

令和 3 年 4 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22109

研究課題名（和文）プラズモン超集束を用いた広帯域・高感度金属イオンセンシング

研究課題名（英文）broadband and highly sensitive metallic ion sensing based on plasmon nanofocusing

研究代表者

VERMA Prabhath (VERMA, Prabhat)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：60362662

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）：プラズモン超集束を用いて、異なる吸収波長を持つ物質を同時検出できる広帯域金属イオンセンシング技術の開発を行なった。まず、プラズモン超集束に関する基礎研究を行い、当該現象の広帯域性における新たな知見を得た。スリット構造を有する金属テーパ構造を微細加工技術で作製し、スリットに広帯域光を照射することによって広帯域プラズモン超集束を誘起した。テーパ構造先端に生成された広帯域なナノ光源を用いることによって、様々な分子を広帯域に同時検出できることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラズモン共鳴で生成される高強度な近接場光は、高感度な光センシングを実現できるため、金属イオン検出など様々な技術に応用されてきた。しかし、プラズモン共鳴は動作波長が狭いため、その広帯域化が求められていた。本研究で実現した広帯域なプラズモン超集束を用いた光センシング技術は、広帯域に異なる波長で様々な物質を同時検出できるため、実用性・汎用性を大幅に向上できる。新たな光センシング技術として、社会的にも今後大きな貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）：I developed a broadband metal ion sensing technique based on plasmon nanofocusing, which enables simultaneous detection of various substances that have different absorption wavelengths. I first studied fundamental properties of plasmon nanofocusing, where I obtained new insights of broadband property of plasmon nanofocusing. I fabricated via nanolithographic techniques a metallic tapered structure that holds a slit structure on it, and induced broadband plasmon nanofocusing by irradiating the slit with a broadband light source. Using a broadband nanolight source generated at the taper apex, I realized simultaneous detection of various substances.

研究分野：ナノ分光学

キーワード：プラズモン 吸収スペクトル センシング

## 1. 研究開始当初の背景

プラズモン共鳴振動によって金属ナノ粒子などの表面で生成する局在ナノ増強光場は、様々な分野・技術に応用されながらナノフォトニクス分野を発展させてきた。金属イオンや生体分子などの光センシングも、プラズモン共鳴によって検出感度が100倍以上も向上できることが報告され、大きな注目を集めた。金ナノ粒子などを用いて簡易に高い感度が得られる技術ではあるが、一方でプラズモンが共鳴振動する特定の波長帯域でしか動作しないという課題を抱えていた。吸収波長の異なる様々な物質を同時に検出することや、プラズモン共鳴波長幅より広い吸収波長幅を有する物質を適切に検出することは困難であった。

一方で、局在ナノ増強光場を生成する方法として、プラズモン超集束という現象が近年注目されている。励起光がナノ増強光場と空間的に分離されるため、励起光によるノイズが発生しないなどの利点を有するが、特にユニークなのが広帯域性である。プラズモン共鳴と異なり、広帯域に様々な波長で動作することをこれまで見出してきた。プラズモン超集束を光センシングに応用すれば、上記の課題を解決し、広帯域に様々な物質を同時検出できる実用性・汎用性の高い光技術を創出できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、プラズモン超集束を応用した広帯域な高感度金属イオンセンシング技術を創出することを目的とした。プラズモン超集束の広帯域性に関する基礎学理の確立から、実際に金属イオンや種々の物質などを高感度に検出することを目指した。

## 3. 研究の方法

以下に示す方法で、本研究を遂行した。

### (1) プラズモン超集束の広帯域性に関する基礎研究

プラズモン超集束の広帯域性は近年注目され始めた特性であり、どれほど広帯域に動作するのか、どれ程の強度のナノ増強光場が得られるのか、まだ未解明な部分が多い。電磁場計算や光学実験などを通して、広帯域性に関する基礎学理の構築を試みた。電磁場計算には、有限差分時間領域法(FDTD法)を用いて、プラズモン超集束を誘起するテーパー型金属構造の材質や構造の広帯域性に対する影響を検証した。同等のテーパー構造を微細加工技術で作製し、プラズモン超集束によって生成したナノ増強光場からの散乱スペクトルを検出することによって、実験的にも広帯域性を検証した。

### (2) プラズモン超集束を用いた光センシング技術の開発

実際にプラズモン超集束を光センシング技術へと実装した。プラズモン超集束の広帯域性を検証した結果から、最適なテーパー型金属構造を選定し、同等の構造を実際にガラス基板上に作製した。真空蒸着法で金属薄膜を生成した後、集束イオンビーム加工法を用いて所望のテーパー型金属構造を得た。テーパー構造基板上に試料溶液を滴下すると、テーパー構造全体で光の吸収が起きてしまうため、テーパー構造をポリマーコートし、テーパー構造先端のみを集束イオンビームで露出させることによって、先端でのみ光吸収が起こるようにした。

作製したテーパー構造基板を用いて、テスト試料として色素分子の検出を行なった。さらに、金属イオンとして銅イオンの検出にも取り組んだ。また、デバイス実装を見据えて、ドリフトノイズなどの低減も行なった。

## 4. 研究成果

図1にFDTD法でシミュレーションしたプラズモン超集束を誘起した場合のテーパー構造先端付近の電場分布を示す。テーパー構造の材料として金、銀、アルミニウムを用いた。計算の都合上、プラズモンカップラとテーパー先端の距離を4 $\mu\text{m}$ 、先端径を20nm、テーパー膜厚を40nmとした。どの金属でも、極めて広帯域な応答を確認することができた。特にアルミニウムを用いた場合で、可視光域から近赤外域全域にわたってプラズモン超集束を発生させられることが分かった。アルミニウム、銀、金の順に短波長側を得意としており、これはそれぞれの金属材料のプラズモン特性とも一致する。一方近赤外域では、アルミニウムの電場強度は銀及び金の半分程度であったため、使用したい波長帯に応じて金属種を選定する必要がある。その他、テーパー角度や膜厚、カップラ構造に対する広帯域性の依存性も検討した。金属種ほどではなかったが、各パラメータに応じて、依存性を確認することができた。特に、膜厚については、20nm以下の厚さになると、テーパー構造の両面で伝搬するプラズモン同士が相互作用するようになるため、帯域が狭くなることが確認された。シミュレーションだけでなく、図2に示すように各金属でテーパー型構造を作製し、実験的にも広帯域性を検証した。シミュレーション結果と近い結果を得ることができ、実験的にも広帯域性を実証することができた。シミュレーション、実験の双方を通して、プラズモン超集束の広帯域性に関する基礎研究について、一定の進展を示すことができた。

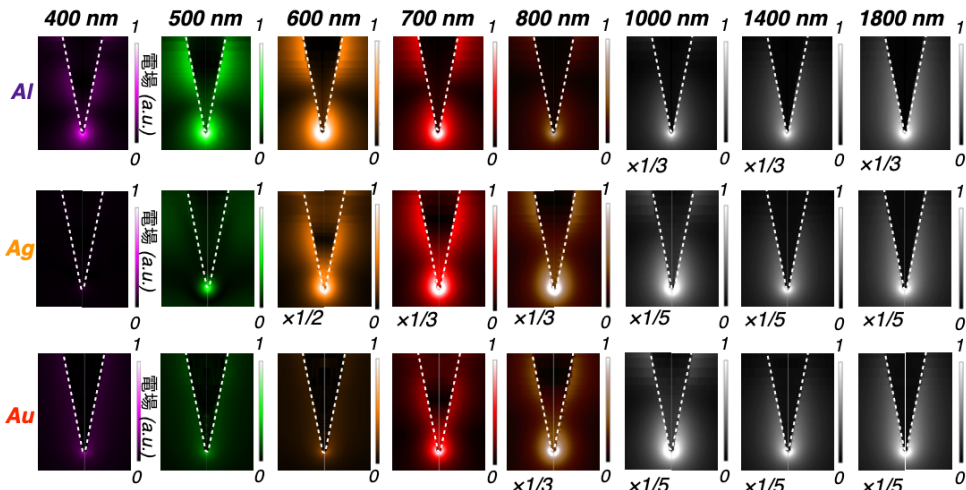


図1 FDTD法で計算した金、銀、アルミニウムのプラズモン超集束における広帯域性

プラズモン超集束が光センシングに有効な広帯域性を有していることが実証できたため、実際に光センシングへの応用を試みた。図2に示すテーパ銀構造に、厚さ約100 nmのPMMA膜をスピコートによって施し、テーパ構造先端部分のみを集束イオンビームによって露出させた。問題なく先端のみ削れていることを電子顕微鏡で確認した。作製したプラズモン超集束光センシング基板に、テスト試料として色素溶液（マラカイトグリーン溶液）を滴下した。テーパ構造先端からの散乱スペクトルを検出することによって、マラカイトグリーンによる吸収のディップを確認することができた（図3）。プラズモン超集束を用いて光吸収センシングを実現することに成功した。尚、図3に示すスペクトルは、マラカイトグリーン滴下前の散乱スペクトルを参照スペクトルとして事前に取得し、滴下後の散乱スペクトルを参照スペクトルでノーマライズすることによって得た。また、PMAAコーティングのみ施して、先端を集束イオンビームで露出させなかった場合には、吸収が全く観察されなかったことから、PMMA保護膜は機能しており、テーパ先端で生成された広帯域な増強光場で問題なく吸収センシングできていることを確認した。マラカイトグリーンは吸収波長が600 nm程度であるが、他にも500 nm程度に吸収を持つローダミン6Gや、約750 nmに吸収を持つCy7などを用いて吸収計測を行なった。全ての試料を同じテーパ構造で検出することができ、プラズモン超集束を用いた光センシングの広帯域性を実証することができた。また、上記3種の試料を混合し、それら全てを同時検出することも確認した。さらに、実際に銅イオンの検出も試みた。銅イオンはアンモニア溶液に融解して錯体化させる必要があるが、アンモニアがPMMA膜も融解してしまう問題が生じたが、金属イオンも検出可能である一定の知見を得ることができた。

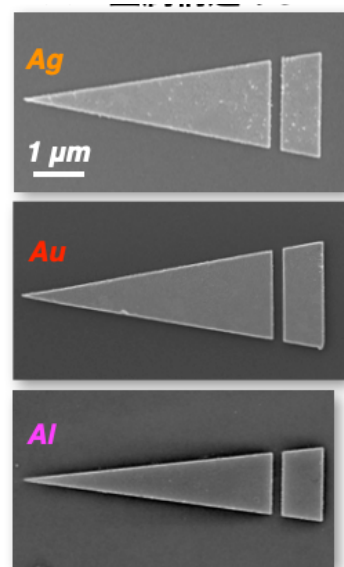


図2 各種金属を用いて作製したテーパ構造の電子顕微鏡像

プラズモン超集束による広帯域な光センシングは実現することができたが、検出感度についてはプラズモン共鳴を用いた技術に迫ることができていない。いくつかの原因が考えられるが、一つはテーパ構造のドリフトによって散乱スペクトルにノイズが生じることである。テーパ構造のプラズモンカップラに光を集光してプラズモン超集束を励起しているため、僅かなドリフトでも波長ごとにカップリング効率に差異が生じ、散乱スペクトルのノイズとなる。位置的なドリフトは、外的な振動や温度揺らぎなど様々な要因で生じるが、特に試料を滴下する際の振動が、大きなノイズ源となっていることが分かった。そこで、実際にデバイスへ実装することも見据えて、振動ノイズ低減のための溶液注入機構を開発した。シリッジと注射針を用いて、検出溶液内に試料を静

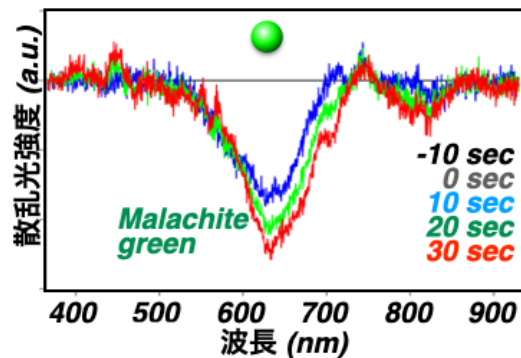


図3 プラズモン超集束で実現した広帯域光センシング

的に注入できる機構を実現した。これによって、ノイズを半分以下に抑えることに成功した。実際のデバイス応用へはまだまだ改善点が残るが、そのための一定の実現可能性を示すことと要素技術の開発に成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Moriyama Toki, Umakoshi Takayuki, Hattori Yoshiaki, Taguchi Koki, Verma Prabhat, Kitamura Masatoshi	4. 巻 6
2. 論文標題 Polarization Raman Imaging of Organic Monolayer Islands for Crystal Orientation Analysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 9520 ~ 9527
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c06313	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Taguchi Koki, Umakoshi Takayuki, Inoue Shota, Verma Prabhat	4. 巻 125
2. 論文標題 Broadband Plasmon Nanofocusing: Comprehensive Study of Broadband Nanoscale Light Source	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6378 ~ 6386
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c11541	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 Kato Ryo, Taguchi Koki, Yadav Ravi, Umakoshi Takayuki, Verma Prabhat	4. 巻 31
2. 論文標題 One-side metal-coated pyramidal cantilever tips for highly reproducible tip-enhanced Raman spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 335207 ~ 335207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/ab90b6	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 Kato Ryo, Igarashi Shun, Umakoshi Takayuki, Verma Prabhat	4. 巻 3
2. 論文標題 Tip-Enhanced Raman Spectroscopy of Multiwalled Carbon Nanotubes through D-Band Imaging: Implications for Nanoscale Analysis of Interwall Interactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 6001 ~ 6008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c01188	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2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Takayuki Umakoshi and Prabhat Verma
2. 発表標題 Plasmon nanofocusing for near-field optical imaging
3. 学会等名 Global Nanophotonics 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takayuki Umakoshi, Ryo Kato, Bikas Ranjan and Prabhat Verma
2. 発表標題 Tunable Plasmonics for Sensing and Nano-Raman-Imaging
3. 学会等名 Optics & Photonics Congress（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------