabe, Y. Y. Tanaka, K. Watari, T. Hanulua, T. Goto, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki
Chem. Lett., 2017, 46, 1560-1563, 査読有,
DOI:10.1246/cl.170635

“Direct optical measurements of far- and deepultraviolet surface plasmon resonance with different refractive indices”

Ichiro Tanabe, Yoshito Y. Tanaka, Takayuki Ryoki, Koji Watari, Takeyoshi Goto, Masakazu Kikawada, Wataru Inami, Yoshimasa, Kawata, and Yukihiro Ozaki
Optics Express, 2016, 24, 21886-21896, 査読有,
DOI:10.1364/OE.24.021886

〔学会発表〕(計14件)

田邊一郎, 田中嘉人, 渡利幸治, Taras Hanulua, 後藤剛喜, 居波涉, 川田善正, 尾崎幸洋, 遠紫外域を利用した表面プラズモン共鳴センサー, 日本化学会第98回年会, 2018

田邊一郎, 田中嘉人, 渡利幸治, Taras Hanulua, 後藤剛喜, 居波涉, 川田善正, 尾崎幸洋, 遠紫外-深紫外領域での表面プラズモン共鳴センシングにおける分子の電子励起との相互作用, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018

渡利幸治, 田邊一郎, 田中嘉人, Taras Hanulua, 後藤剛喜, 居波涉, 川田善正, 尾崎幸洋, 遠紫外~深紫外領域におけるアルミニウム薄膜の表面プラズモン特性の屈折率依存性および分子間相互作用の研究, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017

渡利幸治, 田邊一郎, 田中嘉人, Taras Hanulua, 後藤剛喜, 居波涉, 川田善正, 尾崎幸洋, 遠紫外-深紫外におけるアル

ミニウムの表面プラズモン共鳴と分子との相互作用の研究, 平成29年度日本分光学会年次講演会, 2017

I. Tanabe, Y. Tanaka, K. Watari, T. Hanulua, T. Goto, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki, Surface plasmon resonance sensors in far- and deep-ultraviolet regions using Al thin films, FACSS Scix 2017, 2017

渡利幸治, 田邊一郎, 田中嘉人, 後藤剛喜, 居波涉, 川田善正, 尾崎幸洋, 遠紫外-深紫外 SPR センサー開発に向けたアルミニウムの表面プラズモン共鳴の特性評価, 日本化学会第97回春季年会, 2017

Ichiro Tanabe, Yoshito Tanaka, Takayuki Ryoki, Koji Watari, Takeyoshi Goto, Masakazu Kikawada, Wataru Inami, Yoshimasa Kawata, Yukihiro Ozaki, Far-and Deep-Ultraviolet Surface Plasmon Resonance Properties of Aluminum Thin Films Depending on Surrounding Refractive Index, IUPAC Photochemistry in Osaka, 2016

I. Tanabe, Y. Tanaka, T. Ryoki, K. Watari, T. Goto, M. Kikawada, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki, Far- and deep-ultraviolet surface plasmon resonance (SPR) properties of aluminum thin films depending on surrounding index, UV and Higher Energy Photonics; From Materials to Applications at SPIE Optics+ Photonics 2016, 2016

K. Watari, I. Tanabe, Y. Tanaka, T. Goto, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki. Investigation of far-and deep-ultraviolet surface plasmon resonance depending on refractive indices and absorbance on Al film, FACSS Scix 2016, 2016

K. Watari, I. Tanabe, Y. Tanaka, T. Goto, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki, Refractive index dependence of surface plasmon resonance using aluminum thin film for development SPR sensor, Japan-Taiwan Medical Spectroscopy International Symposium 2016, 2016

渡利幸治, 田邊一郎, 田中嘉人, 領木貴之, 後藤剛喜, 黄川田昌和, 居波涉, 川田善正, 尾崎幸洋, アルミニウムの遠紫外~可視域(150~650 nm)における表面プラズモン特性の屈折率依存性, 平成28年度日本分光学会年次講演, 2016

渡利幸治、田邊一郎、田中嘉人、後藤剛喜、居波涉、川田善正、尾崎幸洋, AI 薄膜の表面プラズモン特性を利用した新しい SPR センサー開発に向けた研究, 第 10 回平成夏季セミナー～ぶんせき秘帖 巻ノ十～, 2016

()

渡利幸治、田邊一郎、田中嘉人、後藤剛喜、居波涉、川田善正、尾崎幸洋, AI 薄膜を用いた紫外線 SPR センサー開発に向けた研究, 第 10 回分子科学討論会, 2016

渡利幸治、田邊一郎、田中嘉人、後藤剛喜、居波涉、川田善正、尾崎幸洋, アルミニウムの遠紫外 深紫外表面プラズモンの屈折率依存性および液体分子との相互作用の研究, 応用物理学会関西支部平成 28 年度第 2 回講演会, 2016

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾崎 幸洋(OZAKI, Yukihiro)
関西学院大学・理工学部・教授
研究者番号：00147290

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

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

(4) 研究協力者