

平成 22 年 12 月 21 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19560042
 研究課題名（和文）周期構造に励起される表面プラズモンの偏光特性を用いた屈折率の微小変動検出
 研究課題名（英文）Detection of a small change in a refractive index by use of polarization of surface plasmons excited on periodic structures
 研究代表者 松田 豊稔 (MATSUDA TOYONORI)
 熊本高等専門学校・情報通信エレクトロニクス工学科・教授
 研究者番号：00157322

研究成果の概要（和文）：

気体または液体試料の屈折率の微小な変動を *in-situ* に計測する周期構造型の高感度プラズモンセンサの開発を目的として研究を行い、次の結果を得た：ホログラフィック格子をコンカルマウントした表面プラズモンセンサを試作した；このプラズモンセンサを用いて空気と気体試料（空気、酸素、窒素、水素）との屈折率差を検出した；提案する周期構造型プラズモンセンサのシミュレーションプログラムを製作し、実験結果を理論的に説明できるようにした。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this study is to develop a high-resolution surface plasmon sensor composed of periodic structures, for the *in-situ* measurement of small changes in a refractive index of gas or liquid samples. The results obtained in the study are as follows: we fabricated a plasmon sensor composed of a holographic metal grating; and we experimentally confirmed the difference between of a refractive index of air and one of several gas samples (oxygen, nitrogen, and hydrogen) by using the proposed plasmon sensor; and we developed a simulation program for the plasmon sensor that enables us to resolve experimental results with respect to surface plasmon resonances on periodic structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	2,100,000	630,000	2,730,000
20年度	600,000	180,000	780,000
21年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：応用光学（周期構造）

科研費の分科・細目：応用物理学/工学基礎・応用光学/量子光工学

キーワード：周期構造，表面プラズモン，濃度センサ，位相，屈折率，電磁界解析

1. 研究開始当初の背景

(1) 屈折率センサの一つに、試料と金属の界面に表面プラズモン (Surface Plasmons) を励起させ、その発生条件を利用して試料の屈折率を測定する方法が提案されている [H.Raether: Surface Plasmons and Roughness

(Springer-Verlag, Berlin 1988)]. このセンサは表面プラズモンセンサと呼ばれ、高感度で *in-situ* (非抽出, 非破壊, そして瞬時) な計測が可能であり、蛋白吸着現象など生体反応を測定する技術など医療や環境分野において広く利用されている。

(2) 表面プラズモンセンサには、プリズムに金属薄膜をコートしてその表面に試料を配置するプリズム型と金属格子の表面に試料を配置した周期構造型がある。これらのセンサでは、金属表面にプラズモンが励起されると反射光の強度が低下する共鳴吸収を利用して、試料の屈折率 n の変動 Δn を検出する。つまり、反射光強度の入射角特性でディブスを示す入射角を吸収角 θ_{sp} とし、試料の屈折率の変動 Δn に伴う吸収角の移動量 $\Delta \theta$ を測定することにより Δn を求める。この反射光強度の入射角特性から吸収角を検出する表面プラズモンセンサは、すでに実用化されているが、吸収がブロードになる（つまり Q 値が低下する）試料に対しては吸収角の高精度での検出が難しくなる。また、表面プラズモンセンサの精度は、吸収角の検出精度に依存するために、入射角を高確度制御できる駆動装置が必要となり、センサは卓上型となる。

(3) このように、表面プラズモンセンサにおいて高精度化・高機能化あるいは小型化などを実現するには、解決すべき課題が残っており、表面プラズモンセンサに関する研究が現在も行われている。特に、プリズム型の表面プラズモンセンサにおいて、反射光の強度では無く、反射光の位相情報から吸収角を検出する方法が報告され[F. Abeles: Surface Science **56**, 237-251(1976)], この方法が超高感度測定を実現する方法として近年注目されている。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、周期構造型の表面プラズモンセンサにおいて、反射光の強度及び位相情報から吸収角を検出する方法について考察する。そして、この方法に基づく周期構造型表面プラズモンセンサを用いれば、屈折率の小数点以下 4 桁から 5 桁目の変動を *in-situ*(非抽出・非破壊・瞬時) に計測できることを実験及びシミュレーションにより示す。具体的には、下記に述べる研究を行う。

① 理論解析 コニカルマウントされた周期構造による光の回折問題を厳密に数値解析し、表面プラズモンが励起したときの反射光をシミュレーションにより調べる。

② 試作 ①のシミュレーションの結果及び実験結果から、気体試料の屈折率変化 Δn を高感度に検出する周期構造を見出し、表面プラズモンセンサを実際に試作する。

③ 実験 ②の表面プラズモンセンサを用いて、気体試料（酸素、窒素、水素）の違いによる屈折率変化を実験的に求め、この実用化について検討する。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、図 1 に示すように入射面（入射光の波数ベクトルと法線を含む面）が周期方向から ϕ だけずれたコニカルマウントされた周期構造を考える。コニカルマウントされた周期構造における表面プラズモンに関して、これまで反射光の強度については報告されているが[G. P. Bryan-Brown et. al. : J. Modern Optics, **37**, 1227-1232(1990)], 反射光の位相の振舞についての詳細な検討はなされていないようである。本研究で考察する周期構造は、金属格子または波型の金属薄膜が積層された多層膜構造とする。このコニカルマウントされた周期構造に表面プラズモンが励起したときの反射光の強度及び位相情報から、試料の屈折率変動を検出する測定法を考察する。

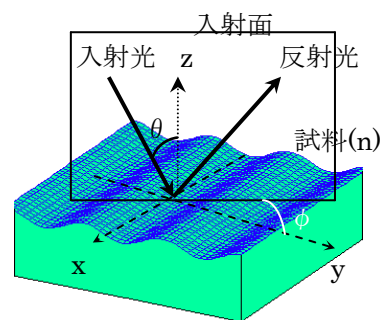


図 1 コニカルマウントされた周期構造型表面プラズモンセンサ

(2) なお、周期構造型表面プラズモンセンサの多くは、これまで図 1 で $\phi=0^\circ$ としたプランアマウントが主に研究されていた。

4. 研究成果

(1) 平成19年度から21年度までの研究期間内に得られた研究成果を、研究目的で述べた3項目(①理論解析, ②試作, ③実験)ごとにまとめて示す。

(2) 理論解析の結果 図 1 に示すコニカルマウントされた周期構造による光の回折問題を安浦の方法により数値解析するためのシミュレーションプログラムを作成し、次の結果を得た。

① 周期構造では、エバネッセント光が表面プラズモンと結合する。従って、コニカルマウントされた周期構造における表面プラズモンの発生条件は、

$$\begin{cases} \alpha_{sp-x} = n \sin \theta \cos \phi + m \frac{\lambda}{d} \\ \alpha_{sp-y} = n \sin \theta \sin \phi \end{cases} \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 α_{sp-x} と α_{sp-y} は表

面プラズモンの（波数で正規化された）伝搬定数のxとy方向成分，mは表面プラズモンと結合するエバネッセントモードの次数である。従って，周期dと波長 λ を固定したとき，表面プラズモンの励起は入射角 θ とコニカルマウントの方位角 ϕ に依存する。そこで，屈折率がnのとき，方位角 ϕ を固定して入射角 θ を変化させると表面プラズモンが励起される吸収角 θ_{sp} が存在し，屈折率が Δn だけ変動するとその吸収角が $\Delta \theta$ だけ変化する。

② コニカルマウントされた周期構造(図1参照)において方位角 ϕ を固定して入射角 θ を変化させたときの0次回折光(反射光)の位相を求めると，図2に示すように吸収角(つまり表面プラズモンが励起される入射角)の近傍で急激に変動するところがある。図2の数値例は，溝の周期dが556nm，溝の深さHが72nmのアルミのホログラフィック格子に，コニカルマウントの方位角を $\phi=30^\circ$ に固定して波長 $\lambda=670\text{nm}$ のレーザー光を入射したときの結果であり， $m=-1$ 次のエバネッセントモードが表面プラズモンと結合している。

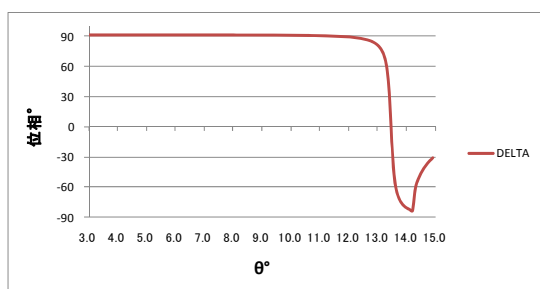


図2 コニカルマウントにおける0次回折光(反射光)の位相の入射角特性

③ 図2に示す反射光の変化は，ホログラフィック格子の材質や溝形状及びコニカルマウントの方位角 ϕ に依存する。そこで，シミュレーションにより，急激な位相変化を起こすようにパラメータを最適化すれば，測定感度を改善することができる。例えば，図2に示した数値例($\lambda=670\text{nm}$ で周期 $d=556\text{nm}$ のアルミのホログラフィック格子)では，溝の深さを $H=60\text{nm}$ とし，方位角を $\phi=5^\circ$ に選べば屈折率変動 Δn の検出感度は最大となる。

(3) プラズモンセンサの試作 試料の屈折率に感応して表面プラズモンを励起する周期構造を見出す。そして，その周期構造を用いて，気体試料の屈折率変動を検出する表面プラズモンセンサを試作する。

① 周期構造として，図3に示すアルミでできた市販のホログラフィック格子[エド

モンド社製品 型番43774]について調べた。同図のSEM写真から確かめられようにホログラフィック格子の表面は正弦波に近い形状であり，周期性が高い(つまり溝間隔が一定である)ことが特長である。図4は，図3に示すホログラフィック格子において，波長が $\lambda=670\text{nm}$ の光を方位角 $\phi=30^\circ$ で入射したときの反射光の吸収曲線の実験値(●印)とシミュレーション値(実線)を示している。反射光の強度は両者で異なるが，吸収曲線のディプスの位置(吸収角)は $\theta_{sp}=12.5^\circ$ 近くでほぼ一致している。なお，シミュレーションには格子の形状パラメータが必要であるが，表面観察及び実験とシミュレーション結果の考察から，溝周期は $d=556\text{nm}$ ，溝の深さは $H=72\text{nm}$ で酸化膜(Al_2O_3)の膜厚は $e=10\text{nm}$ 程度と推定している。

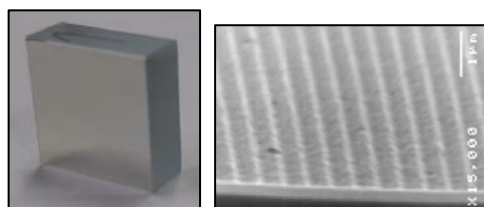


図3アルミのホログラフィック格子

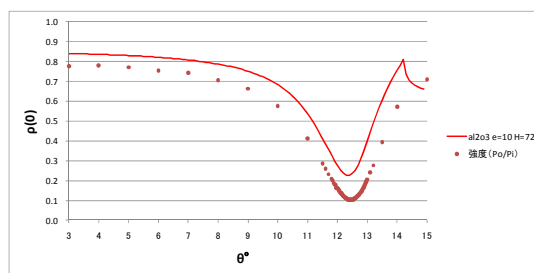


図4 コニカルマウントされた周期構造におけるプラズモン共鳴吸収の実験とシミュレーションの比較

② 研究では，誘電体基板に金属薄膜をコートした周期構造についても考察した。図5は，膜厚(の設定値)が $e=30\text{nm}$ で周期が $d=556\text{nm}$ の波型のアルミの薄膜を樹脂の表面に蒸着した周期構造の吸収曲線の実験値(●印)とシミュレーション値(実線)を示している。入射光のパラメータは図4と同じであり，波長 $\lambda=670\text{nm}$ ，方位角 $\phi=30^\circ$ である。ホログラフィック格子の場合と同様に実験及びシミュレーションの両方でプラズモン共鳴吸収が観測される。なお，実験とシミュレーションで吸収角がずれているのは，実際に製作したアルミ薄膜の膜厚が設定値 $e=30\text{nm}$ からずれているためと思われる。

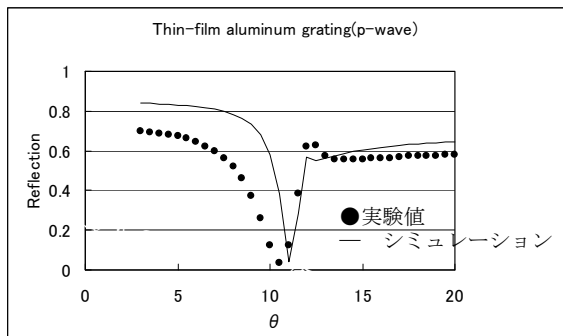
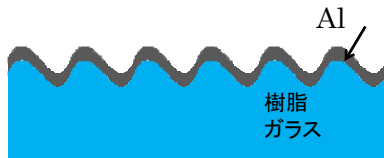


図5 金属薄膜からなる周期構造

③ ホログラフィック格子と今回製作した金属薄膜からなる周期構造におけるプラズモン共鳴吸収における特性の大きな違いは無かった。そこで、試作する表面プラズモンセンサの周期構造としては、図3のホログラフィック格子を用いることとした。図6は、試作した周期構造型表面プラズモンセンサであり、図に示すセンサ部にアルミのホログラフィック格子を配置している。また、センサ部は駆動モータで回転するようにして方位角 ϕ を変化させる。センサ部つまりホログラフィック格子にレーザー光(波長 λ)を照射して、そのときの反射光の強度及び位相から吸収角を推定する。

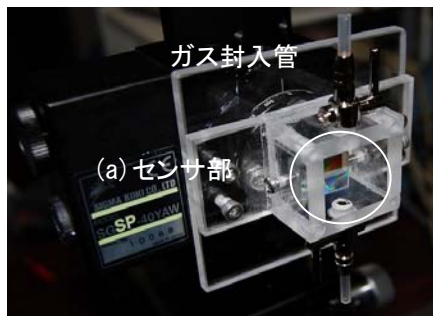


図6 試作した周期構造型プラズモンセンサ

(4) **実験** 試作した表面プラズモンセンサを用いて気体の屈折率変動を検出する実験を行った。

① 図6において、ガスを封入する容器に空気を入れてプラズモン共鳴吸収を発生させておく。次に、ガス封入管から気体試料(例えば水素)を一定時間(20秒)封入し、その後気体試料は時間経過とともに容器から散逸する。このときの反射光の強度と位相から吸収角の変動量を推定して、この変

動推定量の時間経過に伴う変化を示したのが図7である。気体試料の封入により容器内気体の濃度が上昇して、ホログラフィック格子表面媒質の屈折率が変動するため反射光の吸収角が変化する。このときの位相の変化量は、気体試料の屈折率と空気の屈折率 Δn 差に対応している。例えば、1気圧25℃での空気の屈折率を $n_{air}=1.000300$ とすれば、水素の屈折率 $n_{H_2}=1.000139$ との差は $\Delta n_{H_2} = n_{air} - n_{H_2} = 0.000261$ 、空気と酸素の屈折率差は $\Delta n_{O_2} = 0.000030$ 、窒素との屈折率差は $\Delta n_{N_2} = 0.000003$ となり、これらの屈折率差に対応した反射光の吸収角の変動が図7において観測されている。なお、試料の封入を止めると試料は容器から散逸し約2分程度で容器内は空気で満たされるようになり、反射光は封入前の状態に戻る。

吸収角変動量 (A.U.)

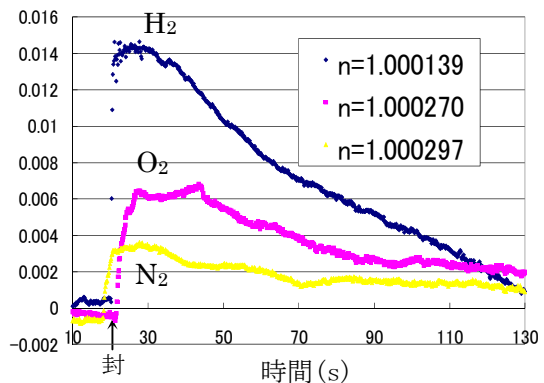


図7 気体ガスの検出実験

② ①の実験で確かめられるように、試作したプラズモンセンサでは、実験室環境ではあるが小数点4,5桁程度の屈折率の微小変動が検出できている。従って、気体試料が特定されていれば、屈折率変動からその濃度を検出できる可能性がある。ただし、試料が未知あるいは混合ガスに対しては、本研究で試作したセンサによりその濃度を測定することはできない。そこで、特定の試料(例えば水素)のみを吸着する薄膜をホログラフィック格子表面にコートすることを検討している。

③ なお、試作したセンサは、感度が高くなったことで、測定環境、特に周辺温度の影響を強く受ける。また、時間の経過とともに測定量がドリフトすることがある。このように、本研究のセンサを実用化するには、実験の安定性及び再現性を改善することが不可欠な課題となっている。

5. 主な発表論文等(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

- ①松田, 下田: 薄膜金属格子でのプラズモン共鳴吸収, 電子情報通信学会技術研究報告, 査読無, vol.401, 2010, pp.173-178.
- ② 下田, 松田, 伊山, 松尾: 周期構造における共鳴吸収と表面波, 電子情報通信学会技術研究報告, 査読無, Vol.109, No.401, 2010, pp.193-198.
- ③内保, 松田, 下田: 周期構造におけるプラズモン共鳴吸収, 電子情報通信学会技術研究報告, 査読無, Vol.108, No.417, 2009, pp.213-218.
- ④松田, 林: 周期構造からの回折光の偏光特性, 電気学会電磁界理論研究会シンポジウム資料, 査読無, EMT-07-1064, pp.115-120.

〔学会発表〕(計9件)

- ① 松田, 小田川: 金属格子に励起される表面プラズモンを用いた気体検出, 電気関係学会九州支部第63回連合大会論文集, 平成22年9月, 九州産業大学.
- ② 金森, 松田, 下田, 中村: 表面プラズモンを用いたガスセンサの開発, 第24回熊本県産学官技術交流会, 平成22年2月 グランメッセ熊本.
- ③ 渡邊, 松田, 下田, 中村: 表面プラズモンを用いたガスセンサの開発, 第24回熊本県産学官技術交流会 平成22年2月 グランメッセ熊本.
- ④ 歌丸, 松田: 金属薄膜に励起される表面プラズモン, 第24回熊本県産学官技術交流会 平成22年2月4日 グランメッセ熊本.
- ⑤ 宮山, 松田, 中村: 表面プラズモンセンサによる液体濃度センサの開発, 第8回電子情報系高専フォーラム論文集, pp.83-86, 平成21年10月.
- ⑥ 中村誠, 松田, 中村: 表面プラズモンセンサによる気体試料の微小屈折率測定, 第8回電子情報系高専フォーラム論文集, pp.79-82, 平成21年10月.
- ⑦ 中村誠, 松田, 中村: 周期構造を用いたプラズモンセンサー-気体の屈折率測定-, 第23回熊本県産学官技術交流会, No.1086, 平成21年1月 グランメッセ熊本.
- ⑧ 宮山, 松田, 中村: 表面プラズモンセンサによる液体濃度センサ, 第23回熊本県産学官技術交流会, No.1088, 平成21年1月 グランメッセ熊本.
- ⑨ 内保, 松田: 周期構造に励起される表面波について, 平成20年度第7回電子情報系高専フォーラム論文集, No.A3, 平成20年10月.

〔その他 関連発表〕

- ①松田: 周期構造を利用した光デバイスの開発, 九州横断研究シーズ発表会, No. B-8, pp.77-80 キャンパス・イノベーションセンター東京 2008年12月.

- ②下田, 松田, 伊山, 松尾: 金属格子における共鳴吸収と表面波について, 電子情報通信学会技術研究報告, 査読無, Vol.108, No.417, 2009, pp.207-212.
- ③河野, 松田, 中村: 周期構造のプラズモンが共鳴吸収が回折光の偏光に及ぼす影響, Optics & Photonics Japan 2007 Osaka, No.26aA4, 平成19年11月
- ④ 林, 松田, 中村: 金属格子におけるプラズモン共鳴吸収を利用した気体の屈折率測定, Optics & Photonics Japan 2007 Osaka, No.26aA2, 平成19年11月.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 豊稔 (MATSUDA TOYONORI)

熊本高等専門学校・情報通信エレクトロニクス工学科・教授

研究者番号: 00157322

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

中村 隆 (NAKAMURA TAKASHI)

釧路工業高等専門学校・電子工学科・教授

研究者番号: 40198213