

光ファイバ SPR による LB 膜評価とダイナミクス測定

塩川 祥子† 中西 徹郎 松井 義和

静岡大学工学部

〒432-8561 浜松市城北 3-5-1

あらまし

光ファイバのコア上に金属膜を形成する事により、光ファイバ SPR センサが実現できる。本研究は、光ファイバ SPR を用いた LB 膜評価技術についてである。光ファイバは円筒形状をしているため、コア上の金属膜に超多層累積（100 層以上）した LB 膜は、ほぼ完全な規則性を持っている。得られた膜の屈折率は、これまで報告された値とは大きく異なっていた。さらに、LB 膜の累積を実時間測定が可能な事を発展させ、温度変化に対する LB 膜のダイナミック特性を検出し新たな知見を得た。これらの結果により、LB 膜 / 光ファイバ SPR 技術の有用性を示す事ができた。

キーワード 光ファイバ SPR センサ、SPR スペクトル、LB 膜、ダイナミクス特性

LB film evaluation and measurement of the dynamics using the optical fiber SPR

Showko Shiokawa †, Tetsuo Nakanishi, and Yosikazu Matsui

Shizuoka University, Faculty of Engineering

3-5-1 Johoku, Hamamatsu-shi, 432-8561

Abstract

The optical fiber SPR sensor can be realized by forming the metal film on the core of optical fiber. This study is on technology for LB film evaluation using the optical fiber SPR. As the optical fiber is cylindrical geometry, LB film with the super multilayer accumulation (over 100 layers) formed on the core has the almost perfect regularity. The refractive index of the formed LB film obtained from this study is greatly different from the value reported until now. In addition, developing in real time measurement of the accumulation of the LB film, the dynamic characteristic of LB film for temperature change was detected, and a new knowledge was obtained. The results indicate that the fiber-optical SPR is a novel method for making super multilayer LB film with the ordering and also effective technique for characterizing the LB film.

Key words fiber-optical SPR sensor, SPR spectrum, LB film, dynamic characteristic

1. はじめに

表面プラズモン共鳴(SPR)は^{1, 2)}, SP を励起する金属膜上の物質を全反射減衰法(ATR 法)により, 高感度に検出できる。免疫センサの実用化から始まり, 機能性薄膜との組み合わせによる新しい素子など広範囲な分野で応用・実用化が進んでいる。また, 1991年, 新しい SPR センサ構造として光ファイバ SPR センサが提案された³⁾。光がファイバ中を全反射しながら伝搬していることに注目し, ファイバのコアに直接, 金属膜を形成したものである。光ファイバの細径・軽重で曲げやすく, 低損失, 電磁誘導の影響を受けないなどの優れた特徴と, SPR 法の特徴とを兼ね備えたセンサである。実用化もなされたが, その有用性について現在研究途中である。

LB 膜は機能性有機超薄膜作成技術として注目され, 電子デバイスへの応用などの研究が盛んに行われている。作成した薄膜評価の一つとして, SPR 技術も用いられているが, 光が照射された面内の平均値測定であり, 実時間測定でもない。

本研究は, 光ファイバ SPR を用いた LB 膜評価技術についてである。光ファイバは円筒形状をしているため, コア上の金属膜に超多層累積 (100 層以上) した LB 膜はほぼ完全な規則性を持っている。得られた膜の屈折率は, これまで報告された値とは大きく異なっていた。さらに, 実時間測定が可能な事を発展させ, 温度変化に対する LB 膜のダイナミック特性を検出し新たな知見を得た。これらの結果により, LB 膜 / 光ファイバ SPR 技術の有用性を示す事ができた。

2. 光ファイバ SPR センサの諸特性⁴⁾

ここでは, 光ファイバ SPR センサの原理, 理論, および基礎的実験結果をあらかじめまとめておく。

2.1 光ファイバ SPR センサの原理

一般に表面プラズモンを励起する ATR 法は, プリズム/金属薄膜/誘電体といった三層構造を用いる(プリズム型 SPR)。金属薄膜と誘電体の界面で SP が励起され, 共鳴角での反射光の減衰を測定し, 共鳴特性を得ている。三層構造における SP 励起の分散式は, Maxwell 方程式を解くことによって得られる。

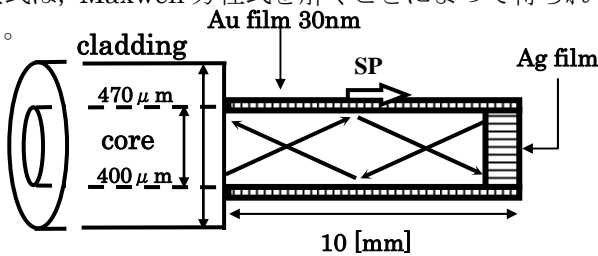


図1 光ファイバ SPR センサの構造と SP 励起

光ファイバ中を全反射しながら光は伝搬しているので, クラッドを除去し, コア/金属膜という構成

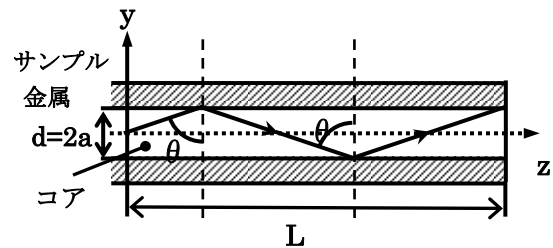
にすると, プリズム型と同じ三層構造が得られ, SP が励起される(図 1)。プリズム型では, 一般に入射角を変えて SP 共鳴特性を得るのに対し, 光ファイバでは, 開口数により入射角は決まってしまうので, 光の波長(λ)を変えることにより SP 共鳴特性を得る。

2.2 理論

図 2 に計算に用いる光ファイバ SPR センサの伝搬モデルを示す。SP を励起できるのは, TM モードなので計算には TM モードのみを考える。また, プリズム型 SPR と同様に三層 (コア/金膜/誘電体), あるいは四層 (コア/金膜/誘電体(LB 膜)/外部物質) 構造における特性マトリクスから, 各波長ごとに反射率 r を求める。

プリズム型 SP センサと比較して, 以下のことを考慮する。

- 1) 入射角による反射率の変化ではなく, 波長に対する光強度を求める。
- 2) 光ファイバ中での反射回数を考慮する。
- 3) 伝搬可能な入射角(伝搬角)の範囲で積分を行なう。その際, 光ファイバ中の伝搬角度による重み付けの積分を行う。



センサ長 L , コア径 d , コア中の光の伝搬角 θ

図 2 計算に用いる光ファイバの伝搬モデル

(a) 反射回数

光ファイバの開口数(NA)とコアの屈折率より, 伝搬可能な光の入射角(伝搬角)が得られる。この伝搬角に対するセンシング領域内での反射回数を求める。図 2 に示すように, センシング長 L , コア径 d , 伝搬角 θ より反射回数 m (整数) は,

$$m = \frac{L}{d \tan \theta} \quad (1)$$

1 回の反射率を r とすると, m 回では r^m が反射率となる。

(b) モード密度

光ファイバにおける TM モードの特性方程式は Maxwell 方程式より求められる。これからモードの次数 q_m と入射角 θ の関係が, 次式で与えられる⁵⁾。

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\lambda_0}{2dn_{core}} q_m \right) \quad (2)$$

これより, モード密度は次式となる。

$$\left| \frac{dq_m}{d\theta} \right| = \frac{2dn_{core}}{\lambda_0} \sin \theta \quad (3)$$

光強度 $I = |r^m|^2$ の関係より、波長ごとに

$$I_{water} = \int \left| \frac{dq_m}{d\theta} \right| |r^m|^2 d\theta \quad (4)$$

を求める。

(c) SPR スペクトル特性

コア/金膜/空気の光強度 I_{air} を基準値とし、 I_{water} の値を基準値で規格化し SPR スペクトルを求める。本稿では、コア/金膜/誘電体膜(LB膜)/外部物質の四層構造で計算を行う。

2.3 基礎特性の計算結果と実験

(a) センサプローブと測定系

図1に、光ファイバ表面プラズモンセンサのプローブの概略図が示されている。使用しているファイバは、コア径 $400 \mu\text{m}$ 、クラッド径 $480 \mu\text{m}$ 、開口数 0.37 のステップインデックス型のマルチモード光ファイバである。クラッドを削り取ったあと、端面には光を反射させるための鏡として、銀を厚さ 300nm 以上の厚さで蒸着し、側面のコア上には表面プラズモンを励起させるために、金を 30nm で光ファイバを回転させながら蒸着している。

図3に測定系を示す。入射光としては白色光を使用している。光ファイバ中を伝搬してきた光はセンサプローブ上のセンシング領域に到達する。光は金薄膜上に励起された表面プラズモンによりエネルギーを奪われ減衰する。これを分光器(spectroscope)で検出する。外部物質が空気するとき、光ファイバ中の光の伝搬角との関係より、表面プラズモンは励起されないことが分かっているため、実験では外部物質が空気ときのデータを基準として、規格化している。この規格化された波長に対する光強度分布を SPR スペクトルと呼んでいる。また SPR スペクトルにおける最大の減衰を示す波長を SP 共鳴波長と呼んでいる。

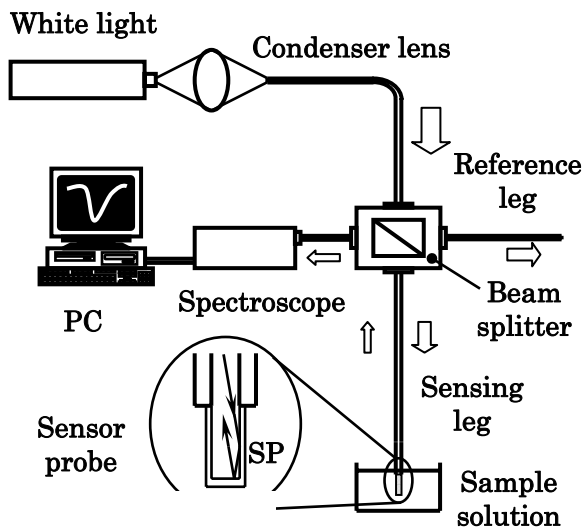


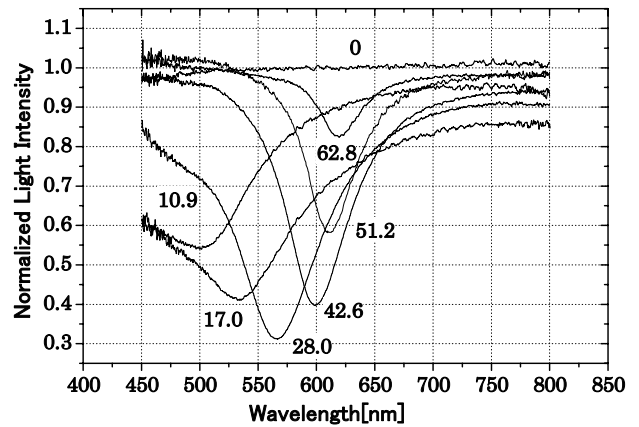
図3 測定系

(b) 理論計算に用いた屈折率と条件

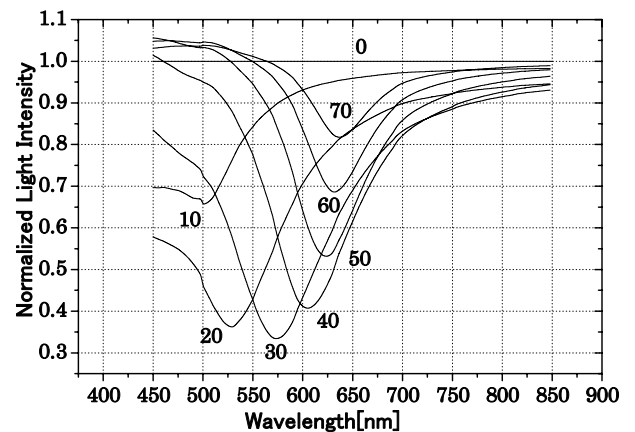
センサプローブとして使用している光ファイバのコア材質である二酸化ケイ素(SiO_2)、センサプローブのセンシング面に蒸着した金属膜である金、外部物質である水、エタノールなどの屈折率は、物理定数表⁶⁾を引用し波長依存性(分散)を考慮した。波長帯域については $400\sim 1000\text{nm}$ 、ファイバ中の光の伝搬角は開口数とコアの屈折率より求め、波長依存性を考慮した。

(c) 金膜の厚みに対する SPR スペクトル

センサ長を 10mm 、外部物質を水、金膜の厚さを変えた時の実験結果と、理論計算結果を図4(a), (b)に示す。実験と理論結果でともに SP 共鳴波長が 570nm 付近に現れる膜厚 30nm で最も大きな減衰が見られる。本研究では、これより金の膜厚 30nm を最適値とした。



(a) 実験結果

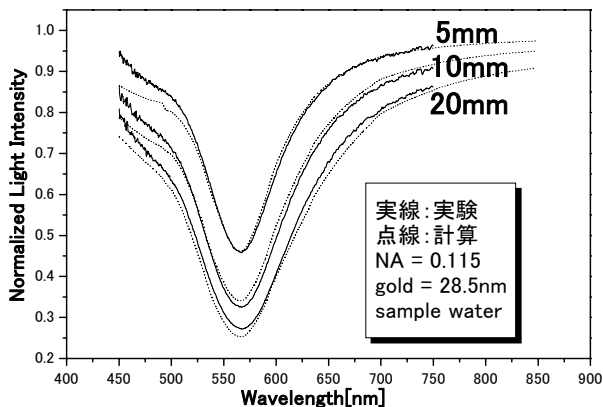


(b) 理論結果

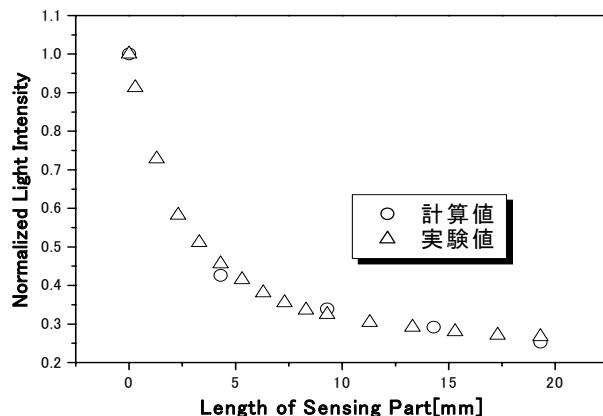
図4 金膜の厚みに対する SPR スペクトル特性

(d) 光ファイバ長に対する SPR スペクトル

金膜の厚さを 30nm, 外部物質が水の場合のセンサ長を変化させた SPR スペクトルの実験と理論計算結果を図 5 に示す。(a)では実線が実験結果, 点線が理論計算結果を表している。(b)はセンサ長に対する共鳴波長でのスペクトル強度を示している。この結果から, 本研究では, センサ長を 10mm とした。



(a) 光ファイバ長に対する SPR スペクトル



(b) 光ファイバ長に対する SPR 波長
図 5 光ファイバ長に対する SPR 特性

3. LB 膜/光ファイバ SPR 特性

LB(Langmuir-Blodgett)膜は, 現在, 高度に組織化された機能性有機超薄膜として, 広い分野で研究対象となり, 基礎および応用の両面から大きな注目を集めている。この LB 膜の評価は, 分光学的手法や電子顕微鏡などが使用されてきた。これらの方法は複雑で, 実時間測定はできない。そこで光ファイバ SP センサプローブを用いて高感度, 実時間での LB 膜の累積過程を検出する。

3.1 試料の作製と測定方法

累積を行うセンサプローブは, 金膜の膜厚 30nm, センサ長は 10mm とした。

LB 膜の膜材料には, 強い疎水基($\text{CH}_3\text{-CH}_2\cdots$)と親水基(COOCH_3)を有する典型的な両親媒性物質の 1 つである アラキジン酸メチル ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOCH}_3$) と ステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) で, 下層液の pH 値調節用の緩衝剤はトリメチルステアリルアンモニウムクロリド

を用いた。それでこの物質をクロロホルムに溶かし展開液とした。

累積の方法を図 6 に示す。金は親水性であり, 膜分子の親水基を直接ファイバ上に堆積させるため, まず, センサプローブ上のセンシング領域を水中に沈めておく。この後, 水表面上にアラキジン酸メチルを含む展開液を滴下展開し, さらに表面を圧縮し, 単分子膜を形成する(表面圧:30dyne/cm)。LB 膜の累積は, センサプローブを一定の速度で引き上げたり, 下げたりすることによって行う。SP 測定は引き上げ後の空气中, 引き下げ後の水中で交互に行う。

アラキジン酸メチルとステアリン酸ではほぼ同様な実験結果が得られたので, 以下はアラキジン酸メチルの結果を示す。

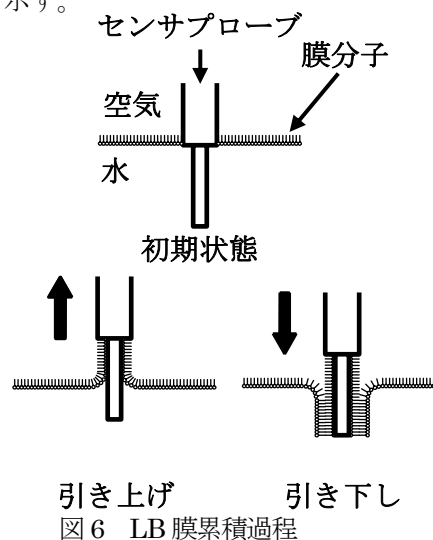


図 6 LB 膜累積過程

3.2 LB 膜 SPR スペクトル

図 7(a)は LB 膜累積層数に対する水中での SPR スペクトルを表したものである。LB 膜が累積するにつれて長波長側にシフトしているのが分かる。また層数に対する共鳴波長のシフト量が図 8(a)に示されている。それは LB 膜が累積されるにつれてシフト量が増加している。図 7(b)は, 空气中での LB 膜累積に対する SPR スペクトルを表したものである。LB 膜を累積していない状態で外部物質が空気のととき, 光ファイバ中の光の伝搬角との関係より, 表面プラズモンは励起されないが, LB 膜を累積することで空气中でも表面プラズモンの励起を確認できる。また水中での SPR スペクトルの変化と同様に, 膜が累積するにつれて長波長側にシフトしているが, 一層当りの共鳴波長のシフト量は図 8(b)に示すように, 水中に比べ小さい。これは外部物質の屈折率が大きく寄与していると考えられる。

水中での SPR スペクトルは, 共鳴波長が 1000nm を超えると測定できない, これはビームスプリッタの特性のためである。ファイバ中に入射する光の波長が 400~1000nm であるために, 60 層で共鳴波長が 1000nm を超えてしまうと表面プラズモンの励起を確認できない。しかし, 並行して LB 累積膜を空气中で測定しているため, 実験では 100 層まで実時間測定を行なった(図 7)。この SPR スペクトルは, 1

週間後も変化は見られなかった。

3.3 理論結果との比較

実験結果を評価するために理論計算を行う。LB膜の膜厚と共鳴波長の関係を図8に示す((a)水中 (b)空气中)。理論計算はコア/金膜(膜厚 30nm)/LB膜/外部物質(水, 空気)の4層構造で行った。LB膜の一層当りの膜厚(アラキジン酸メチル分子の長さ)は分子構造を考慮して2.7nmとし、屈折率を1.54~1.56まで変化させ、計算を行なった。ただし、LB膜の屈折率は波長依存性を無視した。

実験結果は図7より、層数と共鳴波長の関係が求まる。次に、一層当りの膜厚を2.7nmと考え、共鳴波長とLB膜の膜厚の関係を求め、理論結果との比較を行なった。理論結果も実験結果と同様にLB膜の膜が厚くなるにつれて共鳴波長のシフト量が増加し、この関係は図8に示したように2次曲線で近似することができる。この結果より金膜上にLB膜が一層当たり2.7nmで100層ほど規則的に配列した状態で累積されていると見なすことができる。

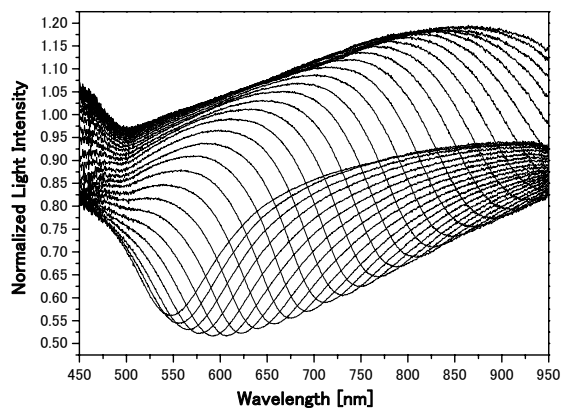


図7(a) 水中におけるSPRスペクトル

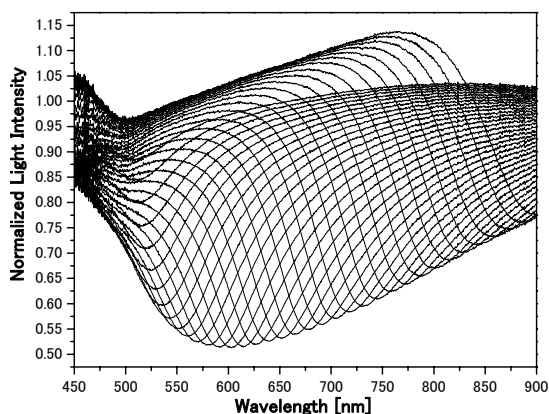


図7(b) 空气中におけるSPRスペクトル (アラキジン酸メチル)

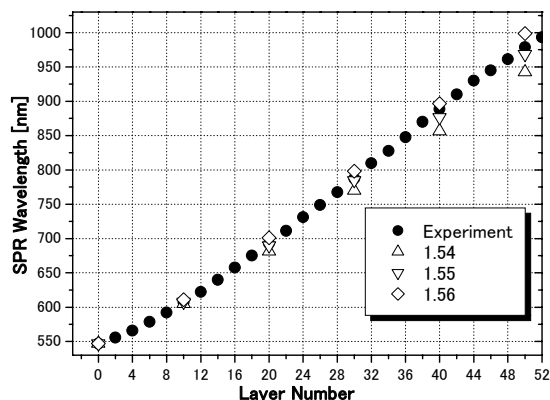


図8(a) 累積層数と共鳴波長 水中

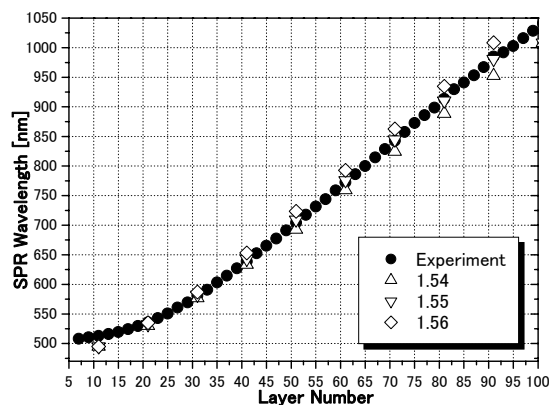


図8(b) 累積層数と共鳴波長 空气中 (アラキジン酸メチル)

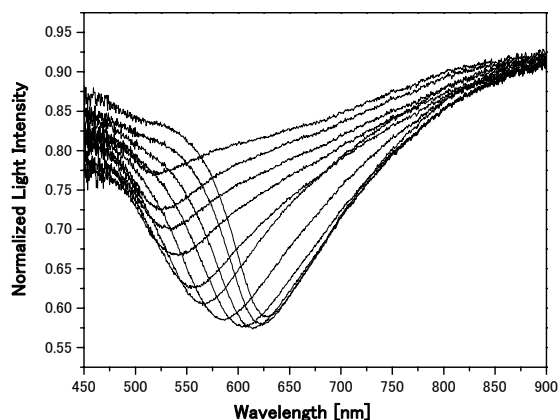
4. LB膜のダイナミクス測定

4.1 測定結果

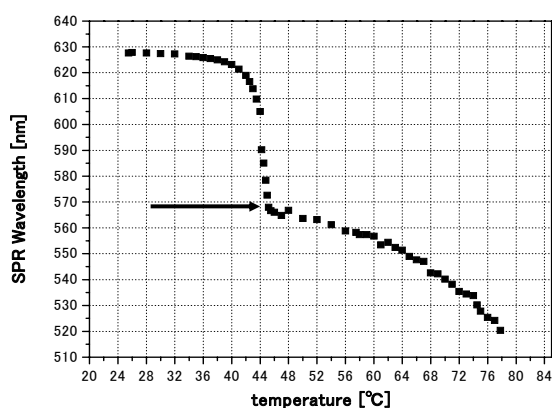
光ファイバSPR測定によりLB膜の規則的配列が明らかにされ、その屈折率が得られた。次に、このLB膜の温度特性を再びSPRにより測定した。用いたLB膜は、3章と同じである。結果を図9に示す。図9の(a), (b)は、SPRスペクトルの変化と、温度に対する共鳴波長の変化である。

4.2 理論的検討

膜材料を熱し、融点が36.2度であった。(文献値から直接得られなかったが、ステアリン酸の文献値から推定した値と一致)。SPR実験結果からも、36度で膜がとけはじめ(崩れ)る様子がわかる。図9(b)でゆるやかな変化に転じる共鳴波長565nmの値から、膜厚は変わらないとして屈折率を求めると、バルクの屈折率と同じ1.43となった。これは偶然の一致であろうか。今後の検討課題としたい。



(a) 温度特性の SPR スペクトル



(b) 共鳴波長の温度特性

図9 LB膜に対する SPR スペクトル変化

5. 検討

5.1 プリズム型 SPRによる LB膜の測定結果との比較⁴⁾

同じ LB 膜材料を $22 \times 22 \times 0.4\text{mm}$ のガラスプレート上に金を 50nm 蒸着し、LB 膜の累積を行い、プリズム型 SPR により共振角を測定した。その結果を図 10 に示す。

両センサの LB 膜累積特性は 2 次曲線で近似することができるが、層数が少ない範囲では線形と見なすことができる。プリズム型は $0.561(\text{deg}/1\text{層})$ 、ファイバ型は、 $6.0(\text{nm}/1\text{層}-\text{水中}10\text{層の平均値})$ となる。LB 膜一層の変化を屈折率変化に換算すると、プリズム型: 0.0473 、ファイバ型: 0.054 となる。

この結果、プリズム型は、光ファイバ型に比べて一層あたり $0.0473/0.054=0.87$ と屈折率が小さいが、これはプリズム型では、規則的に配列した LB 膜が得られていない証しと考えられる。一方、光ファイバ型は、LB 膜が密に、規則的に配列しているとみなせる。光ファイバは円筒形状をしているため、規則的な LB 累積膜が自然に形成されやすいと考えている。

5.2 光ファイバ上 LB 膜の屈折率の検討

本研究で得られた LB 膜の屈折率 (1.55) は、これまでに知られているバルク値 (1.43) に比較して大きい。SPR 測定法では、膜厚と屈折率の値を同時に求めることができない。このため、膜厚は文献値

と $\pi-A$ 曲線から推定した。本研究で得られた屈折率 1.55 の値を他の方法で確かめることが必要である。

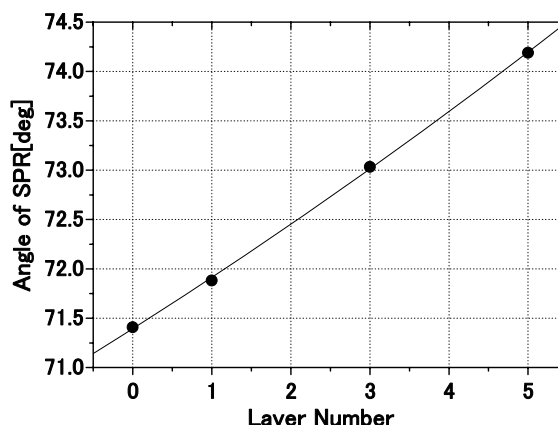


図10 プリズム型 SPR センサの LB 膜累積特性

6. まとめと今後の課題

光ファイバ SPR センサの原理と、SPR スペクトルを得るための理論的な計算方法を示し、理論計算結果が実験と定性的、定量的に一致することを確認した。

光ファイバ型 SPR センサを用い、LB 膜を 100 層累積し、その累積過程を実時間測定を行なった。また LB 膜累積特性を理論からも導き、その累積膜特性を評価した。その結果、LB 膜/光ファイバ SPR 構造により、LB 膜が規則的に配列していることがわかった。本実験と理論により、アラキジン酸メチル LB 膜は一層あたり分子長が 2.7nm 、屈折率 1.55 という数値が得られた。

実時間で LB 膜の変化を測定できる事を利用した温度特性は、規則性がどのように崩壊していくかを観測できた。LB 膜のさまざまなダイナミクスも検出可能である。

これらの結果より、LB 膜/光ファイバ SPR 技術の有用性を示す事ができた。

文献

- 1) E.Kretschmann ; "Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen", Z.Phys.,241, 313-324(1971)
- 2) A.Otto ; "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection", Z.Phys.,216(1968) 398-410
- 3) R.C.Jorgenson and S.Yee ; "A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance", Sensors and Actuators B,12,213 (1993)
- 4) 林, 松井, 塩川, "LB 膜/光ファイバ SPR の諸特性", 信学技報, OME99-117(2000-01)
- 5) 大越孝敬, 岡本勝就, 保立和夫; 光ファイバ, (オーム社)
- 6) 飯田 他; 新版 物理定数表(朝倉書店)