

| | |
|--------------|---|
| Title | Optical Chemical Sensor Using Surface Plasma Resonance |
| Author(s) | 松原, 浩司 |
| Citation | 大阪大学, 1989, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/2218 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University



光励起表面プラズマ振動を利用した
化学センサに関する研究

Optical Chemical Sensor using Surface Plasma Resonance

松原 浩司
Koji Matsubara

1989年6月

Department of Applied Physics,
Osaka University

254
5
804

光励起表面プラズマ振動を利用した化学センサに関する研究

Optical Chemical Sensor using Surface Plasma Resonance

松原浩司

Koji Matsubara

目次

| | |
|-----------------------------------|----|
| 序論 | 1 |
| 第1章 表面プラズマ振動を利用したセンサ (SPRセンサ) の原理 | 3 |
| 1-1 表面プラズマ振動と電磁波の相互作用 | 3 |
| 1-2 表面プラズマ振動の分散関係と試料屈折率 | 4 |
| 1-3 光による表面プラズマ振動の励起法 | 6 |
| 1-3-1 表面粗さを利用する方法 | 7 |
| 1-3-2 エバネッセント波を利用する方法 | 7 |
| 1-4 光励起表面プラズマ振動の励起の観測法 | 10 |
| 1-4-1 反射光の観測 | 10 |
| 1-4-2 放射の観測 | 11 |
| 1-4-3 光音響効果の利用 | 11 |
| 1-5 SPRセンサの測定原理 | 11 |
| 第2章 駆動型SPRセンサによる基礎データの収集 | 13 |
| 2-1 緒言 | 13 |
| 2-2 試作測定装置 | 13 |
| 2-2-1 光学系 | 13 |
| 2-2-2 データ処理系 | 14 |
| 2-3 測定結果 | 17 |
| 2-3-1 偏光特性 | 17 |
| 2-3-2 膜厚依存性 | 18 |
| 2-3-3 試料屈折率依存性 | 18 |
| 2-3-4 温度依存性 | 20 |
| 2-3-5 液体の濃度測定 | 20 |
| 2-4 結言 | 22 |
| 第3章 ケーラー照明系によるSPRセンサ | 23 |
| 3-1 緒言 | 23 |
| 3-2 ケーラー照明系による励起とその観測 | 23 |
| 3-2-1 原理 | 23 |
| 3-2-2 実験 | 27 |
| 3-3 装置の試作と性能評価 | 28 |
| 3-3-1 光学系 | 28 |
| 3-3-2 データ処理系 | 30 |
| 3-3-3 表面プラズマ振動励起の観測 | 30 |
| 3-3-4 液体濃度の測定 | 31 |
| 3-3-5 試作装置の性能と仕様 | 32 |
| 3-4 結言 | 33 |
| 第4章 結像光学系によるSPRセンサ | 34 |
| 4-1 緒言 | 34 |

| | | |
|------------|---|----|
| 4-2 | 結像光学系による表面プラズマ振動の励起と観測の原理 | 34 |
| 4-3 | バルクの光学素子を用いた装置の試作 | 38 |
| 4-3-1 | 光学系 | 38 |
| 4-3-2 | データ処理系 | 38 |
| 4-3-3 | 表面プラズマ振動励起の観測 | 39 |
| 4-3-4 | 液体濃度の測定 | 39 |
| 4-3-5 | 試作装置の性能と仕様 | 40 |
| 4-4 | 小型センサヘッドの試作 | 41 |
| 4-4-1 | Prototype-1 | 41 |
| 4-4-2 | Prototype-2 | 43 |
| 4-4-3 | 実験 | 43 |
| 4-5 | 結言 | 47 |
| 第5章 | S P Rセンサの性能向上 | 49 |
| 5-1 | 緒言 | 49 |
| 5-2 | 屈折計との比較 | 49 |
| 5-3 | 多層膜構造による高精度化 | 50 |
| 5-3-1 | 計算機シミュレーション | 52 |
| a) | 四層構造によるR- θ 曲線 | 53 |
| b) | 六層構造によるR- θ 曲線 | 57 |
| 5-3-2 | 多層膜構造によるR- θ 曲線の観測 | 58 |
| 5-4 | 温度の補正 | 60 |
| 5-4-1 | 温度の補正法 | 60 |
| 5-4-2 | 実験 | 60 |
| 5-5 | 結言 | 63 |
| 総括 | | 64 |
| 謝辞 | | 66 |
| Appendices | | 67 |
| Appendix A | 駆動型試作装置におけるプリズムへの入射角と 銀膜への入射角の関係 | 68 |
| Appendix B | 表面プラズマ振動の空間周波数スペクトルと R- θ 曲線の吸収ピーク幅 | 69 |
| Appendix C | R- θ 曲線の計算法 | 70 |
| 参考文献 | | 72 |

序論

化学プロセス計測、環境調査、医療計測などの分野では測定対象の大部分は化学種の物質である。これらの分野では近年インプロセスでの計測が望まれ、そのためには次のような要求がある。

- (1) 試料抽出を必要としない、そのままの状態 (*in situ*) での測定。
- (2) 生体試料の場合には生きたままの状態 (*in vivo*) での測定。
- (3) 持ち運びに便利な小型、軽量の機器。
- (4) 安価な機器。

これに対して分光機器やクロマトグラフなどに代表される従来の分析機器は物質の測定能力は高いが、一般に試料抽出を必要とする据え置き型のラボラトリ用が多く、また概して高価でもあった。したがって従来の分析機器にかわる上記の要求を満たす測定機器が望まれ、これに答えて登場したのが化学センサである。

化学センサの研究は数多いが、半導体薄膜のガス分子の吸着による電導度変化を利用する半導体ガスセンサは1962年に清山[7]、田口[8]らにより独立に発表されて以来、活発な研究開発がなされ、現在この原理に基づいたガスセンサが多数実用化されている。また最近ではFET (電界効果トランジスタ) のゲート部分にイオン感応膜をおいたISFET (イオン選択性FET) [9,10]に代表されるFET型化学センサ (CHEMFET; Chemically sensitive FET) [11]が特に注目を集めている。CHEMFETでは被験化学種の存在でFETのゲート膜の界面電位が変化し、それによるチャネル電流の変化を検出するが、このセンサはゲート部分の膜の選択によりいろいろな対象を同じ構造で測定できるという特徴を持つ。さらにこのCHEMFETは半導体ウェハ上に作成されるため、現在最も進んでいる技術の一つである半導体製造技術により、小型・集積化が容易に行なえるという利点を持つ。

このように現在研究・実用化されている化学センサの多くは、センサ媒質の電気的特性を利用して化学物質を電気的に検出するものである。これらの電気的手法は電磁誘導などの影響を受けやすく、そのような環境下での測定には適さない。これに対して苛酷な環境化での計測に適する方法として光を利用した方法 (光応用センシング) がある [12]。光を使うことによるメリットには次のようなものがある。

- (1) 非破壊、非接触で測定ができる。
- (2) 非電氣的測定であるため電気火花などによる発火や感電の心配がない。また電磁誘導の影響を受けない。
- (3) 耐環境性 (耐腐食性、耐酸性、耐水性など) が高い。
- (4) 絶縁性が高い。

これらのメリットがあるにもかかわらず、CHEMFETなどに比べ、光応用センサの研究・開発は遅れを取っていた。機器分析の分野において主な役割を演じてきた"光"を利用した化学センサの開発がこのように立ち遅れたのは、化学センサの初期の時代 (1950~60年代) には光の伝送や閉じ込め、制御の技術が十分に発展していなかったため小型化やリモートセンシングが困難だったからである。しかし光ファイバや光導波路集積回路、半導体レーザなどに代表されるオプトエレクトロニクス技術の急速な発展

により小型化やリモートセンシングが可能となり、最近、光を利用した化学センサの研究が活発に行なわれるようになった。

現在までに報告されている光応用化学センサの測定原理のほとんどは、被験物質の(1)化学発光を利用する[13,14]、(2)吸収を利用する[15,16]、(3)蛍光を利用する[17,18]のいずれかである。これらの測定原理は従来の分光学的手法に基づいており、すでに十分確立されている。これらの原理に基づく化学センサはある意味で成功が約束されていると考えてよい。しかし、これらの分光分析原理をそのまま流用した化学センサが必ずしも良いとは限らず、もっとセンサに適した測定原理を求める新しい試みもある。

Nylanderら[19,20]は1982年に表面プラズマ振動を利用した新しい測定原理に基づく化学センサを提案した。これは表面プラズマ振動の分散関係が試料屈折率に敏感であることを利用し、光により共鳴励起した表面プラズマ振動を観測することで試料の濃度を測定するものである。表面プラズマ振動を物性測定以外の目的で利用する試みは他にほとんどなかったが、表面プラズマ振動の利用により高感度の濃度測定が可能であることが示された。しかし、表面プラズマ振動の励起・観測には従来精密な駆動機構が必要であったためこの原理に基づく小型センサは開発されていなかった。

著者は、この表面プラズマ振動を利用した化学センサ(以降これをSPR(Surface Plasmon Resonance)センサと呼ぶ)を実用化するために不可欠なステップである装置の小型化を主な目的として、SPRセンサの開発を行ない、検証実験によりその有用性を示した。本論文はこれらの成果をまとめたものである。

第1章では、表面プラズマ振動と光との相互作用について概説し、さらにSPRセンサの原理について述べる。

第2章では、表面プラズマ振動の励起・観測を行なう回転ステージを利用した新しい方式の装置について述べ、SPRセンサ開発のためにこの装置で収集した表面プラズマ振動に関する基礎的なデータを示す。さらに試作装置により液体の濃度測定実験を行ない、SPRセンサの原理の検証を行なった結果をまとめる。

第3章、第4章では小型センサ実現のための機械的駆動部分を持たずに表面プラズマ振動を励起できる光学系の開発について述べる。

第3章では、面光源とケーラー照明系による表面プラズマ振動励起系を持ち、イメージセンサによるマルチチャネル検出を利用した非駆動型SPRセンサを提案し、その特徴について述べる。さらに装置を試作し、液体試料の濃度測定実験によりその有用性を示す。

第4章では、点光源と結像光学系を利用し、イメージセンサによるマルチチャネル検出を行なうSPRセンサを提案し、バルクの光学素子を利用した装置でその特徴と有用性を示す。さらに、微小光学素子を利用して試作した小型センサについて述べる。

第5章では、SPRセンサの性能向上法について述べる。まず、センサ部分の膜の多層化による精度向上の試みについて述べる。計算機シミュレーションによって得られた多層膜化による精度の向上の有効性について述べ、確認実験の結果を示す。次に、試料温度の影響について調べ、温度の影響を補正する方法を提案する。

最後に本研究の研究成果について総括し、今後の課題について考察する。

第1章 表面プラズマ振動を利用したセンサ（SPRセンサ）の原理

SPRセンサにおいては、光を用いて表面プラズマ振動を励起する。その励起の観測によって試料屈折率を知り、それを介して試料の濃度などの情報を得る。本章ではこのSPRセンサの原理について概説する。

1-1 表面プラズマ振動と電磁波の相互作用[21,22]

プラズマとは自由に運動する正、負の荷電粒子が共存して電氣的に中性になっている状態を示す。金属は固定した陽イオンの背景の中を自由電子が動きまわっていて、全体としては電氣的に中性になっている。したがって金属は一種のプラズマ（固体プラズマ）と見なすことができる。このような金属中には自由電子の揺動により電荷密度波（電荷密度の集団的な縦波振動）が存在し得る。これがプラズマ振動であり、これを量子化したものをプラズモン（Plasmon）という。プラズマ振動にはその振動がプラズマ内部に存在し得るバルクモードと、表面付近のみに局在する表面モードがあり、後者が表面プラズマ振動である。バルクモードのプラズマ振動の性質はそれが励起される金属によりほぼ決まるが、表面モード（表面プラズマ振動）は金属の表面現象なので、金属が接している媒質の性質に大きく依存する。

表面プラズマ振動は自由電子の振動であり、振動電場をともなっているため、同じ電場の振動である電磁波と結合することができる。本項ではこの電磁波と表面プラズマ振動の相互作用（結合）について述べる。

固体プラズマ外部から電場が作用した場合を考えると、表面に垂直な電場成分の不連続性よりプラズマ上には表面電荷が生じる。作用する外部電場が電磁波による振動電場の場合には、表面電荷密度の振動、すなわち表面プラズマ振動が生じる。

逆に、固体プラズマ表面上に表面に沿って進む電荷密度波（表面プラズマ振動）を考える。表面上の波の進行方向をx軸とすると、時間tにおける場所xでの電荷密度 $\sigma(t, x)$ は、初期位相の項を無視すると、

$$\sigma(t, x) = \sigma_0 \exp i(K_x x - \omega t) \quad (1.1)$$

の形で表わされる。ここで σ_0 は電荷密度波の振幅、 K_x はx方向の波数、 ω は振動数を表わす。このような表面電荷密度分布の変化により固体プラズマと接する空間中には高

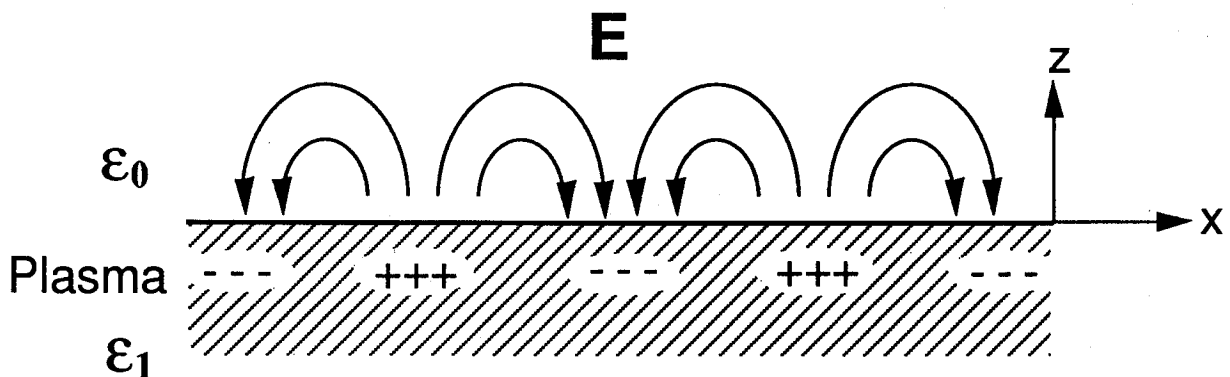


図1.1 表面プラズマ振動による空間電場の形成

周波の電磁場が生じる (図 1. 1)。この電磁場の表面に垂直な電界成分 (z 成分とする) は次式で与えられる。

$$E_z(x, z, t) = E_{z0} \exp i (K_x x + K_z z - \omega t) \quad (1.2)$$

ここで E_{z0} は電界の振幅、 K_z は電磁場の z 方向の波数である。空間内の誘電率を ϵ_0 とすると、空間内に存在する振動数 ω の電磁波の波数ベクトル \mathbf{K} は次式を満たす。

$$|\mathbf{K}|^2 = \epsilon_0 (\omega/c)^2 \quad (1.3)$$

ただし c は真空中での光速である。

(1. 2) 式で示される電磁波の波数ベクトルを成分で表わすと $(K_x, 0, K_z)$ で、これを (1. 3) 式に代入すると、

$$K_x^2 + K_z^2 = \epsilon_0 (\omega/c)^2 \quad (1.4)$$

$$K_z = \sqrt{\epsilon_0 (\omega/c)^2 - K_x^2} \quad (1.5)$$

が得られる。

K_x^2 が $\epsilon_0 (\omega/c)^2$ より大きい場合には K_z は虚数となり、電場 E_z は表面から離れるにしたがって指数関数的に減少する。一方、 K_x^2 が $\epsilon_0 (\omega/c)^2$ より小さい場合には K_z は実数となり、電磁波は表面から離れた方向へも伝播する。前者を無放射型 (non-radiative)、後者を放射型 (radiative) の表面プラズマ振動と呼ぶ。本論文で対象とするのは無放射形である。次節以降では特に断らないかぎり無放射型表面プラズマ振動を考える。

表面プラズマ振動の波数 K_x と振動数 ω の間の関係は分散関係と呼ばれ、分散関係が満たされると、すなわち外部からの電磁波の振動数と波数が表面プラズマ振動の振動数と波数に一致すると、表面プラズマ振動が共鳴励起される。

1-2 分散関係と試料屈折率[21]

表面プラズマ振動の分散関係は、表面プラズマ振動の性質を表わしており、固体プラズマ (金属) およびそれに接している媒質の誘電率に大きく依存している。SPR センサはこの分散関係が誘電率に敏感であるという性質を利用する。固体プラズマが被験試料と接触している場合、分散関係は被験試料の誘電率に依存する。他の条件がすべて同一であれば、分散関係は試料誘電率のみの関数となり、分散関係を調べることで被験試料の誘電率 (もしくは屈折率) を得ることができる。試料の誘電率は試料の特性を表わす量なのでそこから試料に関する情報が得られる。例えば、溶液試料の誘電率はその濃度の関数なので、誘電率測定から試料の濃度が得られる。このように SPR センサは誘電率 (屈折率) を介して測定を行なうものである。

表面プラズマ振動の分散関係は Maxwell の方程式と境界面における電束密度 D 、磁界 H の連続条件より得られる。図 1. 2 のように、膜厚 d の固体プラズマ (誘電率 ϵ_1) が媒質 0 (誘電率 ϵ_0) と媒質 2 (誘電率 ϵ_2) に挟まれた系を考える。表面プラズマ振動により空間中に生じる電界の y 成分のみが 0 の場合 (p 偏光) には、分散関係は次式より得られる。

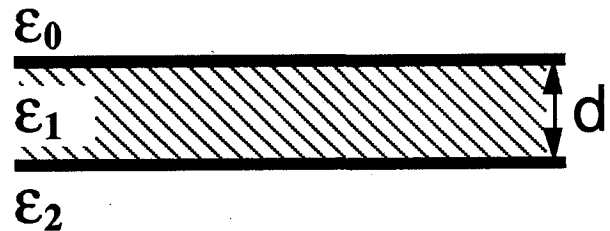


図 1. 2 非対称三層モデル

$$(\epsilon_1 K_{z0} + \epsilon_0 K_{z1})(\epsilon_2 K_{z1} + \epsilon_1 K_{z2}) + (\epsilon_1 K_{z0} - \epsilon_0 K_{z1})(\epsilon_2 K_{z1} - \epsilon_1 K_{z2}) \cdot \exp(i 2K_{z1}d) = 0 \quad (1.6)$$

ここで K_{z0} 、 K_{z1} 、 K_{z2} はそれぞれ媒質 0、固体プラズマ、媒質 2 中での波数ベクトルの z 成分である。

電界の x 、 z 成分が 0 の場合 (s 偏光) には分散関係は次式により与えられる。

$$(K_{z0}+K_{z1})(K_{z1}+K_{z2})+(K_{z0}-K_{z1})(K_{z1}-K_{z2})\cdot\exp(i2K_{z1}d)=0 \quad (1.7)$$

本節では具体的な分散関係として次の 2 つの場合について述べる。

a) 半無限固体プラズマの場合

b) 異なる媒質で挟まれた固体プラズマ膜の場合

両方の場合について s 偏光に対する解は存在しない。すなわち s 偏光と表面プラズマ振動の結合は起こりえず、p 偏光とのみ結合する。以下の議論は p 偏光について行なうものとする。

a) 半無限固体プラズマの場合

半無限媒質 0 と半無限固体プラズマ 1 の境界での表面プラズマ振動の分散関係は図 1. 2 の系で膜厚 d を無限大にすることで得られる。この場合 (1. 6) 式は K_{z1} が虚数であることを考慮すると、

$$\epsilon_1 K_{z0} + \epsilon_0 K_{z1} = 0 \quad (1.8)$$

となる。(1. 3) 式、(1. 8) 式と K_x の連続条件より次式の分散関係の陽な表現が得られる。

$$K_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_1}{\epsilon_0 + \epsilon_1}} \quad (1.9)$$

図 1. 3 にこの分散関係を模式的に示す。

一般に固体プラズマ (金属) の誘電率は複素数であり、このため K_x も複素数になる。固体プラズマの誘電率 ϵ_1 の実部を ϵ_r 、虚部を ϵ_i とし、 $|\epsilon_r| \gg \epsilon_i$ を仮定すると、 K_x は近似的に次式で表わされる。

$$K_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\epsilon_0 + \epsilon_r}} + i \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_i}{2\epsilon_r} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\epsilon_0 + \epsilon_r} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.10)$$

ただし媒質 0 の誘電率 ϵ_0 は実数とする。 K_x が複素数であることは表面プラズマ振動に減衰があることを示し、 K_x の虚部は減衰の大きさを表わす。

b) 異なる媒質で挟まれた固体プラズマ膜の場合

固体プラズマ膜 1 (膜厚 d) が異なる媒質 0、2 で挟まれた系において、膜厚 d が十分に大きい場合には媒質 0 と 1 の境界と 1 と 2 の境界での分散関係は独立であり近似的に (1. 9) 式にしたがう。すなわち、

$$K_{xv} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_v \epsilon_1}{\epsilon_v + \epsilon_1}} \quad (v=0, 2) \quad (1.11)$$

ただし K_{xv} は固体プラズマと媒質 v の境界面上での表面プラズマ振動の波数である。(1. 11) 式は膜厚 d を無限大とした近似解なので K_{xv}^∞ と表わすことにする。膜厚 d を小さくしていくと K_{xv} が K_{xv}^∞ からわずかにはずれる。すなわち、

$$K_{xv} = K_{xv}^\infty + \Delta K_{xv} \quad (1.12)$$

となる。

$\epsilon_0=1$ と仮定し、 d が次の条件

$$2|K_{z1}| \cdot d > 1 \quad (1.13)$$

を満たす場合、

$$\Delta K_{x0} = \frac{\omega}{c} \frac{2}{|\epsilon_r|+1} \left(\frac{|\epsilon_r|}{|\epsilon_r|-1} \right)^{3/2} \cdot r_{12} \cdot \exp(-2K_{x0}d) \quad (1.14)$$

となる。ただし r_{12} は固体プラズマと媒質2の境界でのp偏光に対する複素振幅反射率である。

1-3 光による表面プラズマ振動の励起法

金属中で表面プラズマ振動を励起する方法としては、加速電子を金属に衝突させる方法[23,24]が古くから一般に用いられている。加速電子を用いる方法はバルクモードのプラズマ振動も励起することができ、金属物性研究の分野で有効である。しかし高い真空度を得るための大がかりな装置を必要とするため加速電子を利用した励起法はセンサには適さない。一方、表面プラズマ振動は光によっても励起することができ、この方法は真空を必要とせず、また光源も種々の小型のものが存在するため小型のセンサを作るのに適している。本節では光による表面プラズマ振動の励起法について述べる。

屈折率 n_s の媒質Sと接している誘電率 ϵ_m の滑らかな金属表面上の表面プラズマ振動の分散関係は(1.9)式より、 $\epsilon_s = n_s^2$ を考慮すると、

$$K_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m n_s^2}{\epsilon_m + n_s^2}} \quad (1.15)$$

となる。また媒質S中を伝播する光の分散関係は次式で表わされる。

$$K_s = \frac{\omega}{c} n_s \quad (1.16)$$

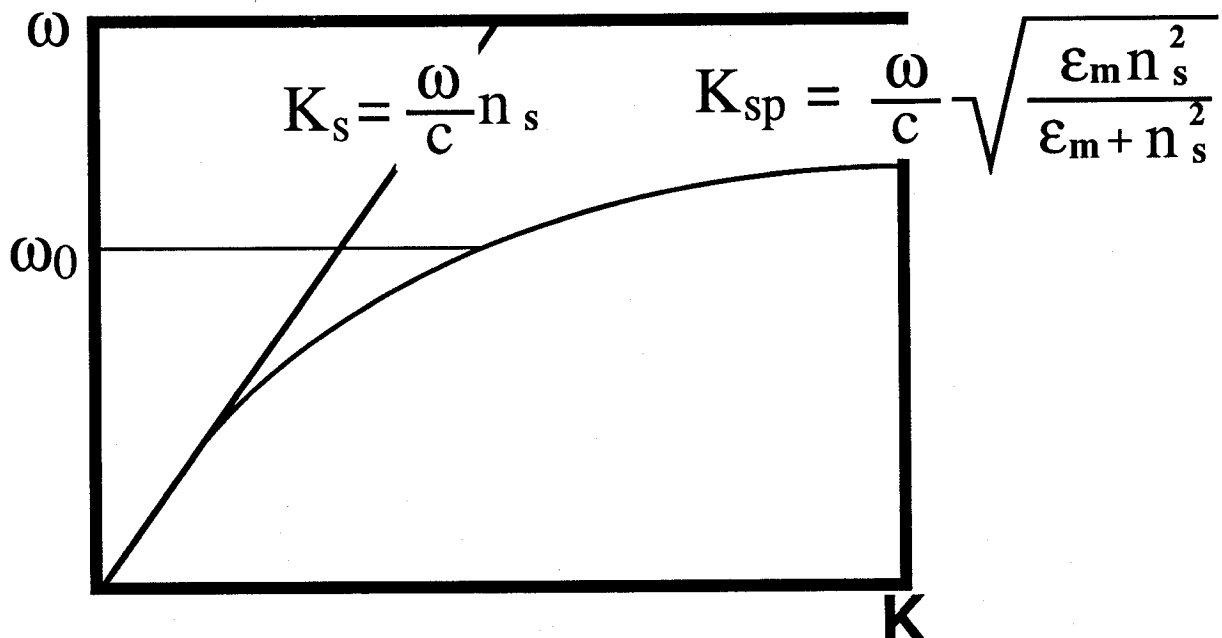


図1.3 表面プラズマ振動の分散関係

一般に光の周波数領域においては $\epsilon_m < -1$ であるため任意の周波数 ω に対し、

$$K_{sp} > K_s \quad (1.17)$$

となる(図1.3参照)。したがって媒質S中を伝播する光によってSに接している滑らかな金属表面上の表面プラズマ振動を励起することはできない。逆に表面プラズマ振動を励起するためには、(1.17)式の波数の不一致を解消してやればよい。

1-3-1 表面粗さを利用する方法[25]

光の波数を表面プラズマ振動の波数に一致させる方法の第1は金属の表面粗さによる光の回折現象を利用するものである。簡単のために図1.4のように金属面上に波数 K_a の正弦波格子が存在する場合を考える。この時入射角 θ で波数 K_s の光が入射したとすると、入射光の表面に沿った波数 K_{sx} はその正弦成分で与えられる。

$$K_{sx} = K_s \sin \theta \quad (1.18)$$

$K_{sp} > K_s$ なので当然 $K_{sp} > K_{sx}$ となり、この光では表面プラズマ振動は励起されない。そこで、正弦波格子によるこの入射光の回折光を考える。m次の回折光は正弦波格子により表面に沿った波数 mK_a をあたえられ、その結果表面に沿った波数 K_{xm} は、

$$K_{xm} = K_s \sin \theta + mK_a \quad (1.19)$$

となる。m、 K_a および θ を適当に選べば、 $K_{sp} = K_{xm}$ とすることができ、表面プラズマ振動を励起できる。

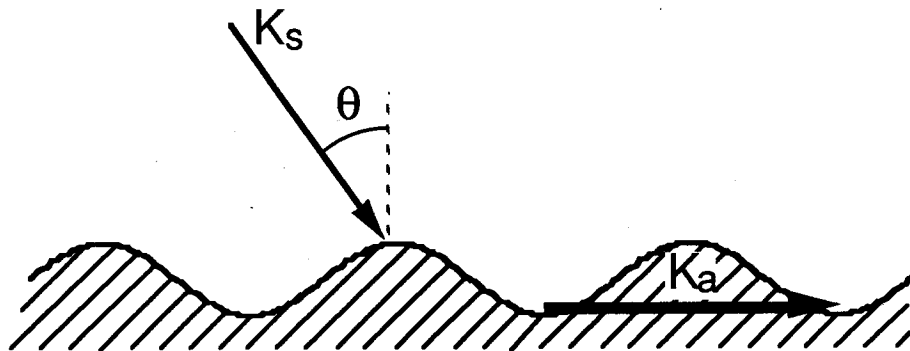


図1.4 表面粗さによる表面プラズマ振動の励起

1-3-2 エバネッセント波を利用した方法

光が屈折率 n_p の媒質Pから $n_s (< n_p)$ の媒質Sとの境界面に臨界角

$$\theta_c = \text{Sin}^{-1}(n_s/n_p) \quad (1.20)$$

以上の角度で入射すると全反射が起こる。全反射では光のエネルギーは全て媒質P中に戻るが、境界面付近では光の場がわずかに媒質S中にしみだしている。このしみだしがエバネッセント波である。これは表面波の一種であり、界面から離れるにしたがってその電界振幅が指数関数的に減衰する。図1.5のように媒質PとSの界面に沿ってx軸、

† 実際に表面粗さが存在するときは、表面プラズマ振動の波数は滑らかな金属表面の場合とわずかに異なる値を持つ。

これに垂直にz軸を取り、エバネッセント波がx-z面内のみを伝播すると仮定する。エバネッセント波の波数のx成分、z成分をそれぞれ K_x 、 K_z とすると、エバネッセント波は媒質S中の光なので、

$$K_x^2 + K_z^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 n_s^2 \quad (1.21)$$

が成立する。電界振幅が指数関数的に減衰する性質より、 K_z は虚数である。したがって、

$$K_x^2 > \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 n_s^2 \quad (1.22)$$

となる。(1.22)式の右辺はまさに媒質S中の光の波数 K_s である。ここで(1.17)式を考え合わせると、

$$K_p > K_s \quad (1.23)$$

$$K_x > K_s \quad (1.24)$$

という関係が成立し、エバネッセント波の波数 K_x は表面プラズマ振動の波数 K_{sp} と一致する可能性がある。

エバネッセント波の波数のx成分は実際には入射光の波数のx成分に一致するので媒質P中での波数が K_p で入射角が $\theta (> \theta_c)$ のとき生じるエバネッセント波の波数のx成分は、

$$K_x = K_p \sin \theta \quad (1.25)$$

$$= \frac{\omega}{c} n_p \sin \theta \quad (1.26)$$

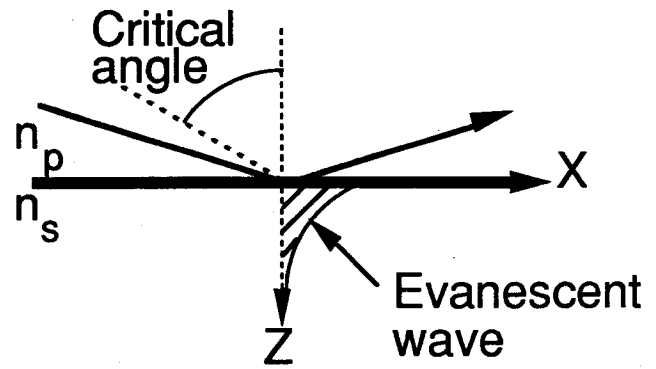


図1.5 エバネッセント波の電界分布

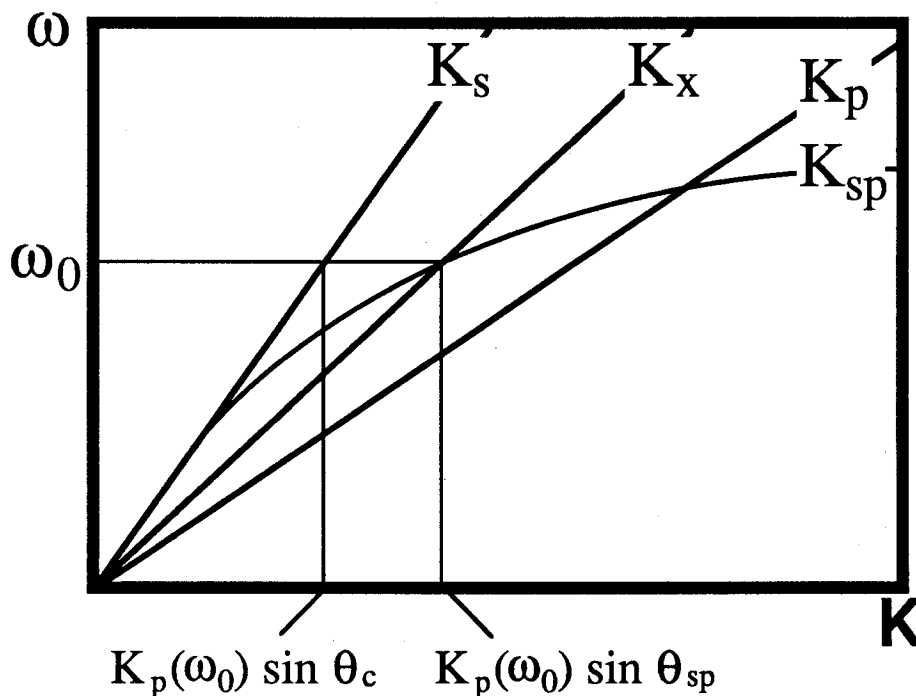


図1.6 表面プラズマ振動とエバネッセント波の分散関係

で表わされる。一方、媒質Sとの境界面上の表面プラズマ振動の波数は(1.15)式で与えられるので、

$$K_x = K_{sp} \quad (1.27)$$

となる入射角を θ_{sp} とすると、

$$n_p \sin \theta = \frac{\epsilon_m n_s^2}{\epsilon_m + n_s^2} > n_s \quad (1.28)$$

となる。 $n_p \sin \theta_c = n_s$ であることより、

$$n_p \sin \theta_{sp} > n_p \sin \theta_c \quad (1.29)$$

$$\theta_{sp} > \theta_c \quad (1.30)$$

すなわちエバネッセント波の波数が表面プラズマ振動の波数と一致する角度が臨界角以上に存在し、これによって表面プラズマ振動が励起できる。この様子を図1.6に示す。

エバネッセント波で表面プラズマ振動を励起する方法は1968年にOtto[26]によって初めて提案された。彼は図1.7のように高屈折率プリズムと金属の間に光の波長程度の幅の空気のギャップを設けた。プリズム側から光が臨界角以上の角度で入射すると全反射が起こり、ギャップ中にエバネッセント波を生じる。エバ

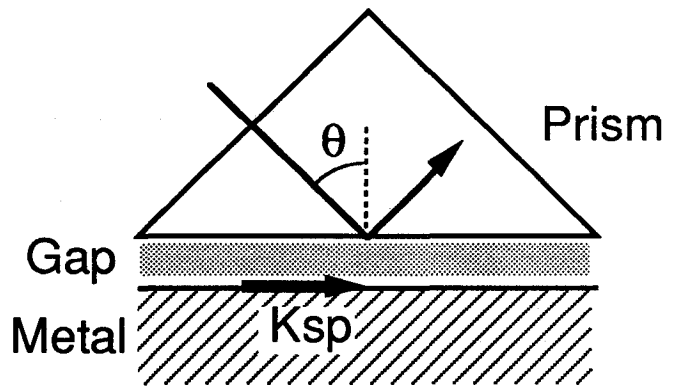


図1.7 Otto配置

ネッセント波の波数を表面プラズマ振動の波数と一致させると、ギャップの下側の金属面上で表面プラズマ振動が励起される。このプリズム/空気ギャップ/金属の三層構造はOtto配置 (Otto's configuration) と呼ばれる。この方法ではギャップの幅を変えることで、エバネッセント波と表面プラズマ振動との結合の度合いを変化させることができる。ギャップ間隔dを十分大きく取れば(～数 μm)結合は起こらず表面プラズマ振動は励起されない。

もう1つのエバネッセント波による表面プラズマ振動の励起法はKretschmann[27]によって1971年に提案されている。彼は図1.8に示すように、金属を薄膜状にして直接プリズムに付けた。金属膜が十分に薄い場合(100nm以下)プリズム側からの光は金属の反対側の媒質(Kretschmannの実験では空気)中にしみだし、金属膜面上にエバネッセント波を生じる。このエバネッセント波の波数を表面プラズマ振動の波数に一致させると、

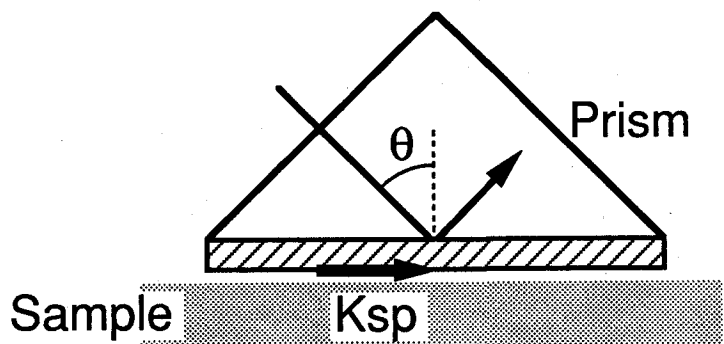


図1.8 Kretschmann配置

金属面上の表面プラズマ振動が励起される。このプリズム/金属/空気の三層構造はKretschmann配置 (Kretschmann's configuration) と呼ばれている。この方法はOttoの方法と異なり、薄膜状の金属表面での表面プラズマ振動を励起することから、金属薄膜の物性研究に用いられる。Kretschmann自身はこの方法により薄膜状の銀の誘電率の波長依存性などを調べた。

Otto[26]とKretschmann[27]は共に、エバネッセント波の波数と表面プラズマ振動の波数を一致させるために入射角の走査を行なった。すなわち入射光の波長(振動数)は固定して、入射角を変えることでエバネッセント波の波数を変え、表面プラズマ振動の波数と一致させた。これは図1.9において、エバネッセント波の波数を直線 l_1 上で変化させ、表面プラズマ振動(曲線SP)と点Pで交わらせることに対応する。

これに対し、入射角度は固定しておき、入射光の波長を変化させて表面プラズマ振動を励起する方法[27]もある。これは図1.9において、エバネッセント波の波数を直線 l_2 上で移動させ、表面プラズマ振動と点Pで交わらせることに対応する。

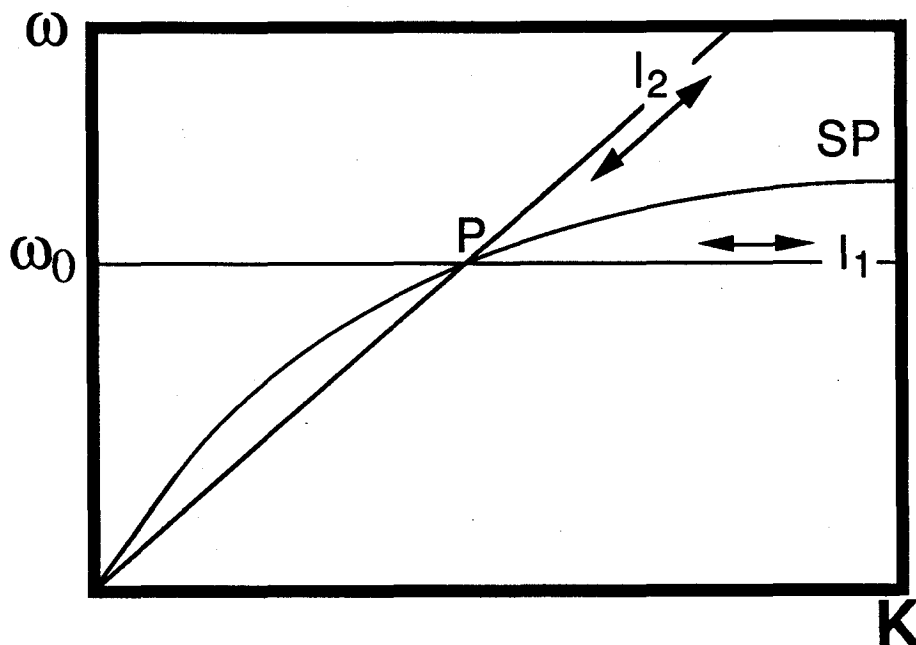


図1.9 表面プラズマ振動の2つの励起法

1-4 光励起表面プラズマ振動の励起の観測法

1-4-1 反射光の観測

光による表面プラズマ振動の励起の観測法として、最も一般的な方法がこの反射光の観測を利用する方法で、前出のOttoもKretschmannもこの方法を用いている。光によって表面プラズマ振動が励起されたということは光のエネルギーが表面プラズマ振動に移ったということである。したがって、表面粗さを利用した方法でもエバネッセント波を利用した方法でも、表面プラズマ振動の励起が起こると金属表面からの反射光は、励起されていないときに比べて減少する。エバネッセント波を利用した方法について考えると、

表面プラズマ振動が励起されていないときはプリズム底面では単なる全反射が起こるので、ここでの反射率はほぼ1であるのに対し、励起が行なわれると光のエネルギーが表面プラズマ振動に移るため反射率が減少する。1-3-2項に述べたように光の入射角を変えることにより、表面プラズマ振動を励起することができるので反射率の入射角依存性を測定すれば、反射率の減少として、すなわち吸収ピークとして表面プラズマ振動の励起が観測される。入射光の波長を変化させる励起法においても同様に、反射率の減少として励起が観測できる。

1-4-2 放射の観測

1-3-1項に述べたように、粗い金属面上の表面プラズマ振動は表面の粗さを介して空間中の電磁波（光）と結合できる。したがって、励起の場合とは逆の過程で、表面プラズマ振動が励起されると表面粗さを介して光が放射される。この放射の観測による表面プラズマ振動の励起観測は、加速電子による励起においても用いられてきた方法であり[28]、光励起の表面プラズマ振動の光放射による観測は1968年にKretschmannら[29]によって初めて行なわれた。

1-4-3 光音響効果の利用[30]

表面プラズマ振動が励起されると光のエネルギーは表面プラズマ振動に移行するが、このエネルギーは表面プラズマ振動の減衰とともに格子振動などを介して熱に変換されるため、金属表面付近にはわずかな温度の上昇が起こる。表面プラズマ振動の励起される空間を閉空間とすると、この温度上昇により内部の圧力（気圧）が上昇する。このとき入射光（励起光）を音の周波数で断続すると、気圧の変化によって音波が発生する。これをマイクロフォンで検出すれば、表面プラズマ振動の励起は光音響信号（Photoacoustic signal; PA signal）として観測される。この方法で観測されるのは無放射型の表面プラズマ振動だけであり、表面粗さによる放射成分は測定にかからない。このため、反射光測定による方法との併用によって、これらの2つの成分を分離することができる。

1-5 SPRセンサの測定原理

光による表面プラズマ振動の励起法は前節で述べたように種々あるが、センサ利用を考えた場合、試料部分とセンサ本体は分離されていることが望まれる。Kretschmann配置では、金属膜と試料（表面プラズマ振動が励起される面で金属と接している媒質）の界面を境に一方はセンサ部、他方は試料と完全に分離できる。一方、表面粗さを利用した方法やエバネッセント波を利用したOto配置では、試料は光の入射部分と金属の間に挟まれ、センサ本体の内部に試料が入り込んだ形になる。特にOto配置では幅 $1\mu\text{m}$ 以下のギャップに試料を入れる必要があり、液体試料を実時間で測定する場合などに問題となる。このため、本論文では基本的にはKretschmann配置で励起を行なう。また同様の理由から、励起の観測法としてはプリズム内への反射光を測定する方法を用いる。1-3節で述べたように励起・観測を行なうためには、入射角を固定して波長を走査し波長と反射率の関係を測定する方法と、入射光の波長を固定して入射角を走査し入射角と反射率の関係を測定する方法がある。前者の方法では波長可変な光源が必要であるため波長の異なる

光源をたくさん用意するか、白色光を分光器で色分解する必要があり、光源部が複雑で高価になる。これに対して後者の方法では、単一光源のみでよいが、精密な駆動装置が必要となる。本論文では、原理的には後者の入射角と反射率の関係を測定する方法を採用する。この方法では、反射率の入射角依存曲線（以降本論文ではこれをR- θ 曲線と呼ぶ。）が得られ、この中の吸収ピークとして表面プラズマ振動の励起が観測される。このピーク的位置（入射角度）を励起角と呼ぶこととする。原理的にはこの励起角から（1. 15）、（1. 26）、（1. 27）式より試料の屈折率が得られる。しかし、（1. 15）式が近似式であるため、実際の測定に際しては事前に標準試料に対する検量線を求めておき、これを利用する。

第2章 駆動型SPRセンサによる基礎データの収集[1]

2-1 緒言

表面プラズマ振動に関する研究は数多く行なわれてきているが、そのほとんどが基礎物性研究を目的としており、理論的な説明を容易にするために理想条件下で実験を行なっている[31]。本章ではそれらのデータを参考にしながら、センサ実現のための基礎的なデータの収集について述べる。

まず試作した光による表面プラズマ振動の励起・観測装置について述べる。Kretschmann配置の従来の装置は、光源、検出器、プリズムのうち少なくとも2つを、同期させて精度良く動かす必要があった[32]。これに対し本章の装置は、駆動部分をプリズムだけとした簡便なものである。次に試作装置を用いて、種々の条件下で表面プラズマ振動の励起の観測を行なった結果を示す。最後に液体の濃度測定を行ないSPRセンサの可能性を示す。

2-2 試作測定装置

2-2-1 光学系

試作した装置の光学系を図2.1に示す。プリズムは45度直角プリズムで、垂直な2面の一方(図中M面)はアルミニウムを十分厚く蒸着して全反射鏡としてある。他方(HM面)は薄い金属膜を同じく真空蒸着法で付けてある。この面に試料セルを取り付け、試料が金属膜に直接接触するようにして、金属膜と試料の境界面上に表面プラズマ振動を励起する。プリズムは回転ステージ(PF-100H; (株) オプテック)上に固定されており、ステージは5相ステップモータ(PXD33-B02A; (株) オリエンタルモーター)により最高 $0.001^\circ/\text{step}$ (カタログ値)の精度でプリズムと金属膜の界面を含む鉛直線を軸として回転する。光源からのレーザービームは偏光板Pを通り直線偏光となり、ビームスプリッタBSで分割される。ビームスプリッタを透過した光はプリズムのHM面に入射角 θ で入射する。HM面での反射光はプリズムのM面で再び反射され、入射光と反平行にプリズムから射出する。このプリズムからの反射光はBSで反射され、レンズLの後側焦点上の検出器 D_s で検出される。検出器 D_r は光源の時間的な揺らぎなどの影響を補正するために光源強度を測定するものである。

本光学系では45度直角プリズムをコーナリフレクタの形で使うので反射光はプリズムの回転によらず、常に入射光と反平行になる。すなわちプリズムを回転させて入射角を変えても反射光は横に平行移動するだけである。この光をレンズに垂直に入射させるとレンズの性質上光は常にレンズの後側焦点上を通ることになる。したがって後側焦点上に検出器を置くことで検出器を動かすことなく反射光を検出できる。

用いた光学素子は次のとおりである。光源はHe-Neレーザー($\lambda = 632.8\text{nm}$; (株) 日本電気)である。レンズLは焦点距離90mmの単レンズである。プリズムはBK7製で、垂直な二面は一辺30mmの正方形、面精度は $\lambda/2$ 以内である。

光学系全体が光学定盤上で占める大きさは800mm x 500mmである。

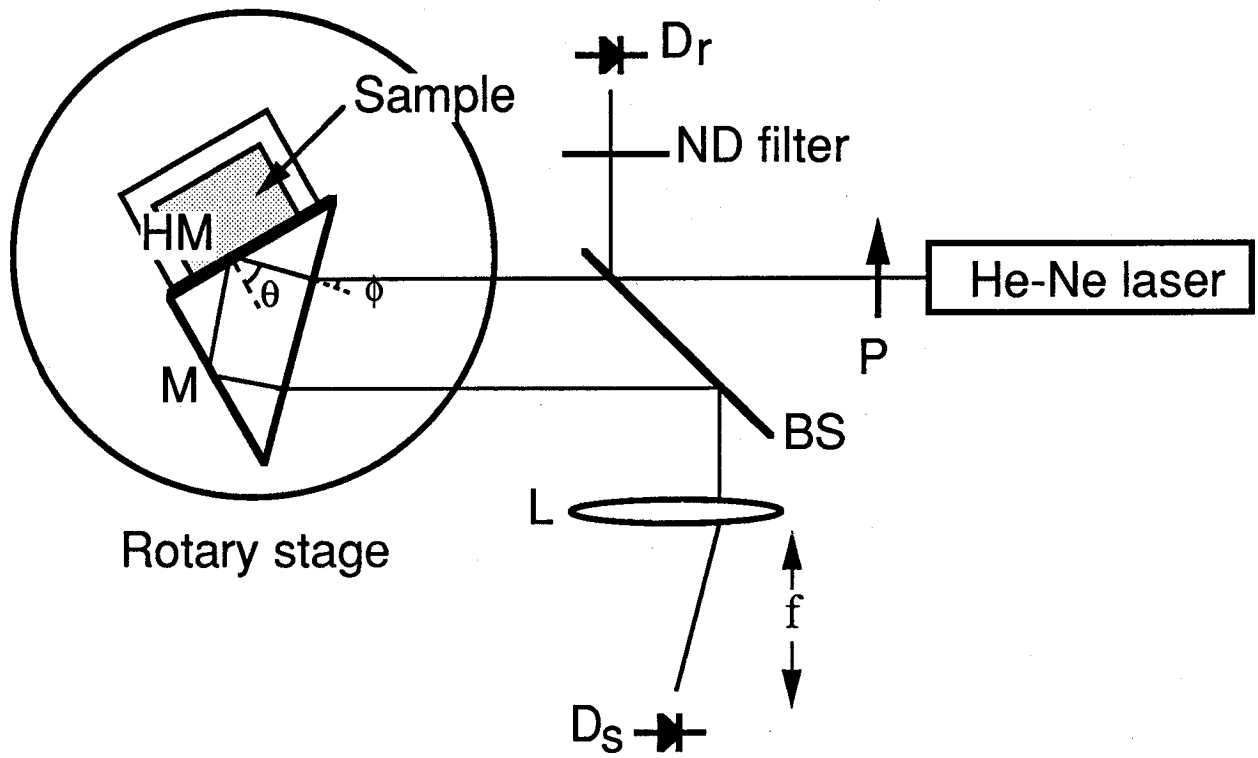


図2. 1 表面プラズマ振動励起・観測のための駆動型システム

2-2-2 データ処理系

本装置におけるデータ収集の過程は次の順で行なわれる。

- (1). 2つの検出器 D_s 、 D_r からの出力の比 D_s/D_r を求める。
- (2). このアナログ信号をAD変換し、デジタル信号の形でパーソナルコンピュータ内に取り込み、記憶する。
- (3). 回転ステージを一定量だけ回転させる。

以上の(1)~(3)を繰り返して、各入射角における反射率をパーソナルコンピュータ内に取り込み、最終的にR- θ 曲線を求め、CRTディスプレイ上に表示し、必要に応じてX-Yプロッタに出力する。外部から制御できるのはステージの回転角 ϕ であり、これとプリズム内の金属膜への光の入射角 θ の変化は、厳密には異なる。本装置では測定角度域を制限することで両者が線形関係にあると近似している。(Appendix A参照)

パーソナルコンピュータはPC9801F (株)日本電気)を使用し、データ取り込みやステージ制御を行なうインタフェース装置は著者が設計、試作を行なった。試作した装置のブロック図を図2. 2に示す。装置はアナログデータ処理部、デジタルデータ処理部に分けられ、デジタルデータ処理部は制御コンピュータ部、AD変換部、ステップモータ駆動部から構成される。

アナログデータ処理部では2つの検出器 D_s 、 D_r (PINシリコンフォトダイオードS1633; 浜松ホトニクス(株))からの信号 I_s 、 I_r がOPアンプ回路で電流-電圧変換、増幅され、ローパスフィルタを通り雑音を低減された後、割り算用LSI (AD535J; アナログデバイス(株))により I_s/I_r に比例した信号として出力される。AD変換部はパーソナルコンピュータからの命令でアナログデータ処理部からの信号を12ビットデジタル信号に変換する。変換データは制御コンピュータ部によりRS232-C通信回線を介してパ

パーソナルコンピュータに送られる。ステッピングモータ制御部は制御コンピュータ部から与えられたステップシーケンスにしたがいモータを駆動しステージを回転させる。モータの回転方向、ステップ幅、ステップ量はパーソナルコンピュータより送られた命令にしたがい制御コンピュータ部により制御される。パーソナルコンピュータからインタフェースに送る命令を表2. 1に示す。図2. 3に制御コンピュータ部、図2. 4にAD変換部の回路図を示す。

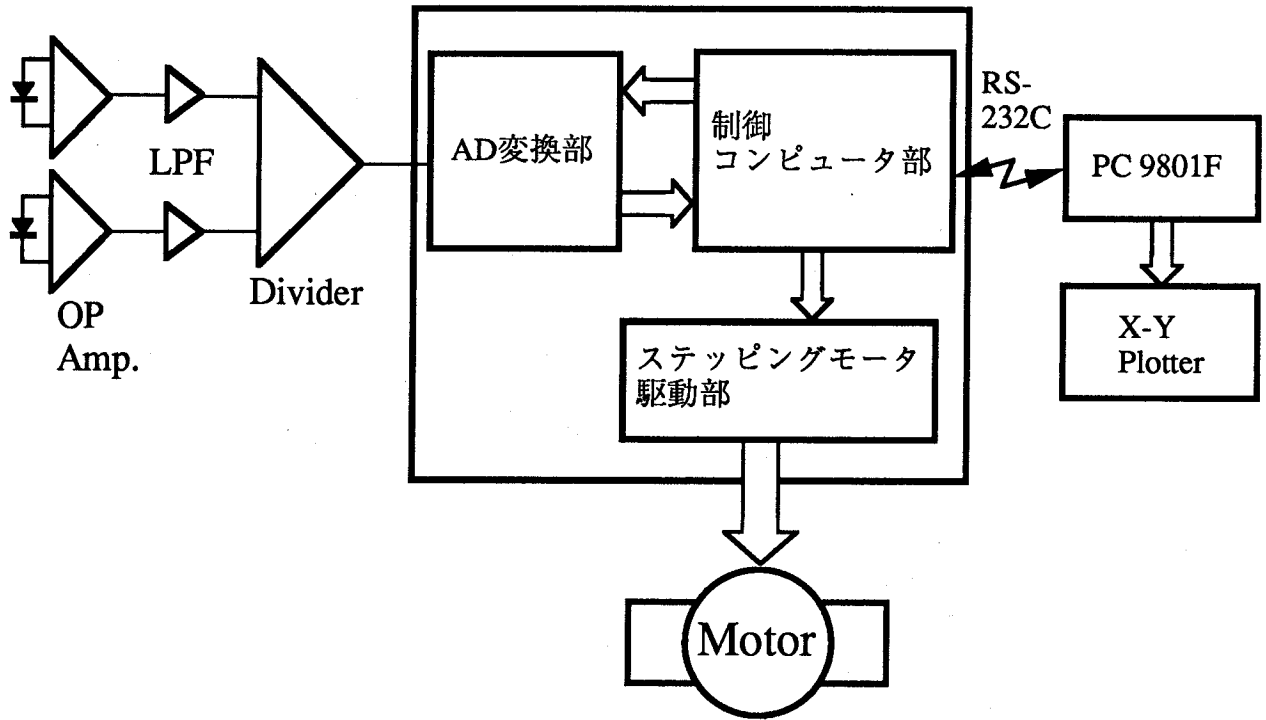


図2. 2 データ収集システムブロック図

表2. 1 命令セット

| コマンド | 内容 | |
|-----------------------|---------------------------------|--|
| C_n ($n=0, 1$) | ステージの回転方向を設定する。 | $n=0$; CW(Clockwise) $n=1$; CCW(Counter Clockwise) |
| S_n ($n=0, 1$) | 1ステップあたりの回転角を設定する。 | $n=0$; Full step ($0.002^\circ/\text{step}$) $n=1$; Half step ($0.001^\circ/\text{step}$) |
| R_n | ステージを n ステップ回転させる。 | |
| M_n | n 点測定する。(ステージの回転は $n-1$ ステップ) | |

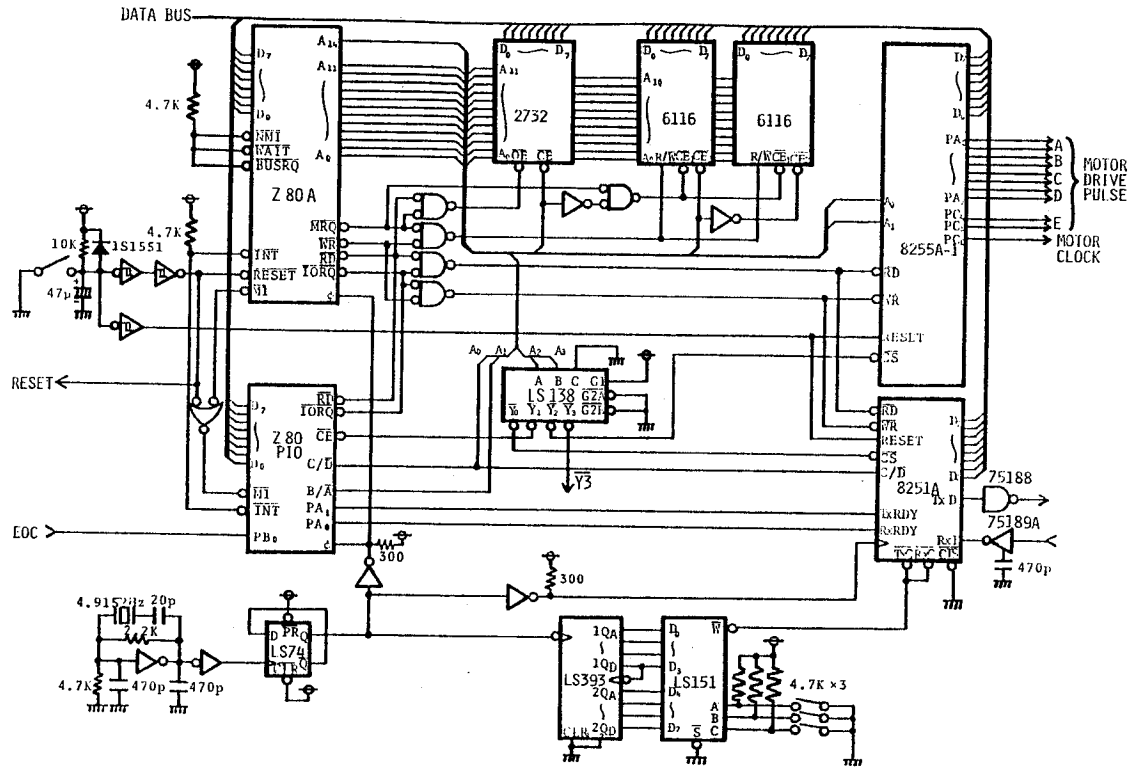


図 2. 3 制御コンピュータ部

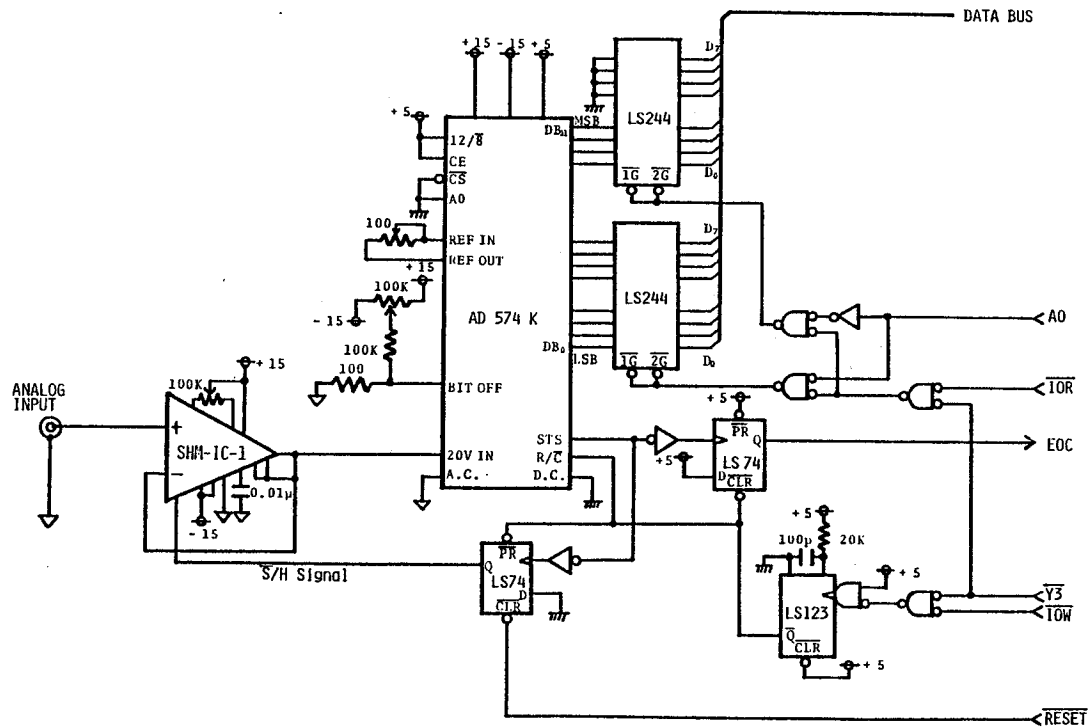
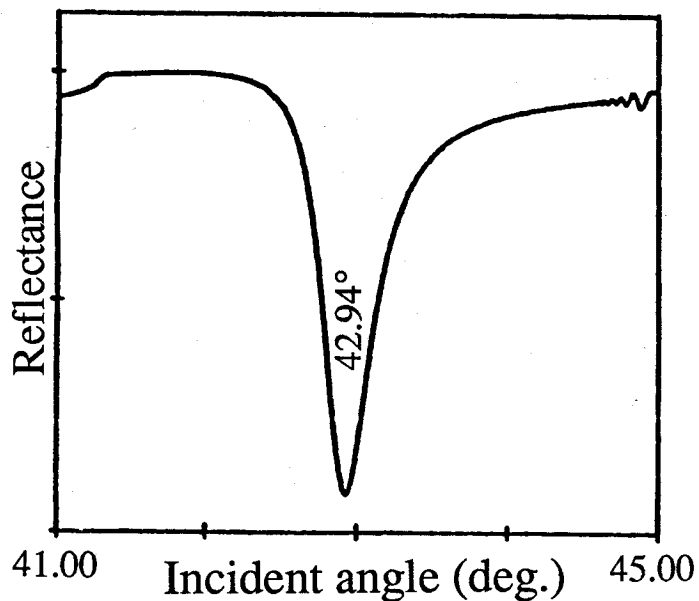


図 2. 4 AD変換部

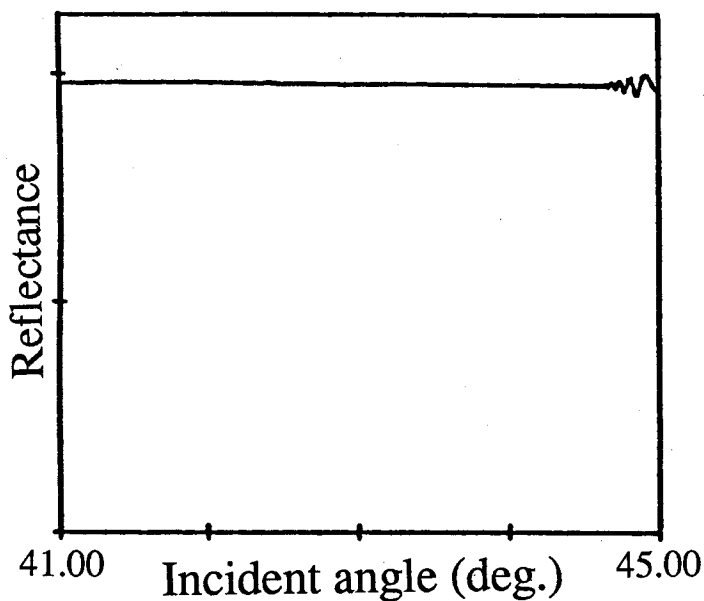
2-3 測定結果

2-3-1 偏光特性

偏光板Pの方向を変えて入射光の偏光面をp偏光とした場合と、s偏光とした場合について観測されたR- θ 曲線を図2.5に示す。金属膜は銀で膜厚は約56nmである。(a)はp偏光によるもので入射角42.94°で鋭い吸収ピークが見られる。(b)はs偏光によるもので吸



(a) p偏光



(b) s偏光

図2.5 偏光特性

† 絶対反射率の測定は難しく、またその必要がないため本論文中のR- θ 曲線では縦軸(反射率)は相対的な値を示す。

収ピークは見られない。この結果より(a)における吸収ピークは表面プラズマ振動励起によるものであることが確かめられる。入射角45°付近に見られる振動はプリズム内での多重反射干渉によるものである。

2-3-2 膜厚依存性

金属の膜厚が異なれば表面プラズマ振動の分散関係が異なるため[21]、反射率曲線の形が異なることが予想される。銀の膜厚を変えて測定したR- θ 曲線を図2.6に示す。膜厚によってピーク的位置、幅、深さが異なり、表面プラズマ振動の分散関係が異なっていることがわかる。膜厚が100nmを越えると試料中へのエバネッセント波成分が減衰してしまうため表面プラズマ振動が励起されていない。また膜厚が薄すぎても吸収ピークが見られない。この場合膜厚約56nmが最も深いピークを与える。

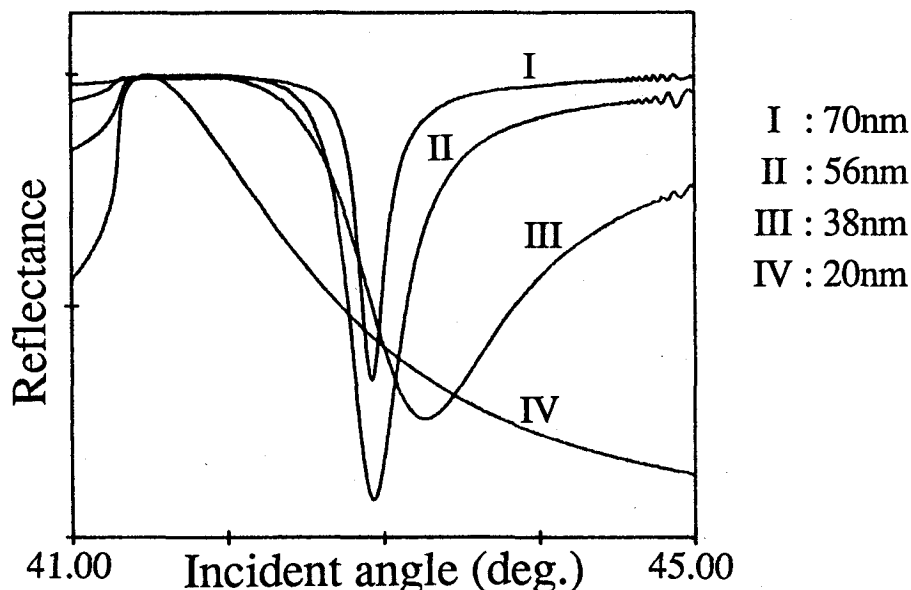
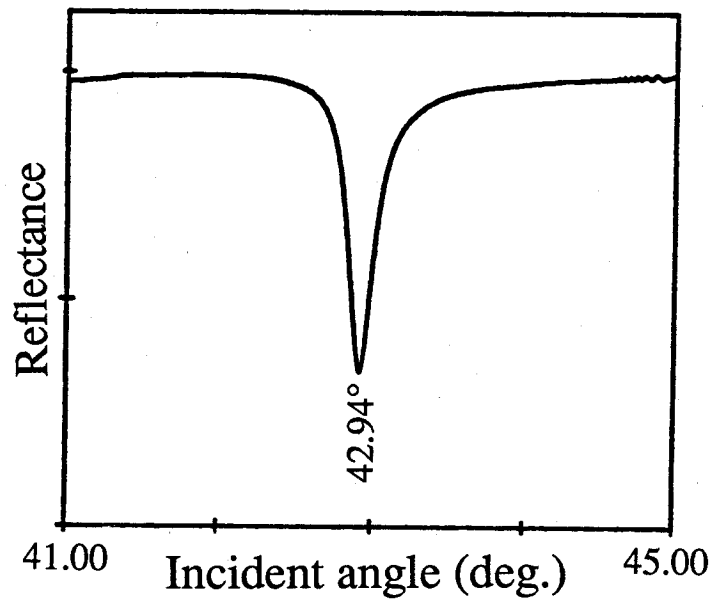


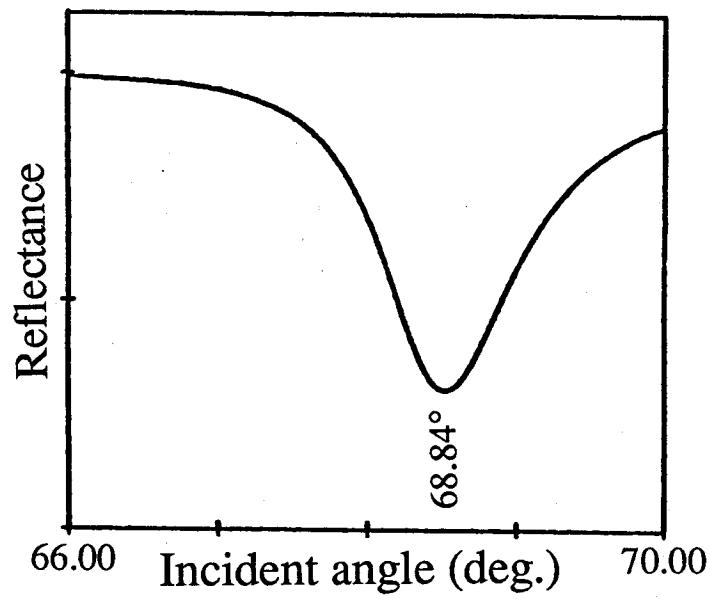
図2.6 膜厚特性

2-3-3 試料屈折率依存性

試料の屈折率が異なる場合のR- θ 曲線の形の違いを見るため、極端に屈折率の異なる試料を用いてR- θ 曲線を測定した。試料としては空気 ($n=1$) と純水 ($n=1.333$) を用いた。得られたR- θ 曲線を図2.7に示す。金属膜は厚さ約70nmの銀である。(a)は空気に対するもので励起角は42.94°である。(b)は純水に対するもので68.84°にピークが見られる。この励起角の差は試料屈折率の差による。ピークの幅は純水の方が約5倍ある。これはピークの幅が表面プラズマ振動の波数の虚部によって決まり (Appendix B)、これが試料屈折率に依存するためである。



(a) 空気



(b) 純水

図 2. 7 試料屈折率依存性

2-3-4 温度依存性

試料の屈折率は試料の温度によって変化する。したがって屈折率測定を利用するSPRセンサでは温度の変化が測定結果に誤差を生じる。液体試料ではこの温度の影響がどの程度になるかを評価するために純水を試料として、R- θ 曲線の温度特性を測定した。得られた結果を図2. 8に示す。金属膜は膜厚約70nmの銀を用いた。ヒータにより水温を約50°Cに上昇させておき、ヒータを取り除いた後に測定を開始した。水温は観測の前後にデジタル温度計で測定し、その平均値を測定時の温度とした。温度が高いほどピークが左へシフトしており屈折率が低いことがわかる。この範囲での励起角の温度係数を大まかに算出すると約0.02°/°Cとなる。このように温度の影響が大きいので温度を制御（安定化）するか、何らかの温度補正が必要である。、本実験より、温度制御する場合角度測定の精度が0.02°とすると温度の安定度は±0.5°C程度必要になる。

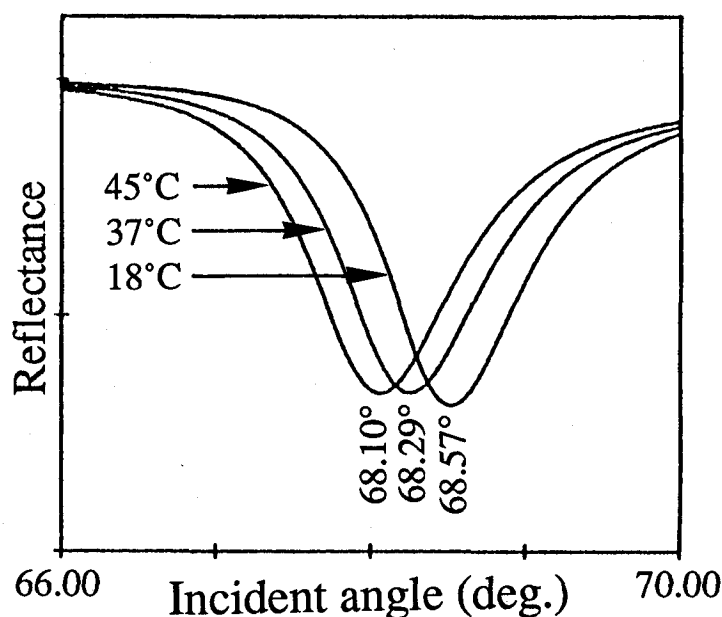


図2. 8 温度特性

2-3-5 液体の濃度測定

試料屈折率の違いによって励起角が変化することは2-3-3項で確認したが、実際に液体の濃度の測定に際してどの程度の感度を得られるかを、アルコール（エタノール、メタノール）の水溶液を用いて確かめた。図2. 9に純水と5%のエタノールを含んだ水溶液に対するR- θ 曲線を示す。それぞれの試料に対して励起角は68.68°、69.07°である。またこの程度の濃度差ではR- θ 曲線の形はほとんど変化せず、横方向にシフトしただけとなっている。濃度の異なるエタノール水溶液に対し、R- θ 曲線を観測しそれぞれの励起角を測定し、エタノール水溶液に対する検量線を求めた。図2. 10に得られた検量線を示す。横軸は水分中のエタノールの重量濃度(wt/wt.)である。縦軸は純水の場合の励起角

からの相対的な励起角を示す。これは本実験が濃度の違いによる励起角の差を見ることを目的としており、励起角の絶対的な値が重要なのではないからである。測定は濃度 10^{-4} から 10^{-1} までの範囲で、各濃度に対してそれぞれ10回ずつ行なった。10回の測定での励起角の標準偏差は 0.01° 以下であった。励起角測定の精度はこの偏差の値で決まり、本実験では水分中のエタノールに対しては 10^{-4} (wt./wt.)以下の検出限界が期待できる。

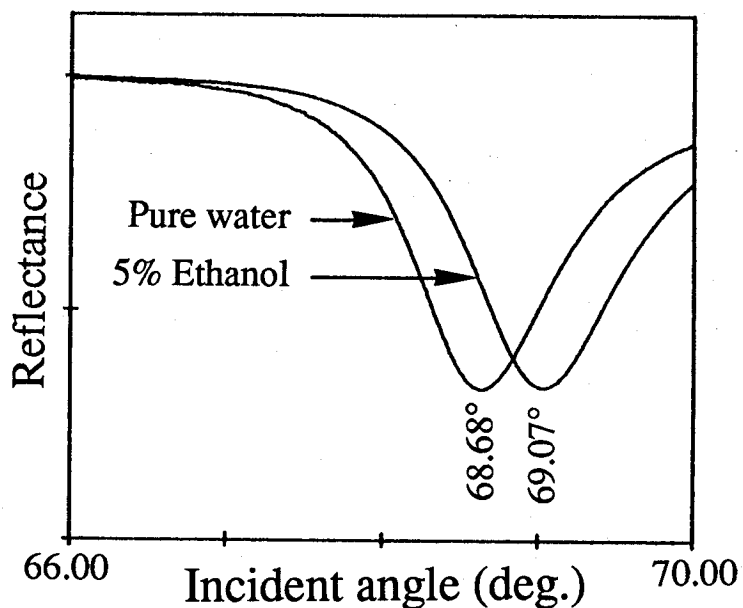


図 2. 9 エタノール濃度測定

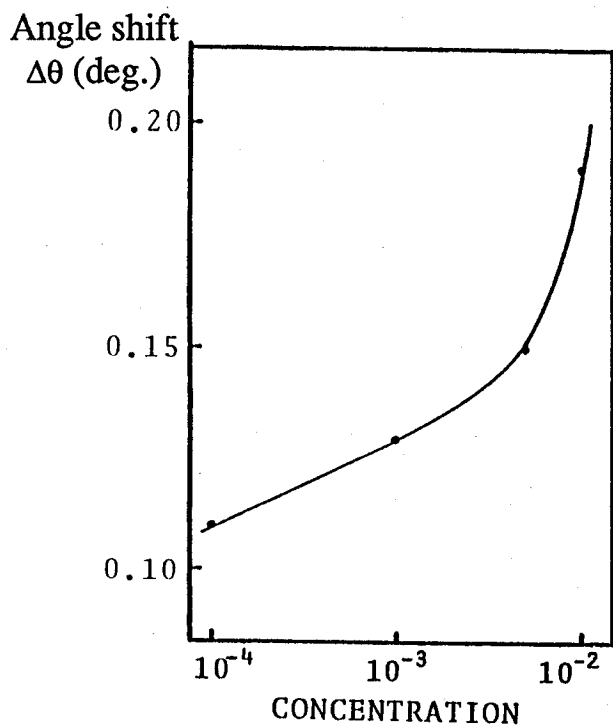


図 2. 10
純水中のエタノールに対する検量線

同様の実験をメタノールの水溶液に対して行なって、得られた検量線を図2. 11に示す。ここでも濃度範囲は 10^{-4} から 10^{-1} までで、各濃度に対し10回の測定を行ない、その標準偏差は約 0.01° であった。角度の測定精度を 0.01° とすればメタノール水溶液に対する検出限界は 10^{-4} (wt./wt.)である。

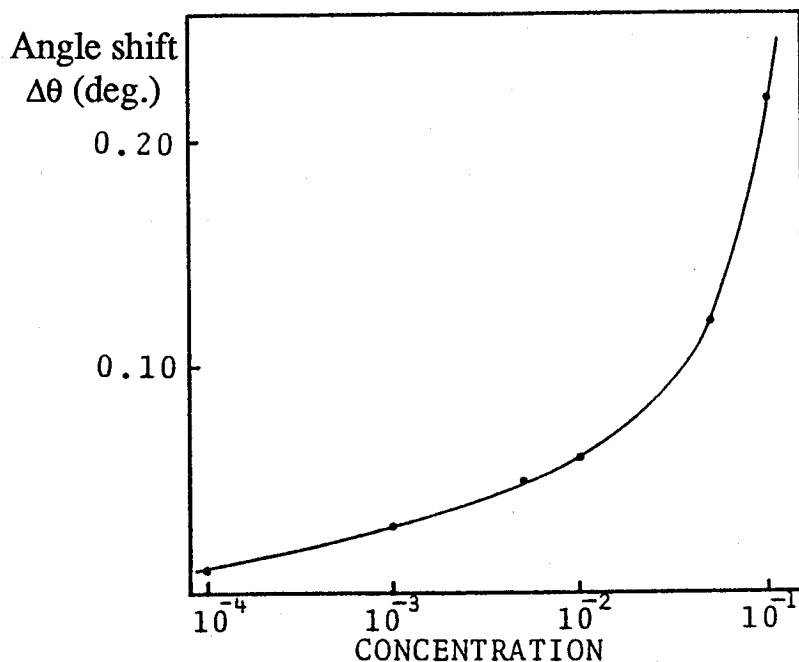


図2. 11 純水中のメタノールに対する検量線

2-4 結言

光励起表面プラズマ振動を利用したセンサの可能性を確かめるために、表面プラズマ振動の光による励起に関する基礎実験を行なった。

Kretschmann配置を用い、入射光の角度走査法により反射率測定を行なう装置を設計、試作した。試作装置の特徴は、45度直角プリズムをコーナーリフレクタの形で使用したことで、これにより光源、検出器は動かす必要がなく、プリズム部分だけを動かせばよい。試作装置の大きさは800mm x 500mmである。

試作装置を用いて偏光特性、金属膜厚依存性、試料屈折率依存性、温度依存性を調べた。その結果、膜厚約60~70nmの銀を用いた場合にR- θ 曲線に鋭い吸収ピークが見られた。また、温度の影響が大きいことから、センサとしての測定に際しては温度を制御するか、温度の影響を補正する必要があることを述べた。

最後に液体濃度の測定の実験を行なった。励起角のシフト量を用いて純水中のアルコール濃度が 10^{-4} (wt./wt.)まで測定可能であった。これにより、光励起表面プラズマ振動を利用した高感度な化学センサが可能であることが示された。

3-1 緒言

第2章において光励起表面プラズマ振動を利用した化学センサの可能性を示したが、第2章で用いた測定装置は回転ステージを用いていたため重くまた比較的大型であった。一般に、回転ステージの様な高精度な機械的駆動機構は装置を大型の据え置き型にしてしまうので、小型のセンサを作るためにはこのような機械的な駆動機構を必要としないシステムを構成しなければならない。Nylanderら[19,20]は単一波長光を用い、反射率の変化が大きい角度に入射角を固定し、そこでの反射率の変化を利用して非駆動で測定を行った。しかしこの方法は情報量として1点の情報(強度)のみしかないので、ノイズの影響を受けやすい。これに対し、R- θ 曲線全体を測定する方法では多くの情報が得られ、その結果ノイズの影響が軽減される。このため著者はR- θ 曲線全体を非駆動で測定する方法を考える。

本章では駆動機構をなくすために、ケーラー(Köhler)照明系[33]とイメージセンサを利用した表面プラズマ振動の励起、観測系について述べる。ケーラー照明系は顕微鏡の照明系としてポピュラーであるが、本章ではこれが試料面上に入射角の異なる多くの平行光を作り出しているという点に注目し、入射角走査を行わずに表面プラズマ振動を励起する方法を提案する。さらに表面プラズマ振動の励起の観測法としては次元イメージセンサによるマルチチャンネル検出を提案する。本システムでは駆動機構をなくすことにより小型化が可能になることに加え、マルチチャンネル検出により、駆動式の装置に比べデータを瞬時に取り込むことができるというメリットも生じる。この意味でも実時間測定を必要とするセンサに適したシステムとなる。

3-2 ケーラー照明系による励起とその観測

3-2-1 原理

第2章で用いた装置も含めて、エバネッセント波を用いて単色光で表面プラズマ振動を励起するKretschmann配置の系においてはR- θ 曲線を得るためにプリズム/金属/試料の面への光の入射角を走査し、エバネッセント波の波数を変化させる。エバネッセント波の波数が表面プラズマ振動の波数と異なる場合は両者の間の結合は起こらず、光はプリズム側に全反射される。エバネッセント波の波数が表面プラズマ振動の波数に一致すると両者の結合が起こり表面プラズマ振動が励起され、プリズム側に戻る光の強度が減少する。ここで入射角の異なる2つの平面波を同時に入射することを考える。一方はエバネッセント波の波数と表面プラズマ振動の波数が一致していて、他方は一致していないとする。走査方式の系での結果から類推すれば、前者は表面プラズマ振動を励起して反射光強度が減少し、後者は表面プラズマ振動を励起せず全反射される。さらに多くの平面波を入射した場合も同様で、エバネッセント波の波数が表面プラズマ振動と一致しているものが存在すればそれが表面プラズマ振動を励起し、他は励起に関与しない。このように入射角の異なる多くの平面波を一度にプリズム/金属/試料の面へ入射することにより、機械的な駆動機構なしで表面プラズマ振動を励起することができる。このよう

な入射角の異なる多くの平面波を得るためにはケーラー照明系が利用できる。

ケーラー照明系は顕微鏡の照明系として一般によく用いられており、試料面上に照明むらを作ることなく、試料をより有効に明るく照明することができる光学系である[33]。図3. 1に顕微鏡のケーラー照明における光源から試料面までの光の様子を示す。光源のフィラメントは大きさを持っており、これが光源集光レンズによってコンデンサ絞りに上に結像される（光源の第1像）。コンデンサレンズは光源絞りの像を試料面上に結像させる。以上がケーラー照明系の照明方法であり、これによってむらなく試料が照明される。視点を変えて、光源上の一点から発した光に注目すると、この光は光源集光レンズでコンデンサ絞りに上に集光され、コンデンサレンズを通して試料面を照らす。ここで特に光源の第1像（コンデンサ絞り）がコンデンサレンズの前側焦平面上にある場合を考えると、試料面には平行光がある角度をもって入射する。光源上の異なる点から発する光は同様に平行光の形で異なる入射角をもって試料面に入射する。このようにしてケーラー照明によって試料面上に入射角の異なる多くの平行光が得られる。ケーラー照明によって得られたこの平行光束群をプリズム/金属/試料の面へ入射させれば、金属/試料の界面上の表面プラズマ振動を励起することができる。

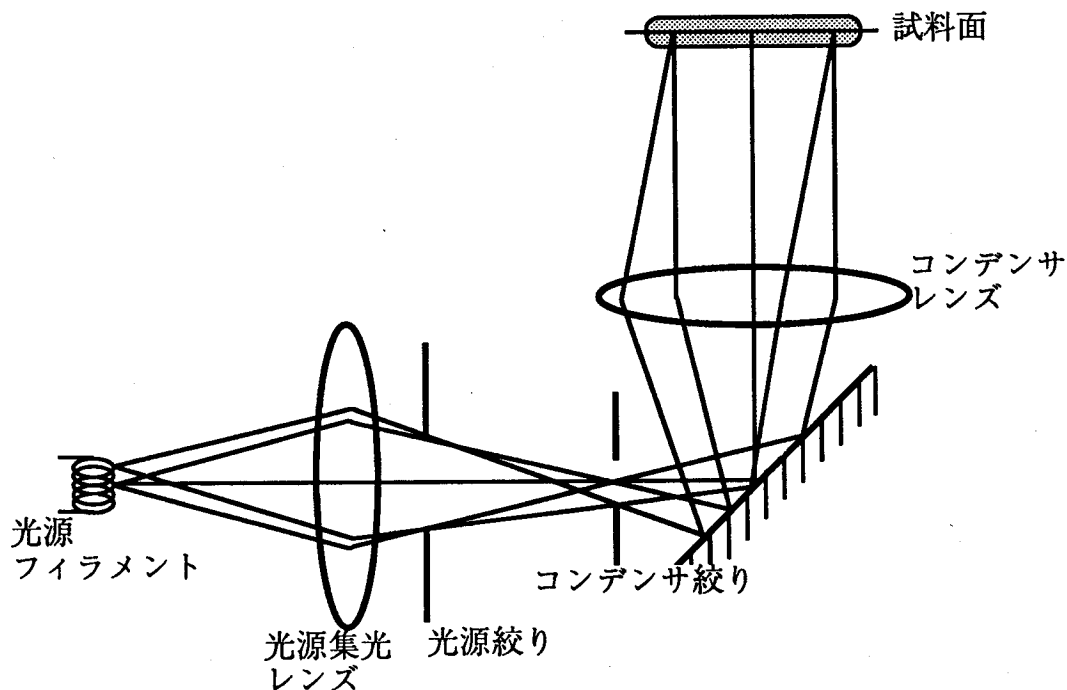


図3. 1 顕微鏡ケーラー照明系

次に励起の観測方法について述べる。表面プラズマ振動を励起した平行光は、そのエネルギーの一部を表面プラズマ振動に奪われるため、プリズム側への反射光強度は減少している。一方入射角の異なる他の平行光は表面プラズマ振動の励起を行わず全反射されるため反射光強度は入射光強度とほぼ等しい。それぞれの反射光は異なる角度を持っているので、反射光を反射角によって分解し、検出すれば、ある角度成分の強度の減少として表面プラズマ振動の励起が観測でき、その角度成分を見つけることにより表面プラズマ振動を励起した平行光の入射角を知ることができる。

反射光をその角度によって分解するためにはレンズのフーリエ変換作用[34]を利用する。図3. 2に示すように、幾何光学的に考えると、光軸に対してある角度をもってレンズに入射した平行光は焦平面上で、ある一点に集められ、角度が異なれば焦平面上での集光点も異なる。このレンズのフーリエ変換作用（この場合は角度スペクトルを与える作用）により反射光を角度分解できる。レンズの焦平面上にイメージセンサを置きマルチチャンネル検出を行えば機械的駆動機構を用いずに表面プラズマ振動の励起が観測できる。

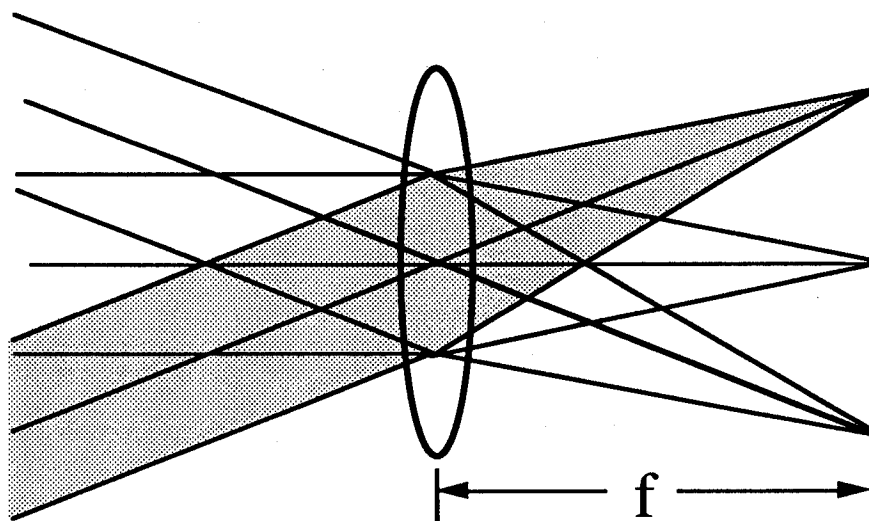


図3. 2 レンズのフーリエ変換作用

以上の原理に基づいた表面プラズマ振動の励起・観測のための光学系を図3. 3に示す。面光源PSとレンズ L_1 、 L_2 でケーラー照明系が構成されている。レンズ L_1 、 L_2 はそれぞれ光源集光レンズ、コンデンサレンズに対応する。このケーラー照明系で得られた入射角の異なる多くの平面波がプリズム/金属/試料の面に臨界角以上の角度をもって入射する。これらの入射光は偏光子Pによって、表面プラズマ振動の励起が可能なp偏光とされている。反射光はレンズ L_3 で角度分解され、 L_3 の後側焦平面上に置いた一次元イメージセンサISで検出される。

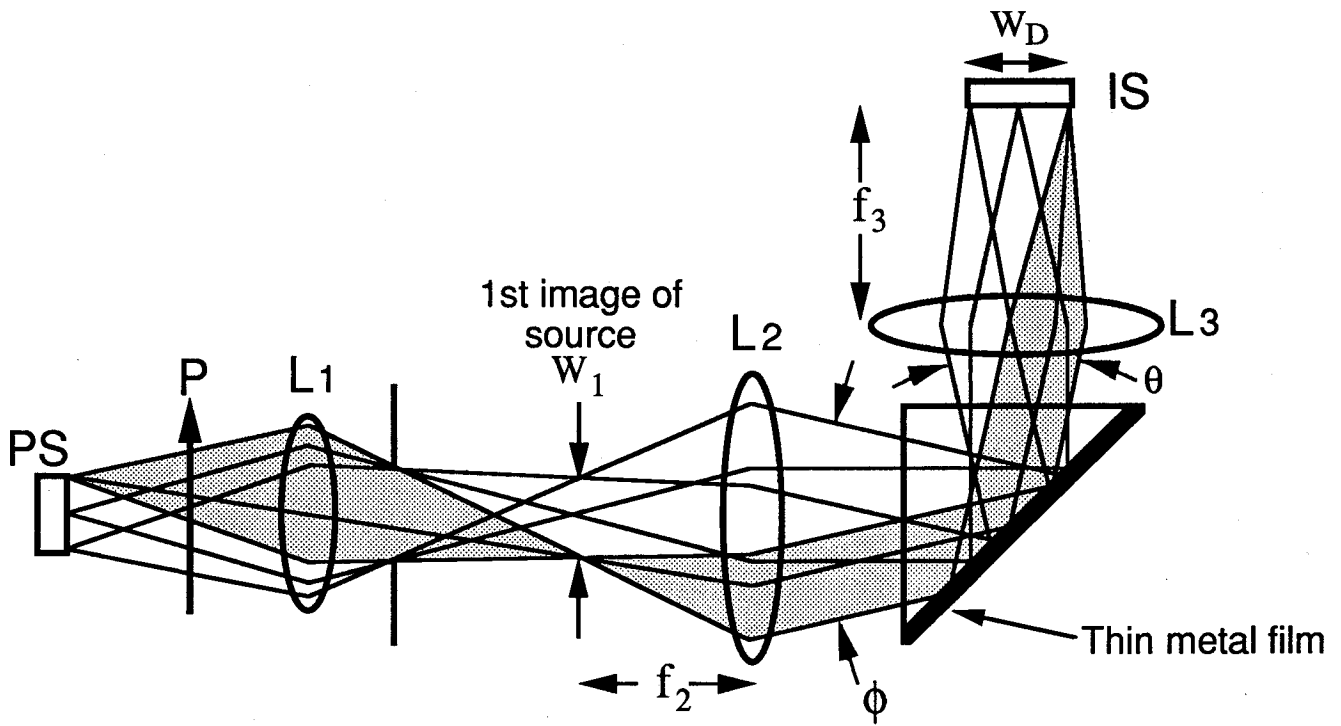


図3. 3 ケーラー照明系を用いた表面プラズマ振動の励起・観測系

この光学系においてプリズムへの入射光の角度幅 ϕ は次式を満たす。

$$f_2 \tan \frac{\phi}{2} = \frac{W_1}{2} \quad (3.1)$$

ここで、 f_2 はレンズ L_2 の焦点距離、 W_1 は光源の第1像の幅である。この式から、レンズ L_1 による光源像の倍率を変えることにより入射光の角度幅を選ぶことができる。

次に検出器上で検出可能な反射光の角度幅について述べる。この角度幅 θ は検出器の幅 W_D とレンズ L_3 の焦点距離 f_3 で決まり、次式により与えられる。

$$f_3 \tan \frac{\theta}{2} = \frac{W_D}{2} \quad (3.2)$$

また角度分解 θ_{res} は検出器の素子数 N を用いて近似的に、

$$\theta_{res} = \frac{\theta}{N} = \frac{2 \tan^{-1}(W_D/2f_3)}{N} \quad (3.3)$$

となる。この式より L_3 の焦点距離 f_3 が長いほど、またイメージセンサのピッチが小さいほど角度分解がよいことがわかる。

これらの角度はすべてプリズムの外側でのものであり、正確にはプリズム中の金属膜への入射角に換算する必要がある。その場合にプリズム面に対して光軸がなす角によって、値がわずかに異なる。プリズム面に対し光軸が垂直な場合はこれらの値はほぼ1/(プリズムの屈折率)倍になる。

3-2-2 実験

前節の原理では、エバネッセント波の波数が表面プラズマ振動の波数と異なる光は表面プラズマ振動を励起する光に対して影響を及ぼさないと仮定していた。もし、これらの入射角の異なる光の間に相互作用が存在すれば、前項の励起法は無効になる。そこで原理の正当性を確認するために、第2章で使用した入射角走査型のシステムを用いて予備実験を行なった。実験光学系を図3.4に示す。図のように測定用のレーザに加えてダミーレーザを設置し、2つのレーザ光の入射角を変えておく。まず両方のレーザを点灯した状態で回転ステージを回してR- θ 曲線を測定する。光学系の性質上、検出器には測定用のレーザ光のみが入射する。次にダミーレーザを消してR- θ 曲線を測定する。測定用レーザとダミーレーザのなす角 Δ を変えて測定を行ない、それぞれの角度での2つのR- θ 曲線の比較を行なった。図3.5に $\Delta=8^\circ$ のときの2つのR- θ 曲線を重ねて表示する。測定は空気を試料として行なった。2つの曲線はほぼ完全に重なっている。他の角度 Δ においても同様で、R- θ 曲線はダミーレーザの存在によらない。

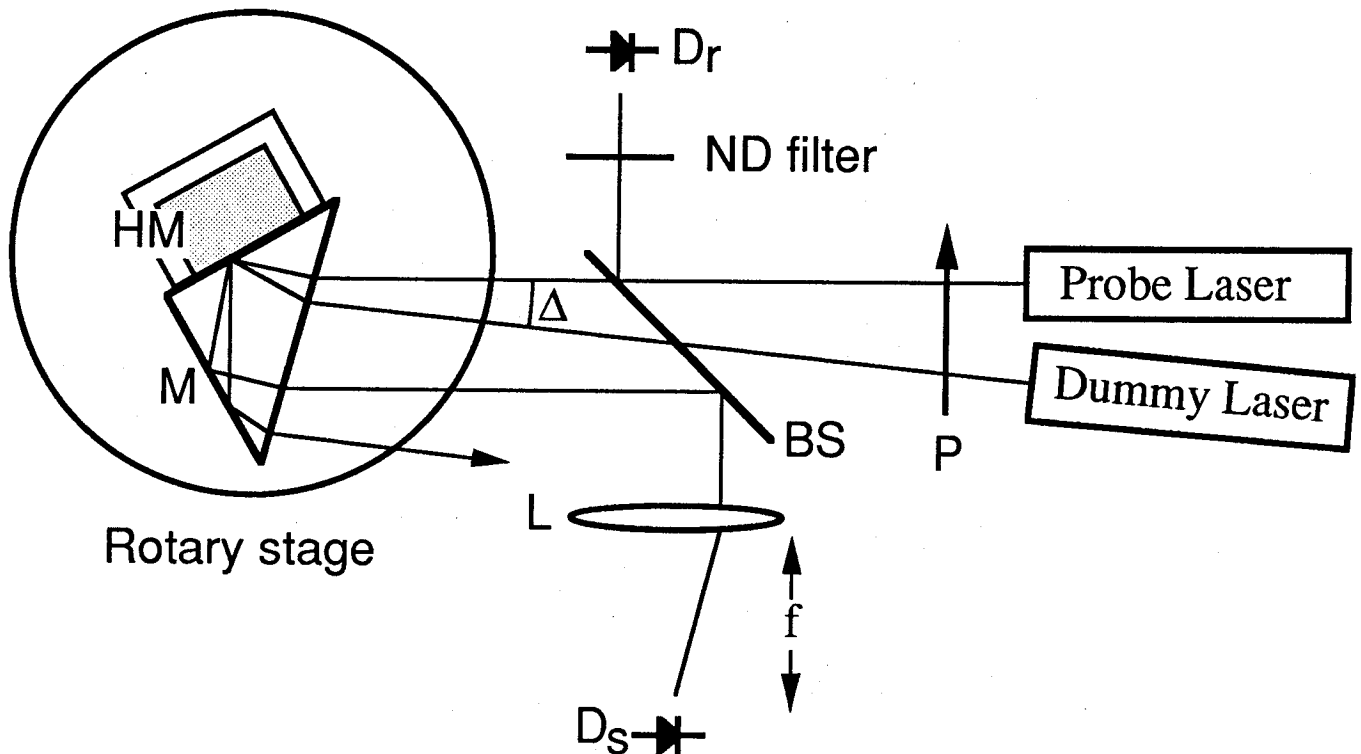


図3.4 予備実験のための光学系

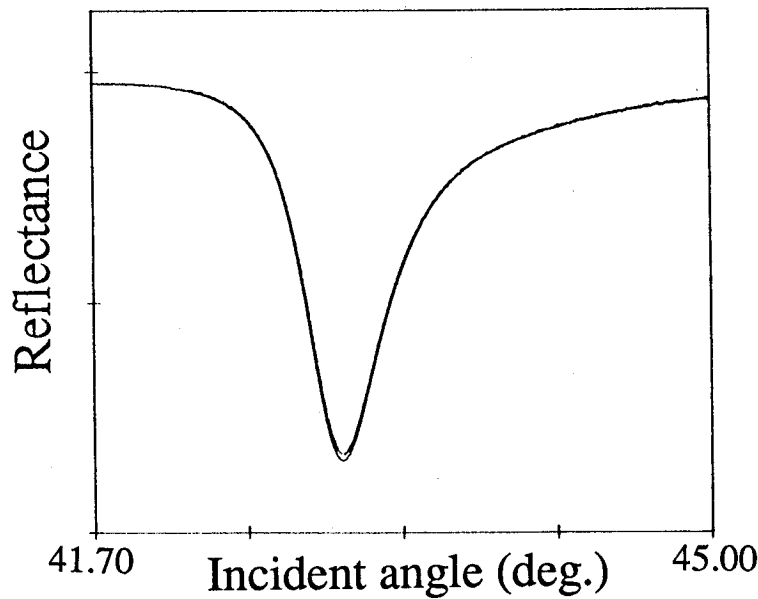


図3. 5 ダミーレーザの影響($\Delta=8^\circ$)

3-3 装置の試作と性能評価

3-3-1 光学系

試作した光学系を図3. 6に示す。光源は赤色の面発光ダイオードを用いた。これは3つの赤色発光ダイオードを一行に並べ、その前に赤色拡散板を置いた形のもので、拡散板の大きさは6mm x 18mmである。レンズ L_1 は $f_1=70\text{mm}$ の単レンズ、 L_2 は $f_2=50\text{mm}$ F1.4のカメラレンズである。光源絞り、コンデンサ絞りは特に設けていないがレンズ L_1 の開口が光源絞りになっている。光源の第1像の幅は約15mmで、プリズムに対する入射光群の角度幅は約 17° 、プリズム上での光のスポット径は3mmである。レンズ L_3 は $f_3=120\text{mm}$ 、直径60mmの単レンズである。検出器は1024チャンネルMOS型一次元イメージセンサ(MN8090、(株)松下電器産業)である。これは1024個のフォトダイオードが一次元上に配列されたもので、1チャンネルあたりの大きさは幅 $16\mu\text{m}$ 、高さ $464\mu\text{m}$ で隣り合うフォトダイオードの間隔は $28\mu\text{m}$ で、全体として幅28mmである。したがって前節の(3. 2)式より検出側で測定可能な角度幅は 10° 、角度分解は約 0.01° である。

プリズムは石英製(面精度 $\lambda/2$)で光の入射面の1辺が30mmのものである。試料の屈折率によって表面プラズマ振動の励起角が異なるため測定対象により形の異なるプリズムを用いる。具体的には、気体試料に対しては 45° 直角プリズム、液体試料に対しては 60° プリズムを用いる。表面プラズマ振動を励起する金属膜は真空蒸着法で作成した膜厚約70nmの銀薄膜である。この銀を蒸着した面に試料セル(20mm x 20mm x 50mm)を取り付け試料と銀を接触させる。

光学系全体の大きさは700mm x 200mmである。

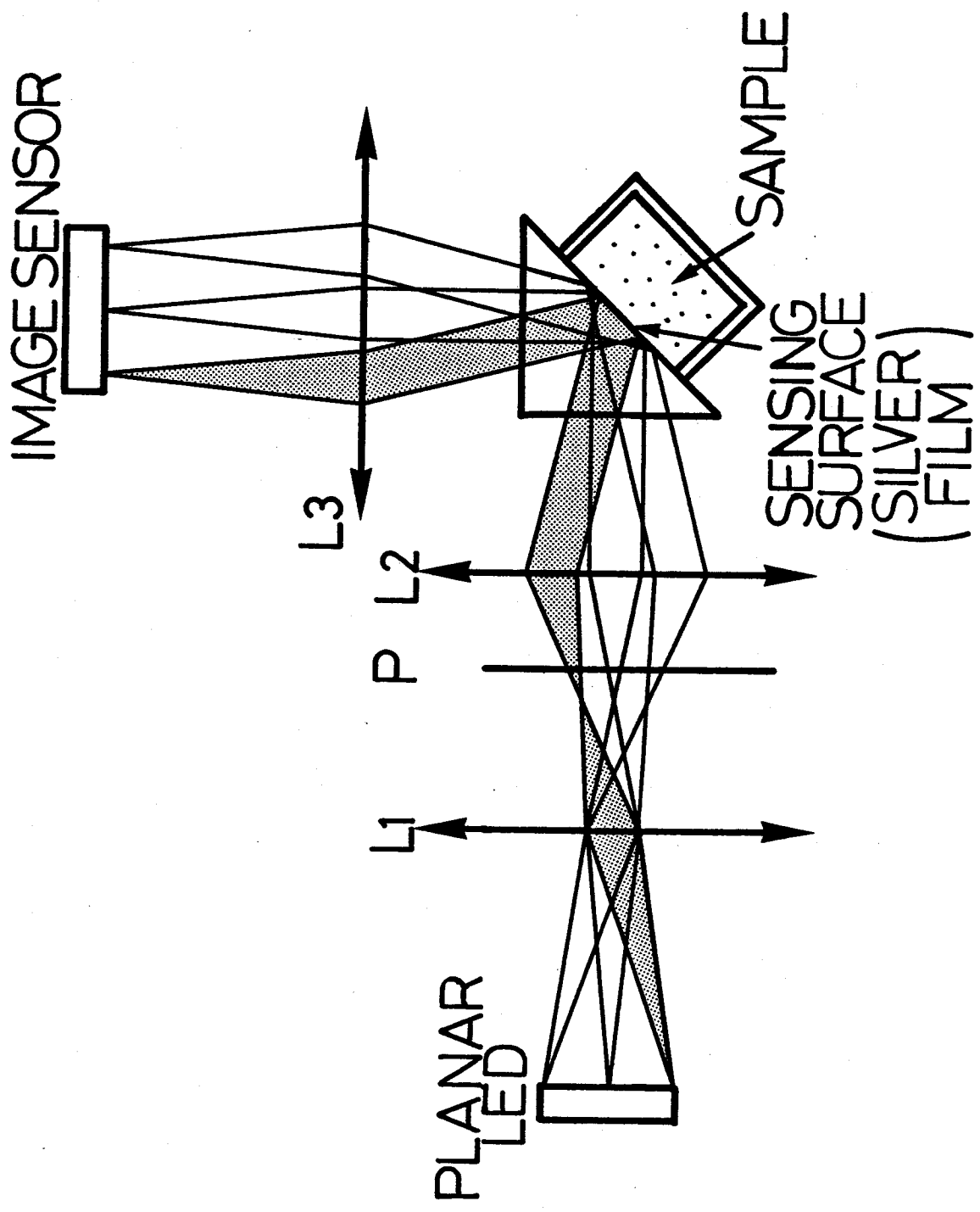


図 3. 6 試作装置の光学系

3-3-2 データ処理系

本装置におけるデータの処理はすべてパーソナルコンピュータで制御されている。MOS型イメージセンサからのデータを読みだし、パーソナルコンピュータ内に取り込むためのインターフェースユニットは著者の所属する研究室に既存のものを利用した。このユニットによりイメージセンサからのアナログ信号は12ビットのデジタル信号としてコンピュータ内に取り込まれる。このユニットについての詳細は参考文献[35]を参照されたい。コンピュータに取り込まれたデータは以下に述べる2つの補正を受け、R- θ 曲線としてCRTディスプレイ上に表示される。

- (1) イメージセンサは光を照射しない状態でもわずかな暗出力を持っているので、これを事前に測定しておき、得られたデータから差し引くことにより光照射による成分のみを取り出す。
- (2) 使用した光源はその性格上、面内の明るさが不均一であり、そのため金属面に入射する光は入射角によって異なる強度を持ち、金属面での反射率が一樣でも検出器上での強度は不均一になる。そこで事前に偏光子Pを調整して表面プラズマ振動を励起しないs偏光の光による反射光強度分布(光源の不均一)を測定し、コンピュータ内に記憶しておく。以後、p偏光で得られた表面プラズマ振動励起時のデータをこのs偏光で得られたデータで割る。この方法により光源の強度分布によらない反射率が得られ、またイメージセンサの素子間の感度むらも補正される。

3-3-3 表面プラズマ振動励起の観測

試作したケーラー照明系によるSPRセンサを使用して、空気を試料として測定したR- θ 曲線を図3.7に示す。縦軸は反射率である。横軸はイメージセンサのチャンネル番号で、対応する入射角を表示してある。表面プラズマ振動励起による吸収ピークが入射角44.85°に見られる。バルクの銀の誘電率と石英の屈折率より計算で得られる励起角は44.93°

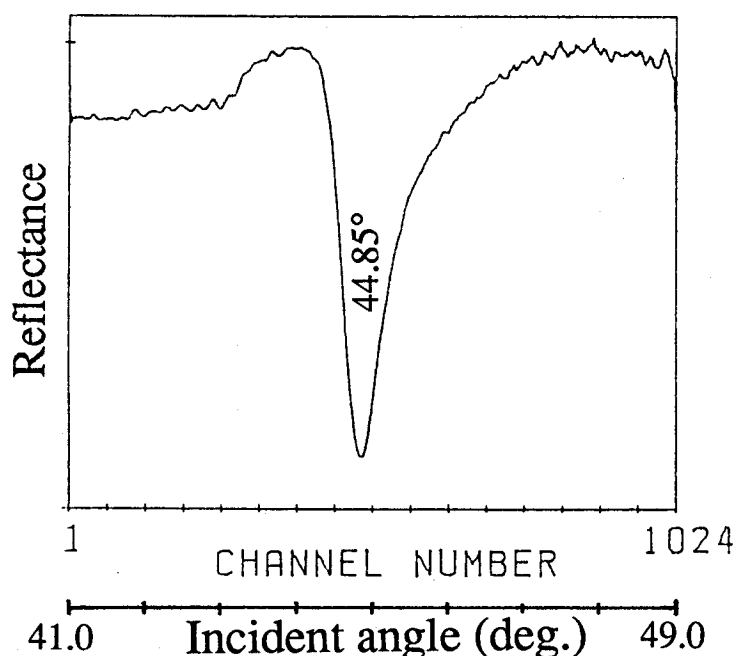


図3.7 空気に対するR- θ 曲線

である。本装置における絶対角度の測定精度を考慮すると、実験値は理論に良く一致している。

試料を純水とした場合および5%エタノール水溶液とした場合に測定したR- θ 曲線を図3. 8に示す。測定した角度域は67.6°から77.8°である。各試料に対する吸収ピークの位置はそれぞれ74.21°、75.04°であった。

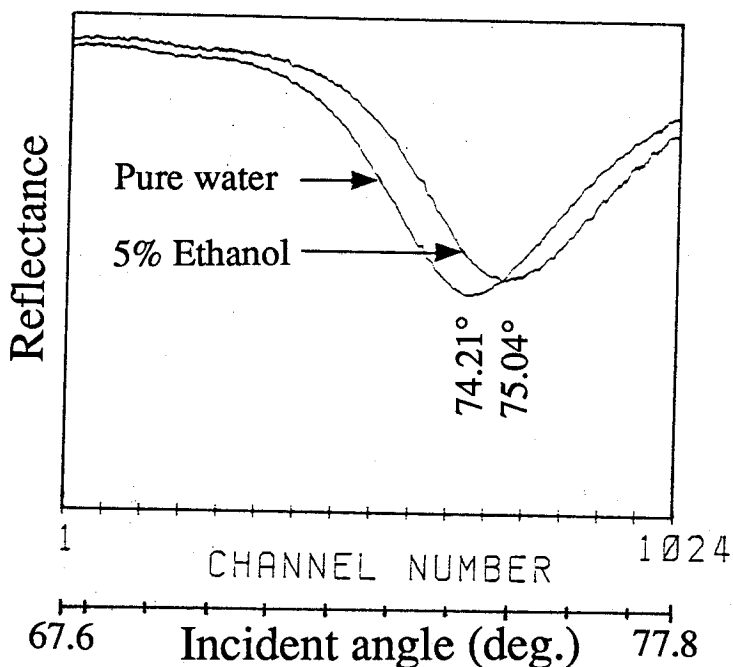


図3. 8 純水および5%エタノール水溶液に対するR- θ 曲線

3-3-4 液体濃度の測定

試作したSPRセンサを用いて、エタノール水溶液中のエタノールの濃度測定を行なった。試料は純水中に市販のエタノール（和光純薬（株）；特級）を混合したものを用いた。図3. 9に得られた検量線を示す。横軸はエタノールの濃度で重量比で示してある。縦軸は励起角を相対値で示してある。これは本装置の絶対角度測定の精度が角度分解に比べて低いためである。しかしここに示す濃度測定のような場合、試料の屈折率そのものを計算で求めるのではないため、励起角の絶対値は問題にならない。測定は各濃度について10回行ないその平均値をプロットした。10回の測定の標準偏差は0.01°であった。測定中の試料の温度は17°Cであった。

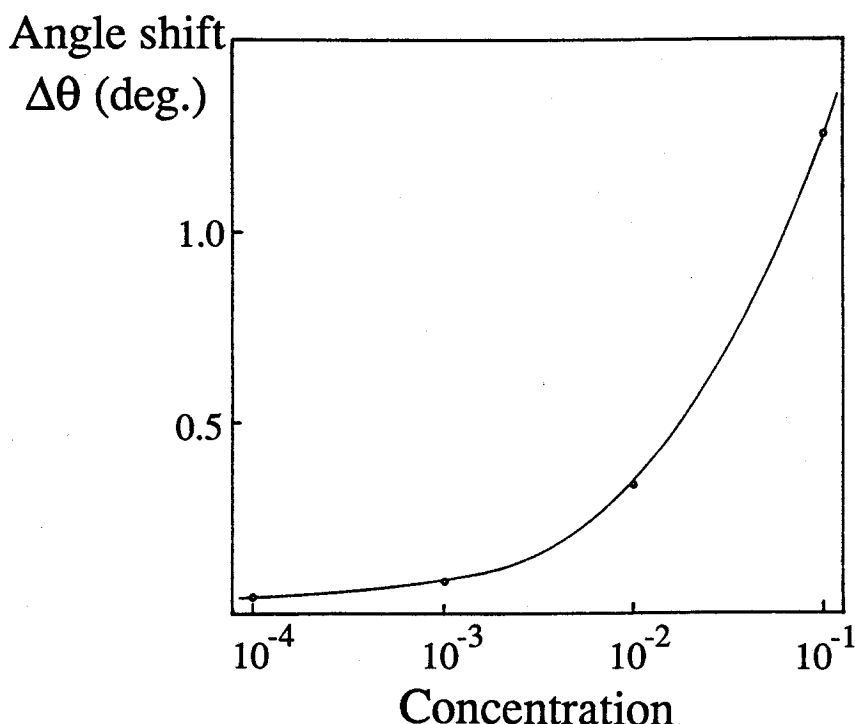


図3. 9 純水中のエタノールに対する検量線

3-3-5 試作装置の性能と仕様

本試作装置で測定可能な角度幅は約 10° であり、角度分解は 0.01° である。これらの値は検出側の光学系によって決まり、入射光の角度幅が検出側で決まる角度幅よりも広いかが、入射光学系には依存しない。検出側のレンズ L_3 に焦点距離の長いレンズを用いるか、イメージセンサの素子間のピッチを小さくすることで分解を上げることができる。また逆にレンズ L_3 の焦点距離を短くするか、もしくはイメージセンサの幅を大きくすることで測定可能な角度幅（測定可能な屈折率または濃度領域）を広げることができる。角度分解 0.01° より計算で得られる測定可能な屈折率の分解能（検出限界）は 10^4 である。本装置の検出限界は吸収ピークの幅にも依存する。すなわちピーク幅が広いと角度測定の精度が下がり検出限界も悪くなる。ピーク幅を決める要因の一つには光源のスペクトル幅があげられる。光源スペクトルに幅があると得られるR- θ 曲線は単一波長でのR- θ 曲線のコンボリューションになるためピークがなまってしまう。鋭いピークを得るためにはスペクトル幅のせまい光源が望ましい。試作装置に用いた光源の発光スペクトルを図3. 10に示す。使用した光源はスペクトル幅が24nmであったが、これをもっとスペクトル幅のせまい光源にかえることで、より鋭いピークが得られ、高い精度が期待できる。このようなスペクトル幅の狭い面光源としては、現在多くの研究・開発が行なわれている面発光半導体レーザ[36]が考えられるが、これらはまだ十分に実用段階には達しておらず、今後の開発・実用化が期待される。

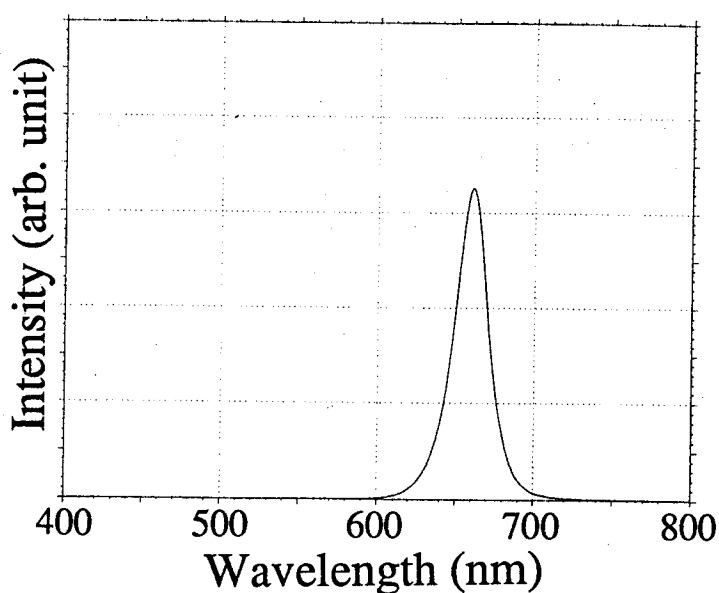


図3. 10 面発光ダイオードの発光スペクトル
(半値全幅24nm, ピーク波長660nm)

3-4 結言

ケーラー照明系を応用した非駆動型SPRセンサを考案した。本センサの装置的な特徴は、

- (1). 入射光学系としてケーラー照明系を利用した。
- (2). 検出光学系にフーリエ変換光学系を用い、イメージセンサによるマルチチャンネル検出を行なった。

という2点である。この結果、機械的な駆動機構を必要としない系が実現し、 $R-\theta$ 曲線を瞬時に得ることも可能となった。このため時間分解測定を行なうこともできる。

試作装置を用いて空気および液体に対して表面プラズマ振動の励起、観測を行ない本センサにおける表面プラズマ振動励起、観測の原理の正当性を確認した。次に液体試料の濃度測定を行ない、その結果、水の中のエタノールが 10^{-4} (wt./wt.)まで検出可能であった。

第4章 結像光学系によるSPRセンサ[3,4,5]

4-1 緒言

第3章で述べたセンサはケーラー照明系を用いていたために、入射部分に2枚のレンズが必要であった。このためマイクロレンズなどでセンサの小型化をはかっても、2枚のレンズの間隔がある程度必要なため、この部分がセンサ自体の小型化に制限を与える。したがって1枚のレンズの使用だけで励起（照明）する方法が、より小型化するという点から望ましい。またレンズが1枚になれば光学系の調節も簡単になり、また安価になるというメリットも生まれる。そこで本章では、入射光光源として点光源を用い、レンズ1枚の結像光学系で表面プラズマ振動を励起するセンサを提案する。入射光を1本のファイバで離れた光源からセンサヘッド部へ導くファイバセンサ[12]において、センサヘッド部における光源部分は点光源の形であることが望ましい。この意味から、点光源の利用はSPRセンサをファイバセンサとして使用することも可能にする。さらに点光源では、面光源の場合と異なり、スペクトル幅の狭いもの（レーザダイオードやスーパーluminescentダイオード）が安価で手軽に入手できるため、それらを用いることで高精度な測定も期待できる。

4-2 結像光学系による表面プラズマ振動の励起と観測の原理[3,4]

結像光学系による励起法では、点光源から結像系によって得られる収束光（球面波）を用いて表面プラズマ振動を励起する。第3章のケーラー照明系を用いた励起法では、入射角の異なる多くの平行光（平面波）をプリズムと金属の界面に臨界角以上の角度で一度に入射させることにより表面プラズマ振動を励起した。この場合の入射光を幾何光学的に考えると、入射角の異なる光線が一度に入射したものになる（図4.1(a)）。一方、結像光学系で得られる収束光（球面波）は、幾何光学的には同じく入射角の異なる光線群である（図4.1(b)）。したがってケーラー照明系の場合と同様に結像系でも表面プラズマ振動の励起が行なえることが期待できる。

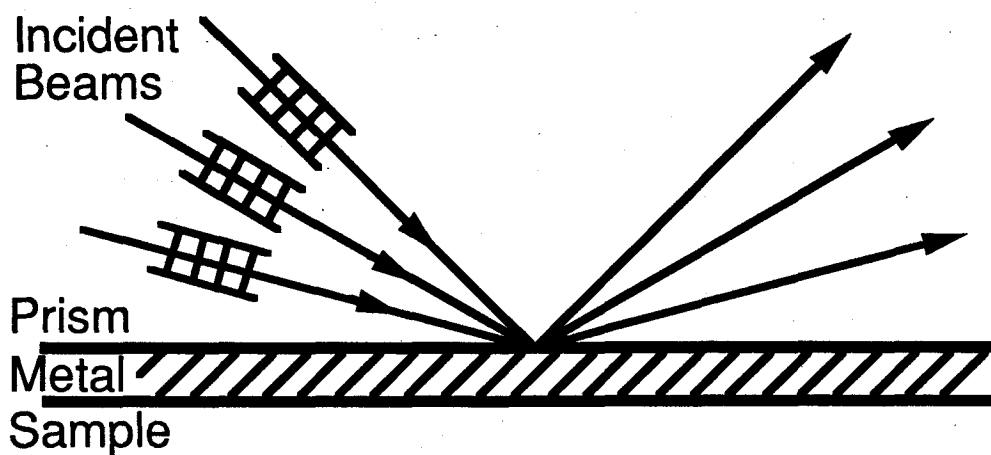
収束光による励起プロセスを波動光学的に考える。Kretschmann配置において入射角 θ の平面波（プリズム中の波数 K_p ）が金属と試料の界面上に作るエバネッセント波の波数は、平面波の界面上での空間周波数に対応し、次式で与えられる。

$$K_{ev} = K_p \sin \theta \quad (4.1)$$

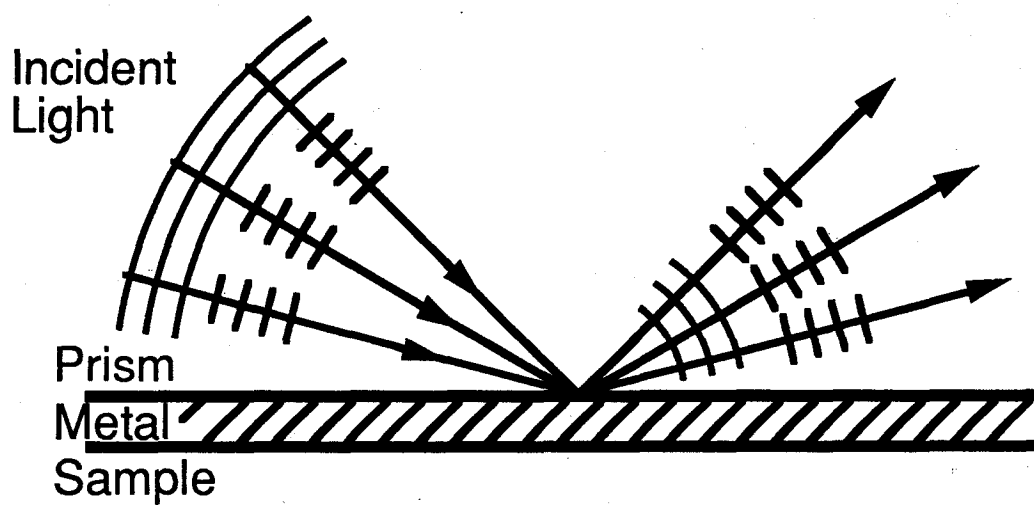
したがって平面波の場合、エバネッセント波の空間周波数スペクトルは図4.2(a)に示すように K_{ev} に値を持つ δ 関数となる。一方、表面プラズマ振動の空間周波数スペクトルは減衰のため（波数が複素数であるため）、図4.2(b)に示すようなローレンツ型となる（Appendix B参照）。

入射角走査法では入射角を変えることでエバネッセント波の空間周波数、換言すると δ 関数の位置、 K_{ev} を掃引して、表面プラズマ振動の空間周波数と一致させて表面プラズマ振動の励起を行なう。前章のケーラー照明系ではこの平面波による δ 関数をたくさん並べて（図4.2(c)）、それらの内で表面プラズマ振動の空間周波数に一致したもので励起を行なう。

これに対して入射光が収束光の場合、エバネッセント波の空間周波数スペクトルがあ

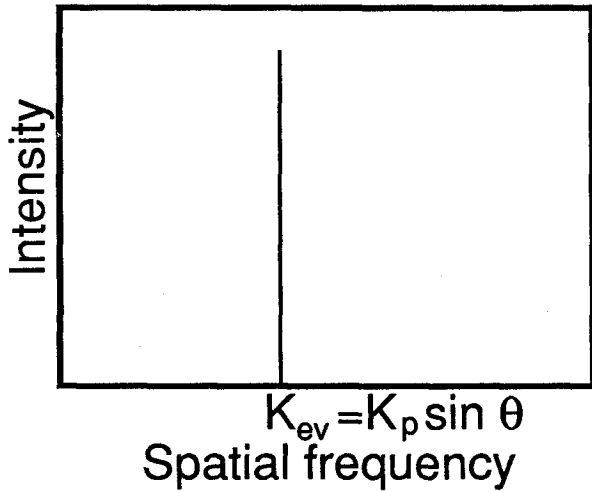


(a)ケーラー照明系による励起

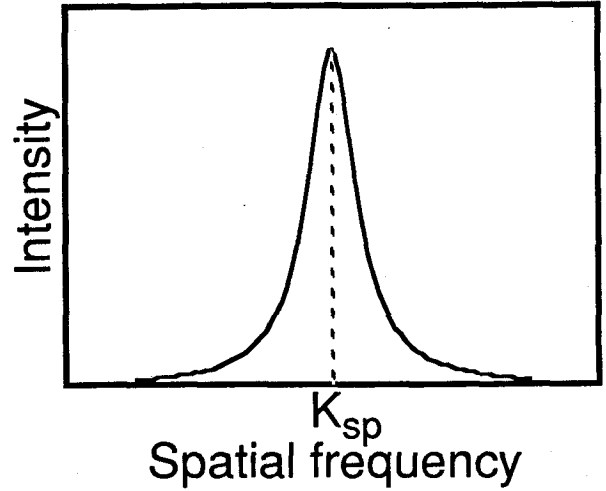


(b)結像系による励起

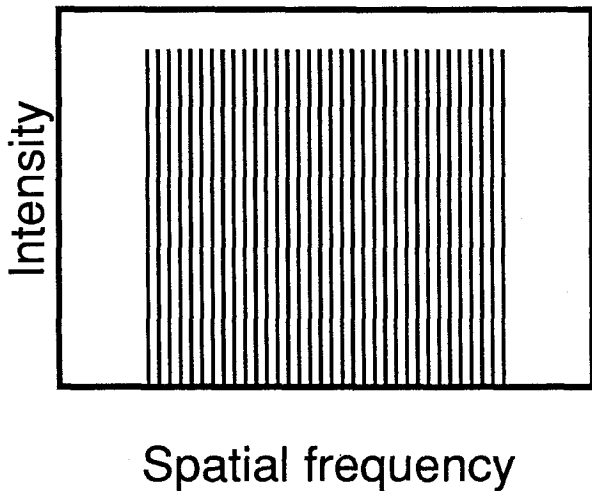
図4. 1 収束光による表面プラズマ振動励起原理



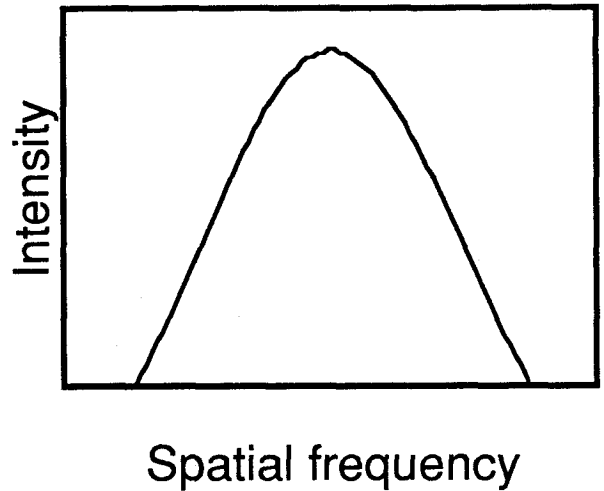
(a) 単一平面波によるエバネッセント波の空間周波数スペクトル



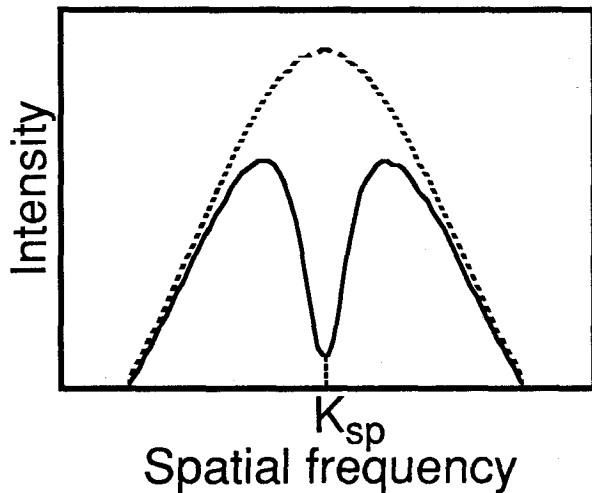
(b) 表面プラズマ振動の空間周波数スペクトル



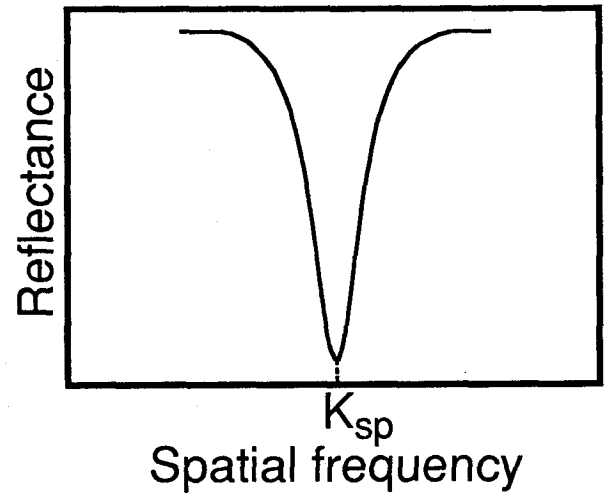
(c) ケーラー照明系によるエバネッセント波の空間周波数スペクトル



(d) 結像光学系によるエバネッセント波の空間周波数スペクトル



(e) 結像光学系による表面プラズマ振動励起後の空間周波数スペクトル



(f) 反射率の空間周波数スペクトル (R- θ 曲線)

図 4. 2 金属面上での空間周波数スペクトル

る広がりを持つ。この様子を図4. 2 (d) に模式的に示す。空間周波数スペクトルが値を持つ範囲は入射光の光軸の角度と入射光束の角度幅（実際には光源の大きさとレンズのOTF）によって決まる。入射収束光の光軸の角度を適当に選んでおくと、表面プラズマ振動の空間周波数スペクトルが値を持つ領域と、エバネッセント波の空間周波数スペクトルが値を持つ領域が重なる。このとき表面プラズマ振動の空間周波数に一致したエバネッセント波のスペクトル成分が表面プラズマ振動を励起する。収束光が作るエバネッセント波によって表面プラズマ振動が励起されると、そのスペクトル成分は表面プラズマ振動に移行するため、プリズム側に戻る光が界面上で持つ空間周波数スペクトルは図4. 2 (e) のようになる。これはエバネッセント波のスペクトル (図4. 2 (d)) から表面プラズマ振動のスペクトル (図4. 2 (b)) を差し引いた形となっている。図4. 2 (e) を (d) で割ると (f) の反射率の空間周波数スペクトルが得られる。空間周波数は (4. 1) 式より入射角に換算できるので、(f) はR- θ 曲線と見ることができる。

以上の原理の基づいた表面プラズマ振動の励起・観測のための光学系を図4. 3 に示す。光の入射部は点光源SとレンズL₁および偏光子Pのみから構成される。光源からの発散光は、偏光子Pによって表面プラズマ振動励起可能なp偏光とされた後、レンズL₁によって収束光とされ、プリズム/金属/試料の界面に入射する。反射波面は検出側のレンズL₂によってフーリエ変換され、レンズの後側焦平面上に空間周波数スペクトルをつくる。これが一次元イメージセンサISで検出される。このためイメージセンサのチャンネル番号は反射波面の空間周波数または入射角に対応する。

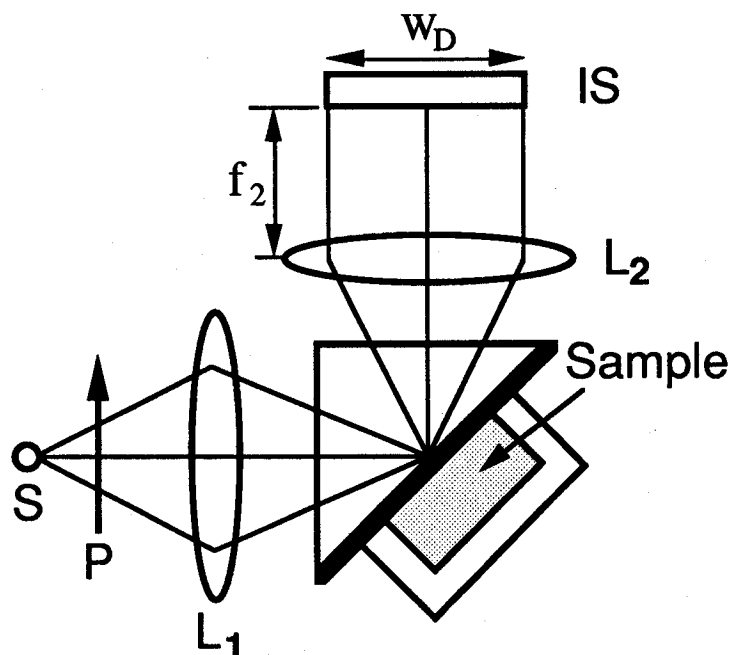


図4. 3 点光源による表面プラズマ振動励起のための光学系

イメージセンサのチャネル番号を平面波の入射角として考えた場合、本光学系において検出器上で検出可能な角度幅 θ および角度分解 θ_{res} はケーラー照明系の場合と同様にして近似的に次の式で与えられる。

$$f_2 \tan \frac{\theta \cdot n_p}{2} = \frac{W_D}{2} \quad (4.2)$$

$$\theta_{res} = \frac{\theta}{N} = \frac{2 \tan^{-1}(W_D/2f_2)}{N \cdot n_p} \quad (4.3)$$

ただし n_p はプリズムの屈折率、 W_D は検出器の幅、 N は検出器の素子数、 f_2 はレンズ L_2 の焦点距離である。

図4. 3の光学系において、表面プラズマ振動の励起・観測を行なうために満たしていなければならない条件は次の2つである。

- (1) 入射光はp偏光で、エバネッセント波の空間周波数スペクトルの中に表面プラズマ振動の空間周波数が含まれていること。
- (2) イメージセンサは検出側のレンズの後側焦平面上にあること。(これにより反射光の空間周波数スペクトルが得られる。)

言い換えると、上述の2つの条件を満たしていれば、図4. 3のように入射光は金属面上で点に絞られている必要もなく、また金属面から検出側のレンズ L_2 までの距離が L_2 の焦点距離である必要もない。このため、本光学系ではプリズムとレンズを近づけることができ、小型化が可能である。

4-3 バルクの光学素子を用いた装置の試作[3,4]

結像光学系を用いて作った収束光によって表面プラズマ振動の励起・観測が行なえることを確認するため、バルクの光学素子を用いて図4. 3の光学系を構成した。

4-3-1 光学系

試作装置に用いた光学素子は次のとおりである。光源はレーザダイオード (LT023MD, $\lambda = 780\text{nm}$; (株) シャープ) である。レンズ L_1 は $f_1 = 50\text{mm}$, F1.4のカメラレンズ、レンズ L_2 は $f_2 = 90\text{mm}$ の単レンズを用いた。検出器は第3章で用いたものと同じ1024チャネルMOS型一次元イメージセンサMN8090である。プリズムはBK7光学ガラス製 ($n_p = 1.515$) で入射面は1辺30mmの正方形、面精度は $\lambda/2$ である。(4. 3)式より得られる試作装置の角度分解は約 0.01° である。ケーラー照明系の場合と同様の理由により、測定対象によって形の異なるプリズムを用いた。表面プラズマ振動を励起する銀薄膜は、膜厚約60nmのものを真空蒸着法によって作成した。試料セルは20mm x 20mm x 30mmの大きさでプリズムに直接貼り付けてある。これらのバルクの光学素子を光学定盤の上に並べて構成したシステム全体の大きさは約200mm x 300mmである。

4-3-2 データ処理系

本装置のデータ処理系は第3章で用いたものと同じである。暗出力の補正やp偏光とs偏光の比を計算するなどのデータの補正法も第3章の場合と同様に行なう。光源をレ

ーザダイオードとしたためスペクトルノイズの影響が出るので、注入電流を故意に不安定にし、見かけ上のスペクトル幅を広げる。また得られたデータに対してSavitzky-Golay法の2次・3次多項式適合による平滑化（平滑化点数5点）を行なった[37]。

4-3-3 表面プラズマ振動励起の観測

試作装置を使用して、空気を試料として測定したR- θ 曲線を図4.4に示す。縦軸は反射率である。横軸はイメージセンサのチャンネル番号で、対応する平面波入射時の入射角を示してある。 $\theta_{sp}=42.3^\circ$ に表面プラズマ振動の励起による鋭い吸収ピークが見られる。この結果より、収束光によっても表面プラズマ振動の励起が行なえることが確認された。イメージセンサの露光時間は20msであった。

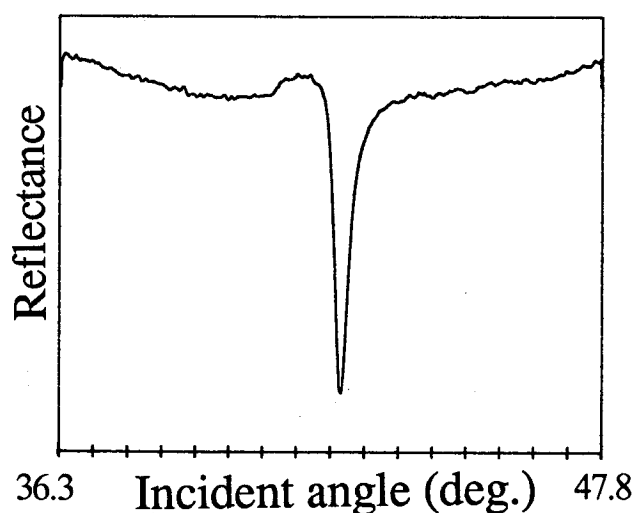


図4.4 空気に対するR- θ 曲線

4-3-4 液体濃度の測定

試作した装置を用いて、エタノール中の水分濃度の測定を行なった。試料は市販のエタノール（和光純薬（株）；液体クロマトグラフィー用0.3%水分含有）に微量の純水を混入して作った。2つの水分濃度の異なる試料に対するR- θ 曲線を図4.5に示す。（a）は水分濃度0.3%の試料に対するR- θ 曲線、（b）は5.0%の試料に対するR- θ 曲線である。両者の励起角の間に 0.26° の差が見られる。この励起角度の差を試料屈折率の差に換算すると約0.0025となる。この値は文献値[38]と良く一致している。

0.3%から10%までの濃度の異なる試料に対して励起角測定を行ない、得られた検量線を図4.6に示す。横軸は水分の重量パーセント濃度、縦軸は励起角の相対値である。この検量線を用いて励起角の相対値より水分濃度が定量できる。使用したエタノールがはじめから0.3%の水分を含んでいたため、測定濃度の下限は0.3%であった。測定中の試料温度は 23.5°C であった。

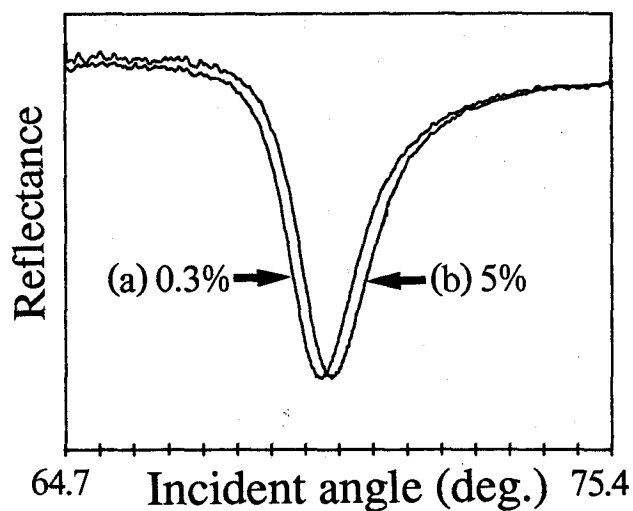


図4. 5 微量の水を含むエタノールに対するR- θ 曲線

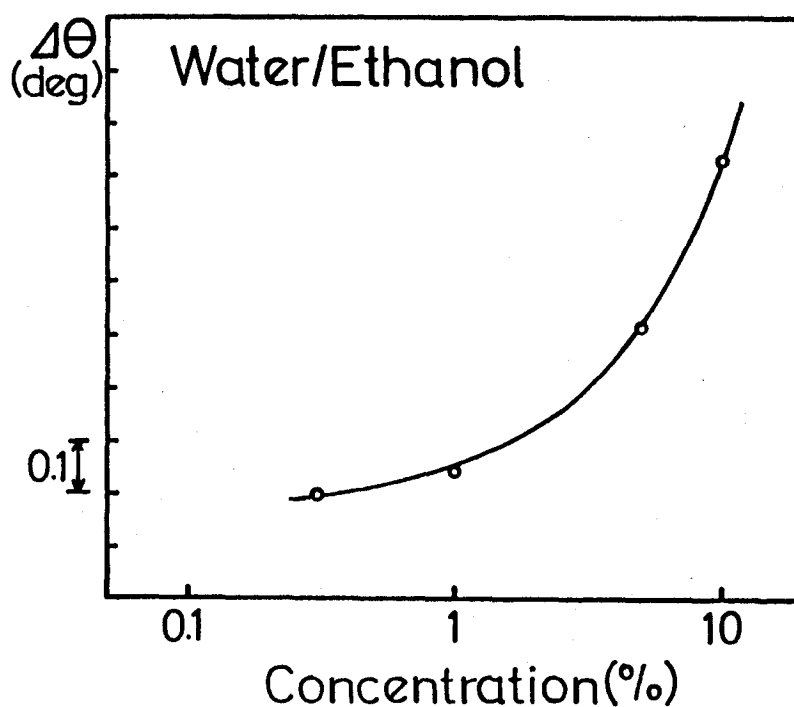


図4. 6 エタノール中の水分濃度測定の結果

4-3-5 試作装置の性能と仕様

試作装置で測定可能な入射角度幅は約 11.7° であり、角度分解は約 0.01° である。この角度分解能より、本装置での屈折率測定の分解能は 10^{-4} のオーダーである。

光学系全体が光学定盤上で占める広さは、約 $200\text{mm} \times 300\text{mm}$ である。

4-4 小型センサヘッドの試作

4. 2節で述べたように、図4. 3の光学系ではレンズとプリズムの距離の制約がほとんどない。この特長を利用して、入射側と検出側の2つのレンズ L_1 、 L_2 とプリズムを一体化した小型センサヘッドを2種類考案・試作し、センサを構成した。

4-4-1 Prototype-1

図4. 3の光学系のレンズをプリズムに付けて、小型化したセンサヘッドを試作した。図4. 7にこれを用いて構成したセンサの光学系を示す。点光源からの発散光をレンズ L_1 の1つの屈折面のみで収束光とするためには、光源からプリズムまでの距離を大きくするか、極端に屈折力の強い（曲率半径が小さいか屈折率が高い）レンズを用いる必要があるため、点光源からの発散光を光源の前に置いたレンズ L_c によりコリメート光としてからレンズ L_1 に入射する。プリズム底面の銀薄膜部分で反射された光はレンズ L_2 によりフーリエ変換されイメージセンサ上に空間周波数スペクトルを再生する。

図4. 8に試作したセンサヘッドの写真を示す。プリズムは1辺15mmの45度直角プリズム（BK7製）を用いた。レンズ L_1 、 L_2 は半径5.5mmの半円柱状のシリンドリカルレンズ（BK7製）でマッチングオイル（ $n=1.515$ ）でプリズムに密着させる。レンズ L_2 の後側焦点距離は16.2mmで、ここにイメージセンサを置く。試作したセンサヘッド部の大きさは約40mm x 60mmである。

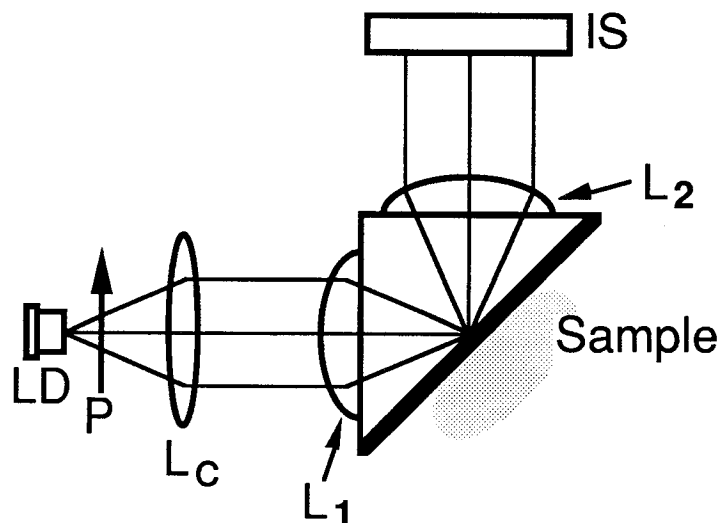


図4. 7 試作したセンサ(Prototype-1)の光学系

試作した小型センサヘッドを用いて空気を試料としてR- θ 曲線を測定した。光源にはレーザーダイオード ($\lambda = 780\text{nm}$) を用い、レンズ L_1 は顕微鏡対物レンズ ($\times 10$) とした。偏光子は光源の直後に置き、スペックル除去のための拡散板も置いた。プリズムからの反射光がイメージセンサ上を作るスポット径は約12mmであり、スポットの端の光はレンズの光軸から大きく外れている。このため近軸近似が成立せず、スポットの端の光は正確な空間周波数を与えない。従ってスポットの中心付近のデータのみを有効なデータとした。得られた結果を図4. 9に示す。測定された入射角度幅は約 8° で、ピーク位置は 42.3° 付近である。データ点数 (イメージセンサのセル数) は150程度であり、角度分解はたかだか 0.06° 程度である。この分解能はバルクの光学素子を用いた場合の約 $1/6$ である。これはレンズ L_2 の焦点距離 f_2 が短くなったことによる。角度分解能はイメージセンサのセル間のピッチと f_2 で決まり、これを改善するためにはイメージセンサのピッチを小さくするか f_2 を長くすればよい。イメージセンサのピッチは現在市販されているものでは、小さいものでも $7\mu\text{m}$ 程度あり、またこれはブルーミングの問題もあるためある程度以上小さくすることができない。このため分解能を向上させるためには f_2 を長くする必要がある。しかし f_2 を長くするとプリズムとイメージセンサの距離が長くなりセンサの小型化に反する。したがって、図4. 7のようにバルクの光学系の形のまま高い角度分解を持たせつつ、小型化することはできない。 f_2 を短くすることなく小型化を行なうためには、 L_2 の後に鏡を置き、光を折り返してイメージセンサとの距離をかせぐなどの工夫が必要である。

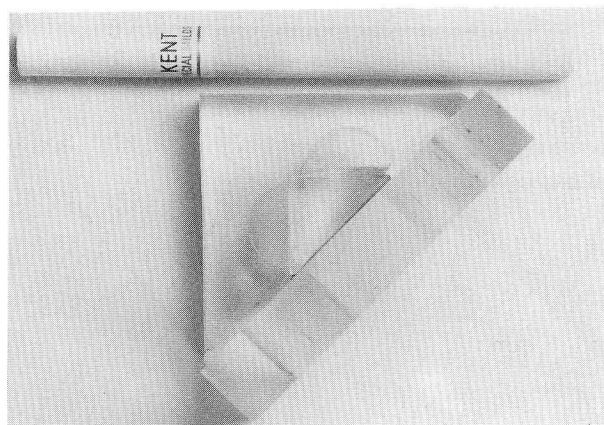


図4. 8 試作したセンサ(Prototype-1)

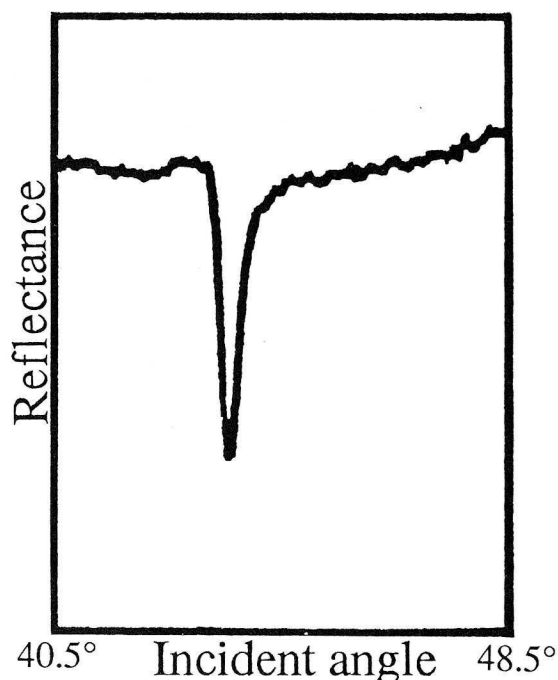


図4. 9 Prototype-1によるR- θ 曲線

4-4-2 Prototype-2 [5]

f_2 を短くすることなく、小型のセンサを作るために図4. 3の光学系を一部改良した折り返し光学系を考案し、これを用いた小型センサを試作した。光学系を図4. 10に示す。光源からの発散光はレンズ L_1 により収束光とされプリズムに入射し鏡面で反射された後、センサ面に入射する。センサ面からの反射光はレンズ L_2 でフーリエ変換され、 L_2 の後側焦平面に置いた検出器上に反射光強度の空間周波数スペクトルを作る。

センサ面の銀薄膜は真空蒸着法により作成した。膜厚は約60nmである。プリズムの鏡面はアルミニウムを十分厚く蒸着して作った。

入射側のレンズ L_1 、検出側のレンズ L_2 はともにBK7製 ($n=1.515$) のシリンドリカルレンズで、 L_1 の曲率半径は5mm、 L_2 の曲率半径は58mmである。 L_2 の後側焦点距離は113mmであり、 L_2 からイメージセンサまでの距離もこの値である。プリズムは直角をなす辺の長さが15mmの45度直角プリズムで、液体試料を対象としてLaSF08光学ガラス製($n=1.8785$)のものを用いる。

光源はピーク波長660nmの発光ダイオード (TLRA150A; (株) 東芝) である。半導体レーザは発光スペクトル幅が極端に狭いためコヒーレンスが高く、スペckル雑音を生じる。これを軽減するために拡散板などの素子を必要とするので、小型・軽量化という観点から発光ダイオードを用いる。

検出器は2048素子のCCDイメージセンサ (TCD102D; (株) 東芝) で、1素子の大きさは $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$ 、ピッチは $14\mu\text{m}$ 、受光部分全体の幅は28.7mmである。試作したセンサで測定可能な入射角度範囲は $40^\circ \sim 52^\circ$ である。またピーク角度測定の分解能は約 0.007° である。これらを屈折率に換算すると測定可能な範囲は1.16から1.39、分解能は0.0001であり、4-3節のバルクの光学素子による装置と同程度である。

偏光子は光源の直後とイメージセンサの直前に、p偏光のみを取り出せるようにフィルム状のものを張り付けた。プリズムの屈折率が高いため、試料がないとき(空気のと)きにイメージセンサで検出されるのはセンサ面で全反射された光である。このためセンサ面を空気にさらした状態での測定結果を入射光の空間周波数スペクトルとして用いることができる。この結果、測定に際して偏光子を回転させる必要がなく、簡便な測定ができる。

プリズムからイメージセンサの間は暗箱の中に収められている。センサ面が半透明な膜なのでここから暗箱内部に外部の光が入る可能性がある。しかしイメージセンサではセンサ面で全反射領域の光のみを検出するので、センサ面から入る光はイメージセンサでは検出されず、出力に誤差を生じることはない。

試作したセンサの写真を図4. 11に示す。検出部分の回路を含めたセンサ全体の大きさは $50\text{mm} \times 30\text{mm} \times 150\text{mm}$ である。

4-4-3 実験

試作したセンサを用いて純水を試料として測定したR- θ 曲線を図4. 12に示す。表面プラズモンの励起による吸収ピークが 48.72° に見られる。同じ純水に対し9回の繰り返し測定を行なった結果、ピーク位置測定の標準偏差は 0.011° であった。この結果を屈折率測

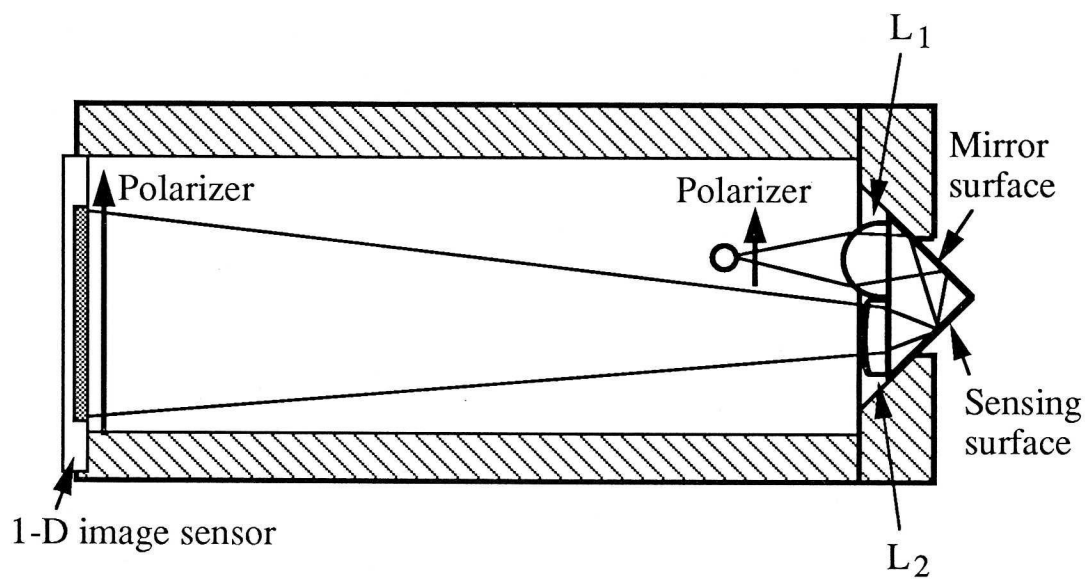


図4. 10 試作したセンサ(Prototype-2)の光学系

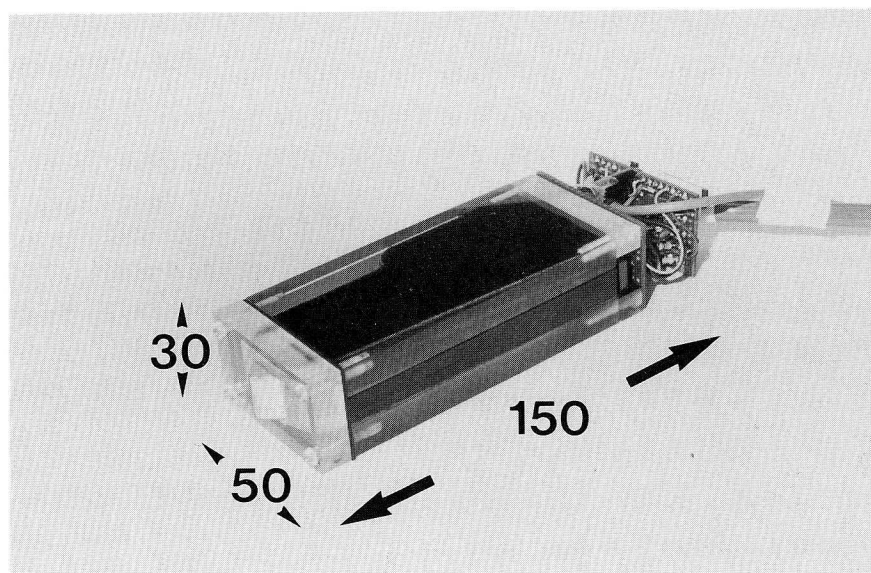


図4. 11 試作したセンサ(Prototype-2)

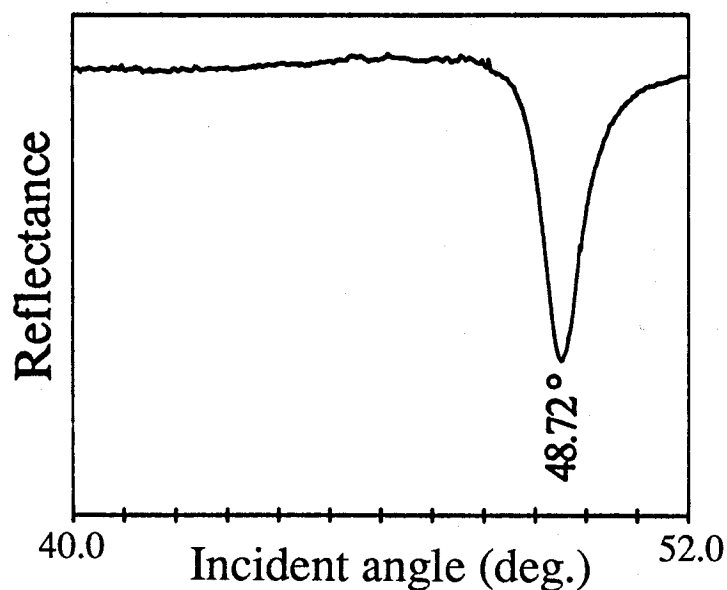


図4. 12 純水を試料としたときのR-θ曲線

定の精度に換算すると約0.0002である。

次に純水に微量のエタノールを混ぜたアルコール濃度の異なる試料を作り、濃度0.1%～10%の試料についてR-θ曲線を測定した。得られたR-θ曲線のピーク位置と試料濃度の関係を図4. 13に示す。横軸はアルコール濃度、縦軸は0.1%の試料に対するピークの角度からの相対値を示している。図4. 13を検量線としてR-θ曲線のピーク位置から濃度の測定が行なえる。

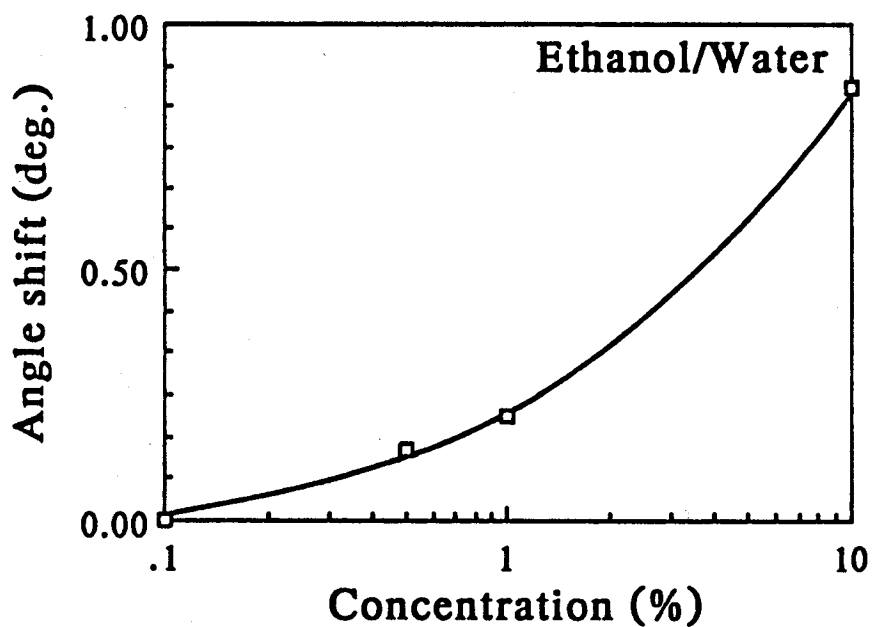


図4. 13 純水中のエタノール濃度測定の検量線

本センサの応用例の一つとして、食品製造プロセスにおける品質管理（例えばジュースの糖度や濃度の管理）が考えられる。その場合には、試料が散乱体を含むものであったり、吸収を持つものであったりすることがある。そこで、このような実用的な側面を考え合わせて、本センサを用いて散乱体を含む試料と強い吸収を持つ試料の測定を行なった。

散乱体を含む試料としてはトマトジュースを用いた。図4. 14はトマトジュースのR- θ 曲線の測定結果である。純水を試料とした場合と同程度の鋭い吸収ピークが見られる。同一試料に対し3回測定を行なった結果、測定されたピーク位置は3回とも同じであった。散乱体を含む試料の場合、内部散乱体の局在により微視的に見るとその性質が変わるが、この結果より本センサは散乱体を含む試料に対してはその巨視的な性質を測定しており、その範囲では十分に高い測定精度を持つと言える。

強い吸収を持つ試料として青インクを用いた。得られたR- θ 曲線を図4. 15に示す。純水を試料としたものに比べ約2倍の幅の吸収ピークが観測されている。これは試料の吸収により表面プラズマ振動の減衰が大きくなったことによる。吸収ピークがなまったため吸収ピーク位置測定の精度が、純水などの吸収のない試料の測定に比べ1/2程度に低下するが、本センサが青インクのように強い吸収を持つ試料の測定にも用いられる事が示された。このような吸収を持つ試料に対するSPRセンサの有効性については5-2節で詳しく述べる。

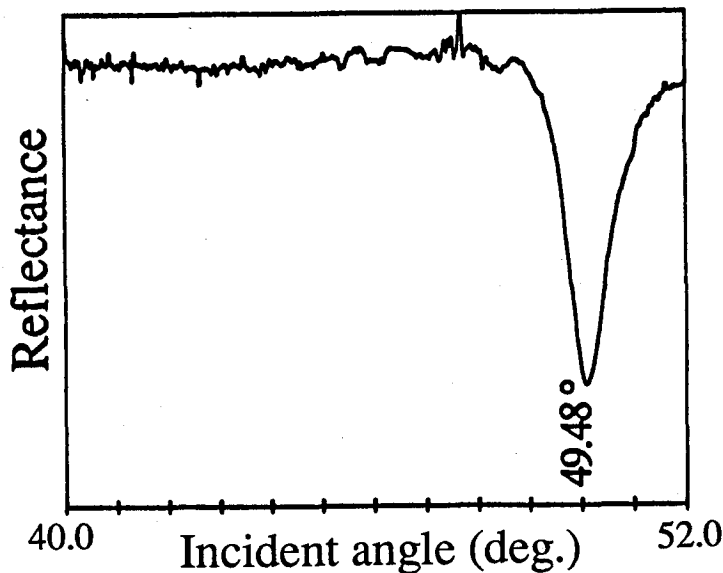


図4. 14 トマトジュースを試料としたときのR- θ 曲線

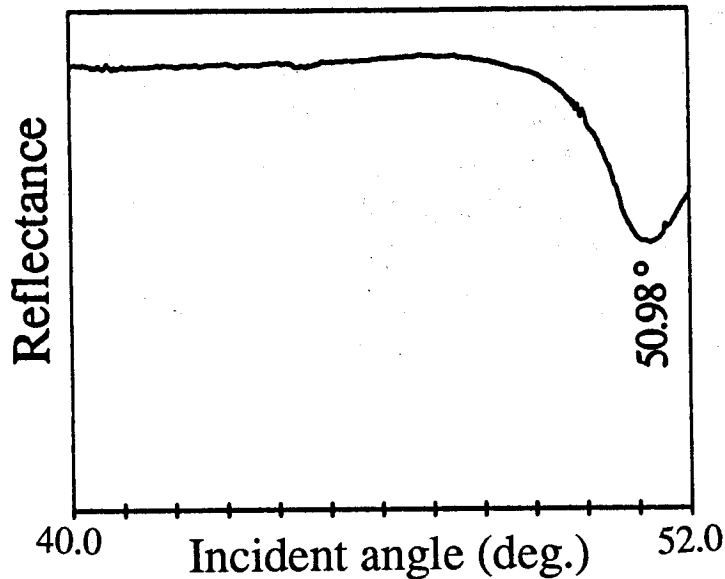


図4. 15 青インクを試料としたときのR- θ 曲線

4-5 結言

収束光による表面プラズマ振動の励起方法を提案し、それを利用した非駆動型SPRセンサを考案した。本センサの装置的な特徴は次の2点である。

- (1).入射光学系に点光源とレンズ1枚の結像光学系を採用した。
- (2).検出光学系にフーリエ変換光学系を用い、一次元イメージセンサによるマルチチャンネル検出を行なった。

(1)によってケーラー照明系による系よりもさらに小型化が可能となった。

(2)によってケーラー照明系による系と同じくR- θ 曲線が瞬時に得られる。このため時間分解測定を行なうこともできる。

提案した光学系をバルクの光学素子を用いて構成し、空気に対して表面プラズマ振動の励起を観測した。さらに液体試料の濃度測定を行ない、エタノール中の水分測定を行なった。

次に、収束光を利用したSPRセンサの小型化をはかった。バルク光学素子による光学系をそのままの形で利用したPrototype-1では小型化による分解能の低下が起こった。これに対し、光学系に改良を加え小型化によっても分解能が低下しないPrototype-2を試作した。このPrototype-2はレンズとプリズムを一体化した小型センサヘッドを利用しており、全体の大きさは30mm x 50mm x 150mmであった。

試作した小型センサ(Prototype-2)を用いて散乱体を含む試料(トマトジュース)と強い吸収を持つ試料(青インク)の測定を行ない、本センサがこのような試料に対しても有効であることを示した。

試作したセンサ(Prototype-1, Prototype-2)は、ともに検出光学系に単レンズを用いていたが、単レンズは収差が大きく、またイメージセンサで検出される反射率曲線の横軸が正確には角度にリニアにならないという問題を生じる。これらの問題は、非球面のレ

レンズ (f - θ レンズなど) を用いることによって解決できる。また、最近では分布屈折率型のレンズの作成技術も進歩しており、このような分布屈折率型のレンズを用いれば、性能を低下させずにさらに小さなセンサも実現可能である。

試作した小型センサでは、光源からの発散光をシリンダリカルレンズを用いて集光、フーリエ変換しているため、鉛直方向には光は発散したままであり、光を有効に利用しているとはいえない。現在の系では光量の問題は全くないが、光ファイバにより励起光を導き、検出を行なう場合を考えると、光源からの光の利用効率をあげる必要がある。このためにはシリンダリカルレンズのかわりに非球面のレンズを用い、鉛直方向には光源とイメージセンサ (又はテイバーファイバ) を結像関係にする方法が考えられる。

5-1 緒言

センサの性能を評価する基準としては、感度、精度、安定性や外乱に対する強さ等がある。前章までで試作したSPRセンサでは、 $R-\theta$ 曲線の角度測定の分解能は 0.01° (Prototype-2では 0.007°)であった。一方、角度測定の精度(標準偏差)も約 0.01° と同程度であり、さらに精度を向上させることが望まれる。またSPRセンサは基本的に屈折率測定を行なうものであり、試料の屈折率は温度の影響を大きく受けることより、精度の向上のためには外乱(温度の影響)の除去を行なう必要がある。本章ではこれらを鑑み、SPRセンサの性能の向上法について述べる。

まず、SPRセンサを屈折計として、従来の屈折計との精度・感度の比較を行なう。次に、センサの精度向上のために多層膜構造の利用を検討し、計算機シミュレーションと実験によりその有効性を示す。最後に、試料温度の影響を調べ、その補正方法を2種類提案し、実験によりその有効性を示す。

なお本章で用いた計算機シミュレーションの方法はAppendix Cに示す。

5-2 屈折計との比較

SPRセンサは屈折率を媒介として試料濃度などを知るものであり、一種の屈折計と見なすことができる。本節ではSPRセンサを屈折計と見て、臨界角測定による屈折計[39]と比較する。臨界角測定に基づく屈折計としてはAbbeの屈折計やPülfriehの屈折計、Kohlrausch法などがあるが、本節ではSPRセンサと同じく反射率の入射角依存を測定する反射型のAbbeの屈折計を比較対象とする。他の屈折計についても同じ原理に基づくものなので、同様の議論ができる。

図5.1に反射型のAbbeの屈折計の原理図を示す。この方法では屈折率既知のプリズムと試料を接触させ、この境界面での臨界角を測定する。図5.2に計算機シミュレーションで得られたAbbeの屈折計による $R-\theta$ 曲線を示す。入射光の波長を 632.8nm 、プリズムの屈折率 1.805 とし、吸収の異なる3種類の試料(試料屈折率:(a) 1.362 , (b) $1.362+i\ 0.001$, (c) $1.362+i\ 0.003$)を仮定して計算を行なった。吸収が全くない場合(曲線(a))には反射率は臨界角付近で急激に増加し、臨界角で1に達する。このため反射率が1になる角

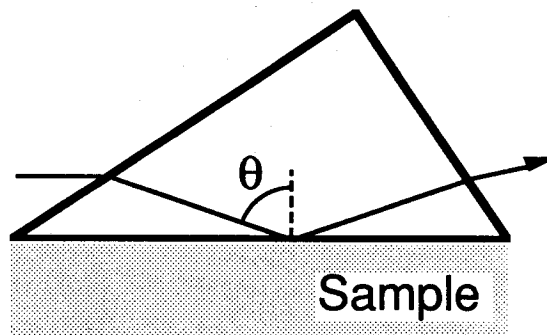


図5.1 屈折系の基本原理図

度より厳密に臨界角を求めることができる。しかし試料に吸収がある場合には（曲線(b),(c)）臨界角付近での反射率の変化はなだらかになる。このため吸収がある場合には反射率が1となる角度として臨界角測定することは不可能であり別の指標が必要となる。この指標として、例えば、反射率が0.9となる角度をもって臨界角とすると、(b)の場合(a)に比べて0.10°のずれが生じる。これは測定される試料屈折率に換算すると0.002の誤差になる。同様に(c)の場合、臨界角は0.87°のずれを生じ、屈折率では0.018の誤差を生む。

同じプリズムと試料を用い、センサ面に膜厚56nmの銀薄膜を用いたSPRセンサによるR-θ曲線を図5.3に示す。吸収の異なる試料に対してもピーク的位置は変化していない。しかし試料吸収が大きいほどR-θ曲線の吸収ピークがなまっているため、実際にはピーク位置測定に誤差を生じる。反射率測定の精度が0.01程度とする（これは分解能8ビット以下であり十分実現可能である。）と、吸収のない(a)の場合の励起角の測定誤差範囲は0.05°である。わずかに吸収のある(b)の場合の励起角の誤差は0.08°、さらに吸収のある(c)の場合でも誤差は0.10°以下であり屈折率での誤差は0.002以下である。

以上の結果より、試料に吸収が全くない理想的な場合にはAbbeの屈折計の方がわずかに高い精度を持つが、少しでも吸収がある場合にはSPRセンサが高い精度を持つ。実際にはほとんど透明な試料でも屈折率の虚部はわずかに値を持つため、一般にSPRセンサの方が高い精度を持つと言える。

5-3 多層膜構造による高精度化

SPRセンサにおいて直接測定されるのはR-θ曲線であり、最終的に測定したい対象の値（例えば濃度）はこのR-θ曲線におけるピーク位置（励起角）の測定によって決定される。このためSPRセンサの測定精度にはこのピーク位置測定の精度がそのまま反映される。高い精度を得るための方法の一つとして検出部の角度の分解能を向上させることが挙げられる。しかし、検出系の角度分解能には限界があり、またいかに高い角度分解能を持っていてもピーク自体がブロードでは精度は期待できない。そこでピーク自体を鋭くすることが望ましい。このためには、いくつかの方法が考えられる。第1の方法は3-3-5項にも述べた光源のスペクトル幅を細くする方法である。これは半導体レーザーを光源とすることで実現できる。ただし、その場合スペckル雑音が問題となるため、多少のスペクトル幅を持たせておくほうがよい。

ピークを鋭くするための第2の方法はプリズムの屈折率を高くする方法である。プリズムの屈折率 n_p と励起角 θ_{sp} 、ピーク幅 $\Delta\theta$ および表面プラズマ振動の波数 K_{sp} の実部 $Re(K_{sp})$ 、虚部 $Im(K_{sp})$ の間には近似的に次式が成立する。（Appendix Bより）

$$Re(K_{sp}) = \alpha n_p \sin \theta_{sp} \quad (5.1)$$

$$Im(K_{sp}) = \alpha n_p \cos \theta_{sp} \cdot \Delta\theta \quad (5.2)$$

ここでプリズム中の波数 $K_p = n_p \omega/c$ を用い、 $\omega/c = \alpha$ とおいた。 K_{sp} は n_p に依存しないので、(5.1)式より n_p を大きくすると $\sin \theta_{sp}$ が小さくなり、 $\cos \theta_{sp}$ は大きくなる。この結果と(5.2)式より、 n_p を大きくすると $\Delta\theta$ が小さくなる。すなわちピーク幅が狭くなり、ピークが鋭くなることがわかる。この方法は鋭いピークを得るという意味では確かに有効であるが、感度の低下を招くため、結局高い精度を得ることはできない。この方法が感度の低下を招くのは以下の理由による。SPRセンサにおいて測定対象（濃度な

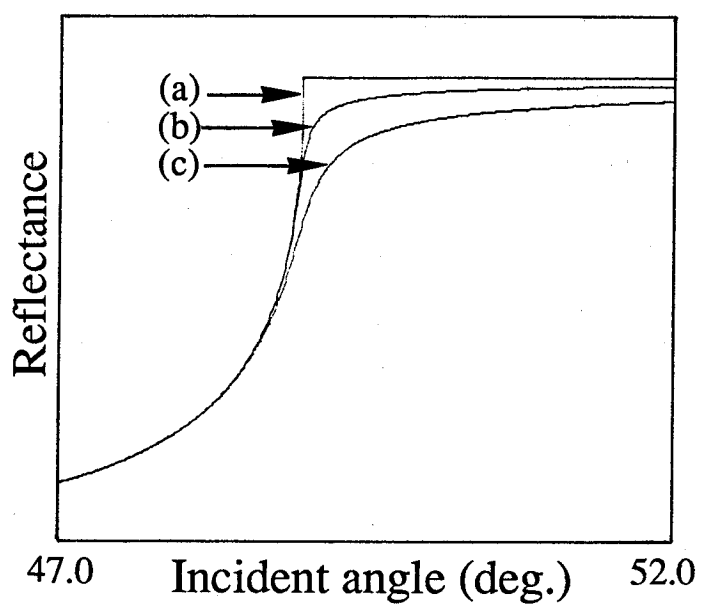


図 5. 2 Abbeの屈折計によるR- θ 曲線

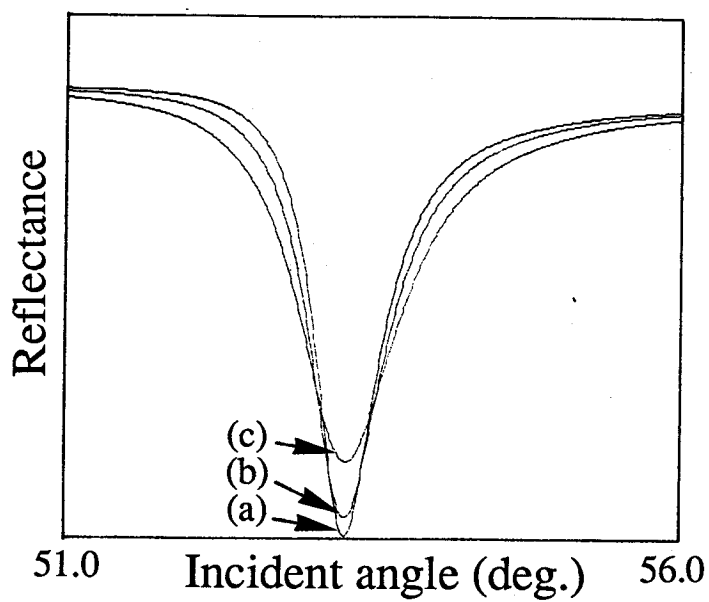


図 5. 3 Kretschmann配置のSPRセンサによるR- θ 曲線

ど)の差は表面プラズマ振動の波数の差となり、これが励起角の違いとして検出される。波数の差を δK それに対する励起角の差を $\delta\theta$ とし、簡単のために表面プラズマ振動の波数は実数とすると(5.1)式と同様に、

$$K_{sp} + \delta K = \alpha n_p \sin(\theta_{sp} + \delta\theta) \quad (5.3)$$

$$K_{sp} = \alpha n_p \sin \theta_{sp} \quad (5.4)$$

が得られる。この2式より $\delta\theta \ll 1$ を仮定して δK を求めると次式を得る。

$$\delta K = \alpha n_p \cos \theta_{sp} \cdot \delta\theta \quad (5.5)$$

$$\frac{\delta\theta}{\delta K} = \frac{1}{\alpha n_p \cos \theta_{sp}} \quad (5.6)$$

(5.6)式の左辺は波数の変化 δK に対する励起角の変化 $\delta\theta$ であり、センサの感度を表わしている。 n_p が大きくなると $n_p \cos \theta_{sp}$ も大きくなるため、この式より感度が下がることがわかる。

精度を向上させる第3の方法はセンサ面の多層膜化である。第2の方法で見たようにピークの幅は波数の虚部、換言すれば表面プラズマ振動の減衰に依存している。したがって表面プラズマ振動の分散関係を操作して波数の虚部を小さくする(減衰を小さくする)ことができれば鋭いピークが得られる。第1章で述べたように表面プラズマ振動の分散関係は金属膜の厚みや周囲の媒質などの境界条件によって変わるので、膜構造を変更することにより減衰を小さくし、鋭いピークを得ることが期待できる。減衰の小さい表面プラズマ振動を光により励起するための多層膜構造は、Otto配置またはKretschmann配置を改良したものがいくつか提案されている。Otto[40]は金属薄膜を同一誘電体膜ではさみ、さらにこれをプリズムではさんだ五層構造を提案し、これを用いて減衰の小さな表面プラズマ振動を励起した。Sarid[41]はKretschmann配置のプリズムと金属の間に一層付け加えた四層構造(Sarid配置またはLRSP配置と呼ばれる)を提案した。KouとTamir[42]はさらに減衰の小さな表面プラズマ振動を得るために、このLRSP配置の下に導波路層を設けた六層構造(ERSP配置)を提案した。これらの減衰の小さい表面プラズマ振動は強い振動電場を伴っており、この強い電場が微弱な非線形光学現象の観測を可能にする。このため、これらの多層膜構造は非線形光学現象の研究に利用されている。DeckとSarid[43]はSarid配置を二次高調波発生の実験に使用し、Kretschmann配置を使用した場合に比べ約300倍の強さの二次高調波を観測した。

本節ではSPRセンサの精度向上という立場から、センサ面の多層膜化を検討する。5-3-1項では2種類の多層膜構造について計算機シミュレーションを行ない、5-3-2項では実際に多層膜構造を作成し、R- θ 曲線を測定する。

5-3-1 計算機シミュレーション

センサ部の多層膜化には、層の数、膜の材質や厚みなどを考え合わせると無限の組み合わせが存在する。ここではこれらの中でも構造の簡単な四層構造(Sarid配置)と、それを改良した六層構造について計算機シミュレーションにより膜厚や膜の屈折率などを変えて調べる。

a). 四層構造によるR- θ 曲線

図5. 4に示す四層構造についてシミュレーションを行なう。これはKretschmann配置のプリズム-金属膜間に中間層を挿入したもので、1981年にSarid[41]によって提案された。この構造ではKretschmann配置に比べ金属膜厚が薄く、表面プラズマ振動は金属膜の両側に存在する。これらが相互作用を及ぼし合うため、伝播距離の長いモードと短いモードが生じるが、これら2つのモードは波数も異なるため励起角（ピークの位置）が異なる。これらのモードのうち、伝播距離の長いモードが鋭いピークを与え、こちらに注目する。

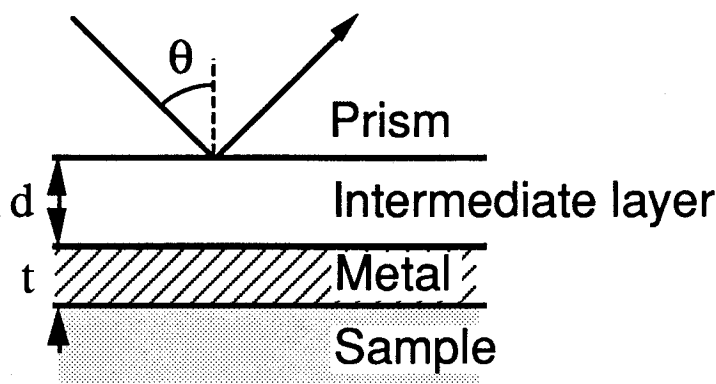


図5. 4 シミュレーションを行なった4層構造

図5. 5に計算機シミュレーションで得られた四層構造によるR- θ 曲線とKretschmann配置によるR- θ 曲線を示す。(a)は四層構造によるもの、(b)はKretschmann配置によるものである。入射光の波長を632.8nmとし、プリズムの屈折率を1.515、試料屈折率を1.36、金属（銀）の屈折率を $0.0666+i4.045$ とした。金属の膜厚 t はKretschmann配置では56nm、四層構造では44nmとした。また四層構造における中間層の屈折率 n は1.38、膜厚 d は650nmとした。四層構造によるピークの幅はKretschmann配置によるものの1/2以下である。ピークの位置が大きく異なるが、センサとして用いる場合にはピークの相対位置（励起角の相対値）を見るのでこれは問題にならない。

試料屈折率を0.0001変化させたとき、ピーク角度の変化はどちらの構造においても 0.01° であった。この結果より、センサ面を四層構造にしたことによる感度の低下はないと言える。

四層構造において金属の膜厚 t のちがいでによるR- θ 曲線の差を調べるため、 t を30nmから100nmまで1nmずつ変化させてR- θ 曲線を計算した。計算結果の一部を図5. 6に示す。膜の条件は金属膜厚 t 以外は図5. 5の計算と同じである。 t が小さい場合はピークは浅く、幅も広い。 $t=44\text{nm}$ でピークは最も深くなり（極小値 ~ 0 ）、 $t>44\text{nm}$ では t の増加にしたがってピークは浅くなり $t=100\text{nm}$ 程度でピークが見られなくなる。これは銀薄膜の両側の表面プラズマ振動の相互作用が次第に弱くなり、ついには試料側の表面プラズマ振動が励起されなくなったためと考えられる。極小値が最も小さくなる場合を"最適"とすると、この場合の t の最適値は44nmである。

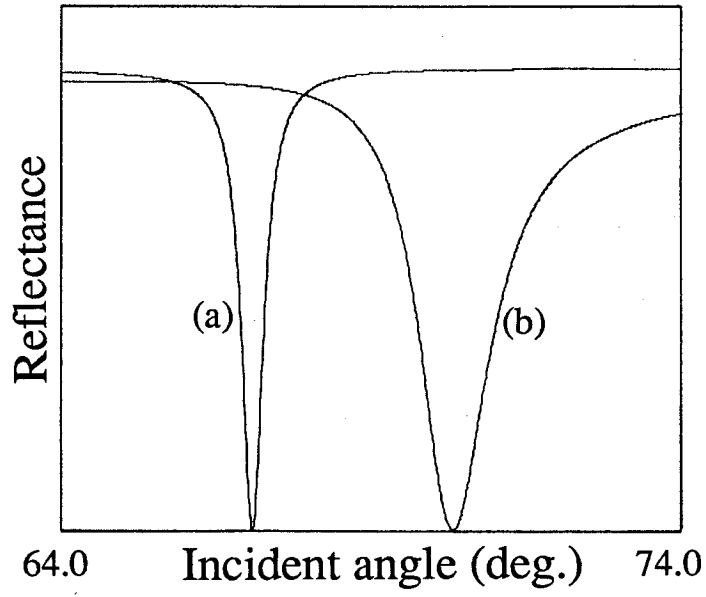


図5. 5 多層膜化の効果

(a) 4層構造によるR- θ 曲線 (b)Kretschmann配置によるR- θ 曲線

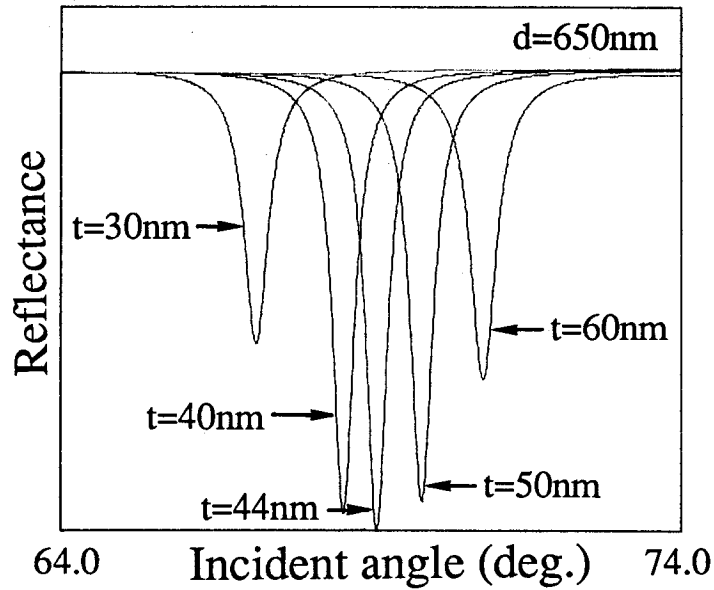


図5. 6 4層構造における金属膜厚(t)依存性

次に $t=44\text{nm}$ とした状態で、中間層の膜厚 d を 300nm から 1000nm まで 10nm ずつ変化させた場合の $R-\theta$ 曲線を計算した。結果の一部を図 5. 7 に示す。 d が 650nm 以下では d の増加と共にピークは細く、深くなり、 $d=650\text{nm}$ でピーク値は 0 となる。 d が 650nm を越えると d の増加によってピーク幅はほとんど変化しないがピークが浅くなる。これは d の増加にともない、エバネッセント波と中間層側の表面プラズマ振動との結合が弱くなったためと考えられる。この結果より、 $t=44\text{nm}$ に対する d の最適値は 650nm である。

膜の屈折率を変えずに、 $t=20\text{nm}$ 、 30nm 、 50nm とした場合に、同様に深く細いピークを与える d を求めるとそれぞれに対して $d=1760\text{nm}$ 、 970nm 、 580nm となる。それぞれの組み合わせで得られた $R-\theta$ 曲線を図 5. 8 に示す。 t が小さいほどピークは細くなる傾向にあるが、 $t=20\text{nm}$ ではピーク値は 0 まで下がらない。

図 5. 9 に中間層の屈折率 n を変えた場合の $R-\theta$ 曲線を示す。 $d=650\text{nm}$ とし、 t はそれぞれの場合で最もピークが深くなる値を用いた。 n が小さいほどピークは鋭く、またその位置は低入射角側に移っている。計算に用いた系ではプリズムと試料の間の臨界角は 63.86° であり、 $n=1.30$ ではもはやピークは見られない。

以上の結果より、四層構造の系においては次の 2 つの結論が得られる。

1. 鋭い吸収ピークを与える中間層と金属層の膜厚の組み合わせは複数存在し、一方を決めると他方が決まる。また金属膜が薄い程細いピークを与える。
2. 中間層の屈折率は低いほど良い。ただしプリズムと試料の臨界角で決まる下限が存在する。

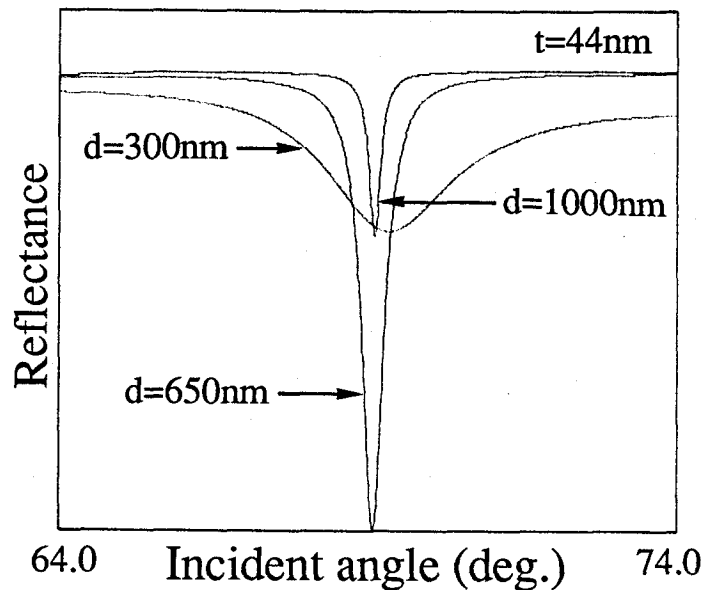


図 5. 7 4 層構造における中間層膜厚(d)依存性

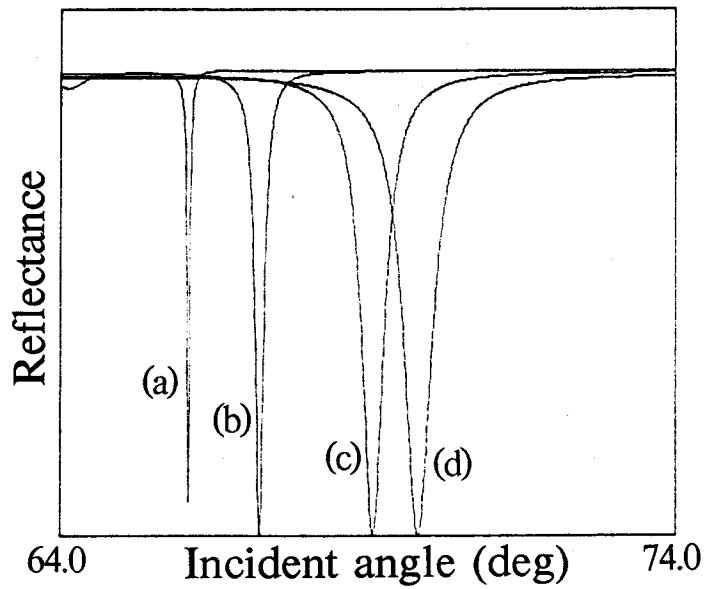


図5. 8 4層構造における"最適組み合わせ"によるR- θ 曲線
 (a) $t = 20\text{nm}$, $d = 1760\text{nm}$, (b) $t = 30\text{nm}$, $d = 970\text{nm}$
 (c) $t = 44\text{nm}$, $d = 650\text{nm}$, (d) $t = 50\text{nm}$, $d = 580\text{nm}$

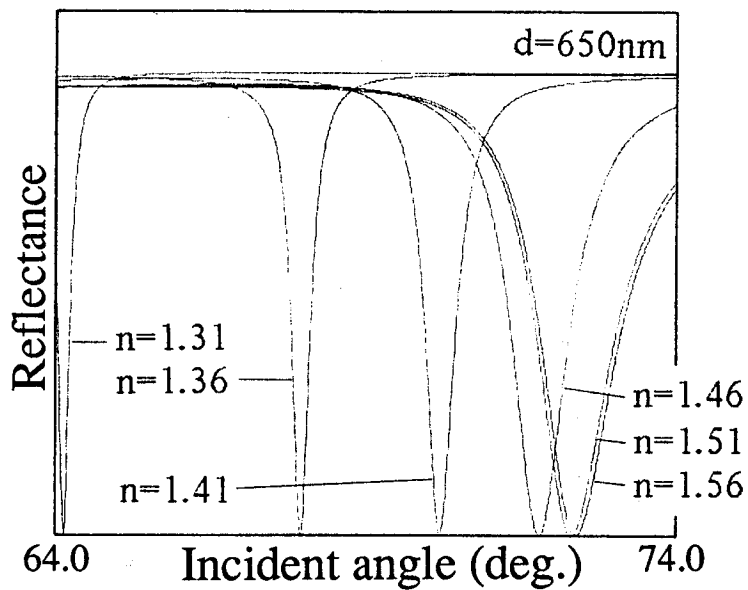


図5. 9 4層構造における中間層屈折率(n)依存性

b). 六層構造によるR-θ曲線

Saridの四層構造がKretschmann配置に比べ鋭いピークを与えることは前項で見たが、KouとTamir[42]はこれを改良し、さらに細いピークを与える六層構造（図5. 10）を提案している。図5. 10の構造では、プリズム（第1層）からの光によって金属（第3層）表面上に励起された表面プラズマ振動の波を隣においた導波層（第5層）を使って伝播させ、長い伝播距離（細いピーク）を得ている。この膜構造をSPRセンサに用いる場合、試料と金属を接触させるためには、第2層又は第4層を試料としなければならない、センサ部と試料の分離ができない。そこで導波部分と表面プラズマ振動励起部分を入れ替えた図5. 11の構造を提案する。この構造ではプリズムからの光を導波層中に伝播させ、そこからのエバネッセント波によって表面プラズマ振動を励起する。励起された表面プラズマ振動の波は導波層の存在により長い伝播距離を持ち、鋭いピークを与える。

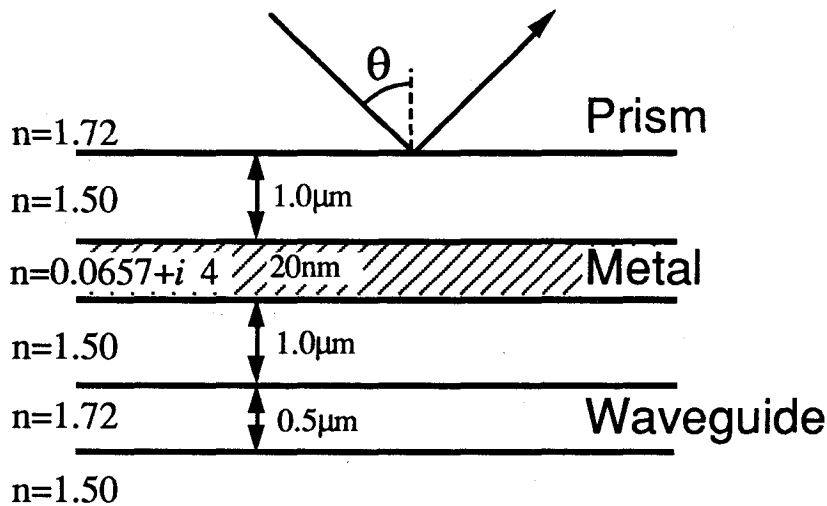


図5. 10 Kou and Tamirの6層構造

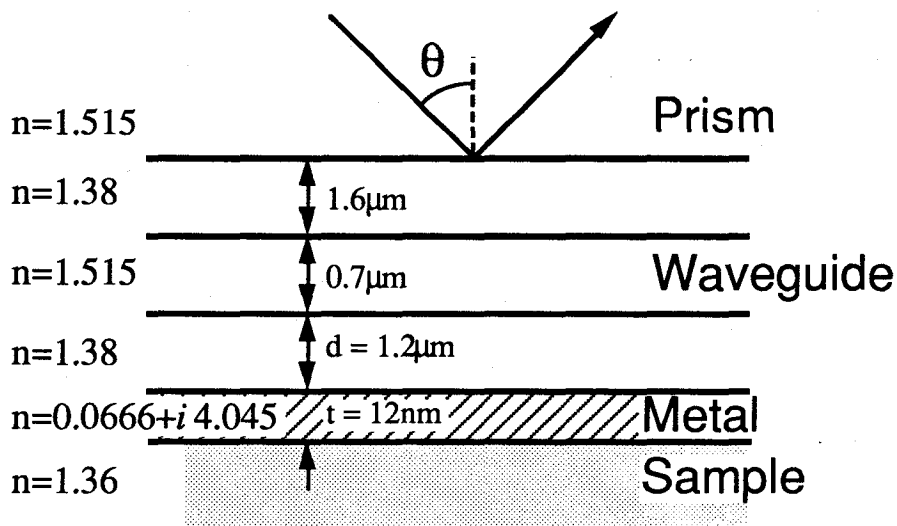


図5. 11 考案した6層構造

図5. 12に計算機シミュレーションで得られた提案する六層構造によるR- θ 曲線を示す。入射光の波長は632.8nmである。膜の屈折率、膜厚などの条件は図5. 11中に記す。ピーク幅は約0.02°で、四層の場合に比べさらにピークが鋭くなっている。

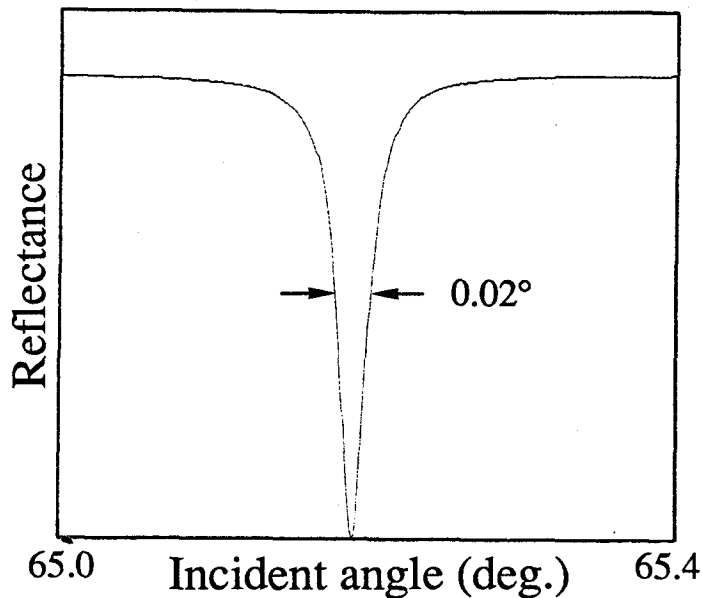


図5. 12 6層構造によるR- θ 曲線

5-3-2 多層膜構造によるR- θ 曲線の観測

5-3-1項(a)の四層構造を作り、これを用いてR- θ 曲線を測定した。実験装置は第2章で試作した駆動型SPRセンサを用いた。これは入射角駆動型の本装置の絶対角度測定精度および角度分解が高いため、本実験のようにR- θ 曲線の形を詳しく調べる目的に適しているからである。プリズムはBK7光学ガラスである。中間層はフッ化マグネシウム(MgF₂)、金属膜は銀であり、共に真空蒸着法で作成した。膜厚はそれぞれ645nm、44nmであった。試料は市販のエタノールを用いた。それぞれのバルクでの屈折率を表5. 1に示す。四層構造によるR- θ 曲線を図5. 13(a)に示す。図5. 13(b)は同一の膜厚の銀を用いたKretschmann配置によるR- θ 曲線である。(a)のピーク幅が(b)よりもせまく、四層構造にした効果が見られる。しかしシミュレーションから期待される程ピークが細くなっていない。これは蒸着したMgF₂膜の屈折率が計算に用いたバルク結晶の場合の値と大きく異なっていたためである。BK7基板上に蒸着したMgF₂膜の透過率スペクトル(図5. 14)から計算されるMgF₂膜の屈折率は約1.46であり、この値を用いて行なった計算機シミュレーションの結果は実験結果と良く一致する。

以上の結果より、センサ面の多層膜化がセンサの精度向上に有効な手法であることが示された。実際に多層膜を作成する場合には、中間層の膜厚と屈折率を同時に希望する値に制御する必要があることがわかった。多くの膜の膜厚と屈折率を制御して作成することが困難であったため、本研究では六層構造についての実験は行っていないが、四層構造による計算機シミュレーションと実験の比較より、膜の適正な制御を行なえば六層構造を用いることで、より鋭い吸収ピークが期待できる。

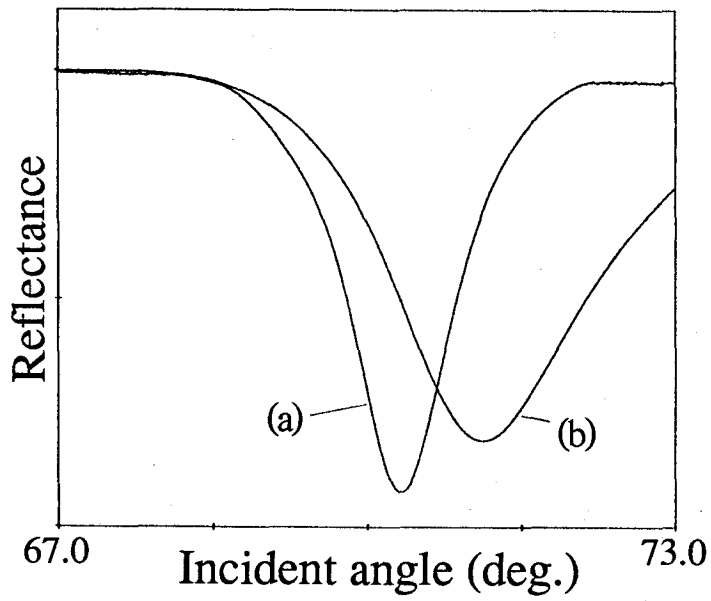


図5. 13 4層構造による実験結果
 (a) 4層構造によるR- θ 曲線
 (b) Kretschmann配置によるR- θ 曲線

表5. 1 バルクでの屈折率

| | 屈折率 |
|------------------|--------------------|
| BK7 | 1.515 |
| MgF ₂ | 1.377 [44] |
| Ag | 0.0666+i4.045 [44] |
| Ethanol | 1.362 [38] |

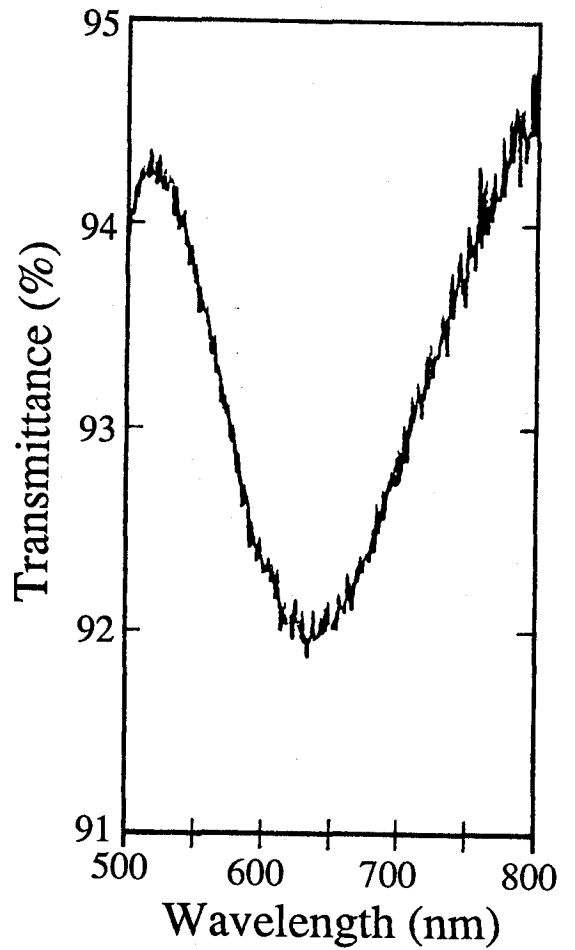


図5. 14 MgF₂の透過率スペクトル

5-4 温度の補正

2-3-4項で見たように試料の屈折率が温度に依存するため、測定時の温度が異なると同一試料に対しても異なった結果が出てしまう。そのため、これまでは試料温度を一定に保って測定を行ってきた。しかし実際にセンサとして利用することを考えた場合、試料の温度を制御する方法は現実的ではない。したがって、試料の温度が変化してもその影響を補正する必要がある。

5-4-1 温度の補正法

温度補正の方法として、(1)補正用テーブルを利用する方法、(2)差動検出法の2つを提案する。それぞれの方法について以下に説明する。

(1) 補正用テーブルを利用する方法

事前にいろいろな温度における、いろいろな濃度の試料の励起角を測定しておき、それをコンピュータ内に補正用テーブルとして記憶しておく。実際の測定に際して、別の方法で試料温度も同時に測定し、得られた励起角のデータに対し、測定した試料温度と補正用テーブルを用いてコンピュータ内で補正を行なう。

(2) 差動検出法

まず濃度既知の参照試料を用意し、被験試料の励起角測定時に参照試料による励起角も測定し、2つの励起角の差を測る。両者が同一温度にありかつ、両者の温度係数がほぼ同一であれば、それぞれで得られる励起角の差は温度によらないため、この励起角の差を用いれば温度の影響を受けない測定ができる。実際には、測定試料の濃度の範囲があまり広くない場合、試料の温度係数は測定領域においてはほぼ一定と見なせる場合が多い。

補正用テーブルを利用する方法は広い濃度範囲において精密な測定が可能である反面、コンピュータ内に膨大な量のデータを記憶しておき、これらを検索する必要がある。(2)の方法では測定範囲は限られるが、比較的簡単な方法で補正が行なえる。

差動検出法を行なうための光学系を図5.15に示す。光源からの光をレンズ L_0 とシリンドリカルレンズ L_1 で、水平面内では収束光(図5.16(a))に、鉛直面内では平行光(図5.16(b))とする。被験試料と参照試料は縦に並べて、プリズムに接触させる。このように参照試料のセルと被験試料セルを隣接させることで両者をほぼ同一温度に保つ。それぞれからの反射光を異なるイメージセンサで検出することで参照試料と被験試料の $R-\theta$ 曲線を同時に測定する。得られた2つの曲線のピーク位置の差をコンピュータ内で計算する。

5-4-2 実験

温度補正の方法を検討するために、まず励起角の温度依存性を調べた。試料として前節で用いた水分を含んだエタノールを用い、水分濃度0.3%,1%,5%,10%の試料それぞれに対して励起角と温度の関係を調べた。得られた結果を図5.17に示す。横軸は試料温度、縦軸は励起角である。試料温度はデジタル温度計を試料内に浸して測定した。この結果より、温度範囲21℃から25℃では、濃度0.3%から10%の試料に対する励起角の温度依存性はほぼ同じと見なすことができ、差動検出法による温度補正が行なえることが

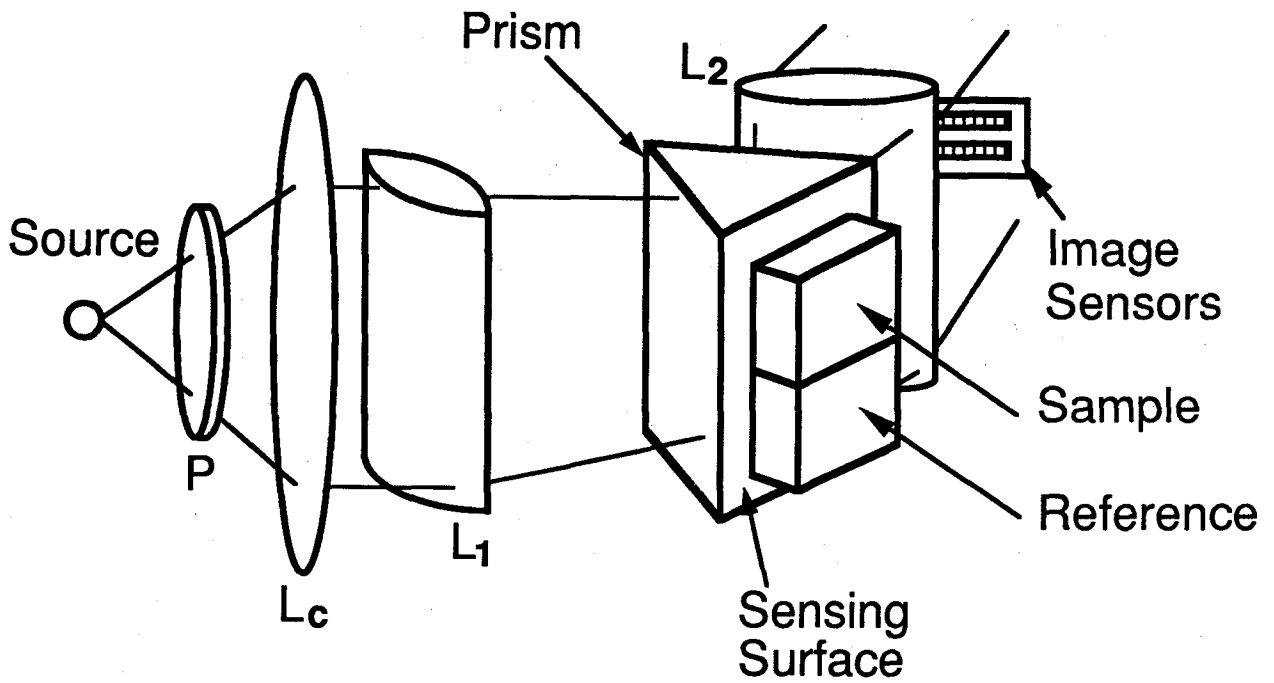
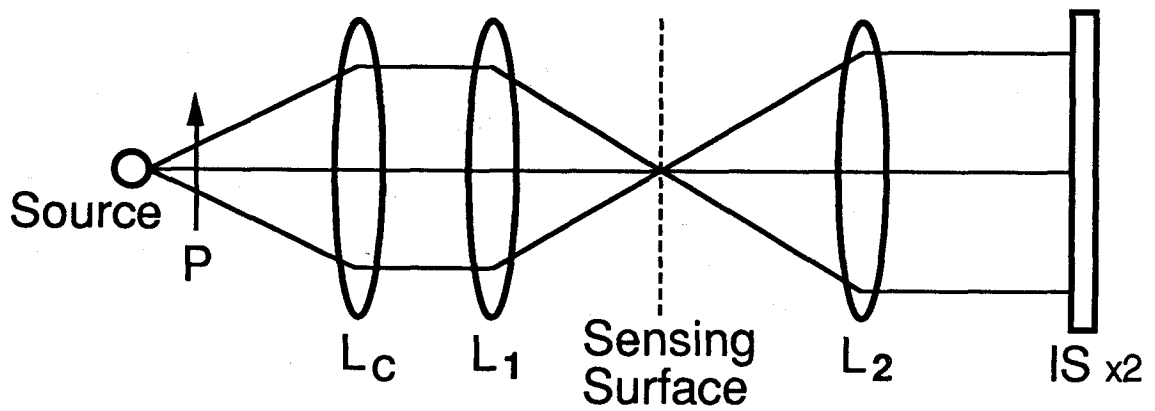
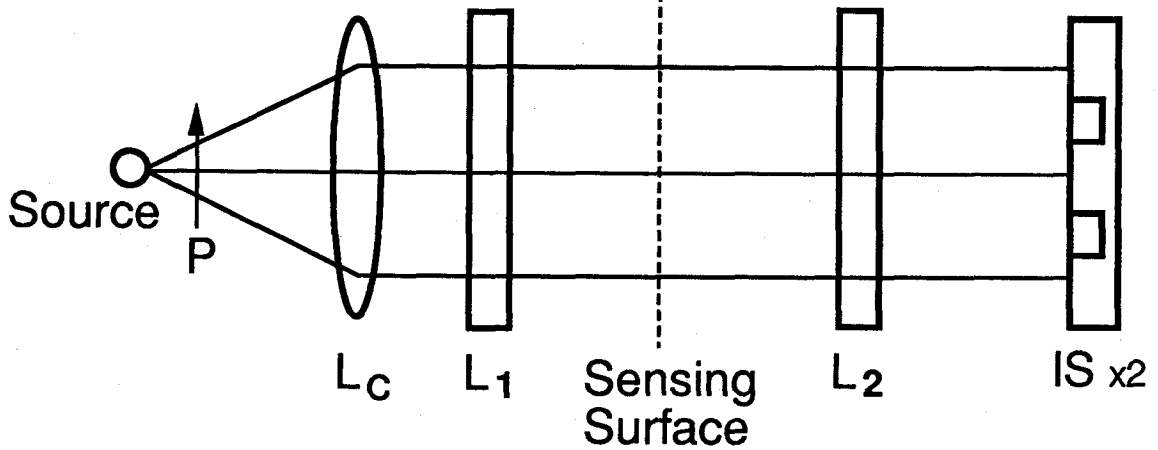


図5. 15 温度補正のための光学系



(a) 水平面内



(b) 鉛直面内

図5. 16 図5. 15の等価光学系

わかる。1%の水分を含むエタノールを参照試料とした場合の検量線を図5. 18に示す。測定は21.5℃, 23.5℃, 24.5℃の3種類の温度の異なる試料について行なった。異なる温度条件で得られた結果が同一の検量線上にあり、差動検出法による温度補正が有効であることが確かめられる。

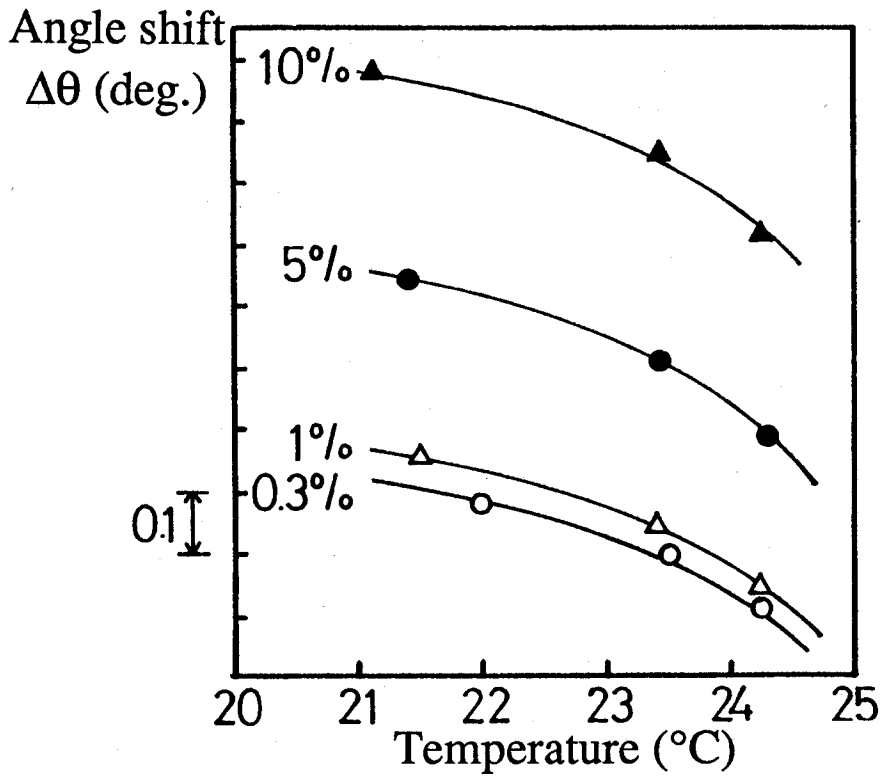


図5. 17 励起角の試料温度依存性

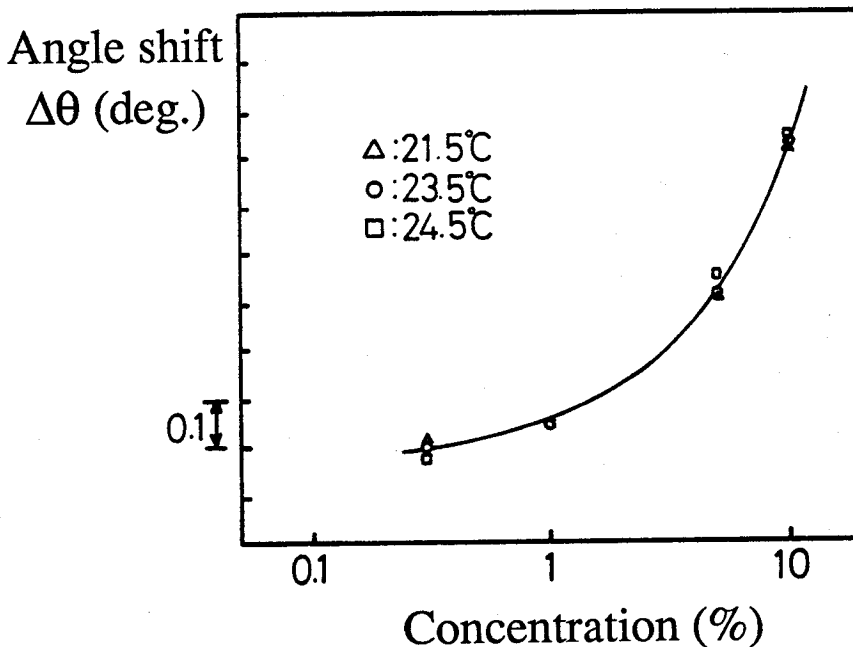


図5. 18 温度補正された検量線

5-5 結言

SPRセンサの性能の向上について検討した。まずSPRセンサの精度を、臨界角測定に基づく屈折計と比較し、試料に吸収がある場合にSPRセンサの方が高い精度を持つことを示した。

次に精度向上のために2種類の多層膜構造について検討した。計算機シミュレーションを行ない、従来のKretschmann配置のプリズムと金属の間に中間層を1つ入れた四層構造を用いることによって吸収ピークが細くなり精度向上ができることを示した。中間層の膜厚と屈折率を変えて計算機シミュレーションを行ない、これらがピーク幅に与える影響を調べた。その結果、膜厚に関しては一概に最適と言える組み合わせは存在しないが、銀膜厚が薄いほうが細いピークを与える傾向が見られた。また中間層の屈折率に関しては小さいほうが鋭いピークを与えることがわかった。さらに細いピークを得るために導波層を設けた六層構造を考案し、計算機シミュレーションにより、その有効性を示した。四層構造を試作し実験を行なった。その結果、多層膜化による精度向上の可能性を示した。また計算機シミュレーションと実験結果の比較により、作成する膜の膜厚と屈折率の制御が重要な課題となることがわかった。

最後に、試料温度の影響の補正方法として、(1)補正用テーブルを利用する方法と(2)差動検出法を提案し、実験により差動検出法の有効性を示した。

総括

本論文では光励起による表面プラズマ振動の観測に基づく新しいタイプの化学センサー-SPRセンサーの開発について述べた。本研究により得られた結果を、以下各章毎に総括し最後に今後の課題について述べる。

第1章では、表面プラズマ振動と光の結合の理論・方法を概説し、SPRセンサーの測定原理について述べた。

第2章では、入射角走査法により表面プラズマ振動の励起・観測を行なう装置を設計・試作した。これは45度直角プリズムを用いることで、駆動部分をプリズムだけとした簡便な装置である。試作装置により、種々の条件下での表面プラズマ振動の励起を観測した。純水を試料として温度依存性を調べ、温度制御もしくは温度補正の必要性を述べた。さらに純水中のアルコール濃度測定を行ないSPRセンサーの実現の可能性を示した。

第3章では、ケーラー照明系を利用したSPRセンサーの開発について述べた。小型でfield-use可能なセンサーを作るために装置の非駆動化は必須条件であり、これを実現するためにケーラー照明系による表面プラズマ振動の励起法を考案した。この原理に基づきケーラー照明系を励起光学系とし、レンズによるフーリエ変換光学系とイメージセンサーによるマルチチャンネル検出を組み合わせた観測光学系を持つセンサーを試作した。試作したセンサーにより表面プラズマ振動の励起観測を行ない原理の正当性を示し、さらに液体試料の濃度測定を試みた。

第4章では、結像光学系を利用したSPRセンサーの開発について述べた。この開発はSPRセンサーを、第3章で述べたものよりもさらに小型化可能とするために行なった。点光源と結像光学系で得られる収束光により表面プラズマ振動を励起する方法を考案し、この励起法を採用したSPRセンサーを試作した。試作装置により表面プラズマ振動の励起を観測し原理の正当性を確かめた。さらにレンズとプリズムを一体化した小型センサーヘッドを考案し、これを用いた小型センサーを試作した。試作した小型センサーにより、散乱体を含む試料と吸収を持つ試料について測定を行ない、本センサーがこれらの試料に対しても有効であることを示した。

第5章では、SPRセンサーの性能の向上法について検討した。まず、SPRセンサーをAbbeの屈折計と比較し、SPRセンサーが高い精度を持つことを示した。精度をさらに向上させるためにセンサー面の多層膜化を検討した。三層構造であるKretschmann配置に対し、四層および六層構造を提案し、それぞれに対して計算機シミュレーションを行ないその有効性を示した。さらに四層構造による実験を行ない、多層膜化による効果を確認した。最後に温度の補正法を提案し、実験によりその有効性を示した。

本論文では、化学物質の測定実験として液体の濃度測定（定量分析）を試みている。

しかし化学センサとしては定性的な測定が行なえることが望ましく、このためにはセンサに選択性（レセプター機能）を持たせる必要がある。SPRセンサに選択性を持たせるためには、目的物質にのみ反応し、屈折率変化を起こす反応相（Reagent Phase）を金属膜上に付ければよい。反応相としては、物理吸着などの物理的相変化を起こすものや化学反応などの化学的相変化を起こすもの、また生化学的相変化を起こすものなどが考えられるが、抗原・抗体反応や酵素反応[45]、また最近液体クロマトグラフィーへの応用が注目されているシクロデキストリン[46]やクラウンエーテル[47]等のホスト・ゲスト反応[48,49]などが特に選択性に優れた測定を可能にするものと考えられる。このような反応相を付加することによる利点は他にもある。まず第1に、反応相の存在により金属薄膜が保護されるという点である。例えば、銀は空気中の硫黄と反応して表面に硫化銀の膜を作るため、銀が露呈した状態ではセンサの機能、再現性がそこなわれる。ところが金属膜上に反応相の膜を付ければこのような化学的な攻撃から金属膜を守ることができる。反応相付加のもう1つの利点はセンサの感度の向上が期待できる点である。反応相のないSPRセンサでは試料屈折率をそのまま測定していたため、化学的性質が異なっても屈折率が同程度の物質に対しては感度良い測定ができない。これに対し目的物質の存在によって屈折率が大きく変化する反応相を用いれば高感度な測定が可能となる。今後は選択性、化学的安定性などを考え適当な反応相物質を選別し、その固定化法などについて検討を行なう必要があると思われる。

本論文では試料温度が測定結果に与える影響を除去するために第5章で温度補正法を提案したが、岡本ら[50]はこの温度依存性を積極的に利用した温度センサを提案している。また分散関係が金属表面付近のみの屈折率に依存することより、表面プラズマ振動を利用したセンサは表面付近のみの情報を得たい場合に有効な手法となる。例えば、生体膜のような薄い膜の性質を測定するためのバイオセンサに応用することなども考えられる。表面プラズマ振動を物性測定以外の分野で利用する試み、特にセンサの測定原理としてとらえた試みはほとんどなく、今後このような表面プラズマ振動を利用した様々なセンサが考えられるであろう。

謝辞

本研究は、大阪大学工学部応用物理学教室において、南茂夫教授のご指導の下に行なったものである。終りに臨み、終始懇切なる御指導を賜りました南茂夫教授に心から感謝の意を表します。

本研究の全てにわたり、丁寧なご指導、御討論を頂きました本学工学部講師 河田 聡博士に厚く御礼申し上げます。

本学工学部 一岡芳樹教授、興地斐男教授には、論文作成にあたり御検討いただき、貴重な御示唆、御教示を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

日頃御指導いただいた本学工学部助教授 内田照雄博士に深く感謝いたします。

東海大学海洋学部 千賀康弘講師には大阪大学在籍中に数々の有益な御助言を頂きました。ここに慎んで感謝の意を表します。

研究の初期において有益な御討論、御助言を頂いた理化学研究所光学計測研究室 岡本隆之博士に感謝いたします。

日本板硝子株式会社 西沢紘一様には有益な御助言を頂き、さらに小型センサ試作に際し御助力いただきました。ここに謹んで御礼申し上げます。

大塚電子株式会社 牧野憲司様には発光スペクトルの測定をしていただきました。厚く御礼申し上げます。

本論文作成に御理解を示してくださった電子技術総合研究所光技術部長 島田潤一博士、光技術部光情報研究室長 矢嶋弘義博士に感謝いたします。

著者が研究を行なうにあたり事務的な面などで多大な御助力をいただいた研究室秘書、鶴谷美幸様、松井潤子様、佐藤充恵様、松永千鶴子様に御礼申し上げます。

最後に本研究を遂行するにあたり、様々な形で御協力、御援助いただいた研究室の方々をはじめとする友人たちに感謝いたします。

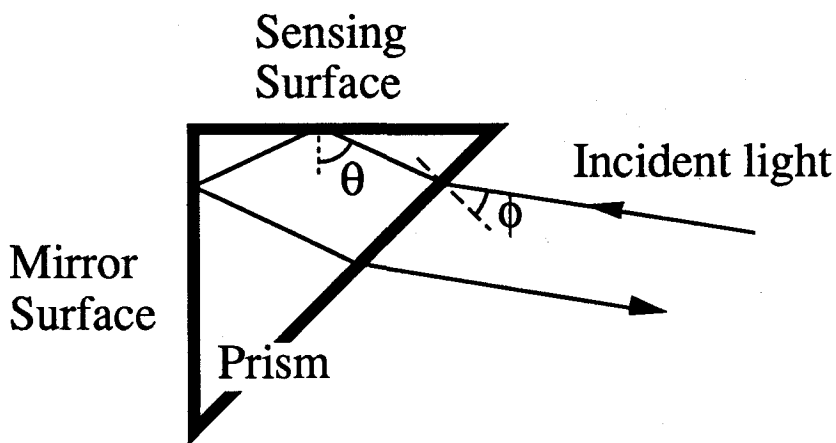
Appendices

Appendix A : 駆動型試作装置におけるプリズムへの入射角と銀膜への入射角の関係

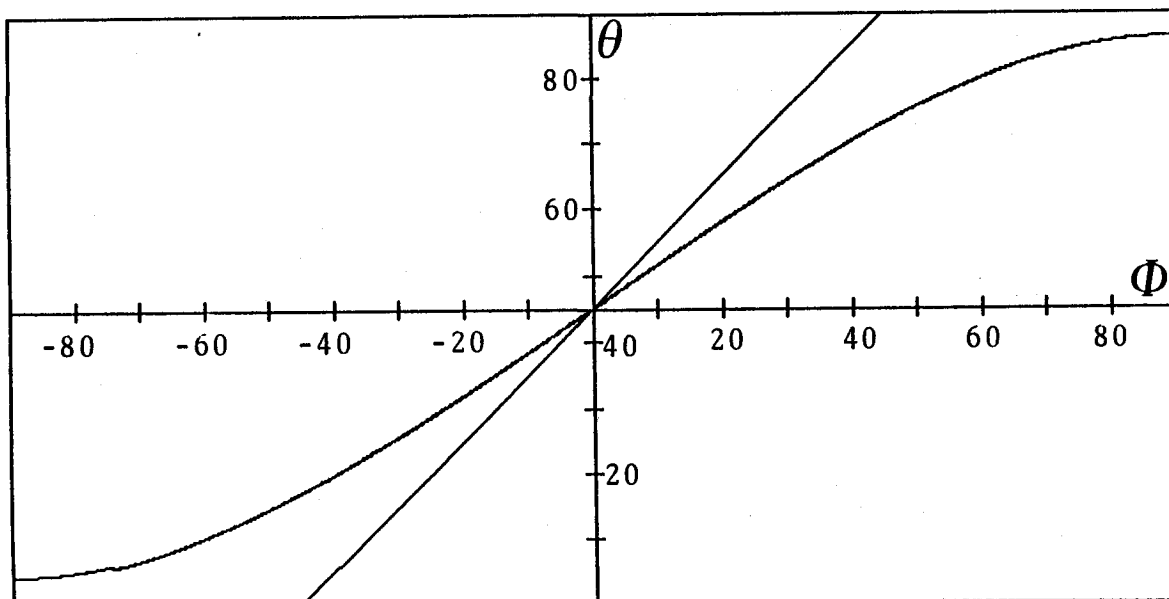
図A. 1のようにプリズム第1面への光の入射角を ϕ 、プリズムと金属の界面への入射角を θ とすると、両者の間には次の関係が成り立つ。

$$\pi \sin(\theta + \pi/4) = \sin \phi \quad (A-1)$$

ここで n はプリズムの屈折率である。プリズムをBK7 ($n=1.515$) とした時の θ と ϕ の関係を図A. 2に示す。25° $<$ θ $<$ 65°の範囲で θ と ϕ はほぼ線形関係と見なせる。また角度幅を5°程度とすれば、この範囲外でも θ と ϕ は線形関係と見なせるので、測定角度域を制限することで θ と ϕ の間は線形関係にあると近似する。具体的には測定開始時と終了時の ϕ よりそれぞれに対応する θ を計算し、得られた R - θ 曲線の横軸として、この間はリニアスケールを仮定する。



図A. 1 プリズムへの光の入射



図A. 2 プリズム第1面への入射角と金属面への入射角の関係

Appendix B: 表面プラズマ振動の空間周波数スペクトルと R-θ 曲線の吸収ピーク幅

表面プラズマ振動の波数は複素数である。これを

$$K_{sp} = K_r + i K_i \quad (B-1)$$

と表わすと、表面プラズマ振動は次式で記述される。

$$\begin{aligned} \sigma(x,t) &= \sigma_0 \exp i (K_{sp} X - \omega t) \\ &= \sigma_0 \exp i (K_r X - \omega t) \cdot \exp(-K_i X) \end{aligned} \quad (B-2)$$

ここで σ_0 は電荷密度の振幅である。(B-2) 式で、前半の項は波の伝播を表わし、後半の項は減衰を表わしている。表面プラズマ振動の振幅が $1/e$ に下がる伝播距離が $1/K_i$ で与えられる。(B-2) 式を空間的に (X に関して) フーリエ変換して、空間周波数スペクトル $\Sigma(K_x)$ を計算すると、

$$\Sigma(K_x) = \delta(K_x - K_r) * 2K_i / (K_i^2 + K_x^2) \quad (B-3)$$

が得られる。ここで K_x は空間周波数で、* はコンボリューションを表わす。この式より表面プラズマ振動の空間周波数スペクトル $\Sigma(K_x)$ は $K_x = K_r$ にピークを持つローレンツ型であることがわかる。図B. 1 に空間周波数スペクトル $\Sigma(K_x)$ を示す。

励起角 θ_{sp} とスペクトルのピーク位置 K_r の間の関係は、入射光のプリズム内での波数を K_p とすると次式で与えられる。

$$K_r = K_p \sin \theta_{sp} \quad (B-4)$$

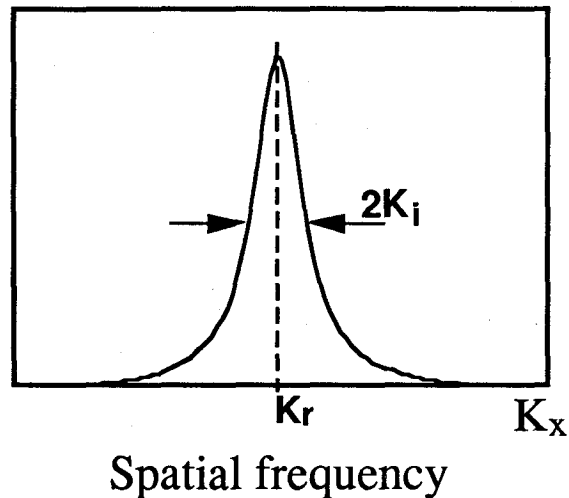
表面プラズマ振動のスペクトルが広がりを持つため、波数が K_r からはずれたエバネッセント波も弱い表面プラズマ振動を励起し、弱い吸収を受ける。波数がピーク位置 K_r からローレンツ波形の半値半幅 K_i だけずれたエバネッセント波は、ピーク位置におけるものの約半分の吸収を受ける。このようなエバネッセント波の入射角が $\theta_{sp} + \Delta\theta$ で与えられたとすると、次式が成り立つ。

$$K_r + K_i = K_p \sin(\theta_{sp} + \Delta\theta) \quad (B-5)$$

この $\Delta\theta$ が R-θ 曲線の半値半幅を与えることになる。(B-4), (B-5) 式より、 $\Delta\theta \ll 1$ を仮定すると、

$$K_i = K_p \cos \theta_{sp} \cdot \Delta\theta \quad (B-6)$$

となる。



図B. 1 表面プラズマ振動の空間周波数スペクトル

Appendix C : R- θ 曲線の計算法

表面プラズマ振動と電磁波の結合はMaxwellの電磁方程式から導かれるものなので、表面プラズマ振動の励起による吸収ピークを持つR- θ 曲線は、金属膜での反射率を波動光学的立場から計算することによっても得られる。すなわち膜構造における多重反射干渉を考慮にいれ、異なる媒質境界におけるフレネルの式を用いることによってR- θ 曲線を計算で求めることができる。

図C. 1のようにN層よりなる膜構造を考える。(ここで両端の半無限に広がる媒質も層として数える。)上から第0層、第1層、 \dots 、第N-1層と番号を付け、第m層の複素屈折率を n_m と表わし、第1層から第N-2層までの第m層の膜厚を d_m と表わすものとする。目的としているのは透明プリズム上に多層膜を付けプリズム側から見た膜の反射率を計算することなので最初の層(第0層)は吸収がないと仮定する。すなわち n_0 は実数とする。第0層より波長 λ の平面波が入射角 θ で入射したとき、反射率R(θ)は次式で与えられる。

$$R(\theta) = |r(\theta)|^2 \quad (C-1)$$

$$r(\theta) = \frac{r_{01} + r_1 \exp(i 2\beta_1)}{1 + r_1 \exp(i 2\beta_1)} \quad (C-2)$$

ここで、

$$r_1 = \frac{r_{12} + r_2 \exp(i 2\beta_2)}{1 + r_{12} r_2 \exp(i 2\beta_2)} \quad (C-3)$$

\vdots

$$r_j = \frac{r_{j,j+1} + r_{j+1} \exp(i 2\beta_{j+1})}{1 + r_{j,j+1} r_{j+1} \exp(i 2\beta_{j+1})} \quad (C-4)$$

\vdots

$$r_{N-3} = \frac{r_{N-3,N-2} + r_{N-2,N-1} \exp(i 2\beta_{N-2})}{1 + r_{N-3,N-2} r_{N-2,N-1} \exp(i 2\beta_{N-2})} \quad (C-5)$$

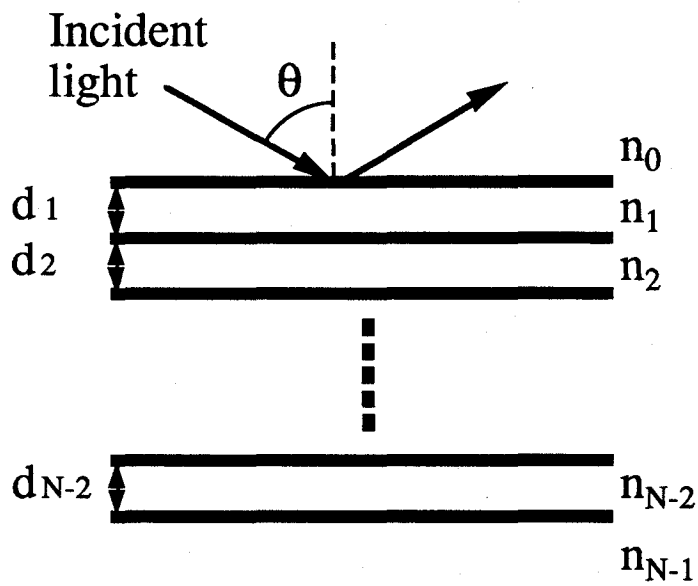
また r_{pq} はフレネルの複素振幅反射率で、ここではp偏光を考えるので、

$$r_{pq} = \frac{n_q \cos \theta_p - n_p \cos \theta_q}{n_q \cos \theta_p + n_p \cos \theta_q} \quad (C-6)$$

$$\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} n_j d_j \cos \theta_j \quad (C-7)$$

$$\cos^2\theta_j = 1 - \frac{n_0^2}{n_j^2} \sin^2\theta_0 \quad (\text{C-8})$$

である。これらの式を用いて入射角 θ の時の反射率を求め、 θ を逐次変化させてR- θ 曲線を計算する。



図C. 1 多層膜モデル

参考文献

著者発表論文

第2章

1. K. Matsubara, S. Kawata, and S. Minami, "Optical Chemical Sensor using Surface Plasma Resonance," Tech. Dgst. 4th Int. Conf. Opt. Fiber Sens., 287-290 (1986).

第3章

2. K. Matsubara, S. Kawata, and S. Minami, "Optical Chemical Sensor based on Surface Plasmon Measurement," Appl. Opt. 27, 1160-1163 (1988).

第4章

3. 松原浩司, 河田聡, 南茂夫, "液体試料中水分測定用表面プラズモン光センサ," 第5回光ファイバセンサワークショップ講演論文集, 33-40 (1987).
4. K. Matsubara, S. Kawata, and S. Minami, "A Compact Surface Plasmon Resonance Sensor for Measurement of Water in Process," Appl. Spectrosc. 42, 1375-1379 (1988).
5. 松原浩司, 河田聡, 南茂夫, "小型表面プラズモン化学センサ," 分光研究 38 (1989).

第5章

6. K. Matsubara, S. Kawata, and S. Minami, "Multilayer System for a High-Precision Surface Plasmon Resonance Sensor," Opt. Lett. (Submitted).

その他の文献

7. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, and M. Nagatani, "A New Detector for Gaseous Components using Semiconductive Thin Film," Anal. Chem. 34, 1502 (1962).
8. 田口尚義, 特公 昭45-38 200.
9. P. Bergveld, "Development of an Ion-Selective Solid-State Device for Neurophysiological Measurements," IEEE Trans. Biomed. Eng. BME-17, 70 (1970).
10. I. Lundstrom, M.S. Shivaraman, and C.M. Svensson, "A Hydrogen-sensitive Pd-gate MOS transistor," J. Appl. Phys. 46, 3876 (1976).
11. 松尾正之, 表面科学 5, 87 (1984).
12. 南茂夫, 応用物理 55, 56 (1986).
13. T.M. Freeman and W.R. Seitz, "Chemiluminescence Fiber Optic Probe for Peroxide Based on the Luminol Reaction," Anal. Chem. 50, 1242 (1978).
14. T.M. Freeman and W.R. Seitz, "Oxygen Probe Based on Tetrakis(alkyl-amino)ethylene Chemiluminescence," Anal. Chem. 53, 98 (1981).
15. H. Tai, H. Tanaka, and T. Yoshino, "Fiber-optic Evanescent-wave Methane-gas Sensor using Optical Absorption for the 3.392 μ m Line of a He-Ne Laser," Opt. Lett. 12, 437 (1987).
16. 須藤英二, 西沢紘一, 第47回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 188 (1986).
17. D.M. Jordan, D.R. Walt, and F.P. Milanovich, "Physiological pH Fiber-optic Chemical Sensor Based on Energy Transfer," Anal. Chem. 59, 437 (1987).
18. K. Newby, W.M. Reichert, J.D. Andrade, and R.E. Benner, "Remote Spectroscopic Sensing of Chemical Adsorption using a Single Multi-mode Optical Fiber," Appl. Opt. 23,

- 1812 (1984).
- 1 9 . C. Nylander, B. Liedberg, and T. Lind, "Gas Detection by Means of Surface Plasmon Resonance," *Sens. Actuators* 3, 79 (1982/83).
 - 2 0 . B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lundstrom, "Surface Plasmon Resonance for Gas Detection and Biosensing," *Sens. Actuators* 4, 299 (1983).
 - 2 1 . H. Raether, "Surface Plasma Oscillations and Their Applications," in *Physics of Thin Films*, 9, 145 (Academic Press, New York, 1977).
 - 2 2 . H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Tracts in Modern Physics, 111 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1988).
 - 2 3 . R.T. Ritchie, "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films," *Phys. Rev.* 106, 874 (1957).
 - 2 4 . W. Steinmann, "Experimental Verification of Radiation of Plasma Oscillation in Thin Silver Films," *Phys. Rev. Lett.* 5, 470 (1960).
 - 2 5 . S.N. Jasperson and S.E. Schnatterly, "Photon-Surface-Plasmon Coupling in Thick Ag Foils," *Phys. Rev.* 188, 759 (1969).
 - 2 6 . A. Otto, "Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection," *Z. Phys.* 216, 398 (1968).
 - 2 7 . E. Kretschmann, "Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen," *Z. Phys.* 241, 313 (1971).
 - 2 8 . W. Steinmann, "Experimental Verification of Radiation of Plasma Oscillations in Thin Silver Films," *Phys. Rev. Lett.* 5, 470 (1960).
 - 2 9 . E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light," *Z. Naturforsch* 23A, 2135 (1968).
 - 3 0 . T. Inagaki, K. Kagami, and T. Arakawa, "Photoacoustic Study of Surface Plasmons in Metals," *Appl. Opt.* 21, 949 (1982).
 - 3 1 . H. Raether, "Surface Plasma Oscillation as a Tool for Surface Experimentations," *Surf. Sci.* 8, 233 (1967).
 - 3 2 . 福井萬壽夫, 原口雅宣, 日本物理学会誌 43, 862 (1988).
 - 3 3 . 八鹿寛二著, 生物顕微鏡の基礎 (培風館, 1973).
 - 3 4 . J.W. Goodman, *Introduction to Fourier Optics* (McGraw-Hill, San Francisco, 1968).
 - 3 5 . 岡本隆之, 大阪大学学位論文(1985).
 - 3 6 . 伊賀健一, 木下進, 小山二三夫, 応用物理 56, 1625 (1987).
 - 3 7 . 南茂夫編, 科学計測のための波形データ処理 (C Q 出版, 1986).
 - 3 8 . R.C. Weast Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, BocaRaton, Florida, 1984-1985), 65th ed.
 - 3 9 . 久保田広, 浮田祐吉, 會田軍太夫編, 光学技術ハンドブック, 第3章 (朝倉書店, 1978).
 - 4 0 . A. Otto, "Excitation by Light of ω_p and ω_{sp} Surface Plasma Waves in Thin Metal Layers," *Z. Phys.* 219, 227 (1969).
 - 4 1 . D. Sarid, "Long-range Surface Plasma Waves on Very Thin Metal Films," *Phys. Rev. Lett.* 47, 1927 (1981).

- 4 2 . F.Y. Kou and T. Tamir, "Range Extension of Surface Plasmons by Dielectric Layers," *Opt. Lett.* 12, 367 (1987).
- 4 3 . R.T. Deck and D. Sarid, "Enhancement of Second-harmonic Generation by Coupling Long-range Surface Plasmons," *J. Opt. Soc. Am.* 72, 1613 (1982).
- 4 4 . W.L. Wolfe, "Properties of Optical Materials," in *Handbook of Optics* (W.G. Driscoll Ed., McGraw-Hill, New York, 1978), Chap.7.
- 4 5 . 目黒熙, ふんせき 1984, 400.
- 4 6 . 田伏岩夫, 新海英孝, ふんせき 1985, 162.
- 4 7 . 木村恵一, 庄野利之, ふんせき 1982, 803.
- 4 8 . 庄野利之, 科学と工業 59, 399 (1985).
- 4 9 . I.M. Kalthoff, "Application of Macrocyclic Compounds in Chemical Analysis," *Anal. Chem.* 51, 1R (1979).
- 5 0 . 岡本隆之, 山口一郎, 第35回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 720 (1988).