

基板の電荷反転による 2次元コロイド結晶の作製

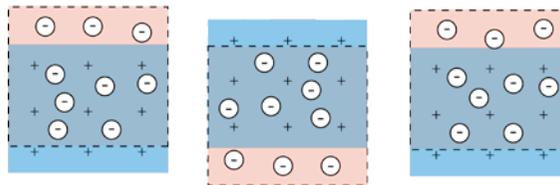
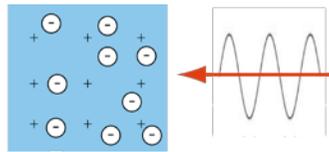
名古屋市立大学 医薬学総合研究院(薬学)

コロイド・高分子物性学分野 准教授 豊玉 彰子

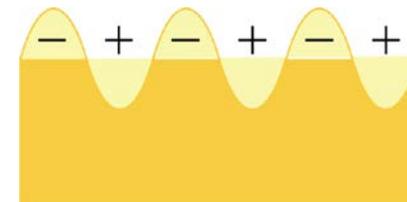
2024年10月29日

研究背景

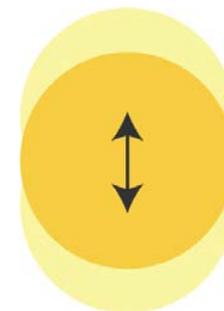
表面プラズモン共鳴: 金属内の自由電子が、光照射により振動(共鳴)



表面プラズモン共鳴 (SPR): 表面プラズモンが伝搬



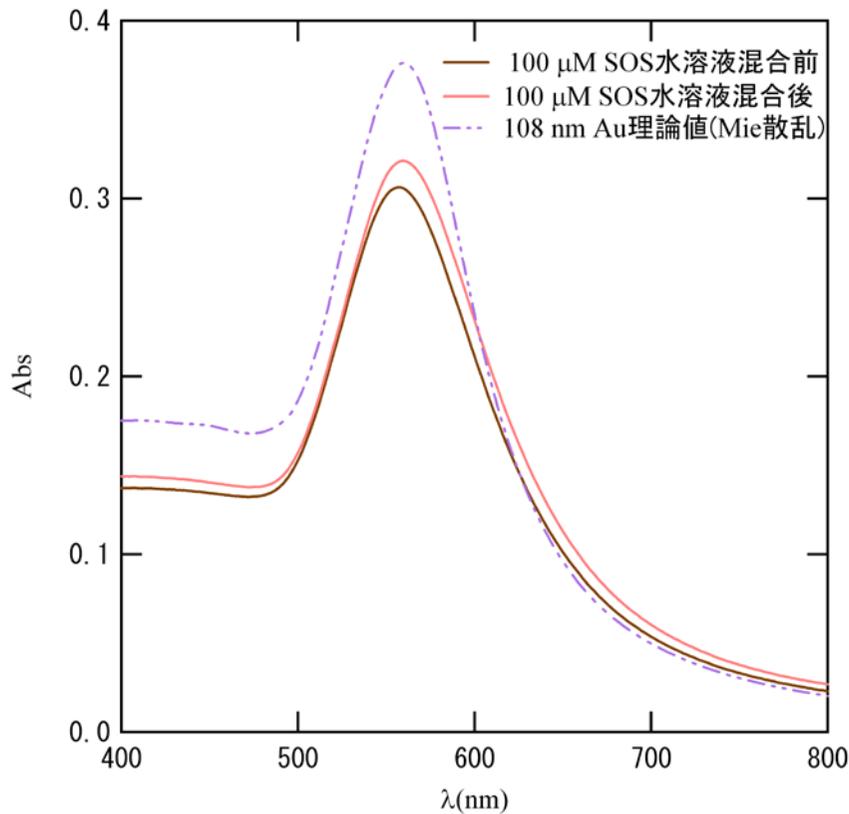
金属コロイド粒子の場合、粒子内にプラズモンが局在 (LSPR)



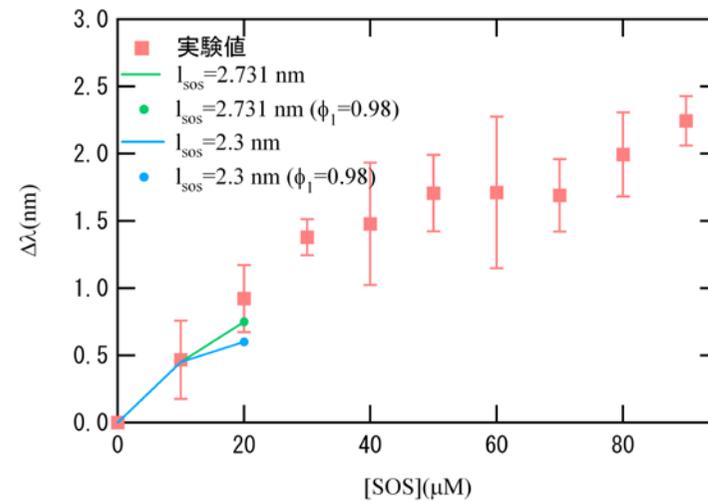
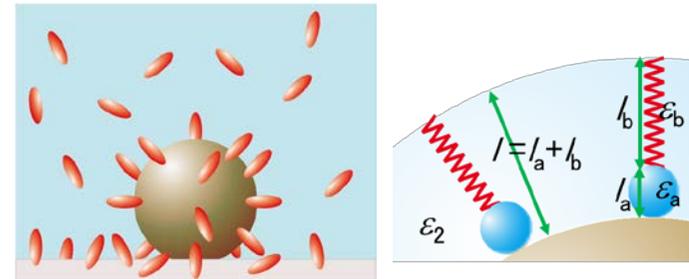
分子が金粒子に吸着すると、共鳴周波数が変化→分子の定性・定量分析が可能

物質吸着 → 粒子周囲の誘電率が增加→ 金粒子の吸収ピークが長波長シフト

例：界面活性剤オクタデシル硫酸ナトリウム(SOS)の金粒子(100 nm)吸着

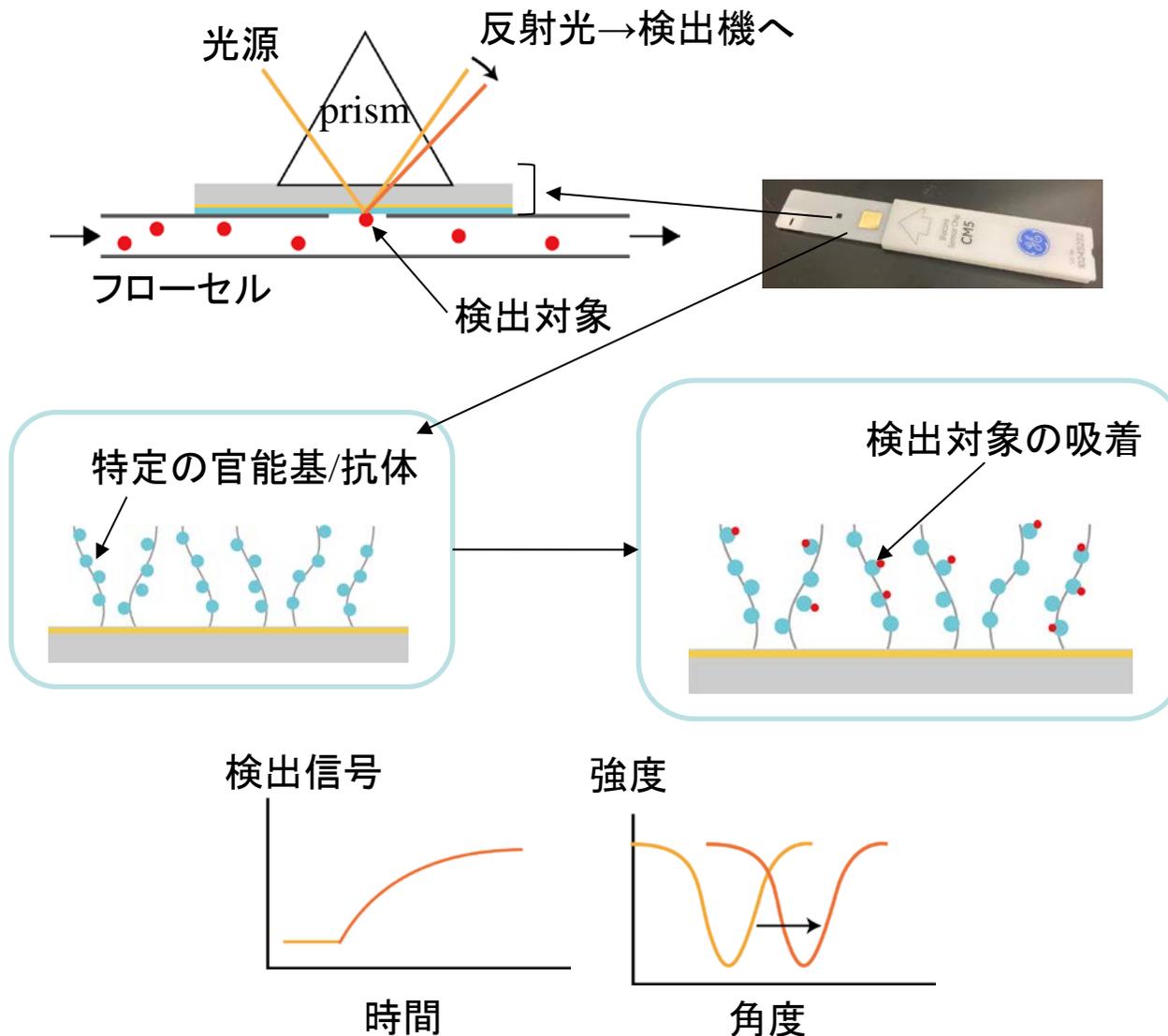


吸収スペクトル



ピーク波長のSOS濃度依存性

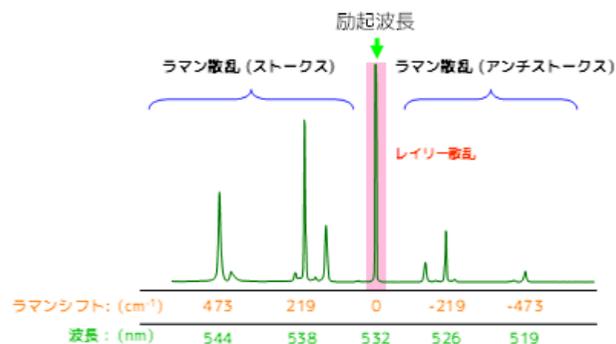
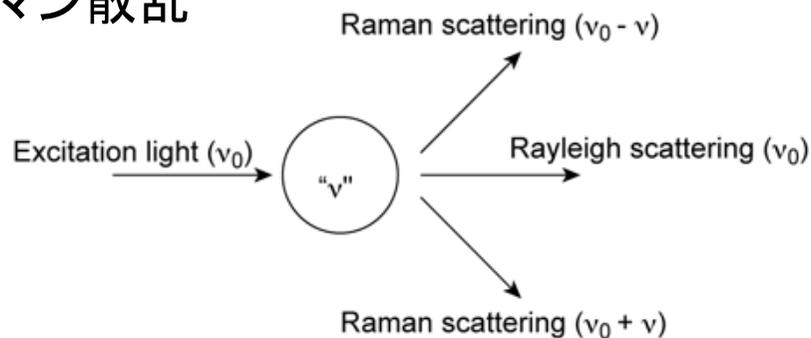
SPR (金蒸着膜)を用いた物質検出装置(市販品)の例



LSPR (平板上金微粒子)を用いた装置も市販されている

表面増強ラマン散乱(SERS)基板への応用

■ ラマン散乱



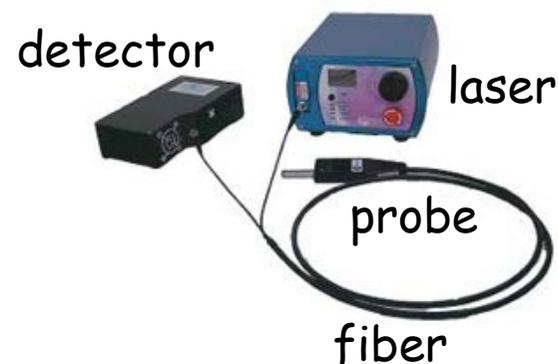
- 金や銀等の貴金属粒子間の狭い隙間
- 電場が増強される、「hot spot」
- SERSに用いられる。



- 構造が規則的なほうが、増強効率が高い(多孔体など)

Controlled Assembly of SERS Substrates
Templated by Colloidal Crystal Films
J. Mater. Chem., 16, 1207-1211(2006).

- 本研究で測定に用いた小型ラマン分光計(Ocean Optics社)



SCIENTIFIC REPORTS

OPEN **Plasmonic mode interferences and Fano resonances in Metal-Insulator- Metal nanostructured interface**

Received: 02 April 2015
Accepted: 30 August 2015
Published: 24 September 2015

Rana Nicolas^{1,2}, Gaëtan Lévêque¹, Joseph Marae-Djouda^{1,4,5}, Guillaume Montay¹, Yazid Madji⁶, Jérôme Plain¹, Ziad Herro¹, Michel Kazan¹, Pierre-Michel Adam¹ &

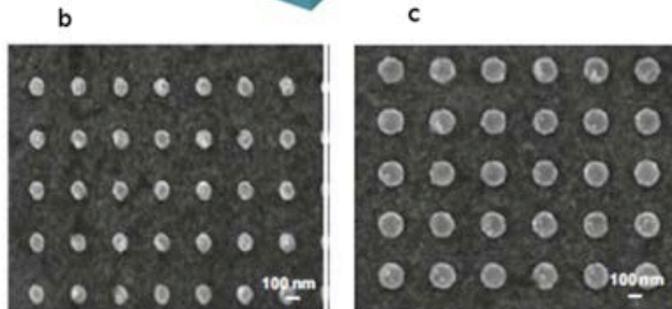
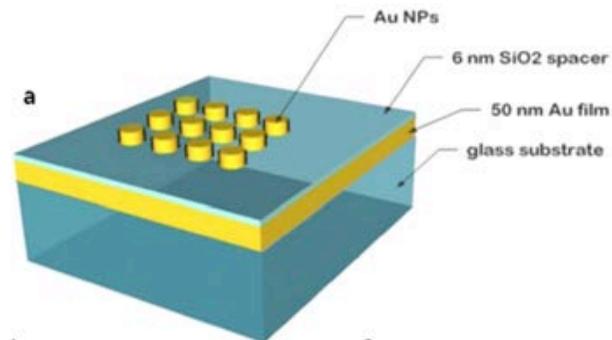


Figure 1. (a) Schematic of the designed interface of Au NPs on 6-nm-thick SiO₂ spacer on a 50-nm-thick Au film. SEM images of Au NPs with center-to-center distance of 300 nm and diameters (b) 110 nm (c) 140 nm.

ガラス基板に金蒸着→シリカ膜蒸着→電子線リソグラフィーで金粒子アレイ作製

他の粒子＋薄膜系の共鳴の報告

Felidj et al., Phys.Rev.B 2002

Moreau et al., Nature 2012

Ciraci et al., Science 2012

本構造は、類似構造中、「センシング感度が最高」と報告 (FOM = 3.8)

<https://www.nature.com/articles/srep14419>

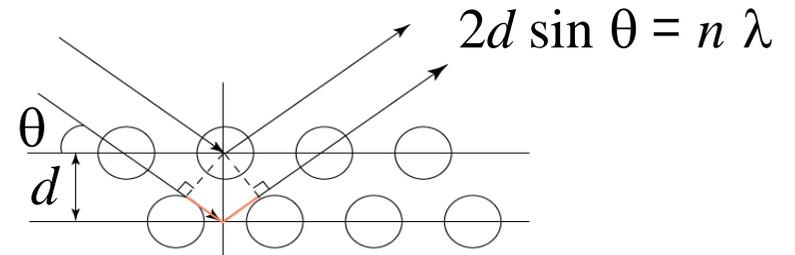
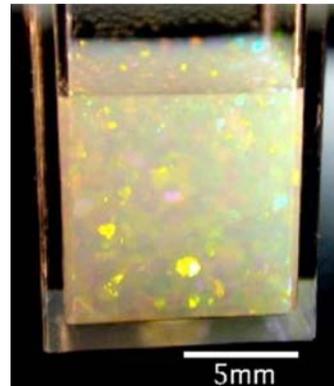
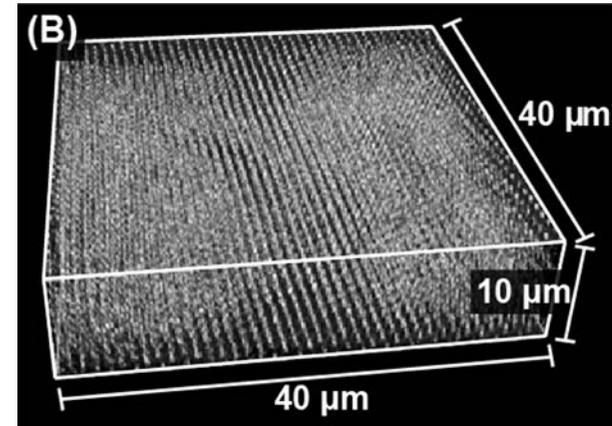
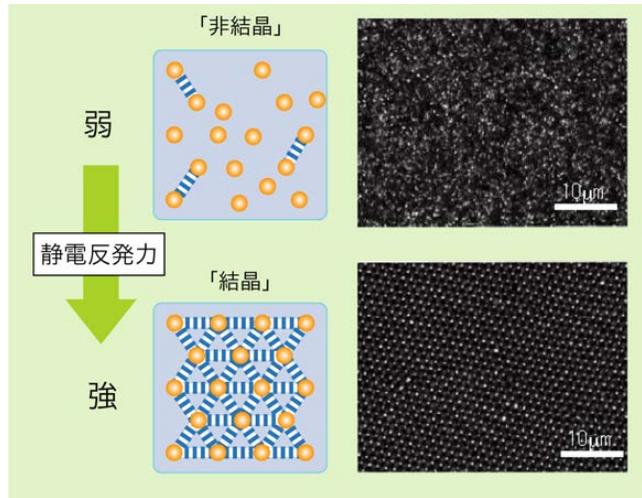
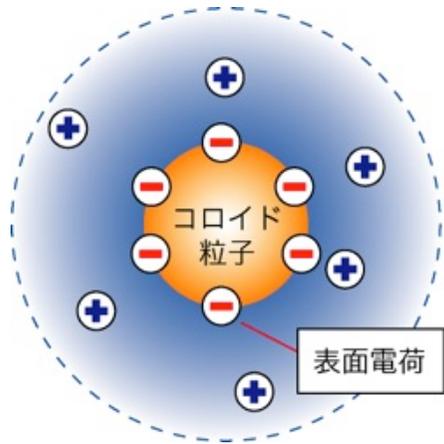
従来技術とその問題点

2D規則構造の作成には、リソグラフィやレーザー加工による方法などがあるが、

- ・ 大面積の加工には時間を要する
 - ・ 微細加工になるほど大型装置が必要
- などの課題がある。

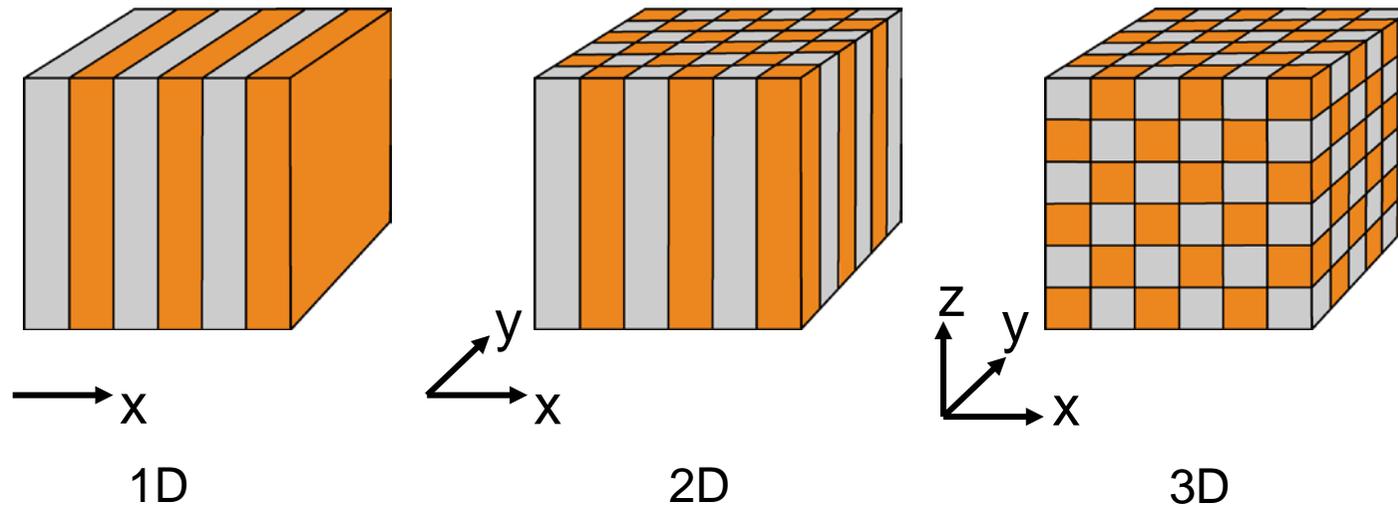
二次元コロイド結晶構造体及びその製造方法

■ 3D荷電コロイド結晶 (粒子間の電気的反発により規則構造が自発的に生成)

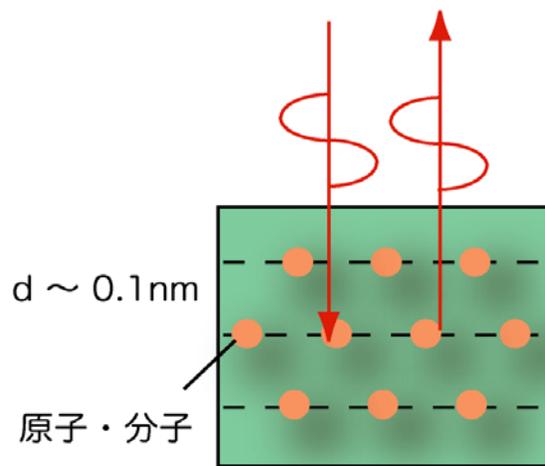


<フォトリック結晶>

屈折率が光の波長程度の周期で変化する材料：“光半導体”として作用。
下図のように1次元から3次元の構造がある。

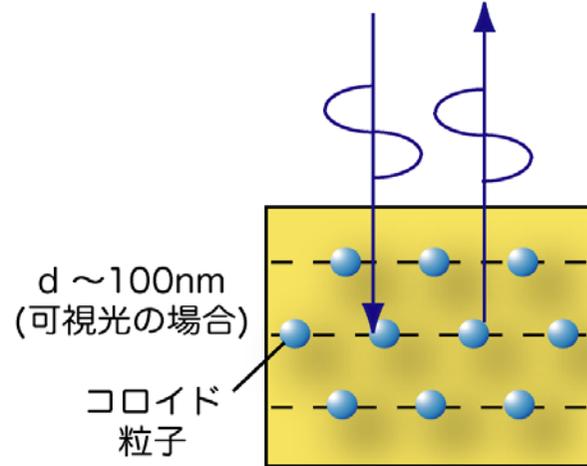


波としての電子をBragg回折



半導体結晶

電磁波をBragg回折

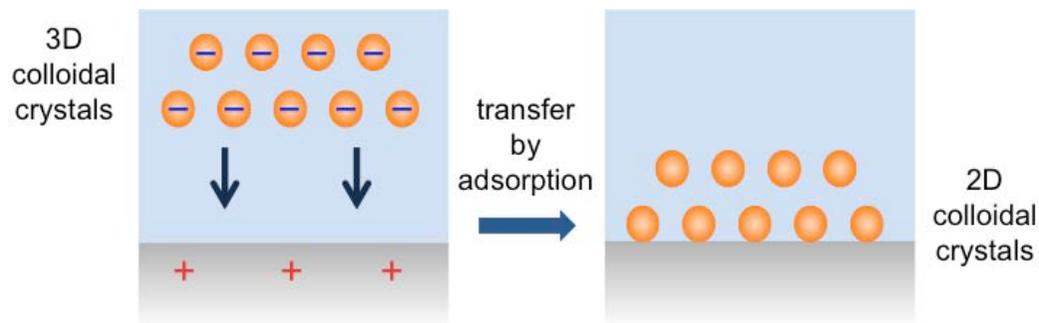


フォトリック結晶

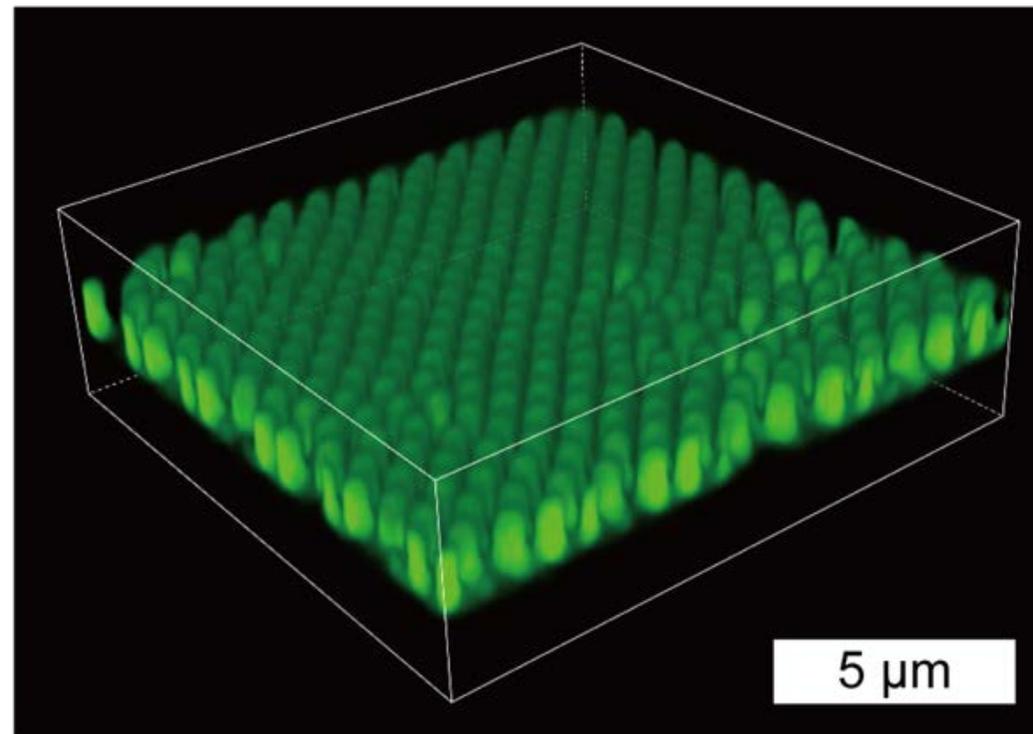
100 nm ~ 1 μm サイズの
コロイド微粒子を用いた
周期構造（コロイド結晶）
→ **3次元フォトリック
結晶**

*他手法（電子線リソグラフィ
法など）では構築が困難

■ 3D荷電コロイド結晶(マイナス荷電粒子)をプラス荷電の基板に吸着させて、2Dコロイド結晶を作製。



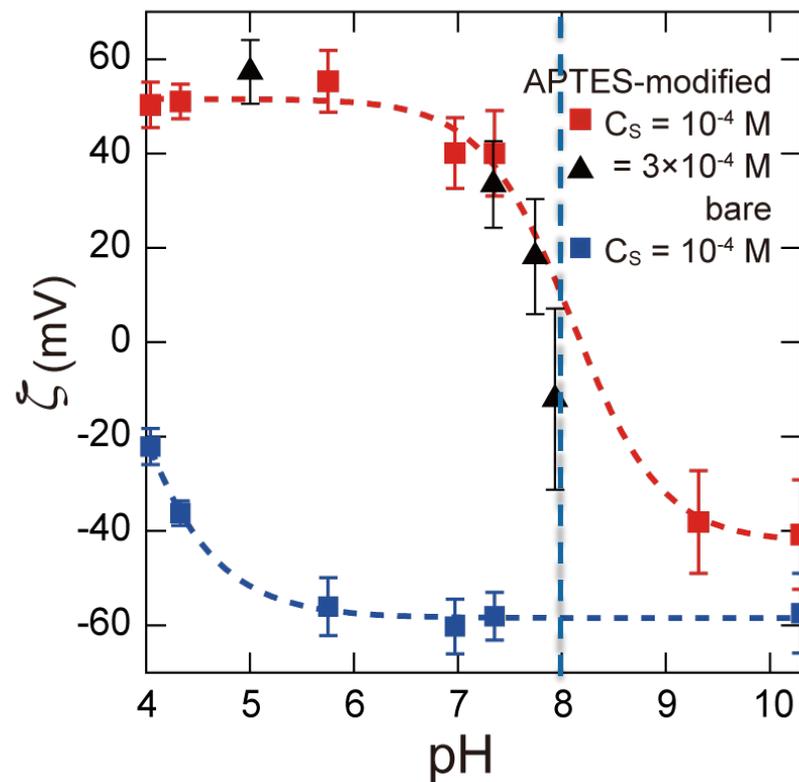
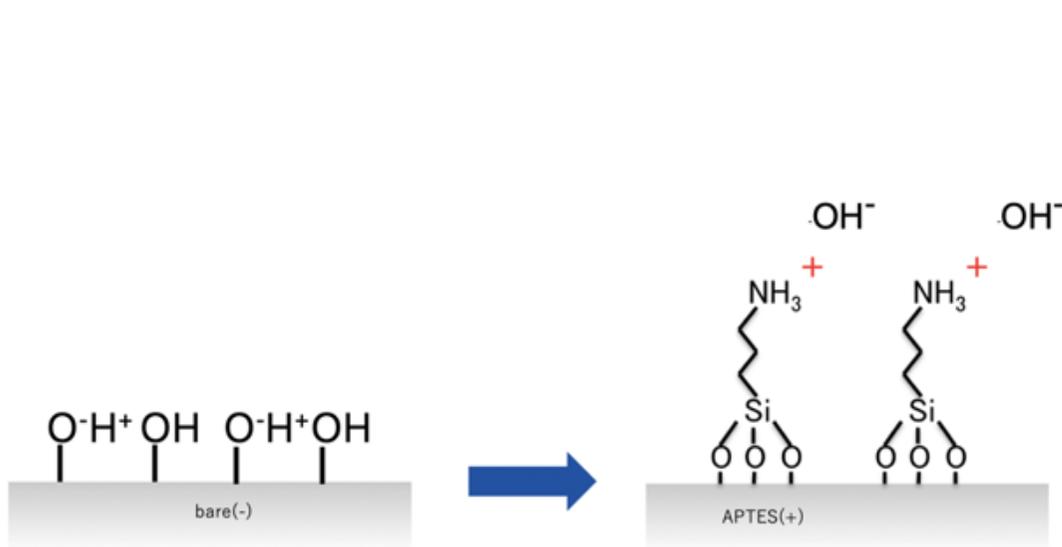
Aoyama et al., Langmuir 2019



蛍光PS粒子2D結晶

プラス荷電の基板

■ガラス (SiO_2) 表面をシランカップリング剤 (APTES) で修飾したとき、アミノ基とシラノール基が共存。等電点 $\text{iep} = \text{約}8$ 。

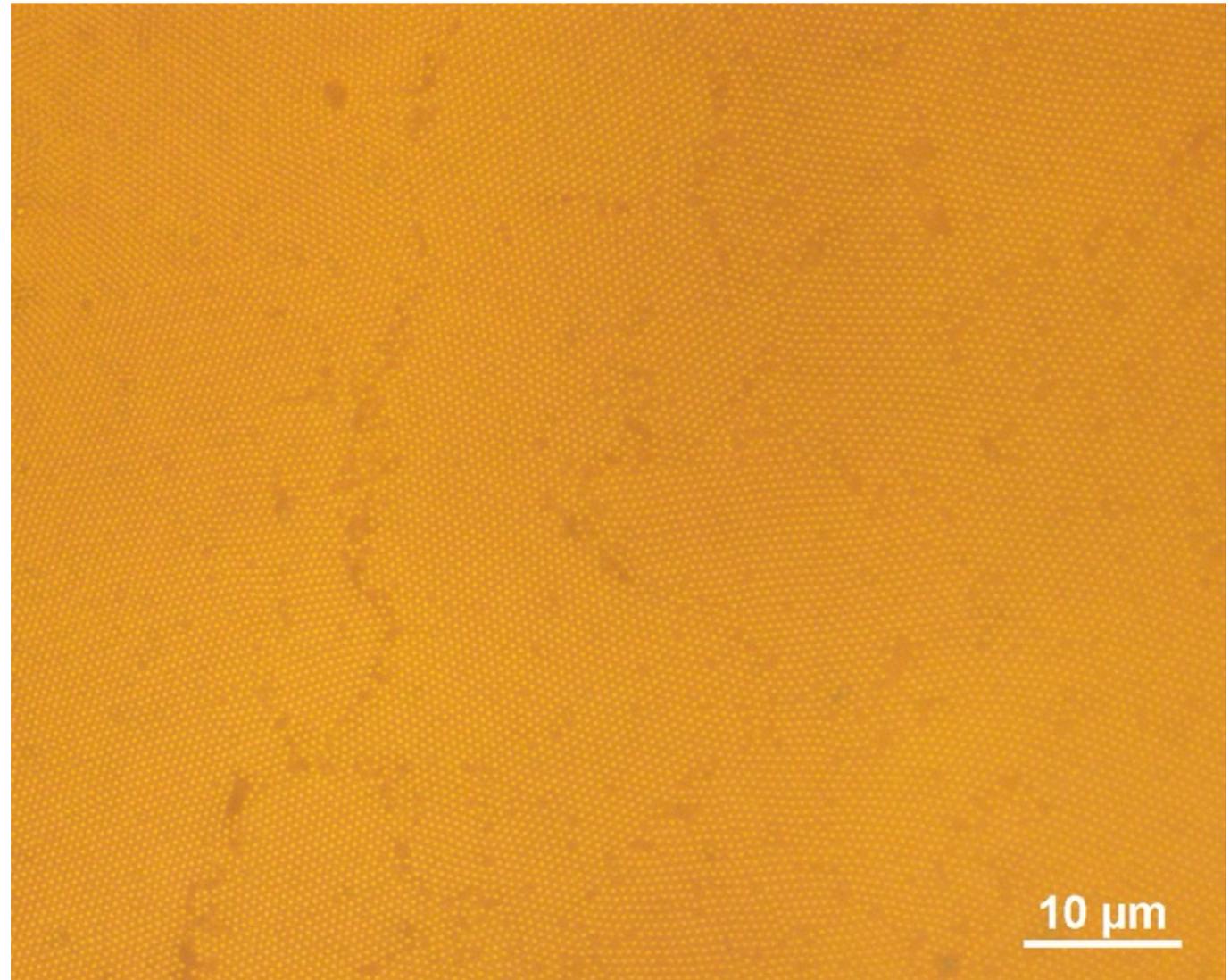


表面電位のpH変化

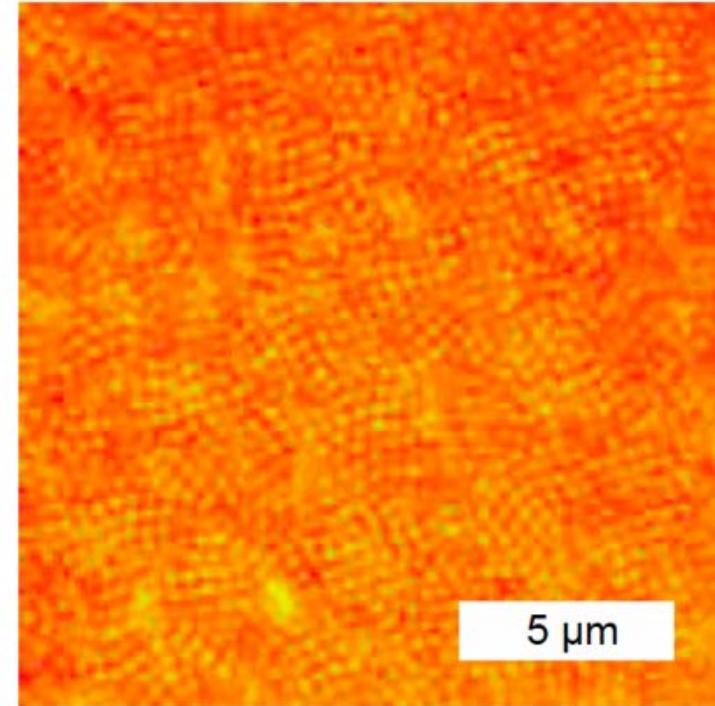
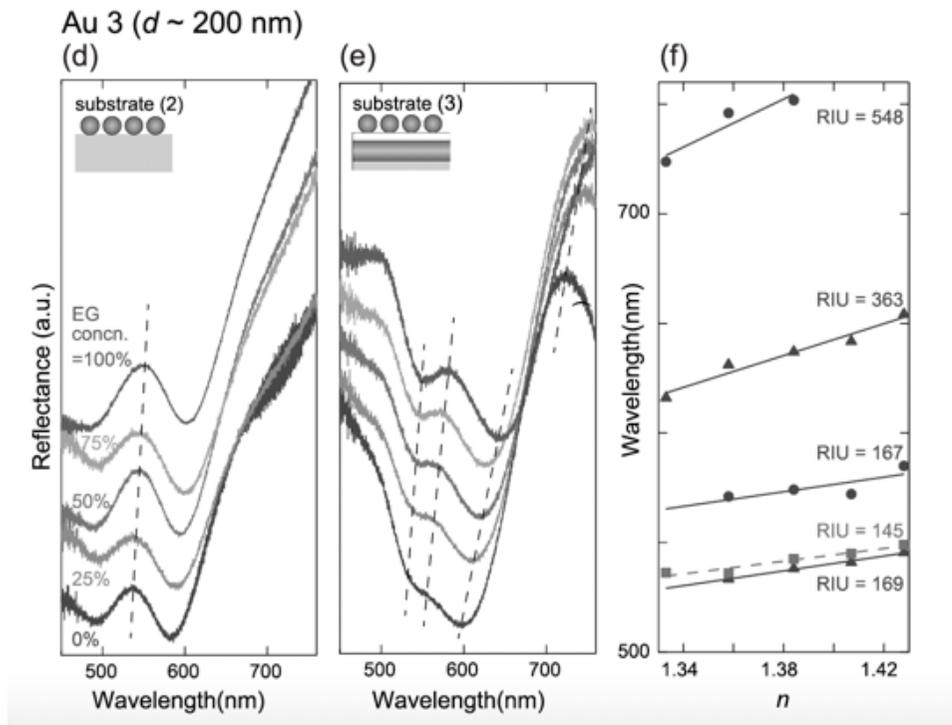
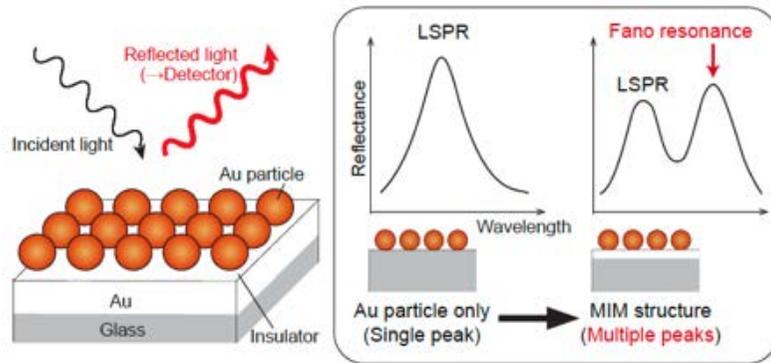
■ 3D金コロイド結晶

直径: 100 nm

濃度: 0.005 wt%



■ 2D荷電コロイド結晶

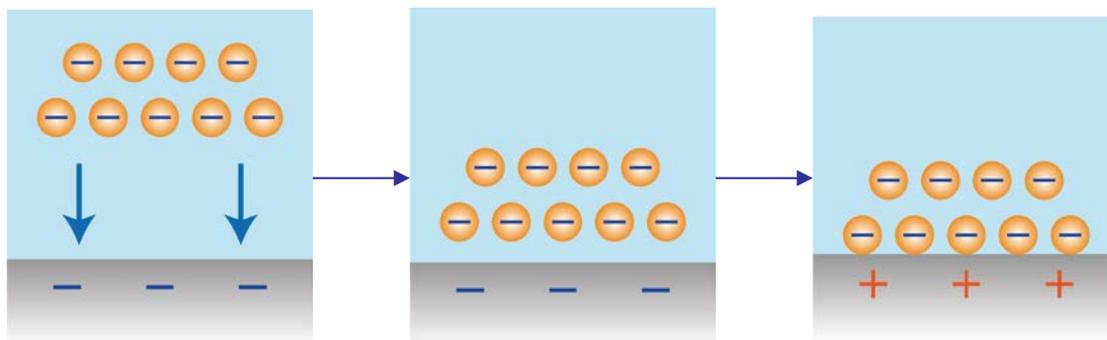


Y.Aoyama et al., Chem. Pharm. Bull. 2022

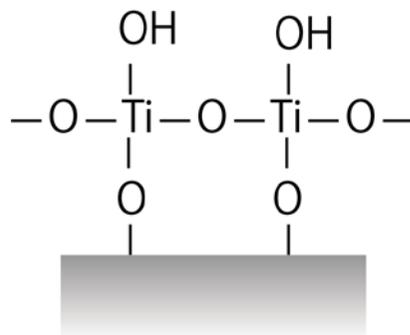
新技術の特徴・従来技術との比較

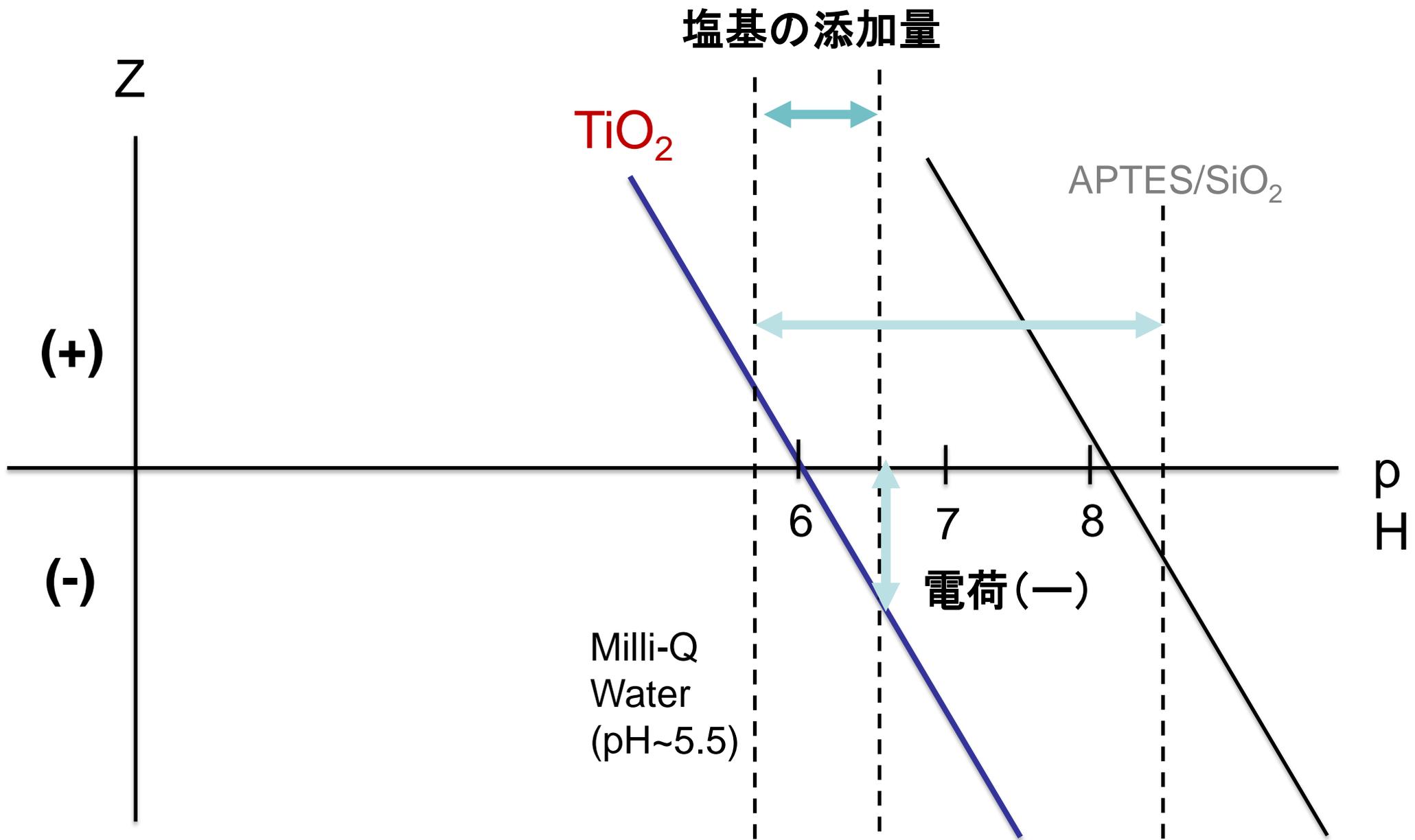
- 基板の電荷符号を反転させる過程を導入したため
結晶構造の高品質・大面積化に成功。
 - 初めから粒子と反対符号の基板を使っていたため、一瞬で基板に吸着し、構造が乱れることも多かった。
- 基板の等電点を制御することに成功。
 - 等電点を制御できるようになったことから、基板の電荷符号を反転させる時に必要な塩濃度を減少させることが可能になった。
 - より大面積の2Dコロイド結晶が安定的に得られるようになった。

- 3D荷電コロイド結晶(マイナス荷電粒子)をマイナス荷電の基板に滴下。結晶構造が十分安定してから、基板の電荷をプラスに反転させる。プラス荷電の基板に粒子が吸着して、2Dコロイド結晶を作製。

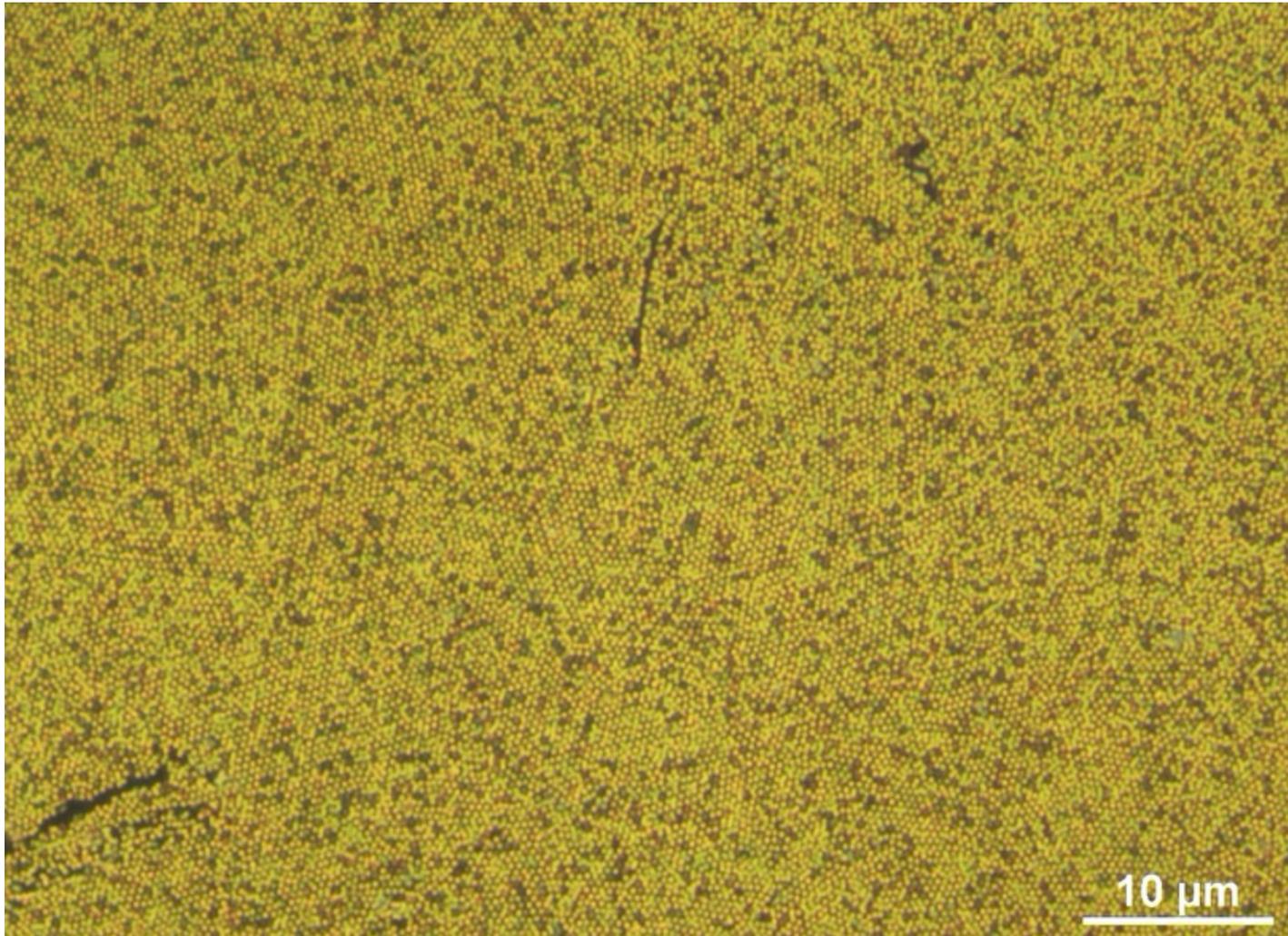


- 基板修飾を、APTESからTiO₂に変更することで、基板の等電点を制御。

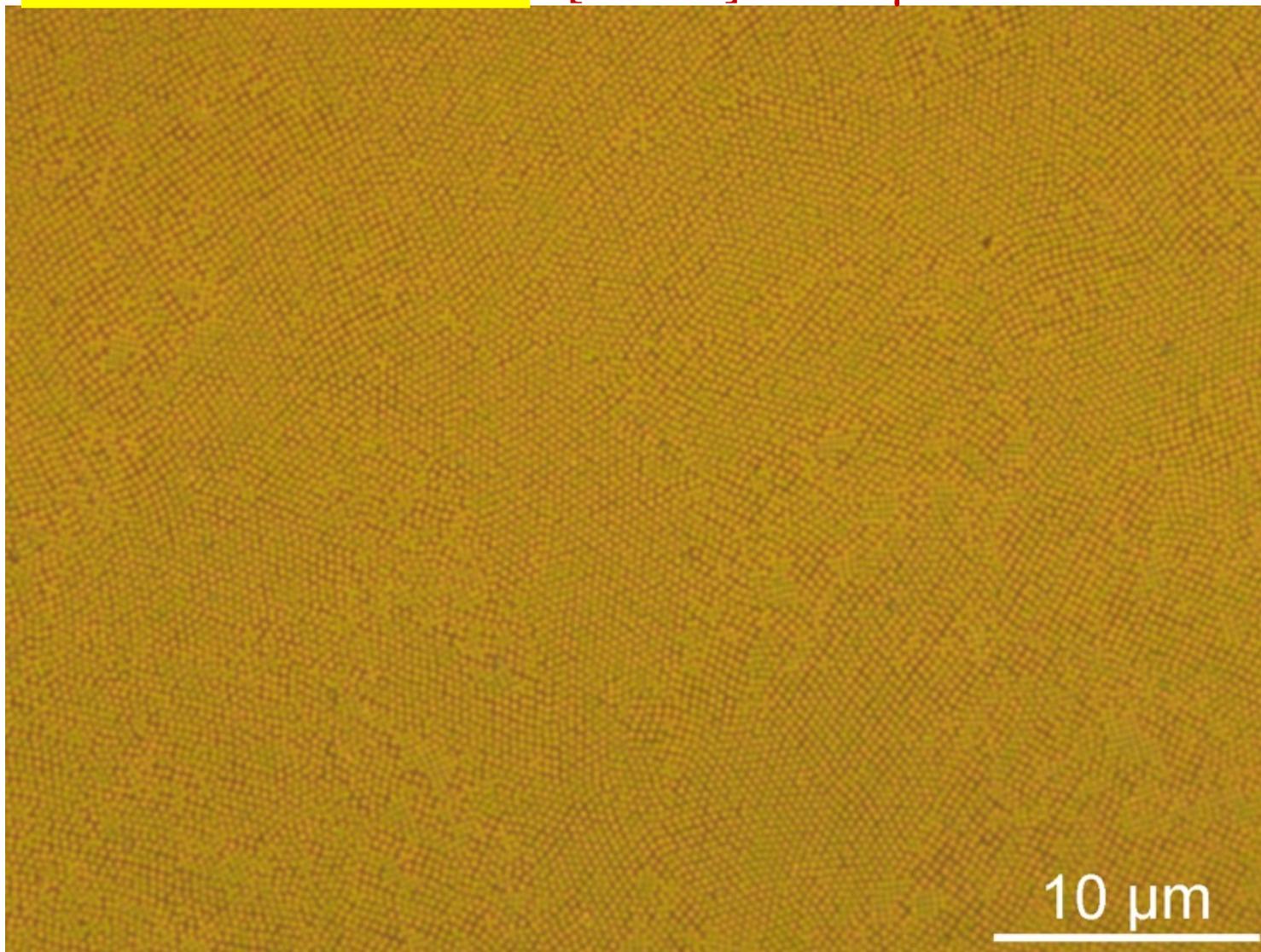




APTES修飾ガラス、 $[\text{NaOH}] \sim 625 \mu\text{M}$ 。結晶構造が乱れて吸着



100% TiO₂コートガラス、[NaOH] ~ 100 μM 結晶の乱れは軽減



想定される用途

(1) 表面プラズモン(SPR)基板

分析、センシング、診断チップ等

(2) 表面増強ラマン散乱(SERS)基板

高感度な微量分析

- 医療、衛生、環境分野で活用を期待
- 様々な抗原抗体反応と組み合わせ可能
- 高感度
- 安価・量産可能

(3) 基板等の表面修飾

より複雑な2D構造を作成するなど、光学特性の制御

実用化に向けた課題

- 現在、試験用の有機溶媒や水溶液系で感度を確認したが、生体分子の分析例が少ない。
- 今後、抗原抗体反応を組み込んで実験データを取得し、条件設定を行っていく。
- SPR基板については、結晶化条件の最適化の必要もある。

企業への期待

- 診断用や微量分析のチップへの応用を検討されている企業との共同開発を希望。
- 実用化に向けたターゲット分子の絞り込みを含めた共同検討。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術は大量生産が可能のため、最適化することでより企業に貢献できると期待する。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。
- 本格導入にあたっての技術指導等を行いたい。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 二次元コロイド結晶構造体
及びその製造方法
- 出願番号 : PCT/JP2024/007273
- 出願人 : 公立大学法人名古屋市立大学
- 発明者 : 山中淳平、豊玉彰子、
奥園透、山口めぐみ、
田代耀

コロイド結晶技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称 : コロイド共晶、コロイド共晶固化体、及びそれらの製造方法
 - ・ 特許番号 : 特許第6754963号(米国特許権利化済US10675604)
 - ・ 出願人 : 公立大学法人名古屋市立大学
 - ・ 発明者 : 豊玉彰子／山中淳平／奥藺透／宇田聡(東北大)／野澤純(東北大)
-
- ・ 発明の名称 : SERS測定用材料及びその製造方法
 - ・ 特許番号 : 特許第7079923号
 - ・ 出願人 : 公立大学法人名古屋市立大学
 - ・ 発明者 : 豊玉彰子／山中淳平／奥藺透
-
- ・ 発明の名称 : SPR測定用基板及びその製造方法
 - ・ 特許番号 : 特許第7253169号
 - ・ 出願人 : 公立大学法人名古屋市立大学
 - ・ 発明者 : 山中淳平／豊玉彰子／平嶋尚英／奥藺透／青山柚里奈

お問い合わせ先

名古屋市立大学
産学官共創イノベーションセンター

TEL 052-853-8309

FAX 052-841-0261

e-mail ncu-innovation@sec.nagoya-cu.ac.jp