

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18851

研究課題名(和文)中空構造を含む磁気プラズモンセンサの開発と高感度化への挑戦

研究課題名(英文)Development of Magnetoplasmonic Membrane Sensors and Challenge toward Higher Sensitivity

研究代表者

清水 大雅(Shimizu, Hiromasa)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50345170

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文):液体・気体中の分子濃度を高精度で検知する表面プラズモン共鳴(SPR)センサの3桁の感度向上を目指し、SPRセンサに強磁性金属を加えて磁気的に変調したり、中空構造を導入し中空部分の厚さの不均一さを利用した空間的変調を試みた。SPRセンサを構成する金属の一部に強磁性金属を導入することで、10のマイナス6乗の屈折率分解能が得られることや光吸収係数を含む複素屈折率を解析可能であることを明らかにした。SPRセンサにDNAを固定し、エタノールガスを検出したところ、DNAによるエタノールの吸着により信号の大きさが2-3倍大きくなることがわかった。これらの研究成果はガス種を特定したガスセンサ開発につながる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SPRセンサは屈折率変化を検知するセンサであり、金属表面に到達する分子を識別することで、分析物質を特定したセンサを実現することができる。水相におけるタンパク質の検知では、特異的に識別する抗体やアプタマーが開発されている。一方、ガス分子の識別は開発途上である。DNAを固定したSPRセンサにおいてエタノールガスの検出特性が向上したこと、および、磁気SPRセンサによるセンサデバイスの高感度化を組み合わせることで、ガス種を識別した高感度センサの実現につながる。同時にSPRセンサの出力信号を解析したことで得られたDNAによるエタノールの吸着特性(局所的濃度の上昇)は高感度化に向けて重要な研究成果である。

研究成果の概要(英文):We have demonstrated modulation of surface plasmon resonance (SPR) in order to improve the sensitivity of SPR sensors, toward highly precious detection of the molecular concentration in aqueous / gas environments, by introducing magnetic modulation and membrane structure. We have clarified the complex refractive index resolution of 10

研究分野：光エレクトロニクス

キーワード：表面プラズモン共鳴 センサ 強磁性金属 中空構造

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

液体・気体中の分子濃度の高精度検知はバイオ・医療分野において鍵である。バイオセンサの一種の表面プラズモン共鳴(SPR)センサでは、3桁の感度向上(屈折率分解能 $\Delta n=10^{-3}$   $10^{-6}$ )により従来不可能であった血液中の腫瘍マーカーの検出が可能になる。SPRセンサは光を用いたセンサであり、屈折率を測定することで分子濃度を検知する。感度を3桁向上するために、屈折率変化に対し大きく変化する物理量を見出し測定する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では従来のSPRセンサの感度を3桁上回る磁気SPRセンサの実現を目的とする。従来のSPRセンサでは貴金属表面に到達する分子の濃度を反射率測定により検知する。他の研究機関によって報告された磁気SPRセンサでは金属の一部に強磁性金属を導入し、磁気的作用による反射率の変化( $\Delta R/R$ )を測定することで、金属表面に到達する分子の濃度の検出において10倍の高感度化が報告されている[1]。本研究の磁気SPRセンサでは、誘電体と強磁性金属/貴金属の間に中空構造を形成し(図1)、センサ物質を導入し検知する。測定物理量は[1]と同様( $\Delta R/R$ )である。金属と空間の界面近くに光を閉じ込める効果(a 従来のSPRセンサのメカニズム)と、空気より屈折率が高い誘電体( $\text{SiO}_2$ )が光を引き付ける効果(b 本研究独自)がある。2つの効果と磁気的作用による反射率変化( $\Delta R/R$ )を指標とすることを合わせて導入することで、感度の向上と $10^{-6}$ の屈折率分解能を予測しており(特願2017-118167)、これを実証することを目的とする。

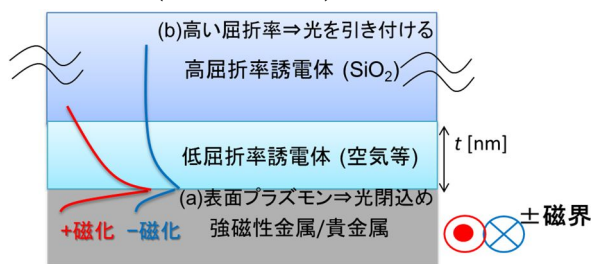


図1. 本研究の磁気SPRセンサにおける2つの光閉じ込め効果

### 3. 研究の方法

【構造設計】図2に金/鉄/空間(厚さ  $t$ )/ガラス基板からなる磁気SPRセンサ構造(Lab on a Chip方式)の一例を示す。測定波長は可視光より感度向上が見込まれる1550nmとした。上記構造を基に感度を最適化する膜厚組合せアルゴリズム(H. Shimizu et al., Jpn. J. Appl. Phys. 57, 04FN07 (2018))を用いて強磁性金属/貴金属を含むセンサ構造を設計する。

【センサ構造の作製】図2のセンサ構造のうち、貴金属/強磁性金属部を電子ビーム蒸着法によりSi基板(i)上に製膜する。ガラス基板(ii)の一部に空間層の厚さ  $t$  の膜厚の $\text{SiO}_2$ を製膜する。とを感光式樹脂や接合技術にて貼り合わせ空間層厚  $t$  をもつセンサ構造を実現する。

【センサの評価】作製した磁気SPRセンサの実証実験を行う。これまで上記センサ構造と同構造の2層誘電体強磁性金属( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}$ )積層構造を用いて磁気プラズモンの共鳴励起に成功している(T. Kaihara et al., Appl.Phys.Lett.,109 111102 (2016))。測定系は構築済みであり直ちに評価可能である。 $\text{CO}_2$ ガスや屈折率が既知の液体を分析物質として導入し初期実証する。実証後3桁の高感度化( $\Delta n = 10^{-6}$ )を目指す。

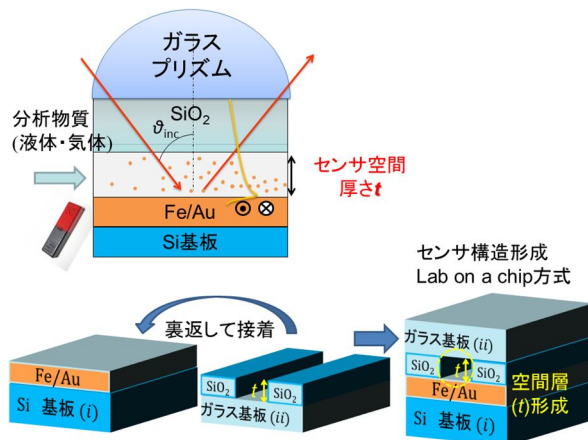


図2 磁気SPRセンサの構造と製法

### 4. 研究成果

中空構造を含むSPRセンサを作製するために、感光性樹脂を用いて接合を試したものの、接着力不足のため、センサ空間を作製することができなかった。そこで、液晶パネルの作製プロセスを応用し、ガラス基板と金薄膜を製膜したシリコン基板を約 $2\mu\text{m}$ の隙間(中空部分)を形成して貼り合わせた。直径 $2\mu\text{m}$ のボールスペースを混ぜた接着剤を用いて1kgの重りを載せて加熱しながら貼り合わせた。作製した中空構造を含むセンサの写真を図3に示す。2.4cm x 3cmの大きさのガラス基板とシリコン基板を貼り合わせる際の押し付け圧力の不均一さによって、中空部分の厚さが不均一となったことを試料表面の光の干渉縞から確認した。集光レンズと対物レンズ、カメラを用いて反射率の角度依存性を測定し、表面プラズモン共鳴を確認した。図4にカメラで取得した反射率の角度依存性の測定結果を示す。SPRを表す輝度分布が、図3



図3 中空構造を含むSPRセンサの写真。ガラス基板の大きさは2.4 cm x 3 cm。

の中空部分の位置によって異なることが分かった。これは中空部分の厚さが不均一となっており、中空部分の厚さの違いによって SPR が変調されていることを示している。中空構造のうち、厚さが異なる 2 点で反射率  $R$  と反射率の変化 ( $\Delta R/R$ ) の角度依存性を求めた。角度を変化させたときの  $\Delta R/R$  の変化は反射率  $R$  の変化と比較して 10 倍大きいことがわかった。これはセンサに応用した時の屈折率分解能 (センサ感度) が 10 倍大きくなったことを意味している。図 3, 4 に示すように中空部分の厚さが不均一となった SPR センサでは、波長可変光源などの外部光学機器を用いることなく、画像から表面プラズモン共鳴が変調される様子を観測することができる。画像を解析することで、 $\Delta R/R$  が分析物質の濃度の違いによって変化し、濃度を検知することができるため、従来の SPR センサと比較して小型化できることがこれまでにない新しい知見である。

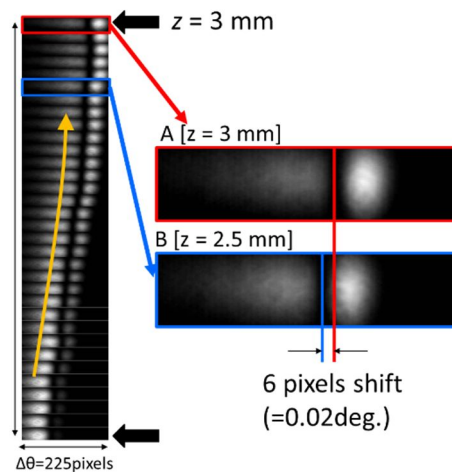


図 4 図 3 の中空構造を含む SPR センサにおける反射率の位置依存性の測定結果

また、図 5(A) に示す  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (サファイア基板) /  $\text{SiO}_2$  /  $\text{Fe} / \text{Au}$  構造を作製し、SPR の磁気変調特性を評価した。強磁性金属である鉄と金を組合せ、鉄の膜厚を増やしていったときの SPR とその磁気的変調の様子を反射率の角度依存性の測定により評価した。測定結果を図 5(B) に示す。反射率の磁気的変調  $\Delta R/R$  を指標としてセンサ感度を評価したところ、鉄の膜厚が 20 nm のときに最大となった。これは、鉄による磁気的変調と金の低損失特性、 $\text{SiO}_2$  表面の凹凸による影響の兼ね合いが最適化されたためと考察した。SPR を用いてセンサを実現する際に、入射角度を変化させて反射率を測定する手法と入力光の波長を変化させて反射率を測定する方法の 2 種類の方法がある。金属のうち、強磁性金属の割合が小さい場合は入射角を変化させる方が  $\Delta R/R$  の変化が大きく、強磁性金属の割合を増やしていくと入力光の波長を変化させる方が  $\Delta R/R$  の変化が大きくなることがわかった。図 5(C) に示すように入射角と入力光の波長を変化させて解析することで、分析物質の屈折率の実部だけでなく、虚部 (光吸収係数) の変化 ( $\sim 10^{-6}$ ) を測定できることがわかった。分析物質の複素屈折率の変化を測定できることはこれまでの SPR センサ開発にはない新たな知見である。上記研究はスペインのマイクロエレクトロニクス研究所の A. Cebollada, G. Armelles 教授との共同研究の成果である。

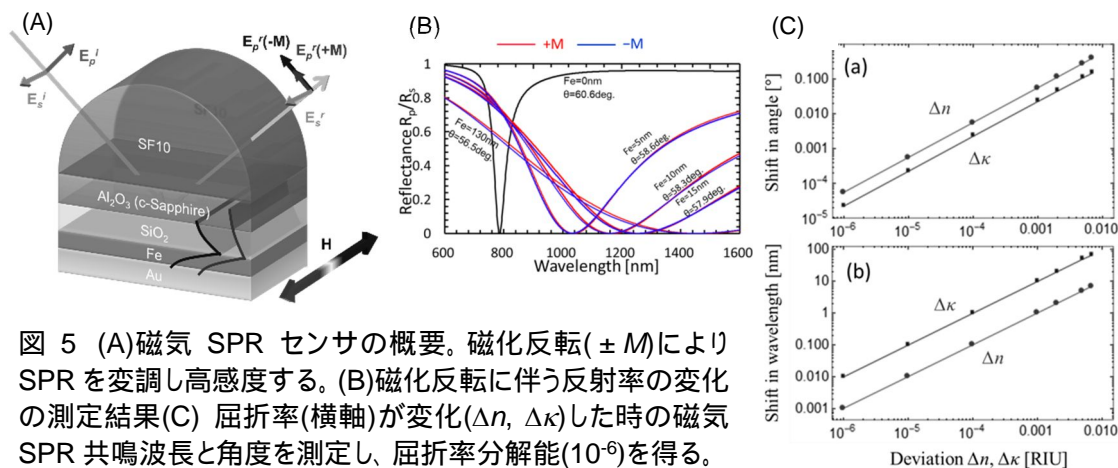


図 5 (A)磁気 SPR センサの概要。磁化反転 ( $\pm M$ ) により SPR を変調し高感度する。(B)磁化反転に伴う反射率の変化の測定結果 (C) 屈折率 (横軸) が変化 ( $\Delta n$ ,  $\Delta \kappa$ ) した時の磁気 SPR 共鳴波長と角度を測定し、屈折率分解能 ( $10^{-6}$ ) を得る。

上記結果に基づき、Fe の上下を Au で挟む Au/Fe/Au の 3 層構造からなる磁気 SPR センサ試料を作製した。外側の Au ( $t_{\text{Au}1}$ ) は伝搬する表面プラズモンの損失を低減し SPR カーブをシャープにする役割および Fe ( $t_{\text{Fe}}$ ) の酸化防止の役割、Fe は SPR に磁気光学効果を与える役割、内側の Au ( $t_{\text{Au}2}$ ) は伝搬する表面プラズモンの金属側への染み出しが基板に到達し放射されることを防止する役割をそれぞれ

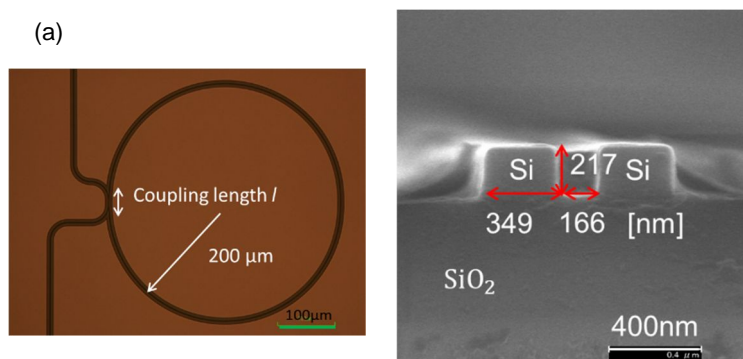


図 6 作製したシリコンスロット導波路光センサの (a) 光学顕微鏡写真、(b) 断面電子顕微鏡写真



担う。磁気光学効果によって SPR を変調し、磁化反転に伴う反射率の変化 $\Delta R/R$  を測定した。各膜厚は指標が最大となるよう設計し、試料を作製したところ、磁化反転に伴って $\Delta R/R$  が 3% 変化したことを確認した。別途、Fe、Co と強磁性金属単体で磁気光学効果を評価したところ、Co の方が磁気光学効果に伴う反射率の変化が大きく、小さな磁場で磁化が飽和する傾向が見られ、酸化の違いと判断した。今後、酸化の影響が小さい Co を磁気 SPR センサに応用する。

今後、SPR センサを小型・オンチップ化することが重要となる。SPR センサとは別形態の屈折率センサであるシリコンスロット導波路光センサを作製した。図 6 に作製したセンサの光学顕微鏡写真と電子顕微鏡写真を示す。簡易チャンパーを作成し、CO<sub>2</sub> とクリーンエアをテストガスとして流し、透過率の波長依存性の変化を観測しセンサ動作を実証した。センサ感度は 300 nm/RIU となった。デバイス付近に乱流を形成しないようにチャンパーを形成しテストガスを流すことが重要であることがわかった。得られた知見を今後の研究に活かす。

SPR センサは屈折率の変化を検知するセンサであり、金属表面に到達する分子を識別することで、分析物質を特定したセンサを実現することができる。

水相におけるタンパク質の検知では、タンパク質を特異的に識別する抗体やアプタマーが開発され、広く応用されている。一方、ガス分子の識別は開発途上である。これまで、ガス分子を吸着する材料として高分子ポリマー、たんぱく質、油、ペプチド、多孔質等、様々な吸着材が報告されている。本研究では、揮発性有機化合物 (VOC) を吸着するとの報告がある DNA に着目した [2, 3]。DNA は多くの塩基の配列から構成され、ガス分子の違いを識別できる可能性があると考えたからである。金表面に Sequence1, Sequence2 と呼ばれる DNA 配列を固定し、濃度 0.2 ~ 4% のエタノールガスを供給し、DNA によるエタノールガスの吸着によるセンサ信号の違いを試験した。反射率が極小を示す入射角度の違いをセンサ信号とした。集光レンズとカメラを組み合わせることで、角度の違いを画像上での輝度分布のシフト ( $\Delta x$  [pixel]) として取得した。エタノールガスの濃度を変化させたときに得られた  $\Delta x$  を図 7 に示す。 $\Delta x$  の読み取り精度を上げるために、画像上の 5 点の輝度分布のシフトを平均しプロットした。PolyT は Sequence1, Sequence2 に対する reference となる配列として用意した。金表面上記配列の DNA を固定した SPR センサでは、DNA を固定しない SPR センサと比較して 2 ~ 3 倍信号が大きくなり、エタノールガスを吸着していることがわかった。PolyT を固定したセンサではエタノール濃度 0.2 ~ 2% の範囲内では DNA を固定しないセンサの  $\Delta x$  とで変化が見られなかった。DNA の厚さを 10nm と想定してこれらのセンサ信号をシミュレーションにより評価したところ、DNA の近くのエタノール濃度が 20 ~ 80 倍大きくなっていることが見積もられた。DNA を SPR センサに固定した研究は、東京農工大学 生命工学科の池袋一典教授のグループとの共同研究である。

DNA による VOC の吸着特性については明らかになっていないことが多い。様々な種類の VOC に対して吸着特性を明らかにし、ガス種に対して選択性のあるセンサ開発につなげることが重要である。今後、0.2% よりも低濃度の条件での吸着度と、ガス種の違いによる吸着度の違いを評価し磁気 SPR センサに組み合わせることで高感度、かつ、ガス種選択性のある SPR センサの実現を目指す。SPR センサに DNA を固定したセンサは研究代表者が知る限り前例がなく、感度向上と吸着の強さを数値化できたことは今後の様々なセンサ開発に貢献できると考えている。

#### 〔引用文献〕

- [1] D. Regatos, D. Farina, A. Calle, A. Cebollada, B. Sepúlveda, G. Armelles, L. M. Lechuga, D. Fariña, A. Calle, A. Cebollada, B. Sepúlveda, G. Armelles, and L. M. Lechuga, "Au/Fe/Au multilayer transducers for magneto-optic surface plasmon resonance sensing," *J. Appl. Phys.* 108(5), 054502 (2010).
- [2] J. E. White, and J. S. Kauer, PCT/US2003/038186, (2003).
- [3] C. Staii, A. T. Johnson, Jr., M. Chen, and A. Gelperin, "DNA-Decorated Carbon Nanotubes for Chemical Sensing," *Nano Lett.*, 5(9), 1774-1778 (2005).

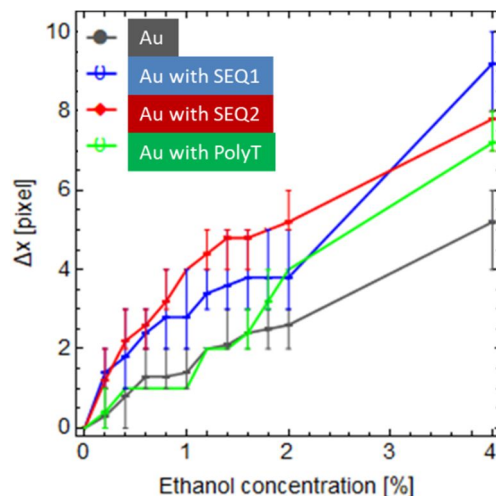


図 7 DNA を固定した SPR センサによるエタノールの検知特性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Takahiro Shimodaira, Shogo Suzuki, Yoshiki Aizawa, Yasufumi Iimura, Hiromasa Shimizu	4. 巻 10926
2. 論文標題 Surface plasmon resonance transducers with membrane structure toward gas-sensing applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proc. SPIE 10926, Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XVI	6. 最初と最後の頁 1092628-1~6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1117/12.2506852	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5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yuki Tomono, and Hiromasa Shimizu
2. 発表標題 High Q Si Slot Waveguide Ring Resonators for Gas Sensing Application
3. 学会等名 CLEO / QELS 2018 (Conference on Lasers and Electro-Optics / Quantum Electronics and Laser Science Conference 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木 翔吾、下平 貴大、清水 大雅
2. 発表標題 光通信波長帯における金の表面プラズモン共鳴特性の評価
3. 学会等名 2018年秋季 第79回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下平 貴大、鈴木 翔吾、相澤 圭樹、飯村 靖文、清水 大雅
2. 発表標題 オットー配置表面プラズモン共鳴の変調による屈折率分解能の向上
3. 学会等名 2018年秋季 第79回応用物理学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiro Shimodaira, Shogo Suzuki, Yoshiki Aizawa, Yasufumi Imura, Hiromasa Shimizu
2. 発表標題 High FOM Surface Plasmon Resonance Transducers with Membrane Structure toward Gas Sensing Application
3. 学会等名 PHOTONICS WEST 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木 翔吾、下平 貴大、貝原 輝則、Cebollada Alfonso、Armelles Gaspar、清水 大雅
2. 発表標題 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /Fe/Au構造における表面プラズモン共鳴の磁気変調特性の評価
3. 学会等名 2019年春季 第66回 応用物理学関係連合講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 センサおよびセンサの製造方法	発明者 清水大雅	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2018/ 23039	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究代表者 清水大雅 論文リスト <a href="http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/14/0001357/detail.html?lang=ja&amp;achievement=ronbun">http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/14/0001357/detail.html?lang=ja&amp;achievement=ronbun</a> 研究代表者 清水大雅 学会発表リスト <a href="http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/14/0001357/detail.html?lang=ja&amp;achievement=meeting_achievement">http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/14/0001357/detail.html?lang=ja&amp;achievement=meeting_achievement</a>
--

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