

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26706004

研究課題名(和文) 対称性の破れ構造をもつプラズモニックナノシェル of 精密構造制御と光デバイス応用

研究課題名(英文) Fabrication of Symmetry Breaking Structured Plasmonic Nanoshell and Their Optical Device Applications

研究代表者

是津 信行 (ZETTSU, Nobuyuki)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：10432519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、球状金属ナノ粒子の形状対称性を崩した『対称性の破れ構造』による多重極子プラズモンの発生を指導原理として、局在型表面プラズモンセンサーの高感度化に取り組んだ。誘電体材料をプラズマ加工におけるエッチングマスクとして用いることで、球状ナノ粒子の形状対称性を崩した『対称性の破れ構造』をもつプラズモニックナノシェルアレイを作製する手法を開発した。電磁場計算から最適化された非対称構造を設計し、光増強電場プロファイルをデザインすることで、近赤外光に応答し、2000nm/RIUの誘電率応答性を示す、世界最高感度のセンサー開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on the development of ultra-sensitive localized surface plasmon sensors based on the use of multipole plasmon modes generated in symmetry-broken structured plasmonic nanoshells. By using dielectric materials as an etching mask in plasma processing of PS nanoparticle arrays, we developed a new method to fabricate a plasmonic nanoshell array with "symmetry breaking structure" that disrupted shape symmetry of spherical nanoparticles. We demonstrated designed asymmetric structures optimized from electromagnetic field calculation, leading designing light enhancement electric field profile. We realized world's highest sensitivity sensor showing dielectric constant response of 2000 nm / RIU in response to near infrared light.

研究分野：コロイド・界面科学，材料科学，固体化学

キーワード：局在表面プラズモン センサー 自己組織化 ナノ粒子 プラズマ エッチング

1. 研究開始当初の背景

情報・通信分野、ナノバイオ・ナノ医療分野・ナノ計測分野において、非接触・非破壊・高速検査可能な光素子の必要性は高い。しかし、光はいったん放出されると四方八方へと拡がる性質をもつため、真の意味で光を自在に操作するためには、極微小領域へ光を強く閉じ込める必要がある。これを実現するための理想的な解の一つとして、プラズモニックナノ構造が挙げられる。

プラズモニックナノ構造には、光で直接励起可能な局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)と呼ばれる振動電場が形成される。金属と誘電体の界面に光が閉じ込められ、伝播することなく粒子表面のナノ空間に局在化することを特徴とし、ナノ粒子周辺の微小な誘電率変化をLSPR周波数のシフトにより検出できる。つまり、プラズモニックナノ粒子の表面は生体分子間の相互作用による生物学的事象を高感度に検出するため恰好のプラットフォームといえる。

研究代表者はこれまでに、独自に開発したナノ粒子の精密形状制御合成と超精密分散集積化技術の強みを活かして、紫外光から近赤外光までの波長領域において任意の波長で励起可能なプラズモニックナノ粒子アレイをオンデマンドに作製する技術の開発に取り組んできた。コアにポリスチレンナノ粒子、その表面を金薄膜で被覆したプラズモニックナノシェルアレイにおいては、コアシェル比を10nm精度で制御することで600-1200nmの光と共鳴するナノシェル構造の作製に成功している。また、隣接するナノシェル粒子間距離を制御することにより、ナノ粒子アレイの集団的なプラズモン共鳴が発現することを見出した。これにより、従来では100 nMレベルの抗原抗体反応しか検出できなかったLSPRセンサーの検出感度を100万倍以上の10fMレベルまで高感度化した。これは、2013年10月の世界記録であった。さらに、元素戦略の一環として、シェルに用いている金に代わる代替材料の探索を進めており、銅薄膜を被覆して作製したPS@Cuナノシェルアレイにおいても同等レベルの感度達成見込みを得た。

2. 研究の目的

第一の競合術は水晶振動子を使ったセンサー(QCM)である。これまでの検討(若手研究A:22686076)により、近赤外光センシングという新しい価値観を創出し、光検出の有用性をいっそう高めてきた。しかし、現状技術の延長では、検出感度はそろそろ理論的境界に近付いていた。これまでに用いてきたプラズモンは主に、単一ナノシェル粒子の双極子モード励起が中心であった。この場合、角運動量のそろった双極子モードプラズモンのみが励起される。

一方で、四重極子に代表される多重極子によるプラズモンを同時に励起することができれば、高次の多重モードの発現により粒子内電気分極分布をより複雑化できる。電磁場

計算から、多重モードの発現には、ナノシェルに構造非対称性の導入が効果的であり、また多重振動モードプラズモンを励起によりプラズモン共鳴周波数の周辺屈折率変化応答性が最大で10倍以上高感度化することが期待できる。

そこで本研究課題では、多重振動モードプラズモンを利用した、アトモラリティ検出可能な超高感度LSPRセンサー開発を実現するために、【対称性の破れた構造】をもつプラズモニックナノシェルを形成する手法の開発と、多重振動モードプラズモン発現によるセンサーの高感度化について検討した。

3. 研究の方法

コロイドナノ粒子の自己集積化、プラズマエッチングによるナノ粒子加工、真空蒸着による金薄膜形成により、任意の幾何形状に加工したプラズモニックナノシェルアレイを作製した。

(1) コロイドナノ粒子の自己集積化

20nm厚のポリスチレン薄膜を基板の上にスピン塗布した後、この表面をUV/O₃処理した。この薄膜上に、9 wt%濃度に調整したポリスチレンナノ粒子(ϕ 300 nm)分散溶液を塗布し、移流集積法によりポリスチレンナノ粒子膜を作製した。

(2) ナノ粒子の三次元加工

チャンバー内の圧力を1 Paまで真空排気した後、13 Paまでアルゴンガスを充填した。13.56MHzのRF電源を用いてグロー放電を発生させ、ポリスチレンナノ粒子膜を任意時間曝すことにより、ポリスチレンナノ粒子を三次元加工し、非最密充填構造を形成した。

(3) 金薄膜形成

真空蒸着法により、ポリスチレンナノ粒子膜上に厚さ20nmの金薄膜を成膜した。

(4) プラズモン特性評価

紫外-近赤外吸収分光法により、ナノシェルアレイの光学特性を評価した。加えて、ナノシェルアレイ基板を屈折率の異なる環境下に設置し、ナノシェルアレイの単位屈折率当たりの共鳴波長の変化量(nm/RIU)を評価した。分光器には、オーシャンオプティクス社製MAYA2000PROを用いた。

4. 研究成果

(1) ポリスチレンナノ粒子二層膜の作製

9 wt%濃度に調整したポリスチレンナノ粒子(ϕ 300 nm)分散溶液に界面活性剤を加えることにより、ナノ粒子が自発的に二層膜を形成することを見いだした。加えて、溶媒の蒸発条件を変えることで、六回対象および四回対象の最密充填配列を作り分けることに成功した。

(2) ポリスチレンナノ粒子の三次元加工

二層目を体心立方構造の体心位置に配置したポリスチレンナノ粒子膜をプラズマ加

工した。加工後の SEM 像を図 1(a)に、さらに金薄膜を真空蒸着した後の SEM 像を(b)にそれぞれ示した。上部が窪んだ立方体形状の半球粒子が得られているのがわかる。同様に、六方最密充填構造に二層配置したポリスチレンナノ粒子膜をプラズマ加工した。加工後の SEM 像を図 2(a)に、金蒸着後の SEM 像を(b)に示した。上部が窪んだ三角柱形状の半球粒子が得られた。以上の結果から、二層目のポリスチレンナノ粒子の配置位置により、形状の異なる対称性の破れたナノ構造を得ることができた。

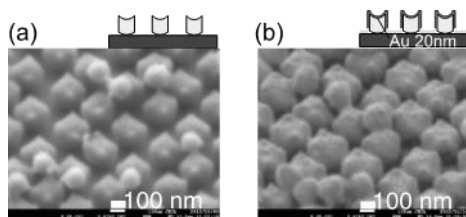


図 1. 二層目を体心立方構造の体心位置に配置したポリスチレンナノ粒子膜をプラズマ加工した後の SEM 像(a)と金薄膜蒸着後の SEM 像(b)

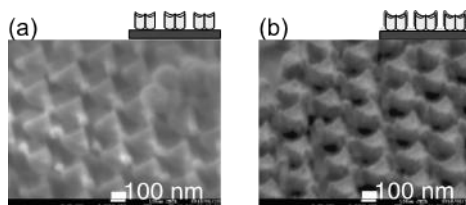


図 2. 二層目を六方最密充填構造に配置したポリスチレンナノ粒子膜をプラズマ加工した後の SEM 像(a)と金薄膜蒸着後の SEM 像(b)

予測される加工メカニズムを図 3 に図示した。体心立方構造では、一層目の個々のポリスチレンナノ粒子の直上には 4 個のポリスチレンナノ粒子が存在し、その中心には四角形状の隙間が形成される。エッチング後には、立方体形状に削られたポリスチレンナノ粒子が得られていたことから、プラズマによって生成したアルゴンラジカルなどの活性種は、この間隙を通過して、一層目のポリスチレンナノ粒子の露出部分を選択的にエッチングしたと考える。加工時間の経過とともに二層目のマスク層の粒形変化により、上部が窪んだと考える。

一方、六方最密充填構造では、一層目のポリスチレンナノ粒子 1 個の上に三個のマスク粒子が積層されるため、前述の説明と同様に、三角形状の隙間が形成されたと推察する。つまり、露出部分の選択的エッチングにより、粒子の上部が凹形状の三角柱形状に加工されたと考える。ナノ粒子層の容量インピーダンスとそれから見積もられるプラズマエネルギーより予測した加工後のポリスチレンナノ粒子の外形寸法は実測値と良い一致を示

したことから、上記エッチング機構の妥当性を示すことができた。

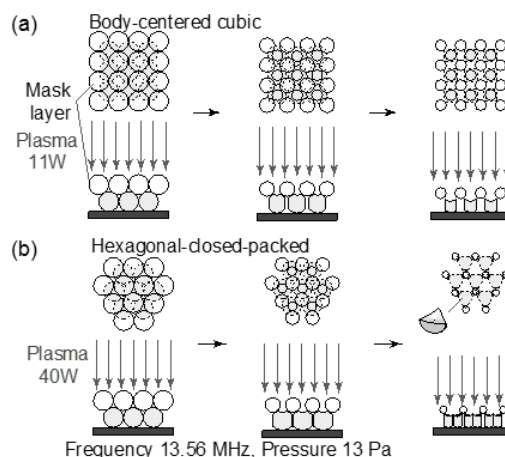

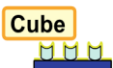




図 3. 予測される加工メカニズムの模式図

(3) ナノシェルアレイの光学特性評価

球体形状、立方体形状、三角柱形状のナノシェルアレイを屈折率の異なる溶媒中に浸漬し、その可視-近赤外吸収スペクトル変化から、各種アレイの周辺屈折率変化応答性を評価した。結果を表 1 にまとめた。

表 1. 各種ナノシェルアレイの感度比較

Geometry	Sensitivity [nm/RIU]
 Sphere	236
 Cube	632
 Triangular prism	317,891 (Near-infrared)
	880 ⁴⁾

全てのナノシェルアレイにおいて 700nm 以上の長波長領域に鋭い共鳴ピークが検出された。これは、電磁場計算による予測結果とおおむね一致する。表 1 から明らかのように、ナノシェルアレイの単位屈折率当たりの共鳴波長の変化量(nm/RIU)は、ナノシェル上面が三角プリズム型のものが一番大きく、球形状のナノシェルと比較して 4 倍以上の 891nm/RIU が得られた。研究計画時の目標数値 700nm/RIU を上回る結果を達成した。

(4) 二層型ナノシェルアレイの作製と光学特性評価

上記手法を応用して、二層目のナノ粒子を完全に除去せずに、部分的に残存させた、より対称性を崩した複雑構造を作製した。図 4 に、エッチング時間と投入電力を系統的に変化して作製したナノシェルアレイの SEM 像を示す。二層目のエッチングマスクとなるナノ粒子の粒径はエッチング時間と投入電力に対して比例することがわかる。

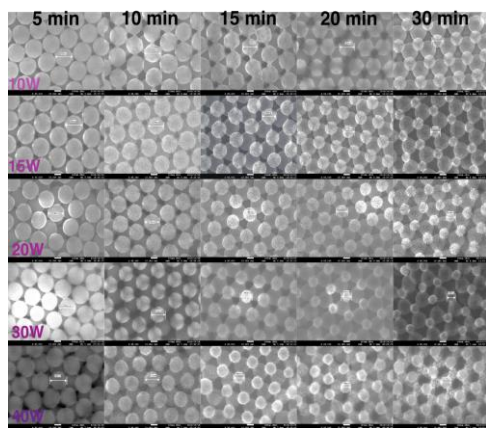









図 4. 投入電力が異なる条件でプラズマエッチングしたポリスチレンナノ粒子二層膜の SEM 像の加工時間に対する変化

各種二層膜をテンプレートにナノシェルを作製し、その光学特性を評価した。全てのナノシェルアレイは可視光領域と近赤外領域に鋭い共鳴ピークが検出された。ナノシェルアレイの単位屈折率当たりの共鳴波長の変化量を計測し、代表的な結果を表 2 にまとめた。全てのナノシェルアレイに共通して、近赤外領域の共鳴ピークの方が大きな単位屈折率当たりの共鳴波長の変化を示した。興味深いことに、ナノシェルを二層化することで、単層のナノシェルアレイよりも変化量は増大し、最大で 2026nm/RIU まで到達することが明らかになった。これは、これまでの知見を著しく上回る結果であり、極めて重要な知見と言える。現在、電磁場計算による共鳴波長の同定と巨大変化量の起源の解析を進めている。

表 2. 各種ナノシェルアレイの感度比較

Geometry	Sensitivity [nm/RIU]
 vis1	273
 nir1	911
 vis2	358
 nir2	2026
 vis3	171
 nir3	1630
	880 ³⁾

vis:visible nir:near infrared

(5) まとめ

ポリスチレンナノ粒子を二層集積し、上部の二層目粒子を誘電体マスクとすることで、上面が立方体や三角形の形状をもつ下に凹のナノシェルを作製することができた。加えて、加工時間や投入電力により、その中心角や弧の長さも任意に変えられることがわかった。さらに、球状から対称性の破れた構造

に変化させることで、近赤外光への応答性を維持したまま、4倍以上の感度が得られることを明らかにした。また、ナノシェルの二層化により、これまでの常識を覆す 2026nm/RIU を達成することができた。

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)

[学会発表] (計 5 件)

①是津 信行「プラズマ反応場を利用したナノマテリアルの三次元加工」、SP 部会第 13 回技術交流会, 2016 年 12 月 8 日, 機械振興会館【依頼講演】

②吉嶺 浩司, 手嶋 勝弥, 是津 信行, 「誘電体マスクを用いたプラズマエッチングによるポリスチレンナノ粒子の三次元加工」、表面技術協会第 134 回講演大会, 2016 年 9 月 2 日, 東北大学 (宮城県)

③吉嶺 浩司, 手嶋 勝弥, 是津 信行, 「対称性の破れ構造を持つプラズモニクナノシェルの精密構造制御と光デバイス応用」、平成 28 年度 日本材料科学会 学術講演大会, 2016 年 6 月 29 日, 産業技術総合研究所(AIST) 臨海副都心センター (東京都)

④吉嶺 浩司, 内田 修平, 是津 信行, 手嶋 勝弥, 「対称性の破れ構造を持つプラズモニクナノシェルの精密構造制御と評価」、第 63 回 応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 19 日, 東京工業大学 (東京都)

⑤内田 修平, 是津 信行, 遠藤 勝義, 山村 和也, 手嶋 勝弥, 「大気圧ヘリウムプラズマを用いたポリスチレンナノ粒子アレイの精密加工とプラズモニクセンサーへの応用」、SP 部会第 11 回技術交流会, 2014 年 12 月 4 日, 機械振興会館 (東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

是津 信行 (ZETTSU, Nobuyuki)
信州大学・学術研究院工学系・准教授
研究者番号: 10432519