

# 表面プラズモンセンサの作製

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) は電磁波 (光) と物質表面における自由電子の集団振動が共鳴する現象であり, 例えば自由電子を多くもつ金属表面において生じる. SPRは金属表面の屈折率変化に敏感であることから, 金属表面への分子の吸着等を高感度に検出することができる. これはバイオセンサやケミカルセンサ<sup>1)</sup>に利用されており, 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<sup>2)</sup>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. 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<sup>3)</sup>, 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している. 本稿では, 平成21年度に得られた研究成果である金単層薄膜のSPR吸収特性と理論値との比較, および金-チタン複合膜のSPR吸収特性について報告する.

## 2. 金薄膜の作製およびSPR吸収特性の評価

金-チタン複合膜のSPR吸収特性を評価する前段階として, 金薄膜のみの作製と評価を行った. SPR吸収特性の評価を行うための試料構造は, ガラス基板上に金薄膜を蒸着するだけの簡素な構造とした. アセトン, イソプロピルアルコールによる超音波洗浄を各々10分間行った後, 純水で水洗した. その後, 真空蒸着装置 (ULVAC社製, VPC-260S) を用いて, 洗浄したガラス基板上に金を50 nm蒸着した. なお, この膜厚は秤量法により測定した.

図1に全反射減衰法を用いて測定したSPR吸収特性を示す. 横軸はプリズムの全反射面へのレーザ (波長650 nm) の入射角で, 縦軸は反射率であり, 測定はクレッチマン配置で行った<sup>2)</sup>. 試料はプリズム上に設置するが, その際には空隙をなくするためにマッチングオイルを用いた. 図1には波動光学理論に基づいて計算したシミュレーション結果も併せて示す. ガラスプリズム - 金属 - 空気の構造を計算モデルとして, 金薄膜の膜厚を50 nm, 光源波長を650 nmとし, プリズム, 金および空気の屈折率をそれぞれ  $n_1=1.515$ ,  $n_2=0.16+3.62i$ , および  $n_3=1.0$  とした.

図1より, 反射率の急激な落ち込みは共鳴吸収が生じている角度を示しており, この角度を共鳴角と呼ぶが, この共鳴角における反射率がほぼ一致することがわかる. また, それ以外の角度において, 実測値は理論値に比べて0.05から0.1ほど低くなっていることがわかった. この原因としては, 計算モデルが理想的な層構造をもつものに対して, 実際の試料では完全に平坦な金属膜がプリズム上に形成できていなかったためであり, 反射光の一部が境界面で散乱したことで, シミュレーション結果と比べて反射率が低下したものと考えられる.

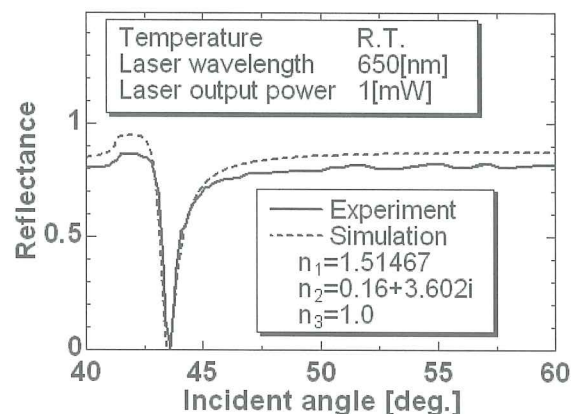


図1 金薄膜のSPR吸収特性

### 3. 金 - チタン複合膜の作製およびSPR吸収特性の評価

金薄膜の作製の際と同様に洗浄したガラス基板に、チタン、金の順に金属を蒸着し、金属複合膜を作製した。金およびチタンの膜厚は、それぞれ50 nmおよび10 nmである。蒸着後、金薄膜の密着性を増すため、電気炉にて300°Cで30分間の加熱処理をした。なお、金-チタン複合膜の作製条件およびその密着性評価の詳細については、参考文献の4と5で既に報告している。

作製した金属複合膜のSPR吸収特性を評価するとともに屈折率変化の検知特性を調べた。検知対象としては、空気 (屈折率: $n=1.00$ )、水 ( $n=1.33$ )、イソプロピルアルコール ( $n=1.376$ ) を採用し、複合膜上に配置して測定を行った。図2(a)に測定結果、図2(b)にシミュレーション結果を示す。実験結果より、屈折率の変化が共鳴角度の変化としてそれぞれ表れていることが確認できる。また、シミュレーション結果では共鳴角が空気で43.7 deg., 水で71.2 deg., イソプロピルアルコールで79.0 deg. であるのに対し、測定で得た共鳴角は空気で44.0 deg., 水で72.3 deg., イソプロピルアルコールで79.0 deg. であった。空気とイソプロピルアルコールについては高い一致が確認できたが、水では1.1 deg. の比較的大きな差が見られた。現段階ではこの原因は不明であるため、より詳細に検討を重ねる必要がある。

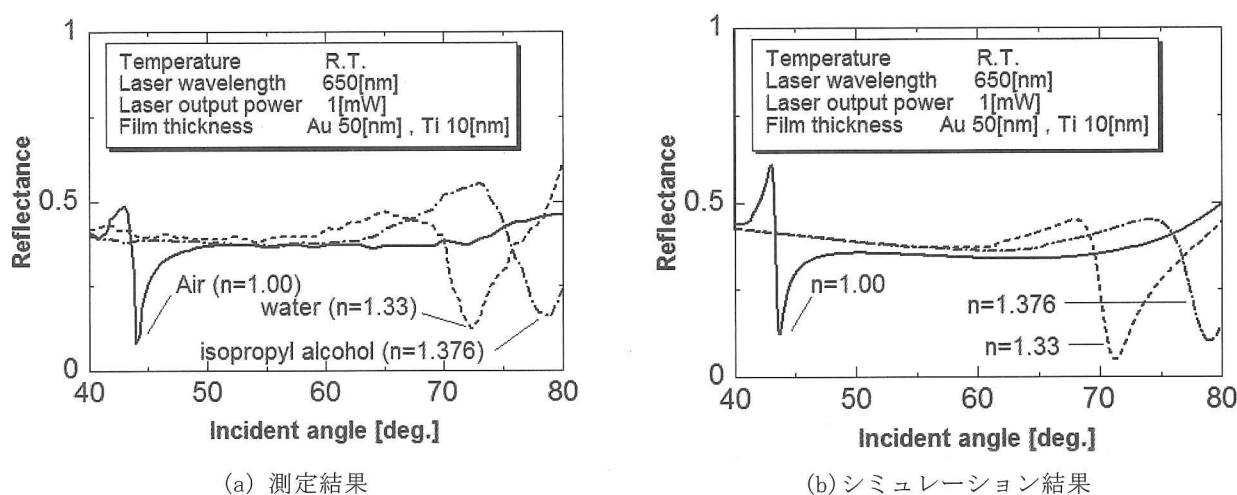


図2 複合膜のSPR吸収特性. 異なる屈折率の試料として、水、イソプロピルアルコールおよび空気を用いた。

### 4. まとめ

金-チタン複合膜のSPR吸収特性を評価する前段階として、金薄膜のみのSPR吸収特性とそのシミュレーション結果の比較を行い、共鳴角に良い一致が見られることがわかった。金-チタン複合膜によるSPR吸収特性についても同様にシミュレーション結果との比較を行った。異なる屈折率を有する試料を検出対象として測定したところ、それぞれの屈折率に対応した共鳴角を示すことが確認された。これらの結果から、金-チタン複合膜はSPRセンサに応用できると期待される。

### 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.
- 4) 木村成紀，内海淳志：表面プラズモンセンサのための金-チタン複合膜の作製条件の検討，日本光学会年次学術講演会(Optics & Photonics Japan 2009)講演論文集，pp. 144-145，2009.
- 5) 木村成紀，内海淳志，福田光男，”チタン接着層を有する金薄膜の表面プラズモン共鳴吸収特性”，日本高専学会第15回年会講演会講演論文集，pp. 245-246，2009.