

フォーカス 26 <第9回>：成果事例クローズアップ（早稲田大学カスタムナノ造形・デバイス評価支援事業） ナノサイズ構造を有したプラズモンアンテナ型有機分子センサの作製検討

富士通クオリティ・ラボ（株）片岡祐治，高須良三，伊藤亮治，早稲田大学・理工学術院 柳沢雅広
早稲田大学・ナノテクノロジー研究所 齋藤美紀子，竹内輝明，由比藤勇，加藤邦男，野崎義人



図1（左から）富士通クオリティ・ラボ（株）片岡，高須，伊藤，早稲田大学・理工学術院 柳沢



図2 ナノテクノロジー研究所前での支援に携わった支援要員集合写真

1. はじめに

トルエンやキシレンなどの有機物からなる揮発性有機化合物（VOC）は，浮遊粒子状物質（SPM）や光化学オキシダントの原因であることから，環境基準が定められて規制が実施されている．近年，OA 機器，家電などの電子機器においても VOC の規制が強まっている．これは電子機器は密閉された室内で使用する事が多いことから，微量でもシックハウス症などの健康障害を生じる可能性が大きくなっているためである．大気汚染防止法における VOC の排出基準は数百 ppm のレベルと比較的濃度が高いので，その検出法として，水素炎イオン化検出器（FID）や触媒酸化－非分散型赤外線分析計（NDIR）などが用いられている．しかし電子機器のような室内での環境基準ではシックハウスの対象基準が適用され ppb レベルの低

濃度での検出が必要とされるため，前記の方法では測定は難しく現在ガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS）が用いられている．しかしガス捕集や分析費用に手間と多額の費用がかかる．そこで，簡便かつ低コストで ppb レベルの微量有機ガス成分検出が可能な方法が熱望されていた．本研究ではこの VOC センサとして，表面プラズモン共鳴を有するナノ構造分子センサの作製に関する支援を早稲田大学・ナノテクノロジー研究所に依頼し，電子線描画（EB 描画）法とナノインプリント法を用いた開発を進めた．図1と図2に支援依頼元と支援に携わったメンバーの写真を示す．

2. 早稲田大学・ナノテクノロジー研究所（NTRC）の紹介

当研究所は旧早稲田実業高校の建屋を改装し，2つのクリーンルーム，化学実験室，事務所として使用されている．図3は建屋の外観であり，図4には各実験室を示す．表1には主な支援用装置を示す．これらの装置を使用し，ナノレベル精密めっき技術支援，ナノ/マイクロ加工技術支援，デバイス素構造形成支援を軸とし，各種支援を行っ

*問い合わせ：

早稲田大学カスタムナノ造形・デバイス評価支援事業

〒162-0041 東京都新宿区早稲田鶴巻町 513

早稲田大学研究開発センター 120-5 号館

電話：03-5286-9068

E-mail: amura@waseda.jp



図3 NTRC 建屋の外観

表1 NTRCの主な装置

主要な装置

電子線描画装置	最小線幅10nmのパターン描画
光リソグラフィ装置	フォトマスクを用いたパターン転写
ディープドライエッチング装置	高レート、高アスペクト比でのSiエッチング
精密めっき装置	組成および膜厚が均一なめっき膜の形成
プラズマCVD装置	SiO ₂ 等のシリコン系薄膜の形成
スパッタ装置	金属薄膜の形成
ホットエンボス装置	金型を用いた微細形状の転写
収束イオンビーム加工装置	収束Gaイオンを用いたマスクレスの表面加工
CMP研磨装置	表面平坦化、各種金属の埋込み構造の形成
走査型電子顕微鏡	微細構造観察および元素マッピング

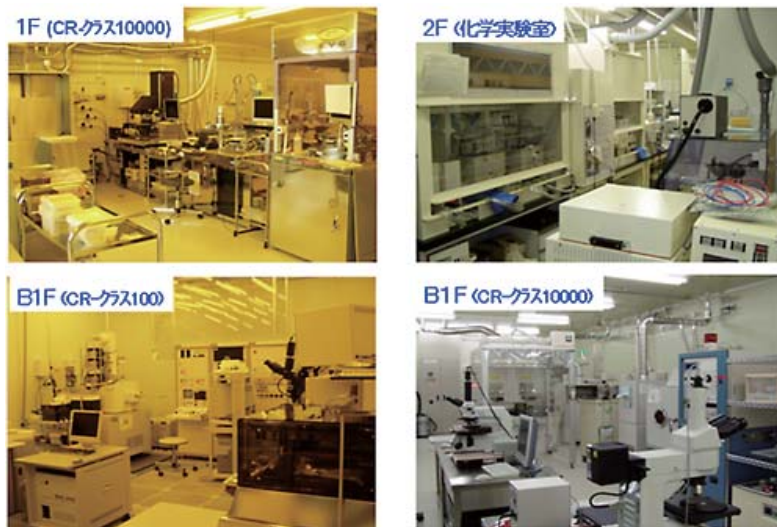


図4 各実験室

ている。これまでの代表的支援例としては「めっきプロセスを用いた平坦ナノギャップ電極の作製および有機分子ワイヤの電気特性評価」,「温感性ハイドロゲルによるセルソータマイクロチップの試作」,「カーボンナノエレクトロニクスのための微細ビア配線の研究」等が挙げられる。

3. ナノ構造分子センサについて

このセンサは、図5に示すように同心円形状の凹凸構造を有し、深さ100nm、ピッチが300-700nm、中心部

が表面プラズモンの強電界部となるように設計されている。この構造を用いると、ラマン分光法により特定の波長の光を入射したときに中心部でラマン散乱光が増強される。このような表面増強ラマン散乱 (surface-enhanced Raman scattering, SERS) [1][2] は金、銀などのナノ粒子を用いた場合の報告例もある [3][4][5][6]。SERSは、ポリマーや有機材料、生体物質、ガラス、半導体など物質を選ばず高い感度でセンシングや評価、同定を行える等の特徴を有しており、種々の分野で検討されている [7][8][9][10]。本研究で開発したセンサは、特定の箇所SERSが発現するよう構成されている。図5では金属膜としてAg

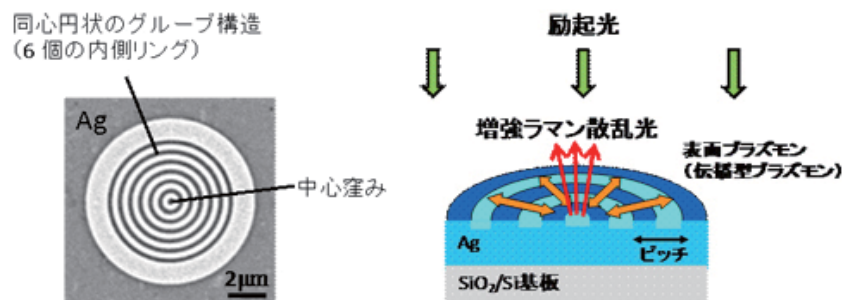


図5 ナノ構造分子センサの構造

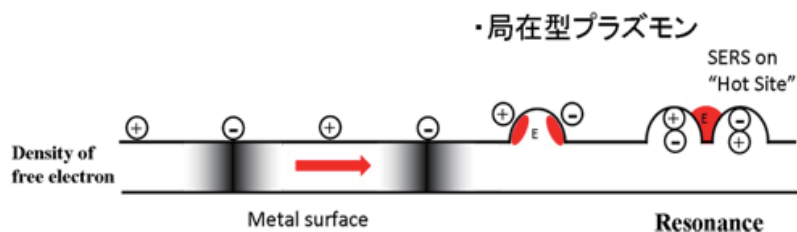


図6 表面プラズモン共鳴概略図

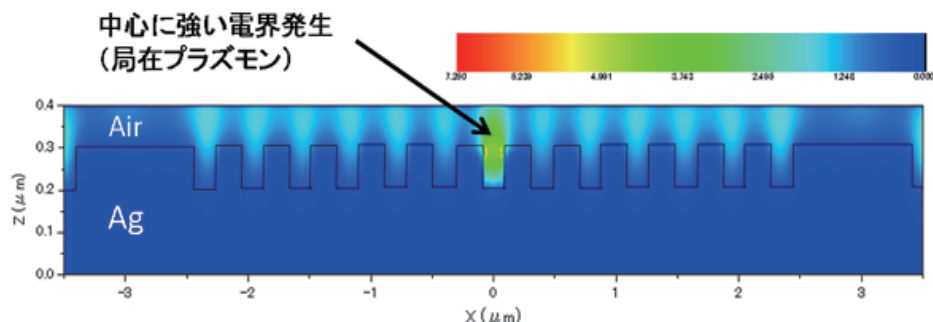


図7 表面プラズモン共鳴による電界強度の計算結果

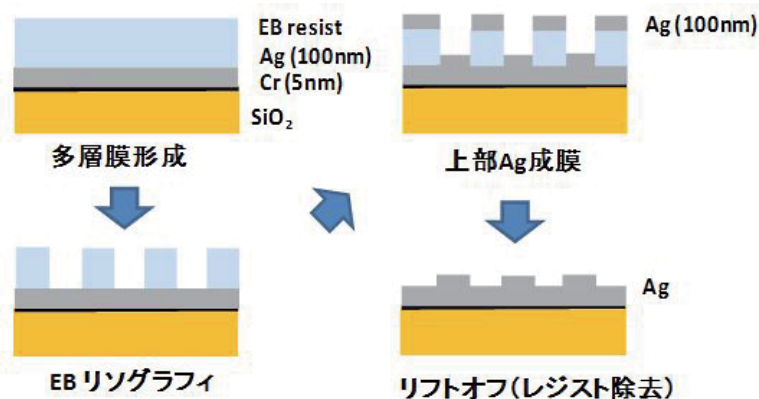


図8 ナノ構造分子センサの製造方法の一例

の場合が示されている。

表面プラズモンは、光を金属に当てた時に金属中の自由電子が振動し、波として金属の表面を伝わっていく現象であり、図6に示すように光などの外部電場の影響を受け、自由電子が振動し、分極する。この分極現象はナノ粒子あるいはナノ構造に局在し、局在プラズモンと呼ばれ、この局在部では電界強度が大きくなる。図7には計算で求めた電界強度分布を示す。中心部に収束した表面プラズモンによる電界強度によりラマン散乱光が増強される。ラマン散乱光強度はこの電界強度の4乗に比例することから微量の分子の検出を可能とするとともに、図5に示すようなナノ構造を有したセンサを用いることにより特定の箇所での検出が可能となる。

4. ナノ構造分子センサ作製方法

図5に示すナノ構造分子センサを作製するに際し、HgのI線(365nm)やArFエキシマーレーザー(193nm)

などの紫外光を使ったリソグラフィや電子線描画装置を用いたパターン作製が考えられる。しかし、これらの装置を用い、1個1個の素子を作製することは、多くの時間を費やすことからコスト高となる。また、図8のナノ構造作製プロセスに示すように描画パターン形成後にたとえば金属膜としてAg膜を形成後、有機溶剤でレジストを除去後にナノ構造分子センサの完成となるプロセスの場合、有機溶剤の除去において側壁のAgとレジストが化合物を生成し、次の有機溶剤除去工程での除去が完全ではないという問題が生じる。この残渣物はラマン分光の測定時のセンシングを妨害するため、表面には有機物や炭素などがないことが必要となる。

一方、ナノ構造を作製する方法として近年ナノインプリント法を用いることが提案されている。これは図9に示すように電子線描画法を用い、ナノインプリント用型を作製し、その型を用い、UV照射により樹脂を硬化させ、ナノ構造体を作製する。ここで1個の型を作製することによりその後はその型を用い、多くのナノ構造を有した

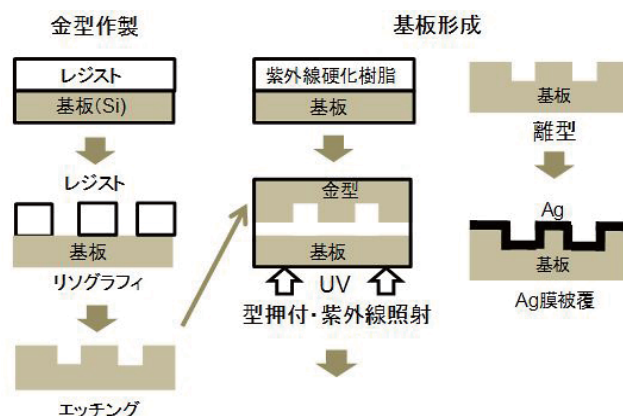


図9 ナノインプリント法を用いたナノ構造分子センサの作製方法

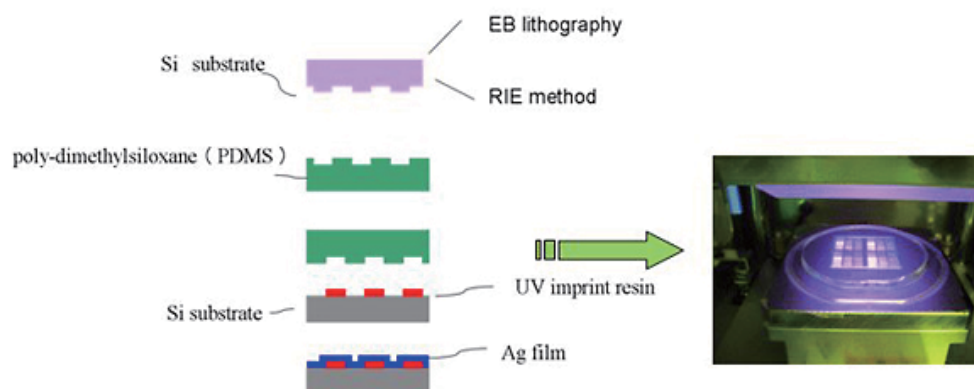


図10 検討を行ったナノ構造分子センサの作製方法

基板作製が可能であり、センサが大量、短時間で作製できる。

今回は協同インターナショナル（株）の協力を得て、ナノインプリント法を用い、ナノ構造分子センサの作製を行った。図10にその概略工程図を示す。Si基板を用い電子線描画法とドライエッチング法によりナノ構造を有するSiの型を作製し、その型から poly-dimethylsiloxane (PDMS) にSiのナノ構造を転写した。このナノ構造を有したPDMSを用い、Si基板上的インプリント用樹脂に押

し付け、紫外線光によりSi基板上的インプリント用樹脂を硬化させる。その後表面にAg系の膜を形成し、ナノ構造分子センサを作製した。図11にはナノ構造を作製するために用いた電子線描画装置の外観写真を示す。

5. 作製したナノ構造分子センサ

図12に電子線描画法を用いて作製したレジストパターン形状を示す。ラマン分光評価において種々の波長を用いることを考え、同心円のピッチを変化させた形状のものを作製した。図12に示されたレジストパターン上にCr膜を蒸着法により30nm形成し、レジスト除去後Cr膜をマスクとし、反応性イオンエッチング（Reactive Ion Etching; RIE）法によりSiのエッチングを行った。図13に加工処理後のSiナノ構造の外観を示す。(a)はFE-SEM像を示し、(b)は45度傾斜のFIB-SIM像を示す。若干残渣物が観測されているが、プロセス改良により修復可能であると考えている。図13に示された型を用い、図10に示したナノインプリント法により作製したナノ構造分子センサの外観を図14に示す。(a)はFE-SEM像、(b)はFIB-SIM像を示す。表面はAg膜が形成されている。図13のSi型で観測された残渣物が若干観測されたが図12に示した初期のナノパターンを作製できることを確認した。



図11 電子線（EB）描画装置 ELS 7500W

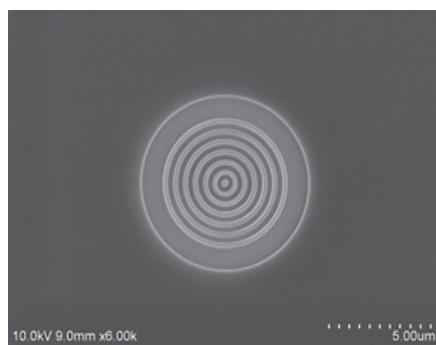


図 12 電子線描画後のレジストパターン

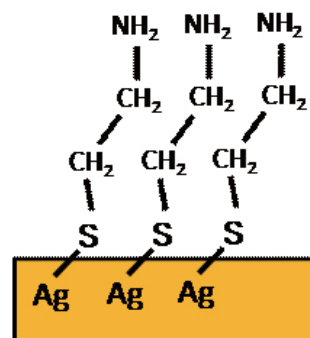
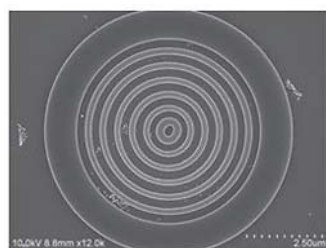


図 15 シスタミン構造

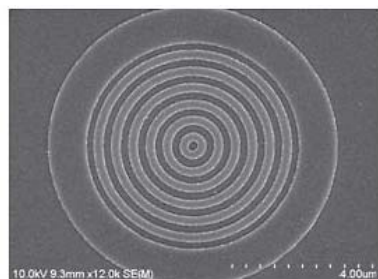


(a) FE-SEM 像



(b) FIB-SIM 像 45度傾斜

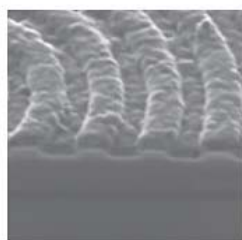
図 13 加工処理後の Si ナノ構造 (インプリント工程の型)



(a) FE-SEM 像



(b) FIB-SIM 像



2 um

図 14 ナノ構造分子センサ



図 16 ナノ構造分子センサのラマン光強度像

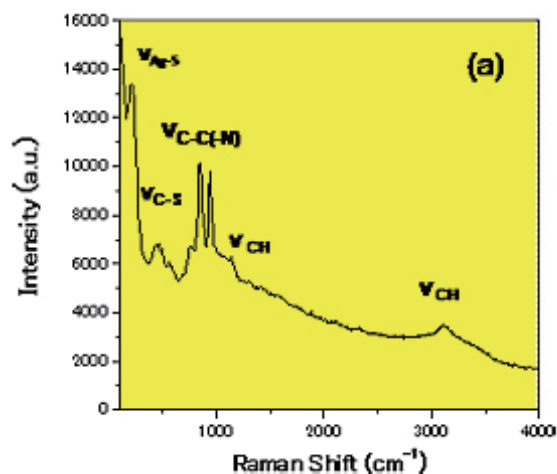


図 17 ナノ構造分子センサ上のシスタミンのラマンスペクトル

6. ラマン散乱分光評価

入射光とラマン散乱光とのエネルギー差は、分子の電子準位、振動準位、回転準位に対応しているので、分子に固有の値を持っている。この為、ラマン散乱分光法は物質の同定に用いられている。図 15 に示すように本ナノ構造分子センサを用い Ag 膜上にシスタミンを固定した場

合の測定結果を図 16 と図 17 に示す。図 16 のラマン強度像からセンサ中心部の発光強度が高くなっており、また、図 17 のラマン散乱分光評価からシスタミンの各成分に帰属するラマンシフトピークを検出できることを確認している [8]。今後はこのナノ構造分子センサを用い、ppm 濃度以下の揮発性有機物質のセンシングを確認していく予定である。

7. まとめ

早稲田大学・ナノテクノロジー研究所内装置とナノ構造作製技術を用い、ナノ構造を有する環境分子センサの作製を行った。電子線描画法とナノインプリント法を用い作製したSiのナノ構造体は、矩形性の良好なナノ構造体であることを確認した。さらにこのナノ構造を有したSiを型とし、量産に適するナノインプリント法を用いてナノ構造分子センサを作製することができた。

参考文献

- [1] 末高 治, "表面赤外およびラマン分光"(アイピーシー, 第6章, 1990).
- [2] M. Moskovites, Rev. Mod. Phys. 57, 783 (1985).
- [3] S. Nie and S.R. Emory, Science 275, 1102 (1997).
- [4] A. Girlando, M. R. Philpott, D. Heitmann, J. D. Swalen and R. Santo, J. Chem. Phys. 72, 5187 (1980).
- [5] M. I. Stockman, L. N. Pandey and T. F. George: Phys. Rev. B 53, 2183 (1996).
- [6] V. P. Safonov, V. M. Shalaev, V.A. Markel, Y. E. Danilova, N. N. Lepeshkin, W. Kim, S. G. Rautian and R. L. Armstrong: Phys. Rev. Lett. 80, 1102 (1998).
- [7] J. Fujikata, T. Ishi, H. Yokota, K. Kato, M. Yanagisawa, M. Nakada, K. Ishihara, K. Ohashi, T. Thio and R.A. Linke: Trans. Magn. Soc. Jpn. 4, 255 (2004).
- [8] M. Yanagisawa, N. Shimamoto, T. Nakanishi, M. Saito, and T. Osaka, Organic Molecular Sensor with Plasmon Antenna, ECS Transactions, 16, 397 (2008).
- [9] M. Yanagisawa, N. Shimamoto, T. Aida, M. Saito, K. Kato, M. Suzuki, T. Osaka, and N. Ohtake, "Enhanced RAMAN Spectroscopic Analysis of Ultra-thin Plasma CVD Diamond-like Carbon Films Using Molecular Sensor with Plasmon Antenna, Proc. MIPE2009, 18 June, (2009).
- [10] 柳沢雅広, 齋藤美紀子, 和田恭雄, 大橋啓之, 中山景次, 表面科学, 26, 532 (2005)
- (早稲田大学・ナノテクノロジー研究所 齋藤美紀子)