

光の極限利用技術で実現する「Electric Nose」

Construction of the Electric Nose by photonics technology

2161013



研究代表者

横浜国立大学

准教授

西島喜明

[研究の目的]

空気中の様々な物質を高感度で検出する「においセンサ」は、医療や安心安全の技術を確立するうえで非常に重要である。特に犬の鼻に匹敵する電子鼻 (Electric nose) を実現させる意義は非常に大きい。本研究では、表面増強赤外吸収 (SEIRA) を増大させる様々なプラズモン構造を用いた光学式においセンサの開発を目的とする。特にプラズモニクスを用いたにおいセンサは、従来の光学式センサと比較して、光源の輝度や安定性の向上、検出器感度の改善、測定時間の短縮化、システム全体の小型化など多くの課題を解決できる可能性を秘めている。本研究では electric nose に最適なプラズモン構造の開発と、CO₂をターゲットとしたモデル実証実験を実施した。

[研究の内容, 成果]

1. 実験方法

EB 描画および縮小露光法を用いてプラズモン完全吸収構造と呼ばれる構造体を作製した。手順としては、アセトンとメタノールで洗浄したガラス基板上に、真空蒸着装置で Cr 5 nm, Au 200 nm, Cr 5 nm を蒸着、6 インチスパッタ装置で SiO₂を 10 nm 蒸着した。これらの基板をベースとして、電子線レジストもしくはフォ

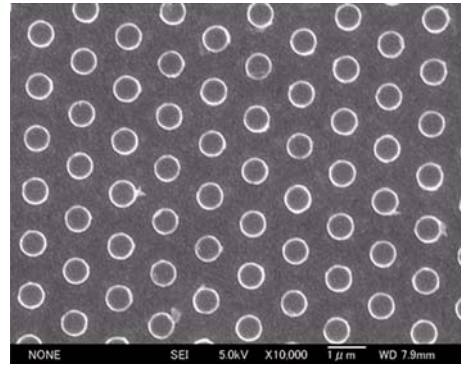


図1 本研究で作製した中赤外プラズモン完全吸収構造体

トリジストを塗布して、描画・現像したのちに、再度 Cr, Au を製膜しリフトオフすることで構造体を得た。このように、金属地板上に誘電体層を介して金属マイクロ構造体を積層した構造体をプラズモン完全吸収構造体という。例えば、縮小露光法で作製した構造体の電子顕微鏡像を図1に示すが、地板上にディスク状の構造体が形成されている様子がわかる。

2. 実験結果・考察

この構造体上に、2,2' ビピリジルを塗布することで SEIRA の増強効果を検討した。その結果として、構造体のない箇所に対して構造体上では3-4 倍以上の増強効果が得られることが分かった。

この結果をもとに、二酸化炭素に対応したにおい検知システムを構築した。二酸化炭素は波長 4.3 μm で大きな赤外吸収帯が存在する。こ

の波長で最大の SEIRA 効果を得ることができるようになるために、ナノディスク構造の周期を 1.40 mm、ディスク直径 0.65 mm とした。また、これまでの研究から、ナノディスク構造体の反転構造であるメタルホールアレイ構造は、透過型のプラズモン共鳴材料であり、同じく光透過時に表面増強赤外吸収の効果が得られることをすでに明らかにしている。二酸化炭素の吸収波長に対応させるためには、メタルホールアレイ構造体も同じ周期・円孔直径とすることで、このプラズモン完全吸収構造とメタルホールアレイ構造体を組み合わせ、図 2 に示すガス検出系を構築した。

光源として、赤外で一般的に用いられる熱光源を用い、検出器としては、FT-IR を改造し、外部光を導入できるシステムとした。FT-IR には MCT 型の検出器が搭載されており、高感度で検出することができる。の濃度はマスフローコントローラー式のガス混合器を用いて、正確に濃度調整ができるようにしてある。今回の実験では、ガスセルの形状を平行四辺形とした。これにより、入射側には透過系材料、残りの辺には反射系の材料を用いることができるようにしてある。従って、プラズモン共鳴材料としては、メタルホールアレイ基板、プラズ

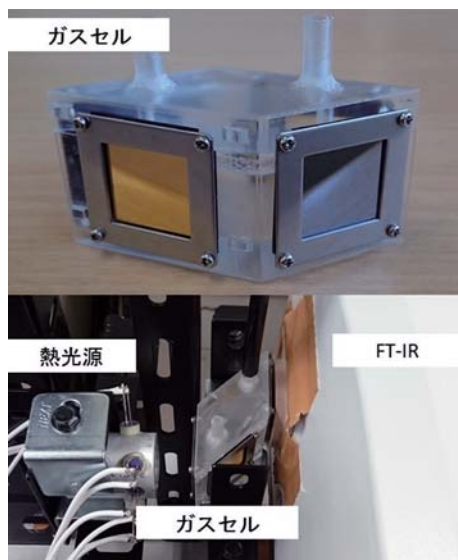


図 2 本研究で用いたガス検知のためのシステム

ズモン完全吸収基板を最大 2 枚ずつ用いることができる。そこで、比較実験として、①メタルホールアレイ 2 枚、プラズモン完全吸収 2 枚、②メタルホールアレイ 0 枚 (シリコン基板)、プラズモン完全吸収 2 枚、③メタルホールアレイ 2 枚、プラズモン完全吸収 2 枚 (シリコン基板に金を蒸着したミラー基板)、④メタルホールアレイ 0 枚 (シリコン基板)、プラズモン完全吸収 0 枚 (シリコン基板に金を蒸着したミラー基板) を用いた。これにより、それぞれのプラズモン構造の増強効果並びにそれらを組み合わせた場合の増強効果を確認することができる。

結果を図 3 に示す。

これを見ると明らかにメタルホールアレイ構造とプラズモン完全吸収構造を用いたものが、増強度が高く、高感度のセンシングを行えていることがわかる。

さらに、プラズモン構造体の一つ (あるいは一種類) だけではなく、複数枚用いることにより、効果が顕著に表れることが分かった。

今回の研究では、特に 1000 ppm から 100 ppm の範囲でプラズモンの効果が顕著に現れることが確認できた。それ以上の濃度では、増強の影響を受けない気体分子の濃度が影響し、ほぼすべての条件で、同程度の検出となった。また、100 ppm 以下では空気中に存在する二酸

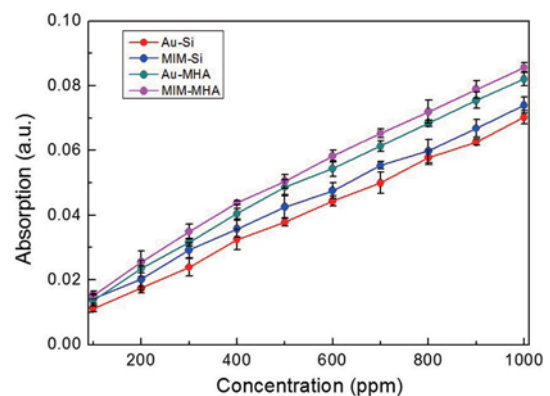


図 3 二酸化炭素を用いたガス検知実験の実験結果。赤で示す線が金薄膜を反射材、シリコン基板を窓材として用いたものであり、プラズモン材料を用いた場合、いずれの場合も赤よりも高感度化が実現できている。

化炭素の濃度揺らぎの影響が大きく、実験精度を高めることができなかった。

3. 本研究のまとめ

以上本研究をまとめる。

本研究では、反射型プラズモン材料を壁面に、透過型プラズモン材料を窓材として組み合わせることにより、においセンサーとして高感度動作することを実験的に実証した。

二酸化炭素の実験においては、ほぼ空気中の濃度に相当するまでの低濃度を計測できることを示した。

犬の鼻に到達するレベルに行くまでは、更なる高感度化が必要である。同時に光源や検出器においても安定で、特定の波長で動作するようなシステムを構築することが重要である。

[今後の研究の方向, 課題]

さらなる高感度化を実現するためには、プラズモン共鳴を複数回 (>10 回以上) を利用することが必要になると試算される。具体的には光の入出射を限りなく壁面に垂直に近づけ、近距離で反射回数を稼ぐ。その一方で散乱により、直接検出器へ導入される光成分 (1 次光) を抑制することが必要である。1 次光成分が増加すると繰り返し増強の効果が得られないため、結果として低感度化されてしまう。今後は光線追跡法などを用いて、光とプラズモン素子の配置を最適化することを検討する。

最後に、一年かにわたる助成により、研究を飛躍的に促進することができ、立石財団に厚く感謝の意を表す。