

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750135

研究課題名(和文)高機能プラズモン特性を有する低コスト金属種から成るナノ構造体の構築

研究課題名(英文)Development of high functional plasmonic nanostructures consisting of low-cost metal species

研究代表者

須川 晃資 (SUGAWA, Kosuke)

日本大学・理工学部・助教

研究者番号：40580204

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、通常のプラズモニック金属種(金・銀)と比して低コストな銅種から成る規則的なナノ構造体の増強光電場特性を調査した。まず、銅の本質的な内部遷移よりも長波長域に表面プラズモン共鳴(LSPR)の発現波長を制御することで、効率良くLSPRを発現させることに成功した。また、LSPRの発現に伴う増強された光電場が、プローブ分子(ポルフィリン誘導体、インドシアニングリーン)の可視～近赤外域における蛍光シグナルを大きく増強させることを見出した。以上の結果より、低コスト金属種で構成されるプラズモニック構造体が高い光アンテナ効果を有することを確認することが出来た。

研究成果の概要(英文)：We investigated the properties of enhanced local electric fields generated on the nanostructures consisting of Cu cheaper than conventional plasmonic species (Au and Ag). We demonstrated that the an ordered array of Cu nanostructures can produce a significant extinction peak due to the excitation of surface plasmon resonance (SPR) by changing the wavelength at which it is generated to longer wave lengths away from the interband transition region. Also, we have shown that the local electric fields due to the SPR generation drastically enhanced the fluorescence signals from a porphyrin derivative and indocyanine green within visible and near infrared region above the internal transition. From these results, we confirmed that the cheaper plasmonic nanostructures have high optical antenna effects.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：表面プラズモン共鳴 金属ナノ構造 蛍光増強 アルミニウム 銅

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ構造/媒質界面で発現する表面プラズモン共鳴(LSPR)現象は、ナノ構造体表面近傍の局所ナノ空間において強い光電場を発現させる。これにより分子の光機能性を格段に高めることができるため、高機能な光センシングや、太陽電池等の光デバイスへの応用が活発化している。

これら構造の材質には、通常、可視領域で強い局在電場の発現が見込め、かつ大気中で比較的高い化学的安定性を有する金、もしくは銀種が用いられている。しかしながらこのような高コスト金属種の活用は、プラズモニクスセンシング・デバイスとしての実用を見据えた際、大きな弊害となる可能性が高い。

2. 研究の目的

本研究では、プラズモニクスセンシング・デバイスに活用される材料が高コスト金属種のみに限られている現状を鑑み、低コスト金属種(アルミニウム・銅)からなるプラズモニクスナノ構造体を構築し、可視域において金・銀と同等レベルの強い光電場の発現を目指した。研究期間内における具体的な研究目的を以下に記載する。

(1) アルミニウム・銅から成る新規ナノ構造体の構築

(2) 構築したナノ構造体の分光特性の評価

(3) ナノ構造体上で発現する光電場特性の評価

3. 研究の方法

研究計画立案時の研究方法によって研究を開始したが、実験上の限界を回避しつつ体系的に研究を進めるために、以下の研究方法を採用し、遂行することとした。

(1) アルミニウム・銅ナノ構造体の構築

平方センチメートルオーダーで形態が規定されたナノ構造体を簡便に構築するために、ナノスフェアリソグラフィ法を活用した。

(2) アルミニウム・銅ナノ構造体の分光特性評価

構築した構造体の分光特性(LSPR特性)を反射・透過スペクトル測定によって評価した。

(3) 銅ナノ構造体の光電場特性評価

構築した銅ナノ構造体の光電場特性は、近傍に配置された色素分子の蛍光増強特性によって評価することとした。まず構造上で自然生成する亜酸化銅被膜を化学的手法によって除去し、酸化抑制層の修飾を介した表面ゾルゲル法、及び静電吸着法を活用して蛍光プローブ分子を修飾した。この蛍光特性を蛍

光・蛍光励起スペクトルによって評価し、FDTD法による光電場特性のシミュレーション結果との整合性について評価を行なった。

4. 研究成果

(1) 新規ナノ構造体の構築

ナノスフェアリソグラフィ法を活用した構造体(銅ハーフシェルアレイ:CuHS,アルミニウムハーフシェルアレイ:AIHS)は図1に示したスキームにより構築した。まず、シリカ微粒子からなる二次元コロイド結晶をボトムアップ的に構築し、その表面上にメルカプトトリエトキシランを修飾し、金属との接着性を高めるためのチオール基を導入した。その後真空下において熱蒸着法によって金属(銅・アルミニウム)を膜厚約50nmで蒸着した。

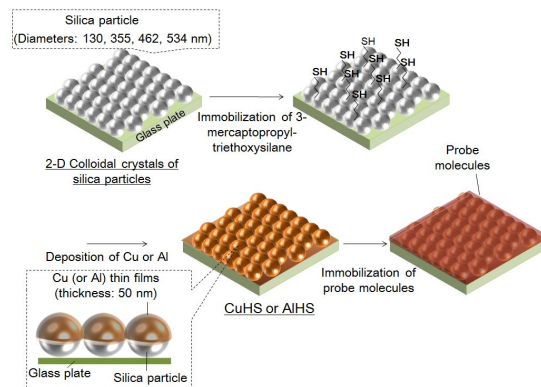


図1 ナノスフェアリソグラフィ法による銅・アルミニウム規則構造体の作製スキーム

得られた構造体のSEM像を図2に示す。銅・アルミニウムいずれを使用した場合においても、二次元コロイド結晶の形態が反映された、規則的な金属周期構造を形成していることを確認することが出来た。以上ことより、平方センチメートルオーダーで形態が規定された銅・アルミニウム構造体の作製に成功した。

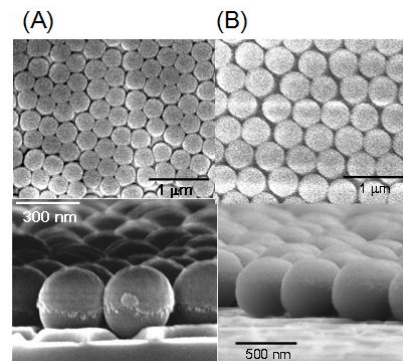


図2 (A) CuHS(シリカ微粒子径462nm), (B) AIHSの上面・断面SEM像

これまでに銅・アルミニウムのナノ構造体の構築に関する研究例はいくつか存在する。し

かしながら、申請者が構築した構造体は、シリカ微粒子間で強い光電場の発現が期待できた。

(2) アルミニウム・銅ナノ構造体の分光特性

CuHS 構造体に関しては、銅の蒸着後、速やかに表面に酸化被膜が形成し、LSPR 特性に影響を与えている可能性がある。それ故、構築した構造体を酢酸に数十秒間浸漬させ、酸化銅を除去した後の分光特性について、反射・透過スペクトルより吸収スペクトルを算出して検証した。図3に構造体の吸収スペクトルを示す。

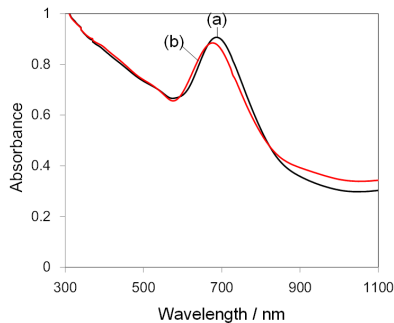


図3 酢酸への(a)浸漬前、及び(b)浸漬後のCuHS (シリカ粒子径: 462 nm) の吸収スペクトル

酢酸処理によって酸化銅 (Cu_2O) が除去されたことは、XPS 測定における Cu LMM オージェ電子スペクトルによって、 Cu_2O 由来のピークが消失したことから確認された。また、それに伴って、690 nm 付近に発現していた LSPR ピークが 675 nm 付近までブルーシフトする様子が確認された。 Cu_2O は誘電率が高いため、この被膜が除去されることによって、銅の LSPR が変調したものと考えられた。

次に、粒子径の異なる各シリカ微粒子から構築された CuHS 構造体の吸収スペクトルを図4に示した。粒子径が 130 nm の際には 575 nm 付近に微弱な LSPR の発現が確認された。この発現波長は銅の本質的な光特性である内部遷移が非常に強い領域に該当するため、LSPR の大きなダンピングが誘起された結果であると考えられた。

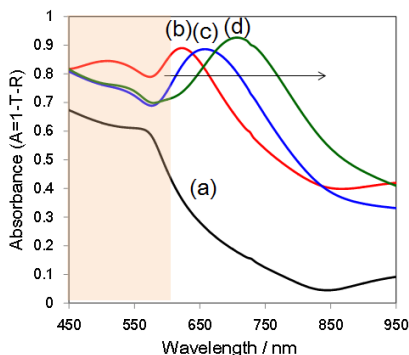


図4 (a): 130, (b): 355, (c): 462, (d) 534 nm のシリカ微粒子径で構成される CuHS 構造体の吸収スペクトル

一方、下地のシリカ微粒子径を大きくすると共に、LSPR の発現波長が内部遷移の低い長波長域にシフトしていく様子が確認された(表1)。また、それと共に LSPR ピークが顕著になりだしたことから、内部遷移の低い波長域に LSPR の発現波長を制御することによって、銅の LSPR を効率良く発現させることに成功したと考えられた。

図4の吸収スペクトルは酸化防止のために、後述のポルフィリン分子修飾後のものとなる。

表1 シリカ微粒子径制御に伴う LSPR 発現波長変化

LSPR peak wavelength / nm	Diameters of silica nanoparticles / nm			
	130	355	462	534
	575	630	675	715

また、同様の手法により AIHS 構造体を構築したところ、やはり、シリカ微粒子径の増大と共に、その LSPR 発現波長を長波長シフトすることが確認された。本来アルミニウムの LSPR は深紫外領域に発現するが、この LSPR 波長制御技術により、その発現波長を可視領域に発現させることに成功した。

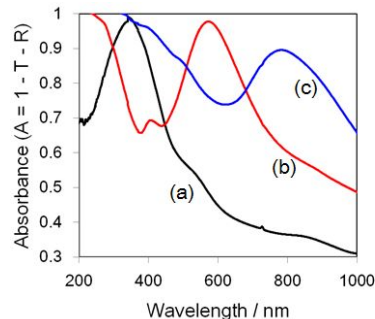


図5 AIHS 構造体のシリカ微粒子径変化に伴う LSPR 発現波長の変化 (吸収スペクトル) シリカ微粒子径: 250 nm(a), 320 nm(b), 420 nm(c)。

以上のように、構造形態を緻密に制御することによって、本来紫外領域で発現するアルミニウムの LSPR を可視域に制御可能であることを見出した。また、高い内部遷移領域内であるが故、顕著な発現が不可能な銅ナノ構造体の LSPR を、効率良く励起させることに成功した。これら結果から、金、銀の代替種として銅、アルミニウムが活用可能であることを実験的に検証することが出来た。

(3) 銅ナノ構造体の光電場特性評価

得られた CuHS 構造体上に長鎖アルキル基を有するメルカプトヘキサデカン酸 (MHA) から成る自己組織化単分子膜を被覆し、酸化抑制層として機能させた。この修飾により、少なくとも3時間程度は Cu_2O の生成が抑制可能であることを XPS スペクトル測定によ

て確認した。

次に、表面に導入されたカルボキシ基を反応点として、表面ゾルゲル法を用いて可視域の蛍光プローブ分子としてポルフィリン分子を修飾し蛍光励起スペクトル（励起波長：715 nm）を測定した。結果を図 6 に示す。内部遷移が高い波長（～580 nm）においては、参照として銅薄膜上に修飾されたポルフィリン分子のスペクトルと比して顕著な増強特性は観察されなかった。しかし、内部遷移の低い長波長域、特に励起波長 650 nm における構造体上のポルフィリンの蛍光強度は、薄膜上と比して大きく増強されていることが確認された。更に最も増強度が高いシリカ微粒子 462 nm の構造体においてはその増強度は約 89 倍にも及ぶことが見出された。この構造体では LSPR は 675 nm に発現していたため、ポルフィリンの光励起効率、および放射速度が大きく増大し、その相乗効果によって、これほどの強い蛍光増強が発現したものと考えられた。

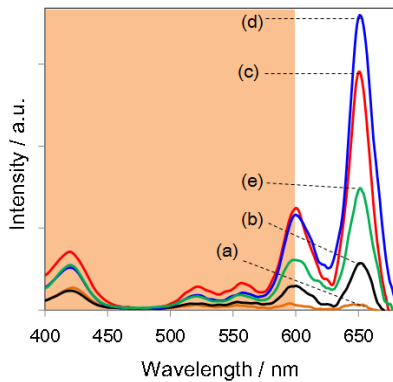


図 6 各 CuHS 上に修飾されたポルフィリン誘導体の蛍光励起スペクトル ($\lambda_{em} = 715 \text{ nm}$) シリカ微粒子径：130 nm(b), 355 nm(c), 462 nm(d), 534 nm(e)。参照：銅鏡面薄膜上のポルフィリンのスペクトル(a)。

次に、この蛍光増強が銅の LSPR に伴う増強光電場によるものであることを確認するために FDTD シミュレーションによる光電場強度の算出を行ない、実験的に得られた蛍光増強特性との比較を行なった（図 7）。構造体上においては、シリカ微粒子間の接合部において非常に強い光電場が発現することが確認された。また、計算より得られた 650 nm における光電場強度と、実験より得られた蛍光増強度のシリカ微粒子径依存性は非常に類似したプロファイルが得られた。以上の結果より、銅ナノ構造体の LSPR は、その発現波長を内部遷移の低い波長域に制御することで、著しい増強光電場の発現が誘起されることが検証され、それは、近傍の配置されたポルフィリン分子の蛍光強度を大きく増強させることが可能であることが示された。

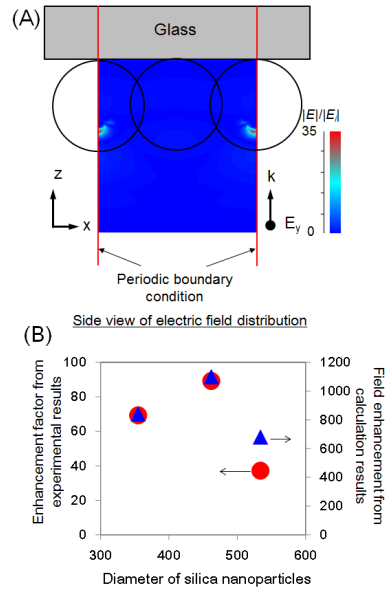


図 7 (A)CuHS 構造体上の電場強度分布、および(B)シリカ微粒子径変化に伴う光電場強度と蛍光増強度の比較

次に、近赤外域における光電場強度を検証するために、近赤外蛍光分子（インドシアニングリーン：ICG）を用いて、蛍光増強特性を調査した。まず、近赤外域に LSPR 波長を調整するために、更にシリカ微粒子のサイズを大きくし、CuHS 構造体を構築したところ、近赤外域（波長 785 nm）に LSPR を発現させることに成功した（図 8）。

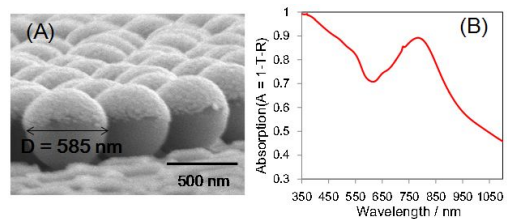


図 8 (A)シリカ粒子径 585 nm からなる CuHS 構造体の SEM 像（断面像）,(B)構造体の吸収スペクトル

得られたこの構造体にやはり MHA 自己組織化単分子膜による酸化抑制層を修飾し、静電相互作用法によって、ICG 分子を単分子層レベルで修飾し、蛍光スペクトル（励起波長：760 nm）を測定した。結果を図 9 に示す。参照とした銅鏡面薄膜上においては、ほとんど蛍光は観察されず、ガラス基板上においては微弱な蛍光のみが観察された。これは、ICG 分子の蛍光が銅と近接することによって大きく消光されたことに起因すると思われる。一方、構造体上においては顕著な蛍光ピークが観察され、その強度はガラス基板上と比して約 28 倍にも及んだ。以上の結果から、近赤外域においても銅の LSPR による著しい増強光電場によって、近赤外蛍光色素分子の蛍光強度を多大に増強させることができる。

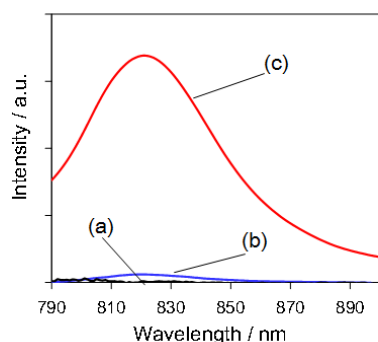


図 9 (a)銅鏡面薄膜上，(b)ガラス基板上，(c)CuHS 構造体上に修飾された ICG 分子の蛍光スペクトル ($\lambda_{\text{ex}} = 760 \text{ nm}$)

ことを見いだせた。

当該研究領域では、可視～近赤外域における蛍光増強の誘起には、通常、高コスト金属種である、金・もしくは銀種が活用されている。しかしながら、本研究において、その LSPR 発現波長を緻密に制御することによって、低コスト金属種である銅のナノ構造体によっても著しい光電場の発現が可能であり、これによる多大な蛍光増強が可視～近赤外域において実現可能であることを世界で初めて検証することが出来た。本研究で見出された低コストプラズモニクセンシング・デバイスの実現の可能性は、今後、これらの実用に大きく貢献出来るものと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Kosuke Sugawa, Takahiro Tamura, Hironobu Tahara, Daisuke Yamaguchi, Tsuyoshi Akiyama, Joe Otsuki, Yasuyuki Kusaka, Nobuko Fukuda, Hirobumi Ushijima

“Metal-Enhanced Fluorescence Platforms Based on Plasmonic Ordered Copper Arrays: Wavelength Dependence of Quenching and Enhancement Effects”

ACS Nano **2013**, 7(11), 9997-10010.

(DOI: 10.1021/nm403925d)

(査読あり)

〔学会発表〕(計 4 件)

須川晃資，田村高大，田原弘宣，秋山 毅，大月 穰

“酸化表面を有さない銅ナノ構造体のプラズモン特性制御と光電場特性の検証”

日本化学会第 94 回春季年会 2014 年 3 月 29 日，名古屋大学

須川晃資，田村高大，田原弘宣，大月 穰，秋山 毅

“銅ナノ構造体を利用した可視～近赤外領域の蛍光増強”

第 11 回 プラズモニクスシンポジウム，2014 年 1 月 24 日，広島大学

須川晃資，田村高大，田原弘宣，秋山 毅，大月 穰，日下靖之，福田伸子，牛島洋史
“表面プラズモン共鳴特性が精密制御された銅ナノ構造の構築と光機能性分子の複合化と蛍光特性解析”
第 32 回 固体・表面光化学討論会，2013 年 12 月 11 日，早稲田大学
優秀講演賞を受賞

須川晃資，田村高大，田原弘宣，秋山 毅
“規則性銅ナノ構造体の表面プラズモン共鳴励起に伴うポルフィリン分子の蛍光増強”
2013 年 光化学討論会 2013 年 9 月 11 日，愛媛大学

〔その他〕

ホームページ等

日本大学理工学部物質応用化学科 超分子化学研究室 須川 G 学会発表

<http://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/presentation.html>

日本大学理工学部物質応用化学科 超分子化学研究室 須川 G 学術論文・総説

<http://www.chem.cst.nihon-u.ac.jp/~sugawa/paper.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

須川 晃資 (SUGAWA, Kosuke)

日本大学・理工学部・助教

研究者番号：40580204