

遠紫外プラズモン共鳴センサーの表面敏感性の検討

阪大院基礎工

○田邊一郎, 清水武蔵, 川端陸斗, 福井賢一

Surface sensitivity of plasmon resonance sensors working in far-ultraviolet region

○Ichiro Tanabe, Musashi Shimizu, Rikuto Kawabatam, Ken-ichi Fukui
Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 The surface plasmon resonance (SPR) properties of Al thin films were investigated by varying the refractive index of the environment near the films in the far-ultraviolet (FUV, 120-200 nm) and deep-ultraviolet (DUV, 200-300 nm) regions. An original FUV-DUV spectrometer that adopts an attenuated total reflectance (ATR) system was used. The measurable wavelength range was down to the 180 nm, and the environment near the Al surface could be controlled. The FUV-DUV-SPR sensor is expected to have three important advantages compared to conventional visible-SPR sensors: higher sensitivity, material selectivity, and surface sensitivity. In particular, the surface selectively was investigating by making thin (several nanometer thickness) organic film on the Al. It was revealed that the SPR wavelength shifted in response to the organic film thickness: i.e. the thicker organic film induced the longer wavelength shift of the Al-SPR.

【序】 近年、可視域よりも高いエネルギーや強い電子共鳴を利用する観点から、紫外プラズモニクス研究が注目を集めている。我々は最近、遠紫外(FUV, <200 nm)から深紫外(DUV, <300 nm)領域を利用した新しいプラズモン共鳴(SPR)センサーの可能性を提案し、報告してきた[1]。本系は、紫外域における物質の高い屈折率や豊富な電子共鳴により、高いセンサー感度や物質選択性が期待できる。また、波長の短い光を利用するため、測定空間に対応するエバネッセント波の染み出し深さが小さくなり、可視 SPR センサーよりも高い表面敏感性が期待される。本発表では特に、アルミニウム上にナノメートルオーダーで厚さを制御した有機薄膜を作成し、SPR 特性に及ぼす影響を検討したので報告する。

【方法 (実験・理論)】 独自の減衰全反射(ATR)型の分光装置(Fig. 1a)を利用することで、プリズムに蒸着したアルミニウム表面の環境を自由に制御して、SPR 特性を測定することができる。

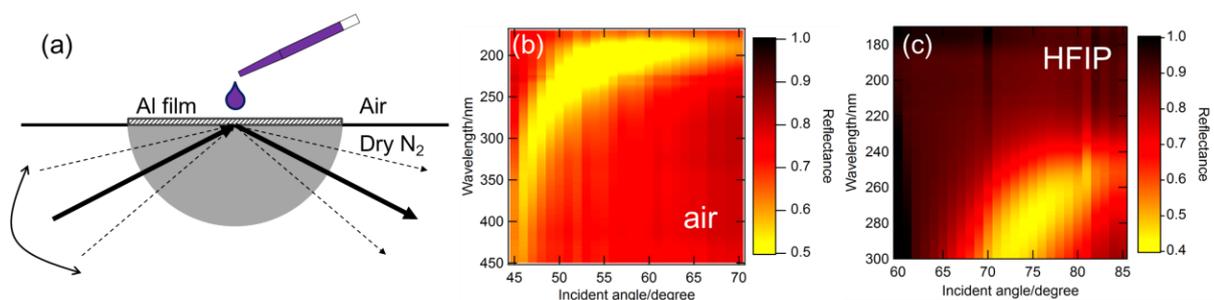


Fig. 1. (a) A schematic illustration of an ATR system, and (b, c) measured SPR properties of an aluminum film in (b) air and (c) organic liquid (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, HFIP).

これまでに、石英プリズム上に蒸着したアルミニウム薄膜に有機液体(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol, HFIP, $n_D = 1.275$)を滴下することで、大気中で測定した場合と比較して、SPR 波長は長波長側に、SPR 角度は高角側にシフトすることを明らかにした(Fig. 1b and c)。また、入射角度を 70° に固定してサファイヤプリズム上のアルミニウム薄膜の反射スペクトルを測定した結果、滴下する液体試料(HFIP、水、2-プロパノール、2-ブタノール、1-オクタノール)の屈折率と SPR 波長の間に強い正の相関があることが明らかとなった。これらの結果は、アルミニウムが紫外域で屈折率センサーとして機能することを示している。

本研究では、サファイヤプリズム上に蒸着したアルミニウム上に、スピコート法で厚さを制御した(3-100 nm 程度)有機薄膜を蒸着し、SPR 波長の変化を測定した。有機薄膜としては、厚さをナノメートルオーダーで簡単に制御できる、イオン液体(Methyl-trioctylammoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide: MTOA-TFSI)を用いた。

【結果・考察】 イオン液体薄膜の膜厚を制御するために、メタノールを溶媒として、イオン液体濃度を 0.1, 0.7, 1.0, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5 wt% と変化させてスピコートした。スピコート前のアルミニウム薄膜からの反射光をリファレンスとして、イオン液体薄膜形成後の反射スペクトルを測定した。その結果、Fig. 2 に示すように、イオン液体濃度が高くなるほど、SPR 波長はレッドシフトした。X 線光電子分光法(XPS)で見積もったイオン液体薄膜の厚さは、0.1 wt% で約 2.8 nm、1.0 wt% で 16.4 nm である。すなわち、ナノメートルオーダーのイオン液体薄膜の厚さ変化を、SPR 波長のシフトとして検出できたことがわかる。また、3.5 wt% と 4.5 wt% の場合にはほとんど SPR 波長に差が見られないことから、これらの濃度で作製したイオン液体薄膜の厚さが、本系の測定空間に対応していると考えられる。これらの挙動について、フレネルの式に基づく数値シミュレーションによる検討も行った。

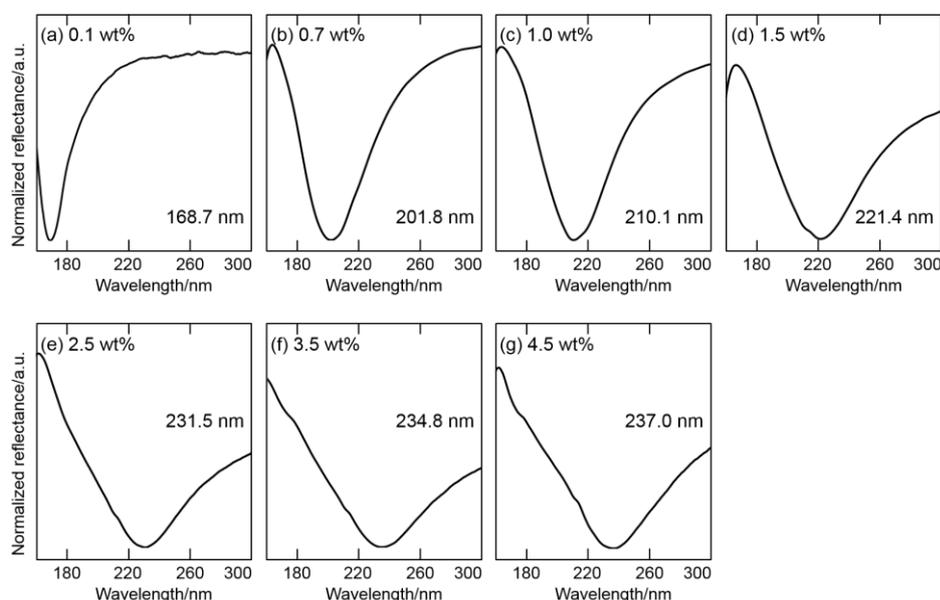


Fig. 3. Reflection spectra of the Al film on the sapphire prism on which the ionic liquid films were spin-coated with (a) 0.1, (b) 0.7, (c) 1.0, (d) 1.5, (e) 2.5, (f) 3.5, and (g) 4.5 wt%. Inset values represent the SPR wavelength.

【参考文献】

[1] I. Tanabe *et al.*, **Opt. Express**, 2016, 24, 21886; **Sci. Rep.**, 2017, 7, 5934; **Chem. Lett.**, 2017, 46, 1560.