

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：13101
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2017～2019
課題番号：17K06375
研究課題名（和文）モスアイ構造を用いた大表面積化による高感度長距離伝搬表面プラズモンバイオセンサ

研究課題名（英文）Long-range Surface Plasmon Based Sensitive Biosensor Using Moth-eye Structure Having Large Surface Area

研究代表者
新保 一成（Shinbo, Kazunari）
新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：80272855
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）：本研究は、モスアイ構造や微小球堆積により大表面積を持つナノ立体表面を作製することによって吸着量を増やし、長距離伝搬表面プラズモン共鳴（LRSPR）バイオセンサを高感度化するとともに実用性を高めることを目的とした。金薄膜上にサイトップを堆積し、そこにモスアイ構造を転写してセンサを作製した。電解質交互吸着膜を堆積したところ、モスアイ構造が無い場合と比較して、3倍程度大きい波長シフト量を観測できた。さらに、テフロン微小球を用いた大表面積化も試み、こちらでも波長シフト量は6倍程度大きくなった。サイトップおよびテフロンにより立体構造を作製することで、共鳴の鋭さも維持でき実用的であることが確かめられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義
様々な疾病の診断や健康管理のために、高感度なバイオセンサが求められている。高感度化の方法の一つとして、表面積を大きくして物質の吸着量を増やす手法があげられる。本研究では、大きさ数百ナノメートルの突起の配列からなるモスアイ（蛾の目）構造が大きな表面積を持つことに着目した。基礎実験として安価なポリマー膜の吸着で調べたところ、モスアイ構造の適用で3倍程度、また微小球構造の適用で6倍程度感度を向上できた。また周囲の水溶液に近い屈折率を持つフッ素樹脂でナノ構造を作製することにより鋭い共鳴となり、高感度となることも明らかになった。本手法は多くのバイオセンサに適用でき、高感度化に寄与できると考える。

研究成果の概要（英文）：In this study, we attempted to develop sensitive long-range surface plasmon resonance (LRSPR) sensors by preparing large-area surface using moth-eye structure and/or small particles with nanometer size. The sensors exhibited a remarkable peak shift for a LbL film deposition, compared to a sensor without the structure. Furthermore, the nano structures with fluorinated polymers resulted in sharp LRSPR peaks and were useful for development of practical sensors.

研究分野：電子デバイス・電子機器

キーワード：表面プラズモン バイオセンサ モスアイ構造

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

表面プラズモン共鳴 (SPR) は、金属薄膜近傍の媒体の膜厚や誘電率に強く依存するため、吸着センシング法として国内外において広く知られている。特に、同じ屈折率で挟まれた金属薄膜上で観測される長距離伝搬表面プラズモン共鳴 (Long-range Surface Plasmon Resonance: LRSPR) は、金属表面上を長距離 (数 mm 程度) 伝搬すること、共鳴が鋭いこと、通常の表面プラズモンに比べて数倍の電界を伴うこと、電界のしみだし距離 ($\sim 1 \mu\text{m}$) も大きいこと等の特徴を有している。LRSPR は、通常の SPR よりも高感度なセンサの構築が期待される一方で、幅広く使用されるには至っていない。申請者は、これまでに LRSPR によるセンシングに関する研究を行っている。特に、LRSPR センサで、直径数百 nm の電界紡糸ナノファイバ構造を用いて吸着表面積を拡大することで、感度を向上できることを報告した。SPR センサでは主に電界しみだしの範囲内でセンシングが行われるが、通常の SPR では電界しみだし距離が小さくファイバの寄与が小さいのに対し、LRSPR ではしみだし距離が大きいため高感度になったと推察された。しかし、ファイバ作製の再現性が悪い、ファイバポリマーが外部媒体である水溶液と屈折率が大きく異なるため、光散乱が生じ励起が弱くなって感度向上が制限される、という問題点があった。これとは別に、SPR に伴い金属薄膜の透過光が大きくなる異常透過現象も調べており、LRSPR では透過光が極めて鋭く強いためセンサに有望なことを見出した。これらの研究を通じ、共鳴が鋭い状態で大表面積化し、高感度センシングを行う手法を着想した。

2. 研究の目的

本研究では、大表面積を持つナノ立体表面を作製することによって吸着量を増やし、LRSPR バイオセンサを格段に高感度化するとともに実用性を高めることを目的とした。大表面積化のため、ナノサイズのコモサイク構造やポーラス構造を金属グレーティング上に形成する。またこの時、水中で光散乱の小さいフッ素樹脂でナノ構造を作製し、鋭い共鳴を保持する。これらにより、従来よりも高感度なバイオセンサの構築を目指した。

3. 研究の方法

金属薄膜上にコモサイク構造からなるナノ立体を転写して表面積を拡大し、LRSPR を利用して高感度センサを構築する。水とほぼ同じ屈折率を持つサイトップやテフロン等の透明なフッ素樹脂を材料することで、光散乱を減らし強い LRSPR を実現する。また、ナノサイズのテフロン微粒子の堆積を利用する方法も試みた。図 1 に示すように、通常の SPR に比べて LRSPR は非常に大きな電界しみだし距離を持っているので、立体構造を高くすることでナノ構造を積み上げ、表面積を格段に大きくできる。図 2 (a) (b) に示すような光導波路型、透過型の SPR センサを作製し、感度に与えるナノ構造の効果を調べた。光導波路型のセンサでは、ガラス基板を内部全反射して導波する際のエバネッセント波により LRSPR を励起する。透過型のセンサでは、グレーティングカップリングにより LRSPR を励起し、それに伴う異常透過光を測定した。LRSPR は図中の p 偏光成分で励起されるため、s 偏光成分で p 偏光成分を除算して LRSPR 特性を得た。

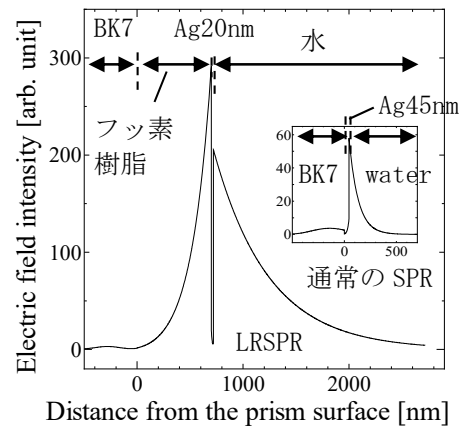


図 1 LRSPR と通常の SPR (右中) の電界分布の例 (@632.8nm)

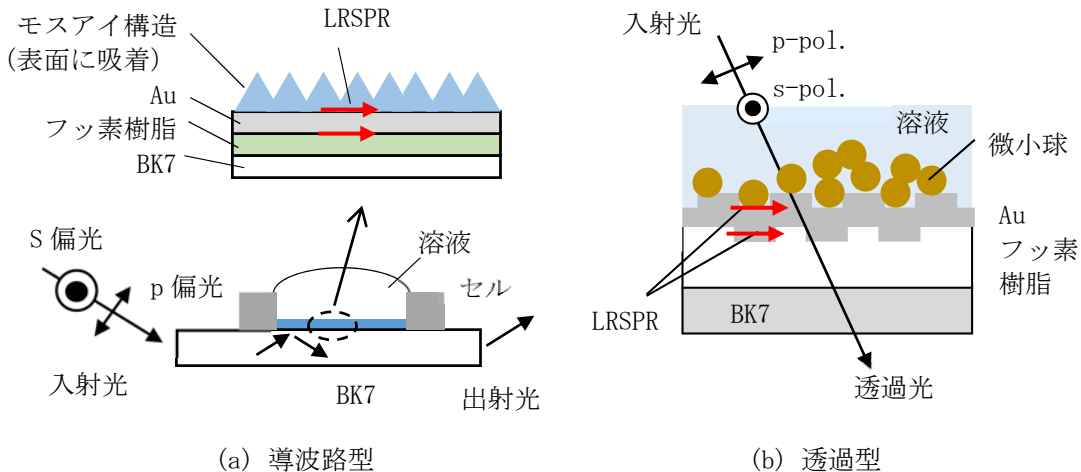


図 1 センサ構造

4. 研究成果

まず、モスアイ構造の転写による効果について調べた。図1(a)に示したように、BK7 スライドガラス/フッ素樹脂層/Au 薄膜/フッ素樹脂モスアイ構造/水溶液の形で、光導波路型 LRSR センサを構築した。フッ素樹脂層と水溶液の屈折率がほぼ同じであるため、LRSR を観測できる。Au 薄膜上にフッ素樹脂をコートし、図3の構造を持つモスアイ構造を転写したセンサについて、測定結果を図4に示す。ここでは、生体分子の代わりに安価な電解質高分子（ポリジアチルジメチルアンモニウムクロリド：PDADMAC とポリスチレンスルホン酸：PSS）の交互吸着膜を堆積した。吸着に伴って、LRSR による出射光スペクトルのディップが長波長側にシフトしている。このシフト量は、モスアイ構造のないセンサに比べて3倍程度大きく、モスアイ構造による大表面積化の効果によると考えられた。

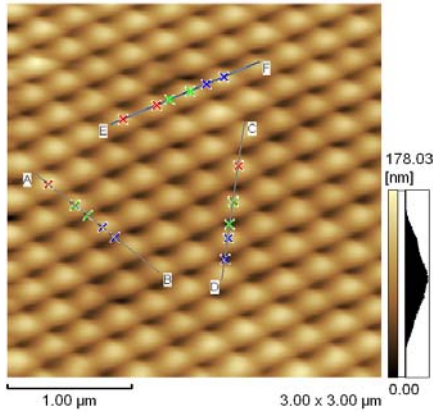


図3 モスアイ構造

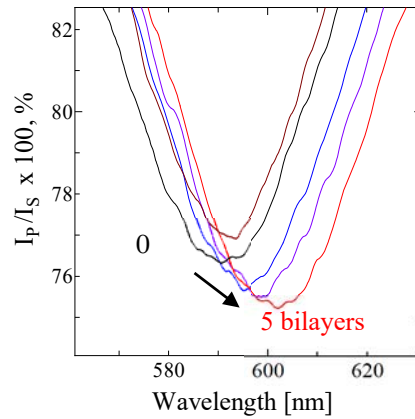


図4 センシング結果

引き続き、微小球の堆積による表面積の拡大について検討した。ここでは、センサ上に直径200~300 nm のテフロン球を堆積し、同様にPDADMAC と PSS の交互吸着膜を堆積して、応答量を比較した。結果を図5に示す。ここでは、図1(b)の透過測定を用いておりプラズモンの励起によりピークが観測される。交互吸着膜の堆積に伴って、プラズモンによる透過光ピークは長波長側にシフトした。また、球を堆積した場合、図6に示すように球がない場合に比べてシフト量は6倍程度に大きくなった。さらに、この堆積した微小球の表面をβシクロデキストリンとポリアクリル酸の架橋膜で被覆し、球を固定化するとともに表面のカルボキシル基を増やしたところ、さらに吸着量が増加した。以上、モスアイ構造と微小球の利用により、吸着量を増やしセンサの高感度化を実現できた。なお図7に、ナノ構造が無い場合（曲線0）と、ナノ構造としてポリスチレン球（曲線2）とテフロン球（曲線3）をそれぞれ用いた場合の透過光強度を示す。屈折率が大きいポリスチレンでは散乱のため透過光強度が極端に小さくなってしまいが、水とほぼ屈折率が等しいテフロンでは透過光はむしろ強度を増しており、ナノ構造を設けてもプラズモン励起が弱くならないことが確かめられた。現在、IgG の検出に向けた最終的な実験を進めている。

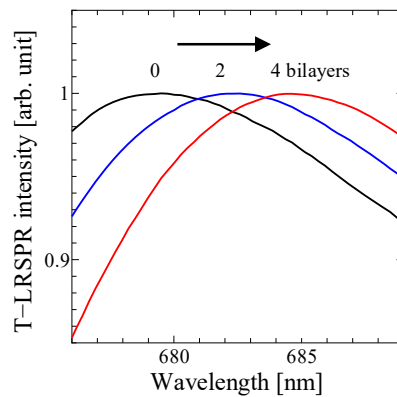


図5 透過スペクトル

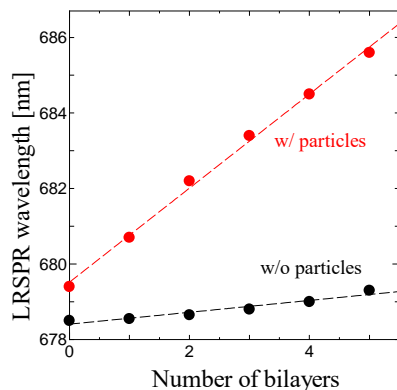


図6 堆積に伴うピーク波長の変化

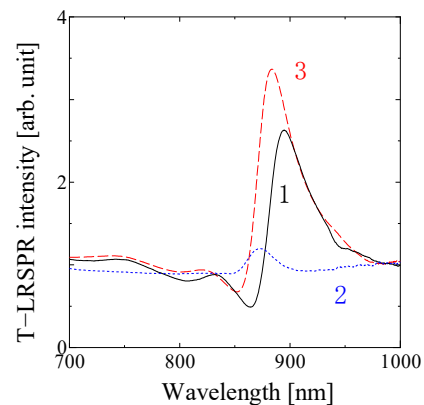


図7 透過光強度の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chutiparn Lertvachirapaiboon, Itaru Kiyokawa, Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato	4. 巻 15
2. 論文標題 Controlling the Luminescence of Gold Quantum Dots by the Plasmonic Effect of Silver Nanoprisms	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Plasmonics	6. 最初と最後の頁 3, 9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11468-019-01006-8	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 Tomohiro Takano, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato	4. 巻 685
2. 論文標題 Simultaneous detection of ammonia and humidity using transmission surface plasmon resonance technique	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Simultaneous detection of ammonia and humidity using transmission surface plasmon resonance technique	6. 最初と最後の頁 93, 99
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/15421406.2019.1645466	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 Hiroshi Nakajo, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Keizo Kato, Futao Kaneko & Kazunari Shinbo	4. 巻 660
2. 論文標題 Long-range surface plasmon excitation and photoisomerization of Azobenzene dye	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Molecular Crystals and Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 156-162
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/15421406.2018.1456146	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 -

〔学会発表〕 計26件（うち招待講演 2件／うち国際学会 11件）

1. 発表者名 Keizo Kato, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Akira Baba, Kazunari Shinbo
2. 発表標題 Surface Plasmon Transmission Light in Nanostructured Organic Thin Films on Metallic Gratings and Application to High-Sensitivity Sensors
3. 学会等名 4th Japan-Thailand Joint Symposium on Advanced Nanomaterials and Devices for Electronics and Photonics (JT-AND 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chutiparn Lertvachirapaiboon, Itaru Kiyokawa, Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato
2. 発表標題 Controlling the luminescent intensity of gold quantum dots by the plasmonic effect of silver nanoprisms
3. 学会等名 4th Japan-Thailand Joint Symposium on Advanced Nanomaterials and Devices for Electronics and Photonics (JT-AND 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazunari Shinbo, Akira Baba, Keizo Kato
2. 発表標題 Preparation and Characteristics of Phototransistor and Organic Solar Cell on Grating Structure
3. 学会等名 4th Japan-Thailand Joint Symposium on Advanced Nanomaterials and Devices for Electronics and Photonics (JT-AND 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 巻野 晋太郎, C. ラートパチラパイブーン, 大平 泰生, 馬場 暁, 加藤 景三, 新保 一成, モスアイ/金属構造の光学特性と光熱電変換への利用
2. 発表標題 モスアイ/金属構造の光学特性と光熱電変換への利用
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Chutiparn Lertvachirapaiboon, Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato
2. 発表標題 Chemical mixture identification using transmission surface plasmon resonance based metallic grating sensor chip and pattern-recognition technique
3. 学会等名 The 67th Japan Society of Applied Physics Spring Meeting 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新保一成, ラートパチラパイブーン チュティバーン, 馬場 暁, 加藤 景三
2. 発表標題 革新的高機能・高感度センサ開発と超高性能薄膜構造評価
3. 学会等名 令和2年電気学会全国大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 星井 歩夢, 亀井 翼, ラートパチパイボ ン ラートパチパイボ ン ラートパチパイボ ン チュティバ ン チュティバ ン, 大平 泰生, 馬場 暁, 新保 一成, 加藤 景三
2. 発表標題 QCM・T-SPR複合センサによるグリセリン水溶液の評価
3. 学会等名 令和元年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazunari Shinbo, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Keizo Kato
2. 発表標題 "Hybrid Sensors Using a Quartz Crystal Microbalance and Surface Plasmon Resonance for Evaluating Thin Film Structure and Liquid Properties
3. 学会等名 Asia Communications and Photonics Conference (ACP) 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新保一成, ラートパチラパイブーン チュティバーン, 大平泰生, 馬場 暁, 加藤景三
2. 発表標題 水晶振動子および表面プラズモン共鳴を用いた複合センサの作製と薄膜・溶液評価
3. 学会等名 令和元年電気学会基礎・材料・共通部門大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazunari Shinbo, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Keizo Kato
2. 発表標題 Fabrication of a quartz-crystal microbalance/ surface-plasmon-resonance hybrid sensor and taking advantage of their responses for evaluation of thin films and liquids
3. 学会等名 The 26th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices -TFT Technologies and FPD Materials- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 星井歩夢, 亀井 翼, ラトハ`チハ`体`-ン チュティハ`-ン, 大平泰生, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三
2. 発表標題 水晶振動子微量天秤・透過型表面プラズモン共鳴複合センサによるグリセリン水溶液評価
3. 学会等名 平成31年電気学会全国大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Patrawadee Yaiwong, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Kontad Ounnunkad, and Akira Baba
2. 発表標題 In-situ Investigation of Surface Plasmon Resonance Enhanced Fluorescence Property during Deposition of Gold Quantum Dots on Polyelectrolyte Multilayers
3. 学会等名 The 66th Japan Society of Applied Physics Spring Meeting
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千葉 遥, 菊地 遥暉, ラトハ`チハ`体`-ン チュティハ`-ン, 馬場 暁, 新保 一成, 加藤 景三
2. 発表標題 テフロン微小球を用いた長距離伝搬表面プラズモン共鳴センサの高感度化の試み
3. 学会等名 平成30年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Shinbo, C. Lertvachirapaiboon, Y. Ohdaira, A. Baba, K. Kato
2. 発表標題 Evaluation of Thin Film Deposition Using Hybrid Sensor of Surface Plasmon Resonance and Quartz Crystal Microbalance
3. 学会等名 28th Annual Meeting of MRS-Japan 2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoki Kondo, Ryota Sorimachi, Shintaro Makino, Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato
2. 発表標題 Optical Property Change of Au Thin Film on Moth-eye Structure Due to Aging Effect
3. 学会等名 平成30年度（第28回）電気学会東京支部新潟支所研究発表会 IEEEポスターセッション
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梅木陸, ラートパチラパイボンチュティパーン, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三
2. 発表標題 透過型表面プラズモン共鳴・電気伝導同時測定に基づくガスセンシング
3. 学会等名 平成30年度電子情報通信学会信越支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Patrawadee Yaiwong, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Akira Baba
2. 発表標題 Surface Plasmon Resonance Enhanced Fluorescence Properties of Gold Quantum Dots on Polyelectrolyte Multilayers
3. 学会等名 平成30年度電子情報通信学会信越支部大会, IEEE Shin-etsu Session
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新保一成, 中條博史, ラートパチラパイブーンチュティパーン, 大平泰生, 馬場暁, 加藤景三
2. 発表標題 長距離伝搬表面プラズモンによる透過光特性とアゾ色素の光異性化
3. 学会等名 電気学会誘電・絶縁材料研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中條博史, ラートパチラパイブーンチュティパーン, 大平泰生, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三
2. 発表標題 長距離伝搬表面プラズモン励起を用いたアゾベンゼン薄膜異性化の増強と光透過特性
3. 学会等名 平成30年度電気学会全国大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazunari SHINBO, Hiroshi NAKAJO, Naoki OBATA, Yasuo OHDAIRA, Akira BABA, Keizo KATO
2. 発表標題 Transmission Light and Photoisomerization of Azobenzene Dye Induced by Long-Range Surface Plasmon Excitation
3. 学会等名 3rd Japan-Thailand Joint Symposium on Advanced Nanomaterials and Devices for Electronics and Photonics (JT-AND 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomohiro Takano, Yasuo ohdaira, Akira Baba, Kazunari Shinbo* and Keizo Kato
2. 発表標題 Simultaneous observation of ammonia and humidity using transmission surface plasmon resonance technique
3. 学会等名 2018 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazunari Shinbo, Yu Tsumura, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Keizo Kato, Futao Kaneko
2. 発表標題 Optical Properties of Vacuum Evaporated Metal Films on Moth-Eye Structure
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroshi Nakajo, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, and Futao Kaneko
2. 発表標題 Photoisomerization of azobenzene dye and transmission long-range surface plasmon resonance properties
3. 学会等名 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Keizo Kato, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Akira Baba, Kazunari Shinbo and Futao Kaneko
2. 発表標題 HIGH SENSITIVE SENSORS UTILIZING SURFACE PLASMON TRANSMISSION LIGHT BASED ON METAL GRATING
3. 学会等名 17th International Discussion and Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小幡尚希, 新保一成, 馬場 暁, 加藤景三, 金子双男
2. 発表標題 ポリスチレン微小球を用いた表面積制御による長距離伝搬表面プラズモンセンサの高感度化の試み
3. 学会等名 平成29年度(第27回)電気学会東京支部新潟支所 研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kazunari Shinbo, Yu Tsumura, Chutiparn Lertvachirapaiboon, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Keizo Kato, Futao Kaneko
2. 発表標題 Optical Properties of Vacuum Evaporated Metal Films on Moth-Eye Structure
3. 学会等名 The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (国際学会)
4. 発表年 2017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