

Al 薄膜を用いた遠紫外 SPR センサー開発に向けた研究

(¹ 関学大院理工, ² 阪大院基礎工, ³ 東大生研, ⁴ 静大院工)○渡利幸治¹, 田邊一郎², 田中嘉人³, 後藤剛喜¹, 居波涉⁴,
川田善正⁴, 尾崎幸洋¹

Study of surface plasmon resonance (SPR) for development of far-ultraviolet SPR sensor using Al thin film

(¹ Kwansei Gakuin Univ., ² Osaka Univ., ³ Tokyo Univ., ⁴ Shizuoka Univ.)○Koji Watari¹, Ichiro Tanabe², Yoshito Tanaka³, Takeyoshi Goto¹,
Wataru Inami⁴, Yoshimasa Kawata⁴, Yukihiro Ozaki¹

【背景】

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に敏感に応答することから、DNA、タンパク質の検出や濃度分析をはじめとした幅広い分野で研究されてきた。本研究では、プラズマ周波数の高いアルミニウム (Al) 薄膜を用いることで、遠紫外光 (FUV, ≤ 200 nm) を利用した新しい SPR センサーの開発を進めている。遠紫外光を用いることで (1) 多くの物質が大きな誘電率・屈折率を持つことによる、高いセンサー感度。 (2) 各物質固有の吸収をもつ遠紫外光を利用することによる、物質選択的センシング (3) 従来よりも短波長の光を用いることによる、極表面領域の空間選択的センシング、という 3 つのメリットが期待される。

本発表では、Al 薄膜上の屈折率を様々な状況下に変化させた時の SPR 特性変化と、ポリスチレンビーズを用いたメリット (3) の検証実験について報告する。

【測定システム】

独自に開発した減衰全反射型 (ATR 型) の遠紫外～可視分光装置を用いて、石英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。石英プリズム上には、膜厚約 23 nm の Al 薄膜を蒸着した。AFM 測定より、Al 薄膜の平均粗さは約 4.82×10^{-1} nm であることが分かった。また、図 1 に示すように光路系を窒素パージすることで試料系と分離している。そのため Al 薄膜表面は大気に開放されているので、自由に雰囲気を変化させることができる。それにより、従来までは測定が困難だった Al 薄膜での屈折率依存性の測定が可能となった。

そこで本研究では、Al 薄膜上の雰囲気を Air・HFIP (1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール)・粒径の異なるポリスチレンビーズ (直径 1.5, 1.0, 0.5 μm) と変化させた際の反射スペクトルを測定することで、表面プラズモン共鳴の屈折率依存性および粒径依存性の解明を試みた。

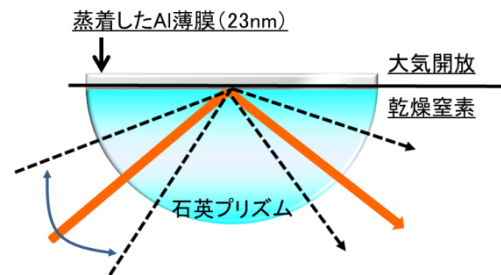


図 1. SPR 測定装置の概要

【結果と考察】

Al 薄膜上の雰囲気が空気（屈折率 ~ 1.00 ）の状態に入射角度を変化させて測定した際の反射スペクトルを図 2a に示す。高角になるにつれ短波長側にピークがシフトしている様子が分かる。また、SPR の分散関係（図 2b）から高エネルギーになるにつれ、シフト量が減少する様子が確認された。

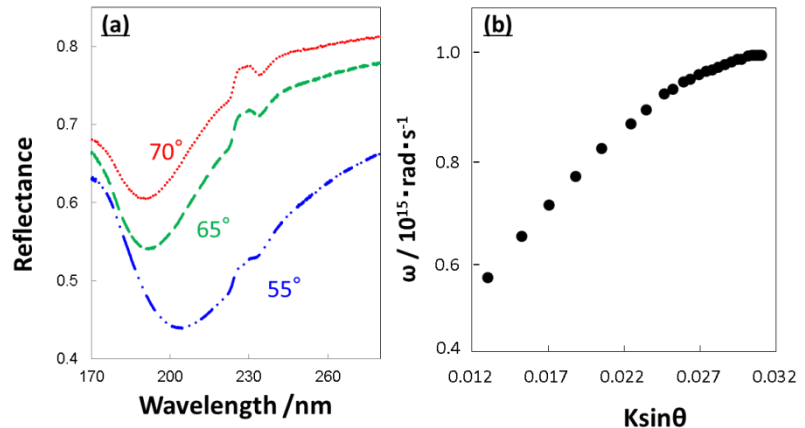


図 2. 異なる入射角による反射スペクトル(a) SPR の分散関係 (b)

次に特定波長での反射率の入射角依存性を取ると、SPR に基づく、ディップが観測された。Air の場合、特定波長が 190 nm と 300 nm では、それぞれディップの位置が 59° と 47° に観測され、長波長ではディップの位置が低角側に観測された。この挙動は、従来の SPR 波長依存性として報告されている結果と特性が一致した。また、Al 薄膜上に HFIP (屈折率 ~ 1.28) をキャストし、同様に反射率の入射角度依存性を測定した（図 3）。その結果、屈折率に対応し、高角側にディップが現れた。この変化は、金や銀で見られる SPR 特性と一致しており、Al における屈折率依存性の測定に成功した。

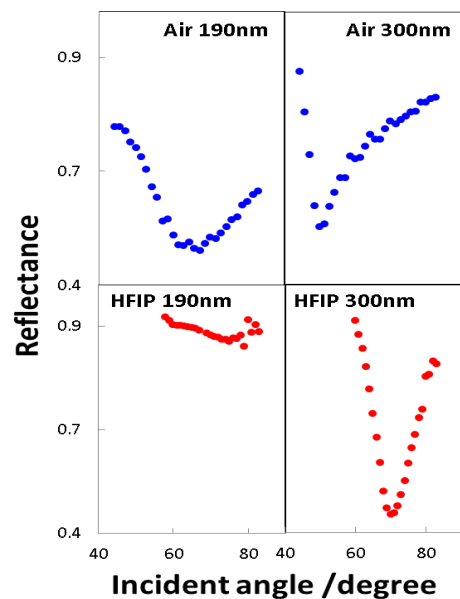


図 3. 特定波長（190nm, 300nm）による反射率の入射角度依存性

さらに、粒径の異なるポリスチレンビーズを Al 薄膜上にキャストし、その粒径の違いによる、反射率の入射角度依存性（図 4）を検証した。特定波長を 190 nm とし、まず、粒径が 1.0 μm の場合、二つのディップ（55°, 70° 付近）が観測された。それは、ポリスチレンビーズと空気の平均屈折率と Air に由来するピークだと考えられる。そこで、粒径を 1.5 μm と大きくすると、AIR 部分が多くなり空気のディップが見られた。次に 0.5 μm の粒径では、空気のディップは消失し、平均屈折率のみが表れた。これらの結果より、表面の雰囲気変化（粒径依存性）を捉えることに成功した。

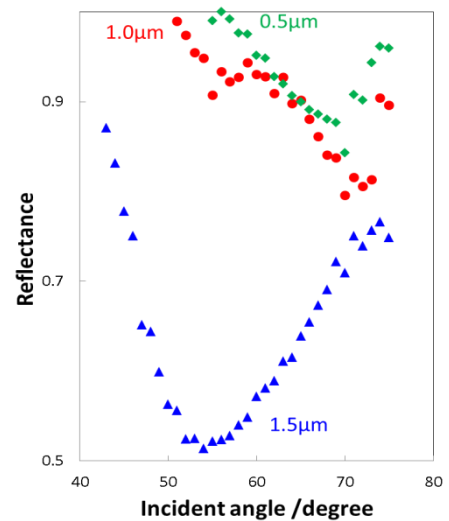


図 4. ポリスチレンビーズの反射率の角度依存性（特定波長: 190 nm）

よって、Al 薄膜の FUV 域において屈折率変化の挙動を捉えることに成功した。また、粒径の異なるポリスチレンビーズを測定することで、FUV センサーのメリット (3) で挙げた「極表面領域のセンシング」が可能になることが示唆された。