

ノート

LSPR センサヘッドの開発

加沢エリト*¹⁾ 若林 正毅*²⁾

Development of the LSPR sensor head

Elito Kazawa*¹⁾, Masaki Wakabayashi*²⁾

キーワード：ガスセンサ，局在表面プラズモン共鳴，金ナノドットアレイ，電子ビームリソグラフィ，グレースケール露光

Keywords：Gas detector, Localized surface plasmon resonance, Arrays of gold nanodots, Electron beam lithography, Grayscale photolithography

1. はじめに

金(Au) ナノドット基板に多孔質体を積層する事で，幅広いガス濃度に応答するガスセンサを構築できる事を既に報告した⁽¹⁾。このシステムは，多孔質体に吸着した気体の毛管凝集をAuナノドットで生じる局在表面プラズモン共鳴(localized surface plasmon resonance：LSPR)⁽²⁾の変化で検出するものである。LSPRガスセンサシステムの応答特性を図1に示す。このガスセンサシステムはトルエン換算で2 ppm～3 %濃度の揮発性有機化合物(volatile organic compounds：VOC)を検知できるもので，既存の工業用ガスセンサより遥かにワイドレンジである。その一方で，試作したシステムは250 mm×380 mm×h100 mmの大きさで，かつ高価な分光器を用いて計測しているので工業用ガスセンサとしては不向きであった。そこで本研究では，LSPRガスセンサシステムを小型・安価に構成する事を検討した。

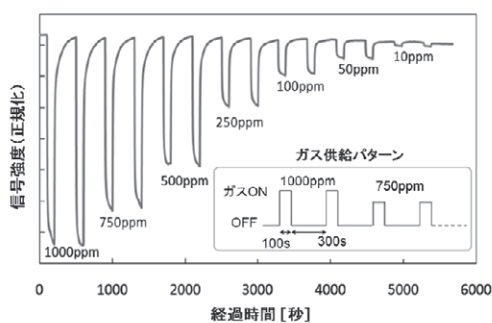


図1. LSPRガスセンサシステムの応答特性
図中に示したガス濃度変化に対する応答信号を正規化して示す

2. 設計

2.1 LSPRセンサの原理 金などの金属ナノ粒子に光を照射すると，LSPRを生じて特定波長の光を吸収する。この光吸収波長は金属ナノ粒子近傍の媒質の屈折率によって変

化するため，バイオセンサなど物質検知としての応用が提案されている⁽³⁾⁽⁴⁾。一般的には，分光器を用いて光透過スペクトル変化を測定する手法が用いられているが，ナノ粒子の条件を整えると，特定波長の光強度変化を計測するだけで周囲媒質変化を検知できるようになる。たとえば，図2に示したナノドット構造では，波長1250 nmの光強度を測定する事で3種類のアアルコールを識別する事ができる。

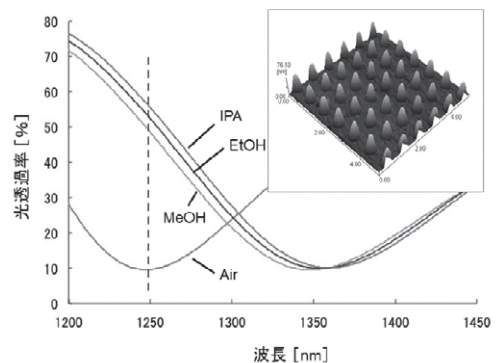


図2. AuナノドットアレイのLSPR特性⁽⁵⁾

直径400 nm 高さ60 nmのAuドットを800 nmピッチで格子状に配置した時のLSPR特性(波長-透過率特性)。波長1250 nmの強度変化に着目すると，空気(Air)，イソプロピルアルコール(IPA)，エタノール(EtOH)及びメタノール(MeOH)の識別が可能である。図中はナノドットアレイのAFM像(5 μm×5 μm)

2.2 検出波長の設定 以前の研究においては，LSPRの共鳴波長を1200 nm付近に設定していた。しかしながら，波長1200 nm付近に感度を持つ受光素子はInGaAsフォトダイオードの様に比較的高価である。同様に，波長1200 nmの光源はハロゲンランプなど高価である。そこで，本研究では製造コストが低くなる様に汎用の光半導体部品を用いる事を検討した。受光素子には，最大感度波長が800 nm付近のSiフォトディテクタを選定し，光源としては，高輝度かつ安価である発光波長800～950 nmのIR-LEDを用いる事とした。

従前の共鳴波長1200 nmを900 nm付近に変更するためにはAuナノ粒子の大きさを変更する必要がある。そこで，電磁解析手法のひとつであるFinite-difference time-domain

事業名 平成24年度 基盤研究

*¹⁾ 電子半導体技術グループ*²⁾ 元電子半導体技術グループ

method (以下FDTD法) を用いてAuナノ粒子の最適寸法を求めた。FDTDシミュレーションの例を図3に示す。直径300 nm, 高さ50 nmのAuナノドット構造を600 nm間隔で配置するのが望ましいという結果になった。

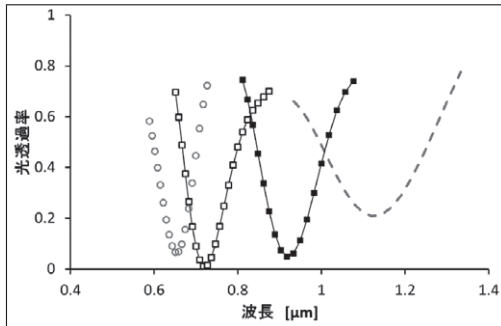


図3. FDTDシミュレーションの結果
微粒子径と共鳴波長の関係を示す

2.3 EBL条件 Auナノドット構造の作製には、以前の研究と同様に、電子線リソグラフィ (electron beam lithography: EBL) 及びリフトオフ法を用いた。工程概要を図4に示す。電子線描画の時間を短縮するために一般的なスキャン描画法ではなくスポット描画法を用いた。スポット描画法は電子ビーム電流及び、ビーム照射時間によってパターン寸法が大きく変化するばかりか、パターン間隔によってもパターン寸法が大きく変化してしまう。そこで、直径300 nmの円形パターンを600 nm間隔で配置するために必要な描画条件を実験で求めた。描画時間が短く、かつパターン径の微調整が可能である理由から、照射時間1200 μ s, ビーム電流200 pAを標準条件として選定した。

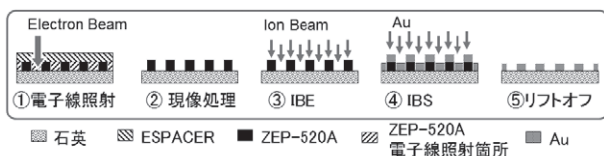


図4. Auナノドットアレイの作製工程

①電子線レジストZEP-520A及び導電性樹脂ESPACERを塗布した石英基板に電子線を照射し、②現像処理を行う。③更にArイオンビームエッチング (ion beam etching: IBE) で表面処理した後、④イオンビームスパッタ (ion beam sputter) 法で金を成膜する。⑤最後に不要なレジストを溶剤等で除去するとAuナノパターンが得られる (リフトオフ)。

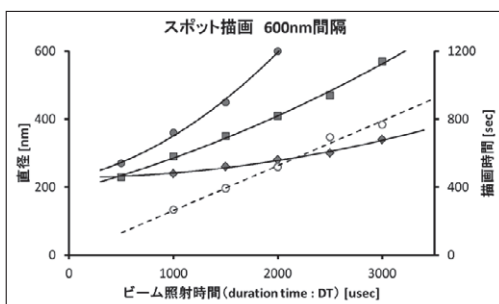


図5. スポット描画条件

ビーム電流及び照射時間を変えた時に得られる円形パターンの径を比較した。描画時間はビーム照射時間に依存する

3. 試作・今後の課題

新しく試作したLSPR波長900 nmのAuナノドットアレイ基板及び干渉フィルタを用いてセンサユニットの試作を行った。Auナノドット基板のLSPR特性及び試作ユニットの外観を図6に示す。光源には発光波長940 nmのレンズ付き狭指向IR-LEDを用いると共に、受光素子にはフォトセンサIC TSL-230を使用し、8bitマイクロコントローラボード Arduino UNO (MPU: ATmega328) を用いて光信号強度をLCD表示している。センサヘッドユニットには直径1 mmのテフロンチューブを挿入できる様にしており、Auナノドット基板表面に液体試料を滴下できる。

試料滴下の有無によって信号が変化する事を確かめた。高価な分光器を用いる事なく、安価な光半導体部品を用いてLSPRセンサを構成できる事を確かめた。

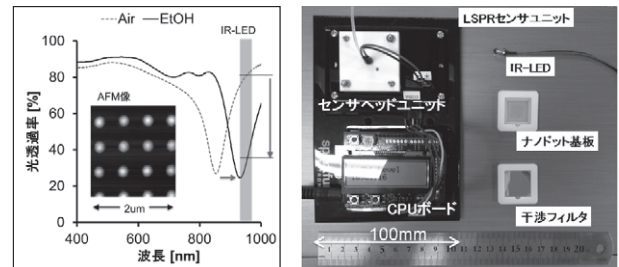


図6. 試作結果

左) ナノドットのLSPR特性。図中はナノドットのAFM像
エタノールを滴下すると、共鳴波長が80 nmシフトする。この時、波長940 nmでの光透過率変化は約52ポイントである。
右) 試作したLSPRセンサユニット及び構成部品

本研究では、高価で低スループットの電子ビームリソグラフィ (EBL) を用いており、工業用ガスセンサ製造には適していない。今後はナノインプリント法を用いて金属ナノ構造を安価に大量複製する技術を開発する。また、本研究ではLSPRセンサヘッドを小型化・低コスト化する原理確認までを行っているが、ガス吸着膜をコーティングして実際にガスセンサとして動作するかまでは確認していない。今後はガスセンサとしての動作確認を行い実用化を目指す。

本研究の一部は (独) 科学技術振興機構・東京都地域結集研究開発プログラムのもとで実施したものである。

(平成25年7月25日受付, 平成25年8月9日再受付)

文 献

- (1) 秋山 恭子, 紋川 亮, 加沢 エリト: 「メソポーラスシリカ薄膜を利用した局在表面プラズモン (LSPR) による揮発性有機化合物 (VOC) 応答特性」, 平成22年電気学会全国大会予稿集, p.228 (2010)
- (2) 岡本 隆之, 梶川 浩太郎: 「プラズモニクス」, 講談社 (2010)
- (3) 岡本 隆之, 山口 一郎: 局在プラズモン共鳴センサー: 特許第3452837号 理化学研究所: 1999.6.14 出願 2003.7.18 登録
- (4) Sarah Kim, Jin-Mi Jung, Dae-Geun Choi, Hee-Tae Jung, and Seung-Man Yang: Patterned Arrays of Au Rings for Localized Surface Plasmon: Langmuir 22, pp.7109-7112 (2006)
- (5) 加沢 エリト: 「金属ナノドットアレイのLSPR特性」, 東京都立産業技術研究センター研究報告, 第6号, pp.14-17 (2011)