

1P052

アルミニウム薄膜を利用した遠紫外表面プラズモンセンサーの開発

(関学大院理工¹、東大生研²、静大院工³、JST-CREST⁴)

○領木 貴之¹、田邊 一郎¹、田中 嘉人²、後藤 剛喜¹、黄川田 昌和³、
居波 渉^{3,4}、川田 善正^{3,4}、尾崎 幸洋¹

Development of surface plasmon sensor in far-ultraviolet use aluminum thin film

(Kwansei Univ.¹, Tokyo Univ.², Shizuoka Univ.³, JST-CREST⁴)

Takayuki Ryoki¹, Ichiro Tanabe¹, Yoshito Tanaka², Takeyoshi Goto¹, Masakazu Kikawada³,
Wataru Inami^{3,4}, Yoshimasa Kawata^{3,4}, Yukihiro Ozaki¹

【序論】

金属薄膜/誘電体界面で生じる伝搬型表面プラズモン共鳴(SPR)を利用したSPRセンサーは、金属表面の屈折率変化を鋭敏に検出することから、DNA やタンパク質などの検出、単分子層をはじめとした薄膜形成評価など、広く研究・実用化されてきた。本研究では、波長 200 nm 以下の遠紫外(FUV)域を利用した、新しい遠紫外 SPR センサーの開発を目指す。まず、当研究室では、多くの物質が FUV 域で高い屈折率・誘電率を持つことを明らかにしてきている。したがって、遠紫外光を利用した SPR センサーには、高いセンサー感度を期待することができる。また、遠紫外域において各物質は固有の吸収スペクトルを持ち、その吸収波長において誘電率・屈折率が急激に変化する。すなわち、遠紫外 SPR センサーは、使用波長によって検出物質を選択する、これまでにない新たな特色も期待できる。さらに、従来の SPR センサーに利用される、可視光よりも短波長の遠紫外光を利用することによって、エバネッセント波の染み出し深さはわずか数十 nm となる。すなわち、金属薄膜表面の限られた領域において空間選択的なセンシングが可能となる。これにより、単分子層などの表面近傍の微小な屈折率変化も鋭敏に検出することができる。本研究では、高いプラズマ周波数を示すアルミニウム(AI)薄膜を利用した遠紫外 SPR センサーの開発状況に関して報告する。

【実験システム】

光学プリズムの材料として、本研究では遠紫外域に吸収が少なく屈折率の高いサファイアを用いた。このサファイアプリズム上に、数値シミュレーションにより最適化した膜厚を基に、 23.5 ± 0.2 nm のアルミニウムを蒸着した。本研究では、サファイアプリズム中に重水素ランプからの光を入射し、Al 薄膜を蒸着した界面で全反射した光を検出するが、遠紫外光の検出には光路中から水蒸気や酸素を除去する必要がある。そこで、図 1 に示すように、装置内を乾燥窒素で置換することによって、光学部を窒素雰囲気とした。また、サファイアプリズムを介して光路部と試料部を分離することで、

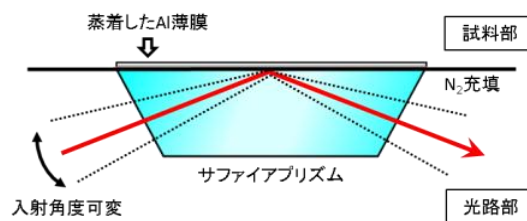


図 1 装置測定部のモデル

図 1 に示すように、装置内を乾燥窒素で置換することによって、光学部を窒素雰囲気とした。また、サファイアプリズムを介して光路部と試料部を分離することで、

試料部を大気中に開放しており、Al 薄膜上の環境を自由に制御できる[1]。本システムを使うことで、入射角度 (60–88°) を変えながら、波長 150 - 300 nm の反射スペクトルを測定することができる。本研究では、(1)Al 薄膜上の雰囲気として、遠紫外光照射による表面プラズモン共鳴の入射角依存性を測定した。(2)Al 薄膜上の雰囲気を空気、純水、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)に変化させ、波長 160 nm における反射率角度依存性を測定した。

【結果】

入射角度を変化させ、測定した Al 薄膜/純水の波長スペクトルを図 2 に示す。入射角度の増加に伴い、プラズモン共鳴ピークは高エネルギー側へシフトしていったが、共鳴ピークのシフト量は徐々に小さくなっていった。また、入射角変化による共鳴ピークのエネルギーシフトについて図 3 に示す。波長スペクトルと同様に、入射角の増加に伴い、共鳴ピークのエネルギーは増大するが、エネルギーシフト量は減少していく様子が観測された。これらの入射角変化による共鳴ピークシフトの挙動は、表面プラズモンの分散関係と類似していることが分かる。したがって、遠紫外光励起による表面プラズモン共鳴の入射角依存性を評価することに成功した。

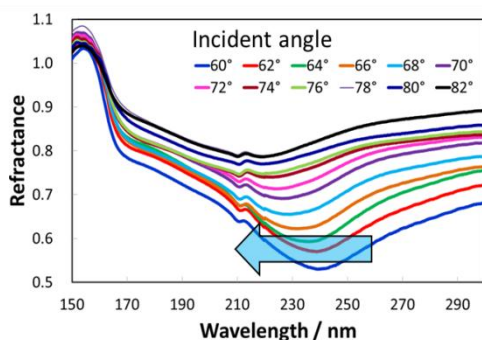


図 2 Al 薄膜/純水の波長スペクトル

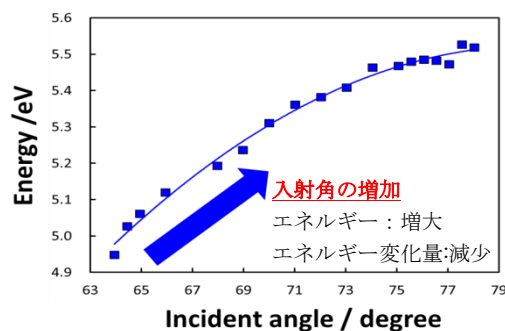


図 3 入射角変化に伴う共鳴ピークシフト

波長 160 nm の光照射により測定された、Al 薄膜の反射率角度依存性を図 4 に示す。Al 薄膜上が空気(屈折率~1)の場合、低角側に向けて反射率が低下していき、さらに低角側にディップを持つことが示唆された。純水(屈折率~1.333)と HFIP (屈折率~1.275) では、逆に高角側に向けて反射率が低下していき、さらに高角側にディップを持つことが示唆された。また、HFIP より高い屈折率を持つ純水では HFIP よりも、さらに高角側にディップを持つことを示唆する結果が得られた。以上の結果より、誘電体の屈折率変化に伴う遠紫外プラズモン特性変化を初めて評価することに成功した。

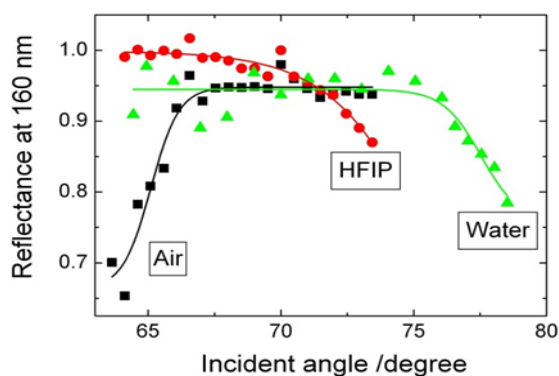


図 4 波長 160 nm における反射率角度依存性

[1] Y. Morisawa, T. Goto, A. Ikehata, N. Higashi, Y. Ozaki, Encyclopedia of Anal. Chem. 2013, 1-21