

ナノファイバー局在表面プラズモン効果を用いた 新しい生体細胞刺激技術の研究

[1] 組織

代表者：松本 貴裕
(名古屋市立大学 芸術工学研究科)

対応者：根尾 陽一郎
(静岡大学電子工学研究所)

分担者：
三村 秀典 (静岡大学電子工学研究所)
渡辺 豪志 (静岡大学電子工学研究所)

[2] はじめに

表面プラズモン共鳴 (SPR) は、金属表面に存在する自由電子と電磁波との相互作用によって金属-誘電体界面で起こる一種のエネルギー閉じ込め現象である。金属表面近傍へのターゲット物質の特異的な吸着による微小な誘電率変化を SPR 誘起条件の変化に変換し、高感度に検出するのが SPR を用いたバイオセンサーのしくみである。このようなセンシングを行う場合の重要なポイントは、従来の SPR 手法と比較して高感度することが必要となる。

今年度は、金属/誘電体/金属 (MIM) 超格子薄膜構造[1]を作製し、更なる高感度化の試み及び電気化学的手法の両方による生体化学物質類の検出について検討を行った。本研究では特に、カテコールアミンと酸化的に特異結合を形成するベンジルアミン誘導体を電気化学的に SPR 基板表面に修飾し、これをプローブとしてアドレナリンの検出実験を行った。

[3] 金属薄膜作製実験

MIM 超格子構造および電気化学用基板を作製するために、スライドガラス基板表面にクロム(1 nm)、金 (50 nm) を順に真空蒸着で堆積した。真空蒸着は、 10^{-6} ~ 10^{-9} Pa の圧力に排気できる超高真空装置を用いて金属蒸着をおこなった。蒸着をおこなうガラス基板は超音波洗浄を行い、真空蒸着法を用いて薄膜作製を行った。真空排気系には、低真空ポンプにロータリーポンプ、高真空ポンプに拡散ポンプ、またはターボポンプを用いた。蒸発源には、Au, Ag, Cr および Ti の 4 種類の金属を用いて薄膜を作製した。また、誘電体薄膜は蒸着法では作製することが不可能なので、Electron Cyclotron Resonance (ECR) スパッタ法を用いて蒸着をおこなった。これらの手法を組み合わせることで、金属/誘電体/金属構造 (MIM) 超格子薄膜構造を作製した。

[4] 超格子薄膜設計および作製

今回の構造は、EIT 型の干渉の観測を通じて生体化学物質の精密計測を目的とするため、導波モードと表面プラズモン共鳴をうまく干渉させた系を構成して、感度向上を図る工夫を施した。サンプルの構造は金、二酸化ケイ素、銀の順に成膜する。銀が十分に厚いとき、入射した光は二酸化ケイ素内で導波路モードをつくる。この構造の検討結果を図1に示す。従来の表面プラズモン共鳴とは異なり、鋭い共鳴角

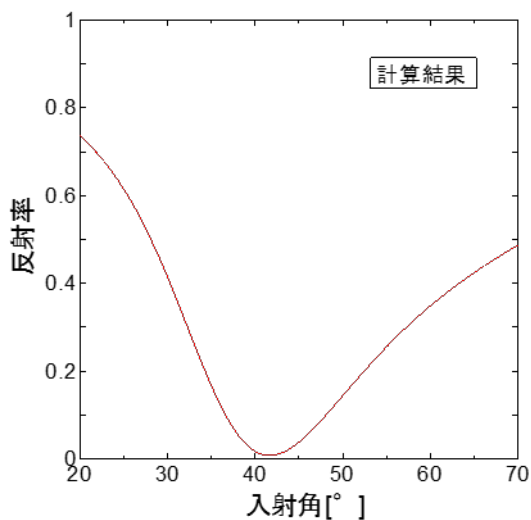


図1. Au(32 nm)/SiO₂(188 nm)/銀(200 nm)超格子薄膜が示す反射率の角度依存性計算結果。

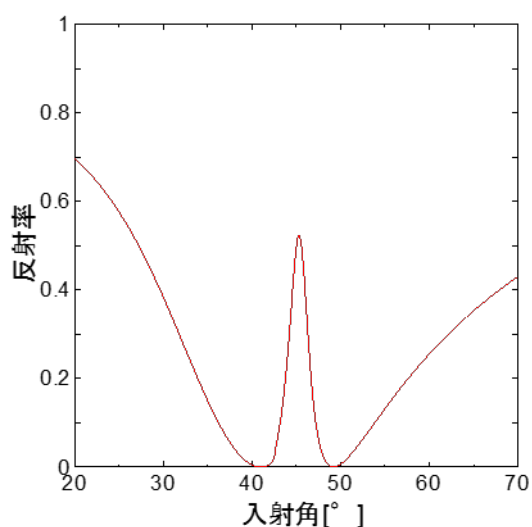


図2. Au(32 nm)/SiO₂(188 nm)/銀(44 nm)超格子薄膜が示す反射率の角度依存性計算結果。

ではなくブロードになっていることがわかる。この共鳴曲線で、銀の厚さを44nmにしたときの結果を図2に示す。共振器が2つになることで干渉し合い、EIT型のスペクトルになることがわかる。

上記設計に基づき作製したサンプルの測定結果を図3及び図4に示す。成膜を多数回行うため、実際に目指した計算値から金は4nm、酸化膜は2nm、銀は6nmの誤差があるが、EIT型のスペクトルを観測することに成功した。

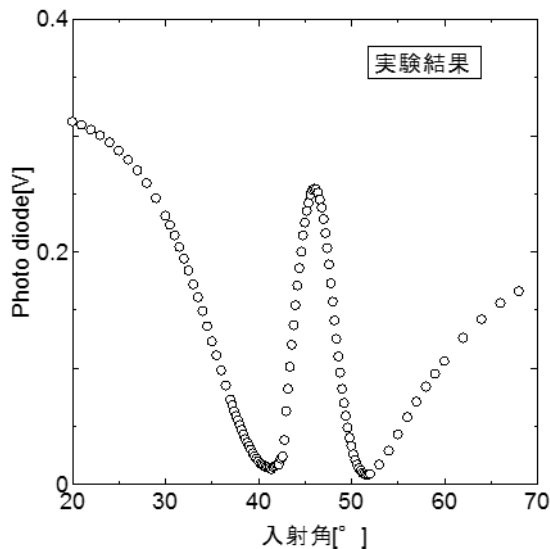


図3. Au(36 nm)/SiO₂(190 nm)/銀(38 nm)超格子薄膜が示す反射率の角度依存性測定結果。

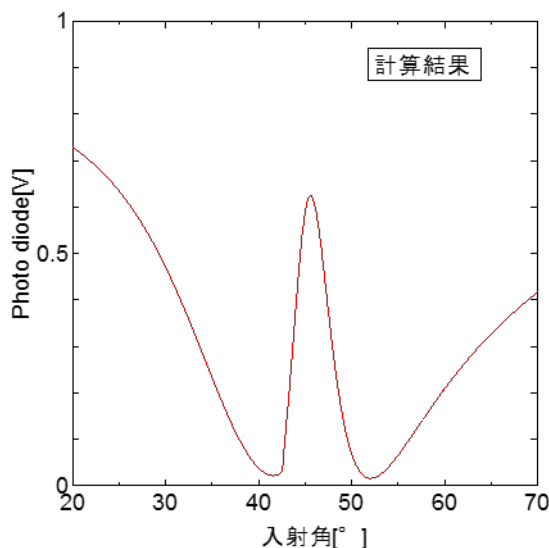


図4. Au(36 nm)/SiO₂(190 nm)/銀(38 nm)超格子薄膜が示す反射率の角度依存性計算結果。

[5] MIM 超格子構造を利用した化学物質検出

図5に示すように、電解重合法でプローブを修飾されたMIM超格子基板は、屈折率整合液を介してガラス基板と同等屈折率のプリズムとカップリングされた。膜面側はOリングを挟んでテフロン製電気化学溶液セルに結合され、入射角を制御するためのゴニオメーター上に設置された。入射光源には、632.8 nmのHe-Neレーザーが用いられ、偏光子によってp偏光された光がプリズムからMIM基板に入射された。反射光はフォトダイオードで検出された。溶液セルにはあらかじめpH7.4に調製されたリン酸緩衝液が入っており、SPR用基板の金を作用極、Ag/AgClを参照極、Ptワイヤを対向極として、電気化学測定も光学測定と同時に進行することが可能である。

[6] 結果およびまとめ

MIM超格子薄膜構造を用いた化学物質の高精度検出法として、ベンジルアミン誘導体の電解重合膜を表面プラズモン共鳴用金属表面に修飾し、これをプローブ分子として用いた反射率および電気化学的計測によるアドレナリン検出に成功した。電極表面に形成された電解重合膜は、+0.5V程度で酸化状態を保ち、アドレナリンからの電子を引き抜きやすくなる。このため、電解重合膜中のベンジルアミン誘導体部位が電子を引き抜かれたアドレナリンと化学結合しやすくなり、電界重合膜の屈折率が変化することから反射率の増加が得られた。

[7] 参考文献

(1) Y. Neo, T. Matsumoto, T. Watanabe, Y. Neo, M. Tomita, and H. Mimura, Opt. Exp. **24**, 26201–26208 (2016).

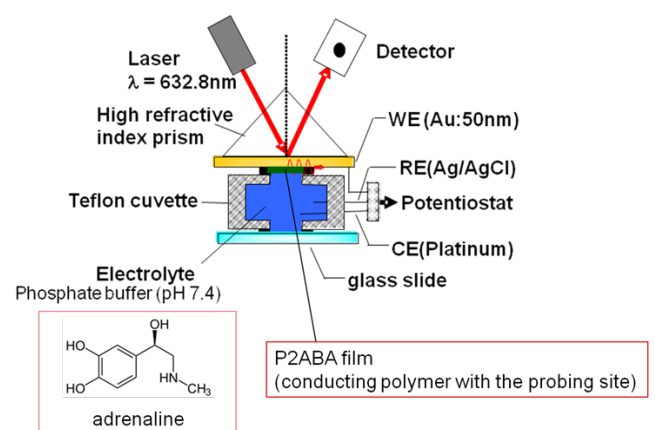


図5. アドレナリンの化学構造およびMIM超格子構造反射率評価・電気化学同時測定装置の概念図。