

紫外プラズモニクスの開拓

UV plasmonics

河田 聡 (KAWATA SATOSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

本研究はこれまで高感度センサーや高分解能顕微鏡などに広く応用されてきたプラズモニクスの科学を、新たに紫外域で開拓することを目的とする。従来、可視域に限定されてきたプラズモニクス技術を紫外域に拡張することで、ナノ顕微鏡技術の新たな応用や、紫外光増幅作用による光電子デバイスの効率化を目指す。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用光学・量子光工学

キーワード：プラズモニクス、ナノ材料、走査プローブ顕微鏡、超精密計測

1. 研究開始当初の背景

金属で作製されたナノスケールの構造物に光をあてると光と金属自由電子の固有振動が相互作用して、金属表面において光電場の局在と増強が生じる（プラズモニック効果）。この原理を利用すれば、光を波長よりもはるかに小さな空間に強く閉じ込めることができ、プラズモニクスを応用したナノ構造物を観測する顕微鏡（近接場光学顕微鏡）や、高感度化学センサー、感光材料が生み出されてきた。これらプラズモニック効果を生み出す金属材料として、もっぱら金や銀といった貴金属材料が使われており、そのためプラズモニクス研究は可視域に限定されてきた。しかし、プラズモニクスは紫外光と結びつくことで、材料科学やバイオテクノロジー、産業応用において多くの応用が見込まれる。本研究では、材料探索や新たな原理開拓を通じて、プラズモニクスの波長域を紫外に拡張することに挑戦し、紫外光技術およびプラズモニクスの新たな応用を模索することで、広く科学技術および産業に貢献する。

2. 研究の目的

紫外プラズモニクスの原理を用いて以下の3つのプロジェクトを遂行する。(1)紫外域でプラズモニックな特性を示す金属ナノ構造を作製し、光増強による触媒作用の増強や紫外表面増強ラマン散乱への応用を図る。(2)深紫外域で動作する近接場光学顕微鏡を構築し、ワイドギャップ半導体や生体分子の

紫外ナノイメージングおよびナノ分析技術を実現する。(3)紫外光を光源とした非染色バイオイメージングを実現する。

3. 研究の方法

(1)紫外プラズモニック構造の作製

プラズモニック効果を発現させるためには金または銀等、安定で抵抗の小さな貴金属が用いられることが一般的であった。しかしこれらの金属は、紫外では金属としての性質を失い、プラズモニック材料として用いることはできない。そこで、紫外光域で良好な金属性を示すアルミニウムに注目し、アルミニウムを用いてプラズモニック構造体を作製する技術を確立する。作製したプラズモニック構造体を、これまで未開拓の深紫外（波長 300 nm 以下）光増感の実現に応用する。アルミニウムはナノサイズの粒子を化学的に合成することが困難であるため、自己集積化したナノサイズの微粒子を鋳型にナノ構造を作製する、ナノ粒子リソグラフィ法（NPL 法）を用いてナノ構造の作製を行う。

(2)紫外近接場光学顕微鏡の構築とナノイメージング

アルミニウムを用いた近接場プローブの作製法を確立し、プローブ先端のアルミニウムナノ構造の評価や、プローブの増強特性および散乱特性評価を行う。次に、プローブ-サンプル間距離をナノメートルオーダーで制御するための原子間力顕微鏡システムを設計し構築する。さらに、サンプルの電子遷

移準位に応じてラマン励起波長を選択できる紫外波長可変光源、紫外分光器、紫外検出器と組み合わせ、紫外近接場光学顕微鏡を構築する。ワイドギャップ半導体や核酸・蛋白質を試料として、紫外ナノイメージングの実証と応用開拓を行う。

(3) 紫外共鳴ラマン分光によるバイオイメージング

紫外共鳴ラマン分光法は、蛋白質等の生体分子における特定部位のダイナミクス解析に用いられているが、技術的な困難から、イメージングへの応用は進んでいない。共鳴ラマン効果を利用すれば、高い感度でイメージングを行うことができる反面、サンプルの紫外光による変質が問題となるためである。ここでは、従来の顕微分光システムの感度を改善し、紫外光を用いた細胞イメージングに挑戦することで、紫外光を用いた生物試料観察やサイトメトリーへの応用を拓く。

4. これまでの成果

1 紫外プラズモニック構造の作製

NPL 法によって構造制御したポリスチレン構造体にアルミニウムを蒸着した後、テンプレートを除き、アルミニウムのナノ構造体を作製した。作製したナノ構造の紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、深紫外波長域に吸収ピークが現れ、作製したナノ構造が紫外光と強くカップリングすることを示した。サイズが小さくなるにつれて、プラズモンの波長が青色にシフトする様子も観察されており、理論的に予測される表面プラズモンの特徴と一致している。今回作製した中で最も小さい構造では、270 nm 付近にプラズモンピークが現れ、深紫外光におけるプラズモン効果を実現することに成功した。

2 紫外近接場光学顕微鏡の作製

深紫外共鳴ラマン散乱によるナノイメージングを目指して、紫外近接場ラマン顕微鏡の開発に取り組んだ。紫外プラズモニックナノプローブの材料として、プラズマ周波数が高く紫外域でも負の誘電率を示すアルミニウムを用いた。高純度(99.99%)アルミニウムワイヤの先端を集束イオンビーム(FIB)加工を用いて先鋭化するプローブ作製法を確立し、数 10nm の先端径を再現性良く形成する技術を確立した。アデニンを試料に、アルミニウムプローブが 266 nm 励起の紫外共鳴ラマン散乱を増強することを確認した。

3 紫外ラマン分光によるバイオイメージング

深紫外 (DUV) 顕微ラマン分光イメージングシステムを構築し、細胞の深紫外ラマン分光画像を、サブミクロンの空間分解能で取得することにはじめて成功した。ラマン励起波長として、グアニン・アデニンの電子遷移準

位に共鳴する波長 257 nm の深紫外光を選択することで、HeLa 細胞中のヌクレオチドの分布が、蛍光染色を用いないラベルフリーな状態で検出された。同一細胞を用いた可視光 532 nm 励起のラマンイメージとの比較から、DUV 励起によるラマンイメージは、細胞内ヌクレオチドを選択的に観察していることがわかった。得られた DUV ラマンイメージは、DNA が核内に局所化している様子や、RNA が細胞質中に分散している状態を捉えており、ラマン分光イメージング技術の新たなバイオ応用に繋がるのが期待される。

5. 今後の計画

アルミニウム微細構造による感光フィルムは、300nm 以下の紫外域に感度を持つために、太陽電池の感光部分である二酸化チタン光触媒作用を増幅するのに理想的な働きをすることが期待される。作製したフィルムの光触媒効果を測定するために、フィルムに二酸化チタンを薄膜状に塗布して、色素の分解過程を観察することで光触媒作用の評価を行う。

深紫外近接場ラマン散乱によるナノイメージングを行う。ナノイメージングを実現するために、増強度の高いプローブ構造の設計、深紫外光によるサンプルの変性の軽減、実験条件の最適化等を行う。具体的には、プローブ先端のアルミニウムナノ構造の制御、増強度の評価、抗酸化剤等の導入、低温測定等を行う。ワイドギャップ半導体やウイルス、バクテリア等の生物試料を用い、深紫外ナノイメージングの実証と、材料科学、ナノバイオロジーへの応用技術を模索し、当該分野への貢献を図る。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1. Yasuaki Kumamoto, Atsushi Taguchi, Nicholas Smith, and Satoshi Kawata, "Deep UV Raman spectroscopy for photodamage characterization in cells," *Biomedical Optics Express* 2, 927-936 (2011).
2. Atsushi Taguchi, Norihiko Hayazawa, Kentaro Furusawa, Hidekazu Ishitobi, and Satoshi Kawata, "Deep-UV tip-enhanced Raman scattering," *Journal of Raman Spectroscopy* 40, 1324-1330 (2009).

ホームページ等

- http://lasie.ap.eng.osaka-u.ac.jp/home_j.html
- <http://optsun.riken.go.jp/>
- <http://www.skawata.com/>