

バイオセンシングに向けた赤外プラズモン・フォノンカップリング制御

Control of Infrared plasmon and phonon and its application for a biosensing

東大工¹, 宇都宮大工², 産総研³ (M1) 下田 優太¹, *松井裕章¹, 依田秀彦², 山原弘靖¹, J.K. Clark¹, J.J. Delaunay¹, 寺村裕治³, 田畑仁¹

Tokyo Univ.¹, Utsunomiya Univ.², AIST³, (M1) Yuta Shimoda¹, *Hiroaki Matsui¹, Hidehiko Yoda², Hiroyasu Yamahara¹, J.K. Clark¹, J.J. Delaunay¹, Yuji, Teramura, Hitoshi Tabata¹

E-mail: shimoda@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp, *hiroaki@ee.t.u-tokyo.ac.jp

近年、赤外域で出現する分子特有の化学的性質と表面プラズモン(SPR)を組み合わせた高感度なバイオセンシングである表面増強赤外吸収分光が注視されている。それは、分子種の同定から分子間反応まで単分子スケールでの計測を可能にし、SPR センサーの課題である低分子系の生体分子反応の観測を可能とする。更に、分子特有の化学的性質(振動・回転等)は、生体分子の自己標的マーカーとして機能化し、信号選択性を有する分子認識型の SPR センサー技術の開発へと繋がる。しかし、分子サイズと赤外線の波長スケールのミスマッチのため、スペクトル信号が大変弱い。また、表面プラズモン励起の波長制御はナノ構造体のサイズ変化に基づき、Au 金属を基盤としたナノアンテナ構造が提案されてきた。しかし、狭ギャップ空間内への分子修飾や操作や、電子線リソグラフィーを用いたナノ構造形成は社会実装に向けた応用展開に不向きとなる。更に、生体分子反応は主に水溶液中で行われ、赤外域で強い水の吸収も大きな問題点となる。

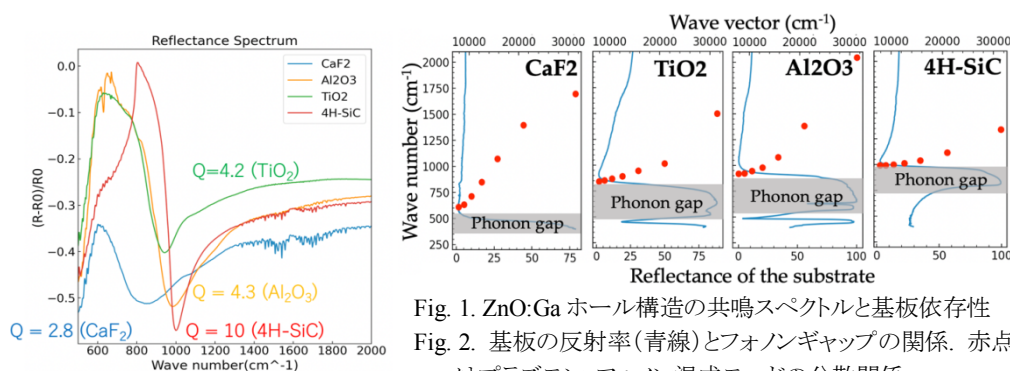


Fig. 1. ZnO:Ga ホール構造の共鳴スペクトルと基板依存性

Fig. 2. 基板の反射率(青線)とフォノンギャップの関係。赤点はプラズモン・フォノン混成モードの分散関係。

本研究は、生体親和性の高い酸化物半導体(Ga-doped ZnO, ZnO:Ga)を用い、誘電体の光学フォノンと表面プラズモンの混成モードに着目し、上述の社会的課題突破するセンシングプラットフォームの構築を目指す。ZnO:Ga 薄膜は、可視域で表面プラズモン励起を示す金属材料と相違し、赤外域で高効率に表面プラズモン励起を与える[1]。また、表面プラズモン励起に向けてナノスケールでの微細加工が要求されない。マイクロホール構造を持つ ZnO:Ga 薄膜は、1000 cm⁻¹ 近傍において表面プラズモンに起因する強い共鳴励起を示す。この強い共鳴励起は、ZnO:Ga 薄膜に用いた誘電体基板の光学フォノン(~900 cm⁻¹ 近傍)と ZnO:Ga 薄膜間の光結合に由来する。故に、プラズモン・フォノン混成モードを制御することで、1000 cm⁻¹ 近傍に強い共鳴励起を形成させ、DNA(RNA)やビオチン等の生体分子反応の計測を目指す。特に、本課題では、薄膜と基板間界面を伝搬する表面プラズモンに着目し、それにホールプラズモンを適用させた共鳴励起を提案する。この場合、ホールの内側に強い光電場増強が形成され、膜表面状には表面プラズモン励起は存在しないため、水の強い吸収の影響を受けにくく、ホール内で起こる生体分子反応を容易に観測することが出来る。本講演では、プラズモン・フォノン混成モードによる中赤外域での共鳴励起制御について報告する。

ZnO:Ga のマイクロホール構造体を、酸化物基板(TiO₂, Al₂O₃, CaF₂, 4H-SiC)表面上に一般的なフォトリソグラフィー技術(加工)とパルスレーザー堆積法(蒸着)を用いて作製した。ZnO:Ga 薄膜(100 - 200nm 層厚)の電子濃度は 8-9×10²⁰ cm⁻³ 程度である。赤外反射の分光計測の結果、共鳴ピーク波数とその線幅(FWHM)から算出される性能指数(Q-factor)は Q > 10 以上を達成した。バイオセンシング応用に向けて、共鳴反射波数を着目する生体分子情報が観測可能な 1000 cm⁻¹ 近傍の波数帯域への光学制御に成功した。

参考文献

- [1] H. Matsui et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 019905 (2015).
- [2] H. Matsui et al., *Appl. Phys. Lett.* **109**, 191601 (2016).
- [3] Y. Kuranaga and H. Matsui et al. *ACS Appl. Bio Mater.* **3**, 6331 (2020).