



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属・導電性酸化物プラズモニック構造を用いた表面増強赤外吸収分光
Author(s)	長尾, 忠昭; 陳, 凱; DAO, Thang Duy 他
Citation	分析化学, 67(2), 81-94 https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.67.81
Issue Date	2018-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/72137
Type	journal article
File Information	Bunseki Kagaku67-2_81-94.pdf



年間特集「光」：総合論文

金属・導電性酸化物プラズモニック構造を用いた 表面増強赤外吸収分光

長尾 忠昭^{*1,2}, 陳 凱¹, Thang Duy DAO¹, 石井 智¹,
Robert P.H. CHANG³, Chung V. HOANG¹, 大山真紀子¹, 前田 美紀⁴

表面増強赤外吸収 (Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy: SEIRA) は、固体表面に吸着した単分子層や微量検体の振動シグナルが大きく増強される現象である。中赤外の波長帯域にプラズモン共鳴を持つ光ナノアンテナやメタマテリアルを用いることで、シグナル増強現象を効果的に生じさせ、高感度な振動分光計測ができる。近年、ナノ構造製作技術や表面機能化技術の進歩に伴い、様々な SEIRA 構造やデバイスが提案され、ナノフォトニクスやバイオセンシング分野で大きく進展している。さらに、貴金属だけでなく、安価なベースメタルや導電性酸化物も、SEIRA 材料として有効であることが見いだされ、応用面においても広がりを見せつつある。本稿では、ATR-IR 法を用いた溶液中の微量分子や病原酵素の検出、アルミニウム製の光アンテナやメタマテリアルの表面機能化や、タンパク質検出について紹介する。また、新たな試みとして、導電性酸化物の表面修飾によるタンパク質の選択吸着と、酸化物赤外プラズモン共鳴を利用した SEIRA 計測についても紹介したい。

1 緒 言

赤外吸収分光法は、有機・無機材料の分子振動やフォノンの測定を通して、微視的な化学結合状態や分子種、材料の同定のために、広く用いられる表面分析法である。フーリエ変換型分光器や顕微鏡装置の高性能化と小型化が進み、工場や研究所での品質管理、材料分析、劣化検査、危険ガス発生監視、など様々な用途において標準的な分析法として普及している。しかし、微量ガス分析や表面に吸着した単分子膜などの場合には、シグナル強度は低く、そのままでは正確な計測が難しい。

表面増強赤外吸収分光 (Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy: SEIRA) は、1980 年に Hartstein¹⁾に見いだされた現象であり、その後東北大学の八田²⁾らが定量的な追実験を行い、通常の赤外吸収にくらべてシグナル強度が 1 桁から 3 桁程度、増強することが示された。この方法により、例えば、触媒電極表面に吸着した分子種やその配向について高精度な計測が可能となり、金属表面で

の化学反応解析などの強力なツールとなった。相補的な手法として、その少し前に発見された表面増強ラマン散乱分光 (Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy: SERS) があるが、これら 2 つの手法はともに、微量な分子の振動シグナルを劇的に増幅させる、強力な手法である。SERS では、金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に近い波長のレーザーをナノ粒子に照射する。このため、強いプラズモン共鳴を生じる金や銀などの貴金属が用いられてきた。一方で、SEIRA では、レーザー光源を用いる必要がなく、貴金属ナノ粒子のような強く狭帯域なプラズモン共鳴は必ずしも必要ではない。誘電損失の大きい遷移金属でも、十分なシグナル増強が生じ、利用の対象となり得る。一方で、水中の *in situ* 微量検出においては、ラマン散乱では溶媒 (特に水) の散乱シグナルの影響は殆ど無視できるが、赤外分光では水の吸収が非常に大きく、これを抑える工夫が必要である。例えば、ラマン散乱では、対象とする溶液に直接レーザー光を透過・反射させた計測が可能であるが、赤外分光では大部分の赤外光が水分子に吸収されてしまい、水溶液からの微量検出は大きな困難が伴う。このため、多くの場合、光路中の水を避けるため ATR-IR 法が採用される。特に、1980 年代以降の金属電極表面での ATR-SEIRA 研究では、大澤らに代表される日本発の先駆的で優れた基礎・応用研究が果たした役割が大きく^{3)~7)}、SERIA 法の命名と共に、世界に広がった。

著者らは電子線非弾性散乱を用いた固体表面のフォノン

* E-mail: NAGAO.Tadaaki@nims.go.jp

¹⁾ 物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点: 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

²⁾ 北海道大学大学院理学院物理学専攻: 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

³⁾ Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, 2220 Campus Dr., Evanston, Illinois 60208-3108, USA

⁴⁾ 農業・食品産業技術総合研究機構高度解析センター: 305-8517 茨城県つくば市観音台 3-1-1

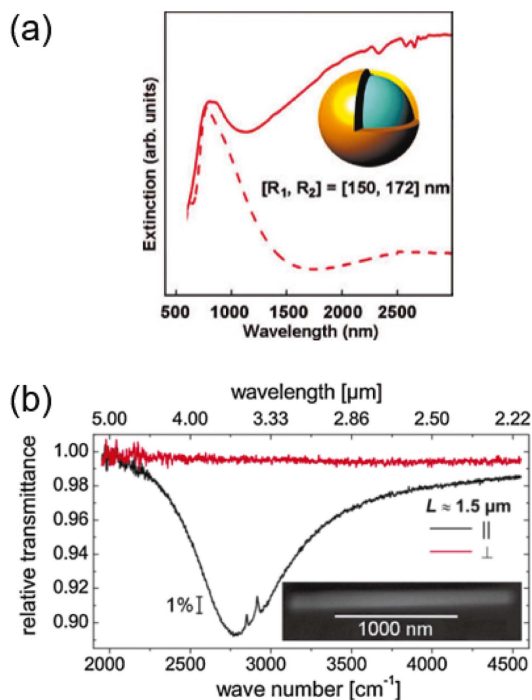


Fig. 1 SEIRA active plasmonic materials from refs 9 and 10

(a) A 22 nm-thick Au nanoshell with array (solid curve, 8 nm separation between the particles) and isolated nanoshell (dashed curve)⁹⁾. (b) Relative IR transmittance spectrum near the fundamental resonance of a gold nanowire decorated with ODT monolayer. The fundamental plasmonic resonance is observed around $\lambda_r \approx 3.6 \mu\text{m}$ (//) and SEIRA signal is observed for wire-parallel (//) direction. Inset is SEM micrograph of a gold nanowire. Fig. 1 is partly adapted from Ref. 9 and 10 with permission.

や原子層中の赤外プラズモンの研究を行っていたが、2002年ごろから、同じmeVエネルギー帯域の光を用いた分光法である、FTIR法を用いた研究を開始した。きっかけは、表面プラズモンポラリトン研究の先駆者であるA. Otto博士⁸⁾に、赤外光を用いた実験との比較を勧められたことにある。当時、SERSにおける可視帯域のプラズモン共鳴の効果が大いに議論されており^{8)~10)}、SEIRAとプラズモン共鳴との関連も指摘され³⁾、関心が集まっていた。例えば、東北大の八田・和田山やハイデルベルグ大Pucciらによって、超高真空エビタクシーによる金属超薄膜のナノ構造と赤外増強効果における関連性が研究された¹⁰⁾¹¹⁾。その後、ナノ構造制御技術やリソグラフィ技術、中赤外顕微分光法などが進歩するにつれ、良く規定された金属ナノ構造の研究が進み、プラズモン共鳴を積極的に利用したSEIRA研究へと発展した (Fig. 1)。まず、ライス大学Halasらのグループはシリカナノ粒子を金ナノ薄膜で被覆したナノシェル構造のSEIRA効果を報告した¹²⁾。ハイデルベルグ大のPucciらは赤外帯域に共鳴を持つ金属ナノロッドを光アン

テナとして用い、電場が集中するロッド先端部分に吸着した微量の吸着分子を、アトモル (10^{-18} mol) のレベルで検出した¹³⁾。この研究を境に、リソグラフィによるナノアンテナやメタマテリアルにおけるSEIRA効果の研究が増えたといえる。カリフォルニア工科大のグループは、エラストマーの膜に金メタマテリアル構造をパターンニングし、それを柔軟に伸縮させることで、共鳴波長を自在に調整可能な構造を開発した。このデバイスを用いて、エラストマー分子のCH振動とプラズモン共鳴が一致する際にSEIRA効果が最大となることを報告した¹⁴⁾。著者らのグループでも、金ナノ構造間の間隙を数ナノメートルに調整したSERIAナノギャップ膜^{15)~19)}に始まり、リソグラフィと電磁場計算を組み合わせた光ナノアンテナ²⁰⁾²¹⁾やメタマテリアル構造を用いたSEIRAデバイスの研究を進めてきた²²⁾²³⁾。また、材料科学的な見地からも、SERS研究でポピュラーな貴金属ではなく、広く産業で使用される導電性酸化物が²⁷⁾²⁸⁾、金に劣らず高性能なSEIRA材料であることが分かってきた。本総合論文では、プラズモニックデバイスの進展に伴い、この十数年で新たな展開を見せているSEIRA研究について、著者らの研究を中心に紹介し、今後の可能性について展望する。

2 溶液中の生体分子の *in situ* 計測

SERSに比べて、SEIRAの研究では、表面の粗い金属膜を用いた報告が多い。溶液中のSEIRA計測では、下地側から赤外光を照射する全反射減衰(ATR)の配置がよく使用されるが、赤外プリズムの溶液側に、Au, Ag, Ptなどの金属膜を、シグナル増強材として、真空蒸着やメッキ法で製膜して使用する。これらの膜は、電気化学反応における電極として用いることもでき、電氣的につながった連続膜が用いられる場合が多い。このためか、SEIRA効果を示す下地としては電氣的に連続な膜が圧倒的に多い。その反面、SEIRA下地は、表面モルフォロジーが粗いほど、増強効果が高くなることが知られている。粗い膜モルフォロジーの極限は、粒子状の不連続膜であるが、孤立したAuやAgのナノ粒子は赤外ではなく、可視帯域に表面プラズモン共鳴を持つため、中赤外帯域のSEIRAにどれほど効果があるかは、イメージしにくい。そこで、クエン酸還元法(Frens法)によって製作した単分散なAuナノ粒子(直径11 nm¹⁵⁾、表面プラズモン共鳴波長520 nm)を、Si製ATR結晶の表面に吸着脱離させるという実験を行った (Fig. 2)。Si ATR結晶の背面から赤外光を入射し、固液界面に生じる赤外線のエバネッセント光の中に、Auナノ粒子が入ると、SEIRAシグナルが検知されるという仕組みである。Auナノ粒子が、エバネッセント光の生じる重水/Siの界面に吸着すると、Au粒子を覆う重水のOD伸縮振動やクエン酸

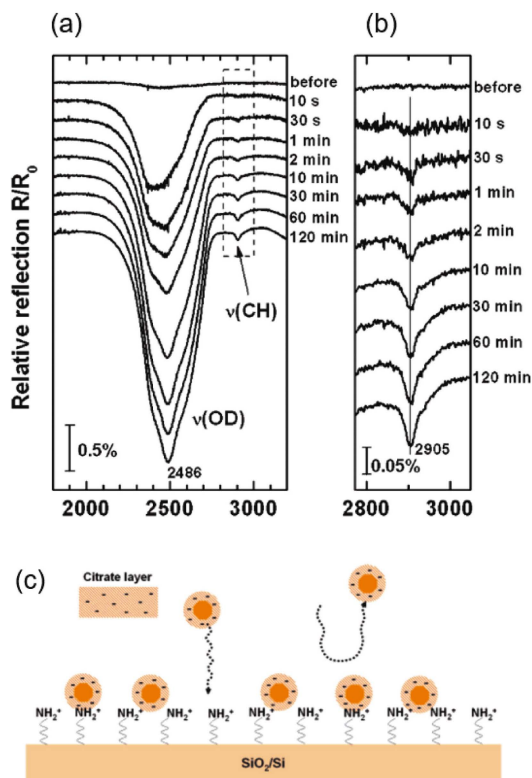


Fig. 2 In situ ATR-SEIRA of Au NP during adsorption on the (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) coated SiO₂/Si surface: (a) overview and (b) magnification of the dashed frame shown in panel (a). The reference spectrum R₀ was obtained with D₂O in the flow cell contacting the SiO₂/Si surface. The spectra are vertically shifted against each other. Fig. 2 is adapted from Ref. 12 with permission.

分子のCH伸縮振動の増強シグナルが計測されることが分かる¹⁵⁾¹⁷⁾。これにより、確かに、可視帯域の表面プラズモンを持つAuナノ粒子でも、赤外帯域のSERIAを示すことが分かる。

上記の結果を見ると、一見、SEIRA現象はプラズモンの周波数とは関係が少ない様に思われる。この疑問に答えるべく、ナノ粒子膜のモルフォロジーを制御し、プラズモン共鳴の周波数を赤外帯域に引き下げることを試みた^{16)~19)}。具体的にはFig. 3 (a)の様に、上記Fig. 2で吸着させたAuナノ粒子を成長核として、無電解メッキ法により成長させた。これにより、Au膜のモルフォロジーは、直径11 nmの孤立した球から、凝集・合体したAuナノ粒子集合体へと変化した。この集合体を、さらに無電解メッキ成長させることで、平坦な島状粒子へと成長させることができる^{16)~19)}。これにより、局在表面プラズモンのうち、特に、表面平行方向に電荷の振動するモードの吸収・散乱が近赤外から中赤外帯域まで伸びてくる。島状粒子が成長する過程で、粒子の間隔が狭くなり、ナノスケールのギャップが形成されるが、この時、狭いギャップほど溶液のフ

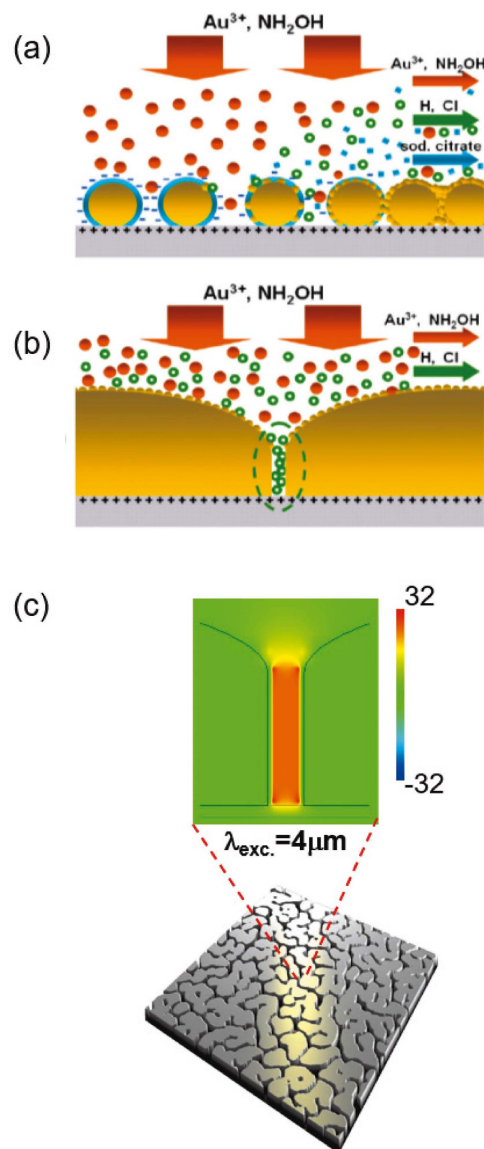


Fig. 3 (a) Fabrication of Au nanoislands by electroless deposition of Au nanoparticles (11 nm diameter) adsorbed on APTES coated SiO₂/Si substrate¹²⁾

The AuNP submonolayer was exposed to Au³⁺/NH₂OH solution [0.3 mmol L⁻¹ HAuCl₄ and 0.4 mmol L⁻¹ NH₂OH in water (at room temperature)]. (b) Formation of Au nanogaps, and mechanism of their self-limited growth. (c) Near-percolated Au islands with high density of nanogaps. The enhancement of electric field amplitude reaches 32 times of the incident light amplitude at excitation wavelength of 4 μm.

ローとイオンの拡散が阻害され、成長が遅くなる (Fig. 3)。この自己律速により、ナノギャップが閉じる直前で成長が減速し、その結果、ナノギャップが閉じないまま高密度に残る。

この過程を、成長中のその場ATR-IR計測した結果がFig. 4 (右側)である。Fig. 4右側は各成長段階で膜を取り出して

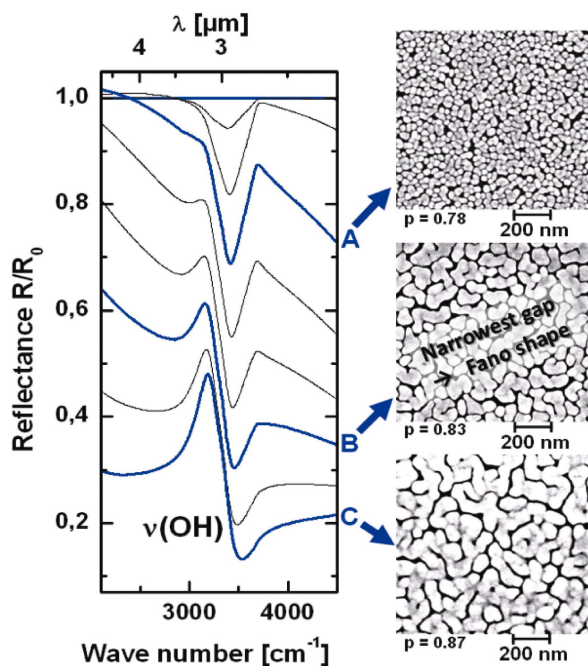


Fig. 4 *in situ* ATR-SEIRA spectra and SEM micrographs of Au island films during the growth by electroless deposition

Relative reflectance spectra at each stage of the growth and their corresponding SEM micrographs are shown. Near the percolation threshold of the islands, OH stretching vibrational signal in the spectra assumes the feature of Fano-shape indicating the strong interference between the broadband infrared plasmons and the vibration through the field enhancement in the nanogaps.

観察した、走査電子顕微鏡像である。成長の初期は水の OH 伸縮振動の吸収バンド (約 3400 cm^{-1}) が下に伸びてくるが、その後スペクトルのベースラインが傾きながら下がってくる。スロープは最初大きく右下がりであるが、ベースラインが下がるとともに傾きは緩やかになる。これは、最初可視帯域にあった、プラズモン共鳴による吸収・散乱が、膜の成長とともにすそ野を広げ、ブロードになりながら中赤外域へと周波数を下げて行くことに対応している。水の OH 振動の吸収は膜の成長とともに増大してゆくが、ナノギャップが閉じる直前でほぼ最大となり、そのスペクトル形状は非対称となる。この歪んだ形状は、中赤外の Au 膜のブロードな表面プラズモンと、エネルギー的に重なる OH 振動とが、干渉することで生じると考えられる。特に、ナノギャップが閉じる寸前で、電場増強効果と干渉効果が最大となり、Fano 共鳴バンドとして知られる非対称な吸収スペクトルが現れる。このタイミングで Au の成長をストップさせることで、感度の最適化された SEIRA 膜ができる。なお、SEIRA 増強された分子振動スペクトルはこのような歪みを生じるため、スペクトルの解析

には注意を要する。このスペクトル形状は、島状 Au 粒子の形状にランダムさを取り入れ、水をナノギャップに充填した電磁場シミュレーションにより、正確に再現できる^{16)~19)}。また、このシミュレーションから、Fig. 3 (c) のようにナノギャップ中に大きな電場増強が発生していることも確認できる。これが増強電場のポットスポットとして機能し、高い SEIRA 強度をもたらすと考えられる。このとき、シグナル増強される対象はナノギャップの中の検体分子と少量の水である。SEIRA 構造の外側のバルクの水は、増強にかからないため、検体分子は、バルク水から分離され計測できることになる。

このような、広帯域プラズモンを利用した SEIRA 計測の応用例を以下に示す^{17)~19)}。Fig. 4 における B のモルフォロジーに近い膜を製作し、その Au 膜の透過率を測定したものが Fig. 5 (a) の赤色の太い曲線である。Au 膜の多様な島形状と広いサイズ分布を反映し、確かに広帯域プラズモンによる吸収が、分子振動の生じるスペクトル全域にわたって生じている様子が分かる。Fig. 5 (a) の細かい青色の実線は、チオール基 (-SH) で終端した DNA オリゴマーと、メルカプトエタノール ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$) を $1\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ずつ混合した溶液をフローセル内に注入して ATR-SEIRA 測定を行った結果である。 1693 cm^{-1} 近辺と 3205 cm^{-1} 近傍に大きな吸収バンドが、明瞭に計測されている。各分子は Au 表面に対して -SH 基を介してサブモノレイヤー吸着していると考えられるが、この様に微量であっても、各々 4 % 以上の強いシグナル強度を示している。

この SEIRA スペクトルの吸収の波数 (波長) やバンドの形状から、どのような結合や官能基を持つ分子が存在するかが推定できる。さらに、各吸収バンドの吸収強度の時間変化を追うことで、計測された吸収バンドが同じ分子に由来するのか、あるいは、異なる分子に由来するのか、などの情報も分かる。Fig. 5 (b) は 1693 cm^{-1} の吸収と 3205 cm^{-1} の吸収強度の時間依存性を比較したものであり、この振動を持つ分子の Au 表面への吸着キネティクスを反映している。2つの曲線は大きく異なり、それぞれの吸収が異なる分子に起因することが明らかである。急峻な立ち上がりを示す 1693 cm^{-1} のシャープな吸収は C = O 伸縮振動であり、DNA に帰属できる。また、緩やかな立ち上がりを示す 3205 cm^{-1} のブロードな吸収は、表面に吸着するメルカプトエタノールと、それにより表面から排除される水の OH 伸縮振動を反映した吸収バンドである。この様に、複数の分子の混合溶液でも、一方が絡む情報から他方が絡む情報がほぼ分離されて現れるケースがある。分子振動の吸収波数と、吸着・脱離キネティクスを反映した時間変化挙動とを抱き合わせることで、詳細な解析が可能である。

さて、上記で用いた DNA 分子は、TBA-15 と呼ばれる、シングルスラン드의 DNA オリゴマーである。この DNA

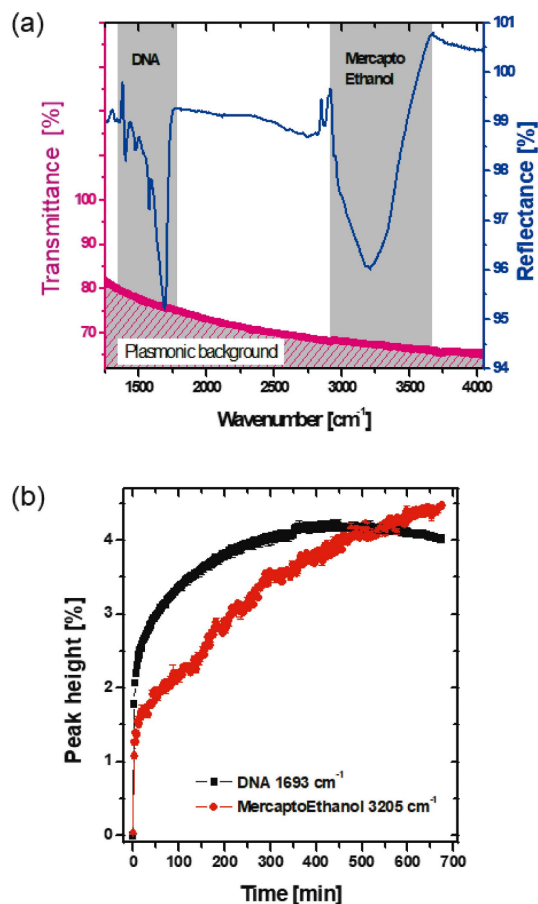


Fig. 5 (a) FTIR transmission spectrum from the Au nanogap film near the percolation threshold as shown in Fig. 4 curve B (red curve). SEIRA spectra from the mixed solution of 15-base single-stranded DNA oligomer and mercaptoethanol (blue curve). (b) Adsorption kinetics of the two bio molecules trapped in the Au nanogap islands is measured simultaneously by the SEIRA signal intensities of the DNA carboxyl bond and mercaptoethanol OH bond.

は特異な折り畳み構造を持ち、ヒト血液中に存在する酵素であるトロンビンやプロトロンビンに対して、特異的に吸着することがわかっている。トロンビンはプロトロンビンが活性化することにより生じ、血液を凝固させる働きを持つ。播種性血管内凝固症候群 (Disseminated Intravascular Coagulation: DIC) は様々な重篤疾患の合併症のひとつであり、致死率が非常に高い。DICの発現の際には、上記のトロンビンが急増するため、トロンビンの早期発見に役立つ、新たな診断法が望まれている。そこで、トロンビンを 1 nmol L^{-1} から 20 nmol L^{-1} の濃度で生理食塩水中に溶かしたものを用意し、その吸着過程を SEIRA で検出可能かどうかを検証した¹⁹⁾。まず、上記の Fig. 5 で用いた TBA-15 分子を Au ナノギャップ膜に単分子層吸着させる。そして、その後トロンビン溶液を注入しスペクトルを測定する。TBA-15 にトロンビンが吸着すると、タンパク質に固有の

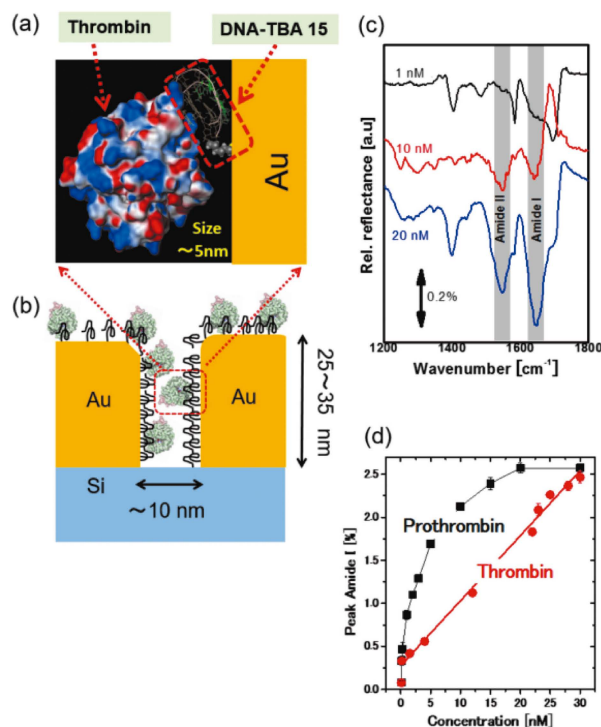


Fig. 6 (a) Schematic illustration of the thrombin adsorption on the Au surface via TBA-15 DNA aptamer grafted on the Au surface. (b) Thrombin molecules trapped in the Au nanogaps are detected by SEIRA. (c) *in situ* ATR-SEIRA spectra from the thrombin molecules in phosphate buffered saline (PBS) solution with different concentrations. Thrombin molecules are detected down to 10 nmol L^{-1} . (d) Adsorption kinetics of thrombin and prothrombin molecules trapped in the Au nanogaps.

アミド I バンド (アミド結合の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動) 及びアミド II バンド (アミド結合の NH 変角振動) が観測される。このアミドバンドは 10 nmol L^{-1} 程度までは、明瞭に観測できる。一方、同様な実験を構造の似たプロトロンビンに対して行くと、プロトロンビンも TBA-15 に吸着するため、同じくアミド I 及びアミド II バンドが観測される。同じアミドバンドの吸収であるため、トロンビンとプロトロンビンは、スペクトル上の判別は難しいが、Fig. 6 (d) のように吸着キレックスのプロットを見ると、大きく異なることが分かる。このように、スペクトル形状のみならず、吸着の時間変化挙動も考慮した解析を行うことで、より精度の高い SEIRA 解析が可能である。溶液中の分析には、シリコン結晶を用いた ATR-SEIRA 測定が強力であるが、ATR-SEIRA と赤外光ファイバーや携帯型分光器と組み合わせることも可能であり、胃カメラや生産ラインでの化学反応検査など、今後の多様な応用展開が期待される²⁹⁾³⁰⁾。

3 AI プラズモンアンテナによる SEIRA

SEIRA 材料としては、上で示したように、Au が増強効

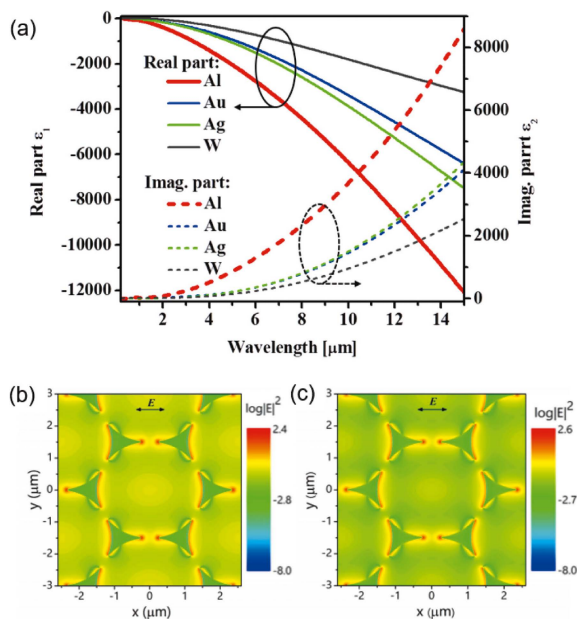


Fig. 7 (a) Dielectric functions of various metals used in plasmonic applications²¹⁾. Electric near-field profile of the etched (b) Al nanotriangles and (c) Au nanotriangles

The substrate is assumed to be etched 40 nm in depth. The two types of nanoantennas show similar near-field enhancement with slightly higher intensity for Au nanoantennas²¹⁾. E denotes the polarization of the incident electric field. Fig. 7 is partly adapted and combined from Ref. 9 and 10 with permission.

果も大きく、水中でも安定であり、また、チオールによる表面修飾の方法論も確立しているため、非常に研究例が多い。一方で、実用の観点から、Auは価格的な面で不利である。そこで、著者らはAuに代わる安価に使用できる赤外プラズモン材料の探索研究をすすめている^{23)~28)}。一つの例は、工業的に安価で、大量生産されるベース金属（卑金属）である、Alである。Alは可視帯域ではバンド間遷移のため、損失が大きい。また、ナノレベルのAlの粒子は酸化しやすく不安定であるため、Au、Agのような可視帯域におけるプラズモニクス研究はほとんどなされていない。

Fig. 7は、よく使用される金属材料の複素誘電率を、比較のためプロットした図である。Au、Agはプラズモン材料として、Wはヒーターや熱フィラメント材料としてよく使用される。誘電率の実部が負に大きいものが、光に対してより大きく応答し、よりプラズモニックな材料であるといえる。一方で、虚部が大きい材料は損失が大きく、光に対する応答が減衰しやすい材料であり、電場増強効果も一般的にあまり大きくはならない。この図を見ると、Alは誘電率実部が、他の金属に比べて、負の方向に大きく、光に対して大きく応答する能力を持つことが分かる²³⁾。一方で、誘電率の虚部は他の金属に比べて大きいため、光に

よって生じたAl内の電子の振動は減衰しやすく、電場増強効果にとって不利に働く。

さて、Alはこのような光物性を示すが、実際にSEIRAデバイスをAlで製作した場合、赤外帯域での性能が、Auなどに比べて、どの程度劣るのか、あるいは勝るのかは、このデータからは正確には分からない。そこで、より定量的に評価するために、Si基板（2 nm程度の自然酸化膜に覆われている）上に、三角形の金属ナノアンテナをハニカム格子状に並べ、電磁場シミュレーションを行った²⁴⁾。シミュレーションは時間領域差分法（Finite-Difference Time-Domain, FDTD）を用い、紙面上側から光を照射している。左下のFig. 7 (b)はAl製のナノアンテナアレイであり、右下のFig. 7 (c)はAuによるナノアンテナアレイである。この計算結果を見ると、SEIRA効果に関連する、ナノアンテナの尖頭部での電場増強の二乗 $|E|^2$ の値が、AuとAlの双方とも100を大きく超えている。このため、両材料ともに高いSEIRA効果が期待できる。厳密には、Alの場合はAuよりも若干電場増強が小さく、また、Auには生じない酸化膜（ Al_2O_3 膜）が表面に形成されるためAuに比べて多少劣る。しかし、圧倒的な低価格と十分大きな電場増強効果が可能であるため、AlはAu代替材料として、大変有望な材料と言える。

続いて、上記のシミュレーションに基づき、実際にSEIRAデバイスを製作した例を示す²⁴⁾。製作はFig. 8で示す様に、Si下地上にポリスチレン球を1層乗せ、その後、ポリスチレン球をマスクとしてAlを蒸着して行った。蒸着後にポリスチレン球を超音波洗浄して除くと、その後に3角形状のナノアンテナアレイが形成される³¹⁾。ナノアンテナの大きさはポリスチレン球の大きさを変えることで、変化させることができる。製作したサンプルは、1 cm×1 cmの大きさであるが、周期的アレイ構造は1~2 mmの多結晶状にドメインとなって分布している。このため、Fig. 8の挿入写真の様に、回折効果により虹色パッチ状に見える。このサンプルをFTIRの透過分光で測定すると、Fig. 9 (a)の様なアンテナ共鳴による吸収スペクトルが測定できる。Al蒸着の際にマスクとして用いる、ポリスチレン球のサイズを2 μm 、3 μm 、4.5 μm へと変化させることで、ナノアンテナのサイズも大きくなり、アンテナ共鳴の波数も3000 cm^{-1} から1300 cm^{-1} へと大きくシフトする。対応するシミュレーションの結果をFig. 9 (b)に示す。計算でもポリスチレン球のサイズとともに、アンテナ共鳴の波数も変化しており、実験に対応する、2 μm 、3 μm 、4.5 μm のポリスチレン球のサイズに対する共鳴波数の計算値は、実験と良く一致している。

同様なプラズモン共鳴波数のシフトは、ナノアンテナ周りのSi及び SiO_2 膜を削ることによっても生じる。 CF_4 プラズマによる反応性イオンエッチングにより0秒から160秒

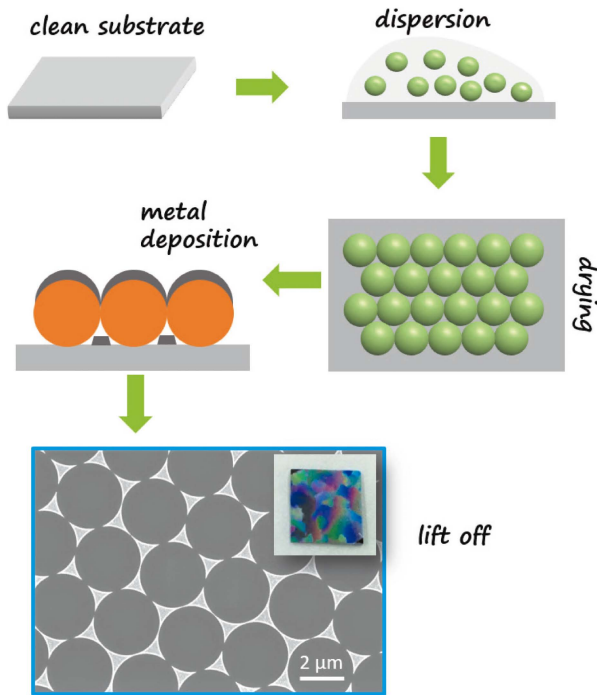


Fig. 8 Schematic illustration of the fabrication of Al nanoantenna arrays by nanosphere lithography

The polystyrene spheres are self-assembled on the Si substrate and they act as mask for subsequent Al film deposition to form triangular antenna array.

まで Si/SiO₂ エッチングを行った際のスペクトル変化を Fig. 10 (a) に示す。エッチング時間とともに、スペクトルが高波数（短波長）側にシフトしてゆく。これは、高い誘電率（誘電率の実部が 11.5）を持つ Si がエッチングされることで、Al ナノアンテナを誘電遮蔽する効果が減少するためである。この状況の模式図を、Fig. 10 (a) の挿入図に、また、実際に Si が除去され、Al 構造が浮き上がる様子を、Fig. 10 (b～d) の走査電子顕微鏡写真で示す。

ここで、Fig. 10 (a) のナノアンテナのスペクトルの右端、1100 cm⁻¹ から 1250 cm⁻¹ 近辺に生じる赤外吸収に注目する。この小さな吸収は、Si の自然酸化膜 (SiO₂; 厚さ 2～3 nm) の表面フォノンポラリトンである。Fig. 10 (a) の各透過スペクトルのアンテナ共鳴による部分を、フィッティングにより求め、これをベースラインとして差し引いた差スペクトルが、Fig. 10 (e) である。この小さな吸収は、バルク SiO₂ の光学縦波フォノンモード ω_{LO} と、横波フォノンモード ω_{TO} の間に生じており、SiO₂ の上下面に生じる表面フォノンポラリトン、つまり Fuchs-Klewer モード (FK モード) である²⁴⁾。空気/SiO₂ 界面に生じるモードが FK⁺、Si/SiO₂ 界面に生じるモードが FK⁻ である。この 2 つの FK モードの強度は、エッチング時間が増すに従い急激に減少することが分かる。その理由として、以下の 2 つの原因が考えられる。1 つは、エッチングに伴い、Si/SiO₂ が

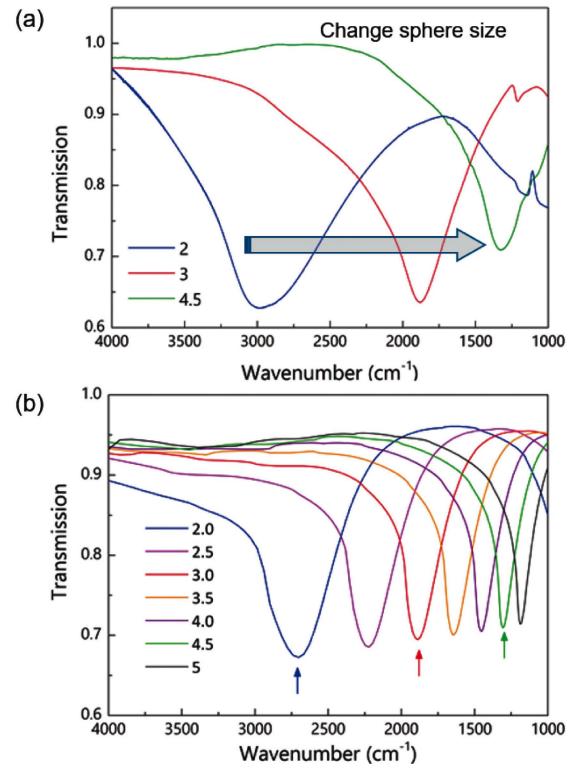


Fig. 9 Tunable plasmon resonances of Al nanotriangles with different microspheres²¹⁾

(a) Transmission spectra of Al nanotriangles fabricated from microsphere with different sizes (diameters). Bigger polystyrene microspheres results in bigger nanotriangles and thus resonances at longer wavelength range (smaller wavenumber). (c) Simulated plasmon resonances of Al nanotriangle arrays made from different sizes of microspheres. The three arrows indicate the three spectra corresponding to experimental results in panel (a). Fig. 9 is partly adapted from Ref. 21 with permission.

削られ、Al ナノアンテナの電場増強ホットスポットから遠ざかり、SEIRA 効果が弱くなるためである。もう 1 つは、エッチングによりナノアンテナの共鳴波数が FK モードの波数から遠ざかり、2 つの励起の干渉効果が減少するため、これによって、増強効果が下がると考えられる。この 2 つの複合した結果、2 つの FK モードの吸収が減少する。ナノアンテナの共鳴波数からより離れた、FK⁻ モードの方が、より顕著に減少する。なお、1105cm⁻¹ に残る吸収 O_i は、CZ 法により製造される Si 結晶に存在する格子間位置 O 不純物の吸収である。以上のように、Al により、よく規定された共鳴周波数と大きな増強効果を持つ、ナノアンテナの製作が可能であり、Au と同等の SEIRA 効果があることが示された²⁴⁾。

4 Al メタマテリアル完全吸収体による SEIRA

引き続き、Al を材料とする、メタマテリアル完全吸収

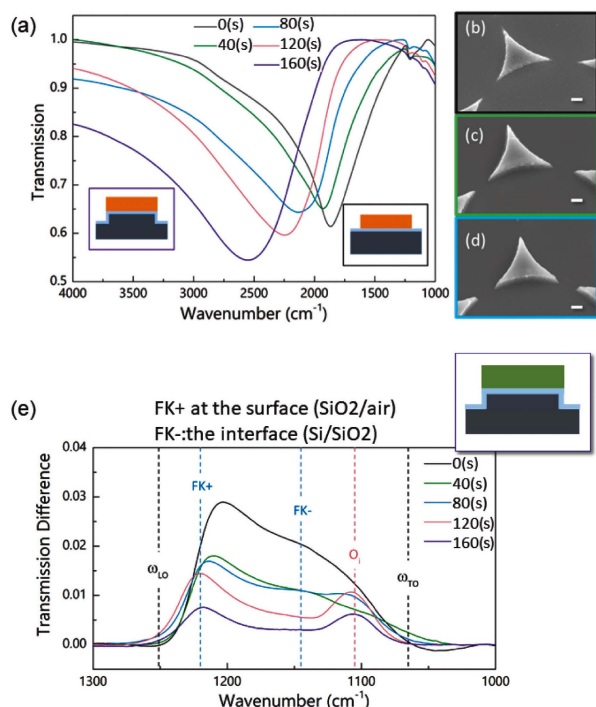


Fig. 10 (a) Transmission spectra of the Al nanoantennas with different etching times. The insets illustrate the etching effect on the substrate as well as the formation of SiO₂ layer. (b–d) SEM images (30° tilted view) of three Al nanoantennas etched for 0, 80, and 160 seconds from top to bottom, respectively. The scale bars in (b–d) are 200 nm in length. (e) Baseline-corrected difference spectra of plasmon-enhanced Fuchs-Kliwer (FK) modes at the surface (F⁺: SiO₂/air) and the interface (F⁻: Si/SiO₂), respectively. The vibrational signals were extracted from the spectra in Fig. 10 (a) after plasmonic baseline subtraction. The color of the spectrum corresponds to that in Fig. 10 (a). Fig. 10 is partly adapted from Ref. 21 with permission.

体を取り上げる。ここでは、Al 表面の化学修飾とタンパク質の SEIRA について、紹介する。完全吸収体とは、光を 100 % 吸収する物質であり、例えば、金属-絶縁体-金属 (Metal-Insulator-Metal: MIM) 構造に 2 次元パターンニングを施したメタマテリアル構造がそのような完全吸収体示すことが知られている。一例として、Fig. 11 にその構造の製作方法を示す。この構造は Si ウエハ上に金属膜 (Al) を蒸着し、その上に絶縁層として Al₂O₃ 膜を製膜し、さらに Al 膜を蒸着する。そして、この Al の最外層の上にポリスチレン球を一層分配配置し、このポリスチレン球を酸素プラズマを用いたドライエッチングにより削り、適当なサイズに調整する。そして最後は、このポリスチレン球をマスクとして、最外 Al 層を Cl₂/BCl₃ プラズマを用いたドライエッチングにより削る。製作した、ディスクの中には局在表面プラズモンが生じ、ディスクのサイズに応じてその共鳴周波数を

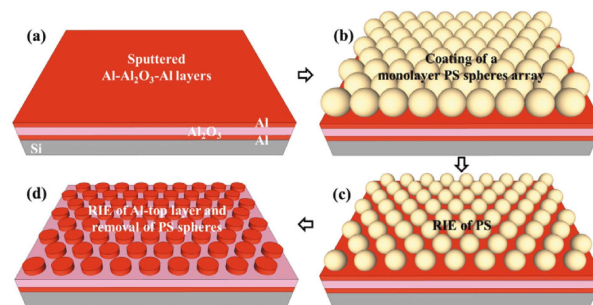


Fig. 11 Schematic illustration of the fabrication of Al metamaterial perfect absorbers (MPA) by nanosphere lithography combined with reactive-ion etching (RIE).

変化させることができる²³⁾²⁴⁾³²⁾。この共鳴周波数に一致した光が入射すると、Al ディスクに、表面プラズモン励起による振動する誘起電荷が生じる。そして、この電荷を打ち消すように、その下の Al 層の表面にも振動する鏡像電荷が生じる。2つの Al 層に生じる誘起電荷により、入射光は効果的に遮蔽され、ディスクとその下の Al ミラー層との間に光の電磁場エネルギーが補足される。そして、一電子励起やフォノン励起を介して減衰し、光が再放射されることなく、ほぼ 100 % 吸収される。製作した赤外メタマテリアル完全吸収体の構造、電場分布、反射スペクトルを Fig. 12 (a ~ c) に示す。(b) の電場分布から、Al ディスクのエッジに増強した電場が生じており、この完全吸収体が SEIRA 構造として使用できることが示唆される。この完全吸収体の最下層の Al 層は十分厚く (200 nm 以上)、赤外光を透過させないが、反射スペクトルを見れば吸収の波長依存性を計測することが出来る。つまり、透過率を $T(\lambda)$ 、反射率 $R(\lambda)$ 、吸収率 $A(\lambda)$ として、 $1 = A(\lambda) + T(\lambda) + R(\lambda)$ 、において、 $T(\lambda) = 0$ なので、 $A(\lambda) = 1 - R(\lambda)$ である。したがって、Fig. 12 (c) を上下を逆さにとると、吸収率曲線となる。この完全吸収体の顕著な特徴は、特定の波長において、吸収がほぼ 100 % になること (反射率がほぼ 0 % になる) であり、また、ディスクの直径が 1 μm 、2 μm 、2.2 μm と変化すると、完全吸収波長も対応してシフトすることである。このように、ディスクのサイズを変えることにより、完全吸収の波長を自在に変えることができるため、波長選択型の赤外光源や、波長選択型の赤外線受光素子としての応用に適している²⁵⁾²⁶⁾。

完全吸収体の上記の特徴は、SEIRA 応用においてもメリットがある。例えば、この素子をバンドパスフィルタの様に用い、ターゲットとする分子の吸収に素子の吸収波長 (吸収波数) を一致させて、分子を選択的に計測することが可能である。類似した方法として、非分散型赤外吸収分光 (Non-dispersive Infrared) 方式があり、CO₂ や NH₃ ガスのセンシング用途へと既に実用化されている。そこで、著者

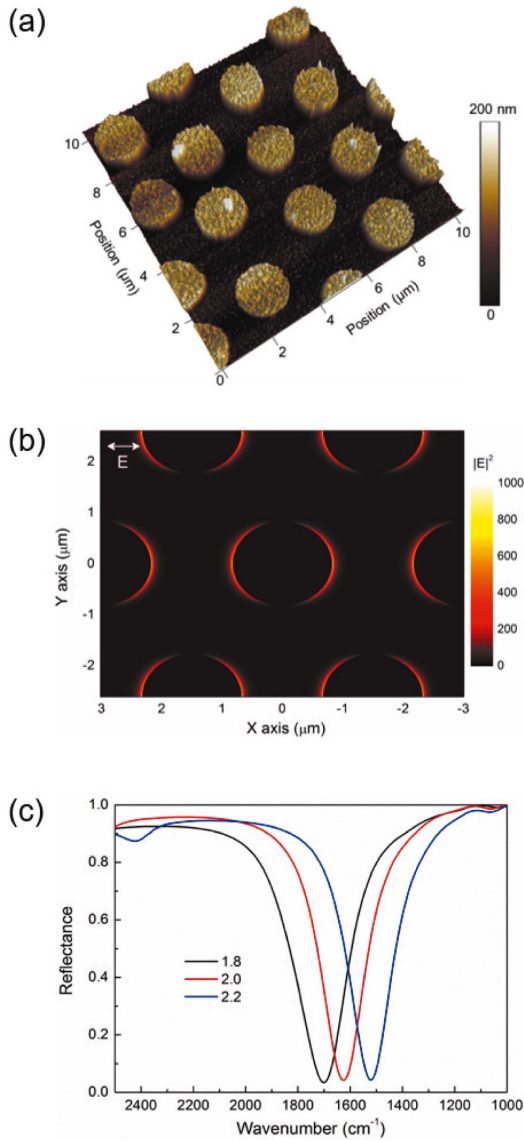


Fig. 12 (a) Atomic Force Microscope (AFM) image of the fabricated Al perfect absorbers (MPAs). (b) Top view of the simulated near-field profile of the electric field intensity $|E|^2$ at resonance for Al MPAs with disk diameters of 1.8 μm . (c) Measured reflectance spectra of three Al MPAs showing the near-perfect absorption with different disk diameters: 1.8, 2, and 2.2 μm

Fig. 12 is partly adapted from Ref. 29 with permission.

らも、このような波長選択測定がSEIRAにおいて実際に可能かを、検討した²³⁾²⁶⁾³²⁾。具体的には、Al完全吸収体の共鳴波長をタンパク質のアミドバンドの吸収に合わせ、この波長における増強シグナルが、他の波長のシグナルに比べて、選択的に増強されて検出できるかどうかを検証した。タンパク質分子として、生理食塩水中のウシ血清アルブミン (bovine serum albumin: BSA) を用い、製作したAl完全吸収体をBSA溶液中に含侵させて、BSAを吸着させた。BSA分子はAl表面上の自然酸化膜であるアルミナとの

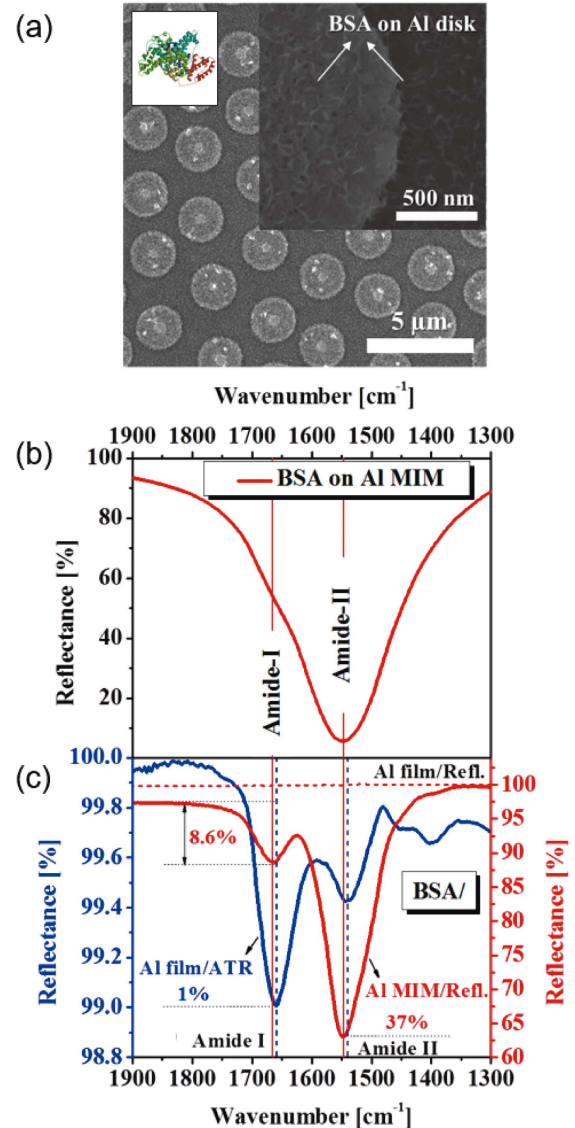


Fig. 13 (a) SEM image of BSA-adsorbed Al perfect absorbers (MPAs). Inset shows a schematic of BSA. (b) Measured reflectance spectrum of Al MPA. (c) Vibrational signals of BSA molecules adsorbed on Al planar film using ATR configuration (blue), or on Al planar film using IRRAS configuration (dash red) and Al MPA using normal reflection configurations (solid red)

Fig. 13 is partly adapted from Ref. 9 and 10 with permission.

親和性が高く、このため、特に表面処理することも無く、簡単に吸着できる。Fig. 13 (a) はAl完全吸収体表面にBSAを吸着させ、観察した走査電子顕微鏡像である。Fig. 13 (b) はBSA吸着前のAl完全吸収体の吸収スペクトルである。アミドIIバンドの吸収波数1540 cm^{-1} に合わせて完全吸収体の共鳴波長が調整されている。下側のFig. 13 (c) は、① BSA分子を平坦Al表面に吸着 (赤破線)、② ATR結晶にAl膜を製膜し吸着 (青実線) と、③ Al完全吸収体

に吸着（赤実線）させた場合とで、比較した吸収スペクトルである。各スペクトルは、BSA分子を乗せる前の表面からのスペクトルをリファレンスとして、BSAを乗せた場合のスペクトルを割ったものである。①赤破線の平坦Al表面からの反射スペクトルの場合、タンパク質のシグナルは全く観測されない。②平坦Al表面のATR-IRのBSAの吸収強度は1%以下と小さく、アミドIバンドで1%、アミドIIバンドでは0.4%程度である。一方、③Al完全吸収体では、SEIRA効果が生じて吸収強度は格段に大きくなり、アミドIバンドで8.6%、アミドIIバンドで37%にもなる。③のAl完全吸収体のSEIRA効果によるアミドIバンドの増強度は②の9倍弱である。しかし、アミドIIに対しては、90倍以上の増強効果が生じる。これは、完全吸収体の共鳴周波数とアミドIIモードの分子振動とが一致するため、強い干渉効果を生じるからである。波長選択完全吸収体を用いることで、観測したい分子振動に波数を合わせた、選択的なシグナル増強を設計することができる。つまり、計測したい分子種とその振動数が分かっている場合には、NDIR計測のように、分光器を用いずに、標的に合わせた選択的なSERIAセンシングが、可能である²³⁾²⁶⁾³²⁾。狭帯域なSEIRA構造は、すべての振動モードは増強出来ないため、得られる情報は限定されるが、見る対象が良く規定された検体であったり、安価・簡便な計測が必要であるといったニーズがある場合にメリットがある。上の例のようにアルミナとの親和性の高いタンパク質分子の場合には、表面修飾を行わなくともSEIRA計測ができる。なお、Al表面にnmオーダーで形成される緻密で均一なアルミナ膜は、その下のAlナノ構造を水や湿気から保護する役割も担う。

さて、上記の例では、もともとBSAに対して親和性の高いアルミナ表面にBSAを吸着させている。このため、特に表面処理を施すことなく、SEIRA計測を行うことができた。しかし、一般の生体分子の場合には、必ずしもSEIRA構造への吸着が保証されているわけではなく、ターゲットとする分子が確実に、かつ選択的に吸着できるような工夫が必要である。Auを用いたSEIRA構造の場合、末端をチオール基(-SH)で、もう片方の末端を、標的分子に特異的に結合する官能基やタンパク質で終端させた分子を用い、Au表面を化学修飾する。具体的には、分子のチオール基側をAu下地に吸着させ、反対側の官能基やタンパク質が溶液側に向くように配置されることで、溶液中の特定分子がこの分子に補足される。Auを用いるSERSやSEIRAの場合は、チオール終端させたリンカー分子を用いる報告例が圧倒的に多い。Al製のナノ構造やメタマテリアル構造のSEIRAについては、ここ数年で報告例が急速に増えているが、効果的なリンカー分子や表面修飾法の報告は、まだなされていない。

著者らのグループではAl表面の化学修飾や表面機能化の候補として、ZnOやTiO₂、インジウム酸化スズ(ITO)など、酸化物表面との親和性の高い、ホスホン酸をリンカー分子として用いることを検討した²⁸⁾³²⁾。実際にホスホン酸がAlの表面修飾に適しているかどうかを確認するために、上記のAlメタマテリアル完全吸収体自身のSEIRA効果を利用し、ホスホン酸吸着をモニターした³²⁾。Al表面には2~3nmの厚さでアルミナ自然酸化膜が形成されるため、ホスホン酸分子はアルミナ表面に単分子層吸着するはずである。用いたホスホン酸は、Fig. 14(a)に示した、10-carboxydecylphosphonic acid (10-CDPA: 同仁化学)であり、2.5 μmol L⁻¹の10-CDPAを体積比1:1の水とイソプロピルアルコールの混合溶液に溶かした。この溶液に、紫外光とオゾン照射により清浄化したAl完全吸収体を72時間含浸させ、アルミナ表面に10-CDPAを吸着させ、イソプロピルアルコールと水によりリンスしたのちに、乾燥窒素ガスを吹き付け、乾燥させた。この試料をFTIRの垂直入射に近い反射モード(入射角10°)により測定したものが、Fig. 14(c)である。このスペクトルでは、シグナル増強された吸収が1734 cm⁻¹と1767 cm⁻¹に観測できる。水素結合したCOOH基は1680~1710 cm⁻¹に吸収を示す。水素結合していないCOOH基は1735~1760 cm⁻¹に吸収を示す。観測された吸収は、後者の水素結合していないCOOH基の波数に近い。アルミナ表面の10-CDPAは十分に長い側鎖を持つため、隣り合う分子同士の相互作用を通して、自己組織化的に稠密に配列している。このため、スペクトルにはCOOH基同士の静電的な反発相互作用の影響も反映されているはずである。Al完全吸収体からのCOOH吸収シグナルは、電子ビーム蒸着で製膜した平坦Al膜上に10-CDPAを単分子層吸着させた場合のシグナルに比べると、30倍程度増強している。ただし、増強効果の無い平坦Al膜では分子のシグナルが微弱であり、表面すれすれの赤外反射分光(IRRAS)の条件(入射角80°)にして、表面敏感にすることで、辛うじてシグナル検出ができる程度である。この測定角度の違いを考慮すると、平坦Al膜に対するAl完全吸収体の増強度は、実際は上記の30倍よりも大きい値であると考えられる。

このように、Alを用いるSEIRA構造の化学修飾・表面機能化の方法として、ホスホン酸を用いる方法が有力であることが確認できた。ここで紹介した10-CDPAのCOOH基に、カルボジイミドEDC(1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide)、さらにN-ヒドロキシスクシンイミドNHS(N-hydroxysuccinimide)を結合させることで、第一アミンへと直接結合出来る様に、表面を活性化することができる。このような方法はSEIRAだけでなく、SERSにも適用可能である。表面増強分光において、安価な工業材料であるAlを用いる方法が、高価なAuにチオール化学修飾を用

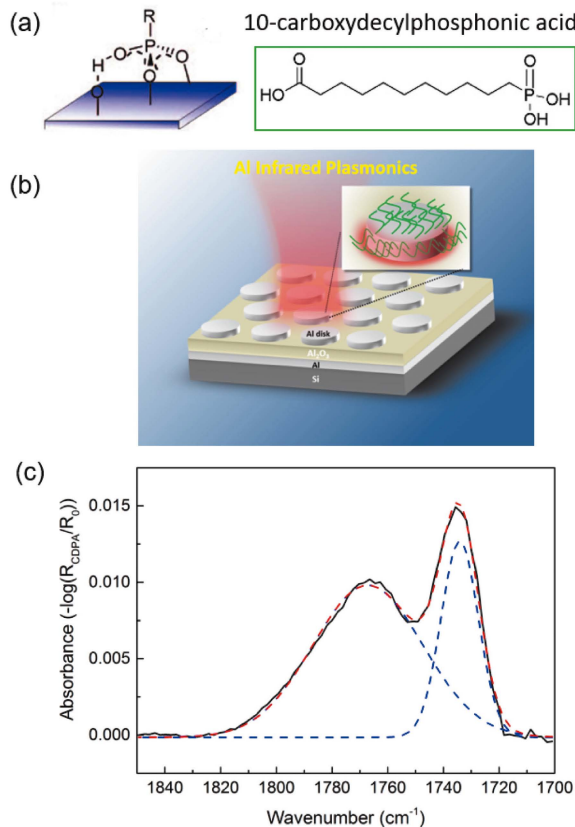


Fig. 14 (a) Schematics of surface functionalization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ surface by phosphonic acid. Molecular formula of 10-carboxydecylphosphonic acid (10-CDPA). (b) Schematic illustration of the Al MPA functionalized by 10-CDPA. (c) SEIRA signal of the 10-CDPA monolayer on the Al MPA

Fig. 14 is partly adapted from Ref. 29 with permission.

いる方法の替わりとして、十分使用できる可能性が示された³²⁾。

5 ITO ナノアンテナアレイによる SEIRA

以上の例では、安価な Au 代替材料の例として Al を使用した SEIRA 材料を取り上げた。近年、プラズモニクス応用のための貴金属代替材料として、Al 以外にも様々な材料があることが、明らかになりつつある。このようなプラズモニクス材料として、例えば、可視帯域では TiN ³³⁾ が、近赤外・中赤外帯域では、インジウム酸化錫 (ITO)²⁷⁾²⁸⁾³⁴⁾ が注目されている。ITO は、液晶ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイの透明電極や、航空機の窓などにおける結露防止ヒーターとして、よく使用される材料である。ITO は、酸素欠陥に起因するキャリアが導電性を担うため、一般の単元素金属材料に比べるとキャリア濃度が 2 桁程度小さく、導電性も 2 桁程度低い。このため、ITO のプラズマ周波数も金属材料に比べて小さく、近赤外帯域以下のプラズモンデバイスに適している。ITO をプラズモン材

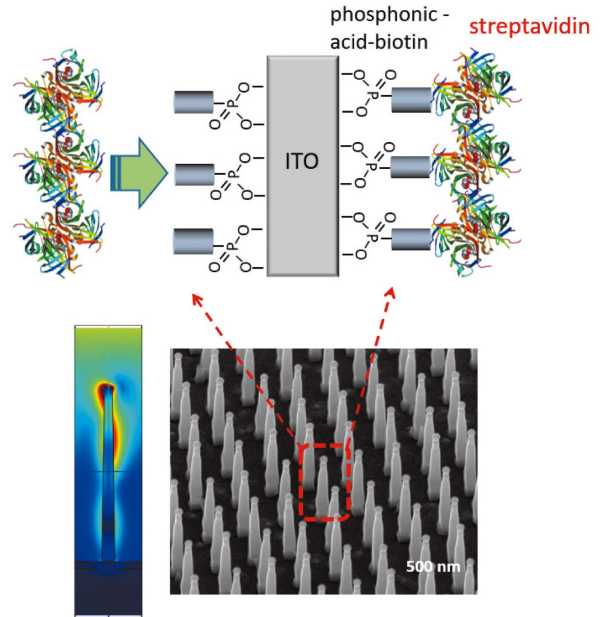


Fig. 15 Epitaxially-grown single-crystal ITO nanorod antenna array on YSZ(100) surface designed for protein detection with SEIRA

ITO nanorod surfaces are functionalized with phosphonic acid-containing biotin, so that streptavidin molecules are specifically captured at the surfaces of ITO nanorods. Electric-field hot spots of the ITO nanorods (bottom-left) yield SEIRA signal of streptavidins when they are trapped at the ITO surfaces. Fig. 15 is partly adapted from Ref. 25 with permission.

料として用いるメリットとしては、酸化物であるため、Ag や Cu などの様に、大気中や水中での材料の酸化による性能劣化が問題となることはない。また、Au などの金属と比べると、誘電率の虚部の値が小さく、プラズモンの減衰が小さいというメリットがある。また、当然、Au に比べると格段に安価であり、CMOS プロセスを用いた微細加工技術にも使用可能である。したがって ITO はフラットパネルディスプレイ用途のみならず、赤外プラズモニクス材料としても大いに有望である。

ノースウェスタン大学と著者らとの研究チームとの共同で、ITO による赤外プラズモニクアンテナを作製し、上記 Al で用いたホスホン酸による表面機能化技術を用いて、タンパク質の選択吸着による SEIRA 検出を試みたので、その研究を紹介する (Fig. 15 (a))²⁸⁾。ITO プラズモニクアンテナアレイは以下の様にして製作した。まず、イットリウム安定化ジルコニア (YSZ) の (100) 単結晶ウエハを 600 $^{\circ}\text{C}$ に保ち、マグネトロンスパッタにより、10 nm のエピタクシャル ITO 層を製膜する。そして、電子ビームリソグラフィーによる描画とリフトオフを用いて、ITO 層の上に、2 nm の Cr 接着層を介して高さ 15 nm の Au ドットを

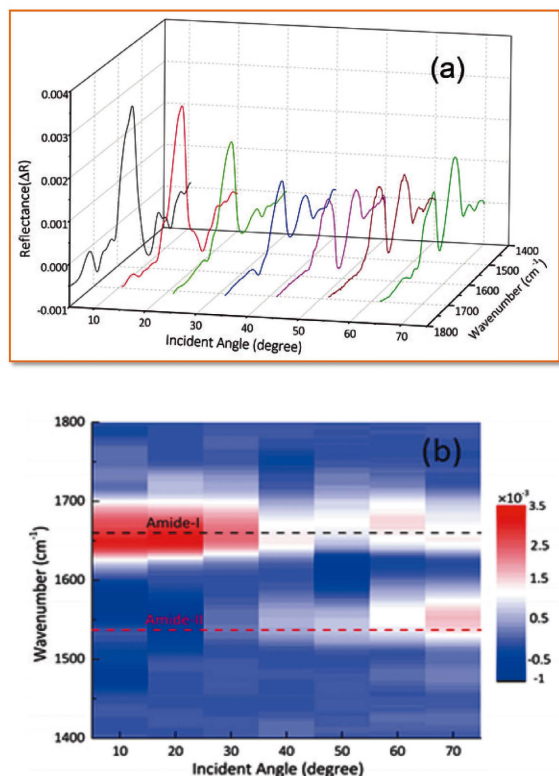


Fig. 16 (a) SEIRA spectra of streptavidin molecules trapped by biotin-terminated phosphinic acid on ITO nanorods (taken at conventional refraction geometry). (b) 2D map of the same data for better visual clarity of the angle dependence of the absorption intensities for amide-I and amide-II bands

Fig. 16 is partly adapted from Ref. 25 with permission.

周期的に配列させる。そして、これを、金属 In と SnO のモル比 9 : 1 とした原料とともに管状炉に入れて、原料を 900 °C、下地を 840 °C に保ち、酸素と Ar のフローの中で結晶成長させた。Au ドットは触媒として作用し、Au の下側に ITO が柱状単結晶として、表面垂直方向にエピタキシャル成長する。成長後の ITO によるアンテナアレイの走査電顕写真を Fig. 14 (b) に示す。この試料の赤外吸収スペクトルを顕微赤外分光により測定し、Drude モデルによる誘電率を用いた電磁場シミュレーションを行った。この解析により、製作した単結晶 ITO のプラズマ振動数は 1.84 eV、キャリア密度は $7.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と見積もられた。これらの値は、通常の金属に比べて、プラズマ周波数は数分の一程度、電荷密度も 2 桁程度小さい値であり、確かに、この材料が紫外・可視帯域よりは、近赤外帯域以下のプラズモン応用に適することが分かる²⁸⁾。このナノアンテナの赤外吸収スペクトルには、①ロッドに垂直方向に分極する横モードが 5000 cm^{-1} 近傍に、②ロッドに平行方向に分極を生じる、2つの異なる縦モードが 2500 cm^{-1} 及び 1400 cm^{-1} 近傍に観測できる。後者②の 2つの縦モードは、赤外線

入射方向を変化させることで、200 cm^{-1} 程度の波数シフトを生じさせることができる。製作した ITO ナノアンテナは、0.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$ のビオチンで終端したホスホン酸誘導体のエタノール溶液に 24 時間含浸させ、表面化学修飾を施し、その後エタノールでリンスし、窒素ガスを吹き付けて乾燥させた。

ビオチン化学修飾後のナノアンテナアレイは、Fig. 15 (a) で模式的に示したように、ストレプトアビジンを ITO 表面で選択的に補足する。このため、ITO 表面の SEIRA 効果を利用して微量のストレプトアビジンを高い確度で検出することが可能となる。そこで、100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ のストレプトアビジンのリン酸緩衝生理食塩水 (pH = 7.4) に ITO ナノアンテナアレイを 1 時間浸し、ストレプトアビジンを吸着させた後に、リン酸緩衝生理食塩水と脱イオン水で十分にリンスし、窒素ガスで乾燥させた。この試料の、鏡面反射の条件における SEIRA スペクトルを、赤外線の入射角度を変えながら測定した結果を、Fig. 16 (a) に示す。吸着したストレプトアビジンに由来する、1660 cm^{-1} のアミド I バンド (アミド結合の C=O 伸縮振動) と 1537 cm^{-1} のアミド II バンド (アミド結合の NH 変角振動) の吸収が明瞭に観測できる。この 2 本のバンドの強度の大小関係は、赤外線の入射角を変化させると逆転し、小さな入射角ではアミド I バンドが、大きな入射角ではアミド II バンドの強度が大きくなる。これを見やすく表示したのが Fig. 16 (b) であり、赤外線の入射角を振ることにより、増強されるモードを選択できることが分かる。この角度依存性は、ナノアンテナの 2つの縦プラズモンモードの角度依存性と対応しており、各アミドバンド周波数に近い周波数の縦プラズモンが分子振動と干渉することにより、SEIRA が生じることを示唆している。以上の結果から、ホスホン酸誘導体のリンカー分子の種類によりターゲット分子を選択して補足でき、さらに角度を変えることで、観測する分子の振動モードを選択して検出できることが分かった。この二つのメリットを生かすことで、SEIRA における生体分子の同定や微量検出の精度を高めることができると期待できる。

6 結 言

本総合論文では、赤外線を用いた SEIRA 分子センシングの新たな取り組みとして、構造のよく規定されたプラズモニック構造と、それらの化学修飾・表面機能化による、選択的かつ高感度な生体分子センシングについて紹介した。検出する対象分子に応じて、広帯域、あるいは狭帯域な SEIRA 構造を使い分け、また、ATR-IR 法と組み合わせることで、溶液中の微量分子の種類やその吸着キネティクスといった包括的な知見を得ることができる。

表面プラズモンポラリトンセンサー (SPP) や SERS が主に使用される可視帯域では、貴金属が有利であり、良く用

いられて来た。しかし、赤外帯域では、ベースメタルや導電性酸化物など、豊富で工業的にも安価な材料のプラズモン効果が十分役立つことが明らかになりつつある。このような、安価かつ実用的な赤外プラズモン材料の長所を、SEIRA 分子センサーとして十分に生かすために、本稿ではホスホン酸誘導体による表面機能化が有効であることを紹介した。近年、FTIR 分光器の小型化・高感度化、赤外ファイバーと組み合わせた計測技術や近接場顕微鏡技術の進展が著しい。これらの赤外線技術の進歩とタイミグを合わせるように、新しい赤外プラズモン材料や、その表面機能化技術も進歩しており、これらの新技術を応用した様々な高精度赤外線センシング法が、今後ますます発展してゆくと期待できる。

謝 辞

本研究の一部は、JST CREST「エネルギー高効率利用のための相界面化科学」(JPMJCR13C3)、日本学術振興会科学研究費補助金「基盤研究 (S)、若手研究 (A, B)、基盤研究 (B)、特別研究員奨励費」(16H06364, 16K174, 17H04801, 96, 16K21601, 16H03820) などの支援の元に行われた。物質・材料研究機構の吉川元起博士、H.C. Starck の D. Enders 博士らにも議論いただいたことを付記し、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) A. Hartstein, J. R. Kirtley, T. C. Tsang : *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 201 (1980).
- 2) A. Hatta, T. Ohsima, W. Suetaka : *Appl. Phys. A*, **29**, 71 (1982).
- 3) M. Osawa, M. Ikeda : *J. Phys. Chem.*, **95**, 9914 (1991).
- 4) M. Osawa : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2861 (1997).
- 5) M. Futamata : *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6933 (2001).
- 6) K. Ataka, J. Heberle : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9445 (2004).
- 7) H. Miyake, S. Ye, M. Osawa : *Electrochem. Commun.*, **4**, 973 (2002).
- 8) A. Otto : *Z. Phys.*, **216**, 398 (1968).
- 9) S. M. Nie, S. R. Emery : *Science*, **275**, 1102 (1997).
- 10) H. Seki, M. Takada, T. Tanabe, T. Wadayama, A. Hatta : *Surf. Sci.*, **506**, 23 (2002).
- 11) A. Priebe, M. Sinther, G. Fahsold, A. Pucci : *J. Chem. Phys.*, **119**, 4887 (2003).
- 12) F. Le, D. W. Brandl, Y. A. Urzhumov, H. Wang, J. Kundu, N. J. Halas, J. Aizpurua, Peter Nordlander : *ACS Nano*, **2**, 707 (2008).
- 13) F. Neubrech, A. Pucci, T. W. Cornelius, S. Karim, A. García-Etxarri, J. Aizpurua : *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 157403 (2008).
- 14) I. M. Pryce, Y. A. Kelaita, K. Aydin, H. A. Atwater : *ACS Nano*, **5**, 8167 (2011).
- 15) D. Enders, T. Nagao, T. Nakayama : *Langmuir*, **23**, 6119 (2007).
- 16) D. Enders, T. Nagao, T. Nakayama : *Jap. J. Appl. Phys.*, **49** (Express Letters), L1222 (2007).
- 17) T. Nagao, G. Han, C. V. Hoang, J.-S. Wi, A. Pucci, D. Weber, F. Neubrech, V. M. Silkin, D. Enders, O. Saito, M. Rana : *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 054506 (2010); 長尾忠昭 : “金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術”, 米澤徹 監修, p10 (2009), (CMC 出版).
- 18) C. V. Hoang, M. Oyama, O. Saito, M. Aono, T. Nagao : *Sci. Rep.*, **3**, 1175 (2013).
- 19) T. Nagao, C. V. Hoang, D. Enders, M. Oyama, O. Saito : “*Nanomaterials for Water Management: Signal Amplification for Biosensing from Nanostructure*”, p35, (2015), (Panstanford Publishing).
- 20) G. Han, D. Weber, F. Neubrech, I. Yamada, M. Mitome, Y. Bando, A. Pucci, T. Nagao : *Nanotechnology*, **22**, 275202 (2011).
- 21) D. Weber, P. Albella, P. Alonso-González, F. Neubrech, H. Gui, T. Nagao, R. Hillenbrand, J. Aizpurua, A. Pucci : *Optics Express*, **19**, 15047 (2011).
- 22) K. Chen, B. Rajeeva, Z. Wu, M. Rukavina, T. Dao, S. Ishii, M. Aono, T. Nagao, Y. Zheng : *ACS Nano*, **9**, 6031 (2015).
- 23) T. D. Dao, K. Chen, S. Ishii, A. Ohi, T. Nabatame, M. Kitajima, T. Nagao : *ACS Photonics*, **2**, 964 (2015).
- 24) K. Chen, T. D. Dao, T. Nagao : *Sci. Rep.*, **7**, 44069 (2017).
- 25) T. D. Dao, S. Ishii, T. Yokoyama, T. Sawada, R. P. Sugavaneshwar, K. Chen, T. Nagao : *ACS Photonics*, **3**, 1271 (2016).
- 26) T. D. Dao, S. Ishii, K. Chen, T. Yokoyama, T. Nagao, T. Nabatame : *SPIE Optics and Photonics*, 99740B (2016).
- 27) A. Tamanai, T. D. Dao, M. Sendner, T. Nagao, A. Pucci : *physica status solidi (a)*, 214 (2017).
- 28) K. Chen, P. Guo, T. D. Dao, S.-Q. Li, S. Ishii, T. Nagao, R. P. H. Chang : *Adv. Opt. Mater.*, **6**, 1700091-1, 1700091-5 (2017).
- 29) 物質・材料研究機構 : 日本特許公開広報 2012-073226 (2010.8.31).
- 30) 田中雄樹, 木野彩子, 松浦祐司 : レーザー研究, **39**, 938 (2011).
- 31) C. L. Haynes, R. P. Van Duyne : *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5599 (2001).
- 32) K. Chen, T. D. Dao, S. Ishii, M. Aono, T. Nagao : *Adv. Func. Mat.*, **25**, 6637 (2015).
- 33) S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, T. Nagao : *J. Phys. Chem. C*, **120**, 2343 (2016).
- 34) S. Q. Li, P. Guo, L. Zhang, W. Zhou, T. W. Odom, T. Seideman, J. B. Ketterman, R. P. H. Chang : *ACS Nano*, **5**, 9161 (2011).

Metal/Conductive Oxide Plasmonic Structures for Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy

Tadaaki NAGAO^{*1,2}, Kai CHEN¹, Thang Duy DAO¹, Satoshi ISHII¹,
Robert P.H. CHANG³, Chung V. HOANG¹, Makiko OYAMA¹ and Miki MAEDA⁴

* E-mail : NAGAO.Tadaaki@nims.go.jp

¹ International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0044

² Department of Condensed Matter Physics, Graduate School of Science, Hokkaido University, Kita-10, Nishi-8 Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0810

³ Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, 2220, Campus Dr., Evanston, Illinois 60208-3108, USA

⁴ National Agriculture and Food Research Organization, 2-1-2, Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8602

(Received October 4, 2017; Accepted November 21, 2017)

Surface-Enhanced Infrared Absorption (SEIRA) is a phenomena in which vibrational signals from trace amounts of analyte or sub-monolayer molecules adsorbed on solid surfaces are dramatically enhanced in their intensities. By utilizing the localized surface plasmon resonances of infrared optical antennas and metamaterials, strong signal enhancements of molecules become operative in an effective manner to realize high sensitivity vibrational sensing. Recent developments in nanostructure fabrication techniques as well as their surface functionalization techniques have enabled us to propose and fabricate various types of advanced SEIRA nanodevices in nanophotonics and in nano-biosensing fields as well as in analytical chemistry. Moreover, recent advances in searching appropriate infrared plasmonic materials beyond noble metals have widened the possibilities to utilize low-cost base metal and conductive metal oxides for SEIRA applications. In this review article, we introduce the detection of dilute molecules and pathogenic enzymes in solution by an *in situ* ATR-IR method, as well as protein SEIRA sensing by surface-functionalized Al optical antennas and metamaterials. We also introduce our new approach to utilize infrared surface plasmons in optical antenna array made of phosphonic acid-functionalized conductive oxide nanorods to detect proteins with high specificity and sensitivity.

Keywords: surface-enhanced infrared absorption (SEIRA); plasmons; conductive oxides; aluminum; phosphonic acid.