

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710156

研究課題名(和文)金ナノディスクペアの局所表面プラズモン共鳴を利用した光計測型応力センサの研究

研究課題名(英文)Strain sensor using LSPR of Au nano disk-pairs

研究代表者

菅 哲朗 (Kan, Tetsuo)

東京大学・情報理工学(系)研究科・助教

研究者番号：30504815

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、物体内部に働く力を非侵襲的に計測する、光読み取り型の極微小な応力計測センサを提案する。そのために、金属ナノ粒子が持つ局所表面プラズモン共鳴効果を利用する。エラストマ基板上に配置された、約20nmのギャップを持つ、直径約100nm、高さ約50nmの2枚の金ナノディスクによるペア構造を製作した。エラストマ基板に歪を与えた状態でスペクトル計測を行い、ギャップの伸縮に応じて金ナノディスクペアの散乱光スペクトルが変化することを確認し、歪を光学的に読み取ることで応力を計測できることを確認した。本センサはsub μm の極小サイズに構成可能なので、埋め込みの侵襲を抑えた応力計測が実現可能となる。

研究成果の概要(英文)：We propose a strain sensor utilizing light scattered by a pair of nano-disks onto an elastomer sheet. It is known that a scattering spectrum of a nano-disk pair exhibit a dependency on the gap between the disks by local surface plasmon resonance. We formed nano-disk pairs with a diameter of 100 nm and a gap of 20 nm on an elastomer sheet. Spectrum measurements were performed when the elastomer sheet was being pulled. It was found that the shape of the scattering spectrum altered depending on the gap distance between the disks of the pair. It was confirmed that the strain can be measured by an optical way, offering wireless measurements of in situ strain. Because this sensor can be miniaturized to be sub-micro size, invasion to the embedding media can be decreased during the strain measurement.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 マイクロ・ナノデバイス

キーワード：LSPR ナノ粒子 偏光 歪センサ ワイヤレス

1. 研究開始当初の背景

物体内部に働く力を計測することは、物体の状態や機能を知る上で重要である。たとえば、生体組織の内部に働く力は、組織の成長や怪我からの治癒など、多くの生体活動において重要な役割を果たしており、こうした力を計測できれば、再生医療などを含む多様な分野での有効な指標になる。ところが従来、生体組織のように微小かつ繊細な組織の内部の力は計測が難しかった。これは、歪ゲージなどの従来型の電気的センサは、センサの小型化が難しく、信号配線を要するために、対象への侵襲性が高いからである。無線による完全埋め込み型の方法も存在するが、アンプ回路や発振回路が必要となり、センササイズが大きくなる問題があった。

2. 研究の目的

本研究は、物体内部に働く力を非侵襲的に計測する、光読み取り型の極微小な応力計測センサの提案を目的とする(図1)。そのために、金属ナノ粒子が持つ局所表面プラズモン共鳴 (Local Surface Plasmon Resonance: LSPR) 効果を利用する。センサは、エラストマ基板上に配置された、約 20nm のギャップを持つ、直径約 100nm、高さ約 50nm の 2 枚の金ナノディスクによるペア構造を基本とする。LSPR の特性により、ギャップの伸縮に応じて金ナノディスクペアの散乱光スペクトルが変化するので、この変化からひずみを光学的に読み取り、応力を計測できる。さらに、本センサは sub μm の極小サイズに構成可能なので、埋め込みの侵襲を抑えた応力計測が実現可能となる。

3. 研究の方法

金ナノ粒子同士が接近すると LSPR の共鳴波長が変化することが知られている。これにより、粒子の光散乱スペクトル特性のピーク波長が大きく変化する。そこで、この特性を利用し、伸縮性を持つ基板上に金ナノ粒子のペアを近接配置した構造を製作する。力が作用すると、基板の変形によりペア間ギャップ長が変化する。このとき、ペアに光を照射して散乱光スペクトルを計測すると、ギャップ変化に伴うピーク波長シフトから、その一点の局所ひずみと応力を計測できる。また、金ナノ粒子ペアの散乱効率、粒子配列と照射光の線偏光方向が平行な時に最大となる点を考慮すれば、偏光方向を回転させつつスペクトルを計測することで、粒子配列方向が決定できる。sub μm の粒子ペアの配列方向は光学顕微鏡画像では識別できないので、この光照射の工夫のみで応力方向を決定可能となる。

本研究の目標は、散乱光スペクトル計測による、金ナノ粒子ペアを利用した応力計測の実現である。そのために、ナノ粒子ペアの散乱光スペクトルの偏光方向依存性の検証、ギャップ長に依存した散乱光スペクトル特性

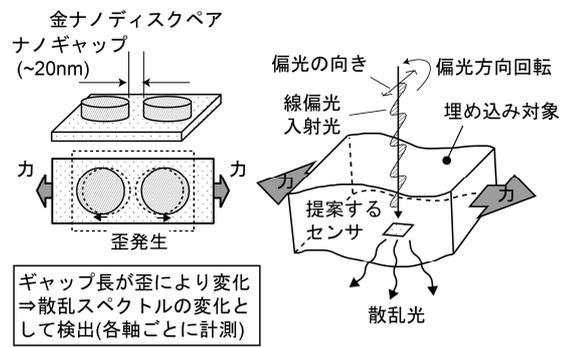


図1 提案するセンサ

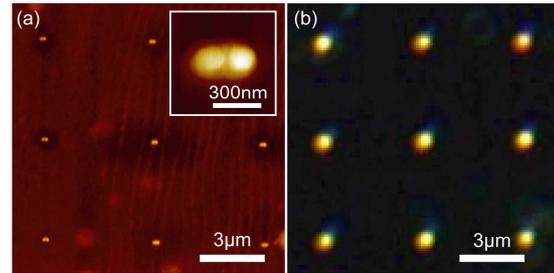


図2 (a)転写したナノディスクペアの AFM 画像、(b)ディスクペアの暗視野画像 (雑誌論文および学会発表 より)

の計測、そしてナノ粒子ペアを複数組み合わせることによる平面応力の計測方法の確立、以上の大きく 3 つの課題に取り組む。ナノ粒子ペアの製作には電子線リソグラフィ技術を利用し、微細なディスク形状の金ナノディスク構造を精度良く製作する。センサの基本構造は、2 枚の直径約 100nm、高さ数 10nm の金ナノディスクが、約 20nm のギャップを挟んでエラストマ基板状に配置された構造とする。

4. 研究成果

(1) 金属ナノディスクをエラストマ上に精度よく転写する技術を確立した。目標とするディスクのサイズは直径 100 nm とし、ペア間距離は、20 ~ 50 nm として設計した。まず、ナノディスクペアを電子線描画技術により、シリコン基板上に構成した。具体的には、SOI ウェハ上に電子線直描を行い、そこに Ti 膜と Au 膜を電子線蒸着して製作した。Ti 膜は密着層として利用し、Ti 膜と Au 膜の厚さはそれぞれ 5 nm と 50 nm とした。次に、リフトオフ法によって電子線レジストを除去し、SOI ウェハ上にナノディスクを製作した。次にこのナノディスクをエラストマ上に転写する。エラストマ材料として、PDMS (Polydimethylsiloxane) を利用した。まず、SOI ウェハのハンドル層を DRIE によって掘り切り、BOX 層を HF 蒸気エッチングで除去することで、ナノディスクペアがパターンニングされた領域の部分のみを 300 nm 厚さの Si ダイアフラム構造とした。あらかじめ PDMS

のシートを用意しておき、ナノディスクの面がPDMSシートと接着するように、Siダイアフラム構造をPDMSに押し付けて接着させる。このうち、ダイアフラム部分をDRIEでエッチングして完全に除去することで、ナノディスクペア構造をPDMSに転写した。AFMの観察により、ペア間距離がナノサイズのギャップを保った状態での転写を確認できた(図2)。

(2)ナノ粒子ペアの散乱光スペクトルの偏光方向依存性の検証を行った。散乱スペクトル計測を行うために、暗視野顕微鏡(BX-51、オリンパス)を用いて、PDMSシートに引っ張りを加えながら散乱スペクトルを計測するセットアップを構築した。暗視野顕微鏡は、本課題にて購入したものである。暗視野顕微鏡は、照明光が観察用の対物レンズに直接入射しないように設計されており、散乱光のみを選択的に計測できる。PDMSシートを観察用ステージに置いた状態で、鉛直下面から暗視野用コンデンサレンズを介して白色光を照射する。PDMSシートを経た光は、上側に配置された対物レンズで集光される。この照明用のコンデンサに直線偏光子を挿入し、照明光を直線偏光とした。対物レンズで集光した光は、光ファイバによって分光器に導入し、散乱スペクトルを計測した。このとき、単一のナノディスクペアのみからの散乱スペクトルを計測するために、光ファイバ端の直近に開口を配置し、PDMSシート上の像面において直径 $5\ \mu\text{m}$ 程度の領域からの散乱光のみを計測可能とした。すなわち、シングルペアからの散乱スペクトルを計測する構成である。

暗視野顕微鏡下で観察すると、偏光角度を変えることによって、ナノディスクペアの散乱光は明確な色変化を示した(図3(a))。ペアの長軸と直線偏光の振動面がなす角度を、以下では相対偏光角度 θ と呼ぶ。 $\theta = 0^\circ$ のときには赤色を示していたナノディスクペアは、 θ を増やしていくと徐々に緑を帯びた色調になった。散乱スペクトルを θ が -90° から 90° の間で計測したところ、 -90° から 0° の範囲では角度の増大に応じて単調にピーク波長が増大し、 0° を境に 90° までピーク波長は減少する傾向を示した。これは、 $\theta = 0^\circ$ のときは二つのディスクの応答が連成することで、一つの大きいディスクの応答に近づいていると解釈できる。一方で、 $\theta = \pm 90^\circ$ では電界の振動方向の粒子サイズは単一の粒子と同じなので、共鳴点が短波長に存在すると解釈できる。これにより、相対偏光角度によってスペクトルのピークが明瞭に変化することから、粒子の向いている方向を散乱スペクトルから判断できることが確認できた(図3(b))。

(3)ギャップ長に依存した散乱光スペクトル特性を計測した。歪はPDMSシートを引っ張

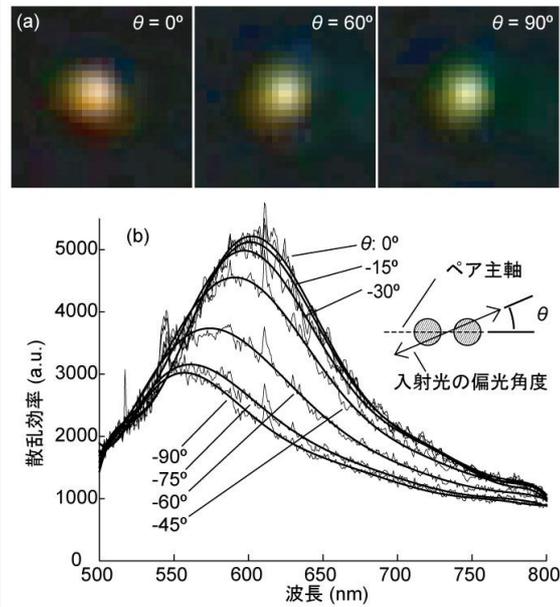


図3 (a)相対偏光角度 θ と散乱光の色の変化、(b)相対偏光角度と散乱スペクトル(雑誌論文および学会発表より)

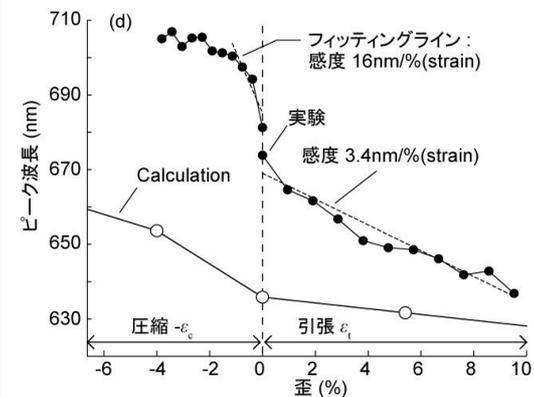


図4 歪を印加したときのスペクトルピーク波長の変化(雑誌論文および学会発表より)

ることで与えた。ディスクペアの寸法は直径 $105\ \text{nm}$ 、高さ $50\ \text{nm}$ 、ギャップ間隔は $20\ \text{nm}$ であった。PDMSシートの平面において、引っ張り方向を x 方向とし、それに直交する方向を y 方向と定義し、 x 方向と y 方向の直交方向に配列したペアの応答を計測した。散乱スペクトル計測時には、入射偏光の相対偏光角度は、計測対象のナノディスクペアに対して 0° とした。このディスクペア配置において、PDMSを x 方向に引っ張って歪を与えることにより、二つの直交したペアの応答から二軸方向の応力状態が計測できることになる。すなわち、引っ張り方向に歪を加えることで、 x 方向に配列したペアは引っ張り歪を感じるが、このときに y 方向に関してはポアソン比の分だけPDMSシートが圧縮されるので、 y 方向に配列したナノディスクの応答から圧縮歪を感知するはずである。この想定 of 妥当性について検証を行った。

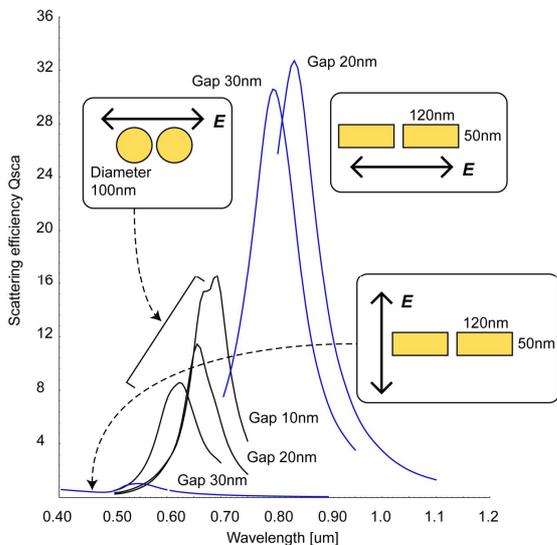


図 5 ロッドの形状と偏光の方向に応じた散乱効率 Q_{sca} スペクトル

3 つの引っ張り歪条件 (歪量 0.0%、4.8%、9.5%) に対して、 x 方向に平行なペアについて、674 nm、649 nm、637 nm の位置にピーク波長が見られた。つまり、ピーク波長はギャップ間隔が広がるにつれて、青色方向にシフトする傾向がみられた (図 4)。これは、ギャップが広がるにつれて、ディスクの振る舞いが孤立した一つの粒子の振る舞いに近づいてゆくためと解釈できる。一方、 y 方向のディスクペアに対する散乱スペクトルにおいては、 x 方向の引っ張りが増大するにしたがって、ピーク波長が長波長側にシフトする結果が得られた。上記の引っ張りに対応して、ピーク波長は 681 nm、701 nm、705 nm となった。これは、ポアソン比による y 方向への圧縮が生じると想定したことで整合的な結果である。ギャップ間隔が狭まることにより、粒子の振る舞いが、二粒子の連成したものに近づいている結果と解釈できる。この結果は、DDS (discrete dipole approximation) 法による散乱計算結果と整合的であった。以上により、ギャップ長に依存した散乱光のスペクトル計測を行い、同時に平面内の応力状態を本提案方法によって計測可能であることが示された。

さらに、発展的な内容として、ディスクの形状を単純な円形ではなく、ロッド形状に変更し、偏光方向依存性を高めて、より多軸計測が行いやすいディスクの設計にも取り組んだ。長さ 120 nm、幅 50 nm、高さ 50 nm の寸法を持つロッド形状のペアに対して散乱計算を行った。その結果を図 5 に示す。比較として、直径 100 nm の粒子ペアの計算結果も示している。このとき、縦軸は散乱断面積を粒子の投影面積で割り算した、散乱効率 Q_{sca} で比較した。線偏光入射方向がロッドの長手方向と平行の場合と直交する場合を比

較すると、電磁波場を感じる粒子のサイズは前者の場合には 120 nm であり、後者の場合は 50 nm となることが定性的に言える。これにより、単一のナノ粒子の線偏光入射方向に関する共鳴散乱の依存性を高めることができることが計算からわかる。つまり、入射線偏光方向がロッドに平行のときと直交するときで、散乱ピークの波長を大きく変えることができる。さらに、計算結果によると、ロッドと偏光方向が平行の場合には大きな散乱が得られるが、直交する場合には無視できる程度の散乱強度に落ち着くという効果が得られた。ロッドペアの場合には偏光の向きがロッドと平行の場合に、最大で 30 程度の散乱効率 Q_{sca} が得られた。一方で、ロッドペアと直交している場合には、散乱効率は 1 程度に抑えられている。このように、形状により偏光依存性を高められることがわかった。

多軸センサを作るためには、1 μm 程度の寸法内に複数の軸に対応した粒子ペアを複数個配置する必要がある。読み出したい軸方向の応力のみを計測するためには、他の軸に起因する信号の混入を防ぐ必要があるため、ロッド形状による偏光方向依存性を高めることは有効となる。このロッド形状を試作して PDMS シートに転写し、円形タイプの粒子のときと同様に一軸応力計測が可能であることを確認した。また、長軸方向が直交する二つのロッド粒子ペアが 1 μm の距離に近接して存在した状態で散乱計測を行ったところ、計測対象とはならない軸のペアからの散乱光混入は見られず、想定の妥当性が実験的に裏付けられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Tetsuo Kan, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, "Optical measurement of directional strain by scattering from nano-disk pairs aligned on an elastomer," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 31, art. no. 315201, 2012. (査読有)

〔学会発表〕(計 2 件)

Tetsuo Kan, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, "Optical measurement of strain using scattering from nanoparticle pairs on elastomer," *The 16th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2011)*, pp. 1903-1906, Beijing, China, June 5-9, 2011.

菅哲朗, 松本潔, 下山勲, "エラストマ上に配置したナノ粒子ペアを用いた歪センサ," *29th Sensor Symposium on Sensors, Micromachines and Applied Systems*, 北九州, 22-24, October, 2012.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.leopard.t.u-tokyo.ac.jp/research-plasmon.html>

6．研究組織

(1)研究代表者

菅 哲朗 (Tetsuo Kan)

東京大学・大学院情報理工学系研究科・

助教

研究者番号：30504815