

研究種目：個人研究

研究期間：平成 29 年 10 月～平成 30 年 9 月

研究課題名：遠紫外域の強みを活かした表面プラズモン共鳴センサーの開発

ラボ長

所属：機能物質化学

氏名：田邊一郎

## 研究成果

(1) 高いセンサー感度、(2) 物質選択的センシング、(3) 極表面の空間選択的センシングという 3 つのアドバンテージを期待して、波長 300 nm 以下の遠紫外～深紫外域の光を利用した、表面プラズモン共鳴(Surface plasmon resonance: SPR)センサーの開発を目的に、アルミニウムの周囲の環境に依存した SPR 特性の測定を行った。独自の減衰全反射(Attenuated total reflectance: ATR)型分光装置を用いることで、従来は真空下でしか測定することができなかった、遠紫外領域での SPR 特性をも測定することができる。

本研究ではまず、異なる屈折率をもつ各種溶媒をアルミニウム薄膜上に滴下し、それに応じた SPR 波長のシフトを観測した(Figure 1)。強調すべき点として、ここで示した溶媒は全て測定波長域に吸収をもたない物質であり(Figure 1a)、後述するように屈折率が高い溶媒ほど SPR 波長がレッドシフトする(Figure 1b)。

次に、測定波長域に強い吸収をもつ DMF (*N,N*-dimethylformamide)を SPR センサーのモデル検出分子として、Figure 1 と同様にアルミニウムの SPR 波長の測定を行った(Figure 2)。なお、DMF は可視域では Figure 1 の物質と同様に吸収をもたない透明な物質である。

Figure 1 と Figure 2 で得られた SPR 波長を縦軸に、アルミニウム上に滴下した物質の屈折率を横軸にとったものが Figure 3 である。ただし、横軸の屈折率は、DMF も吸収をもたない可視域での測定値でプロットしている。その結果、今回の測定波長域で吸収をもつ DMF (Figure 3 の四角プロット)は、吸収をもたない他の物質 (Figure 3 の丸プロット)よりも SPR 波長をより大きくシフトされることがわかる。

これは、吸収波長において物質の屈折率が顕著に変化する(屈折率の異常分散)のために、屈折率に依存する SPR 波長も大きく変化したためである。これらは、冒頭に記載した遠紫外から深紫外域を利用することで期待されるアドバ

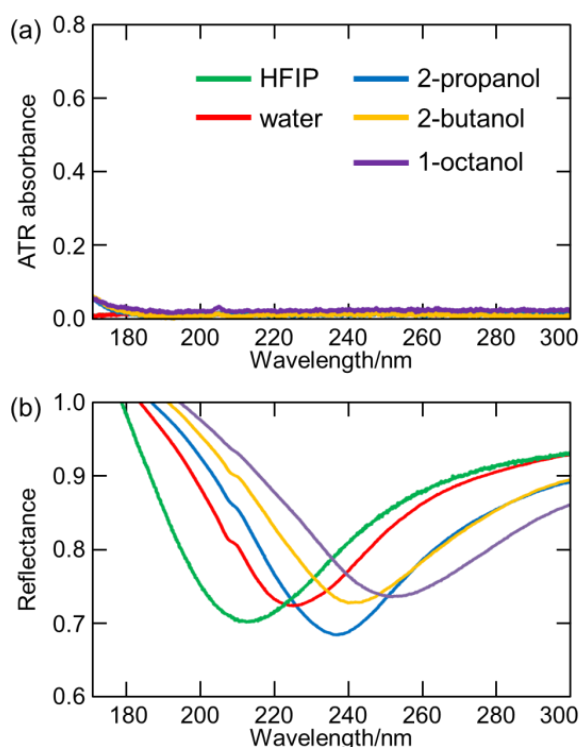


Figure 1. (a) Absorption spectra of HFIP, water, 2-propanol, 2-butanol, and 1-octanol. (b) Reflection spectra of the Al film coated by the above liquids.

ンテージのうちの(1) 高いセンサー感度、(2) 物質選択的センシングを実証する結果だといえる。すなわち、測定する SPR 波長域に吸収をもつ物質はより大きく SPR 波長をシフトさせられるため、その物質を選択的かつ高感度に測定することができる。SPR 波長は光の入射角度を変化させることでも制御することができるため、測定したいターゲット分子の吸収波長に SPR 波長を合わせることで、目的とする物質の選択的高感度センシングが可能になると期待している。

SPR センサーにおいて主な検出対象分子となっている生体分子やタンパク質などの多くは、可視域に吸収をもたない透明な物質であるため、上記のような物質選択性を期待することができない。実際、Au 薄膜を用いて可視域で同様の実験を行ったところ、DMF と他の分子との間で SPR 波長を波長のシフトは見られなかった(Figure 4)。このことから、期待した遠紫外-深紫外領域の独自の強みを示すことに成功したと言える。

さらに最近では、スピコート法で厚さを制御した(3-100 nm 程度)有機薄膜を蒸着し、SPR 波長の変化を測定した。有機薄膜としては、厚さをナノメートルオーダーで簡単に制御できる、イオン液体(MTOA-TFSD)を用いた。イオン液体薄膜の膜厚を制御するために、メタノールを溶媒として、イオン液体濃度を 0.1, 0.7, 1.0, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 wt%と変化させてスピコートした。その結果、イオン液体濃度が高くなるほど、SPR 波長はレッドシフトした。X線光電子分光法(XPS)で見積もったイオン液体薄膜の厚さは、0.1 wt%で約 2.8 nm、1.0 wt%で 16.4 nm である。すなわち、ナノメートルオーダーのイオン液体薄膜の厚さ変化を、SPR 波長のシフトとして検出できたことがわかる。また、3.5 wt%と 4.5 wt%の場合にはほとんど SPR 波長に差が見られないことから、これらの濃度で作製したイオン液体薄膜の厚さが、本系の測定空間に対応していると考えられる(Figure 4)。

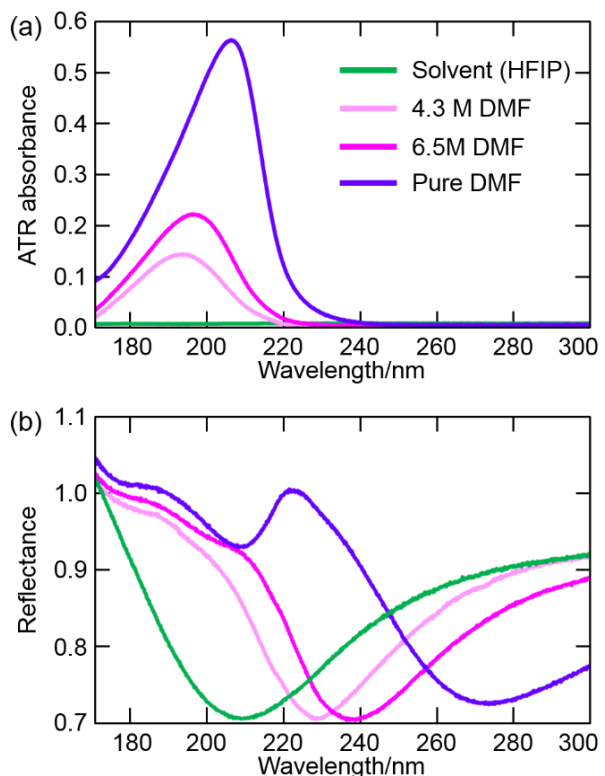


Figure 2. (a) ATR absorption spectra of DMF and its mixtures with HFIP and (b) reflection spectra of the Al film coated by the above liquids.

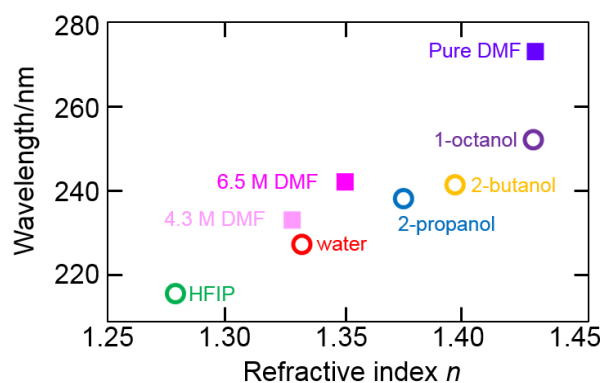


Figure 3. Dependence of Al SPR wavelength on the refractive index (589.3 nm) of samples not absorbing (open circles) or absorbing (filled squares) at 170–300 nm.

さらに、アルミニウムは空气中で容易に酸化してしまうことは勿論、真空蒸着中にも酸化を完全に取り除くことが困難である。アルミニウムの酸化はその SPR 特性にも大きく影響を与える。実際、違う日に準備したアルミニウム膜は、それぞれ違った SPR 特性を示した。しかし、そのような状況においても、Table I に示すように、すべてのアルミニウム膜は 2 nm 程度の(0.1 wt%のイオン液体溶液から作製した)薄膜の形成を、明確な SPR ピークとして検出することができた。これは、センサーとしての実用を考えた場合には重要なアドバンテージとなる。

これらの研究成果は、一部はすでに論文として採択されているとともに、現在も続報を準備中である。また、科研費の若手研究と、国際共同研究強化(A)にも採択され、研究を続けている。これまでの研究から、期待した3つのアドバンテージ(高いセンサー感度、物質選択的センシング、極表面の空間選択的センシング)をモデル系で示しつつあり、今後はバイオセンサーなどの系に発展させた研究を進める

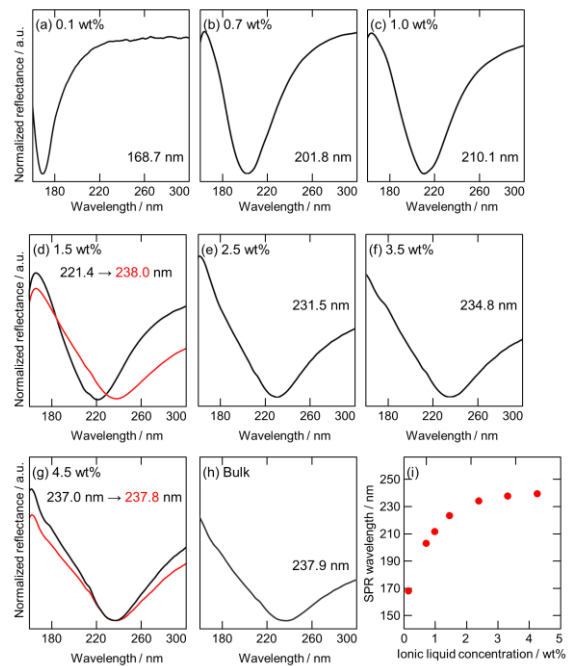


Figure 4. (a-h) Reflectance spectra of the Al film (A) with (a-g) the ionic films spin-coated using various concentration solutions or (h) bulk ionic liquid. (i) A relationship between the ionic liquid concentration and the SPR wavelength. Inset values mean the SPR wavelength. Red lines in (d) and (h) are reflectance spectra after addition of bulk quantity of the pure ionic liquid.

Table I. SPR wavelength of the three Al films.

	0.1 wt% ionic liquid	1.0 wt% ionic liquid	Bulk ionic liquid
Al film (A)	168.7 nm	210.1 nm	237.9 nm
Al film (B)	191.8 nm	235.2 nm	264.8 nm
Al film (C)	209.1 nm	259.4 nm	287.5 nm

キーワード : Surface plasmon resonance (SPR)、SPR センサー、遠紫外、深紫外

研究経費 (H30 年度) の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
円	440,000 円	円	円	円	円

## 共同研究者等

(1) 共同研究者（氏名・所属）

(2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

川端陸斗（化学応用科学科合成化学コース、B4）

## 発表論文等（平成 31 年 3 月 31 日現在）

研究代表者および主な共同研究者の研究業績のうち、本研究課題に関連するもののみを、現在から順に発表年次を過去に遡って記入してください。

[雑誌論文]

- I. Tanabe\* and Y. Y. Tanaka  
“Far- and Deep-ultraviolet Surface Plasmon Resonance Sensor” (Personal Account)  
**Chem. Rec.**, DOI: 10.1002/tcr.201800078 (2019).
- I. Tanabe\*, Y. Y. Tanaka\*, K. Watari, T. Hanulia, T. Goto, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki,  
“Aluminum Film Thickness Dependence of Surface Plasmon Resonance in the Far- and Deep-Ultraviolet Regions”  
**Chem. Lett.**, 46, 1560-1563 (2017).
- I. Tanabe\*, Y. Y. Tanaka\*, K. Watari, T. Hanulia, T. Goto, W. Inami, Y. Kawata and Y. Ozaki,  
“Far- and Deep-Ultraviolet Surface Plasmon Resonance Sensors Working in Aqueous Solutions Using Aluminum Thin Films”  
**Sci. Rep.**, 7, 5934 (2017).

[著書]

[学会発表]

- **Octorber/22/2018 (Invited speaker)**  
I. Tanabe  
“Advantages of surface plasmon resonance sensors using far- and deep-ultraviolet regions”  
Scix 2018 (Atlanta, USA)
- **2018 年 1 月 26 日（依頼講演）**  
田邊一郎  
“遠紫外域の強みを活かした表面プラズモン共鳴センサーの可能性”  
日本分光学会遠紫外分光部会 第 3 回講演会「遠/深紫外光と材料物性」  
近畿大学東大阪キャンパス
- **Octorber/27/2017 (Invited speaker)**  
I. Tanabe

“Unique property of Al-based far-and deep-ultraviolet SPR sensor”

IWANN 2017 (Shanghai, China)

● **Octorber/9/2017 (Invited speaker)**

I. Tanabe

“Surface plasmon resonance sensors in far- and deep-ultraviolet regions using Al thin films”

Scix 2017 (Reno, USA)

[その他]

外部資金獲得状況・申請状況（本研究課題に関連して、科研費、JST等の競争的資金、受託研究、奨学寄付金を受給された場合、また、申請された場合はその状況を記入ください）

**【採択】**

- ・ JSPS(2018年度 若手研究):18K14251  
「遠紫外光を利用した極表面敏感なプラズモン共鳴センサーの開発」
- ・ JSPS(2018年度 国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(A))):18KK0396  
「遠紫外表面プラズモン共鳴を利用したバイオイメージングセンサー研究」

参考となるHP等

<https://sites.google.com/site/1985itanabe0415/home>