

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22710110

研究課題名（和文） ナノギャップアレイ構造のプラズモン電場増強効果を利用した高感度センサーの実現

研究課題名（英文） High sensitive sensor based on plasmonic electric field enhancement effect induced by nanogap array structures

研究代表者

久保 若奈 (KUBO WAKANA)

独立行政法人理化学研究所・田中メタマテリアル研究室・基礎科学特別研究員

研究者番号：10455339

研究成果の概要（和文）：

数 nm の幅を持つギャップ構造を有する金二重ナノピラー構造を、ナノコーティングリソグラフィという微細加工技術によって、数センチ四方の面積基板上に作製した。金二重ナノピラー配列構造は、可視から近赤領域においてプラズモン共鳴に起因するピークを示した。周囲の屈折率を変化させたところ、プラズモン共鳴波長が長波長側へシフトし、屈折率センサーとしての機能を確認した。1075 nm/1 屈折率という、非常に高感度であることを見いだした。

研究成果の概要（英文）：

Au double nanopillars (DNPs) with a gap of several tens of nanometer were fabricated on a large substrate through nanocoating lithography technique. Au DNPs showed plasmon resonances from visible to near IR wavelength. Those peaks shifted to longer wavelength region by changing surrounding refractive indices, indicating an Au DNPs function as a plasmonic sensor with a sensitivity of 1075 nm/refractive index sensitivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

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・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：

プラズモニクセンサー、ギャップ構造体、微細加工、プラズモン電場増強効果、フレキシブルディスプレイセンサーチップ

1. 研究開始当初の背景

使い捨てが可能で簡単に測定でき、高感度なバイオセンサーの実現は現在でも重要な課題の一つである。高感度センサーの候補の一つにプラズモン共鳴を利用したプラズモンセンサーが挙げられる。プラズモンセンサーとは、金属のプラズモン共鳴波長が周囲の屈折率変化に鋭敏に反応し、ピーク位置がシフトする現象を利用する。従来は、平板金属薄膜を用いた表面プラズモンセンサー (SPR) が利用されていたが、近年では金属ナノ構造体が示す局在型プラズモン共鳴を利用した、局在型プラズモンセンサーの報告も盛んである。

しかし、金属ナノ構造体を用いる局在型プラズモンセンサーは、金属ナノ構造体のプラズモン電場増強効果が小さい、また構造体を高密度で集積できないため、感度が低いという、解決すべき問題がある。そこで、金属ナノ構造体を適切に設計し、配置させれば、局在型プラズモンセンサーの感度を劇的に向上させることが可能になると考えた。実用化すれば、表面プラズモンセンサーでは実現できない、フレキシブルかつディスプレイなセンサーチップとして活用できる。

2. 研究の目的

そこで本研究は金属ナノ構造体の形、大きさ、配列を適切に設計して、増強されたプラズモン電場を人工的に誘起し、高感度な局在型プラズモンセンサーを実現することを目的にした。特に、増強されたプラズモン電場を誘起するために金属ナノ粒子やナノロッドなど、従来からよく用いられているナノ構造体を使用するのではなく、形・大きさ・配列を精密に制御できるトップダウン微細加工技術によって設計されたナノ構造体を用いることにした。

さらに本研究では、ナノギャップ構造に着目し、ナノギャップ構造に人為的に増強したプラズモン電場を発現させ、そのプラズモンエネルギーを利用した超高感度センサーの実現を目指した。理由は、ナノギャップ構造は他の構造体よりもはるかに強いプラズモン増強電場 (= エネルギー) を誘起できるためである。仮に、構造の設計と制御によって人工的に増強した電場を有効的に活用出来れば、より高感度なセンサーの実現が可能となる。そこで本研究は、独自の微細加工技術を用いて作製したナノギャップアレイ構造体が誘起する強いプラズモン増強電場を利用した、プラズモンセンサーの検出感度を調査することにした。

さらに、ギャップの構造的特徴を最大限活

用するため、ギャップ形状に由来するプラズモンピークを利用し、そのピークの挙動を追跡することによって、ギャップ内物質のみを検出できるギャップ内検知型センサーという新しいセンシングシステムの実現も視野に入れ検討した。

3. 研究の方法

課題は、そのような微小なギャップ構造体をどうやって精密かつ均一に作製するかである。しかも、ディスプレイ高感度センサーとして機能させるためには、構造体は数センチ四方のフレキシブル基板上に均一に配列する必要がある。

従来では電子線リソグラフィ法などで作製していたサブミクロンサイズの微小な構造体であるが、高い解像度を実現できても、短時間に大面積で作製するのは困難を極める。

そこで本研究では、薄膜の塗布と被膜の選択的除去を組み合わせた独自の微細加工技術、ナノコーティングリソグラフィ法によって、微小なギャップ構造配列の作製を試みた。ナノコーティングリソグラフィ法のプロセスは以下の通りである。

まず、垂直な側壁をもつ鋳型構造を準備した。本実験では、鋳型の準備に、インプリント法を用いた。次に鋳型構造表面に均一に薄膜を形成した。本実験では、スパッタ法によって金薄膜を形成した。さらにプラズマガスを異方向的に照射すると、鋳型の天井面と床面の被膜のみ選択的に除去され、鋳型の側壁部のみ被膜が残留する。結果、一重の金のナノピラー配列構造が得られた (図 1(a))。

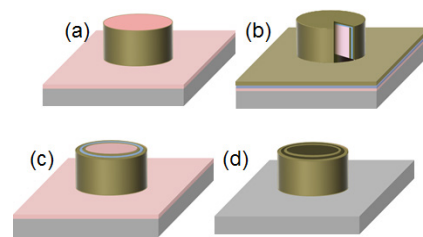


図 1 ナノコーティング法による金二重ナノピラー作製のプロセス。(a) 一重金ナノピラーの作製 (b) ポリマーと金薄膜の積層 (c) 被膜の選択的除去 (d) ポリマー層と鋳型の除去による金二重ナノピラー構造の形成

ギャップ構造の形成のために、さらに薄膜を金ナノピラー表面上に積層した。この際、ポリイオンコンプレックス法という、吸着回数に応じて膜厚をナノメートルオーダーで

制御できるコーティング手法を用いると、金ナノピラー表面に形成するポリマー層の膜厚をナノメートル単位で精密に制御できる。ポリマー薄膜を形成後、さらに金薄膜を形成し(図1(b))、プラズマガスを照射して、被膜を選択的に除去すると内側の金、中間のポリマー層、外側の金という多重構造が得られた(図1(c))。最後に鋳型構造と中間のポリマー層を酸素プラズマで除去すれば、内および外側の金ナノピラーがギャップを介して隣接する、金二重ナノピラー配列構造が4センチ四方の大面积で得られた(図1(d)及び図2)。

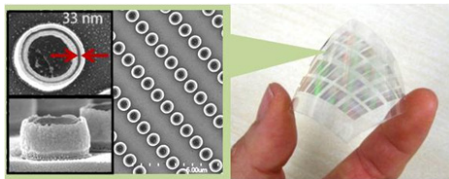


図2 5センチ角のフレキシブル透明基板上に作製した金二重ナノピラー配列構造。

塗布するポリマー層コート回数を変え、積層するポリマー膜厚を変化させたところ、図3に示すように、9 nmから33 nmまで、ナノメートル単位でギャップ幅を制御できることを確認した。

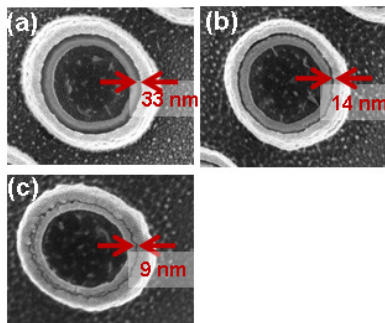


図3 ポリマーの吸着回数を変化させたときの金二重ナノピラー構造のギャップ幅。(a) ポリマー吸着回数50回、ギャップ幅33 nm (b) 30回、14 nm, (c) 10回、9 nm。1ポリマー吸着につき約0.7 nm、ポリマーの膜厚を増やすことができた。

4. 研究成果

作製した金二重ナノピラー構造のスペクトルを測定したところ、可視域から近赤外域において金ナノピラー構造のプラズモン共鳴に起因する複数のピークを確認した。金二重ナノピラー構造は、内側の金ナノピラーと外側の金ナノピラーの二極子および4極子が重なり合ったスペクトルを有することを確認した。

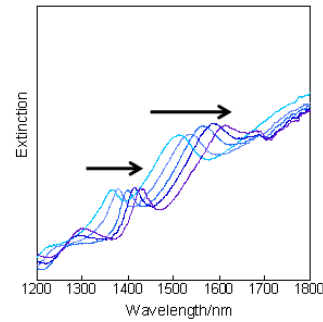


図4 周囲の屈折率を変化させたときの金二重ナノピラー構造のプラズモンピークシフトの様子。周囲の屈折率が上昇するにつれてプラズモンピークは長波長側へシフトする。

次に、周囲の屈折率を変化させたときの、プラズモン共鳴波長の挙動を調査した。その結果、周囲の屈折率の変化に応じて、プラズモンピーク位置がシフトする様子を確認した(図4)。周囲の屈折率の変化値とピークのシフト値をプロットすると、直線の関係になり、金二重ナノピラー構造が屈折率変化に鋭敏に応答するプラズモンセンサーとして機能することを見いだした。

屈折率変化値は、1屈折率変化に対し、1075 nm ピークがシフトするという、高感度なものであった。

ところで、本研究の目的は、ギャップ構造を導入し、ギャップ構造によって誘起された強い電場増強効果によって高い屈折率応答性を実現することであった。そこで、センサー感度に対するギャップ構造の効果を明らかにするために次の実験を行った。

まず、金二重ナノピラー構造の比較構造体として、内側の金ナノピラー構造と、外側の金ナノピラー構造を別々の基板に作製した。内側の金ナノピラー構造と外側の金ナノピラー構造の基板を向かい合わせてスペクトルを測定すると、表面積は金二重ナノピラー構造と同じであるが、ギャップ構造を持たない、比較構造体となる。

そこで、金二重ナノピラー構造と、同じ表面積でありながらギャップ構造をもたない、比較構造体とのセンサー感度を比較した。比較の際は、金属ナノ構造体の形状、大きさ、配列に関わらず、センサー感度を比較できる、Figure of merit (FOM) 値を算出した。FOM 値は以下の式で求められる。

$$\text{FOM} = \text{屈折率応答性 (eV} \cdot \text{RIU}^{-1}) / \text{プラズモン共鳴ピークの半値幅 (eV)}$$

その結果、金二重ナノピラー構造の FOM 値

18, 比較構造体では 9 となり、金二重ナノピラー構造が高い FOM 値を示した。同じ表面積を持つ比較構造体よりも高い FOM 値を示したという事実は、金二重ナノピラー構造がギャップ構造によってより強い電場増強効果を発現し、それが高いセンサー感度を実現したことを示唆している。

最後に、金二重ナノピラー構造のギャップ幅を 9 nm から 80 nm 程度まで変化させたサンプルを作製した。それぞれの FOM 値を算出し、ギャップ幅に対してプロットしたところ、ギャップが小さいほど FOM 値が高いという結果が得られた (図 5)。狭小のギャップほど強い電場を誘起できることが知られており、ギャップ幅が小さいほど高い FOM 値を示したのは、増強された電場もギャップ幅が小さいほど強くなることを示唆していると推測された。

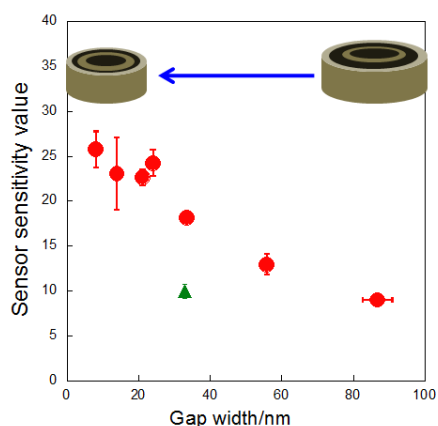


図 5 ギャップ幅を変化させた時の FOM 値の推移。ギャップ幅が小さいほど、FOM 値が高くなる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① 久保若奈、藤川茂紀, “ナノコーティングリソグラフィーによる金二重ナノピラー配列の作製とプラズモンセンサーへの展開” 未来材料, 5, 60-63 (2011). (査読無)
- ② 久保若奈、藤川茂紀 “Au Double Nanopillars with Nanogap for Plasmonic Sensor” Nano Lett., 11, 8-15 (2011). (査読有)
- ③ 久保若奈、藤川茂紀 “Size-Controlled Simple Fabrication of Free-Standing, Ultralong Metal Nanobelt Array” J. Nanosci., Nanotechnol., 11, 131-137 (2011). (査読有)

[学会発表] (計 7 件)

- ① 久保若奈、田中拓男 “金二重ナノフィンアレイ配列の共振波長のギャップ幅依存性” 第59回応用物理額関係連合講演会, 早稲田大学 (東京都), 2012年3月18日
- ② 久保若奈、田中拓男 “Transmission properties of metal-insulator-metal structure arrays” Taiwan-Japan nanophotonics and plasmonics symposium, 台北(台湾), 2012年1月11日
- ③ 久保若奈、田中拓男, “Fabrication of metal nanostructure” 2011 Korea-Japan International Seminar Program(招待講演), チェジュ (韓国), 2011年11月4日
- ④ 久保若奈、田中拓男, 藤川茂紀, “Gold nanofin arrays for far-infrared enhancement” 6th International symposium on advanced nanophotonics, 賢島 (三重県), 2011年9月20日
- ⑤ 久保若奈、田中拓男, 藤川茂紀, “ナノギャップを有する金属二重ナノフィン構造”, 第72回応用物理学関係連合講演会, 山形大学 (山形県), 2011年8月30日
- ⑥ 久保若奈、田中拓男, 藤川茂紀 “Au double nanopillars with gap for plasmonic sensor” 5th Surface plasmon photonics, 釜山 (韓国), 2011年5月17日
- ⑦ 久保若奈、田中拓男、藤川茂紀, “ウェハースケールにおけるギャップアレイ構造の作製とプラズモンセンサーへの展開” 第71回応用物理学会, 長崎大学(長崎県), 2010年9月17日

[図書] (計 1 件)

- ① 久保若奈、藤川茂紀, プラズモニクスー光・電子デバイス開発最前線—エヌ・ティー・エス, 147-155, 2011

[その他]

受賞
田中貴金属グループ 貴金属に関わる研究助成金 MMS 賞 受賞 (2011年)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 若奈 (KUBO WAKANA)
独立行政法人理化学研究所・田中メタマテリアル研究室・基礎科学特別研究員
研究者番号: 10455339