

機関番号：24403

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009 ~ 2010

課題番号：217101 26

研究課題名 (和文) 共鳴格子を用いた高感度・広範囲屈折率センサの開発

研究課題名 (英文) Development of high-sensitive and wide-range refractive index sensor based on the guided-mode resonant grating

研究代表者

水谷 彰夫 (MIZUTANI AKIO)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50400700

研究成果の概要 (和文)：金属薄膜上誘電体格子を用いた屈折率センサを設計・作製し、食塩水の濃度、すなわち屈折率を測定することで、従来のセンサよりも高感度測定が可能なることを確かめた。また、他の応用として、金属膜にパラジウムを用いた水素ガスセンサの検討を行った。水素ガス濃度を0%から爆発下限界の4%に変化させると、パラジウムの屈折率が変化し、その結果引き起こされる0.04°の共鳴角度変化を測定することで、水素ガスを検知することに成功した。

研究成果の概要 (英文)：High-sensitive refractive index sensor has been developed. Especially the hydrogen gas sensor using a subwavelength dielectric grating on a palladium film was developed. We have succeeded detecting the hydrogen concentration of 4% by measuring the resonant angle shift of 0.04°.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：工学

科研費の分科/細目：ナノ・マイクロ科学 / マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノデバイス, 超精密計測, 水素ガスセンサ, 高感度溶液濃度センサ

## 1. 研究開始当初の背景

屈折率センサは、物質中の糖度や濃度などを測定するために食品や環境、医療といった幅広い分野で利用されている。その中でも、光学式の屈折率センサは古くから開発されてきており、現在の高感度・高分解能なものは、バイオセンサとして利用されている。更なる測定精度の向上のためには、より高感度なセンサの開発が求められている。高速に測定可能な高感度屈折率センサとして、共鳴格子型屈折率センサを開発する。似た構造として、ブリズム上の金属薄膜における表面プラ

ズモン共鳴を用いたセンサの研究がさかんに行われており、すでに製品が市販されている。

表1 屈折率センサの性能比較

	屈折率分解能	測定範囲
共鳴格子型センサ	$10^{-5}$ (角度分解0.001°) ? (位相検出)	?
表面プラズモンセンサ	$10^{-5}$ (角度分解0.001°) $10^{-7}$ (位相検出)	1.0~1.45
アッペの屈折計	$10^{-4}$	1.3~1.7

る（例えば、BioNavis 社の表面プラズモン共鳴センサ）。表面プラズモンは、プラズモン波が金属表面に沿った縦波振動のため、TM 偏光でしか励起できないが、共鳴格子では、TE・TM 偏光どちらでも共鳴励起できるので、両者を検出することで、高感度化できる可能性がある。また、共鳴格子では、マルチモード化することでピークを増やし、さらに高感度化、広範囲測定化できる可能性がある。表 1 に、代表的な屈折率センサそれぞれについて、屈折率分解能と測定可能範囲を示す。共鳴格子型と表面プラズモンセンサの屈折率分解能は、入射角に対する反射光強度の変化から検出する場合、角度分解能を  $0.001^\circ$  としたときの値と、反射光の位相から検出する場合の値が示してある。共鳴格子型の位相検出の例はないため、「？」と表記してある。

## 2. 研究の目的

光の波長より微細な周期構造による共鳴格子を用いて、高感度・広範囲測定可能な屈折率センサを実現する。具体的には、屈折率感度として  $10^{-7}$  以上、測定範囲 1.0 から 1.8 を最終的な性能目標とし、素子設計・試料作製・光学評価による検証を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 当初は、マルチモード共鳴格子型屈折率センサによる測定範囲拡大・高感度化の検討を行う予定であったが、コンパクトな装置を実現するための測定系として、新たに方位角回転型構成を考案したので、まずこの方式について検討を行う。

(2) 新たに、金属薄膜上誘電体格子構造に着目し、従来の高屈折率導波層を必要とする共鳴格子型センサよりも、低屈折率導波層を実現できることから、屈折率が低い媒質でも、導波層の屈折率変化が相対的に大きくなることで、高感度測定が可能なることを計算と実験で確かめる。

(3) また、金属膜にパラジウムを用いた光学式水素ガスセンサへの応用について検討する。

## 4. 研究成果

(1) コンパクトな装置を実現するための測定系として、新たに方位角回転型構成を考案した。共鳴格子型屈折率センサは、屈折率変化によって、波長または入射角または方位角の変化に対する共鳴反射ピークがシフトするので、ピークのシフト量を測定することで、屈折率変化を同定する方式である。波長の変化を利用する場合は、分光器などの高額な装置が必要である。また、入射角を変化させる

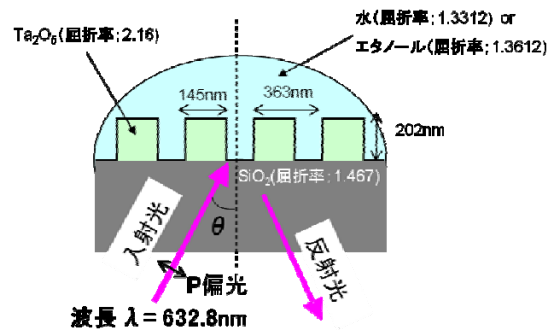


Fig. 1 Schematic of a liquid density sensor based on a dielectric resonant grating.

場合は、レンズで広いビームを集光することで、広範囲の入射角ビームを一括で入射し、反射光をレンズで CCD などの受光素子上に結像させ、反射強度ピークの画素位置を用いて角度検出する方法があるが、この方法では、画素サイズ・レンズにより角度が制限され、高感度化が難しい。あるいは、入射角をステージで回転させる方法では、ステージ精度によって感度を上げることができるが、反射角もともに変化するので、装置構成が複雑になってしまう。これらに対して、方位角回転型では、入射角と反射角の位置関係は保たれ、レーザなどの単一光源を利用でき、設置も容易となることが期待できる。図 1 に、共鳴格子型液体濃度（屈折率）センサ設計例の模式図を示す。石英ガラス基板から、波長 632.8nm

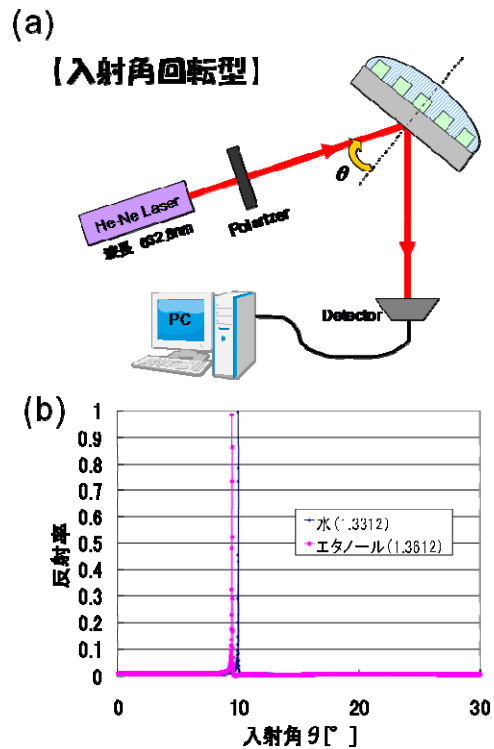


Fig. 2 (a) Schematic optical setup of rotation incident angle. (b) Reflectance with respect to incident angle.

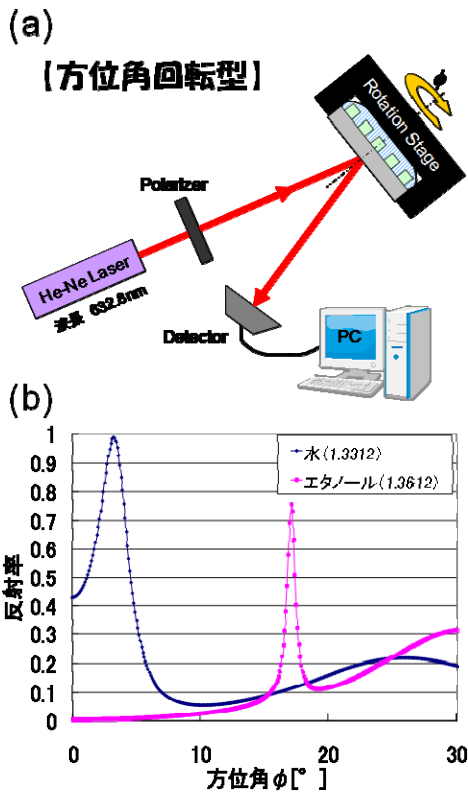


Fig. 3 (a) Schematic optical setup of rotation azimuthal angle. (b) Reflectance with respect to azimuthal angle.

のP偏光(TM偏光)を入射角 $\theta$ で入射する。格子部分は、屈折率2.16の $Ta_2O_5$ の1次元周期構造とする。格子周期363nm, 格子幅145nm, 格子高さ202nmとし、格子上部に測定液体を満たす。ここでは、水またはエタノールとする。格子に高屈折率媒質 $Ta_2O_5$ を使用することで格子層の平均屈折率は高くなり、格子層は導波層となる。入射光が格子層で回折し、導波層に進入する条件と導波層で光が導波する条件が一致するとき、すなわち特定の波長と入射角のとき、光導波モード共鳴が起こる。このとき、導波層の上下境界面で全反射しながら導波する光は、格子層によって少しずつ基板側と液体側へ放出されるが、入射光との位相の関係で、反射光は強めあい、透過光は弱めあう。その結果、反射率が増加し、理論的には100%になる。非共鳴条件では、光は格子層を反射防止条件の高さにしてやれば、低い反射率をもつ。液体部分の屈折率が変化すると、光が導波する条件が変化するため、波長を固定すると、共鳴入射角(反射ピークの入射角)が変化するので、逆にいうと、共鳴入射角の変化を測定することで、液体の屈折率が同定できる。図2に、入射角回転型の測定光学系と入射角に対する反射率の計算結果を示す。図のように、センサを回転させると、Detectorも回転させる必要があり、

構成が複雑である。図(b)より、水のとときのピーク角は10.0度、エタノールのとときは9.5度、つまり屈折率変化0.03に対し、共鳴角が0.5度シフトした。なお、半値幅は0.04度であった。また、図3に、新たに考案した方位角回転型の測定光学系と方位角に対する反射率の計算結果を示す。方位角とは、図のように平面基板の法線方向を回転軸としたときの回転角である。図2は方位角0度と表せる。図3は、入射角は10度に固定した場合である。図のように、センサを回転させると、入射角と反射角の位置関係は保たれ、レーザなどの単一光源を利用でき、設置も容易となる。図(b)より、水のとときのピーク角は3.2度、エタノールのとときは17.1度、つまり屈折率変化0.03に対し、共鳴角が13.9度シフトした。0.01度の回転精度を実現できた場合、屈折率分解能はおよそ $10^{-5}$ となる。測定範囲としては、1.3から1.9程度であり、従来の表面プラズモン屈折率センサと比較して大きくすることができた。屈折率分解能をさらに向上させるには、位相変化の測定などが考えられる。ただし、方位角回転型は半値幅が水のととき3.3度、エタノールのととき0.8度と入射角回転型の20~80倍に増加してしまった。

(2) 新たに、金属薄膜上誘電体格子構造に着目し、従来の共鳴格子型センサよりも、高感度測定が可能なことを計算と実験で確かめた。従来の共鳴格子型センサは、誘電体のみ

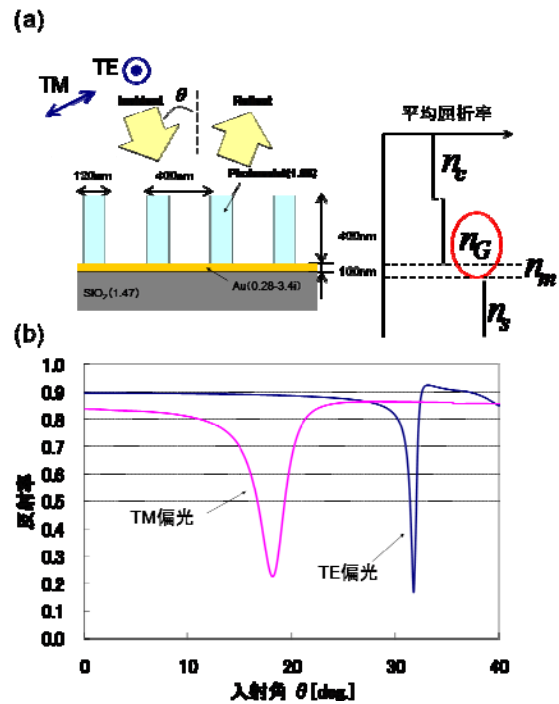


Fig. 4 (a) Schematic of 1D grating on a Au film. (b) Reflectance with respect to incident angle.

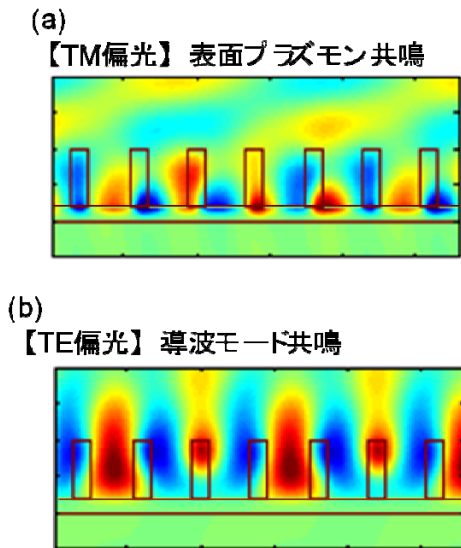


Fig.5. (a) Electromagnetic distribution of TM resonance. (b) Electromagnetic distribution of TE resonance.

で構成され、特定の波長・入射角において、図2,3のように、反射ピークが生じる。格子のまわりの屈折率が変化すると、このピークがシフトする。図4に、新たに着目した金属薄膜上誘電体格子モード図と入射角に対する反射率の計算結果を示す。図(a)のように、石英基板上に金薄膜を成膜し、その上に低屈折率媒質で格子を構成している。図(a)右に、平均屈折率分布を示す。金薄膜上に格子をつくることで、基板よりも低い屈折率の導波層を実現でき、屈折率が低い媒質でも、導波層の屈折率変化が相対的に大きくなることで、高感度測定が可能なが期待される。金属薄膜上誘電体格子は、特定の波長・入射角において、吸収されるため、図(b)のように反射ディップが生じる。TM偏光のディップは、表面プラズモン共鳴によるものであるが、TE偏光で生じる細いディップは、表面プラズモン共鳴ではなく、導波モード共鳴によるものである。このとき、導波層の上下境界面で全反射しながら導波する光は、金属面で反射を繰り返す度に吸収される結果、格子により上部へ放射される光強度が減るため、反射率が低下する。このことを確かめるため、共鳴時の電磁場分布を計算した。図5にその結果を示す。図(a)がTM偏光共鳴時の電磁場分布であり、金属表面で強い電磁場集中がみられることから、表面プラズモン共鳴によるものであることが分かる。一方、図(b)は、TE偏光時のものであり、電磁場が格子中央に集中していることから導波モード共鳴によるものであるといえる。このTE偏光反射率低下現象を実験で初めて確認できた(結果は省略する)。

次に、食塩水濃度センサとして、金属膜に

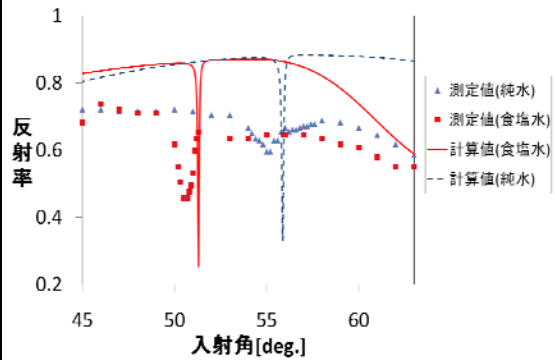


Fig.6. Reflectance with respect to incident angle for 1D grating on a Au film.

金を用い、格子部分に屈折率 1.5 の PMMA を用いた 1 次元周期格子を作製した。作製したセンサを用いて、水 (屈折率 : 1.331) と 17% 食塩水 (屈折率 : 1.363) を浸したときの入射角に対する反射率を測定した。図 6 に、測定結果と計算値を示す。測定値・計算値とも共鳴角はほぼ一致している。しかし、実験値の半値幅は計算値より太く、反射ディップの落ち込みも小さくなっている。この原因は、計算による検討によると、作製した格子の不均一性によるものである。格子の作製には、紫外線レーザーによる 2 光束干渉露光を用いているが、露光強度分布が不均一なため、作製した素子の中央部と周辺部で露光量が異なり、その結果フォトレジストの幅が異なってしまい、エッチングで転写後の PMMA の幅も異なってしまったことが原因である。性能を改善するには、露光強度分布が均一になるように、露光光学系において、より小さなピンホールの導入などの改良が必要である。屈折率変化  $\Delta n$  [R. I. U. (屈折率単位)] に対する共鳴角度変化  $\Delta \theta$  [deg.] を感度と表すと、図より計算値 165 [deg./R. I. U.]、実験値 140 [deg./R. I. U.] を得た。この値は、プリズムに金薄膜をつけた表面プラズモン共鳴センサの感度 110 [deg./R. I. U.] を上回るものである。また、表面プラズモン共鳴よりも、共鳴格子型は角度半値幅を 1/10 程度小さくできることから、わずかな角度変化でも検知しやすくなる。角度分解能を 0.005 度とすると、屈折率分解能は、 $4 \times 10^{-5}$  であった。測定可能な屈折率範囲は 1.5 (格子の屈折率) までとなる。

(3) その他の応用として、金属膜にパラジウムを用いた光学式水素ガスセンサについて検討した。パラジウムは、水素ガスを吸収・排出する性質を持ち、水素濃度変化に依存して、屈折率が変化する。そのパラジウムの屈折率変化によって、センサの共鳴角度が変化する。図 7 に、作製したパラジウム薄膜上のフォトレジスト格子の SEM 像を示す。実際

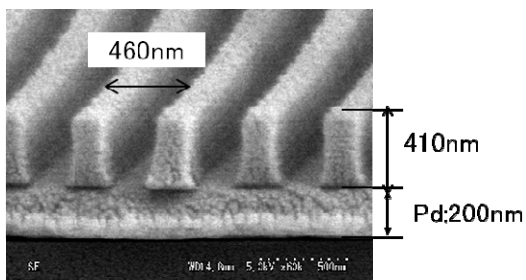


Fig.7. SEM photographs of 1D photoresist grating on a Pd film for a hydrogen sensor.

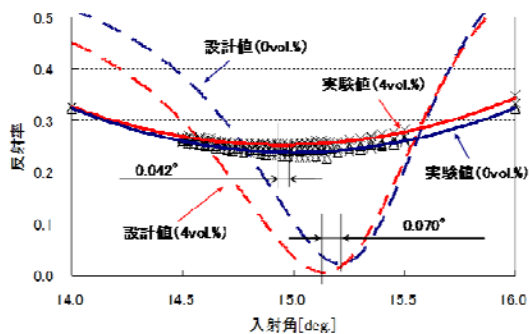


Fig.8. Reflectance with respect to incident angle for a hydrogen sensor.

に、水素ガス濃度を 0%から爆発下限界の 4%に変化させると、共鳴角度は約  $0.04^\circ$  変化し、水素ガスを検知することに成功した. 図 8 に、測定結果と計算結果を示す. しかし、実験値の半値幅は計算値より太く、反射ディップの落ち込みも小さく、共鳴角シフト量は計算結果より 40%ほど小さかった. この原因は、作製した格子の不均一性によるものであり、作製精度は今後の課題である. 今後は、高速な測定方法の検討と、位相測定によるさらなる高感度化の検討が課題である.

## 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)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 黒田裕之, 亀田 信治, 水谷 彰夫, 菊田 久雄、金属薄膜上サブ波長構造の導波モード共鳴によるTE偏光の反射率低下現象とその応用、Optics & photonics Japan 2010、2010 年 11 月 9 日、中央大学駿河記念館

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水谷 彰夫 (MIZUTANI AKIO)  
大阪府立大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：50400700