

金属ナノドットアレイの LSPR 特性

加沢 エリト*¹⁾

LSPR Characterization of Patterned Metal Nanodot Arrays

Elito Kazawa*¹⁾

For chemical sensors such as bio-sensors and environment monitors, it is useful to introduce a localized surface plasmon resonance (LSPR) phenomenon. This is necessary in order to reduce manufacturing costs for commercialization of the chemical sensor using LSPR. Therefore, substitutions of low cost metals for gold (Au) have been studied. The fabrication processes for nano-patterned metals have been established. Silver (Ag), aluminum (Al), copper (Cu), nickel (Ni) and platinum (Pt) were used in the experiments. Ag arrays and Cu arrays were found to give better quality than Au arrays.

キーワード：局在表面プラズモン，化学センサ，金属ナノドットアレイ

Keywords : Localized Surface Plasmon Resonance, Chemical Sensor, Patterned Metal Nanodot Array

1. はじめに

医薬品開発においては，病気の原因となるタンパク質と医薬品候補である化学物質の相互作用を短時間に測定して，多数ある医薬品候補物質から治療効果が期待できる物質を選び出すスクリーニング作業が行われる。このスクリーニングを行う装置の測定原理のひとつとして表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance : SPR) を用いたものがある^{(1)~(3)}。SPR を用いると，古典的なスクリーニング手法が用いる蛍光物質の付与 (ラベリング) が不要になるためスクリーニング時間が短縮されるとともに，蛍光物質との結合力が低い化学物質でも測定可能となる。

SPR は金属表面における自由電子の集団的振動である。SPR は金属薄膜に光を照射することで励起可能であるが，そのためには一定の条件を必要とする。一般には，光学ブリズムのひとつの面に厚さ 50nm 程度の金 (Au) を蒸着したセンサ素子が用いられている。

一方，金属ナノ粒子に光を照射することで SPR を励起できる。この場合には光学ブリズムが不要となるため，センサ構造を簡素化することができる。ナノ粒子に光照射することで励起した SPR はナノ粒子から離れて伝搬することはない，すなわち局在化しているのが局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance : LSPR) と呼ばれている。LSPR 研究では，金コロイドを還元することで得られる Au 微粒子と同様の手法で得られる Ag 微粒子が多く用いられている⁽⁴⁾。

金属コロイド法以外にもリソグラフィ技術を用いて金属微粒子を作製する方法がある⁽⁵⁾。Kim らはリソグラフィ法を

用いて直径 400nm の円環状の Au パターンを配置し，近赤外光を照射することで LSPR を励起し，光透過率の変化を観測することでたんぱく質の吸着応答を計測可能であることを示している⁽⁶⁾。SPR や LSPR に関する研究では，波長 600nm 程度の光に限定されることが多いのに対して，Kim らの研究においては波長 1200~2500nm の赤外領域が用いられている。さらには，Au 微粒子の寸法を変えることで LSPR 波長を変えることができることを示している。共鳴波長が可変であるならば，センサに使用する光部品の最適波長に LSPR 波長を適合できることになる。

また，当所においても電子線リソグラフィで製作した Au ナノドットアレイの上にガス吸着膜としてメソポーラスシリカ (MPS) をコーティングすることで LSPR を用いて揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC) が計測可能であることを確かめている⁽⁷⁾。

2. 金属ナノドットにおける LSPR

LSPR センサを実用化するためには材料および製造コストを安く抑える必要がある。そこで，センサの主要材料を金 (Au) から他の金属で代替できないか検討した。SPR が金属表面における自由電子の集団的振動状態であることから，自由電子の動きやすい金属，すなわち導電率の低い金属をターゲットとして考える。表 1 に代表的な低抵抗金属の導電率⁽⁸⁾およびグラム単価を掲げるとともに貴金属 (周期表第 11 族) に特有な，d バンドから sp バンドへの遷移の光吸収の臨界波長 (吸収端波長)⁽⁹⁾を掲げる。この臨界波長より短い波長では SPR が励起されにくくなる。

*¹⁾ 電子半導体技術グループ

表 1. 代表的な低抵抗金属の導電率と概算単価

	Ag	Cu	Au	Al
導電率 ⁽⁸⁾ [10 ⁷ (Ωm) ⁻¹]	6.21	5.88	4.55	3.65
バンド間遷移による 吸収端波長 [nm] ⁽⁹⁾	320	600	500	---
単価 [¥/g] *	56	0.66	3600	0.22

* 2010年8月の市価相場

媒質中の金属微小球をモデルとして考える。電子の振動のしやすさは分極率で表すことができる。半径 r の球形金属微小粒子の分極率 α は

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_a}{\epsilon_m + 2\epsilon_a} \dots\dots\dots(1)$$

と表される⁽⁹⁾。 ϵ_m は金属微小粒子の誘電率, ϵ_a は周辺媒質の誘電率である。そして、分母が最小の時にプラズモン共鳴を生じる。微小球の金属が理想金属すなわち Drude モデルで表現できると仮定し、プラズモン共鳴波長 λ を求めると

$$\lambda = \frac{2\pi v \sqrt{1 + 2n_a^2 \epsilon_0}}{\omega_p} \dots\dots\dots(2)$$

となる。ここで、 v は金属中の光速すなわち位相速度, n_a は周辺媒質の屈折率, ϵ_0 は真空中の誘電率, ω_p は金属のプラズマ周波数で金属種固有の値である。Ag, Au, Cu のプラズマ周波数を表 2 に掲げる。

表 2. 第 11 族元素のプラズマ周波数 ω_p ⁽⁹⁾

金属種	Ag	Au	Cu
ω_p [10 ¹⁵ s ⁻¹]	14.0	13.8	13.4

式(2)において、バンド間遷移を無視できるならば、すなわち近赤外より長波長領域であれば金属の微小球の LSPR 波長は周囲の媒質の屈折率および金属のプラズマ周波数で規定されることがわかる。Ag, Au, Cu のプラズマ周波数はほとんど同じ値であるので、Au および Ag が LSPR を励起するのならば、Cu でも同様に LSPR を励起できるものと考えられる。

LSPR 研究の多くが、その金属種として Au または Ag を用いており、Cu の利用は試みられていない。また、共鳴波長を可視域の波長 600nm 前後で用いる例が多く、プラズモン共鳴波長を近赤外域にとる研究例は少ないが、共鳴波長が近赤外域にあっても実用的な感度が得られることは実証済みである。LSPR 研究において Cu が用いられない理由のひとつとして、Cu のバンド間遷移による可視光吸収のため LSPR の感度が取れないと仮定するならば、共鳴波長を近赤外域にとることで実用的な感度が取れるものと期待できる。LSPR センサで用いている Au の代替金属として Cu が利用可能であれば、金属材料費を価格比でおよそ 1/5500 の低コスト化できることになる。同様に、Al が適用できればさらに低コスト化が期待できる。そこで、各種金属ナノドットアレイを試作し、LSPR 特性を評価することで LSPR セ

ンサの材料コストを低減できるか確認した。

3. 実験方法

3.1 ナノドットアレイ試作工程 従前の Au ナノドットアレイ製作工程では選択性エッチング技術を用いている。この工程を適用して銀 (Ag), アルミニウム (Al), 銅 (Cu) のナノドットアレイの試作を試みたところ、いずれも金属が溶出しナノドットを形成できなかった。そこで、新しいナノドットアレイ形成工程を検討した。図 1a に従前のナノドット試作工程を示すとともに図 1b に新しく組み立てたナノドット試作工程を示す。

従前の工程では、①コーティング工程、②電子線リソグラフィ (Electron Beam Lithography : EBL) 工程、③ドライエッチング工程、④スパッタ成膜工程、⑤リフトオフ工程、および⑥エッチング工程の 6 工程であるのに対して、本研究では導電性樹脂を用いることで最後のエッチング工程を省いた 5 工程とした。

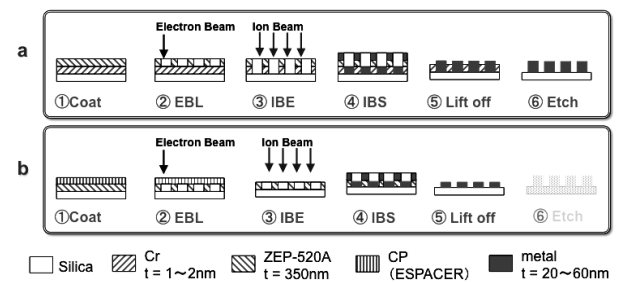


図 1. 金属ナノドット試作工程
a. 工程改良前の Au ナノドット試作工程
b. 工程改良後の金属ナノドット試作工程

①コーティング工程：合成石英基の上にスピコート法を用いて電子線レジストである ZEP-520A (日本ゼオン) を厚さ約 370nm をコーティングし、オープンで加熱乾燥した。一般的なホットプレート加熱を用いるとレジストに大きなクラックが生じ、さらにはレジストが剥離する不具合が生じるのに対して、オープン加熱を適用するとクラックが大幅に緩和される。次に電子線描画に必要な導電層として導電性樹脂 (Conductive Polymer : CP) である ESPACER (昭和電工) をスピコートした。

②電子線リソグラフィ (EBL) 工程：電子線描画装置 ELS-7500EX (エリオニクス社) を用いて、φ400nm の円形パターンが 800nm ピッチの格子状に配置されるように電子線を照射した。次に、純水で ESPACER を除去し、IPA でリンス処理した。次に専用現像液にディッピングすると電子線照射部分が溶出しパターンが形成される。現像処理の後は専用リンス液に浸してリンス処理を行なった。

③ドライエッチング工程：ドライエッチングには ECR イオンシャワー装置 EIS-220 (エリオニクス社) を用いたアルゴン (Ar) イオンビームエッチング (Ion Beam Etching : IBE) 法を適用した。この工程を省略すると、最後のリフト

オフ工程がきれいに仕上がらないことを確認している。

④スパッタ成膜：次にイオンビームスパッタ (Ion Beam Sputter : IBS) 法を用いて金 (Au), 銀 (Ag), アルミニウム (Al), 銅 (Cu), ニッケル (Ni), 白金 (Pt) を堆積した。Pt は高価な金属であり, コスト低減に寄与しないが, 特許文献⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾に記述がみられるので試作評価することにした。IBS には ECR 成膜装置 EIS-230 (エリオニクス社) を用いた。

⑤リフトオフ：専用薄利液を用いて超音波加振しながら電子線レジストを除去した後, アセトンおよび 2-プロパノール (イソプロピルアルコール : IPA) をそれぞれ用いて超音波加振しながらリンス処理した。本工程により不要な金属膜が除去され, 金属ナノドットだけが基板に残る。

3. 2 金属ナノドットアレイの評価 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM) を用いてナノドットの寸法を測定するとともに, 紫外-可視-赤外分光光度計 (UV-VIS-NIR) を用いて金属ナノドット基板の光透過率を求めた。測定波長範囲は 240nm~2800nm である。AFM にはナノサーチ顕微鏡 SFT-3500 (島津製作所) を使用し, 分光光度計には Solid Spec 3700 (島津製作所) を使用した。

試験用の媒質として, メタノール (MeOH), エタノール (EtOH), 2-プロパノール (IPA) を用いて, 各種媒質をナノドット基板に滴下した時の光透過率を測定した。

4. 結果・考察

試作した Au ナノドットアレイの AFM 像および各種媒質に対する LSPR 特性を図 2 に示す。周辺媒質が空気 (Air) の場合には共鳴波長が 1250nm であるのに対し, メタノール (MeOH) では 1348nm, エタノール (EtOH) では 1354nm, 2-プロパノール (IPA) では 1360nm となり, 周辺媒質によって共鳴波長が変化することが確かめられた。

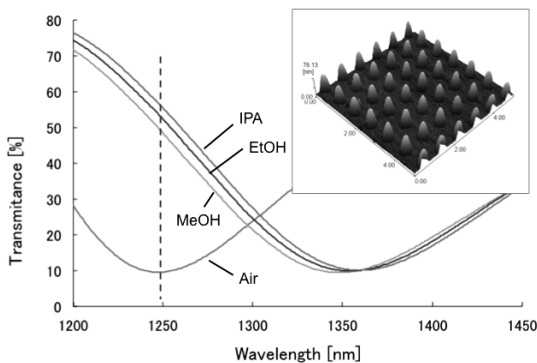


図 2. 試作した Au ナノドットアレイの LSPR 特性
直径 400nm 高さ 60nm の Au ドットを 800nm ピッチで格子状に配置した時の LSPR 特性 (波長-透過率特性)。ナノドットアレイの AFM 像 (5 μm×5 μm) を図中に示す。

さらに波長が一定の場合, 例えば波長 1250nm (図 2 の破線) の光透過率変化に着目すると, 周辺媒質が空気の場合

には光透過率が 9.6% であるのに対して, MeOH では 48.5%, EtOH では 52.4%, IPA では 55.5% となり, 周辺媒質に応じた光強度変化が得られる。このことから, Au ナノドットアレイの光強度変化を測定することで物質検知が可能なることがわかる。

図 3 に試作した金属ナノドットアレイの波長 240nm~800nm の光透過率特性を示す。この波長域においてはドットアレイ固有の共鳴は現れないが, 第 11 族元素ではピークが観察された。このピークは銀 (Ag) では波長 320nm, 金 (Au) は 506nm, 銅 (Cu) は 566nm に生じている。これらの波長は表 1 に示した第 11 族元素のバンド間遷移による光吸収の臨界波長にほぼ一致している。これに対して, アルミニウム (Al), ニッケル (Ni), 白金 (Pt) では明確なピークは観察されなかった。

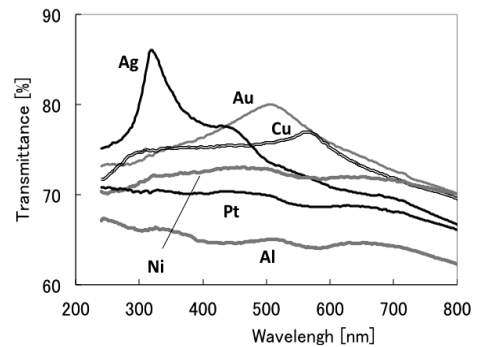


図 3. 各種金属ナノドットの光透過率特性
φ 400nm, h=60nm のドットを 800nm 間隔で格子状に配置した時の光透過率特性

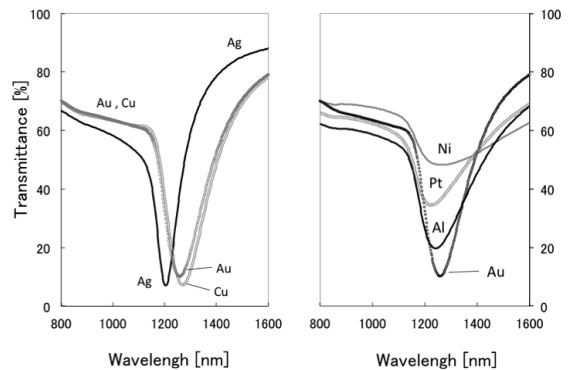


図 4. 各種金属ナノドットの LSPR 特性
φ 400nm, h=60nm のナノドットを 800nm 間隔で格子状に配置した時の表面プラズモン共鳴波長付近の波長-光透過率特性 (左) Au, Ag, Cu (右) Au, Al, Pt, Ni

図 4 に共鳴波長を含む波長 800nm~1600nm の光透過率すなわち LSPR 特性を示す。Ag は他の金属種よりも共鳴波長が短く, 共鳴特性カーブもシャープである。また, Au と Cu はほぼ同等の共鳴特性を示している。これに対して, Al, Ni, Pt の共鳴特性はブロードであり, 特に Pt の共鳴は浅く, さらに Ni はほとんど共鳴を示していない。特許文献⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾には Ni や Pt の記述が見られるものの, 少なくとも近赤外域でのセンサ応用には適さないことがわかった。一般に Ni や

Ptは抗体として用いられており、自由電子が動きにくい材料である。プラズモン共鳴は自由電子の集団的振動であるため、自由電子が動きにくい材料、すなわち抵抗値の大きい材料の利用は不向きであることが示唆された。

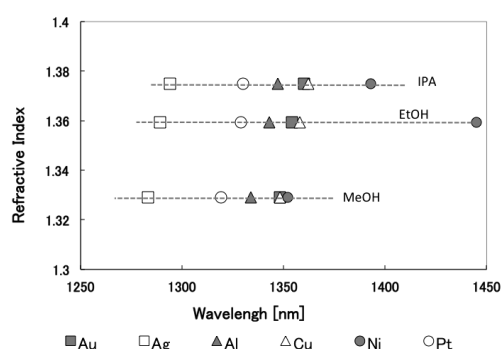


図5. 各種媒質に対する LSPR 波長

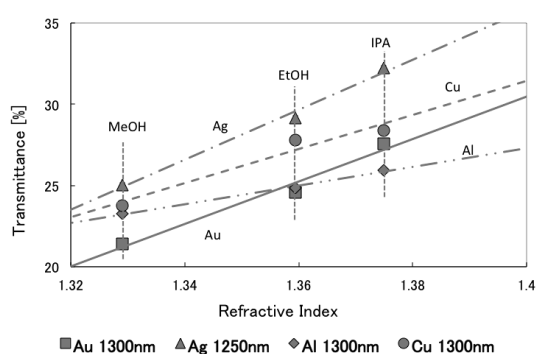


図6. 特定波長における光透過率変化

媒質が EtOH の時の共鳴波長に対して 50nm 短い波長を基準点とした時の各種媒質に対する光透過率変化をプロットした

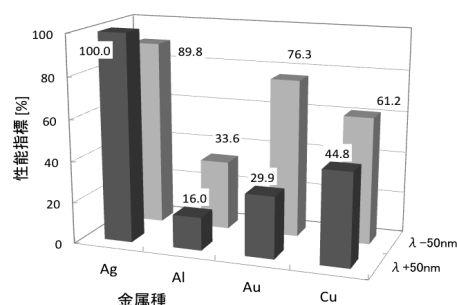


図7. 性能指標の比較

λは媒質が EtOH の時のプラズモン共鳴波長。Ag ナノドットの λ+50nm における信号強度変化を 100% とし、正規化した。グラフの背が高いほど大きな信号を得ることができる。

各種溶媒に対する共鳴波長位置を求めた結果を図5に示した。直線の傾きが小さいほど共鳴波長の変化が大きいのことを示す。Niの測定結果はばらつきが大きく、センサ応用には適さない結果となった。

次に、各種溶媒に対する特定波長での光透過率変化を求めた。周囲媒質が EtOH の場合の LSPR 波長に対して 50nm 短い波長における光透過率変化を図6に示す。直線の傾きが大きいほど光透過率変化が大きく、センサとして用いた場合には信号強度変化が大きく取れることを意味する。図

6からは、AgとAuが同程度の感度を持ち、Cu、Alの順で感度が小さくなることが判る。LSPR 波長に対して長い波長を基準とした光透過率変化を求めることもできる。この場合には右下がりの直線となる。煩雑さを避けるため、直線の傾きすなわち信号強度変化をセンサ性能の指標として定め、各種金属で比較した結果を図7にまとめた。Agはセンサとして性能が高く、AuとCuは同等である一方、Alはやや性能が劣る。これらの結果は金属種の導電率の傾向にほぼ一致している。CuがAgほどの性能を発揮しないのは、Cuは可視域にバンド間吸収があることやプラズマ周波数が少し低いことなどが影響しているものと思われる。

5. まとめ

LSPR センサの低コスト化を目的に、ナノドットアレイの材料を高価な Au から他の安価な金属材料に置き換えることを検討した。従前の Au ナノドットアレイ試作工程は他の金属材料には適さないので新たなメタルナノドット形成プロセスを確立した。Au 代替金属として、Ag, Al, Cu, Ni, Pt ナノドットを試作評価した結果、Ag, Cu が Au と同等またはそれ以上の LSPR 特性を示すことを確認した。保護膜を含めたセンサ設計を検討する必要があるが、LSPR センサの低コスト化に期待が持てる結果となった。

本研究の一部は(独)科学技術振興機構-東京都地域結集研究開発プログラムのもとで実施されたものである。

(平成23年5月19日受付, 平成23年7月12日再受付)

文 献

- (1) 西尾朋宣, 来馬浩二, 江副利秀, 小倉信彦, 山下清司, 林 克巳:「非標識創薬スクリーニングシステム AP-3000 の開発」, 富士フイルム株式会社 R&D 報告 No.53 pp27-33 (2008)
- (2) GE Healthcare Bio-Science: "Cancer research and proteomics" (Booklet), 2008
- (3) 高橋裕一, 大橋武:「表面プラズモン共鳴 (SPR) を利用した空中花粉アレルゲンのリアルタイム測定」, アレルギ-51(1), pp.24-29 (2002)
- (4) 特許第 3452837 号:「局在プラズモン共鳴センサー」2003年7月18日
- (5) 特開 2007-218900:「標的物質検出用の素子」2007年8月30日公開
- (6) Sarah Kim, Jin-Mi Jung, Dae-Geun Choi, Hee-Tae Jung, Seung-Man Yang: "Patterned Arrays of Au Rings for Localized surface Plasmon Resonance", Langmuir, 22, pp.7109-7112 (2006)
- (7) 秋山恭子, 紋川 亮, 加沢エリト:「メソポーラスシリカ薄膜を利用した局在表面プラズモン (LSPR) による揮発性有機化合物(VOC)応答特性」, 平成 22 年電気学会全国大会予稿集, p228 (2010)
- (8) 志賀正幸:「材料科学者のための個体電子論入門」, 内田老鶴圃 (2009)
- (9) 岡本隆之, 梶川浩太郎:「プラズモニクス」, 講談社 (2010)
- (10) 特開 2008-166697:「光エネルギー移動素子及び人工合成素子」2008年7月17日公開