

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	比色型バイオセンサーの応用のための大面積プラズモニックメタ表面の作製と評価
Title(English)	
著者(和文)	杉本陽祐
Author(English)	Yosuke Sugimoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第271号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:富麻 真奈,梶川 浩太郎,飯野 裕明,伊藤 治彦,三宮 工,岡本 晃一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第271号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

東京科学大学

博士論文

比色型バイオセンサーの応用のための
大面積プラズモニクメタ表面の作製と評価

指導教員 當麻真奈 准教授

提出者

専攻 電気電子系 電気電子コース

学籍番号 21D10287

氏名 杉本 陽祐

目次

第 1 章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 バイオセンサ	2
1.3 プラズモニック色	3
1.4 プラズモニックセンサ	4
1.5 研究目的	6
第 2 章 原理	7
2.1 表面プラズモン	7
2.2 色座標	7
2.3 FDTD 法	8
2.4 解析法(カーブフィッティング法)	10
2.5 反射スペクトルから色の変換方法	11
2.6 測定装置	12
2.6.1 光学装置	
2.6.2 測色法	
2.6.3 SEM /FIB 分析	
第 3 章 PS ビーズ配列による金属ナノドームアレイのプラズモニック色	17
3.1 研究背景・目的	17
3.2 試料作製手法	18
3.2.1 スピンコート法	
3.3 ナノドーム構造の被覆率の制御	19
3.3.1 表面被覆率と発色の関係	
3.3.2 表面被覆率と反射スペクトルの関係	
3.3.3 反射スペクトルの偏光と入射角度依存性	
3.4 金属ナノドームの色の均一性	22
3.5 まとめ	24

第4章 モスアイフィルムで作製した金属ナノピラーアレイ のプラズモニック色 25

4.1 研究背景・目的	25
4.2 モスアイフィルムと金属ナノピラー作製手法	26
4.3 SEM 解析	27
4.4 金属膜厚による金属ナノピラーの発色と反射スペクトル	29
4.5 FDTD シミュレーション	33
4.5.1 シミュレーション方法	
4.5.2 金属ナノピラーのスペクトル解析	
4.5.3 銀ナノピラーの電場分布解析	
4.5.4 銀ナノピラーの膜厚による吸収スペクトル変化の解析	
4.6 銀ナノピラーの入射角度依存性	47
4.6.1 実験結果	
4.6.2 シミュレーション結果	
4.7 まとめ	51

第5章 金属ナノピラーアレイを用いた比色型プラズモニ ックセンシング 52

5.1 研究背景・目的	52
5.2 バルク屈折率感度測定	52
5.2.1 実験手法	
5.2.2 最適膜厚の銀ナノピラーのシミュレーション	
5.2.3 バルク屈折率感度測定	
5.3 イムノアッセイ	60
5.3.1 実験手法	
5.3.2 キネティックス測定	
5.4 銀ナノピラーの耐久性	63
5.4 銀ナノドームとの比較	64
5.4.1 金属ナノピラーの色の均一性	
5.4.2 センサ性能の比較	
5.4.3 銀ナノピラーの直接検出性能のシミュレーション	

5.5 最大の色変化量の性能をもつ基板探索	70
5.6 まとめ	74

第 6 章 結論	75
----------	----

業績

謝辞

参考文献

Appendix	82
----------	----

A.1 部分膜厚変化によるスペクトル変化解析	82
------------------------	----

A.2 プラズモニック色構造	85
----------------	----

A.3 プラズモニック色構造の作製方法	86
---------------------	----

第 1 章 序論

1.1 緒言

近接場工学、ナノ加工技術および計算機の性能の向上によりプラズモニクスの研究がここ 30 年で大きく発展した。プラズモニクスとは、表面プラズモンを利用している光学技術のことをいう。表面プラズモンとは金属中の自由電子が集団的に振動して疑似的な粒子としてふるまっている状態である。このプラズモニクスは現在、光学はもちろんの事、物理、化学、生物、情報工学、農学、医学、薬学および遺伝子工学などの広い研究分野で表面プラズモンとそれに基づく展開技術に利用されている。例えば光との相互作用を回折限界以下の極めて小さい領域で生じる表面プラズモン共鳴 (SPR) はナノ構造設計により入射した光の波長、位相、強度、および進行方向を精密に設計、制御して透過、反射させることを利用している。この特定の共鳴が起きる波長の光を強く吸収する性質は、色材やバイオセンサに利用されている。色材はプラズモニック色と呼ばれ従来の印刷よりも数十倍高い解像度の印刷が可能である。[1-7]

表面プラズモンの研究は、表面プラズモンを用いたバイオセンサが 1990 年代に開発され光学分野の一分野として脚光を浴びた。しかしながら、センサの nm スケールの金属ナノ構造体を利用するためバイオセンサはいまだに研究分野として応用への課題や発展の可能性が多く存在している。現在では図 1.1 に示されるように毎年 1000 本程度論文が出版されている。現在主流のバイオセンサでは光の波長、位相、強度および角度から得られた信号の変化を指標としている。[8-21] これには現状、分光器などの精密測定機器が必要となるため、検査の最終到達目標である簡易で迅速な検査、つまりポイントオブケア検査 (POCT) に適していない。一方、プラズモニック色の変化を指標とした比色型バイオセンサの研究はあまり行われていなかった。具体的にはここ 10 年で論文の年間出版数が 2 桁を超えた。この比色型プラズモニックセンサはスマートフォンなどの小型機器に搭載されるカメラの性能が向上したことから、専用の測定機器が不要の小型でリーズナブルなバイオセンサとしてポイントオブケア検査 (POCT) が可能になる技術として近年着目されている。病気が早期に発見されるほど治療が成功し生存する可能性が高くなるからである。

本章ではまず、プラズモニック色とプラズモニックセンサについての背景と概説について紹介する。最後に本研究の具体的な目的と本論文の構成について述べる。

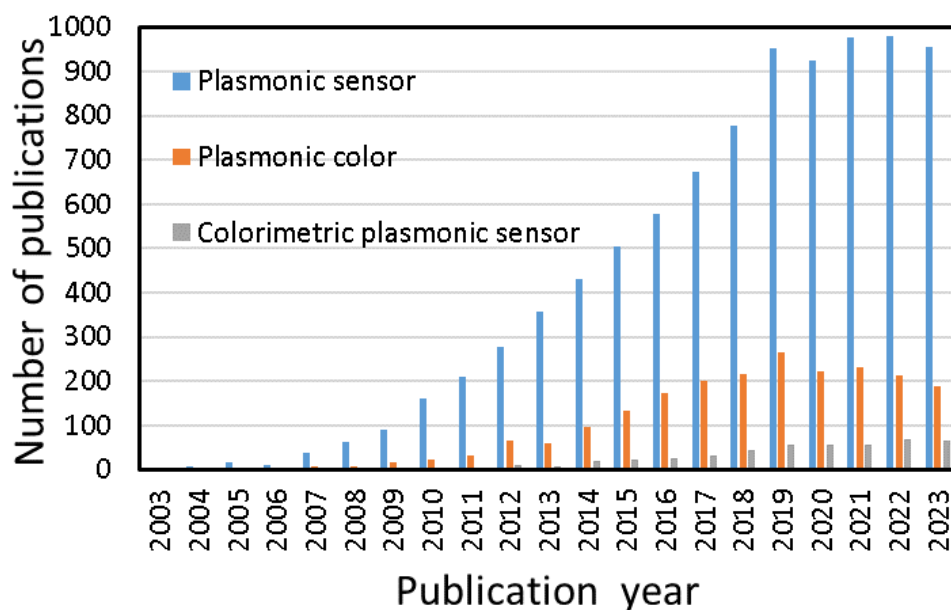


図 1.1 Plasmonic sensor, Plasmonic color および Colorimetric plasmonic sensor の論文投稿数の推移(Web of Science 調べ)

1.2 バイオセンサ

バイオ受容体(細胞、酵素、抗体、DNA など)、トランスデューサー(得られた信号を有用な出力に変換する手法)の組み合わせの分析器をバイオセンサと定義している。[22-26]バイオセンサは以下の特性を備えている必要がある。選択性、再現性、安定性および感度と直線性である。まず、センサーの選択性として目的の分析物を検出できるように他の物質を区別して検出することである。次にバイオセンサが繰り返し実験を行っても同じ結果を再現することである。また、バイオセンサは時間経過で劣化するためセンサの安定性を確認することは重要である。最後にセンサが高い感度があることで低い濃度の物質の検出が可能になるため重要である。また直線性があることはより広い検出範囲に繋がるため重要である。バイオセンサはナノスケールレベルに新材料の探索が重要視されている。それらのセンサ基板に必要なナノ材料を作製するのにバルク材料を加工してナノスケールの材料を形成するトップダウン法とナノスケールの材料を分子レベルで組み立てるボトムアップ法が使用されている。

1.2 プラズモニック色

私たちが知覚する色は顔料もしくは構造色により生成される。色素や顔料などの従来の印刷法では色は光によって時間経過で退色する。しかし、プラズモニック色は構造により発色するため光により脱色することがない。これは光の吸収が色の主な原因である顔料着色剤とは対照的に、構造色は物体や物体の表面構造に当たった光の回折、散乱、透過と反射によって色が生成され、それ自身に色はついていない微細な表面構造によって光が干渉し、色づいて見えるからである。構造色は薄膜、多層膜、微細な溝、突起などによる干渉や微粒子などによる散乱という光学現象で発色する。プラズモニック色とは構造色の一種で金属構造による表面プラズモン共鳴を利用して色を生み出されるものである。光の波長よりも小さいナノメートルオーダーのサイズのナノ構造体やその集合体が自然界の物質では実現できない光学特性を持たせるものをメタマテリアルと呼ぶ。また、その表面構造のことをメタ表面と呼ぶ。このメタ表面における表面プラズモンを利用した発色はプラズモニック色と呼ぶ。プラズモニック色は金属ナノ構造体の表面プラズモン共鳴により色を発生させるため、その色はナノ構造体の形状、大きさ、金属種、配置によって制御できる。構造色におけるプラズモニックスの可能性は、メタ表面やメタマテリアルとしても知られている秩序もしくは無秩序で作られた構造においてさらに探求されている。

そのため、近年色褪せない極めて高解像度な印刷技術として、構造色を利用したプラズモニック色が注目されている[1-7]。具体的には、一般用の印刷が 300~600dpi、写真やアート作品が 1200dpi で最高解像度が 2400~4800dpi になっている。それらと比較して、プラズモニック印刷は約 20 倍の解像度の 100,000dpi を達成している。そのため、次世代の高解像度印刷として注目されている。[27, 28] また、プラズモニック色は構造により発色するため、角度と偏光依存性も示す。[29-32] この特性と高解像度画像であることを利用してプラズモニック色はセキュリティ印刷への応用を目指して開発が進められてきた[30, 33, 334]。また、電気、熱、レーザー、化学、及び機械的なストレッチューニングなどで色が調整可能な動的なプラズモニック色をカラーディスプレイへの応用が期待されている。[35-39]

1.3 プラズモニックセンサ

また、プラズモニックセンサは、プラズモニック色の重要な応用分野の一つとなっている[8-17]。このセンサでは光の波長、位相、強度および角度から得られた信号のピークもしくはディップの変化を指標したバイオセンサとして応用され実用化がされている。このセンサには、伝搬型と局在型 SPR センサの 2 種類ある。伝搬型ではプリズム、導波路、および格子を利用している。[12,16]局在型では消光、暗視野および反射光を利用している。[8-11, 16, 40]例えば、このセンサでは実際にウサギ IgG などの生体分子を検出できることが分かっている。[41-43]このセンサの問題点は専用の光学機器が必要である。そこで、スマートフォンのカメラ機能と計算能力が向上した背景から、比色型のプラズモニック屈折率センサが着目された。プラズモニック屈折率センサは SPR によって電場を増強し周囲環境の屈折率の変化をセンシングしている。[44-48]このセンサの利点は小型化、簡易化、コストダウンが可能なところである。これはポイントオブケア検査に応用でき、これは自宅や診療所で安価で簡便かつ即時診断が可能な検査である。金属ナノ粒子を使用した比色型センサが主に研究されている。[9,10]これらは化学修飾で金属ナノ粒子を基板に固定化させている。また、溶液ベースで金属ナノ粒子の凝集による利用したセンサも存在する。[11]しかし、これらは溶液中にある金属ナノ粒子が凝集しやすいことからセンサ安定性に問題がある。そこで、それらを解決するために、センサ基板に金属ナノ構造を作製し安定性を上げることが着目された。これらは金属ナノ構造での基板サイズは数 mm²程度まで作製されている。さらに大きなサイズを作製することも可能であるが、高コストになってしまう。色の変化を指標とするときには RGB の 3 つの変化量を比較する必要がある。それだと、センサ性能の評価が難しいため、色の変化量を一つの指標としてまとめることができる色相角(Hue)を比色型プラズモニックセンサではセンサ性能の評価の基準としている。表 1.1 では色相角を指標とした比色型プラズモニックセンサのバルク屈折率感度とその分解能を比較した。また、表 1.2 では色相角を指標としていないが屈折率によって発色変化の写真が論文中に記載されている比色型プラズモニックセンサが記されている。この表 1.2 に載せられている数値は論文中にのっている写真の発色から数値計算により求められたものである。また、論文に写真がないため、表に載せられないものもある。[49-51]そのため、分解能は計算できないため未記載となっている。また、この表に載せられたセンサ性能の結果は全て実験の結果であり、シミュレーションの結果は含まれていない。現在最も高いバルク屈折率感度と分解能を示す比色型プラズモニックセンサは銀ナノドーム構造でそのバルク屈折率感度は 596[deg/RIU]で分解能[RIU]は 5.0×10^{-5} であった。また、Au ナノ粒子[46]と Ag ナノピラー[15]は大面積化、均一性および再現性は十分に高いがセンサ屈折率感度が低いという欠点がある。

表 1.1 色相角を指標とした比色型プラズモニクセンサ

	バルク屈折率感度 S[deg/RIU]	分解能[RIU]	大面積化	均一性	再現性
Al ナノクラ スター [41]	213	-	×	○	○
Au ナノ粒子 [42]	256	-	○	○	○
Ag ナノドー ム[44]	596	5.0×10^{-5}	○	△	△

表 1.2 色相角を指標としていないが屈折率によって発色変化の写真が論文中に記載されている比色型プラズモニクセンサ

	バルク屈折率感度 S[deg/RIU]	分解能[RIU]	大面積化	均一性	再現性
Au ナノリク ルガスカップ [12]	60	-	○	○	○
AgAu ナノ粒 子[13]	86	-	○	○	○
Ag ナノリク ルガスカップ [14]	131	-	○	○	○
Ag ナノピラ ー[15]	168	-	○	○	○
Au フォレス ト[16]	271	-	○	△	△
Au ナノアン ブレラ[17]	560	-	×	○	○

比色型プラズモニクバイオセンサは現在表 1.3 に示されるような生体分子などを実際に検出できることが示されている。だが、検出限界や選択性の確認を行っているのは一部の論文のみである。センサとして実用化されるには程遠いのが現状である。

表 1.3 比色型プラズモニクバイオセンサ

	検出対象	検出限界(LOD)	選択性の確認
Au ナノ粒子[42]	ビオチン	-	-
AgAu ナノ粒子[13]	MMP7	0.082 $\mu\text{g/mL}$	-
Ag ナノドーム[52、53]	rIgG、NSE	134pM、270pM	○
Ag リカルガスカップ[14]	尿素	500 mM	-
Au リカルガスカップ[12]	CYP2J2-ND	-	-

1.4 研究目的

本研究の目的として比色型バイオセンサへの応用のための大面積プラズモニクメタ表面の作製と評価を行った。金属ナノ粒子を使用した比色型バイオセンサが安定性に懸念があることを解決するために金属ナノ構造を使用した比色型センサを開発することに着目した。この金属ナノ構造を使用した比色センサの応用上の課題として低コスト化と大面積化がある。低コスト化は作製手法が低コストなものを採用することで改善を目指した。また、大面積化のポイントは再現性があることと、発色に均一性があることである。それらは金属ナノ構造とその周期により改善を目指した。本博士論文は全 6 章で構成されている。まず、第 1 章では序論、第 2 章では原理、第 3、4 章では低コストで大面積化できるプラズモニク色構造を作製した。第 3 章では先行研究がある銀ナノドーム構造に着目した。[52-54]そして、銀ナノドーム構造の表面被覆率による発色の変化と均一性を評価した。しかし、銀ナノドーム構造は発色の再現性と均一性に難があった。そこで、4 章では、次に規則的なナノピラー配列をもつ工業化されたモスアイフィルムを検証した。[55-58]ナノインプリント法を用いたため、再現性の向上と作製難度とコストの低いことが見込まれる。一定の周期性を持つ金属ナノピラー構造に着目した。そして、金属ナノピラー構造は発色特性と大面積での色の均一性について評価した。次に 5 章では作製したプラズモニク色構造の比色型プラズモニクセンサとしての性能を調査した。それらの他の比色センサの性能を比較した。また、実際に生体分子を検出できるかデモンストレーションを行った。それによってスマートフォンなどを使った比色法などによるセンシングデバイスを実現する可能性を示すことを目的としている。最後に 6 章で結論が書かれた。

第2章 原理

2.1 表面プラズモン

プラズモンとは自由電子あるいはイオンの集団的振動のことである。金属は自由電子で満たされているため、自由電子の集団振動であるプラズモンが生じる。[61]金属中でのプラズモンは自由電子の縦波(粗密波)であり、入射する光の電場は横波であり電場の振動方向が異なるためエネルギーの結合が行われない。しかし、プラズモンは金属と誘電体界面を伝搬する際に誘電体中に横波成分を持った電場が現れ表面にしみ出す。そのため、プラズモンの伝搬に表面電磁場が付随する。この状態のことを表面プラズモンポラトリンという。ポラトリンはしばしば省略される。表面プラズモンの代表的な特徴は、2つある。それは電場増強効果と場の閉じ込め効果である。このように、伝搬していく表面プラズモンを伝搬型表面プラズモンという。伝搬型プラズモンは界面からの波長程度の範囲内に電磁場が分布している。

伝搬型表面プラズモンと反対に、局在型表面プラズモンは伝搬しない表面プラズモンである。局在プラズモンが励起できる最も簡易な構造は微小な金属球である。伝搬型の表面プラズモンとは異なり、局在プラズモンの場合、常に光と結合している。金属の誘電率がプラズモンの共鳴条件を満たすとき、微小球に生じる分極は入射光により誘起され非常に大きくなり、表面プラズモン共鳴が生じる。強い近接場光が粒子の近傍のみに生じる。さらに、この分極の振動は光の周波数であり、遠くまで伝搬する光を放射する。伝搬型プラズモンは界面からの波長程度の領域内に分布している。また、局在型プラズモンは界面からごく近傍の粒子径程度の領域内の空間に局在し電磁場が分布している。

2.2 色座標

電磁波の可視光域における物理的な色を、人間の色覚における知覚色に定量的に定義したものが色座標である。代表的なものにはXYZ表色系によるXYZ色空間やRGB表色系を使用したRGB色空間などが存在する。これらも色座標は定量的に色を定義することができる。しかし、R、G、Bなどの3種類の値の変化を直観的に判断し理解することは難しい。そこで、(2),(3),(4)および(5)式の式を使いH(色相)として一つの値にまとめ、H(色相)の総体を順序立てて円環にして並べることで色相角を求めることで直観的に定量的に判断が可能になる。HSV色空間はH(色相)、S(彩度)、V(明度)の3つの成分で表される。Hは0～360、S、Vは0～1までの範囲で変化する。

$$H = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}(I_G - I_B)}{2I_R - I_G - I_B} \quad (-90^\circ < H < 90^\circ) \cdots \cdots (2)$$

もしくは、 $\left(\begin{array}{l} I_{max} = I_R, I_G, I_B \text{ の最大値} \\ I_{min} = I_R, I_G, I_B \text{ の最小値} \end{array} \right)$ として

$$H = \begin{cases} 60 * \frac{I_G - I_R}{I_{max} - I_{min}} + 60, & (I_{min} = B) \dots\dots (3) \\ 60 * \frac{I_B - I_G}{I_{max} - I_{min}} + 180, & (I_{min} = R) \dots\dots (4) \\ 60 * \frac{I_R - I_B}{I_{max} - I_{min}} + 300, & (I_{min} = G) \dots\dots (5) \end{cases}$$

$$S = I_{max} - I_{min} \dots\dots\dots (6)$$

$$V = I_{max} \dots\dots\dots (7)$$

により算出できる。

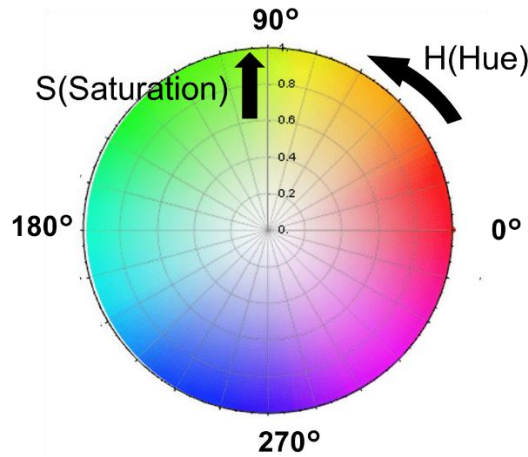


図 2.1 HS 色座標の例

2.3 FDTD 法

時間領域差分(finite-differential time-domain: FDTD)法は電磁場の時間変化をシミュレーションする数値解法である。1966 年に Yee によって、その基本概念が提案された方法で、シミュレーション空間の電場、磁場、誘電率および透磁率の分布を Yee 格子と呼ばれる。この特殊な格子上の点で離散化する。この格子は図に示すように、電場と磁場を与える点が互い違いになっている。FDTD 法はこれらの格子点上で与えられた初期状態の電磁場に対する時間発展を計算するものである。 $\mathbf{E}$ は $x y z$ 座標で定義された電界のベクトルである。同様に $\mathbf{H}$ は磁界のベクトルである。

時間発展に関係するマクスウェル方程式は以下の 2 つである。

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \mu \frac{\delta \mathbf{H}}{\delta t} \dots\dots\dots (8)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\delta \mathbf{E}}{\delta t} \dots\dots\dots (9)$$

式(8)の磁場の x 座標のみを取り出し展開すると次のようになる。

$$\mu_0 \mu \frac{\partial H_x}{\partial t} = \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \cdot \cdot \cdot \cdot (10)$$

式(10)より電場と磁場を $(x, y, z, t) = (i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t)$ を用いて離散化し、空間及び時間に関する微分を差分で置き換えると、

$$\frac{\partial H_{x,i,j+1/2,k+1/2}^n}{\partial t} \approx \frac{H_{x,i,j+1/2,k+1/2}^{n+1/2} - H_{x,i,j+1/2,k+1/2}^{n-1/2}}{\Delta t} \cdot \cdot \cdot \cdot (11)$$

$$\frac{\partial E_{y,i,j+1/2,k+1/2}^n}{\partial z} \approx \frac{E_{y,i,j+1/2,k+1}^n - E_{y,i,j+1/2,k}^n}{\Delta z} \cdot \cdot \cdot \cdot (12)$$

$$\frac{\partial E_{z,i,j+1/2,k+1/2}^n}{\partial y} \approx \frac{E_{z,i,j+1,k+1/2}^n - E_{z,i,j,k+1/2}^n}{\Delta y} \cdot \cdot \cdot \cdot (13)$$

となる。式(11)-(13)を式(10)に代入すると、

$$\begin{aligned} H_{x,i,j+1/2,k+1/2}^{n+1/2} &= H_{x,i,j+1/2,k+1/2}^{n-1/2} + \frac{\Delta t}{\mu \Delta z} (E_{y,i,j+1/2,k+1}^n - E_{y,i,j+1/2,k}^n) \\ &\quad - \frac{\Delta t}{\mu \Delta y} (E_{z,i,j+1,k+1/2}^n - E_{z,i,j,k+1/2}^n) \cdot \cdot \cdot \cdot (14) \end{aligned}$$

となる。時間 $n, n-1/2$ での電界と磁界は初期値として与えられる。電場及び磁場が定義される時刻に対しても $\Delta t/2$ の時間差が存在することに注意する必要がある。FDTD 法は時間経過を伴う電場及び磁場の変化を上記の(14)式と同様にして求められる電界、磁界の差分式を用いて、電場、磁場、電場、磁場 $\cdot \cdot \cdot$ と交互に計算していくものである。パルスでシミュレーションする場合には電場と磁場から計算できるポインティングベクトルを使用し、その残留光エネルギーが指定した値に減少するまで計算を続ける。これには z 座標に境界条件を PML など光が吸収させる条件にする必要がある。ポインティングベクトルから求められる光の強度から反射率や透過率を求めることができる。Yee 格子(メッシュサイズ)を小さくすることで複雑な構造の反射率、透過率、電場分布などを解析することができる。Yee 格子(メッシュサイズ)を小さくする場合、素早く計算するには計算機のリソースを十分に確保する必要がある。

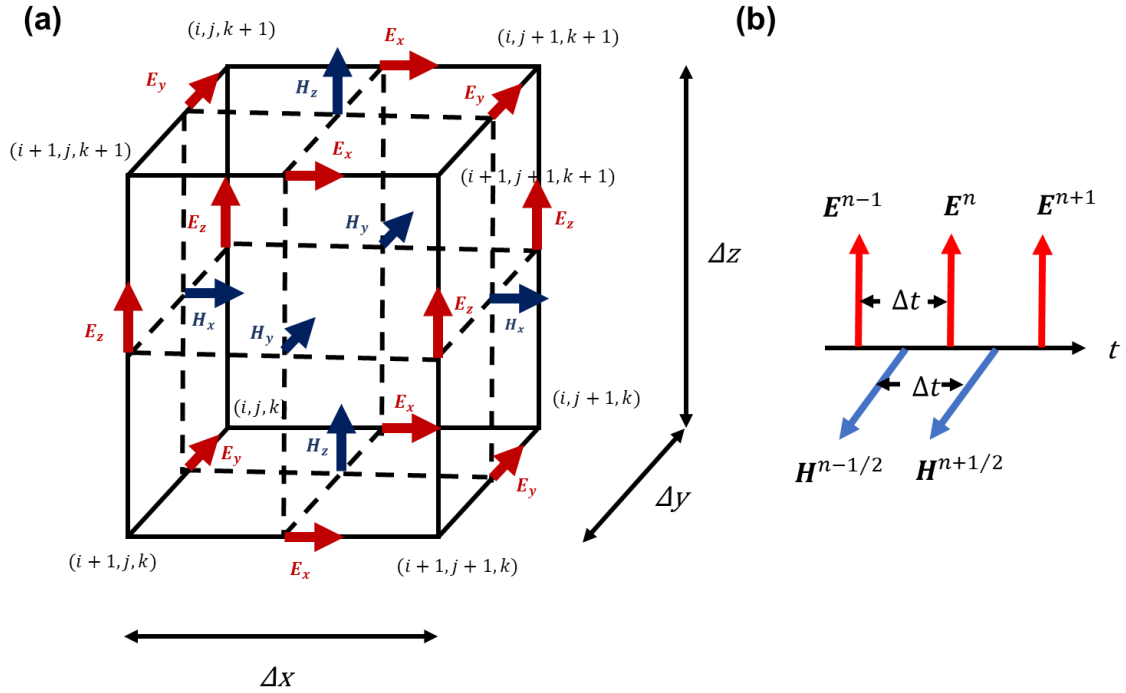


図 2.2(a)Yee 格子(b)電界・磁界の時間配置

2.4 解析法(カーブフィッティング法)

反射率の最小値を求めるため、まず LabVIEW のソフトウェアを用いて測定した反射スペクトルを 10 次多項式で近似した。近似の際は、ディップ付近の反射率の実測値を用いた。使用するデータ数は最低でも 400 データとした。波長範囲内の実測値に応じた波長を多項式近似モデルに入力し、出力の最小値に対応した波長を仮のディップ波長とした。その仮のディップ波長を中心として、 5×10^{-4} nm 刻みで 1001 データを用意し ($\lambda: \lambda'_d - 0.25$ nm $\sim \lambda'_d + 0.25$ nm)、再度多項式近似モデルに入力した。それから得た最小値に応じた波長を、生体分子計測で用いるディップ波長とした。

2.5 反射スペクトルから色への変換方法

得られた反射スペクトルは以下の方法で 3 刺激値(XYZ 値)に変換された。照明の分光分布 $S(\lambda)$ 、物体色の分光反射率 $R(\lambda)$,および等色関数 $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ である。計算は下の式により照明の分光分布と物体色の分光反射率および等色関数を波長ごとにかけ合わせて波長方向に積分することで算出される。色は、CIE 標準光源 D65 と図 2.3 に示される CIE-1931-color-matching-functions-2-degree-observer (CIE、<https://cie.co.at/>) データ セットを使用して、反射スペクトルから再現された。

$$X=k \int_{380}^{780} R(\lambda)S(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \cdots \cdots (15)$$

$$Y=k \int_{380}^{780} R(\lambda)S(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \cdots \cdots (16)$$

$$Z=k \int_{380}^{780} R(\lambda)S(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \cdots \cdots (17)$$

$$k = 100/ \int_{380}^{780} S(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \cdots \cdots (18)$$

得られた XYZ 値は式(19)で RGB 値に変換された。さらにその変換された RGB 値は式(3)を用いて HSB 値に変換された。

$$\begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3.2410 & -1.5374 & -0.4986 \\ -0.9692 & 1.8760 & 0.0416 \\ 0.0556 & -0.02040 & 1.0570 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} \cdots \cdots (19)$$

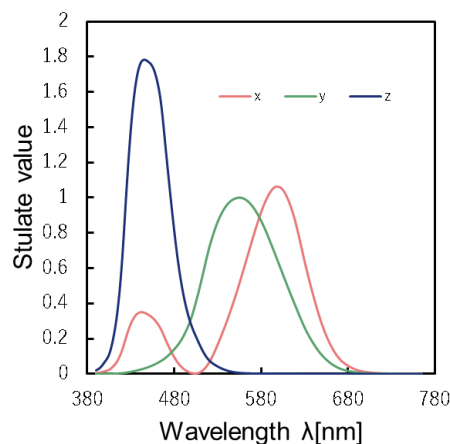


図 2.3 等色関数

2.6 測定手法

2.6.1 光学装置

2.6.1.1 反射率：入射角度(0 度)

入射角度が 0° の反射スペクトルを図 2.3 の測定系で測定した。銀ナノドームで覆われた基板を、入射光の角度を制御するために、 $\theta=0^\circ$ に固定した 2 軸可能式電動回転ステージ(SGSP-60YAW-0B、シグマ光機)に取り付けたサンプル台の上で固定した。ハロゲン光源(SLS201/M)から出た白色光を集光レンズ 1(SLSQ-25-150P、シグマ光機)で集光され、銀ナノドームに当たった。銀ナノドームからの反射光はビームスプリッタ(PDBSH-25.4C1.5、シグマ光機)で集光レンズ 2(F810SMA-635、Thorlabs)からナノファイバー通り分光器 (FLAME-S-VIS-NIR-ES、Ocean Optics) に入れた。分光器に入った光の強度は計測解析ソフト (LabVIEW) を通して反射スペクトルのデータとして取得された。スポットサイズは直径約 1 mm であった。リファレンスの反射スペクトルは、アルミニウムミラー (TFA-20C03-10、シグマ光機) を用いて測定した。

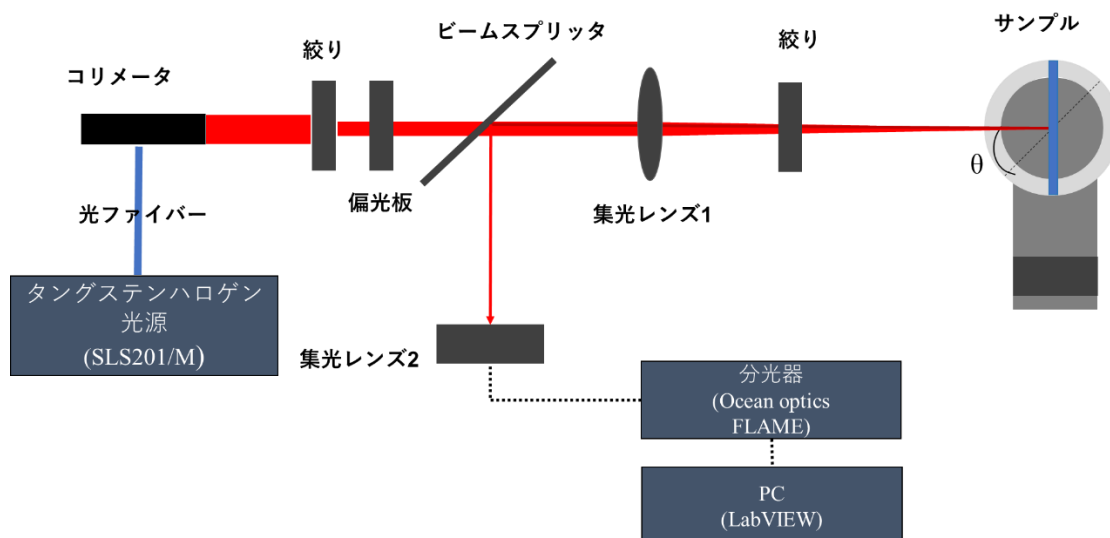


図 2.3 入射角が 0° の反射スペクトルの測定系

2.6.1.2 反射率：入射角度(x 度)

入射角度が $15 \sim 60^\circ$ の反射スペクトルを図 2.4 の測定系で測定した。銀ナノドームで覆われた基板を、入射光の角度を制御するために、 $\theta = x^\circ$ に固定した 2 軸可能式電動回転ステージ (SGSP-60YAW-0B、シグマ光機) に取り付けられたサンプル台の上で固定した。ハロゲン光源(SLS201/M)から出た白色光は偏光素子(GPTC-10-33SN、シグマ光機)で p もしくは s 偏光に変えた集光レンズ(SLSQ-25-150P、シグマ光機)で集光され、銀ナノドームに当たった。銀ナノドームからの反射光は集光レンズ 3(F950SMA-A、Thorlabs)からナノファイバー通り分光器 (FLAME-S-VIS-NIR-ES、Ocean Optics) に入った。分光器に入った光の強度は計測解析ソフト (LabVIEW) を通して反射スペクトルのデータとして測定した。スポットサイズは直径約 1 mm であった。リファレンスの反射スペクトルは、集光レンズ 3 を 180° 移動した位置からの入射光を用いて測定した。

銀ナノピラーの角度依存の鏡面反射画像は、別のセットアップを使用して取得された。発光ダイオード (LED) ライト (White Mounted LED MNWHL4、Thorlabs) からの白色光が、入射角 θ で Moth-Ag サンプルに照射された。反射画像は、検出角 2θ で C マウントレンズを備えたカメラ (acA1600-20uc、BASLER) によって撮影された。銀ナノピラーの角度は、電動回転ステージ (GEL-001、Huber) を使用して制御された。そのセットアップでのスポットサイズは 10 mm であった。

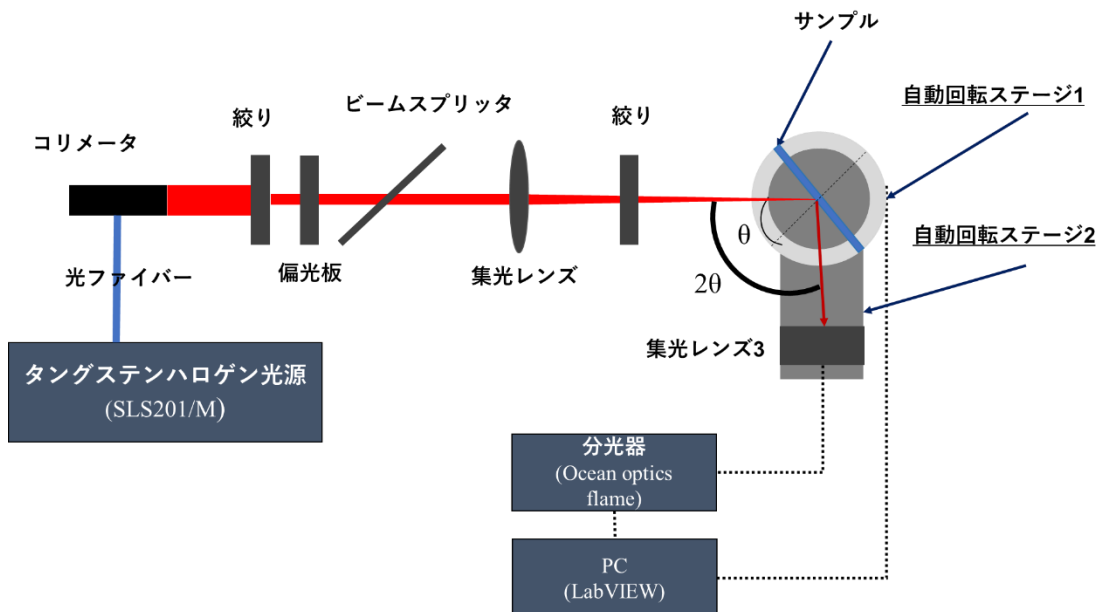


図 2.4 入射角度が $15 \sim 60^\circ$ の反射スペクトルの測定系

2.6.1.3 透過測定

入射角度が $0 \sim 60^\circ$ の透過スペクトルを図 2.5 の測定系で測定した。銀ナノドームで覆われた基板を、入射光の角度を制御するために、 $\theta = 180^\circ$ に固定した 2 軸可能式電動回転ステージ（SGSP-60YAW-0B、シグマ光機）に取り付けたサンプル台の上で固定した。ハロゲン光源(SLS201/M)から出た白色光は集光レンズ 1(SLSQ-25-150P、シグマ光機)で集光され、銀ナノドームで含む基板に入射した。銀ナノドームからの反射光は集光レンズ 3(F950SMA-A、Thorlabs)からナノファイバー通り分光器（FLAME-S-VIS-NIR-ES、Ocean Optics）に入った。分光器に入った光の強度は計測解析ソフト（LabVIEW）を通して反射スペクトルのデータとして取得された。スポットサイズは直径約 1 mm であった。リファレンスの反射スペクトルは、集光レンズ 3 を 180° 移動した位置からの入射光を用いて測定した。

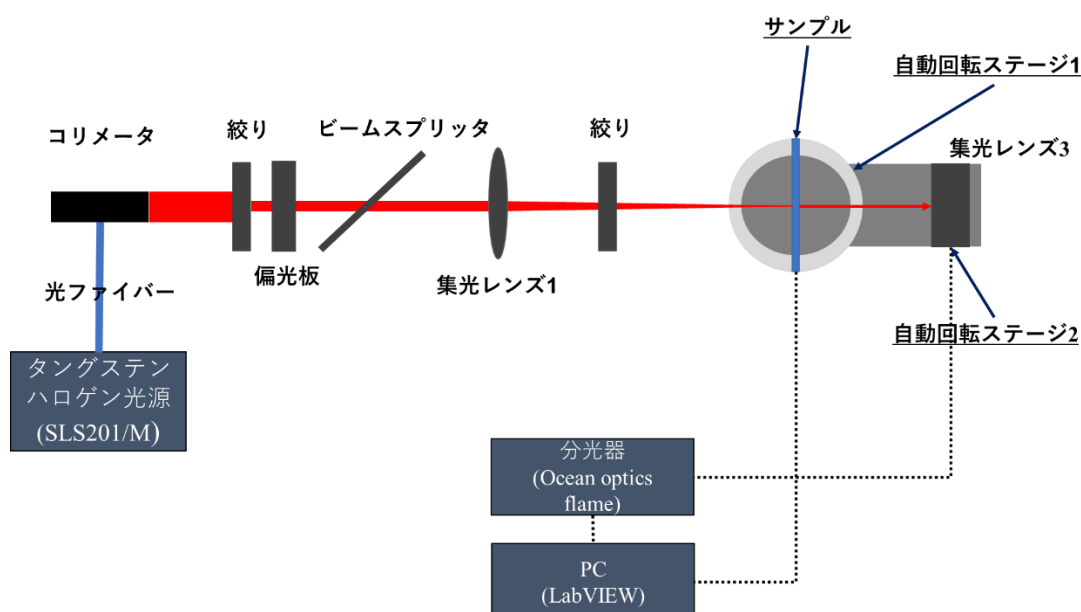


図 2.5 透過スペクトルの測定系

2.6.2 測色法

銀ナノドームは図 2.6 の測定系で写真を撮影した。ハロゲン光源(HL-2000-HP、Ocean optics)から出た白色光は凸レンズ(AC254-040-A-ML、Thorlabs)で平行光にされビームスプリッタ(FGT165M、Thorlabs)で曲げられて対物レンズ(RMS4X、Olympus)で集光されサンプル基板に入射した。銀ナノドームからの反射光はカラーフィルタ(FGT165M、Thorlabs)と C マウント(C23-5026-2M-S f50mm、Basler)を取り付けられた CCD カメラ(ace-acA2440-35ucMED、Basler)で観察した。撮られた写真は mathematica で作ったプログラムを用い画像の 1pixel ごとの RGB の平均を計算した。また、計算した RGB 値を HSB 値に変換して、色相環を作成した。

銀ナノピラーも図 2.6 と同様のセットアップでタングステンハロゲンランプ(SLS201L/M、Thorlabs)からの白色光をサンプルの上面に垂直方向に照射する。反射ビームは、ビームスプリッタを使用して 2 つのパスに分割される。1 つのパスは画像、もう 1 つは分光測定を行った (FLAME、Ocean Optics)。リファレンスとして AI ミラーを使用した。サンプル表面での典型的なスポットサイズは、直径 1.0 mm であった。

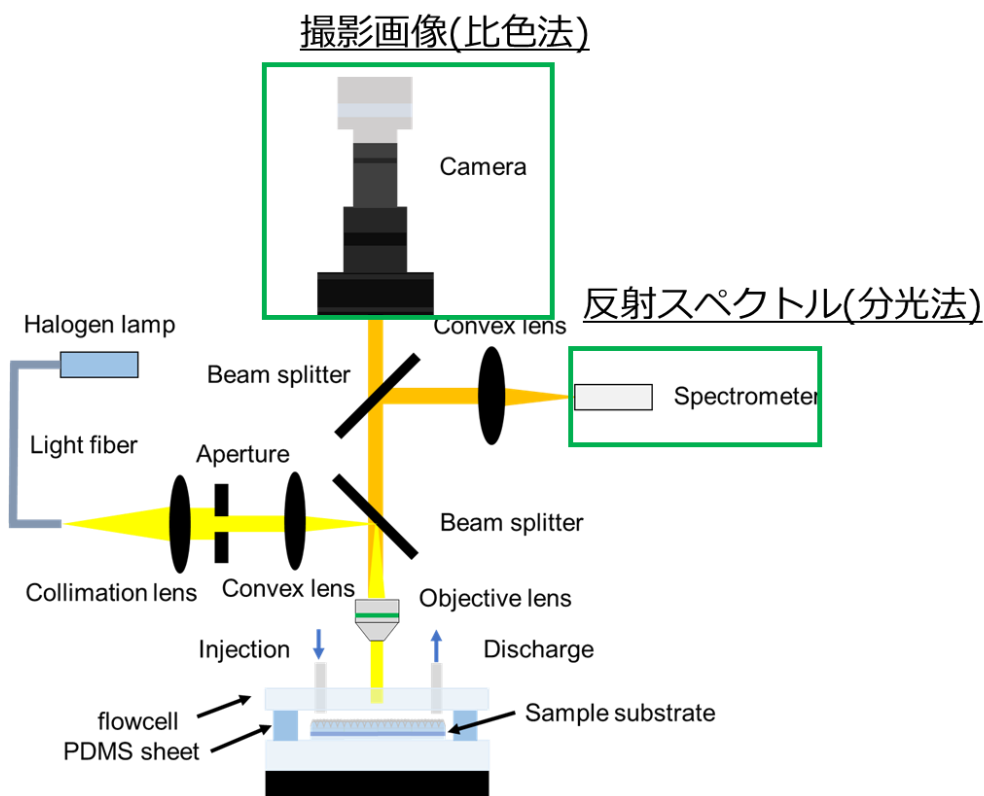


図 2.6 測色法の測定系

2.6.3 SEM /FIB 分析

出来た銀ナノドームの表面構造、表面被覆率は東京工業大学オープンファシリティセンターすずかけ台分析部門の走査型電子顕微鏡(日本電子(株)・JSM-6610LA 型)を使用して観察した。得られた SEM(Scanning Electron Microscope)画像にフーリエ変換の処理を行うことで格子間距離を求めた。まず、画像に記されているスケールバーのピクセル数とその実距離の対応付けを「Analyze→Set scale」にて行った。その後、周期構造が占める領域を選択し、選択した領域に対しフーリエ変換を行った。結果として、周期構造の結晶方向および格子間距離が得られた。

銀ナノピラーのモスアイフィロム上のナノピラーアレイの形状を SEM で観察した。金属層と誘電体ナノピラーの形状を観察するために、集束イオンビーム (FIB) で切り出したサンプルの断面 SEM 画像を撮影した。そのため、電子ビームとイオンビームの両方のソースを備えた補完的なデュアルビームシステム (Helios NanoLab デュアルビーム 600i、FEI) を使用した。表面の帯電を除去し、断面ミリング中にモスアイフィロムを保護するために、2 段階のプロセスで対象領域にプラチナ層を堆積した。最初に、0° 固定ステージで電子ビーム誘起堆積 (3 kV、0.34 nA) により 2 μm 厚のプラチナ層を堆積し、続いてイオンビーム誘起堆積 (30 kV、0.083 nA) により 52° 傾斜で 0.75 μm 層を堆積した。断面ミリングには 30 kV で 0.77 nA のガリウムイオンビームを使用し、続いて 30 kV および 0.083 nA で研磨した。SEM 画像は、加速電圧 3 kV、傾斜角 52° の二次電子検出器で記録された。金属コーティングされたナノピラーアレイの重要なパラメータ (格子定数、高さ、上部と下部の直径、さまざまな位置での金属の厚さなど) は、ImageJ (米国国立衛生研究所、<http://imagej.nih.gov/ij/>) を使用して分析された。FIB カットは、Moth-Ag(30、50、80、150) に対して実行された。各 Ag の厚さに対して、寸法の誤差範囲を推定するために、異なるスポットで FIB カットを 3 回繰り返した。

第3章 PS ビーズ配列による金属ナノドームアレイのプラズモニック色

3.1 研究背景・目的

まず、ポリスチレンナノ粒子に着目した。PS ナノ粒子は配列しやすい、不純物を含まない、そして粒径がそろっているからである。光学特性を制御するためのパラメータとしては、ドーム径の大きさ、金属種、厚さが一般的に用いられている[44]が、金属ナノドームの配置と表面被覆率も重要な要因となる。

先行研究として図 3.1 に示されるようなボトムアップ法で作製する金属ナノドーム構造が着目された。[44,52,53]この金属種、ドーム径を変えることで色変化することが分かった。しかし表面被覆率による発色変化は行われていない。また、銀ナノドームの色の均一性と基板の再現性に課題があった。この PS ナノ粒子を使った金属ナノドームアレイはボトムアップ法の一つである自己組織化はコストを削減できると期待される。また球状構造のためどの方向から見ても見え方が同じであるため、入射角度依存性の低減が期待できる。本章での目的は銀ナノドーム構造の表面被覆率による色の変化を明らかにすることである。またそれに伴い銀ナノドームの色の均一性を確認することである。

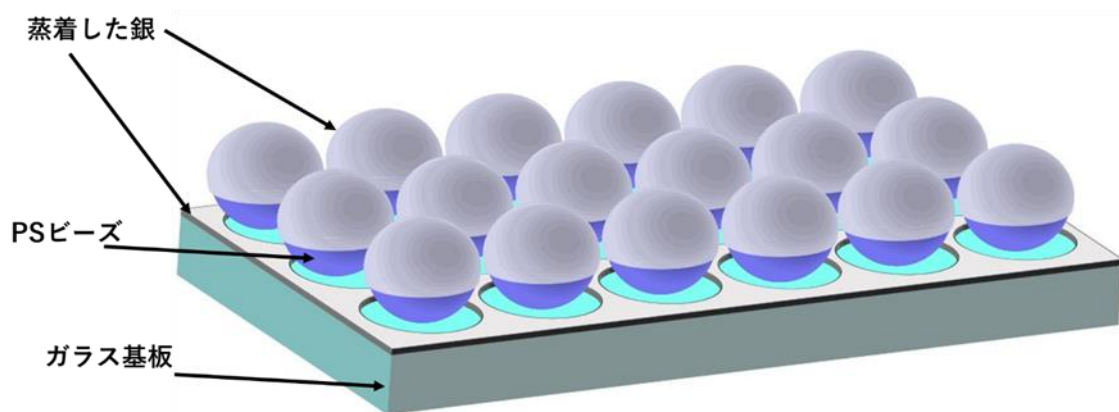


図 3.1 銀ナノドーム構造のイメージ図

3.2 試料作製手法

次に試料作製手法について説明する。まずダイヤモンドカッターでガラス基板(松浪ガラス S112)を 2 cm×2 cm の正方形になるように 3 等分した。基板を入れたビーカーに純水(98%)とエキシトラン(2%)を基板が完全につかるまで満たし、超音波洗浄を 15 分間行った。ビーカー内の溶液を捨て、ビーカーを純水で洗った。次に以上の洗浄手順はエキシトランを使わず超純水で 2 回、行われた。洗浄した基板をドライヤーで乾燥した。

次に洗浄した基板に PS ビーズをスピコートさせた。図 3.2 にスピコート法の作製過程を示す。まず、基板上にドーム上の構造を作るための溶液を作った。PS ビーズ 250 μL と混合溶液 750 μL (メタノール:TritonX-100=99.8:0.2) をマイクロチューブにマイクロピペットに混合したものを使った。試料溶液を入れたマイクロチューブの正反対の位置に同じ重量の水を入れたマイクロチューブを遠心分離機に配置した。遠心分離機で 10 分間それぞれの粒径に合わせた回転速度(rpm)で遠心分離した。上澄み液をマイクロピペットで取り除いた。そして、試料溶液は目的の希釈率に調整した。

次に紫外線を使用し、10分間基板を洗浄した。洗浄した基板に歪曲防止するためにガラス基板を二重にして、それを粘着させるために、PDMSシートを使用した。その後、基板をスピンコーターの上で真空引きし固定した。2で出来た溶液をマイクロピペットで30 μL 塗布し約5秒待ち溶液が基板に広がったのを確認したのちにスピンコーターで回転速度 1000 rpm、回転時間6秒とした。その後、スピコート溶液が塗布された基板を乾燥させPSビーズを自己組織化させた。最後にPSビーズを被覆した基板は蒸着機を用い、高真空状態でCr(厚さ=1 nm), Ag(厚さ=50 nm)の順に蒸着した。

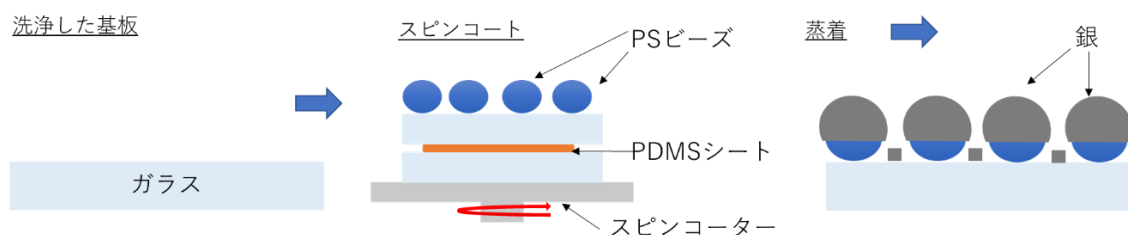


図 3.2 スピコート法による作製過程

3.3 ナノドーム構造の被覆率の制御

銀ナノドームの被覆率を制御するためスピncコート法を用いた。スピncコート法は回転速度、乾燥時間を制御することによって膜厚を調整することが容易である。作製環境に真空を使わない為、成膜コストが低い、成膜スピードが速いといったメリットがある。また、この手法は塗布液の液量を比較的少量に抑えることができる。

3.3.1 表面被覆率と発色の関係

まず、銀ナノドームの配列とそれに対応する反射色を調べた。図 3.3 (A) ～ (F) に銀ナノドームの代表的な SEM 像と写真を示す。PS ビーズの粒径は $\phi=350$ nm のものを使用した。A1.3 に示される方法で銀ナノドームを SEM 解析した。スピncコート溶液の濃度を 1.25 [wt%] から 2.5 [wt%] に増加させると、銀ナノドームの表面被覆率が 41% から 85% に変化し、顕著な反射色の変化が観察された。図 3.3 (A) に示すように、銀ナノドームの表面被覆率が $41 \pm 2\%$ の場合、銀ナノドームは互いに連結した二次元凝集体を形成していた。銀ナノドームの表面被覆率が高くなると、凝集の大きさが大きくなり、図 3.3 (D) に示すように、銀ナノドームが六角形の格子状に配列し始めた。スピncコート溶液の濃度を 4.2 wt% とすると、PS ビーズは部分的に多層構造を形成した。この多層構造体上には、図 3.3 (E) に示すような六方格子構造や、図 3.3 (F) に示すような正方格子構造が観察され、それぞれ異なる反射色を呈していた。以下では、銀ナノドームを用いて、図 3.3 (A) ～ (F) と同様にして、図 3.3 (A) ～ (F) を参照して説明する。

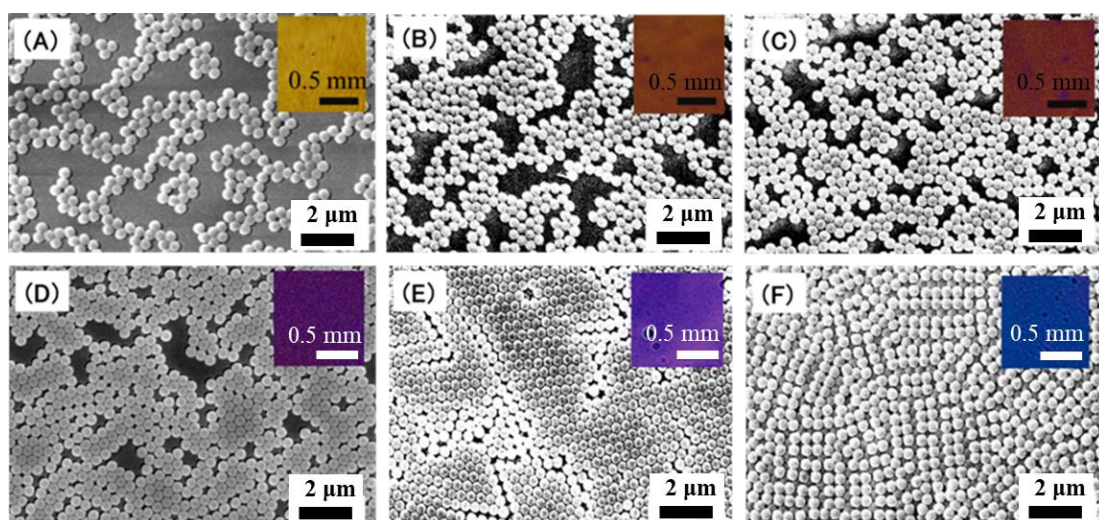


図 3.3 スピncコート法での銀ナノドームの表面被覆率と発色の関係（表面被覆率が（A）41%、（B）61%、（C）70%、（D）85%の単層の銀ナノドーム（E）多層の六方最密構造の銀ナノドーム（F）最上部に正方格子構造がある多層の銀ナノドーム

図 3.4 は、銀ナノドームの反射色を HSB 色空間の色相環にプロットしたものである。反射色の色相角は、銀ナノドームの表面被覆率が 41% から 85% に増加するにつれて、 47° ~ 287° まで反時計回りに回転した。色相角は、銀ナノドームが正方格子構造で形成されると、さらに 225° に移動した。また、銀ナノドームの配置を変えることで、色相角の全体的な変化は 182° に達した。

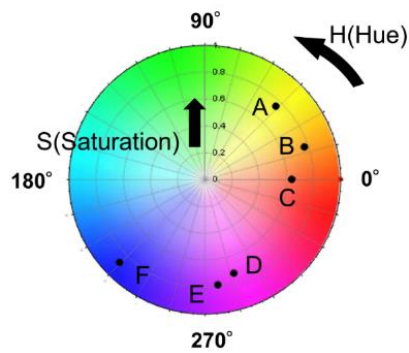


図 3.4 スピンコート法で作製した銀ナノドームの表面被覆率と色相角の関係（図 3.12 に示す SEM 像の A~F の銀ナノドームが対応している。）

3.3.2 表面被覆率と反射スペクトルの関係

銀ナノドームの光学特性を調べるために、反射測定を行った。図 3.5 (a) は、通常の入射で測定した図 3.3 の銀ナノドーム A～F の代表的な反射スペクトルを示している。基本的には、表面プラズモンの共鳴励起が発生する可能性のある反射スペクトルにおいて、 λ_{dip} と表記される単一のディップが観測された。このディップ波長は、銀ナノドームの表面被覆率の増加に伴って徐々に赤方にシフトしており、これが図 3.3 に示す反射色の変化の起因している。また、銀ナノドームの表面被覆率が 60 %から 85 %に増加すると、ディップ波長は 470 nm から 541 nm に移動した。また、銀ナノドーム D と銀ナノドーム E の六方最密構造を比較すると、多層 PS ビーズ上に銀ナノドーム E を作製しても、ディップ波長は大きく変化しなかった。図 3.3 (F) に示すように銀ナノドームを正方格子状に配置した場合、共鳴ディップは 606 nm に移動した。銀ナノドーム E と F ではディップの鋭さが向上しており、銀ナノドーム E と F の反射ディップが鋭くなったのは構造体の結晶性が向上したことにより起因すると考えられる。図 3.5 (b) は、PS ビーズの単層上に作成された銀ナノドームの表面被覆率の関数として λ_d のプロットを示している。銀ナノドームの表面被覆率と配列が同時に変更されたにもかかわらず、図 3.5 (b) に示すように、共鳴波長と銀ナノドームの表面被覆率との間には相関関係がある。銀ナノドームの表面被覆率を 50%から 60%に増加させると、ディップ波長は 100 nm 以上に大きくシフトした。その後、表面被覆率が 60%を超えると、シフトは緩やかになっていった。この結果、表面被覆率の変化により色が変わらない範囲が小さいため、発色を均一にすることが難しいことが分かった。

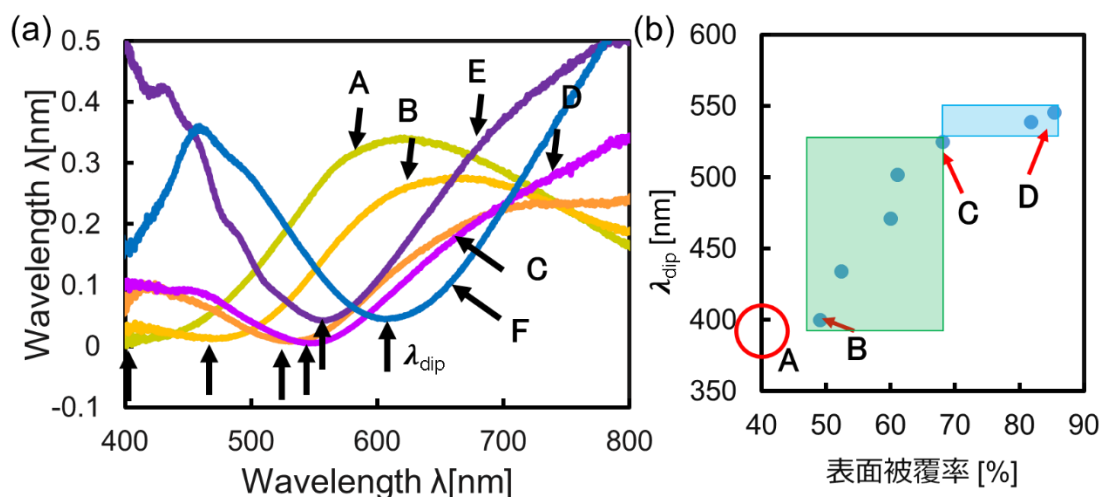


図 3.5 (a) 垂直入射時に測定した反射スペクトル。A～F と表記されている銀ナノドームは、図 3.3 と同様である。(b)表面被覆率の関数としてのディップ波長 λ_{dip} のプロット。

3.4 銀ナノドームの色の均一性

銀ナノドームの基板の均一性を調査するために、水中で先行研究[48]で使われた PS 粒径が 250nm の銀ナノドームに着目した。図 3.6 は使用した水中にある青色に発色した銀ナノドーム構造($\phi=250$ nm)の写真である。図 3.6 に示されるような 1cm $\times$ 1cm の範囲で銀ナノドームの写真の色の均一性を求めた。図 3.6 からわかるように、色は薄い青であった。画像上に見える線は銀ナノドーム構造のクラックである。

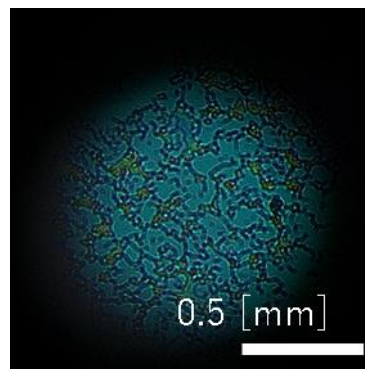


図 3.6 使用した水中にある青色に発色した銀ナノドーム構造($\phi=250$ nm)の写真

図 3.7 は図 3.6 の青色に発色した銀ナノドーム構造の画像から色相角のヒストグラムである。使用した画像は 200 $\times$ 200 pixel の範囲で切り取られ、1pixel ごと Hue 値に変換しヒストグラムを python によって作られたプログラムにより作製した。銀ナノドームは 190[degree]付近に大きく鋭いピークと 0 と 240[degree]に小さい鋭いピークを現れていた。大きく鋭いピークの平均標準偏差は 20.0、または半値幅は 12.3 であった。このことから、銀ナノドームは大面積では色が均一に発色していないことがわかる。

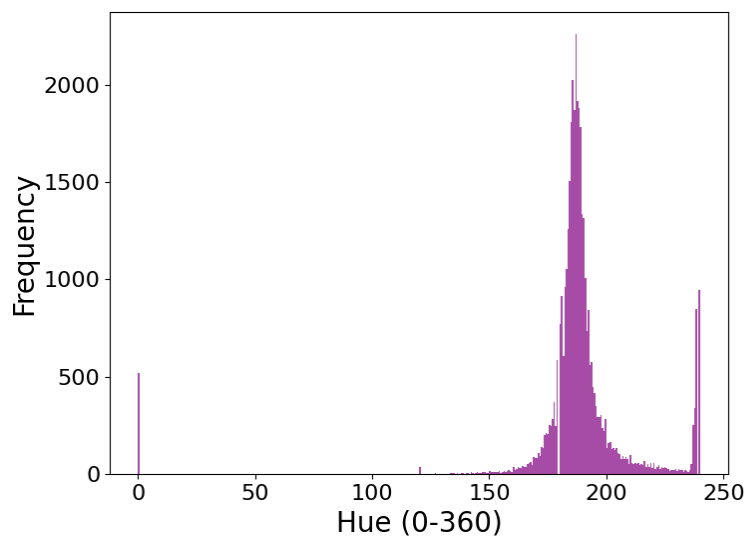


図 3.7 青色に発色した銀ナノドーム構造の色相角のヒストグラム

図 3.8 は先行研究[53]の銀ナノドーム($\phi=250$ nm)の(b)全体写真と (b)使用した水中にある紫色に発色した極小領域での写真である。さらに水中に浸した際に紫色に発色した銀ナノドーム構造($\phi=250$ nm)を上記と同様に図 3.8 に示されるような $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ の範囲で銀ナノドームの写真の色の均一性を求めた。使用した図と値は参考文献のものを使用した。図 3.8 の銀ナノドーム構造の発色は大部分紫色であった。

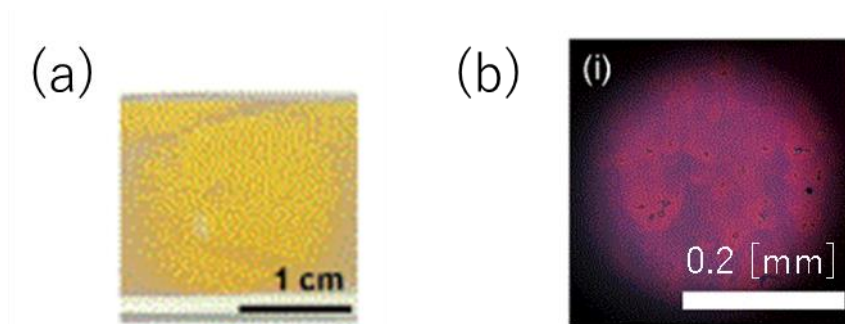


図 3.8 先行研究[53]の銀ナノドーム($\phi=250$ nm)の(b)全体写真と (b)使用した水中にある紫色に発色した極小領域での写真

表 3.1 は発色の違う銀ナノドーム構造の平均と標準偏差をまとめたものである。表 3.1 に示されるように、青色に発色した銀ナノドーム構造に比べ、標準偏差、半値幅は大きくなっていった。これは色相角が紫色の部分で大きく値が変化することに由来する。[53]どちらの銀ナノドームでも標準偏差が 20 を超えていた。また、センサ性能が高くなる紫色の領域で色の均一性が低いのは実用化に向けてセンサ性能として課題があることが分かった。

表 3.1 発色の違う銀ナノドーム構造の比較

	銀ナノドーム(青色)	銀ナノドーム(先行研究)
	10 回平均	10 回平均
平均	189.3	289.7
標準偏差	20.0	23.8

3.5 まとめ

本研究では、銀ナノドームの表面被覆率と配置による光学特性の変化を報告した。スピスコート用の PS ビーズ($\phi=350$ nm)溶液の濃度を变化させることで、PS ビーズの表面被覆率が 40%から 85%に変化し、部分的に多層構造が形成された。反射スペクトルを調べたところ、銀ナノドームの表面被覆率の増加に伴い、銀ナノドームのディップ波長が徐々に長波長にシフトしていることが明らかになった。また、銀ナノドームの反射色は、色相角が $46.5\sim 224.6^\circ$ へと変化し、黄色から青色へと顕著に変化した。入射角度依存性の反射率測定の結果、銀ナノドーム($\phi=350$ nm)のプラズモニック特性は表面被覆率によって異なり、表面被覆率 50%付近で顕著な変化が見られた。この色の変化がほとんどない表面被覆率の範囲が狭いため、色の均一化が難しいことが分かった。

基板の発色の均一性を確認したが青色に発色した銀ナノドーム構造は違う色相角のポイントにピークが発生していた。また、紫色に発色した銀ナノドーム構造は標準偏差と半値幅はかなり大きくなっていった。

このことから銀ナノドーム構造は数 mm^2 範囲では均一に発色するが数 cm^2 範囲では均一に発色するのは難しいことが分かった。比色型プラズモニックセンサの実用化のためにはより均一な基板の作製が重要となる。

今後の課題としては、さまざまな金属の種類、膜厚を変えた際の光学特性の変化の測定などがある。また、金属ナノ構造の発色の均一性と基板の再現性の向上させる作製する手法の開発がある。

第 4 章 モスアイフィルムで作製した金属ナノ ピラーアレイのプラズモニック色

4.1 研究背景・目的

銀ナノドーム構造の表面構造による発色の調整、低い作製コスト、特定の条件下で入射角度依存性が低いのは、単層で高被覆率の六方最密構造で、かつドーム径 200nm 程度であることが分かった。ここで銀ナノドーム構造の課題はより細やかな発色の調整、特定の条件のみ入射角度依存性が低い、および表面色の均一化が難しいことが明らかになった。これらの課題を解決するためにモスアイフィルムに着目した。モスアイフィルムはベースフィルムの上に無数の微細な突起が配列した反射防止フィルムである。モスアイフィルムの利点は大面積に同様の構造を持つ、大量生産できるためコストが低い、基板上に貼るだけでよいことが挙げられる。モスアイフィルムの先行研究は金ナノピラーの裏面を黒体化、および分光プラズモニックセンサが挙げられる。まず我々は、表面にサブミクロンの円錐形の柱からなる生体模倣材料である金でコーティングされたモスアイフィルムが BLA、黒体としても機能することを報告した。[55,56]2 つ目は、金ナノコーンアレイにより分光法で DNA 検出が確認されている。[57,58]金属を堆積させたモスアイフィルムでプラズモニック色は報告されていなかった。そこで金属を蒸着させたモスアイフィルムでの様々な発色のプラズモニック色の生成に着目した。特に今回の研究では、市販のものは利用したことでナノファブリケーションを使わない、とても簡易な製作手法を使った。今章の目的はプラズモニック色を持つ金属ナノピラー構造の色の変化を明らかにすることである。

4.2 モスアイフィルムと金属ナノピラー作製手法

使用したモスアイフィルムはロールツーロールプロセスに基づくナノインプリント法を使用して製造された。このモスアイフィルムの主要な用途は反射防止フィルムである。また、このフィルムはもともと透明である。図 4.1 に示されるようにこのモスアイフィルム上に六方格子状に配列されたナノピラーアレイをテンプレートとして使用し、金属ナノ構造アレイを作製した。このモスアイフィルムはトリアセチルセルロース(TAC)をベースとして作られている。銀ナノピラーの作製方法はシンプルだ。まず、モスアイフィルムを任意のサイズにカットしガラス基板に貼り付けた。そして、銀または金の薄膜を熱蒸着器でモスアイフィルム上に堆積させた。

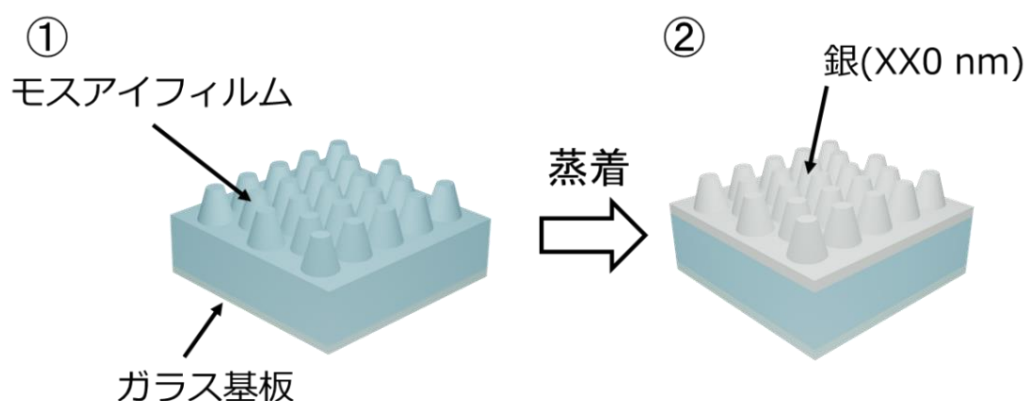


図 4.1 銀ナノピラー作製手法

まず、銀ナノドームで得た結果を基に六方最密構造を持つ数種類のモスアイフィルムから色生成ができるかを調査した。ME1-T050P(デクセリアルズ株式会社)、g.moth(ジオマテック株式会社、日本)と SF-1000(中川ケミカル株式会社、日本)の 3 種類のモスアイフィルムを用いて作製した。これに 100 nm の銀を蒸着させた。図 4.2 は、3 つのサンプルの反射画像と SEM 画像を示している。3 つの異なるモスアイフィルムのうち、ME1-T050P で作製したものだけが明確な色を示した。この色の違いは、モスアイフィルム上のナノピラーの構造の違いに起因する。g.moth5000 と SF-1000 フィルム上のナノピラーは ME1-T050P に比べて構造の直径約 100 nm の小さいサイズで作製されている。一方、ME1-T050P 上のナノピラーは 195nm の周期で周期的に配列されている。金コーティングされた先端の尖ったナノピラー構造では、周期が増加しても、広帯域光吸収によりプラズモニック色は観察されなかった。[59,60]

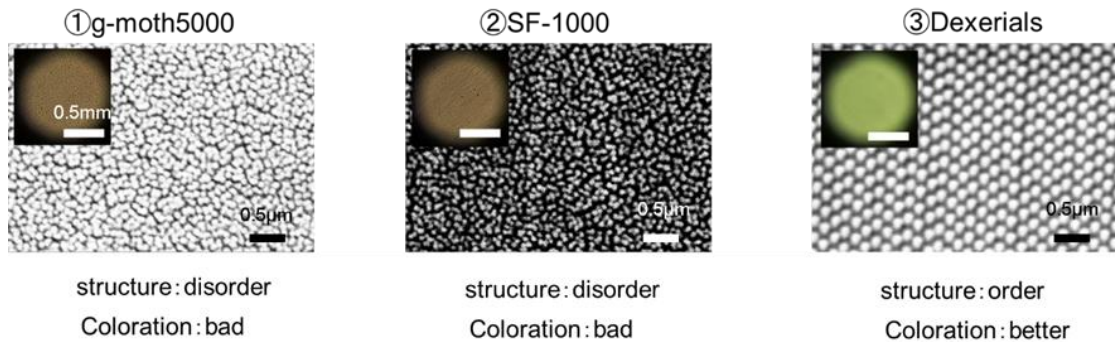


図 4.2 モスアイフィルムを使用した Moth-Ag(100)の SEM 画像と反射像①g.moth5000, ②SF-1000, ③ME1-T050P

4.3 銀ナノピラーの SEM 解析

まず、作製した金属ナノピラーがどのような構造をしているかを確認し、光学特性を解析するために、金属ナノピラーを 2.6.4 に示される方法で SEM 画像によって解析した。図 4.3 は銀ナノピラーの SEM 画像である。図 4.3(a)は金属ナノピラーを斜めから見たものである。傾き角 52° で銀ナノピラーを見たものである。図 4.3(b)は金属ナノピラーを上面から見た SEM 画像である。図 4.3(b)から膜厚が上がっていくごとに、金属ナノピラーの全体の直径が大きくなっていった。図 4.3(c),(d),(e)は金属ナノピラーの断面図の SEM 観察である。図 4.3 の下の部分から説明すると黒い部分はモスアイフィルムで白い部分は銀になっておりその上はデポジション膜である。デポジション膜とは、綺麗に FIB 加工するためにサンプルの表面に蒸着したものである。膜厚 30 nm のときは側面の金属が凝集しところどころモスアイフィルムのナノピラーが露出していた。膜厚上がっていくとナノピラーの露出がなくなり、滑らかな形状になった。

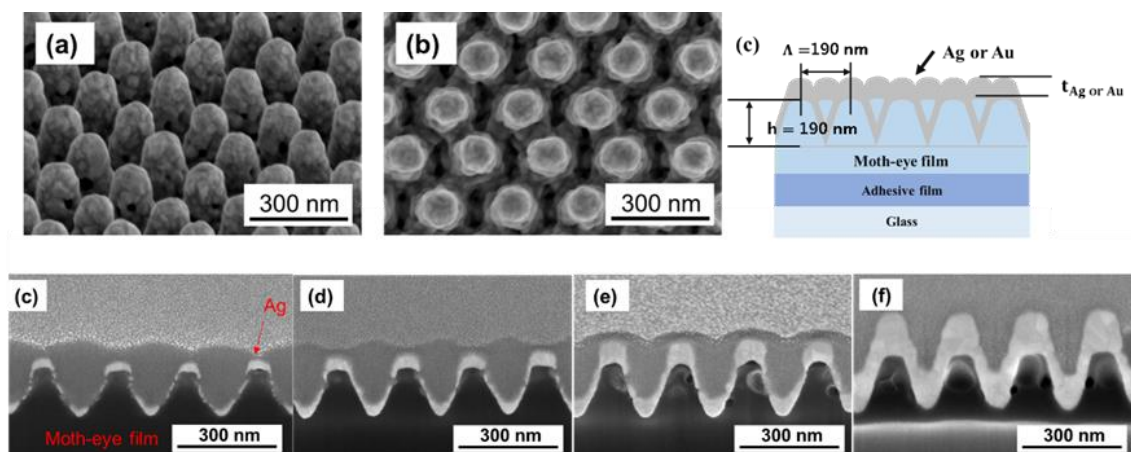


図 4.3 銀ナノピラーSEM 画像(a)斜めから見た図($t=80$ nm),(b)上面図($t=80$ nm),(c) $t=$

30nm,(d) $t = 50 \text{ nm}$, (e) $t = 80 \text{ nm}$, (f) $t = 160 \text{ nm}$

より詳しく光学特性を調べるために、SEM 画像より求めたそれぞれの値とそのばらつきをまとめた。図 4.4 は SEM 画像より求めたそれぞれ値が銀ナノピラーのどこの部分かを示している。Top film thickness[nm]は誘電体ピラー上部から金属部の上部までを厚さを示す。Bottom film thickness[nm]は誘電体ピラー底部から堆積した金属膜厚の厚さを示している。Top diameter[nm]は金属ナノピラーの上部の直径を示している。Side thickness①[nm]は誘電体ピラー部の側面から金属部まで垂直に見た厚さを示している。Side thickness②[nm]は誘電体ピラー部から金属部の Top と Bottom 部と同じ方向に堆積した膜厚を測ったものである。金属ナノピラーモスアイフィロムの大きさはピラーの下部は、それぞれ約 190 nm である。ピラーの高さは 190 nm で、ピラー間の距離は約 190 nm であると算出された。図で示されるように、金属ナノピラーの上部、底部と側面の銀の膜厚は膜厚を上げるごとに上がっていった。ピラーの上部、下部の銀の膜厚は膜厚を上げるごとに線形に上がっていった。垂直方向の側面の銀の膜厚は 30 nm の時点ではほとんどなかった。銀の膜厚が上がっていくと上部や底部の銀ナノピラーよりも側面の膜厚が高くなっていった。これは、銀の膜厚が上がっていくにつれ、銀の側面の傾きが上昇していった。また、図に示すように、金属の膜厚が上がっていくと上部の金属ピラーの直径が大きくなっていることがわかる。これから、金属ナノピラーの傾きが大きくなっている。また、図 4.4 と表 4.4 は SEM 画像の銀ナノピラーのそれぞれの部分の異なるポイント 10 点を平均したものである。

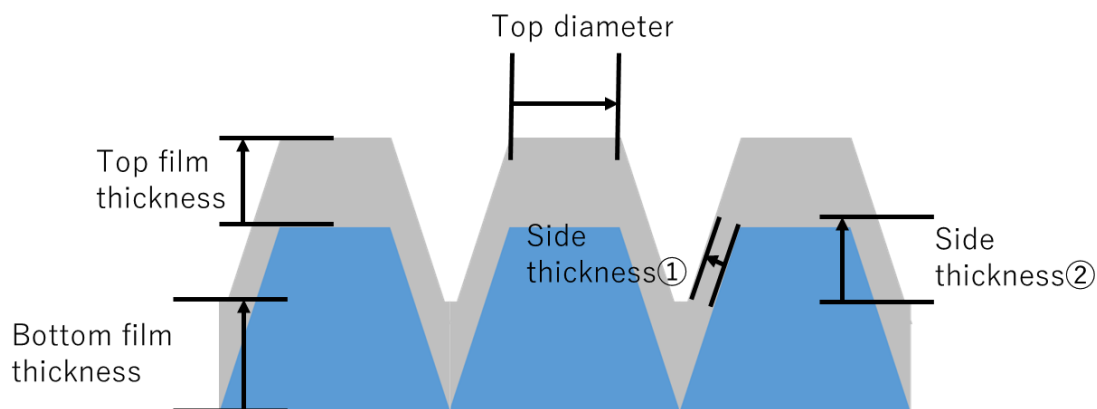


図 4.4 金属ナノピラーのそれぞれの部分でのパラメータ

表 4.1 金属ナノピラーのそれぞれの部分でのパラメータ

	Top film thickness [nm]	Bottom film thickness [nm]	Top diameter [nm]	Side thickness① [nm]	Side thickness ②[nm]	Side shape
30nm	36.6 ± 2.0	29.2 ± 13.1	63.3 ± 8.3	3.6 ± 2.6	10.7 ± 8.8	island
50nm	49.6 ± 3.3	56.3 ± 7.4	66.4 ± 6.8	9.1 ± 3.2	43.7 ± 11.9	island
80nm	94.0 ± 3.8	80.1 ± 5.5	82.4 ± 4.7	20.0 ± 4.1	68.6 ± 9.2	island
150nm	173.3 ± 3.0	142.7 ± 5.5	82.4 ± 9.6	40.0 ± 5.3	194.5 ± 39.6	Continues

4.4 膜厚による金属ナノピラーの発色と反射スペクトル

次に大面積で均一な色を保っていることを確認するために金属ナノピラーの写真をスマートフォンにより撮影した。金と銀の金属薄膜の厚さが 30、50、80 および 110 nm の場合の、フィルムの正面写真を図 4.5 に示す。図 4.5 よりわかるように、30 から 110 nm にかけて均一な色が確認できた。

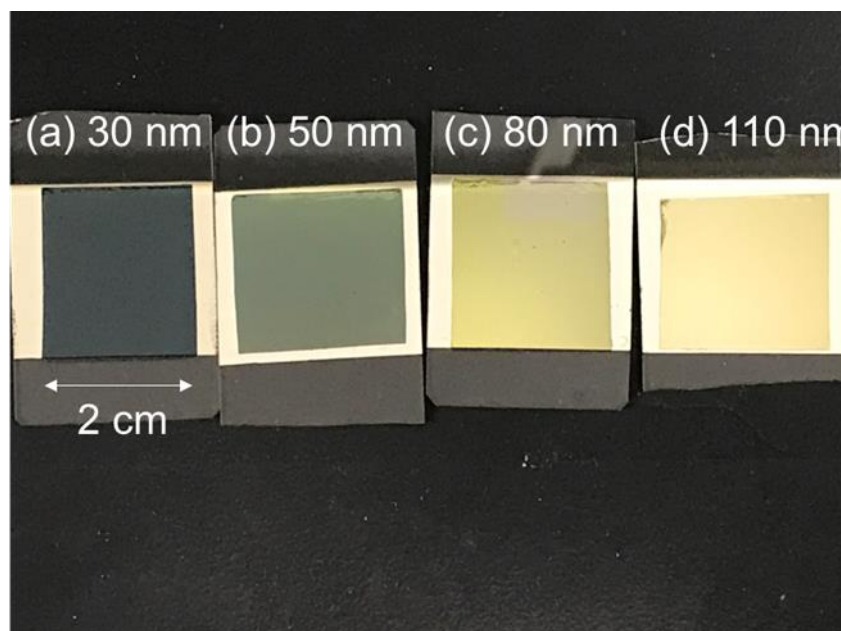


図 4.5 実際の全ての表面の銀ナノピラーの画像(c) $t = 30\text{nm}$, (d) $t = 50\text{nm}$, (e) $t = 80\text{nm}$, (f) $t = 110\text{nm}$

図 4.6 は異なる膜厚の金属ナノピラーの発色と反射スペクトルを示している。反射スペクトルの線の色は発色と同色となっている。銀と金の 2 種類の金属の膜厚を変化させて発色と反射スペクトルの変化を評価した。金属膜厚を以降、厚さ t nm の金でコーティングされたモスアイフィルムを表すために Au nanopillar (t) 銀を Ag nanopillar(t)、バイメタルを baimetal nanopillar($t(\text{Ag}),t(\text{Au})$)と記述した。まず、色変化がもっとも大きく出た銀について反射スペクトルと色を調べた。図 4.6(a)に銀ナノピラーの反射スペクトルと色を示す。図 4.6(a)の銀ナノピラーは膜厚が 30 nm は青、50nm は緑、80 nm では黄緑、100nm,160nm になると黄色に呈色した。銀ナノピラーは 30~100nm に膜厚が上がるにつれて反射スペクトルの peak が右にシフトしていった。30 nm や 50 nm などのより薄い場合、それぞれ青と青緑の波長に対応する 440 nm と 475 nm に広い反射ピークが現れた。ピーク波長は赤方偏移し、銀の膜厚が 30 nm~50 nm に増加するにつれて、その強度はわずかに増加した。金の膜厚が 80nm を超えると peak の位置は変化しなくなり、代わりに反射スペクトルの全体的な反射率が上がっていった。Ag nanopillar(30)と(50)で観測されたブロードなピークが消失した。そして、赤色波長領域の反射率が高まり、400 nm 付近に dip が現れた。次に他の金属種でも色が呈色するかを確認した。図 4.6(b)は金ナノピラーの色と反射スペクトルを測定したものである。Au nanopillar(30)は全ての可視光波長領域で低い反射率を示した。Au nanopillar(30)の表面は、光の広帯域吸収により黒く見えた。金ナノピラーは 30~100nm に膜厚が上がるにつれて、560 nm より長波長側の反射スペクトルの反射率が上がっていった。反射の上昇の位置は青方偏移した。金ナノピラーは膜厚が 80nm と 100nm はオレンジ色に呈色した。これらの膜厚 t をさらに増やすと、表面がさらに明るく見えた。ナノピラー構造の形状、サイズ、配置の違いにより、この研究ではこれまで観察されなかった特徴的なプラズモニック色が生じた。一方、Au nanopillar(30)は、これまでの研究と同様に、広帯域吸収により黒色を示した。[59]ナノ構造が異なっても、黒色のメタ表面が得られることが示された。

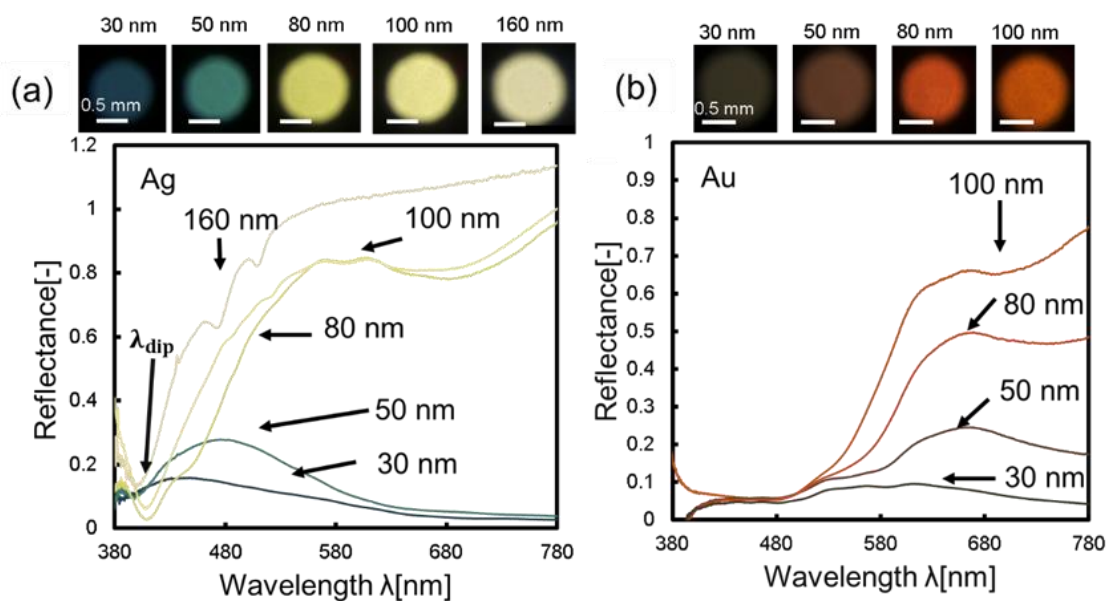


図 4.6 金属ナノピラーの反射スペクトルと反射色(a)銀(b)金

ここでは、色空間座標を使用して、金属コーティングされたモスアイフィルムの表面色をさらに特徴付ける。図 4.7 は HSV 色空間の HS 色相環と CIE 1931xy 色度図にそれぞれプロットされた銀と金ナノピラーの色を示した。銀ナノピラーの色相角は、銀の膜厚が 30nm から 100 nm に増加するにつれて、時計回りに 200° から 53° にシフトした。この色の大幅な変化は、CIE 色空間でも表現できる。一方、金ナノピラーの色相角の変化は 16° から 36° の範囲であったため、色相角に顕著な変化はなかった。代わりに、金ナノピラーの厚さが増加するにつれて、彩度 S が増加した。

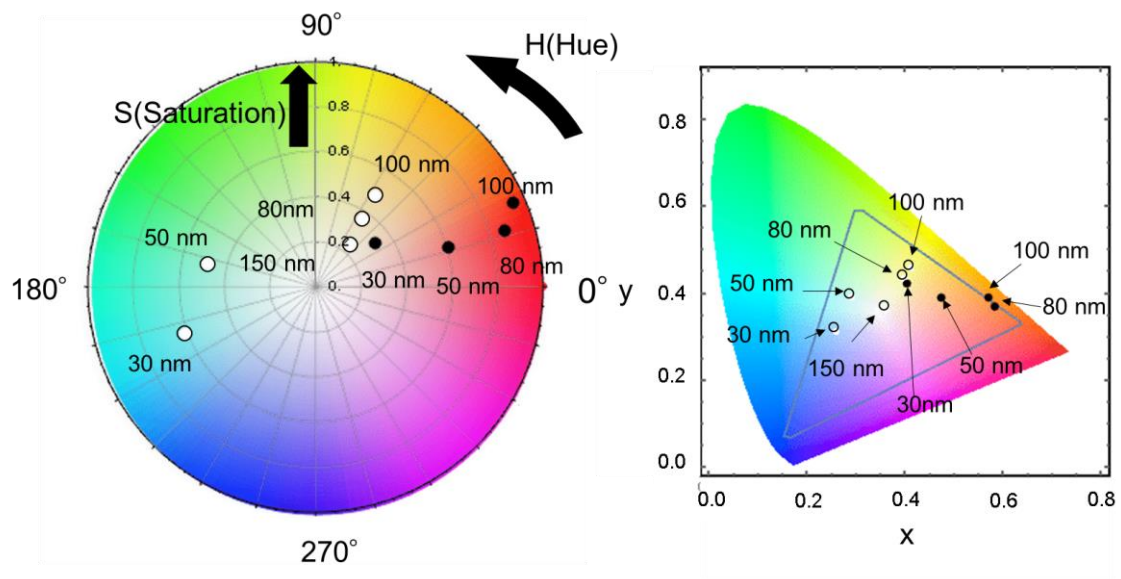


図 4.7 金属ナノピラーの反射色の(a)色相環(白色のプロットは銀、黒色のプロットは金),(b)CIE1931 色相図(黒色のプロットは金銀の結果を記載、又三角形のうかが RGB の領域)

表 4.2 膜厚による銀ナノピラーの RGB 値と HSB 値の変化

	H	S	V	R	G	B
30 nm	0.56	0.63	0.29	0.11	0.23	0.29
50 nm	0.45	0.49	0.48	0.48	0.48	0.41
80 nm	0.16	0.49	0.82	0.82	0.8	0.42
100 nm	0.15	0.48	0.82	0.82	0.78	0.43

表 4.3 膜厚による金ナノピラーの RGB 値と HSB 値の変化

	H	S	V	R	G	B
30 nm	0.1	0.33	0.21	0.21	0.18	0.14
50 nm	0.45	0.61	0.36	0.36	0.20	0.14
80 nm	0.05	0.87	0.73	0.73	0.27	0.1
100 nm	0.07	0.95	0.72	0.72	0.31	0.04

4.5 FDTD シミュレーション

4.5.1 シミュレーション方法

図 4.8 の金属ナノピラーのシミュレーションのイメージ図が示されている。図 4.8 のパラメータの値の詳細やシミュレーションの設定値を表 4.4 に示した。光源は Plain wave。光は垂直に下方向に入射させた。シミュレーション範囲はオレンジの点線で示された。反射した光は Monitor(R)で測定した。緑のすべての方向(x, y, z)の mesh は 2 nm に設定した。x, y の境界条件は periodic, z 方向の境界条件は PML に設定した。図に示された SEM の画像から算出した値を基にモスアイフィルムの Pillar distance は 190 nm, Pillar height は 190 nm に設定した。金の屈折率は CRC book of chemistry and physics, 銀の屈折率は Handbook of optical constants of solids のデータを補間して使用した。

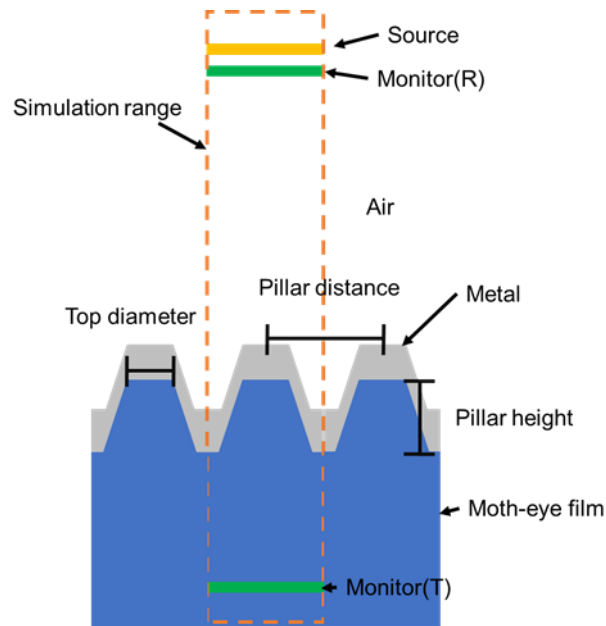


図 4.8 銀ナノピラーのシミュレーションのイメージ図

表 4.4 シミュレーションに使用したパラメータ

パラメータ	設定
Source	Plain wave
Incident Angle	0 degree
Mesh	2 nm
X, Y BC	Periodic
Z BC	PML
Pillar distance	195 nm
Moth-eye pillar height	197 nm
Top diameter	61 nm
Metal type	Gold, Silver
RI data	CRC, Palik

4.5.2 金属ナノピラーのスペクトル解析

4.5.2.1 SEM から得られたスペクトルの解析

まず、金属ナノピラーの光学特性を調べるために、モスアイフィロムのナノピラーと似た金属層の形状を仮定し FDTD 計算を行った。図 4.9 では銀ナノピラーの 30~150 nm のシミュレーションを示した。図 4.9 は SEM 値から推定した膜厚を基に作られた銀ナノピラーをシミュレーションしたものである。モデルに用いた 30, 50, 80, 150nm の銀ナノピラーのサイドの銀の膜厚は 5, 10, 70, 150 nm に設定した。また、top 直径は 65, 65, 85, 85 nm に設定した。図に示される銀ナノピラーの反射スペクトルは第 2 章で示される方法で色変換され色として図に示された。図に示される金属ナノピラーの発色と反射スペクトル線の色は同色である。

図 4.9(a)に示されるようにそれぞれの銀ナノピラーで 30 から 50nm の間で大きく反射スペクトルが変化している。50nm からは少しずつ長波長域の反射率が上がっていった。実験値とシミュレーションを比べると 80、160 nm では長波長側はほぼ一致していたが、短波長側では鋭い dip が確認できなかった。また、30、50 nm で短波長側ではほぼ一致していたが、長波長側で反射率が上昇してしまった。これは、図 4.3 に示すように蒸着の際に膜厚により金属の積もり方が変わっていくためである。

さらに、計算した結果が正しいことを確認するために、計算した結果の色が実際の色と合っているか確認した。図 4.9(b)は SEM 画像から推定される膜厚の値を基に作られた金属ナノピラーの反射スペクトルと RGB 値に変化した色変化を表した。

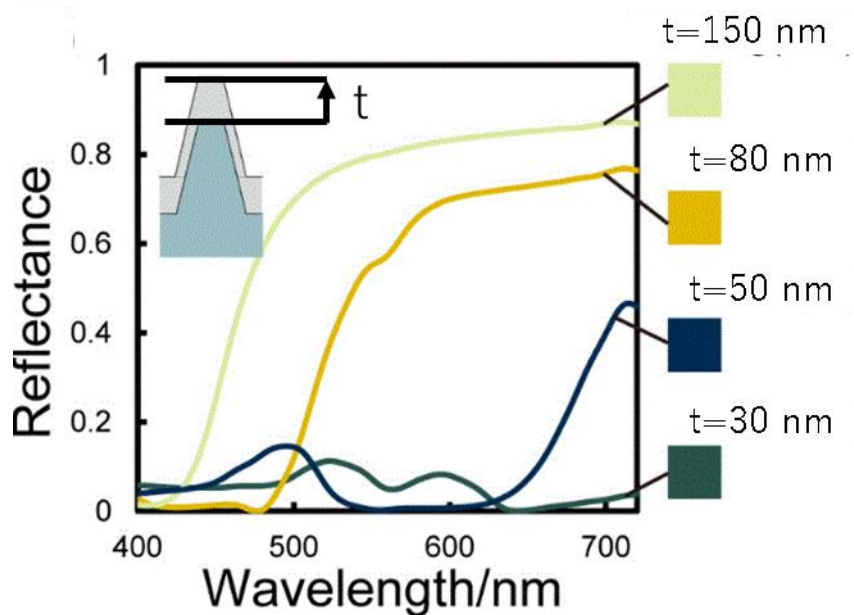


図 4.9 銀ナノピラーのシミュレーション(a) SEM 画像から得た値

図 4.10 は図 4.9 の銀ナノピラーと同様に金ナノピラーのシミュレーションを行った。図 4.10 は金ナノピラーの膜厚が 30nm のとき発色はほとんどなく、膜厚が上がっていくと長波長側から反射率が上がっていった。そして金ナノピラーの発色は膜厚 80nm で赤、150nm でオレンジ色に変化した。図に示される銀ナノピラーの反射スペクトルは第 2 章で示される方法で色変換され色として図に示された。図に示される金属ナノピラーの発色と反射スペクトル線の色は同色である。この結果は図 4.6 の金ナノピラーの発色と反射スペクトルと膜厚が十分に厚いときはほぼ一致していた。しかし、膜厚が薄いときは発色と反射スペクトルに差異が見られた。

このことから金、銀ナノピラーの両方で 30 nm では彩度がとても低いことが分かった。実際の写真と比べて黒く見えるのはそれが原因だと考えられる。銀ナノピラーは膜厚が 30~150 nm になるにつれ黒、緑、黄、黄色になった。金ナノピラーは膜厚が 30~150 nm になるにつれ黒、黒、赤、オレンジになった。図の金、銀ナノピラーでは 50, 80, 150 nm は写真の色とほぼ一致していた。このことから、シミュレーションの結果が色合いについても同じ結果であることがわかった。そして、シミュレーション結果の妥当性がより証明できた。

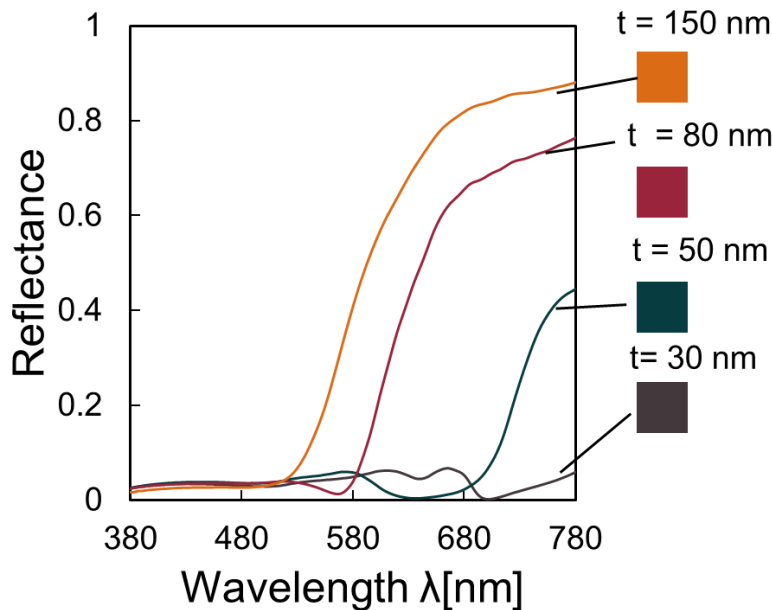


図 4.10 金ナノピラーのシミュレーション(a)SEM 画像から得た値

さらにシミュレーションの妥当性を確認するために、金属ナノピラーの側面の厚さによる影響を解析した。図 4.11 は SEM の値から得られた銀ナノピラー($t = 50 \text{ nm}$)の側面の金属部の膜厚のみを $0 \sim 43 \text{ nm}$ に変化された際の反射スペクトルとその発色を示している。図に示される銀ナノピラーの反射スペクトルは第 2 章で示される方法で色変換され色として図に示された。図に示される金属ナノピラーの発色と反射スペクトルの線の色は同色である。

図 4.11 のモデルでは、銀ナノピラー($t = 50 \text{ nm}$)の銀層の寸法、特にナノピラーの側面の銀の厚さを変更した。表 4.1 にまとめられているように、膜厚が薄くなるにつれて、銀ナノピラーの側面の厚さが上部または下部の厚さよりも大幅に薄くなることがわかった。銀ナノピラー($t = 50 \text{ nm}$)の場合、ピラーの上部と下部の銀の厚さは 43 nm であったが、側面ではわずか 18 nm であった。このシミュレーションでは銀の上部と下部の膜厚 43 nm に固定し、 $t_{\text{side}}[\text{nm}]$ を $18 \sim 43 \text{ nm}$ に変化させたときの銀ナノピラー($t = 150 \text{ nm}$)の反射スペクトルと再現色を示している。長波長側の反射スペクトルが大幅に抑制されていることがわかる。この効果は、 $35 \sim 25 \text{ nm}$ の狭い側面の厚さの範囲で顕著であった。 t_{side} が 25 nm より薄い場合、赤色波長領域での反射スペクトルの変化はごくわずかであった。 $t_{\text{side}} = 18 \text{ nm}$ の反射スペクトルの形状は、図 4.6 a に示した実験結果とよく一致している。したがって、膜厚自体に加えて、金属層の厚さに依存した形状変化が銀ナノピラーの光学特性に大きな影響を与えることがわかった。

シミュレーションモデルでは、SEM 観察で観察された不連続な膜として金属層を考慮するのではなく、ナノピラーの側面の平均厚さを採用した。ナノピラーの位置に依存する金属

膜厚の違いが、シミュレーションと実験結果の良好な一致と同様に、反射スペクトルの変化のメカニズムを説明していると推測される。ただし、図 4.6(a)に示されている反射スペクトルの広がり、不連続な金属膜の形成によるものである可能性がある。

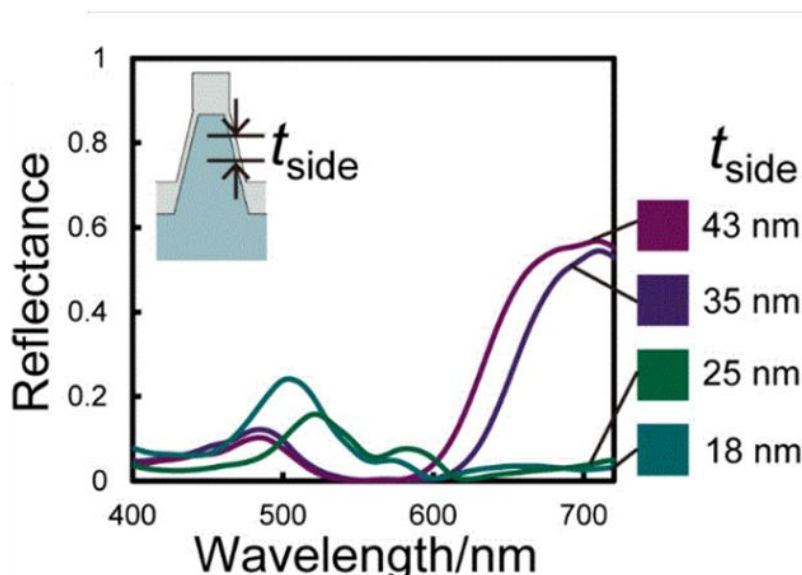


図 4.11 SEM 画像から得た値を基にシミュレーションされた銀ナノピラー($t = 50 \text{ nm}$)の側面を調整したときの反射スペクトルと再現色

4.5.2.2 相似形金属ナノピラーのスペクトル解析

さらに、金属の厚さによる金属ナノピラーの調整可能な色範囲を調査した。ここでは、金属部とモスアイ部の形状が同じであると仮定し、金属の厚さを 30 nm から 200 nm まで変化させた。図 4.15 は、銀と金ナノピラーのシミュレートされた反射スペクトルを示している。両方の金属において、反射スペクトルは同様の傾向を示している。反射率が増加し始める波長は青方偏移し、より長い波長での反射率は金属の厚さが増加するにつれて増加する。金属の厚さが 150 nm より厚くなると、反射スペクトルは収束した。銀と金の屈折率の違いにより、金ナノピラーの色の变化の範囲は制限されていた。金ナノピラーのシミュレートされた結果は、図 4.9 で説明した実験結果とも一致している。図 4.16 は xy 色度図上の銀と金ナノピラーの膜厚ごとの再現色のプロットを示している。銀ナノピラーは白丸、金ナノピラーは黒丸で示されている。表 4.5 と 4.6 は銀と金ナノピラーの膜厚ごとの xyz 値と RGB 値にまとめたものである。図に示す実験結果を比較すると、図 4.15 の同一形状モデルは、より広い範囲の色空間で最も細かい色制御を示している。特に、銀ナノピラーでは、銀の厚さを $30 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲で変更するだけで、幅広い色が得られることがわかる。この色のシンプルな制御性は、広い表面積にわたって均質なプラズモニックカラーを必要とするアプリケーションにとっての潜在的な強みになる可能性がある。

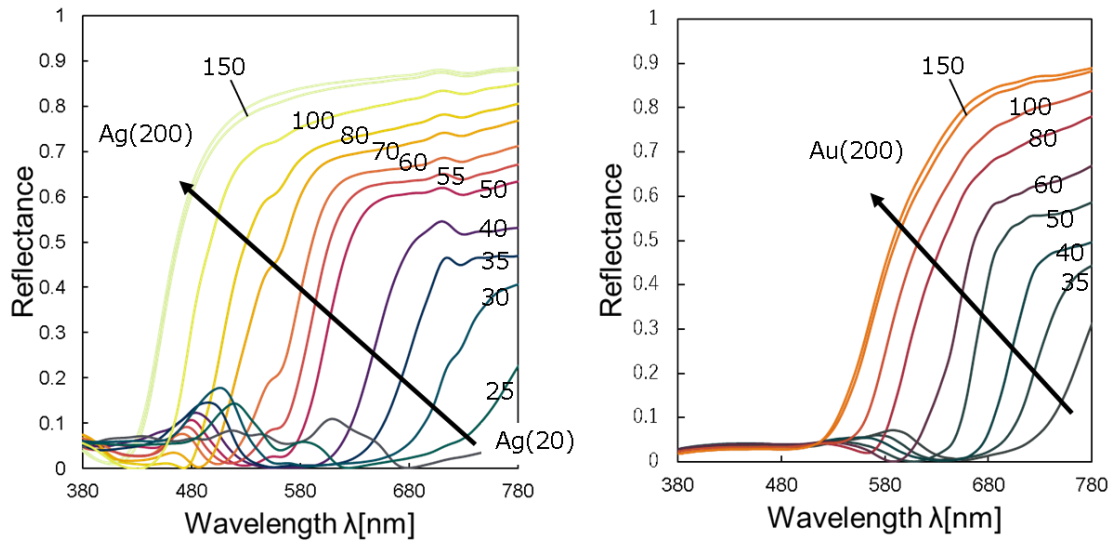


図 4.15 金属部とモスアイ部の形状が同じ金属ナノピラーの反射スペクトルと色(左)銀、(右)金

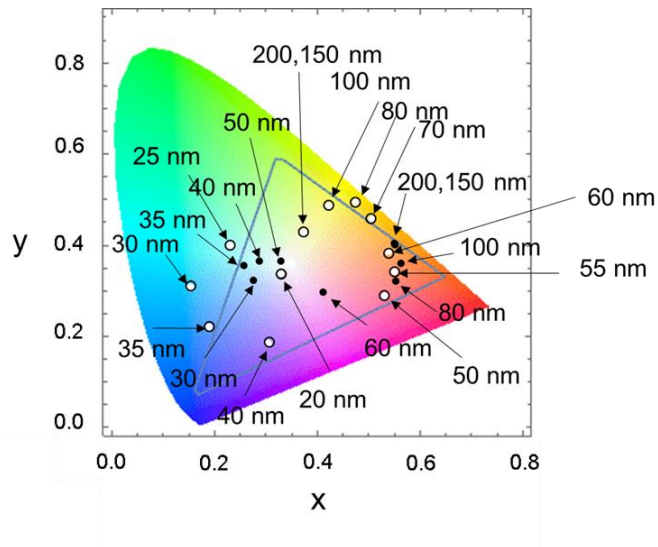


図 4.16 金属ナノピラーの CIE 1931 xy 色度図(白)銀、(黒)金

表 4.5 図 4.15 のそれぞれの膜厚の銀ナノピラーの xyz 値と RGB 値

Thickness[nm]	x(0~1)	y(0~1)	z(0~1)	R(0~255)	G(0~255)	B(0~255)
20	0.328	0.338	0.334	73.954	76.114	84.193
25	0.230	0.401	0.369	0	87.261	78.241
30	0.152	0.309	0.539	0	76.538	93.707
35	0.189	0.219	0.592	0	54.366	95.765
40	0.305	0.185	0.511	75.536	29.759	98.267
50	0.532	0.288	0.180	171.462	31.564	81.268
55	0.551	0.342	0.107	198.875	69.972	67.475
60	0.539	0.387	0.074	216.694	106.457	53.975
70	0.507	0.459	0.034	226.961	161.157	0
80	0.476	0.497	0.028	224.285	194.259	0
100	0.423	0.488	0.089	217.243	223.276	70.0171
150	0.375	0.429	0.196	218.662	236.673	164.245
200	0.372	0.425	0.203	219.708	238.889	170.558

表 4.6 図 4.15 のそれぞれの膜厚の金ナノピラーの xyz 値と RGB 値

Thickness[nm]	x(0~1)	y(0~1)	z(0~1)	R(0~255)	G(0~255)	B(0~255)
30	0.329	0.365	0.306	55.565	64.691	63.087
35	0.287	0.367	0.346	34.578	64.388	63.572
40	0.256	0.357	0.388	12.490	63.339	65.849
50	0.275	0.323	0.403	33.125	55.845	66.680
60	0.411	0.297	0.292	87.873	44.600	65.994
80	0.554	0.322	0.125	163.991	43.243	60.0515
100	0.564	0.362	0.074	198.199	75.321	49.118
150	0.552	0.401	0.046	221.182	110.54	23.668
200	0.550	0.405	0.045	225.089	115.057	20.397

4.5.3 銀ナノピラーの電場分布解析

次に金属ナノピラーのさらなる光学特性を確認するため、Lumerical で得た電場分布を解析した。図 4.17 は、図 4.9 に示した銀ナノピラー($t = 30, 50, 80$ 、および 150 nm) の反射率 R 、透過率 T 、および吸光度 A のシミュレーションスペクトルを示している。スペクトルの解析ではシミュレーション条件は Mesh サイズが $(X, Y, Z) = (2, 2, 2 \text{ nm})$ に設定した。電場分布解析は Mesh サイズが $(X, Y, Z) = (1, 1, 2 \text{ nm})$ に設定した。光学特性を詳細に評価するために、シミュレーションは $300 \sim 900 \text{ nm}$ の波長範囲で実行された。吸光度 A は、 $A = 1 - T - R$ で得られた。銀ナノピラー($t = 30, 50 \text{ nm}$) の場合、吸光度スペクトルに複数のピークが現れ、可視光範囲全体にわたって広帯域の光吸収が発生した。これは、複数の共鳴モードが励起されていることを示している。銀の厚さが増加すると、吸収ピークが青方偏移し、融合し始めた。銀ナノピラー($t = 150 \text{ nm}$) の場合、4 つの膜厚の銀ナノピラーの中で最も強い吸収ピークが 412 nm に現れた。銀の厚さに関わらず、 330 nm 付近に吸収ピークが見られ、これは銀自身の吸収によるものと考えられる。

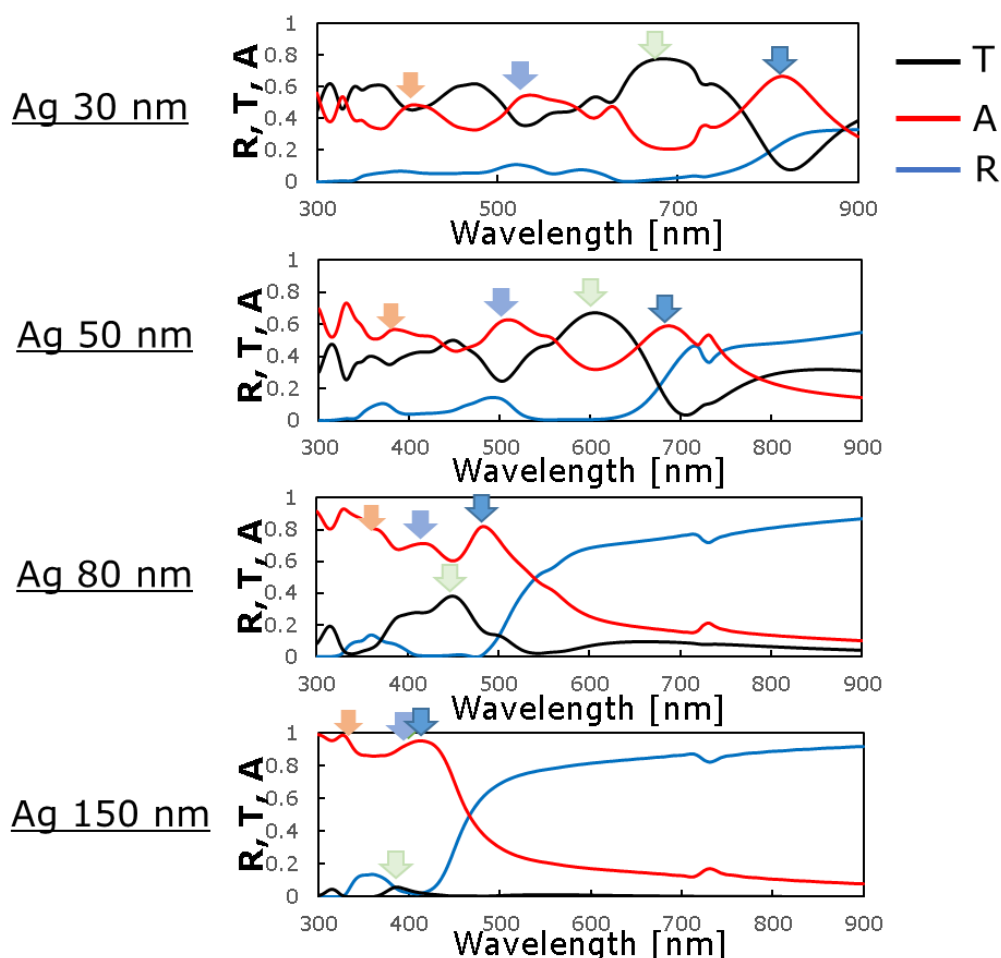


図 4.17 膜厚ごとの反射、透過および吸収スペクトルと吸収ピークの推移

銀ナノピラーの銀の膜厚が 50 nm のときの吸光スペクトルピークの波長の電場分布を解析した。図 4.18 の左上は銀ナノピラー($t = 550$ nm)の反射、透過および吸収スペクトルである。矢印はシミュレーションした波長の吸収スペクトルから見たときの位置、つまり吸収ピークであることと右図が矢印と同色の枠内の電場強度分布がどの波長を使っているかを示している。図 4.18 の左下は銀ナノピラーのどの部分の電場強度分布をシミュレートしたかを示している。①では YZ 平面でカットし銀ナノピラーの全体の電場強度分布を示している。②では XY 平面でカットした銀ナノピラーの top 部の電場強度分布を示している。③では XY 平面でカットした銀ナノピラーの bottom 部の電場強度分布を示している。銀ナノピラー($t = 50$)の場合、プラズモニック共鳴が発生する位置が、ピーク波長に応じてナノピラーの上部、中央、下部とシフトしていることがわかる。波長 384 nm では、最も強い電場が銀ナノピラーの上部に発生している。510 nm のピークを見ると、ナノピラーの中央で電場強度が増強している。これらの波長で反射率がわずかに増加していることから、これら 2 つの共鳴モードが銀ナノピラー($t = 50$)の発色に寄与していると考えられる。波長 686 nm では、プラズモニック共鳴がナノピラーの底部で発生し、電界強度は 384 nm および 510 nm の場合と比較して最大になった。

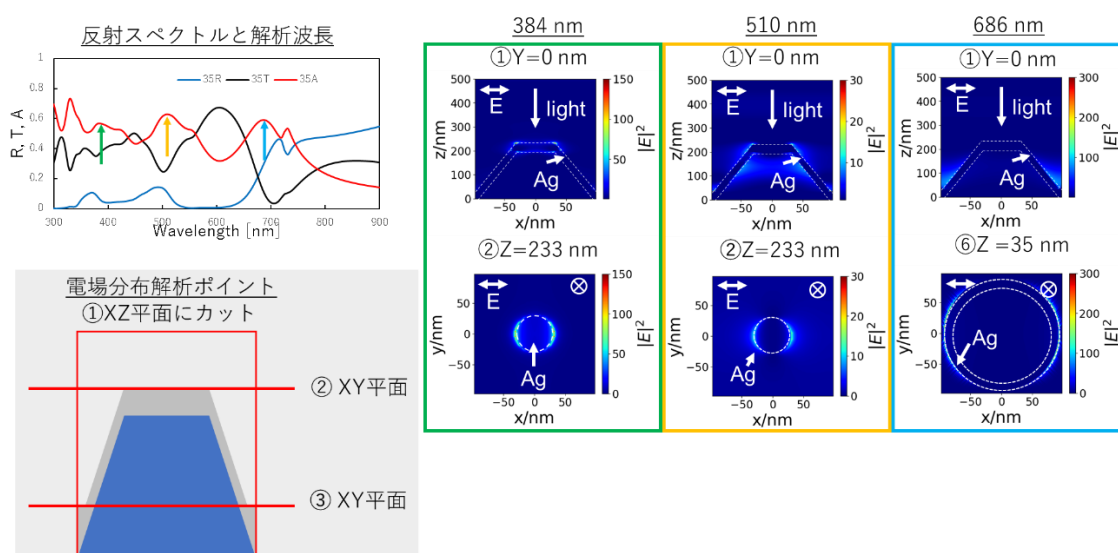


図 4.18 反射、透過、吸光スペクトルとそれに示される銀ナノピラー($t = 50$)の入射波長 (i)384、(ii)510、(iii)686 nm における電場強度分布

図 4.19 は銀ナノピラー($t = 50 \text{ nm}$)のそれぞれの吸収ピーク位置の波長での時間経過電場分布シミュレーションしたものを示している。銀ナノピラーに入射した光は金属ナノピラーの各部の Top、side、bottom および内部まで電場強度分布が発生していた。一部の光は銀ナノピラーに入射した後に反射し、透過していったのが確認できた。

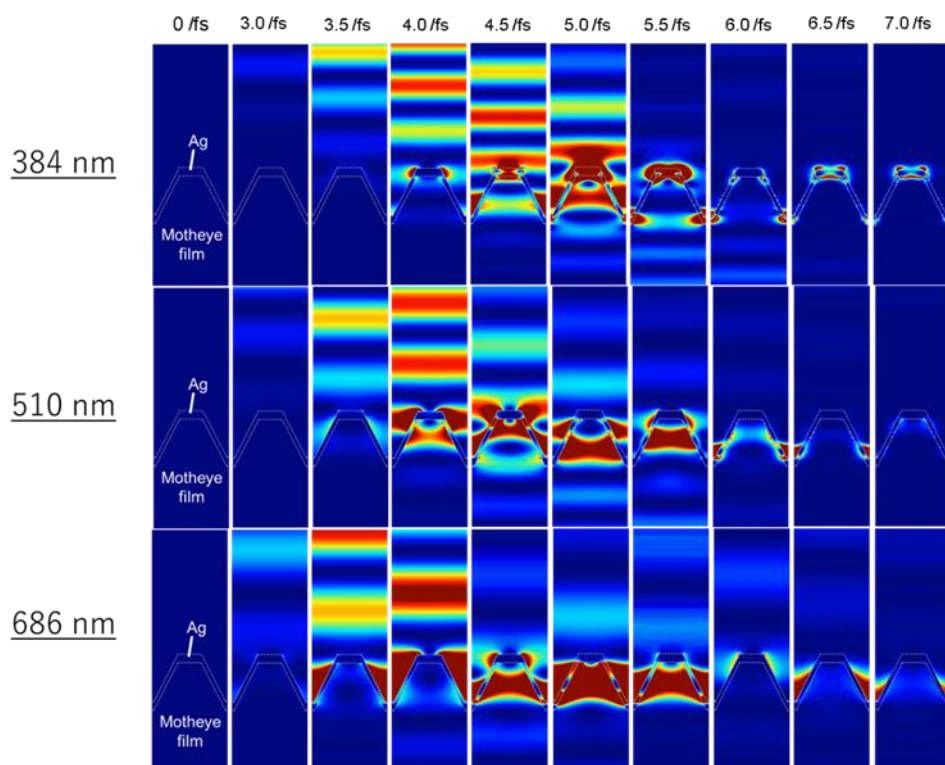


図 4.19 銀ナノピラー($t = 50 \text{ nm}$)の時間経過電場分布シミュレーション($\lambda = 384, 510, 666 \text{ nm}$)

銀ナノピラーの銀の膜厚が 150 nm のときの吸光スペクトルピークの波長の電場分布を解析した。図 4.20 の左上は銀ナノピラー($t = 150 \text{ nm}$)の反射、透過および吸収スペクトルである。緑の矢印はシミュレーションした波長 412 nm の吸収スペクトルから見たときの位置、つまり吸収ピークであることを示している。図 4.20 の左下は銀ナノピラーのどの部分の電場強度分布をシミュレートしたかを示している。①では YZ 平面でカットし銀ナノピラーの全体の電場強度分布を示している。②では XY 平面でカットした銀ナノピラーの bottom 部の電場強度分布を示している。図 4.20 の右は波長 412 nm の吸収ピークでの電場強度分布を示している。上図は YZ 平面でカットした銀ナノピラーの電場強度分布、下図は XY 平面でカットした銀ナノピラーの電場強度分布を示している。銀ナノピラー($t = 150 \text{ nm}$)には代表的な 1 つのスペクトルピークが発生していた。銀ナノピラー($t = 150 \text{ nm}$)の入射波長 412 nm は図に示されるようにピラーの底部に非常に強い電場強度が発生していた。ナノピ

ラー($t = 150 \text{ nm}$)では、入射光の波長が 412 nm のときにナノピラーの底部で強い電界が発生し、増強効果は銀ナノピラー($t = 50 \text{ nm}$)よりもはるかに高くなった。根底のあるメカニズムを明らかにするために、銀ナノピラーの時間スナップショットを図に示した。それぞれの図では光の大部分が構造によって吸収されている。銀ナノピラー($t = 50 \text{ nm}$)では反射と透過は少し観察された。銀ナノピラー($t = 150 \text{ nm}$)では透過は観察されず、反射は少し観察された。銀ナノピラーの底部から側面、上部にかけて高い電場が広く分布していて光を効率的に捕捉していることが明らかになった。また、誘電体ピラー内部にも電場分布は生じていた。銀の膜厚が厚くなると誘電体ピラーの内部に光は侵入せず電場分布はほとんど見られなかった。

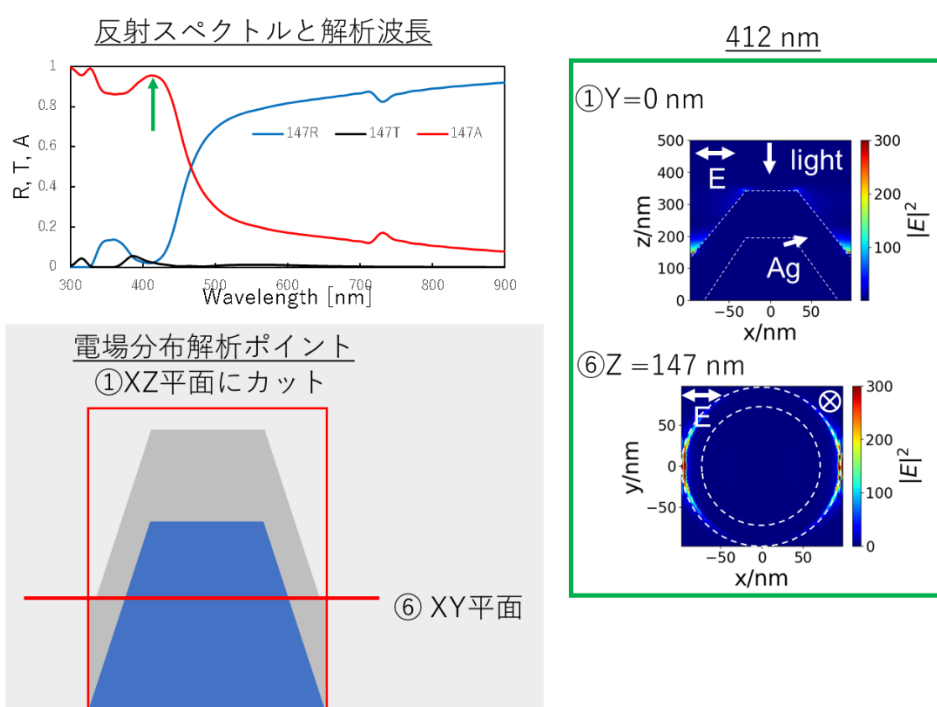


図 4.20 銀ナノピラー($t = 150 \text{ nm}$)の入射波長 412 nm における電場強度分布

図 4.21 は銀ナノピラー($t = 150 \text{ nm}$)のそれぞれの吸収ピーク位置の波長での時間経過電場分布シミュレーションしたものを示している。銀ナノピラーに入射した光は金属ナノピラーの各部の Top、side、および bottom まで電場強度分布が発生していた。図 4.19 の銀ナノピラー($t = 50 \text{ nm}$)は一部の光は銀ナノピラーに入射した後に反射し、透過していったが銀ナノピラー($t = 150 \text{ nm}$)は十分に膜厚が厚いため光は透過せず反射したことが分かる。

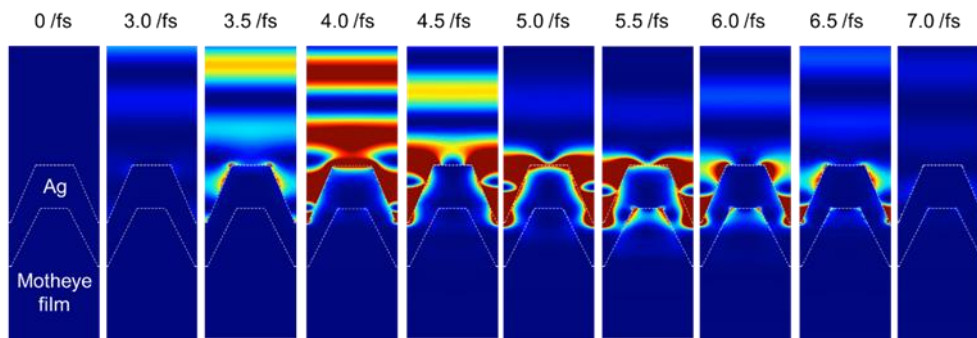


図 4.21 銀ナノピラー($t = 150 \text{ nm}$)の時間経過電場分布シミュレーション($\lambda = 436 \text{ nm}$)

まとめ

図 4.22 は銀ナノピラーの吸収ピークが起こるそれぞれの部分のイメージ図を示している。Top 部はオレンジ、Bottom 部は赤、内部は緑、および side 部は黒で示されている。銀ナノピラー($t = 50 \text{ nm}$) のように 銀の膜厚が薄い場合、光は部分的にナノピラーの内部に浸透し、金属層部の内側と外側の両方で光の閉じ込めが起きていることがわかる。一方、銀ナノピラー($t = 150 \text{ nm}$) のように 金属膜厚が厚くなると、光は 銀ナノピラーの内部に浸透せず、その間に閉じ込められる。ピラー内部への光の浸透がないことが、ナノピラー間の強い電界増強を引き起こしたと考えられる。ここで注目すべきは、電界増強効果が強くなるほど、プラズモニクセンサの屈折率感度が高くなるということである。金属膜厚に依存する光学特性のメカニズムは、薄い膜厚での複数のプラズモンモードの励起と、ナノピラー間で発生するモードの波長シフトによって説明できることがわかった。金属の厚さの減少に伴う吸収ピークの赤方偏移は、Kawasaki らによって報告された金ナノコーンアレイの結果と一致している。[55]金属/誘電体コアシェルナノ粒子についても同様の傾向がよく知られており、金属シェルの厚さが減少すると共鳴波長が赤方偏移する。[57]

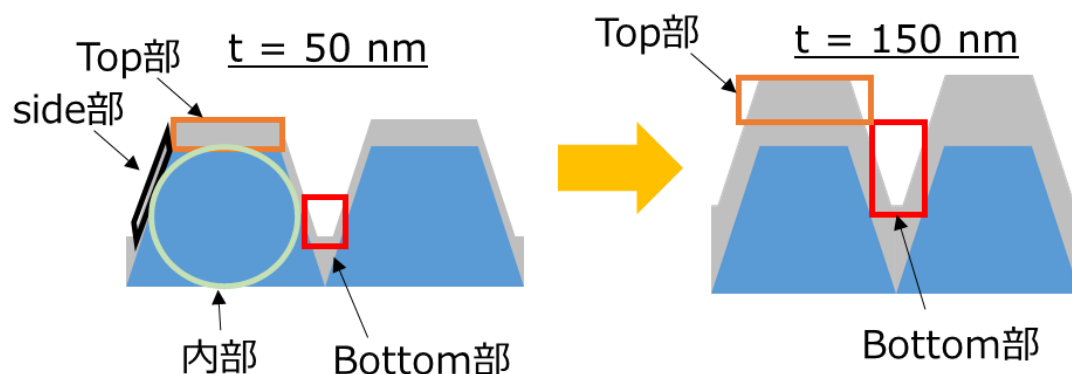


図 4.22 金属ナノピラーの吸収ピークが起こるそれぞれの部分(オレンジ)Top 部、(黒)Side 部、(緑)内部、(赤)Bottom 部

4.5.4 銀ナノピラーの膜厚による吸収スペクトル変化の解析

さらに、膜厚による吸収スペクトルの変化の原因を解析した。Top、Bottom および Side 膜厚をそれぞれ 30~90 nm 変化させ金属ナノピラーのどこの部分の金属膜厚が上昇すると吸収スペクトルが短波長シフトするかを確認した。このシミュレーションでは金属部と誘電体部の膜厚 30nm の銀ナノピラーを使用した。図 4.23 では Top 膜厚のみを 30nm から 90nm に変化させ吸収スペクトルの変化の特性を調べた。吸収スペクトルには図 4.18 で示されるように Top, side および bottom 部のピークが出現していた。Top 部による吸収ピークは Top 膜厚が上がると反射率が上がっていった。しかし膜厚上昇による短波長シフトは見られなかった。これは形状変化により図 4.23 に見られる Top 部の強い電場強度分布が発生している部分はピラー上部の側面であり、膜厚上昇で形状などの変化がないことが原因だと考えられる。

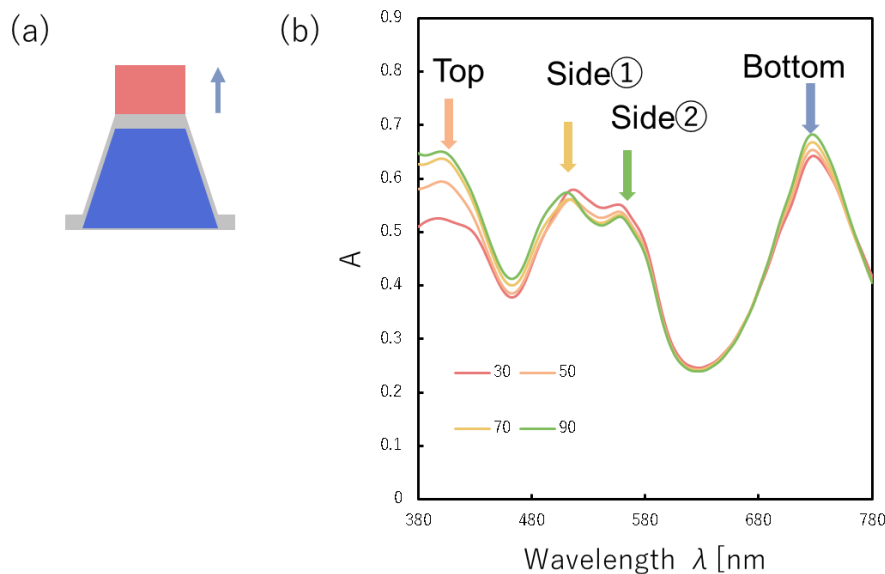


図 4.23 銀ナノピラー(T=30 nm)の Top 膜厚を 30~90 nm までシミュレーション(a)イメージ図, (b)吸収スペクトル

図 4.24 では銀ナノピラー(T=30 nm)は Bottom 膜厚のみを 30nm から 90nm に変化させ吸収スペクトルの変化の特性を調べた。Bottom 部のみを 30~90 nm まで変化させると図 4.23(b),(c)に示されるように、Bottom 部とみられる吸収ピークが膜厚を上昇させることで約 100 nm 程度短波長シフトした。また一つの Side 部の吸収ピークも 50 nm 短波長シフトした。

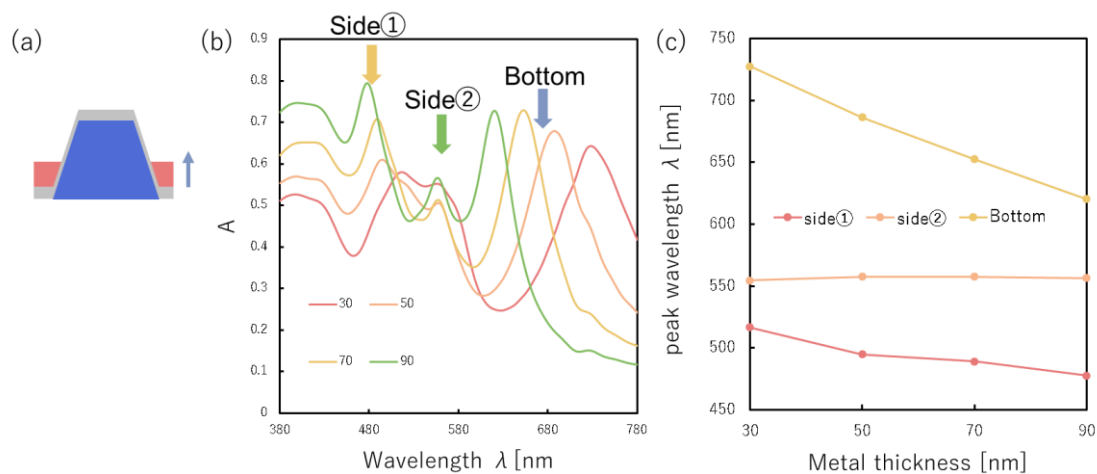


図 4.24 銀ナノピラー($T=30$ nm)の Bottom 膜厚を 30~90 nm までシミュレーション(a)イメージ図, (b)吸収スペクトル, (c)それぞれの部分のピーク波長の変化推移

図 4.25 では銀ナノピラー($T=90$ nm)は Side 膜厚のみを 30nm から 90nm に変化させ吸収スペクトルの変化の特性を調べた。Side 部のみを 30~90 nm まで変化させると図 4.25(b),(c)に示されるように、Side 部と Bottom 部とみられる吸収ピークが膜厚を上昇させることで短波長シフトし、Side 膜厚を上げるごとにそれぞれの吸収ピークは統合していき一つになった。このことから、側面の膜厚が銀ナノピラーのスペクトル形状に最も影響を与えていることが分かった。

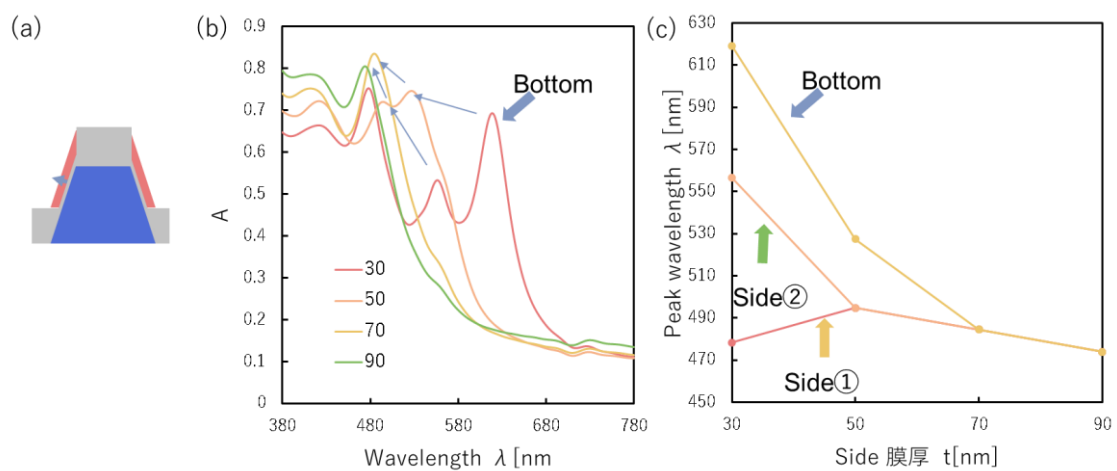


図 4.25 銀ナノピラー($T=90$ nm)の Side 膜厚を 30~90 nm までシミュレーション(a)イメージ図, (b)吸収スペクトル, (c)それぞれの部分のピーク波長の変化推移

4.6 銀ナノピラーの入射角度依存性

銀ナノピラーの入射角度を変更した際の反射スペクトルにどのような変化があるかを調べた。そして、反射スペクトルを色に変換し入射角度を変更することで色がどう変化するかを調べた。

4.6.1 実験結果

図 4.26 は銀ナノピラーの反射スペクトルとその発色を示している。図 4.26(a)は p 偏光入射した光での反射スペクトルを示している。図 4.26(b)は s 偏光入射した光での反射スペクトルを示している。図に示される銀ナノピラーの反射スペクトルは第 2 章で示される方法を用いて mathematica で作ったプログラムによって色変換され色として図に示された。図に示される金属ナノピラーの発色と反射スペクトル線の色は同色である。赤色の矢印は入射角度 0~60 度まで反射スペクトルの dip の変化の推移を示している。実際の銀ナノピラー($t = 110 \text{ nm}$)の反射スペクトルを入射角度 0~60 度まで変化させながら測定した。dip 波長は p,s 偏光の両方で 45 度までほとんど変化しなかった。

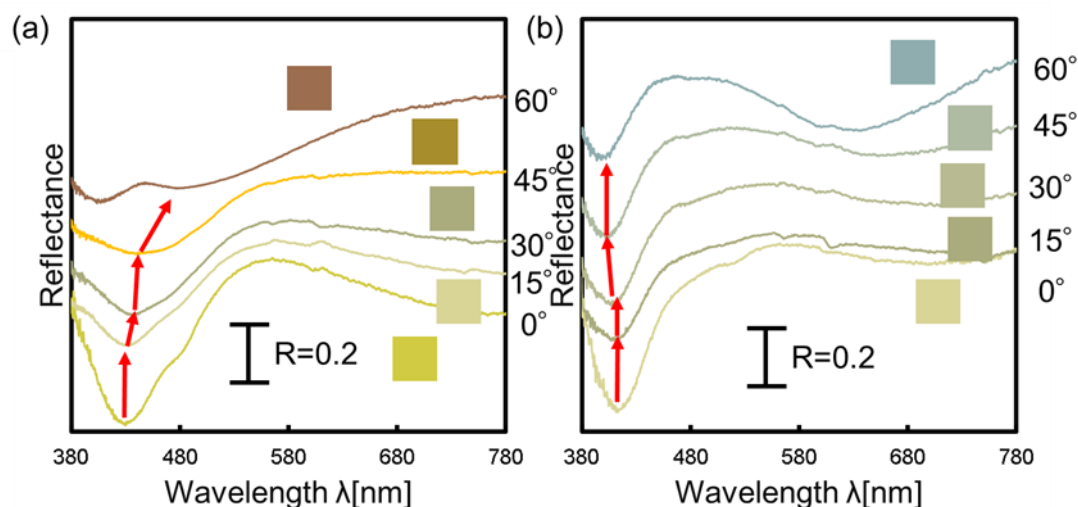


図 4.26 銀ナノピラー($t = 110 \text{ nm}$)入射角度による反射スペクトル(2021/10/11 測定)(a)p-pol, (b)s-pol

白色光源を使って銀ナノピラーの入射角度依存性を調べた。図 4.27 はそれぞれの膜厚の銀ナノピラーの入射角度ごとの発色を示している。図 4.27 は銀ナノピラーのそれぞれの膜厚($t = 30 \sim 150 \text{ nm}$)で鏡面反射色を第 2 章の方法で撮ったものである。銀ナノピラーの入射角度は 0~60 度まで 15 度刻みで撮影した。その結果、銀ナノピラーの発色は 30~150 nm の全ての膜厚で入射角度が 0 から 60 度まで変化しなかった。

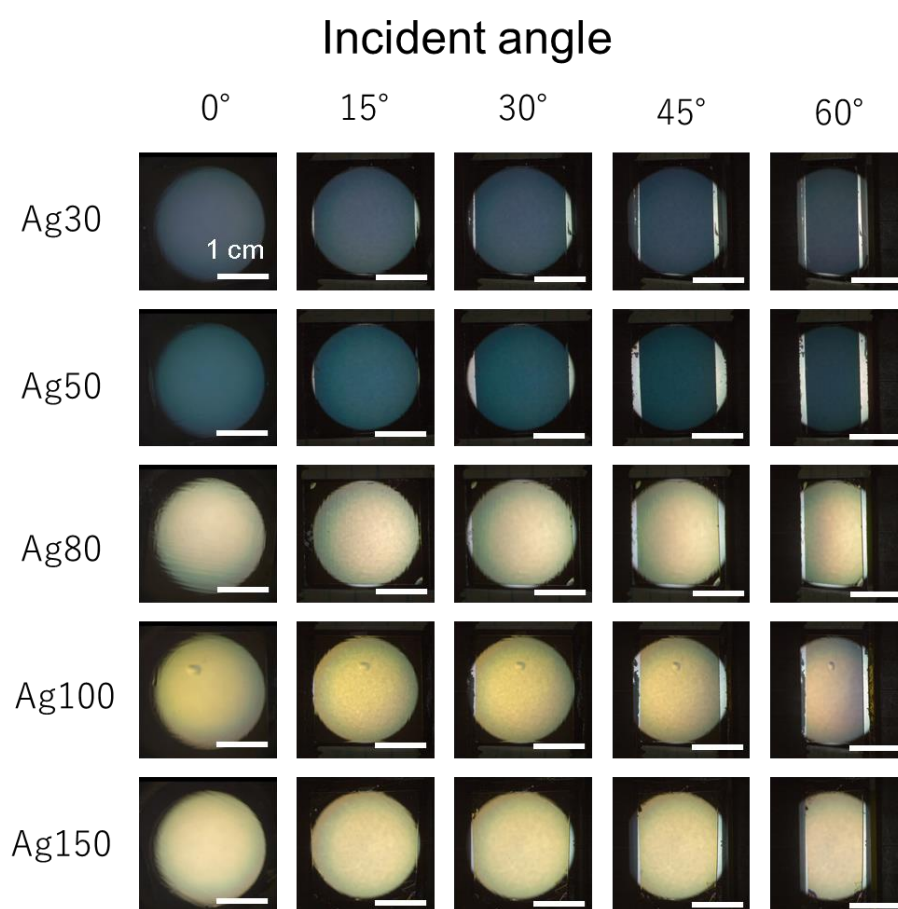


図 4.27 白色光源の入射角度($\theta = 0 \sim 60^\circ$)を変更した際の銀ナノピラー($t = 30$ to 150 nm)の発色

図 4.28 は図 4.27 で得られた発色を xy 色度図にプロットしたものである。それぞれの膜厚の結果は xy 色度図の全体図と拡大図を示している。拡大図の背景はその xy 値による発色と一致している。全ての膜厚で入射角度を変化させると拡大図では色に変化があることが分かるが、背景の色が一致していることからほとんど色が発色していないことが分かる。このことから、銀ナノピラーの発色に入射角度による大きな変化は見られなかった。

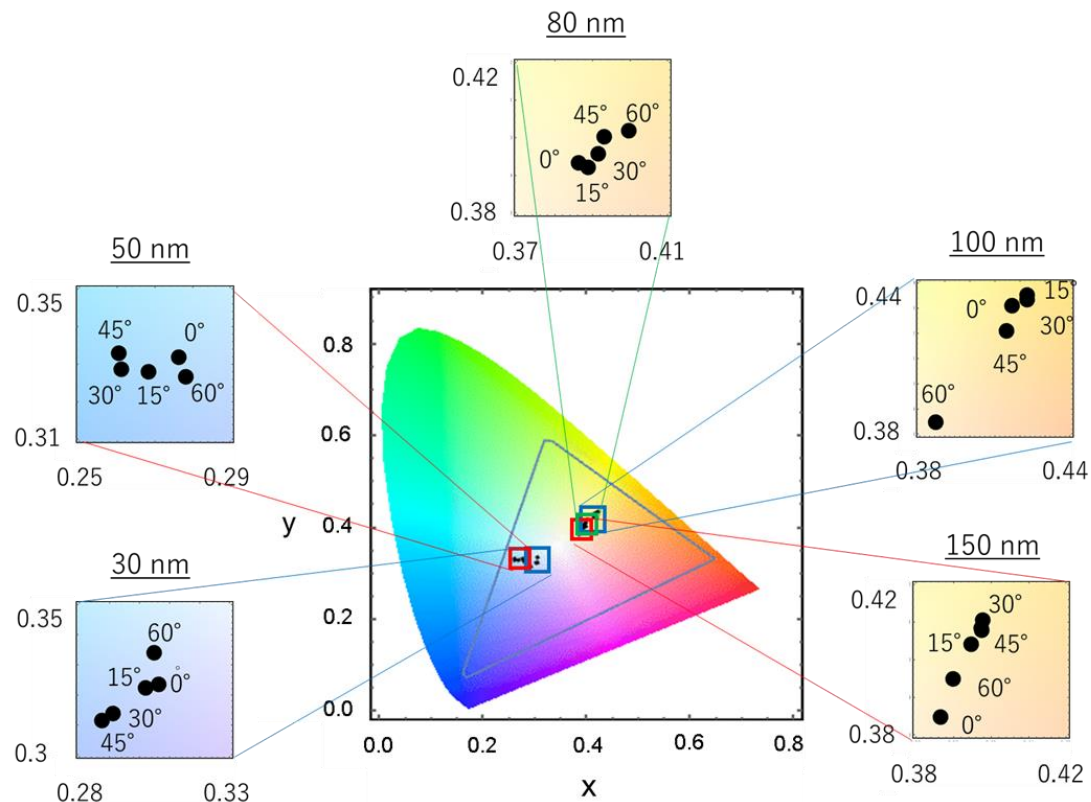


図 4.28 様々な入射角度($\theta=0\sim60^\circ$)での銀ナノピラー($T=30, 50, 80, 100$, and 150 nm)の連続反射画像(CIE xy 色相図にプロットした)

4.6.2 シミュレーション結果

Lumerical の BFAST 設定を用いて相似形の銀ナノピラーのシミュレーションを行った。波長範囲は $380\sim780$ nm に設定した。入射角度は $0, 30, 45$ 度で行った。図 4.29 は 4.5.2.2 と同様な構造の入射角度を変化した銀ナノピラーの反射スペクトルと発色を示している。図に示される銀ナノピラーの反射スペクトルは第 2 章で示される方法を用いて mathematica で作ったプログラムによって色変換され色として図に示された。図に示される金属ナノピラーの発色と反射スペクトル線の色は同色である。反射スペクトルは入射角度が上昇するにつれ反射スペクトルの形状は少しずつ変わっていった。より実際の形状に近い方がより反射スペクトルの変化は小さかった。また生成した色は 0 から 45 度になるまで黄色に発色していた。入射角度 60 度ではシミュレーションには計算時間がかかりすぎるため妥当性がない可能性がある。そのため、入射角度 60 度のシミュレーションは行っていない。

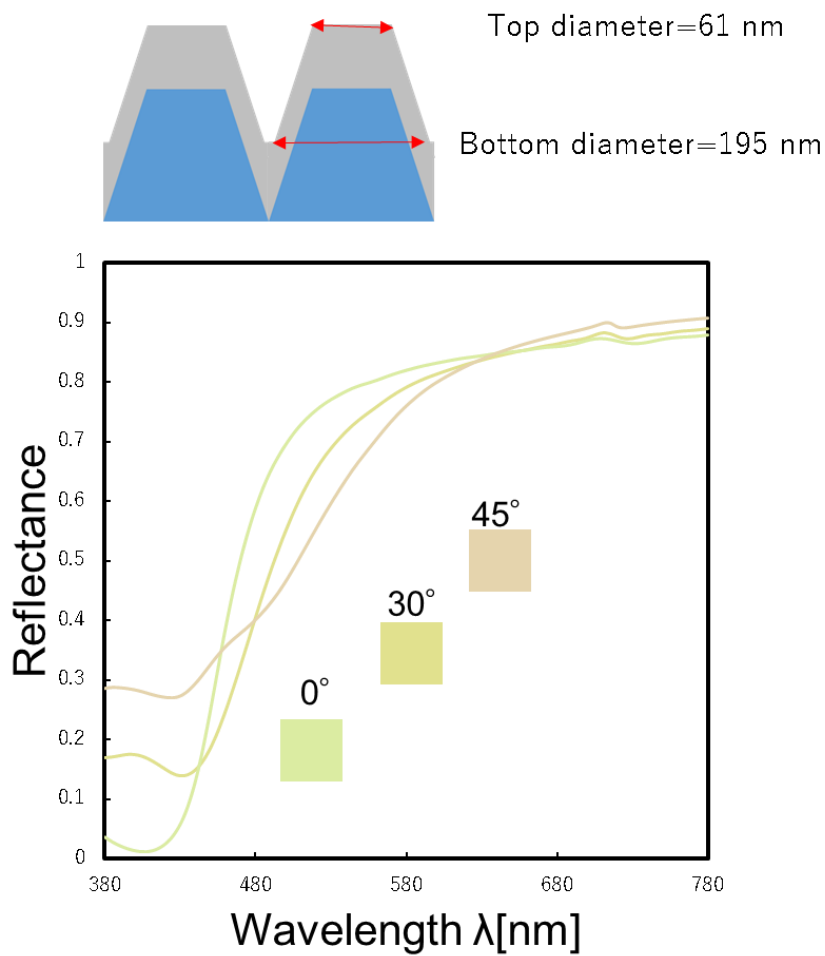


図 4.29 入射角度を変更させた際の銀ナノピラーの反射スペクトルと色

まとめ

実験では銀ナノピラーの発色は入射角度 60 度までほとんど同じであった。しかし、シミュレーションでは入射角度が 45 度までが実験と近い色であった。この原因はシミュレーションの銀ナノピラー構造が実際のサンプルと完全に同じでないからである。相似形のシミュレーションのパラメータの一部を実際のパラメータに近づけたところ反射スペクトルの変化は低減した。このことから、より実際の構造に近づくと反射スペクトルの形状は変化しないことが分かった。

4.7 まとめ

工業的に製造された反射防止モスアイフィルムを使用して製造された金属ナノピラーアレイがプラズモニック色生成について報告した。モスアイフィルム上に周期的に配置された誘電体ナノピラーアレイは、プラズモニックメタ表面を作成するためのテンプレートとして機能した。この金属ナノピラーは金属の膜厚を変えるだけで発色が大きく変化した。シミュレーションではより理想的な相似型の銀ナノピラーの発色は色相角を反時計回りに緑から黄色へとより幅広い色が得られることが明らかになった。さらに金属ナノピラーは銀ナノドームよりも大面積で均一な色を発色した。さらに低い入射角度依存性(60 度まで)を備えた大面積で均一な色に発色する鮮やかなプラズモニック色を示した。プラズモニック色は、金属種と金属層の厚さによって簡単に調整できた。金属層の形状の SEM による詳細な観察と FDTD シミュレーションを組み合わせると、金属層の厚さに依存した変形が、反射スペクトルの特性に影響を与えることが明らかになった。電場強度の分析から、複数のプラズモンモードの励起と金属の厚さに依存した共鳴波長のシフトが金属ナノピラーの特徴的な光学特性を引き起こすことが示唆された。金属コーティングされたモスアイフィルムによって生成される独特のプラズモニック色はシンプルな作製手法と手頃な価格により比色型プラズモニックバイオセンサやフレキシブルディスプレイなどのプラズモニックメタ表面の応用範囲を拡大することが期待される。

第 5 章 金属ナノピラーアレイを用いた比色型プラズモニックセンシング

5.1 研究背景・目的

SPR ベースの屈折率センサであるプラズモニックバイオセンサは次世代の生体分子診断技術として POCT などへの応用が期待されている。プラズモニックバイオセンサは SPR や LSPR によって周囲環境の屈折率の変化を増強しセンサ性能を上げている。これは主に分光器で測定される波長もしくはスペクトル変化を指標とした測定手法である分光法が用いられる。分光法は分光器などの専用の光学機器が必要であるため、小型化に限界があるという課題がある。そこで比色型プラズモニックバイオセンサが着目された。比色法は発色変化を指標とした測定手法でカメラなどの測定器で測定が可能なので小型化、簡易化およびコストダウンが可能であるという利点がある。比色型プラズモニックバイオセンサでは溶液中の金属ナノ粒子の化学反応を利用したものが開発された。この手法では安定性と再現性の低さに問題があった。そこで、当研究室では金属ナノ構造を有するプラズモニック色を比色型プラズモニックバイオセンサに応用することで安定性と再現性の低さの問題の解決を目指した。当研究室では金属ナノドーム構造というポリスチレン(PS)ナノ粒子を配列した膜状に金属薄膜を蒸着したものを作製した。この銀ナノドームによる発色を比色型プラズモニックバイオセンサに応用すること研究を目的としてきた。しかし、ボトムアップ法のような自己集合を用いる作製法では、再現性の維持、向上に課題があった。そこで、当研究では、モスアイ構造を利用した金属ナノピラー構造に着目した。この章では前章で作製した金属ナノピラーを比例型プラズモニックバイオセンサに応用することを目的とした。

5.2 バルク屈折率感度測定

比色型プラズモニックバイオセンサのセンサ基板としての銀ナノピラーの可能性を調査するために、屈折率センシングを実施した。比色型プラズモニックバイオセンサでは、屈折率の変化によって引き起こされる共鳴シフトはプラズモニック色を持つ金属ナノ構造アレイの色の变化によって測定した。バルク屈折率感度測定はプラズモニック材料のセンサ性能を推定する一般的な方法である。図 5.1 は銀ナノピラーが異なる屈折率に置かれたときの状況と色変化のイメージ図である。イメージ図は銀ナノピラーの断面図であり、写真は銀ナノピラーの垂直入射の発色を示している。図 5.1 に示されているのは周辺媒質が空気、水およびエチレングリコールであった。

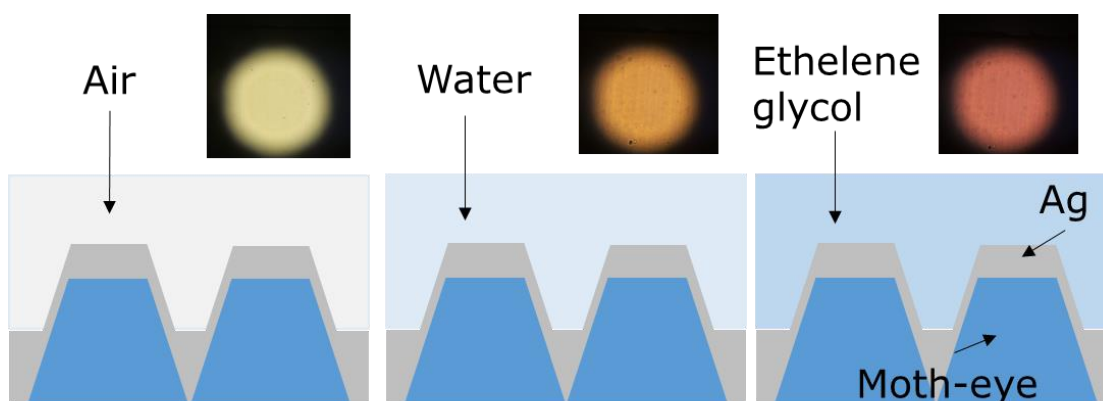


図 5.1 銀ナノピラーが異なる屈折率に置かれたときの状況と色変化のイメージ図

5.2.1 実験手順

屈折率計で測定した混合溶液の屈折率は、水、EG(20%), EG(40%), EG(60%), EG(80%), EG(100%)でそれぞれ 1.33、1.35、1.37、1.39、1.41、1.43 であった。このバルク屈折率感度測定で使われた基板に触れる周辺媒質は空気、水、およびエチレングリコール(EG)の 3 種類で行われた。図 2.6.1 に示される注入口と排出口から溶液をポンプで一定時間ごとに入れ変えて実験を行った。

5.2.2 最適膜厚の銀ナノピラーのシミュレーション

センサ性能が最高になる銀ナノピラーの最適膜厚を探すために相似形の銀ナノピラーで銀膜厚と周辺媒質を変えて銀ナノピラーのシミュレーションを行った。図 5.2 はそれぞれの金属膜厚の銀ナノピラーのイメージ図と反射スペクトルである。図 5.2 は 2.6.2.2 と同様なパラメータで作られた銀ナノピラーを使用している。図に示される銀ナノピラーの反射スペクトルは第 2 章で示される方法を用いて mathematica で作ったプログラムによって色変換され色として図に示された。図に示される金属ナノピラーの発色と反射スペクトルの線の色は同色である。銀の膜厚は 50~250 nm 間に 50 nm ごと設定した。また、周辺媒質は 1,1.3~1.6 に設定した。

(a)相似形($t = 50 \text{ nm}$) (b)相似形($t = 100 \text{ nm}$) (c)相似形($t = 150 \text{ nm}$) (d)相似形($t = 200 \text{ nm}$) (e)相似形($t = 250 \text{ nm}$)

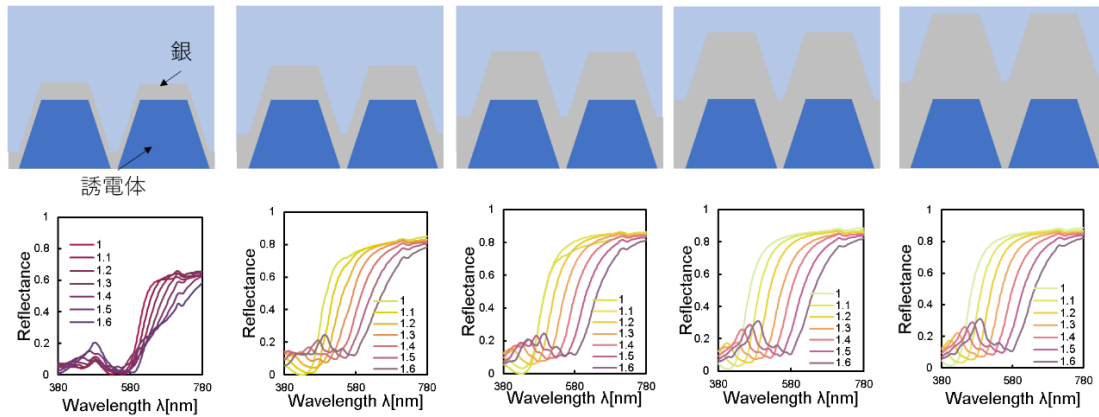


図 5.2 膜厚最適化のための銀ナノピラー($t = 50 \sim 250 \text{ nm}$)の反射スペクトル

図 5.2 で得られた反射スペクトルのディップ波長と色相角から分光法と比色法のバルク屈折率感度を求めた。図 5.3 は膜厚ごとの計算されたバルク屈折率感度をまとめたもので、図 5.3(a)はディップ波長から求められた分光法のバルク屈折率感度測定である。また図 5.3(b)は色相角から求められた比色法のバルク屈折率感度測定である。その結果、銀の膜厚が 50 から 250 nm に厚くなっていくにつれ、分光法と比色法のバルク屈折率感度はともに上がっていった。そして 200 nm を超えるとバルク屈折率感度は変化しなくなった。これは銀ナノピラーの高さは 197 nm でありピラー部が銀の薄膜に埋まっていることが変化しなくなった原因である。

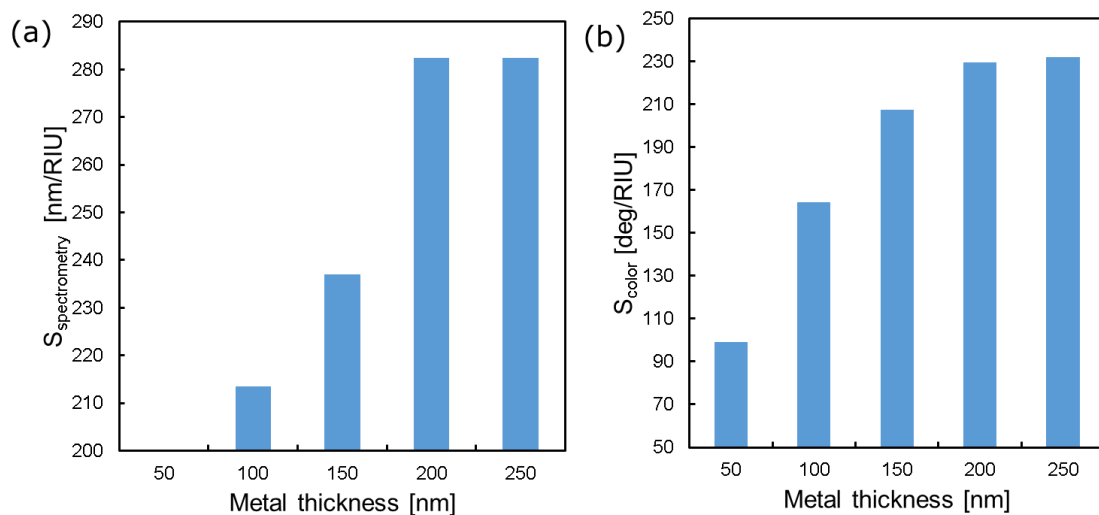


図 5.3 膜厚ごとの銀ナノピラー($t = 50 \sim 250 \text{ nm}$)の(a)ディップ波長と(b)色相角の屈折率感度の変化のシミュレーション結果比較

銀ナノピラーの膜厚を最適化するために簡易なバルク屈折率感度測定が行われた。図 5.4 は実験で得られた銀ナノピラーの反射スペクトルと発色である。図に示される金属ナノピラーの発色と反射スペクトルの線の色は同色である。図 5.4 に示すよう比色検出に基づいて金属層の状態を最適化するために銀の膜厚が 140~200 nm の間で分光法と比色法の 2 つの手法でバルク屈折率感度測定を行った。このバルク屈折率感度測定で使われた基板に触れる周辺媒質は空気、水、およびエチレングリコール(EG)の 3 種類で行われた。図に示されるように、銀ナノピラーのバルク屈折率感度は金属膜厚が上がっていくと周辺媒質は空気の銀ナノピラーの反射スペクトルの形状はほとんど同じで同様な黄色に発色した。周辺媒質が水の銀ナノピラーのバルク屈折率感度は 140 nm から 200 nm に上がっていくとオレンジ、赤、赤紫から青紫に発色が変化していった。同様に反射スペクトルの反射 dip も長波長シフトしていった。また周辺媒質がエチレングリコールの発色と反射スペクトルも赤、赤紫、青紫、および青に発色が変化しき、反射 dip も長波長シフトしていった。

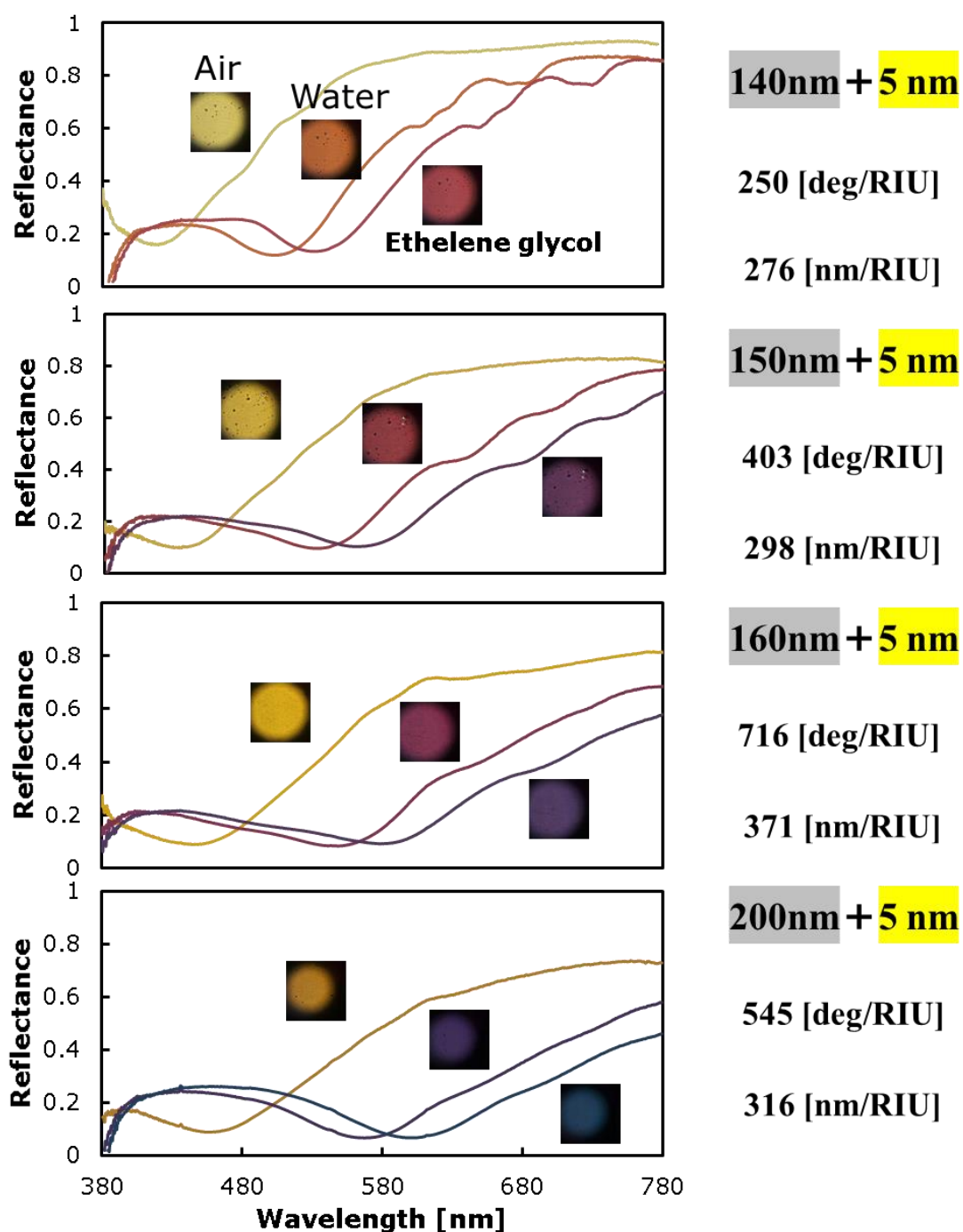


図 5.4 膜厚最適化のための銀ナノピラー($t = 140 \sim 200$ nm)のバルク屈折率感度測定

図 5.5 は図 5.4 の比色法での膜厚ごとのバルク屈折率感度の結果をまとめたものである。図に示されるように、銀ナノピラーの 2 つの手法のバルク屈折率感度は 140 nm から 160 nm に上がるにつれて感度は上がっていった。そして、160 ~ 180 nm 付近で最大となった。そして、200 nm に達するまでに少しずつ感度は下がっていった。

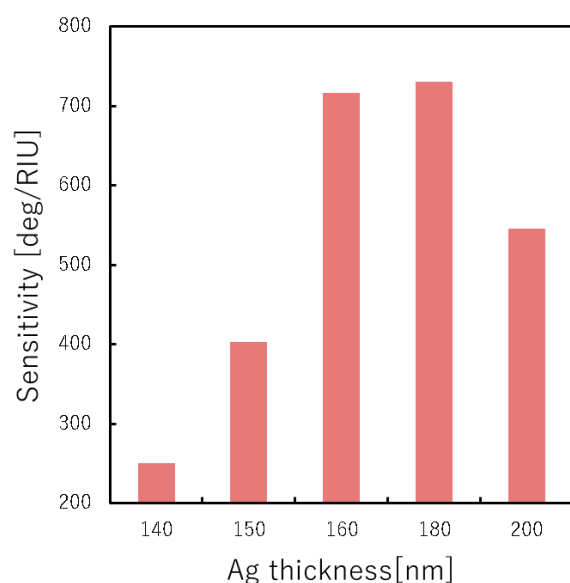


図 5.5 図 5.4 の膜厚ごとの銀ナノピラーの比色法でのバルク屈折率感度

5.2.3 バルク屈折率感度測定

比色検出に基づいて金属層の状態を最適化した結果、詳細なバルク屈折率感度測定は 180 nm 厚の銀膜層を使用した。図 5.6 は銀ナノピラーのバルク屈折率感度測定の銀ナノピラーの発色と反射スペクトルである。図に示された反射スペクトルはエチレングリコールと水の混合比は 5.2.1 で記されたものを使用した。センサ信号は、分光法と比色法の両方で取得した。図 5.6(a)(b)はこちらの基板と接触する上記に示された 6 パターンの周囲の媒質を変更することによって得られた一連の工程の反射スペクトルと色を示した。この銀ナノドーム($t = 180$ nm)は空気中に面しているときは黄色に発色した。屈折率が水から EG に増加するにつれて、紫から青紫に変化していった。図 5.6(b)に示すように、銀ナノピラー構造の反射スペクトルの dip 位置は周辺媒質が水からエチレングリコールに変わるにつれて長波長シフトしていったことが分かる。

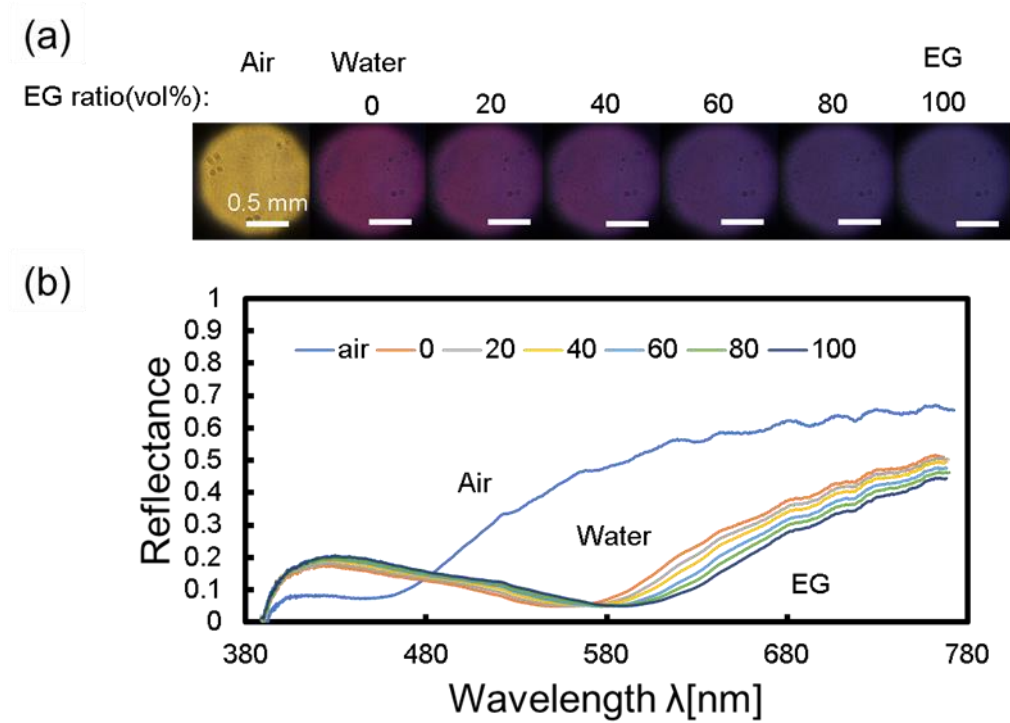


図 5.6 銀ナノピラー($t=180$ nm)のバルク屈折率感度測定

図 5.7 は図 5.6 の反射スペクトルの dip 変化をキネティック測定した結果である。5 分ごとに水、EG(20%), EG(40%), EG(60%), EG(80%), EG(100%)に変化させていった。それぞれの屈折率が 0.02 変化するごとに約 6nm ずつ変化していった。

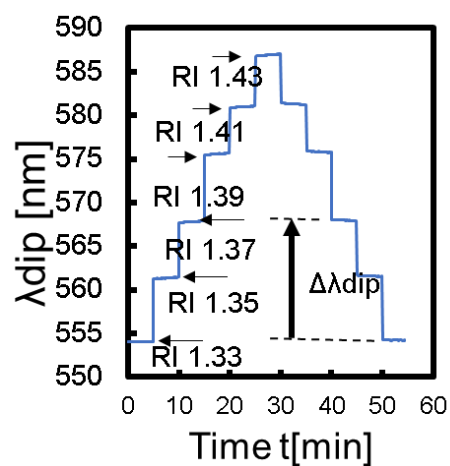


図 5.7 分光法でのキネティック測定

下の図 5.8 は図 5.6 の比色法と分光法での屈折率ごとのバルク屈折率感度測定の結果である。オレンジの点と線は分光法の結果で λ_{dip} の変位である $\Delta\lambda_{\text{dip}}$ の屈折率ごとの変化を

示している。青色の点と線は比色法での結果で Hue の変位である ΔH の屈折率ごとの変化を示している。また、それぞれの点にはエラーバーが記されている。測定による誤差が少ないので一部エラーバーが表示できていない。分光法でも比色法でも屈折率を変化させたさい $\Delta \lambda_{\text{dip}}$ と ΔH の変位は直線的に変化した。この結果は銀ナノピラーのセンサ範囲が 1.33~1.43 まで有効であることが示されている。分光法では反射スペクトルの dip 位置は水から EG までで 35 nm 長波長シフトした。また、比色法では色の色相角は水から EG までで時計回りに 70 度までシフトした。結果のまとめは表 5.1 に示されるように 2 つの手法(分光法、比色法)によるバルク屈折率感度と分解能は分光法では $347 \pm 17 [\text{nm}/\text{RIU}]$ で $1.44 \pm 0.76 \times 10^{-4}$ であった。比色法では $730 \pm 36 [\text{deg}/\text{RIU}]$ で $1.74 \pm 0.06 \times 10^{-5}$ であった。

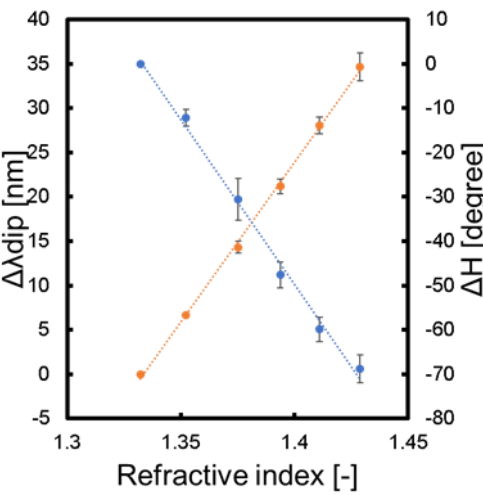


図 5.8 屈折率に対する dip 波長と色相角の変位(オレンジ)分光法(b)比色法

表 5.1 2 つの手法(分光法、比色法)によるバルク屈折率感度と分解能

	バルク屈折率感度[S]	分解能
分光法	$347 \pm 17 [\text{nm}/\text{RIU}]$	$1.44 \pm 0.76 \times 10^{-4}$
比色法	$730 \pm 36 [\text{deg}/\text{RIU}]$	$1.74 \pm 0.06 \times 10^{-5}$

5.3 イムノアッセイ

比色型プラズモニックバイオセンサによる生体分子の直接検出性能を明らかにすることを本実験の目的とした。標的分子として代表的なウサギ IgG を使用した。ウサギ IgG の分子量は 150 kDa である。これにより、スマートフォンなどの小型デバイスを用いた測定に応用でき、POCT 技術に貢献しうる生体分子計測法の確立を目指す。

5.3.1 実験手順

ウサギ IgG 抗体と抗ウサギ IgG 抗体を用いたイムノアッセイによる検出感度を分光法及び比色法に基づいて評価した。まず、モデルアッセイの手順について述べる。図 5.9 は銀ナノピラーのイムノアッセイのフローチャートを示す。フローチャートは 5 つのステップで構成される。それぞれについて以下に記す。

金属ナノ構造を有するセンサ基板をフローセルで覆い基板表面に PDA を 10 分間コーティングする。

次に基板表面を PBS でインキュベーションし送液ポンプを循環させた。このプロセスでディップ波長を安定化させた。数値の安定を確認した後、ディップ波長のキネティック測定を開始した。また、この時にスポットエリアの撮影をする。

次に、捕捉抗体(抗ウサギ マウス IgG 抗体)を有する溶液(75 μ g/mL, 溶媒 PBS)で 60 分間インキュベーションし、基板表面での検出抗体の修飾を十分に行う。その後 PBS を用いたリンスで表面を洗浄し、スポットエリアの撮影を行う。

捕捉抗体が未修飾の箇所を防ぐため、ブロッキング剤を含む溶液で 15 分間インキュベーションし送液ポンプを循環させた。まず、PBS でリンスのため循環させた後、PBST で一度リンスのため循環させた。その後スポットエリアの撮影を行う。

ここまでの捕捉抗体とブロッキング剤(BSA)でセンサ基板表面を埋めた状態をベースラインとし、イムノアッセイを開始した。標的分子(ウサギ IgG 抗体)を有する溶液で 20 分間インキュベーションした。

ここで、各ステップ前後の信号値の差異の精度を評価する為、ディップ波長はキネティック測定から得た 10 データをスポットエリアの発色は 50 枚のデータを取得した。

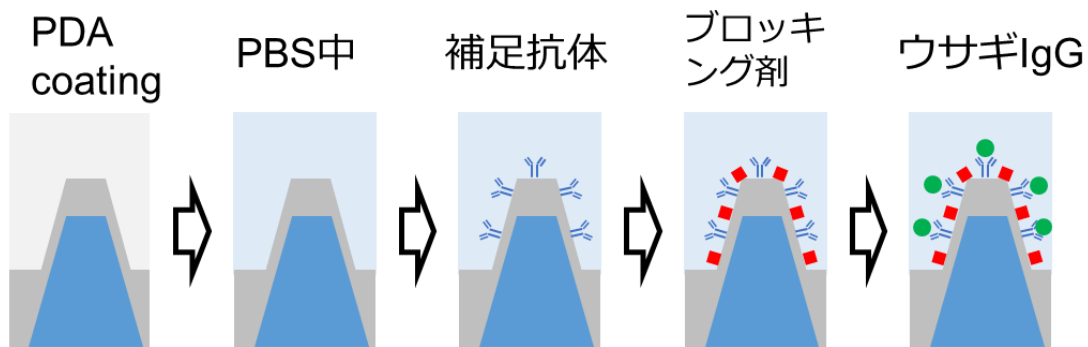


図 5.9 イムノアッセイのフローチャート

5.3.2 キネティックス測定結果

5.3.1 のセクション中に記したモデルアッセイのフローチャートに従って、各ステップにおけるディップ波長の経時変化特性を測定した。それぞれのキネティックス結果、および反射スペクトルを図 5.10 に示す。各ステップの反射スペクトルを比較する為、図 5.10(a)に反射スペクトルを示す。図 5.10(a)は銀ナノピラーの反射スペクトルの拡大図でウサギ IgG 投入前と後の反射 dip の変化を示している。図 5.10(b)は λ_{dip} のウサギ IgG の投入前から投入後の λ_{dip} の時間による変化を示している。センサ基板の表面を抗ウサギ マウス IgG 抗体および BSA を有する溶液で濡らし、それぞれを用いて 60 分間、および 15 分間インキュベーションした結果、各ステップでディップ波長のシフト量が飽和したことを確認した。これにより、基板表面にはそれぞれの分子が十分に吸着されたといえる。また、反射スペクトルより形状の変化はほぼないことが示された。その後、標的分子を用いたダイレクトアッセイを行った。この時、標的分子であるウサギ IgG 抗体の溶液の濃度は 100 nM とした。

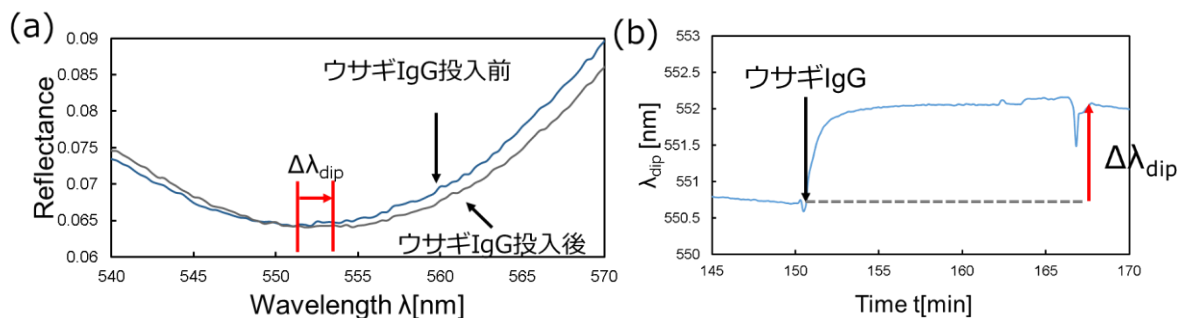


図 5.10 補足抗体が固定化された銀ナノピラーのウサギ IgG 投入時の(a)反射スペクトル,(b) λ_{dip} [nm]の変位

図 5.11 は銀ナノピラーのイムノアッセイのイメージ図と各ステップの発色を示している。

銀ナノピラーの色相角は各ステップごとに時計回りに変化していき、発色は赤紫から青紫に変化していった。これらの結果は図 5.11 に示される。比色法では ΔHue が 1.33 degree 変化し SN 比は 54.7 であった。図 5.10 に示されるように分光法では $\Delta \lambda_{\text{dip}}[\text{nm}]$ が 1.21nm 変化し SN 比は 137.97 であった。

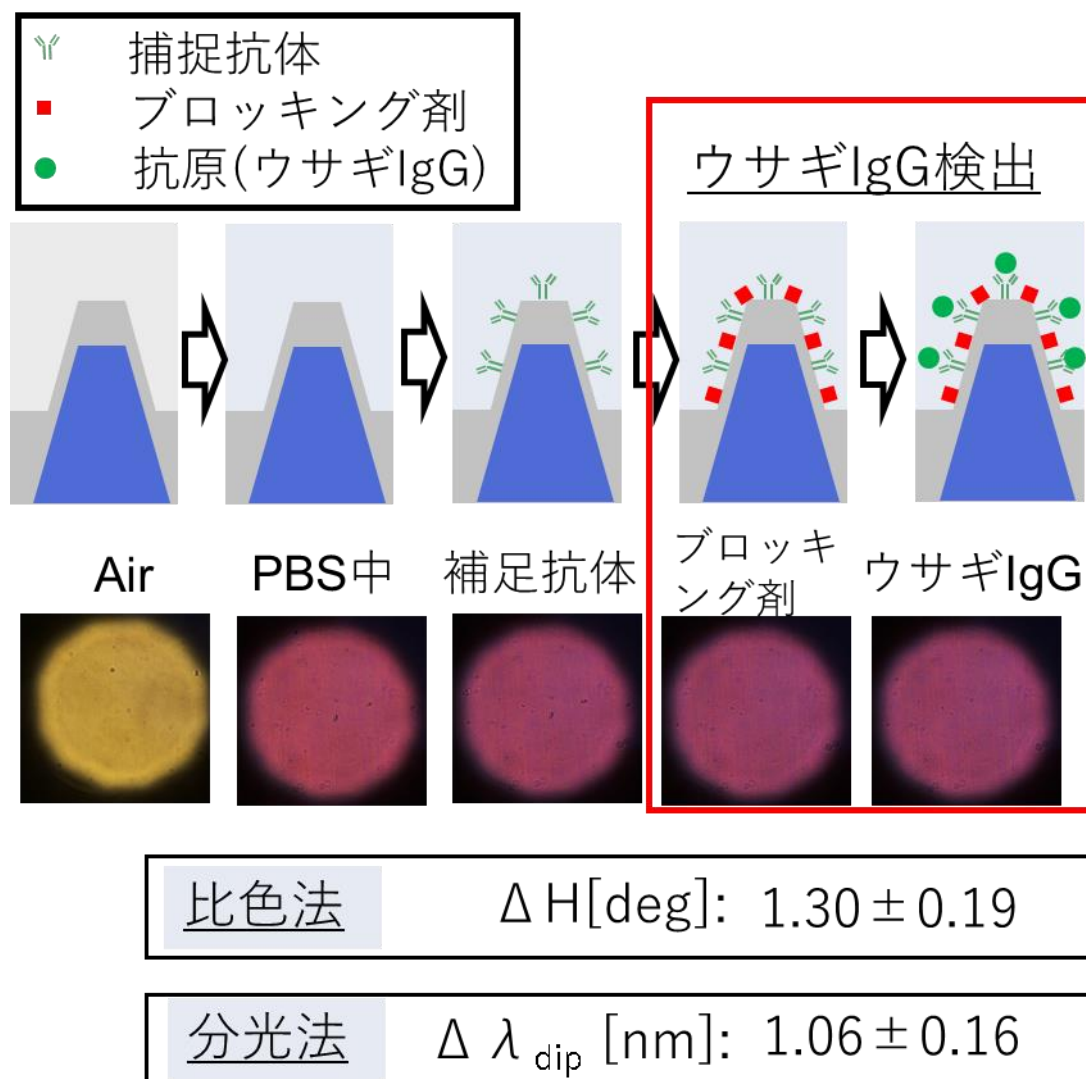


図 5.11 銀ナノピラー($t = 180 \text{ nm}$)のウサギ IgG(100 nM)のイムノアッセイ

5.4 銀ナノピラーの耐久性確認

銀ナノピラーが PBS 中でどれくらい色変化せずに耐久するかを実験した。図 5.12 はそれぞれの時間の PBS 中の銀ナノピラーの反射写真を示している。銀ナノピラーの写真は空気中のものと 0、10、30、60、120、180、240、360 分にそれぞれ撮影した。銀ナノピラー($T=180$ nm)は空気中では黄色に発色した。PBS 中では赤に発色した。

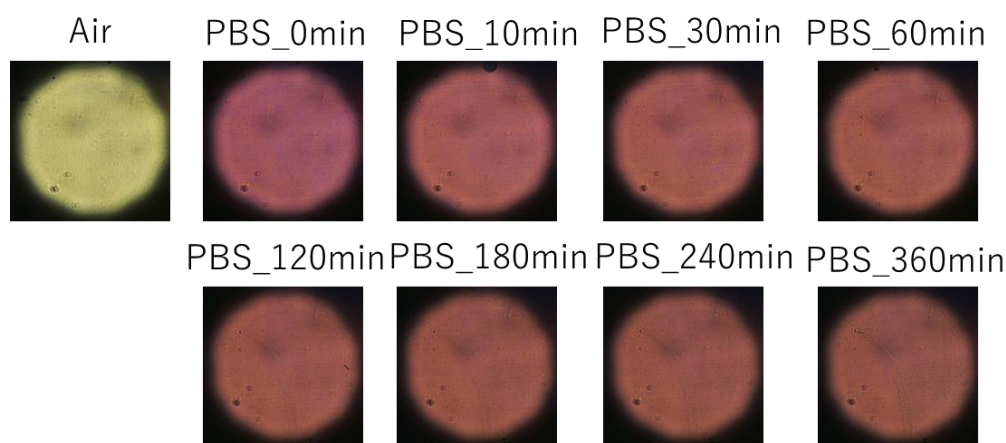


図 5.12 それぞれの時間の PBS 中の銀ナノピラーの反射写真

図 5.13 は PBS 中の銀ナノピラーが時間による色相角の変化の推移を示している。図に示される点は図 5.12 の銀ナノピラーの写真の色相角を示している。銀ナノピラーの色相角は 1 時間程度で安定し実験を始めて 6 時間後まで色変化はほとんど起きなかった。バイオセンサの実験にかかる時間は約 3 時間であることから、バイオセンサの実験に耐用できることが分かった。さらに、実際の実験では金 5nm を追加蒸着し耐久性を高めるため、より耐久性と色変化が起きないことが考えられる。

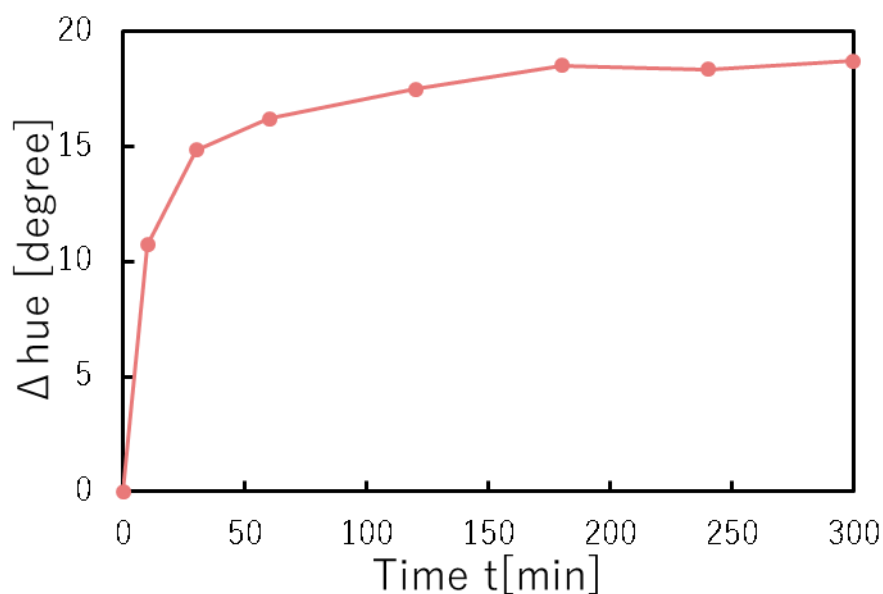


図 5.13 時間経過ごと PBS 中の銀ナノピラーの色相角の耐久実験

5.5 銀ナノドームとの比較

5.5.1 色の均一性の比較

銀ナノピラーの基板の均一性を調査するために、銀ナノピラー($t = 180 \text{ nm}$)を測定した。図 5.14 は使用した水中にある銀ナノピラー($t = 180 \text{ nm}$)の反射写真である。エラーバーは 0.5 mm であった。そして、3 章の銀ナノドームと 4 章の銀ナノピラーを比較した。図に示されるような $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の範囲で銀ナノドームの写真の色の均一性を求めた。図 5.1 に示される通り水中に浸した銀ナノピラー構造は紫に発色していた。画像中にある黒い点は使用したフローセルについていたごみ、汚れである。

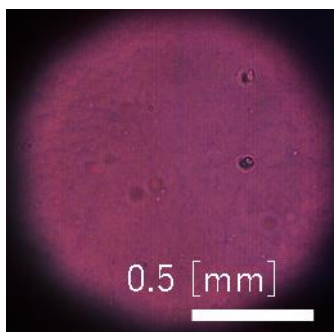


図 5.14 使用した水中にある銀ナノピラー構造($T = 180 \text{ nm}$)の写真

図 5.15 は図 5.14 の銀ナノピラーの写真を変換した色相角のヒストグラムを示してい

る。3.7 と同様に使用した画像は 1000×1000 pixel の範囲で切り取られ、1pixel ごと Hue 値に変換しヒストグラムを python によって作られたプログラムにより作製した。銀ナノピラーのヒストグラムは約 330 degree に一つの大きなピークが発生していた。標準偏差は 8.29、その半値幅は平均 15.3 であった。

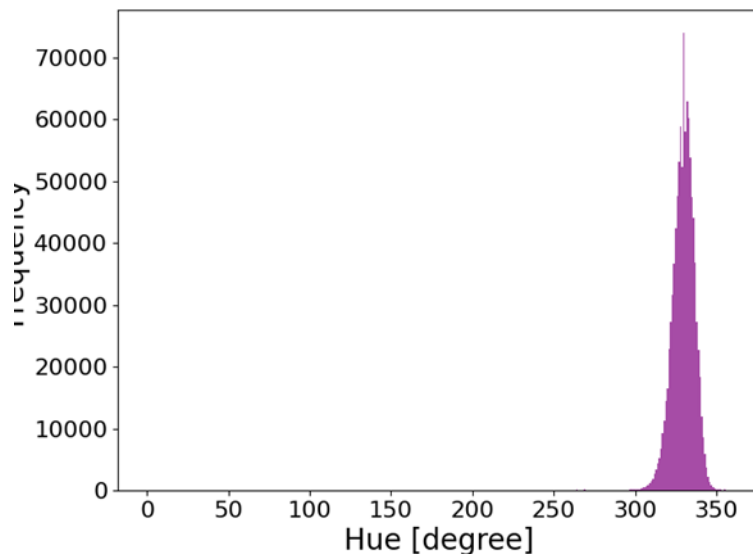


図 5.15 銀ナノピラー構造の色相角のヒストグラム

表 5.3 は銀ナノドームと銀ナノピラーの 10 回平均を比較するために表にまとめたものである。この結果は表 5.3 に示されるように銀ナノピラーは同じ発色を示した銀ナノドームは銀ナノドームに比べて標準偏差は減少した。このことから、銀ナノピラーは銀ナノドームよりも色の均一性が高いことが分かった。

表 5.3 それぞれの銀ナノピラーの結果と銀ナノドームの比較

	銀ナノピラー 10 回平均	銀ナノドーム(青色) 10 回平均	銀ナノドーム(先行研究) 10 回平均
平均	327.6	189.3	289.7
標準偏差	12.4	20.0	23.8
半値幅	15.5	12.3	

5.5.2 センサ性能の比較

次に銀ナノドームとの性能比較を行った。銀ナノドームのバルク屈折率感度は596[deg/RIU]であった。[48] 他の比色型プラズモニクセンサの中で最も高い感度であった。表 5.4 は他の比色型プラズモニクセンサの中で最も高い感度を持つ銀ナノドームと銀ナノピラーと比較している。表 5.4 を示すように、銀ナノピラーは730[deg/RIU]であったため他の比色型プラズモニクバイオセンサの性能と比較すると他のセンサと比べて高いバルク屈折率感度と分解能であった。また、比色型プラズモニクセンサの性能評価をFOM(Figure of Merit)によって比較した。FOMの求め方には標準偏差、および半値幅を基準としたものがある。表 5.4 が示すように、FOMの面でも銀ナノピラーの方が性能は高かった。

表 5.4 比色型プラズモニクセンサとしての銀ナノピラーの結果と銀ナノドームの比較

	銀ナノドーム結果	銀ナノピラー結果
S_{color} [deg/RIU]	596	730
分解能[deg]	5.0×10^{-5}	1.74×10^{-5}
標準偏差[deg]	23.8	12.4
FOM[RIU ⁻¹]	25.0	30.7
半値幅[deg]	-	15.5
FOM[RIU ⁻¹]	-	47.1

表 5.4 は銀ナノドームと銀ナノピラーのそれぞれの結果をまとめたものである。 $\Delta \lambda \text{ dip}$ [nm]と ΔHue [deg]はウサギ IgG 投入前と後の変化量である。 σ [nm]と σ [deg]は $\Delta \lambda \text{ dip}$ [nm]と ΔHue [deg]の3回の実験による信号のばらつきである。SN比は変位量を σ で割ることで求められた。また銀ナノドームは先行研究の論文に記載があった値を参考にしていく。銀ナノピラーのディップ波長の変位量は銀ナノドームと同じ1.06 nmであった。また、銀ナノドームの σ は0.03 nmで銀ナノピラーの σ は0.01 nmであった。このことから、銀ナノピラーのSN比は112.5 nmで銀ナノドームのSN比は35.3 nmであった。分光法では銀ナノピラーの性能が高いことが分かった。次に比色法では銀ナノドームの色相角の変位量は銀ナノドームでは3.43degree,銀ナノピラーでは1.3 degreeであった。また、銀ナノドームの σ は0.03 degreeで銀ナノピラーの σ は0.01 degreeであった。このことから、ナノピラーのSN比は49.79 degreeで銀ナノドームのSN比は114.33 degreeであった。比色法では銀ナノドームの性能が高いことが分かった。このことから、比色型プラズモニクバイオセンサの性能は銀ナノドームの方が銀ナノピラーよりも高かった。

表 5.4 ウサギ IgG[100 nM]のイムノアッセイ性能比較

	銀ナノドーム結果	銀ナノピラー結果
$\Delta \lambda \text{ dip [nm]}$	1.06	1.06 ± 0.16
$\sigma \text{ [nm]}$	0.03	0.01
SN 比[nm]	35.3	112.5
$\Delta \text{Hue[deg]}$	3.43	1.30 ± 0.16
$\sigma \text{ [deg]}$	0.03	0.027
SN 比[deg]	114.33	49.79

5.5.3 銀ナノピラーの直接検出性能のシミュレーション

表面プラズモン共鳴は表面近傍に鋭敏な現象で、プラズモニクセンサは表面に非常に近い領域での屈折率変化を共鳴条件の変化として定量的に検出している。しかし、一定以上離れた領域での屈折率変化は共鳴条件の変化に寄与しない。この条件の変化に寄与する領域ごとに異なり、バイオセンサとして用いる際はその領域に対象物質が存在することが求められる。

図 5.16 にシミュレーションモデルを示す。シミュレーションに使ったモデルは第 4 章のものと同一形状を使用した。これは、銀ナノピラー構造の上に屈折率が 1.45 の誘電体膜が乗ったものである。銀ナノピラーの直接検出性能を確認するために、図 5.17 は誘電体膜 0~70nm のみを変化させた水中の銀ナノピラー($t=200 \text{ nm}$)のシミュレーションである。図 5.16(a)では水中にある銀ナノピラーに誘電体膜を 0~70 nm だけ堆積させ部分の屈折率を変化させたシミュレーションを行い、反射スペクトルを求めた。図 5.17(a)は誘電体膜を変えることで反射スペクトルは反射ディップが長波長シフトした。これは誘電体膜を 0~5nm に変化させたときに最も反射ディップはシフトした。また、図 5.17(b)は(a)は反射スペクトルを色に変換したものの誘電体膜が 0nm のときから膜厚を追加した際の色の変化量を示している。その際も誘電体膜が 0~5nm に変化させたときに最も色が変わっていることが確認できる。

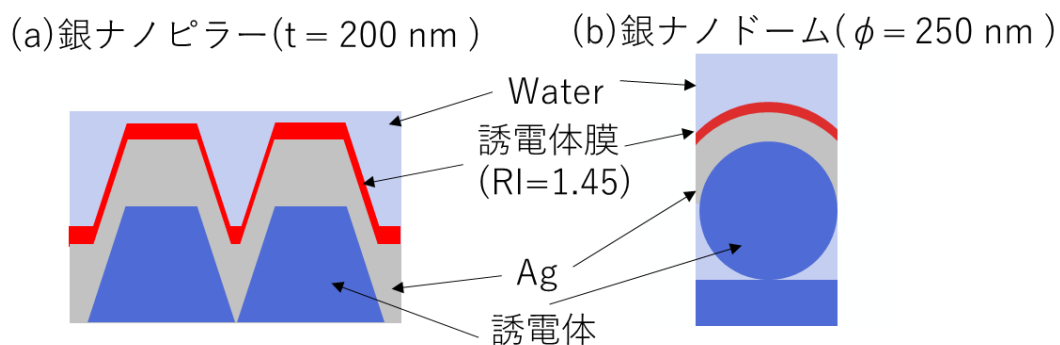


図 5.16 シミュレーションモデル(a)銀ナノピラー($t=200 \text{ nm}$),(b)銀ナノドーム($\phi=250 \text{ nm}$)

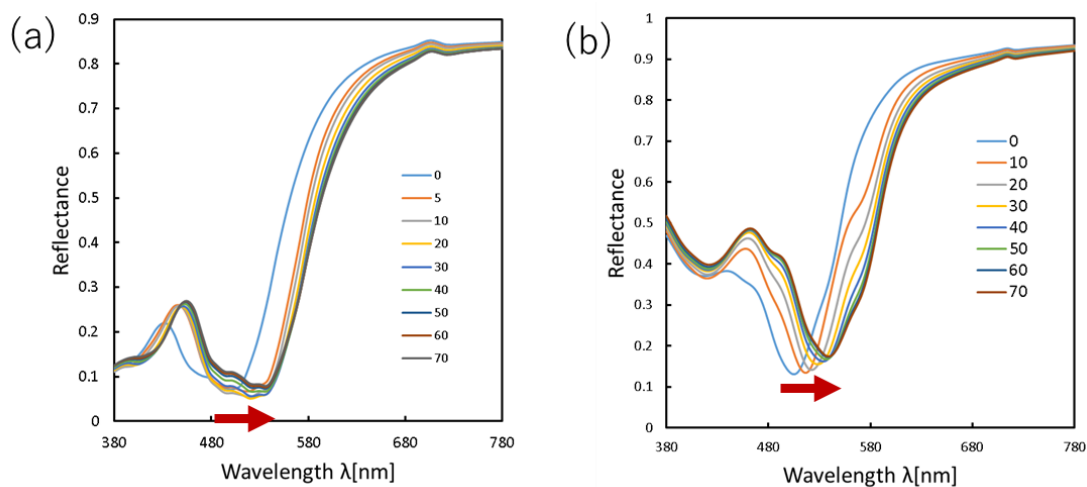


図 5.17 誘電体 0~70nm のみを変化させたシミュレーションの反射スペクトル(a)銀ナノピラー($t=200$ nm),(b)銀ナノドーム($\phi=250$ nm)

次に図 5.18 に図 5.19 の銀ナノピラーの結果を銀ナノドームと比較したものである。水色が銀ナノピラー、オレンジが銀ナノドームを示している。 Δ Hue は誘電体膜が 0nm のときの値と Tnm のときの色相角の変化量を示している。銀ナノピラーは 40 degree 程度で変化は飽和したが、銀ナノドームは 100 degree 程度変化した。この結果から銀ナノドームは銀ナノピラーよりも約 2.5 倍誘電体膜が変化すると色相角の変化することが分かった。しかし、今回銀ナノピラーのシミュレーションに使ったモデルのバルク屈折率感度は約 230[deg/RIU]で実際に測定した銀ナノピラーの最高感度である 730[deg/RIU]よりも 3 倍以上小さい。これはシミュレーションに使用した銀ナノピラーのモデルが実際のモデルと違うことに由来している。そのため、銀ナノピラーのモデルを正確に再現したのであれば、銀ナノドームと同等もしくはそれ以上の色相角の変化をする可能性はある。

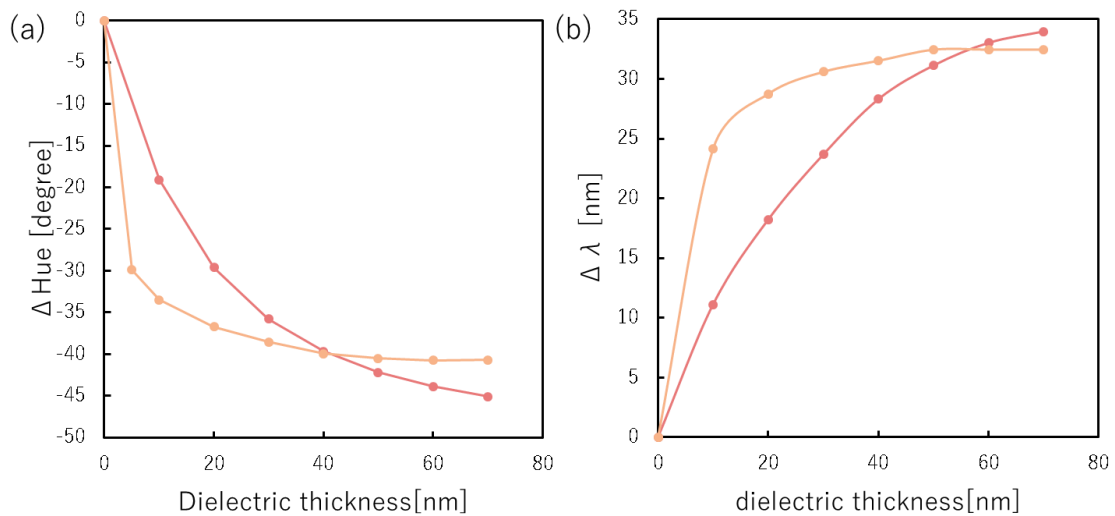


図 5.18 色相角変化量比較(橙)銀ナノピラー(赤)銀ナノドーム

さらに結果を確認するために銀ナノピラーの電場のしみ出しについて調べた。図 5.19 は

図 5.19 は水中にある銀ナノピラー($t = 200$)の入射波長 493 nm における電場強度分布である。ピラーの上部の下部のかなり幅広い範囲で強い電場が存在しているのが確認できる。広い範囲強い電場強度が分布している。

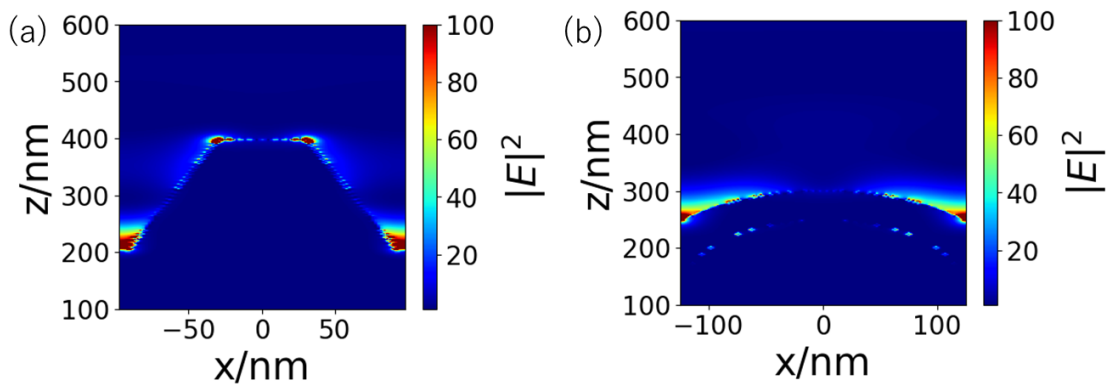


図 5.19 水中にある(a)銀ナノピラー($t = 200$ nm)の入射波長 500 nm(b)銀ナノドーム($\phi = 250$ nm)における電場強度分布

さらに、最も強い電場強度分布を持つ銀ナノピラーの bottom 部と銀ナノドーム間の溝部の減衰長を求めた。図 5.20 は銀ナノピラーと銀ナノドームの電場の減衰長を示したものである。電場のしみだしの最大値は銀ナノドームの方が銀ナノピラーよりも少し高かった。また、減衰長は銀ナノドームとピラーではほとんど同じであった。このことから、銀ナノピラーの比色型プラズモニクバイオセンサの性能は改善する可能性がある。

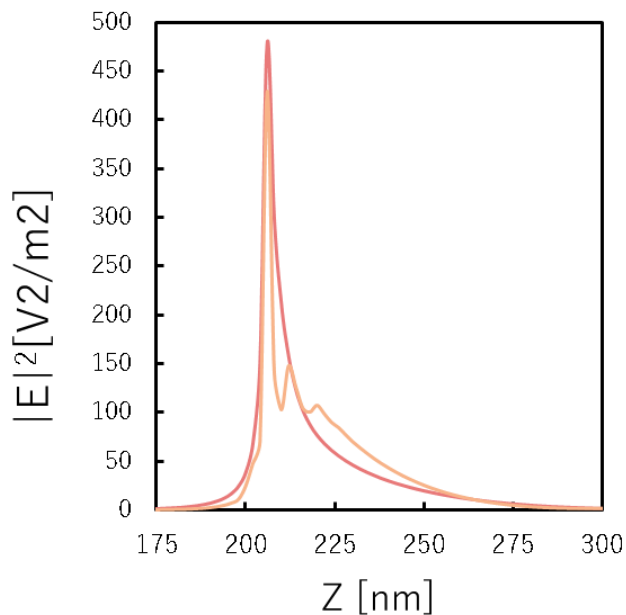


図 5.20 図 5.19 の電場の減衰長(橙)銀ナノピラー,(赤)銀ナノドーム

5.5 最大の色変化量の性能をもつ基板探索

まず、最大の色相角変化を生む RGB 値の変化条件を考えた。式(3)の分子を小→大、かつ分母を大→小または分子を大→小、かつ分母を小→大に変化させたものが考えられる。微小に色変化する系を RGB 値で考える場合、R,G,B の値が 2 つの値が同方向に変化し 1 つの値が逆方向に変化したものだと考えられる。それを単純なスペクトル形状に表すと 2.5 に示される等色関数の z のピーク波長 445 nm と x, y のピーク波長の中心である 580 nm に peak と dip が一つずつあるスペクトルだと考えられる。そのスペクトルは 2 パターンあり、波長 445 nm に peak, 波長 580 nm に dip(パターン①)にもしくは波長 445 nm に dip, 波長 580 nm の peak(パターン②)の反射スペクトルである。それらの条件を満たす可視光域の反射スペクトルを python により作製した。作製した反射スペクトル全体を 1 nm 長波長した際の Hue での色変化量の最大値を探した。作製した反射スペクトルはガウス分布を用いて dip と peak を作製し平均(peak、または dip 値)と半値幅を自由に設定できるようにした。最大色変化する反射スペクトルを探索するため、まず短波長側の peak もしくは dip の半値幅を変え最適な半値幅を算出した。次に短波長側の peak もしくは dip を最適な半値幅に設定し長波長側の peak もしくは dip の半値幅を変え最適な半値幅を算出し、最適な反射スペクトルを求めた。

まず、図 5.21(a)に示すようにパターン 1 の反射スペクトルの dip の半値幅を 100 nm に固定し peak の半値幅を 30~200nm まで変化させた反射スペクトルである。図 5.21(b)は反

射スペクトル全体を 1nm 長波長シフトさせる前と後の反射スペクトルから色相角への変換した結果である。シフト前は青、シフト後はオレンジ線で示されている。図 5.21(c)は peak の半値幅ごとの色相角変化量を示している。その結果、peak の半値幅が 77 nm で 1nm 長波長シフト際の最大の色相角変化量が約 4[deg]であることが分かった。Peak の半値幅は特定の値で急激に色相角の変位量が上がった。Peak の半値幅は大きすぎると色変化が抑制されることが分かった。また小さい場合でも最大変化量の半分程度まで色の変化量が下がること分かった。

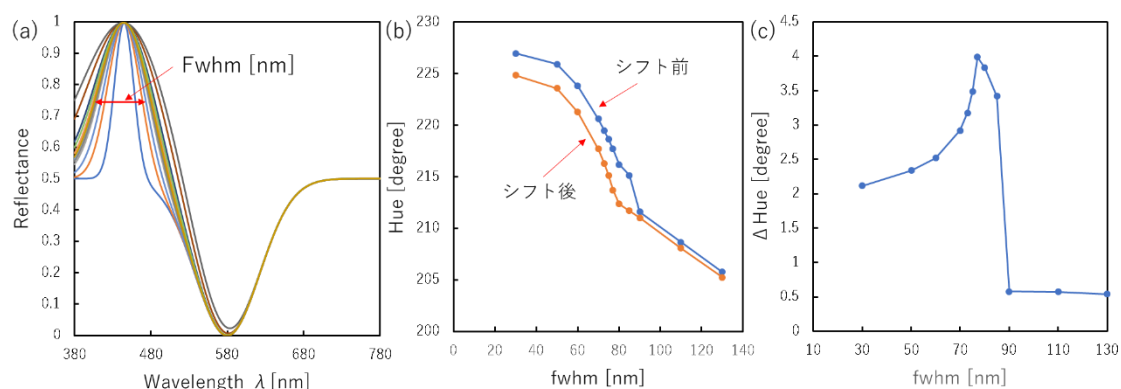


図 5.21 パターン 1 の反射スペクトルの peak の半値幅変化(30~200 nm)(a)それぞれの半値幅の反射スペクトル,(b)(a)の反射スペクトルの変換色の 1nm のシフト前とシフト後,(c)半値幅ごとの色相角変化量(dip の半値幅は 100 nm)

次に図 5.21 で決定した最大に近い peak の半値幅は 75 nm に固定した。そして、図 5.22(a)に示すようにパターン 1 の反射スペクトルの dip の半値幅を 40~200nm まで変化させた反射スペクトルである。図 5.22(b)は反射スペクトル全体を 1nm 長波長シフトさせる前と後の反射スペクトルから色相角への変換した結果である。シフト前は青、シフト後はオレンジ線で示されている。図 5.22(c)は dip の半値幅ごとの色相角変化量を示している。その結果、peak の半値幅が 120 nm で 1nm 長波長シフト際の最大の色相角変化量が約 3.5[deg]であることが分かった。dip の半値幅は特定の値で急激に色相角の変位量が上がった。dip の半値幅は大きすぎると色変化が抑制されることが分かった。また小さい場合でも最大変化量の半分程度まで色の変化量が下がること分かった。このことから、パターン 1 の反射スペクトルの形状では短波長側の peak の半値幅 77nm、長波長側の dip の半値幅は 100nm が最も色変化量が高いことが分かった。

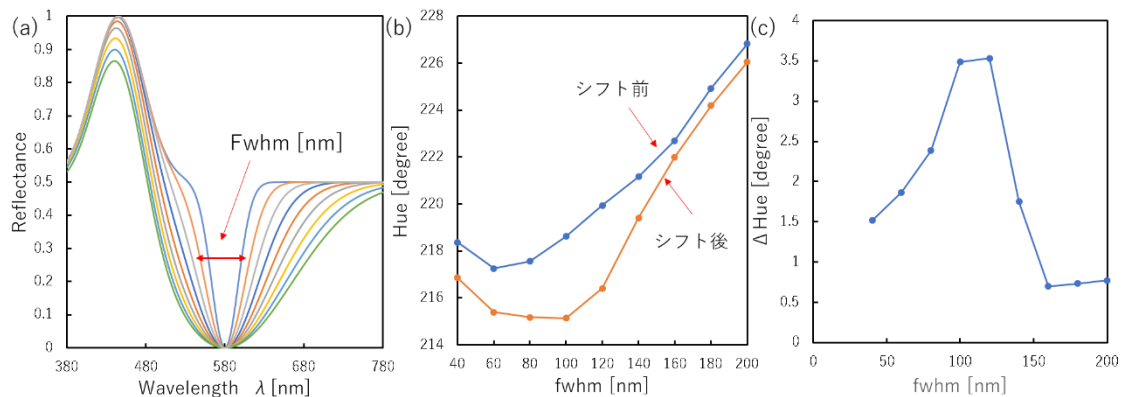


図 5.22 パターン 1 の反射スペクトルの dip の半値幅変化(40~200 nm) (a)それぞれの半値幅の反射スペクトル,(b)(a)の反射スペクトルの変換色の 1nm のシフト前とシフト後,(c)半値幅ごとの色相角変化量(peak の半値幅は 75 nm)

図 5.23(a)に示すようにパターン 1 の反射スペクトルの peak の半値幅を 100 nm に固定し、dip の半値幅を 10~110nm まで変化させた反射スペクトルである。図 5.23(b)は反射スペクトル全体を 1nm 長波長シフトさせる前と後の反射スペクトルから色相角への変換した結果である。シフト前は青、シフト後はオレンジ線で示されている。図 5.23(c)は dip の半値幅ごとの色相角変化量を示している。その結果、peak の半値幅が 20 nm で 1nm 長波長シフト際の最大の色相角変化量が約 2[deg]であることが分かった。dip の半値幅は小さくなると特定の値で急激に色相角の変位量が上がっていった。

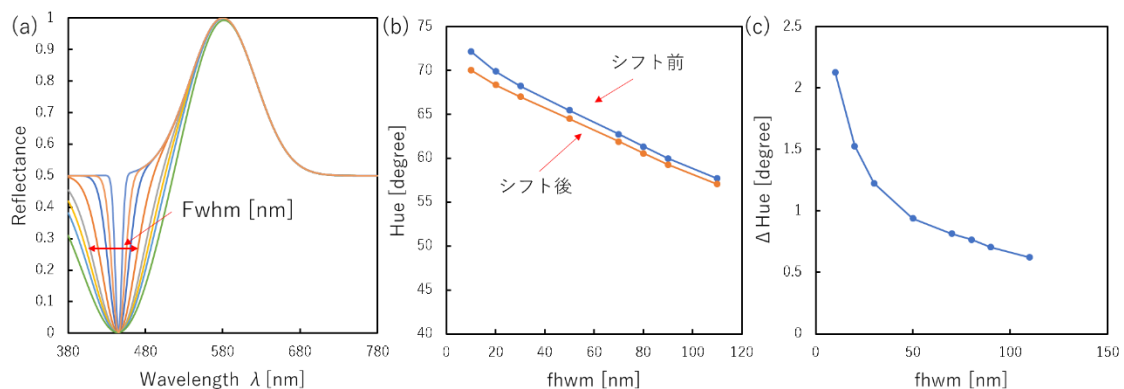


図 5.23 パターン 2 の反射スペクトルの peak の半値幅変化(a)それぞれの半値幅の反射スペクトル,(b)(a)の反射スペクトルの変換色の 1nm のシフト前とシフト後,(c)半値幅ごとの色相角変化量(peak の半値幅は 100 nm)

次に図 5.23 で決定した最大に近い dip の半値幅 10 nm に固定した。そして、図 5.24(a)に示すようにパターン 1 の反射スペクトルの peak の半値幅を 100~200nm まで変化させた反

射スペクトルである。図 5.24(b)は反射スペクトル全体を 1nm 長波長シフトさせる前と後の反射スペクトルから色相角への変換した結果である。シフト前は青、シフト後はオレンジ線で示されている。図 5.24(c)は dip の半値幅ごとの色相角変化量を示している。その結果、peak の半値幅が 240 nm で 1nm 長波長シフト際の最大の色相角変化量が約 3[deg]であることが分かった。dip の半値幅は特定の値で急激に色相角の変位量が上がった。peak の半値幅は大きすぎると色変化が抑制されることが分かった。また小さい場合でも最大変化量の半分程度まで色の変化量が下がること分かった。このことから、パターン 2 の反射スペクトルの形状では短波長側の dip の半値幅 10nm、長波長側の peak の半値幅は 240nm が最も色変化量が高いことが分かった。

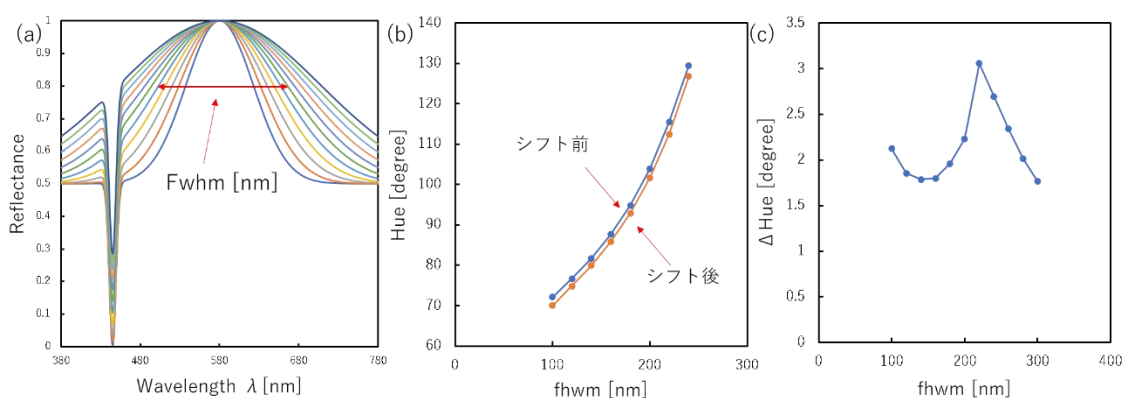


図 5.24 パターン 2 の反射スペクトルの peak の半値幅変化(a)それぞれの半値幅の反射スペクトル,(b)(a)の反射スペクトルの変換色の 1nm のシフト前とシフト後,(c)半値幅ごとの色相角変化量(dip の半値幅は 20 nm)

まとめ

単純な反射スペクトルの形状では短波長側の peak の半値幅が 77 nm、長波長側の dip の半値幅が 100 nm の反射スペクトルが最も色変化量が高いことが分かった。波長スペクトル全体が 1nm 長波長シフトするごとに約 4[degree]変化するものが最大であった。また、その際の発色は青色であることが分かる。等色関数の半値幅よりも 10~20nm 大きい peak もしくは dip をもつスペクトルが最適であることが分かった。この結果は表 5.4 から分かるように銀ナノドームの場合、ウサギ igG を投入した際波長 1nm 変化で色相角は 3.4[deg]変化していることから、現状の比色型プラズモニックバイオセンサでは理論的にもかなり高い感度を持っていることが考えられる。また dip と peak の半値幅によって大きく色相角変化が起きることが分かった。さらに感度の高い基板を作る際に dip と peak の半値幅を考慮する必要があることが分かった。また、複雑な形状の反射スペクトルなども AI などによる探索を行うことでさらに高い色変化量を持つ反射スペクトルを見つけられる可能性がある。

5.6 まとめ

銀ナノピラーのセンサ性能を測定するために、銀ナノピラーのバルク屈折率感度測定、イムノアッセイの研究を行った。その結果、バルク屈折率感度測定の結果は $730[\text{deg}/\text{RIU}]$ であった。さらに、イムノアッセイを行った結果、銀ナノピラーはウサギ IgG を検出できた。最後に銀ナノピラーとドームを比較した結果、銀ナノピラーの方が銀ナノドームよりも色の均一性があった。また、センシング性能ではバルク屈折率感度とその分解能は他のセンサの中で比較しても最も高い性能であった。次に銀ナノピラーの直接検出性能は分光法では銀ナノピラーのセンサ性能が良かったが、比色法では銀ナノピラーより銀ナノドームの方がセンサ性能は良いことが分かった。しかし、誘電体膜を堆積させたときの色変化は銀ナノピラーと銀ナノドームはほぼ同等の結果であった。このことから、銀ナノピラーの生体分子の検出性能は向上する可能性があることが分かった。また、単純な形状の反射スペクトルでは短波長側の peak の半値幅が 77 nm、長波長側の dip の半値幅が 100 nm の反射スペクトルが最も色変化量が高く、 $1[\text{nm}]$ 変化するごとに約 $4[\text{deg}]$ 程度変化した。そしてそのスペクトルの色相角は約 220 nm で青色に発色していた。このことから、銀ナノピラーの形状を改良することで反射スペクトルの形状などを調整する必要がある。

第6章 結論

本研究では、比色型プラズモニクセンサの応用に向けて大面積プラズモニクメタ表面の作製と評価を行った。3章では銀ナノドーム構造の表面被覆率を制御することで発色 que 変化することが分かった。表面被覆率が高いときに表面被覆率による色変化が抑えられるがその範囲が少ないことが分かった。数 mm^2 範囲では均一に発色するが数 cm^2 範囲では基板を大面積化するにあたり色の均一性を確保するのが難しいことが分かった。そこで4章ではモスアイフィルムを用いたプラズモニク色を持つ金属ナノピラー構造を用いて低コストで作製が容易なセンチメートルスケールの大面積化するプラズモニク色の作製を目指した。その結果、膜厚を変えるのみで、金属ナノピラー構造の発色することが分かった。これは銀の膜厚を変えることで構造のそれぞれの部分で吸収ピークが変化することに起因することが分かった。膜厚が薄いときにピラーの上部、中部および底部の各部に電場が発生しており、いくつもの吸収ピークが発生していた。膜厚が厚くなるにつれそれらの吸収ピークは青方シフトしていき金属ナノピラーの底部に強い電場と吸収ピークを発生させた。吸収ピークのシフトは金属ナノピラーの側面部が原因であることが分かった。また、この金属ナノピラーは比色型プラズモニクセンサの応用に有用である入射角度依存性も低いという結果であった。この結果は銀ナノドームに比べて銀ナノピラーは発色の制御と入射角度依存性において、優れていることが分かった。最後に、5章ではセンサ性能を評価した。まず、金属ナノピラーと銀ナノドームの発色の均一性を比較した。その結果、銀ナノピラーの方が発色に均一性があることが分かった。銀ナノピラーのバルク屈折率感度測定の結果は $730[\text{deg}/\text{RIU}]$ であった。この銀ナノピラーは比色型プラズモニク屈折率センサとしては、他のセンサと比べても最も高い感度と分解能を示した。また、銀ナノピラーの生体分子の直接検出性能は実際にウサギ IgG を検出することができた。しかし、銀ナノピラーの結果は銀ナノドームよりも劣っていた。しかし、シミュレーションでは同程度の色変化をする可能性があることが分かった。これらの成果は様々な光学機器を使用して測定されてきたプラズモンセンサ開発に一石を投じ、オンサイト測定などの次世代の高性能プラズモンセンサの設計の応用の可能性があることを示した。

今後の展望としては、銀ナノピラーの生体分子の直接検出性能をより検証することが挙げられる。ウサギ IgG 以外での生体分子の検出を検証することで銀ナノピラーの特性を明らかにする。また、銀ナノピラーの形状をより最適化しさらなる感度の上昇すること。また色の指標を Lab 空間の ΔE もしくは RGB のひとつも値のみで感度が上昇するか検証する必要がある。また、基板の製作の容易性から、多点同時計測やスマートフォンなどの小型カメラでの比色型検出ができることを実証することなどが挙げられる。

業績

査読つき論文(掲載済)

- ・ **Tuning plasmonic colors of Ag nanodomes by the arrangement of polystyrene beads template**

Yosuke Sugimoto, Kotaro Kajikawa, and Mana Toma

MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS 2021, VOL. 729, NO. 1, 61–6

- ・ **Metal Nanopillar Arrays Fabricated with Moth-Eye Films for Adjustable Plasmonic Colors and Colorimetric Plasmonic Sensing**

Yosuke Sugimoto, Kotaro Kajikawa, Dirk Mayer, Andreas Offenhäusser, and Mana Toma

ACS Applied Nano Materials ASAP Article FORUM ARTICLE May 20, 2024

投稿発表

- ・ 2021 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics
- ・ 杉本陽祐、梶川浩太郎、當麻真奈、第 69 回 応用物理学会春季学術講演会 23p-E303-4, (2022)
- ・ 2022 Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR) 31 Jul 2022
- ・ 杉本陽祐、梶川浩太郎、當麻真奈、第 70 回 応用物理学会春季学術講演会 15p-PB06-18, (2023)
- ・ 杉本陽祐、梶川浩太郎、當麻真奈、第 71 回 応用物理学会春季学術講演会 23a-11F-8, (2024)

謝辞

本研究は東京工業大学工学院電気電子系梶川研究室で 2019 年 4 月から 2023 年 6 月までの約 5 年間と當麻研究室で 2023 年 6 月から 2025 年 3 月までの約 1 年間に行われました。本論文を結ぶにあたりお世話になった方々に感謝の意を表したいと思います。

當麻真奈准教授や梶川浩太郎教授には研究に対して、常に適格な指導や助言をいただきました。また、審査員の伊藤治彦教授、飯野裕明准教授、三宮工教授、および大阪公立大学の岡本晃一教授にも適格な指導や助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

デクセリアルズ株式会社には、モスアイフィルムの提供頂きました。厚く御礼申し上げます。Mayer, Dirk、Offenhausser, Andreas には多くのデータの解析をして頂きました。厚く御礼申し上げます。

梶川研究室の先輩方である、Rahul Kumar 氏、明石直人氏、中村佑希氏、小林佑輔氏、Thanh Tam 氏、村井慎太郎氏には研究だけでなく研究室生活の様々なことを助けていただきました。また、研究室の同期・後輩である板倉雄士氏、伊藤有輝氏、百瀬智也氏、碓真一氏、並原慎之輔氏、後藤匠氏、堀江侃生氏、弘世幹久氏、吉川圭氏、平林大輝氏、柳田飛鳥氏、常岡堯氏、周彤氏、當麻研究室の後輩である平林大輝氏、三木啓夢氏、大久保元翔氏、Chanpanich Praisunan 氏、Huang Xin 氏、谷本黎次郎氏、森天翔氏、駒野祐大氏とは公私ともに研究室で切磋琢磨して生活を送ることができ、感謝しております。最後に、大学生活を支えていただいた家族や友人に深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Mudachathi, R et al., “Up Scalable Full Colour Plasmonic Pixels with Controllable Hue, Brightness and Saturation”. *Sci. Rep-Uk* 2017, 7 (1), 1 – 10.
- [2] Masashi Miyata et al., “Full-Color Subwavelength Printing with Gap-Plasmonic Optical Antennas”, *Nano Lett.* 2016, 16, 3166 – 3172
- [3] Fei Cheng et al., “Structural color printing based on plasmonic metasurfaces of perfect light absorption”, *Scientific Reports* volume 5, Article number: 11045 (2015)
- [4] Reza Kohandani et al., “High Quality Factor Hybrid Plasmonic-Nanowire Structural Color Generation”, *Plasmonics* (2022) 17:1549–1558
- [5] Atsutaka Miyamichi et al., “Plasmonic Color Filter Array with High Color Purity for CMOS Image Sensors”, *Sensors* 2019, 19, 1750
- [6] Matthias Keil et al., “Large plasmonic color metasurfaces fabricated by super resolution deep UV lithography”, *Nanoscale Adv.*, 2021, 3, 2236–2244
- [7] Beibei Zeng et al., “Ultrathin Nanostructured Metals for Highly Transmissive Plasmonic Subtractive Color Filters”, *Scientific Reports* volume 3, Article number: 2840 (2013)
- [8] Lal, S et al., “Nano-optics from sensing to waveguiding”. *Nature Photonics* 2007, 1 (11), 641 – 648
- [9] Yingjie Hang et al., “Plasmonic silver and gold nanoparticles: shape- and structure-modulated plasmonic functionality for point-of-care sensing, bio-imaging and medical therapy”, *Chem. Soc. Rev.*, 2024, 53, 2932–2971
- [10] Yu Wu et al., “Colorimetric Sensors for Chemical and Biological Sensing Applications”, *Sensors* 2023, 23(5), 2749
- [11] Xingsheng Yang et al., “Introduction of Multilayered Dual-Signal Nanotags into a Colorimetric-Fluorescent Coenhanced Immunochromatographic Assay for Ultrasensitive and Flexible Monitoring of SARS-CoV-2”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, 12327 – 12338
- [12] Jaspreet Walia et al., “Color Generation and Refractive Index Sensing Using Diffraction from 2D Silicon Nanowire Arrays”, *small* 2014, 10, No. 1, 144–151
- [13] Lisa Plucinski et al., “Substrate binding to cytochrome P450-2J2 in Nanodiscs detected by nanoplasmonic *Lycorgus cup* arrays”, *Biosensors and Bioelectronics* 75 (2016) 337–346
- [14] Peng Chen et al., “Nanoplasmonic Sensing from the Human Vision Perspective”, *Anal. Chem.* 2018, 90, 4916 – 4924
- [15] Te-Wei Chang et al., “Bifunctional Nano *Lycorgus Cup* Array Plasmonic Sensor for Colorimetric Sensing and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”, *Adv. Optical Mater.* 2015, 3, 1397–1404

- [16] Sheng-Chieh Yang et al., “Synthesis of multifunctional plasmonic nanopillar array using soft thermal nanoimprint lithography for highly sensitive refractive index sensing”, *Nanoscale*, 2015, 7, 5760 –5766
- [17] Chul-Joon Heo et al.,” Robust plasmonic sensors based on hybrid nanostructures with facile tunability”, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 13903–13907
- [18] Jiaorong Fan et al.,” Standing-wave resonances in plasmonic nanoumbrella cavities for color generation and colorimetric refractive index sensor”, *Applied Surface Science* 384 (2016) 534–538
- [19] Mansour Mahmoudpoura et al.,” Nanomaterials and new biorecognition molecules based surface plasmon resonance biosensors for mycotoxin detection”, *Biosensors and Bioelectronics* 143 (2019) 1116
- [20] Yanting Liu et al.,”Microfluidics-Based Plasmonic Biosensing System Based on Patterned Plasmonic Nanostructure Arrays”, *Micromachines* 2021, 12, 826
- [21] Te-wei Chang et al.,” Bifunctional Nano Lycurgus Cup Array Plasmonic Sensor for Colorimetric Sensing and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”, *Adv. Optical Mater.* 2015, 3, 1397–1404
- [22] Sumit Malik et al.,”Nanomaterials-based biosensor and their applications: A review”, *Heliyon* 9 (2023) e19929
- [23] Jeffrey N.Roe et al.,”Biosensor Development”,*Pharmaceutical Research*, Vol.9,No.7,1992
- [24] Min Song et al.,”Materials and Methods of Biosensor interfaces With Stability”, *Frontiers in Materials*, 2021, Volume 7, Article 583739
- [25] Xiaowei Guo et al.,” Surface plasmon resonance based biosensor technique:A review”, *J. Biophotonics* 5, No. 7, 483–501 (2012)
- [26] Anab Fatima et al.,” An Overview on Recent Advances in Biosensor Technology and its Future Application”, *Archives of Pharmacy Practice | Volume 13 | Issue 1 | 2022*
- [27] Kumar, K et al., “Printing colour at the optical diffraction limit”. *Nature Nanotechnol.* 2012, 7 (9), 557 – 561
- [28] Shawn J. Tan et al.,” Plasmonic Color Palettes for Photorealistic Printing with Aluminum Nanostructures”, *Nano Lett.* 2014, 14, 4023 – 4029
- [29] Li, Z. B et al., “Dual Color Plasmonic Pixels Create a Polarization Controlled Nano Color Palette”. *ACS Nano* 2016, 10 (1), 492 – 498.
- [30] Hu, D. J et al., “Laser-Splashed Three-Dimensional Plasmonic Nanovolcanoes for Steganography in Angular Anisotropy”. *ACS Nano* 2018, 12 (9), 9233 – 9239.
- [31] Chowdhury, S et al., “Wide-Range Angle-Sensitive Plasmonic Color Printing on Lossy-Resonator Substrates”. *Adv. Opt. Mater.* 2023, 12 (4), 2301678

- [32] Wang, X et al., “Asymmetric angular dependence for multicolor display based on plasmonic inclined-nanopillar array”. *Nanoscale* 2021, 13 (15), 7273 – 7278.
- [33] Lee, S. Y et al., “Metallic Nanodimple Arrays for Wide-Angle Coloration via Plasmonic and Structural Resonances”. *Chem. Mater.* 2021, 33 (12), 4628 – 4637
- [34] Vasily Lapidis et al.,” Surface Coloring and Plasmonic Information Encryption at 50000 dpi Enabled by Direct Femtosecond Laser Printing”, *Nano Lett.* 2024, 24, 12590 – 12596
- [35] Jongsun Yoon et al.,” Chemically and geometrically programmable photoreactive polymers for transformational humidity-sensitive full-color devices”, *Nature communications*, 15, Article number: 6470 (2024)
- [36] Li, G et al.,”Direction-Controllable Plasmonic Color Scanning by Using Laser-Induced Bubbles”,*Adv. Funct. Mater.* 2021, 31 (13), 2008579
- [37] Wanyi Li et al.,” Laser nanoprinting of floating three-dimensional plasmonic color in pH-responsive hydrogel”, *Nanotechnology* 33 (2022) 065302 (8pp)
- [38] Claudio U Hail et al.,” A Plasmonic Painter’s Method of Color Mixing for a Continuous Red – Green – Blue Palette”, *ACS Nano* 2020, 14, 1783 – 1791
- [39] Sharma, M et al., “Electrically Switchable Color Tags Based on Active Liquid-Crystal Plasmonic Metasurface Platform”. *Adv. Opt. Mater.* 2020, 8 (7), 1901182
- [40] Min Hu et al.,” Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles: understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance”, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1949-1960
- [41] Shuo Li et al., “A sensitive SPR biosensor based on hollow gold nanospheres and improved sandwich assay with PDA-Ag@Fe₃O₄/rGO”, *Talanta* 180 (2018) 156–161
- [42] Guangxiao Cao et al.,” A Functional Programmable Polypeptide Nanofibers-Modified Optical Fiber SPR Biosensor for Specific Detection of Rabbit IgG”, *IEEE SENSORS JOURNAL*, VOL. 24, NO. 8, 15 APRIL 2024
- [43] Qiong Wu et al.,” A highly sensitive SPR biosensor based on a graphene oxide sheet modified with gold bipyramids, and its application to an immunoassay for rabbit IgG”, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, Volume 10, 27 May 2022
- [44] Toma, M et al., “Sensitive Label-Free Immunoassay by Colorimetric Plasmonic Biosensors Using Silver Nanodome Arrays”. *Adv. Eng. Mater.* 2022, 25 (3), 20091
- [45] N S, King et al.,” Fano Resonant Aluminum Nanoclusters for Plasmonic Colorimetric Sensing”, *VOL.9, NO.11,10628-10636,2015*
- [46] Reinhard et al.,”Nanoparticle Design Rules for Colorimetric Plasmonic Sensors”., *ACS Appl. Nano Mater.*,3,5,4342–4350, 2020
- [47] Xu Zhu et al.,” A sensitive gold nanoparticle-based aptasensor for colorimetric detection of Ab1–40 oligomers”, *Anal. Methods*, 2018, 10, 641–645

- [48] Sujin Seo, Gang Logan Liu., " Nanoparticle-nanocup hybrid array structure with a tunable sensitivity for colorimetric biosensing", *Nanotechnology* 2023, 16(7): 9997 – 10003
- [49] Jiao-Rong Fan et al., "Plasmonic Metasurfaces Based on Nanopin-Cavity Resonator for Quantitative Colorimetric Ricin Sensing", *small* 2017, 13, 1601710
- [50] Zhumin Yu et al., "A vivid Au-porous anodicalumina composite film with the inverted taper structure for label-free detection", *Nano Res.* 2023, 16(7): 9997–10003
- [51] Xinhao Wang et al., "Self-Referenced Smartphone-Based Nanoplasmonic Imaging Platform for Colorimetric Biochemical Sensing", *Anal. Chem.* 2017, 89, 611 – 615
- [52] Mana Toma et al., "Direct detection of neuron-specific enolase using a spectrometer-free colorimetric plasmonic biosensor", *Anal. Methods*, 15, 2755, 2023
- [53] Mana Toma et al., "Sensitive Label-Free Immunoassay by Colorimetric Plasmonic Biosensors Using Silver Nanodome Arrays", *Adv. Eng. Mater.* 2023, 25, 2200912
- [54] Maarooof Abbas L, Michael et al., "Mie and Bragg Plasmons in Subwavelength Silver Semi-Shells", *Small*, 4, No. 12, 2292–2299(2008)
- [55] Yuki Nakamura et al., "visible and near-infrared broadband light absorber of cone-shaped metallic cavities". *Appl. Phys. Express* 2020, 13 (6), 062001
- [56] Mariko Kobayashi et al., "Broadband light absorber of gold-coated moth-eye film", *Opt Mater. Express* 2019, 9(9), 3744– 3752
- [57] Daiki Kawasaki et al., "Core-Shell-Structured Gold Nanocone Array for Label-Free DNA Sensing". *ACS Appl. Nano Mater.* 2019, 2 (8), 4983– 4990
- [58] Daiki Kawasaki et al., "TiN-contained polymer-metal core-shell structured nanocone array: Engineering of sensor performance by controlling plasmonic properties", *Sensors & Actuators: B. Chemical* 299, (2019), 12693
- [59] Roberts, A. S et al., "Laser Writing of Bright Colors on Near-Percolation Plasmonic Reflector Arrays". *ACS Nano* 2019, 13 (1), 71 – 77.
- [60] Wang, X. W et al., "Single-Step Laser Plasmonic Coloration of Metal Films". *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10 (1), 1422 – 1427.
- [61] Vincenzo Amendola et al., " Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review", *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (2017) 203002

Appendix

A.1 部分膜厚変化によるスペクトル変化解析

A.1.1 Side 膜厚によるスペクトル変化解析

そこで、図 A.1.1 に示すように、金属ナノピラー(30, 50 nm)の side 膜厚 がとても薄く、また均一でないため、何種類かの膜厚で光学特性の変化を確認した。図 4.10 では金属ナノピラー(30nm)のシミュレーションを示した。ここでは side 膜厚を 30~0 nm に変えてシミュレーションを行った。金、銀の両方の場合で、30 から 20 nm に下がっていくと、長波長側の反射率が下がっていった。さらに下げても長波長側の反射率はあまり変わらなかった。また、銀ナノピラーは 30nm から下がっていくと、580 nm 付近で反射率は上がっていった。金ナノピラーは 680 nm 付近で反射率は上がっていった。また、peak が出現し side 膜厚が薄くなっていくにつれ長波長側にシフトしていった。図 A.1.2 では同様に金属ナノピラー(50nm)のシミュレーションを示した。ここでは side 膜厚を 50~0 nm に変えてシミュレーションを行った。金、銀の両方の場合で、50 から 20 nm に下がっていくと、長波長側の反射率が下がっていった。さらに下げても長波長側の反射率はあまり変わらなかった。また、銀ナノピラーは 50nm から下がっていくと、480 nm 付近で反射率は上がっていった。金ナノピラーは 580 nm 付近で反射率は上がっていった。また、peak が出現し side 膜厚が薄くなっていくにつれ長波長側にシフトしていった。

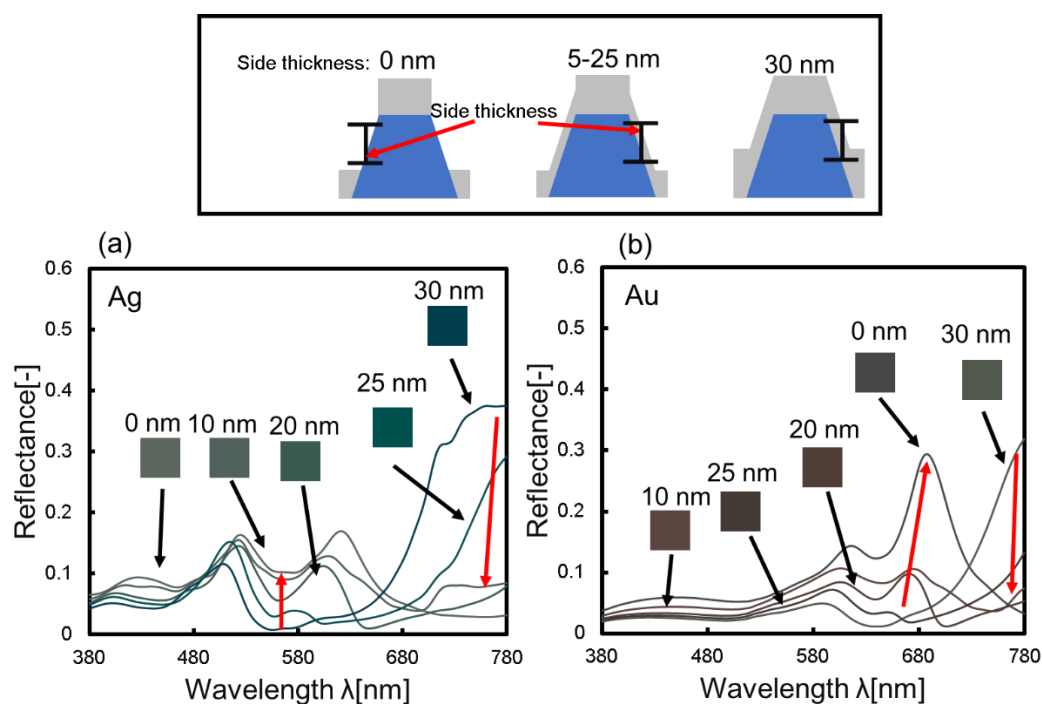


図 A.1.1 側面の膜厚を変更した際の金属ナノピラー($T=30\text{ nm}$)のシミュレーション(a)銀
(b)金

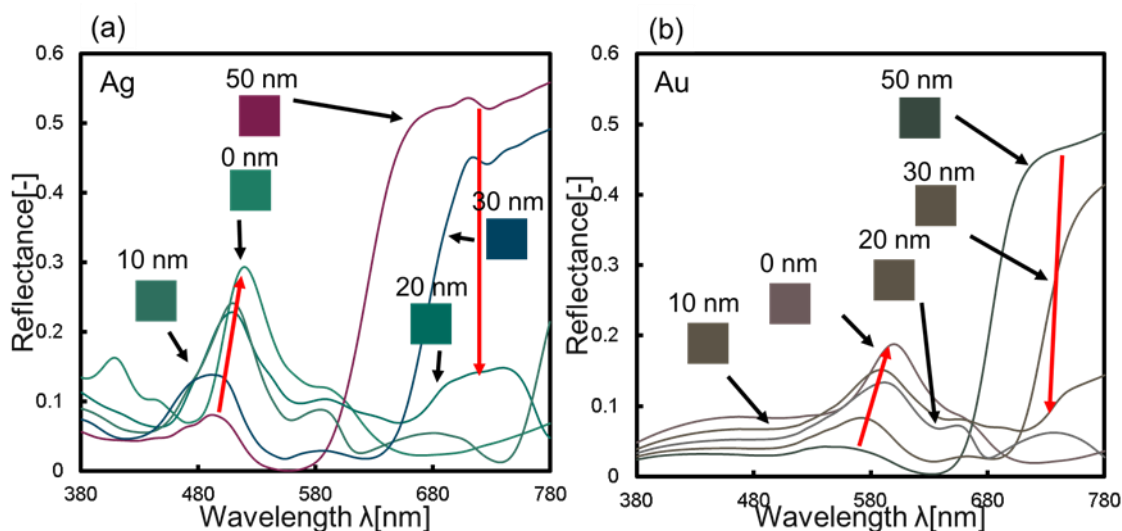


図 A.1.2 側面の膜厚を変更した際の金属ナノピラー($T=50\text{ nm}$)の反射スペクトルのシミュレーション(a)銀(b)金

A.1.2 Top diameter によるスペクトル変化解析

次に、高い膜厚での蒸着による形状変化による反射スペクトルの変化を確認した。図では bottom film diameter を $190\sim 160\text{ nm}$ に変えてシミュレーションを行った。 190 nm から下がっていくにつれ dip が鋭くなっていった。それ以外の反射スペクトルの概形は bottom film diameter を変えてもほとんど変化がなかった。さらに、確認のために金属ナノピラー (150 nm) のシミュレーションを示した。図が示すように bottom film diameter が 190 nm から 185 nm になったときに 2 つの dip が 1 つになっていった。さらに、bottom film diameter を小さくすると dip 位置が短波長側にシフトしていった。このことから、計算により完全な形状を再現できていなくとも、金属ナノピラーの構造の変化による反射スペクトルの変化の原因が推定できた。

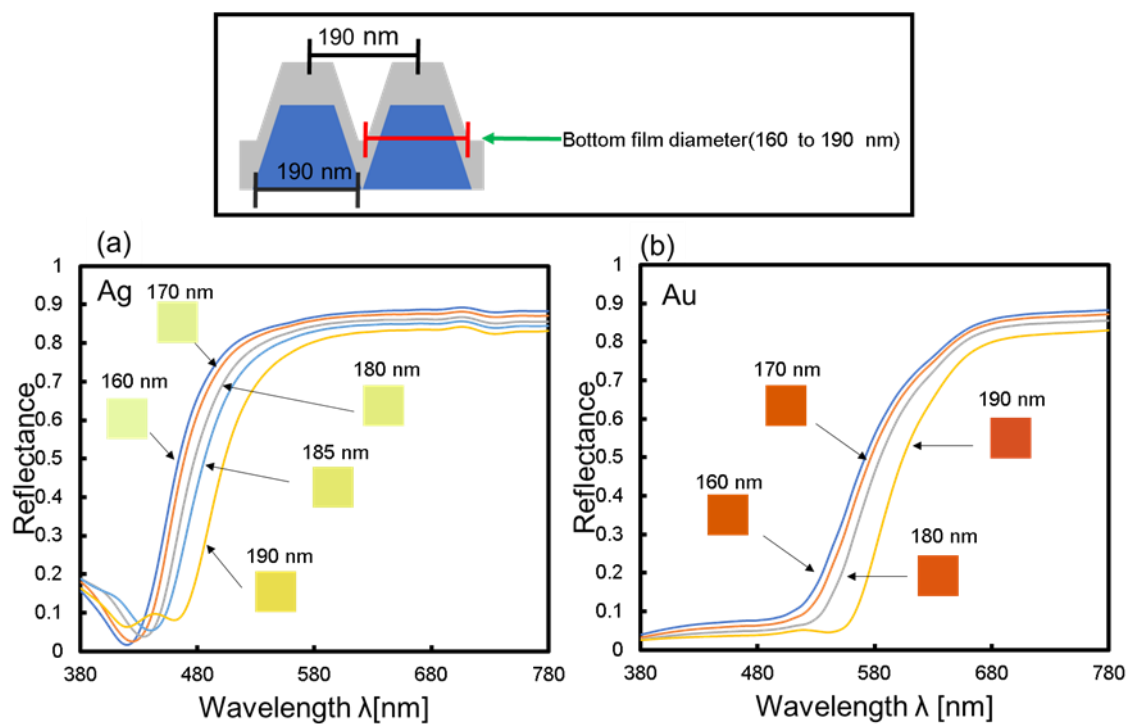


図 A.1.3 金属部の底部直径を変化させた際の金属ナノピラー($T=100$ nm)の反射スペクトル(a)銀(b)金

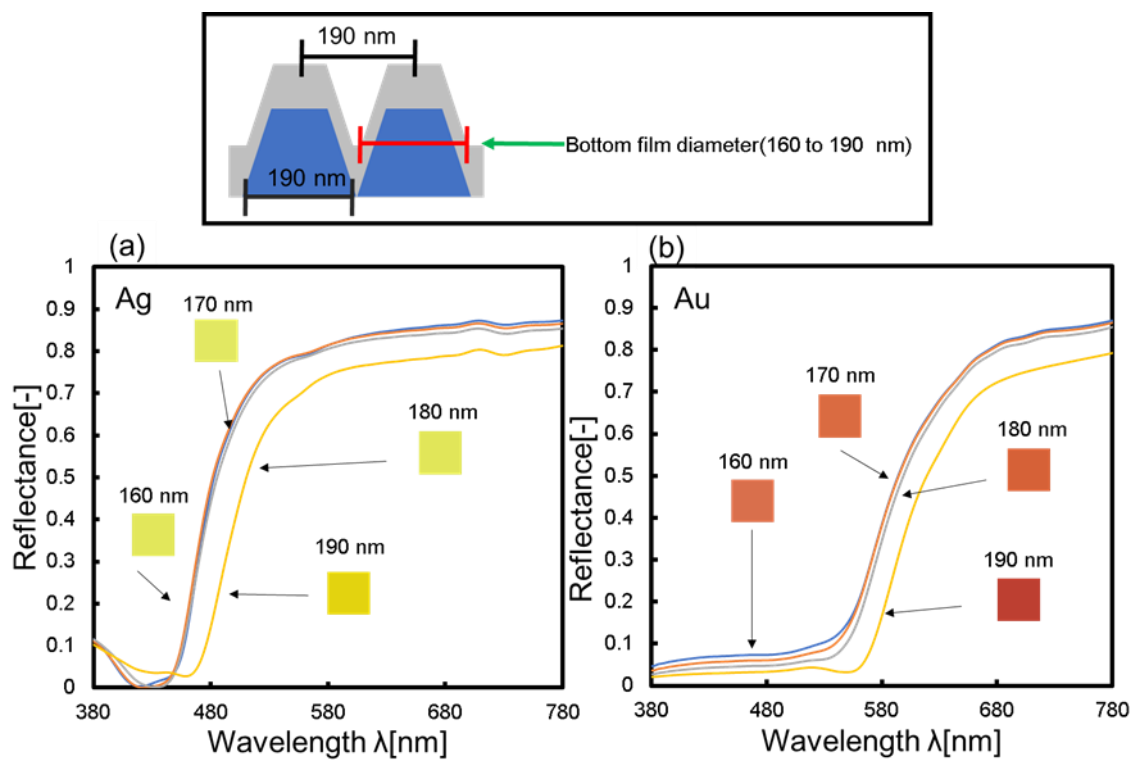


図 A.1.4 金属部の底部直径を変化させた際の金属ナノピラー($T=150$ nm)の反射スペクトル(a)銀(b)金

A.2 プラズモニック色構造

本論文ではプラズモニック色の歴史は浅く構造の名称が統一されていない、また金属ナノ構造である以上様々な 3 次元構造を作製可能なことから、プラズモニック色を発色する金属ナノ構造は大きく分けて 7 種類に分けて解説する。具体的には金属ナノホール構造[1, 2, 3]、金属ナノ格子構造[1,3]、プラズモニック導波路[4]、金属ナノピラー、金属ナノディスク[5]および金属ナノ粒子構造,金属ナノドーム構造[6, 7]である。金属ナノピラーとナノディスクはほぼ同じ形状だが高さが違うため分けて分類した。金属ナノピラーは高さ 100nm 以上の円錐や円柱および円錐台を分類している。また、金属ナノディスクは高さ 50nm 程度を分類している。プラズモニック色は現在、主に色調の調整、つまり色域の拡大や高い彩度を得ることが研究されており上記の構造で可能であることが分かっている。その中でも、金属ナノピラー構造が最も色調の調整に優れている。次にプラズモニック色を応用する上で光の入射角度、偏光依存性の制御が重要とされている。情報暗号化などはプラズモニック色の高い入射角度、偏光依存性を利用している。主に金属ナノホールと金属ナノピラー構造が利用されている。逆に低い入射角度、偏光依存性は高解像度印刷や比色型プラズモニックセンサーで重要視されている。これらは金属ナノディスク、ランダム構造及び金属ナノドーム構造で主に達成している。これらは構造が不規則、周期性を崩すことで達成している。[5, 8, 9, 10, 11]それ以外では金属ナノホール、格子構造が達成しておりナノホールの誘電体部で光を閉じ込め、特定の光のみを反射させることで達成している。[1, 12, 13]

A.3 プラズモニック色構造の作製手法

これらの発色するプラズモニックメタ表面の作製手法は、主に、電子線リソグラフィ (EBL)、レーザー微細加工、ナノインプリント法、およびナノスフィアリソグラフィの4種類がある。まず、電子線リソグラフィ (EBL) は素材に電子銃を使い構造を作製する手法である。[14-15] この手法で作製する構造は金属ナノ格子、ナノピラー、およびナノホール構造が主である。特徴としては、数 10nm～数 100nm サイズのナノ構造を高精度に作製できることにある。デメリットは高コスト、作製速度が遅いことから大面積化しづらいなどが挙げられる。

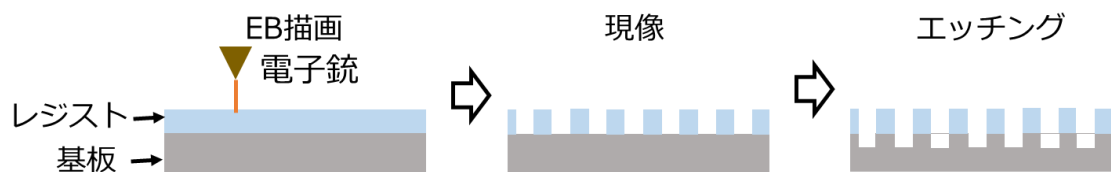


図 1.1. 電子線リソグラフィ (EBL)

レーザー微細加工による金属ナノ構造の作製には主に2つの手法がある。レーザーアブレーションによるレーザーエネルギーを使用して材料を直接除去する技術とフェムト秒レーザー加工により極小範囲に短時間で熱による変形を与える微細加工である。作製される。作製される構造は主にナノホール、ナノピラー及びナノ粒子構造がある。特徴としては高精度の加工が可能なこと、短時間で加工できることから面積で構造を作製しやすい。デメリットとしては専用装置が必要で高コストであることである。



ナノインプリントリソグラフィ(NIL)は、UV レジスト塗布した基板に準備した鋳型を加圧&UV 照射し、所望の構造を作製することである。[16, 17]利点は上記に示した EBL と同等のナノレベルの微細加工を一括で大面積をコピーできることである。そのため、大幅に製造コストを下げるができる。欠点は所望の微細な構造をもつ金型をつくる必要があることである。また、金型を作製する際に初期コストが高いことが挙げられる。

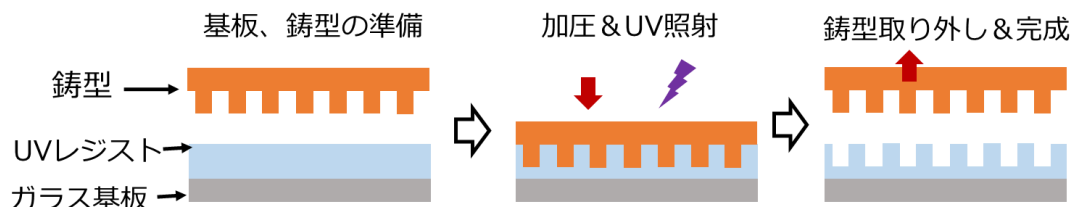


図 1.2. ナノインプリントリソグラフィ(NIL)

最後に、ナノスフィアリソグラフィ(NSL)は自己組織化によってナノスフィアを自然に並ばせ構造を作製する手法である。[6,7,18-21]作製される構造は金属ナノドーム構造である。金属ナノ構造アレイの構成要素として金属ナノ粒子[21]、誘電体ナノ粒子[7]、およびブロック共重合体[19]が使用されている。この手法は大面積化しやすい、作製がしやすい、および低コストというメリットがある。デメリットは基板の再現性が低いことである。

当研究では、コストが低く作製できる手法であるナノインプリントリソグラフィ(NIL)とナノスフィアリソグラフィ(NSL)の二つに着目し、比色型プラズモニクセンサへの応用に向けてプラズモニクメタ表面の大面積化を目指した。

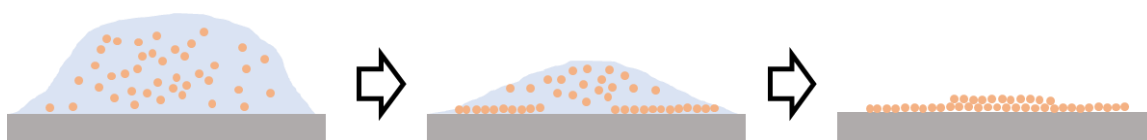


図 1.3. ナノスフィアリソグラフィ(NSL)

Appendix の参考論文

- [1] Yudie Huang et al., "Aluminum Plasmonics Based Highly Transmissive Polarization-Independent Subtractive Color Filters Exploiting a Nanopatch Array", *Nanotechnology* 33 (2022) 135302 (8pp)
- [2] Radwanul Hasan Siddique et al., "Scalable and controlled self-assembly of aluminum-based random plasmonic metasurfaces", *Light: Science & Applications* (2017) 6, e17015
- [3] Murthy, S et al., "Plasmonic color metasurfaces fabricated by a high speed roll-to-roll method". *Nanoscale* 2017, 9 (37), 14280 – 14287
- [4] Alex F. Kaplan et al., "High efficiency resonance-based spectrum filters with tunable transmission bandwidth fabricated using nanoimprint lithography", *Appl. Phys. Lett.* 99, 143111 (2011)
- [5] Vivek R. Shrestha et al., "Wafer-scale plasmonic metal–dielectric– metal structural color featuring high saturation and low angular dependence", *Nano Lett.* 2014, 14, 6672 – 6678
- [6] Tengfei Qiu et al., "Nanosphere Lithography: A Versatile Approach to Develop Transparent Conductive Films for Optoelectronic Applications", *Adv. Mater.* 34, 2103842, 2022
- [7] Liancheng Wang et al., "Large Area Plasmonic Color Palettes with Expanded Gamut Using Colloidal Self-Assembly", *ACS Photonics* 2016, 3, 627 – 633
- [8] Ye, M et al., "Angle-insensitive plasmonic color filters with randomly distributed silver nanodisks". *Opt. Lett.* 2015, 40 (21), 4979 – 4982
- [9] Daniel Franklina et al., "Self-assembled plasmonics for angle-independent structural color displays with actively addressed black states", *PNAS*, June 16, 2020, vol. 117, no.24, 13350–13358
- [10] Q J Wu et al., "Plasmonic reflection color filters with metallic random nanostructures", *Nanotechnology* 28 (2017) 085203 (5pp)
- [11] Cencillo-Abad, P et al., "Ultralight plasmonic structural color paint". *Sci. Adv.* 2023, 9 (10), eadf7207
- [12] Wu, Y.-K. R et al., "Angle-Insensitive Structural Colours based on Metallic Nanocavities and Coloured Pixels beyond the Diffraction Limit". *Sci. Rep.* 2013, 3, 1194.
- [13] Liu, H et al., "Investigation of angle-insensitive grating color filters at periods much smaller than the wavelength of incidence". *Appl. Opt.* 2023, 62 (28), 7536 – 7543.
- [14] Mehdi Keshavarz Hedayati et al., "Review of Metasurface Plasmonic Structural Color", *Plasmonics* (2017) 12:1463–1479
- [15] Zhu, X et al., "Plasmonic colour laser printing". *Nature Nano technolgy.* 2015, 11 (4), 325

- [16] Nazrin Kooy et al., "A review of roll-to-roll nanoimprint lithography", *Nanoscale Research Letters* 2014, 9:320
- [17] Højlund-Nielsen et al., "Plasmonic Colors: Toward Mass Production of Metasurfaces". *Adv. Mater. Technol.* 2016, 1 (7), 1600054
- [18] Tran, V. T et al., "Rapid Assembly of Magnetoplasmonic Photonic Arrays for Brilliant, Noniridescent, and Stimuli-Responsive Structural Colors". *Small* 2022, 18 (17), 2200317 DOI: 10.1002/smll.202200317.
- [19] Kim, J. Y et al., "Highly tunable refractive index visible-light metasurface from block copolymer self-assembly". *Nature. Communications.* 2016, 7 (1), 12911.
- [20] Shinohara, S et al., "Colorimetric plasmon sensors with multilayered metallic nanoparticle sheets". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, 17 (28), 18606 – 18612.
- [21] Takei, H et al., "Absorption spectrum of surface-bound cap-shaped gold particles". *Opt. Lett.* 2002, 27 (5), 342 – 342