

金属複合膜による表面プラズモン共鳴吸収

電気情報工学科 内海淳志

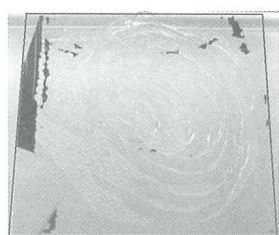
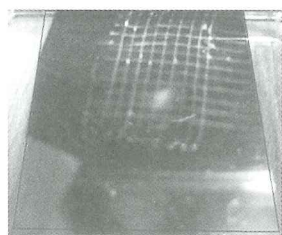
1. はじめに

表面プラズモン共鳴 (Surface Plasmon Resonance: SPR) は金属表面の屈折率変化に敏感で、即時応答性を有する。金属表面への分子の吸着によって生じる屈折率変化を高感度に検出することができることから、バイオセンサやケミカルセンサ¹⁾の原理として利用されており、その応用分野は急速に拡大している。通常、これらのセンサでSPRを発生させる方法として、プリズムの全反射面に金属薄膜を形成したクレッチマン配置²⁾を用いることが多いが、その際の金属材料には可視光での使用に適していることから主に金および銀が選ばれる。しかしながら、金はガラスとの密着性が悪いため剥離しやすく、銀は硫化しやすいなどそれぞれに問題をもっており、これらはセンサとしての利用において安定性および再現性の面で悪影響を及ぼす。そこで金の密着性に着目して、本研究ではガラスとの密着性が高く³⁾、生体への親和性が高いチタンを接着層として積層した金-チタン複合膜の表面プラズモンセンサへの適用可能性を検討する。本稿では、この複合膜を作製する前段階で評価した金薄膜およびチタン薄膜のガラス基板への密着性、および金薄膜のSPR吸収特性について報告する。

2. 金属薄膜の作製と密着性評価

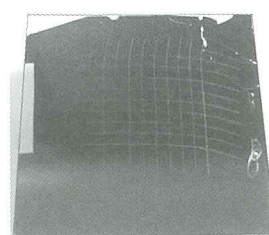
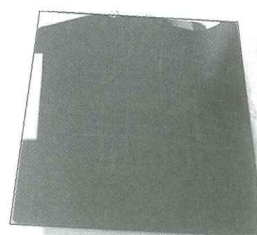
試料は、ガラス基板を有機洗浄した後、真空蒸着装置 (ULVAC社製, VPC-260) に導入し、金もしくはチタンを蒸着して作製した。作製した金属薄膜の膜厚は、蒸着前後の試料の重量変化を測定し、秤量法により導出した。

作製した金属薄膜とガラス基板との密着性を評価するために、めっきの密着性試験方法 JIS H8504 に準拠した引き剥がし試験を行った。まず、金属薄膜に基板まで達する切り込みを入れて8×8のブロックに分け、剥がれたブロック数の差で密着性を判別できるようにした。粘着力4 [N/cm]のセロハン粘着テープを試料に貼り付け、試料垂直方向に向かって引き剥がし、金属薄膜の剥離状態を調べた。図1および図2に金薄膜およびチタン薄膜の引き剥がし試験前後の試料写真を示す。金薄膜は全てのブロックで剥離が見られたのに対して、チタン薄膜は全てのブロックで剥離は見られず、ガラス基板上で密着した状態を維持した。このことから、ガラス基板に対して金薄膜が非常に弱い密着性であることを確認するとともに、チタン薄膜が良好な密着性を有することがわかった。



(a) 引き剥がし前 (b) 引き剥がし後

図1 引き剥がし試験前後の試料表面の写真
試料は膜厚50 nmの金薄膜である。



(a) 引き剥がし前 (b) 引き剥がし後

図2 引き剥がし試験前後の試料表面の写真
試料は膜厚50 nmのチタン薄膜である。

3. 表面プラズモン共鳴吸収特性

SPRの発生を確認するために、本研究室で製作した全反射減衰(Attenuated Total Reflection: ATR)測定装置を用いて、入射光の電界振動方向が入射面に平行なp偏光と垂直なs偏光の反射率 - 入射角度特性を調べた。試料は膜厚50 nmの金薄膜を有する試料である。測定結果を図3に示すが、p偏光では入射角度44度付近で鋭い反射率の落ち込みが見られるのに対して、s偏光では入射角度を変えても反射率の変化はほとんど見られなかった。ATR測定の場合、SPRはp偏光の場合に生じ、s偏光では原理的に生じないことから、金薄膜におけるSPRの発生を確認することができたといえる。

次に金薄膜の膜厚によるSPR吸収特性の変化を調べるために、膜なし、膜厚26、50および80 nmの4種類の試料を用意してATR測定を行った。図4にそれぞれのSPR吸収特性を示すが、膜厚50 nmの試料が最も共鳴時の反射率の落ち込みが深く、かつ幅も狭いことがわかる。これに比べて、膜厚26 nmの試料のSPR吸収曲線は、落ち込みは深いが幅広であった。SPRが生じる入射角度は膜厚によって変化するため、膜厚26 nmの試料では膜厚が不均一もしくは不連続であったと予想される。また、膜厚80 nmの試料の吸収曲線は反射率の落ち込みが小さいが、これは金薄膜が厚かったためにエバネッセント光が金薄膜表面まで届かず、SPRが十分に励起されなかったためと考えられる。これらのことから、効率よくSPR吸収が生じる金薄膜の膜厚は50 nm程度であるといえる。

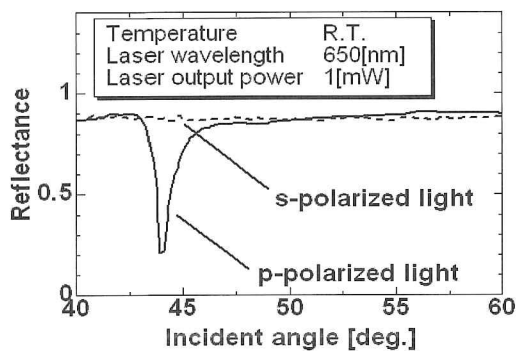


図3 SPR吸収特性の偏光依存性
試料は膜厚50 nmの金薄膜である。

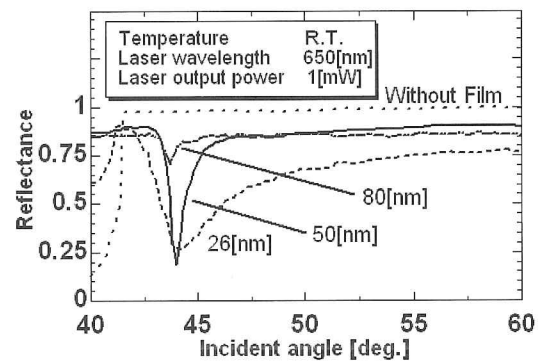


図4 金薄膜のSPR吸収特性の膜厚依存性

4. まとめ

金-チタン複合膜を作製する前段階として、金薄膜およびチタン薄膜の作製をそれぞれ行い、それらの密着性を評価した。その結果、ガラス基板に対する密着性はチタンでは良好な密着性が、金では非常に弱い密着性が示されることを確認した。SPRの発生を確認するために、金薄膜のSPR吸収特性の偏光依存性をATR法で測定した。この結果、s偏光ではSPRが生じず、p偏光のみで共鳴吸収が生じたことから、SPRの発生を確認することができた。金薄膜の膜厚によるSPR吸収特性の変化を調べた結果、膜厚50 nmの試料において効率よくSPR吸収が生じていることがわかった。今後は金薄膜およびチタン薄膜を積層した金-チタン複合膜を作製して、密着性およびSPR吸収特性を評価していく予定である。

参考文献

- 1) 梶川浩太郎：表面プラズモンセンサ，電子情報通信学会誌，Vol. 89, pp. 1096-1098, 2006.
- 2) 福井萬壽夫，大津元一：光ナノテクノロジーの基礎，オーム社，2003.
- 3) 森河 務，中出 卓男，横井 昌幸：めっき皮膜の密着性とその改善方法，表面技術，Vol. 58, p. 267, 2007.