

# ブラッグファイバーを用いた表面プラズモン共鳴屈折率センサー

馬 麟\*・片桐 崇史・松浦 祐司

## Surface Plasmon Resonance Based Refractive Index Sensor Using Bragg Fiber

Lin MA\*, Takashi KATAGIRI and Yuji MATSUURA

We proposed a surface-plasmon resonance (SPR) sensor for refractive index measurement using a Bragg fiber. In this geometry, an  $HE_{11}$ -like Bragg fiber core mode is designed to excite the surface plasmonic wave. It is shown that reduction of core size enables measurement of refractive index significantly lower than that of the silica core. This makes the device useful for biosensing or chemical sensing applications handling aqueous samples. The proposed sensor is fabricated using a unique RF-sputtering method, and SPR-induced extinction of more than 20 dB is observed.

**Key words:** Bragg fiber, surface plasmon resonance, optical sensing and sensors

表面プラズモン共鳴 (SPR) センサーは液体やガス試料の屈折率の絶対値およびその変化を高感度に検出できるため、化学反応監視やバイオセンシングなどの分野における定性・定量分析に幅広く使われている<sup>1)</sup>。金属被膜が施されたプリズムを用いた SPR センシングシステムがすでに商用化されているが、近年、よりコンパクトで取り扱いが容易な光ファイバー型 SPR センサーが注目されている<sup>2-4)</sup>。これらのファイバー型 SPR センサーは、シングルモードファイバーを用いたものとマルチモードファイバーを用いたものがあり、両者とも研磨・エッチングおよびテーパ加工などの方法で、ファイバーコアの一部を露出させ、ファイバーから染み出すエバネセント波を用いて表面プラズモンを励振させるものである。シングルモードファイバー型 SPR センサーは、構造は単純であるが、測定できる屈折率範囲がコア材料である石英に近い値に限られ、低屈折率の試料の測定は不可能である。一方、マルチモードファイバー型 SPR センサーは、高次モードを限定的に励振・使用することにより、その測定可能な屈折率範囲を拡大したものであるが、特定の高次モードのみ安定に励振させるのが容易ではない。

最近の研究では、フォトリソバンドギャップファイバーやホーリーファイバーを用いた SPR センサーが提案された<sup>5)</sup>。これは特殊構造をもつファイバーにおいては、コアの実効屈折率を材料の屈折率よりはるかに小さいものにするのが可能であることを利用したものであるが、実際に屈折率センサーを製作することが困難であるため、実験的に成功した報告例はない。本稿では、新たに石英コアの外表面に交互誘電体多層膜を構成したブラッグファイバーを利用することにより、測定可能な屈折率範囲を石英ガラスよりはるかに低い領域まで拡大させ、水を主成分とする生体サンプルにまで対応することが可能なファイバー型プラズモン共鳴センサーを提案し、その設計・製作および応用について概説する。

### 1. ブラッグファイバーを用いた表面プラズモン共鳴屈折率センサー

ファイバー型 SPR センサーの原理を図1に示す。表面プラズモンは金属と誘電体の境界面を TM モードとして伝搬する。光ファイバーの導波モードの伝搬定数と表面プラズモンの伝搬定数が一致すると表面プラズモンが励振され、

東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05) E-mail: yuji@ecei.tohoku.ac.jp

\*現所属: NTT アクセスサービスシステム研究所

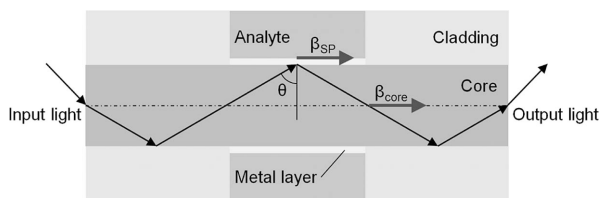


図1 ファイバー型表面プラズモン共鳴センサーの機能説明図。

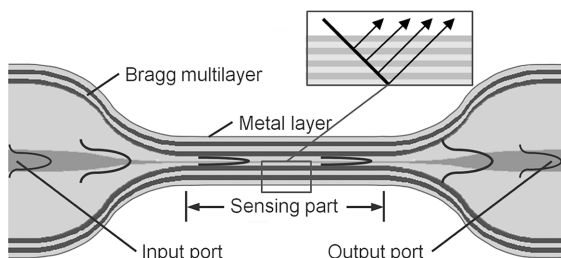


図2 ブラッグファイバーを用いた表面プラズモン共鳴センサーの概略。

光のエネルギーの一部が表面プラズモンへ結合することにより急激に減衰する。表面プラズモンの伝搬定数は金属の外側にある被測定物質の屈折率と緊密に関係するため、光の強度・位相およびスペクトルの変化から被測定物質の屈折率を特定することができる。

われわれは、シリカコアブラッグファイバーを用いた SPR 屈折率センサーを提案した<sup>6)</sup>。図2に、提案したセンサーの概略図を示す。このセンサーのコアは双方向テーパー状に加工されたシングルモード光ファイバーであり、その外周に形成したブラッグ多層膜がクラッドとして機能する。また、外径が均一である中央部分が SPR センサーとして機能し、その部分のブラッグ多層膜の外側には金属薄膜が形成されている。なお、ブラッグ多層膜および金属薄膜はスパッター法によって成膜されている。センシング部の長さは1~2 cm であり、その部分のシリカコアの直径は1~10 μm 程度である。入出力ポートとなる部分は通常のシングルモード光ファイバーであり、滑らかにコア径が変化するテーパー部において、通常のシングルモードファイバーの基本モードからブラッグファイバーの HE<sub>11</sub> モードへ効率よく結合することが可能である。結合部テーパーの形状やブラッグ多層膜の構造は文献<sup>7)</sup>を参照されたい。

テーパー部においては、シングルモードファイバーのコア径が減少するため、コアへの光の閉じ込め機能が失われるが、その代わりに、多層膜におけるブラッグ反射により光は石英コア(元のファイバーのクラッド部分)に閉じ込められるようになる。本研究で提案した構造の最大の利点はセンサー部分のコア直径を適当に選択することによって、コア材料である石英 ( $n = 1.45$ ) よりはるかに低い屈

折率を有する被測定物(例えば水  $n = 1.33$ )の検出ができることである。バイオセンシングや化学センシングなどの多くの場合は水溶液中で反応が行われるため、低屈折率物質の特定ができればこれらの分野への応用が期待される。また、ブラッグファイバーでは、基本モードと高次モードの伝搬損失差がきわめて大きくなるため、センシング部分のコア径が比較的に大きい場合でも、高次モードの影響が無視できる程度となり、実効的にシングルモードファイバーとして機能するため、光と表面プラズモンの結合強度もブラッグ多層膜の層数で調節できる。

## 2. 解析・設計

センサーの設計においては、適切なファイバー構造、特にコア径と多層膜の層数の選定が重要である。コア径が大きい場合、もしくはブラッグ反射層の層数が多い場合、光はコアに強く閉じ込められるため、伝搬光と表面プラズモンが十分に結合できない。一方、小コア径あるいは少ない層数では、コア内での伝送損失が大きくなり、必要な測定ダイナミックレンジが得られない。

ここでは、屈折率  $n_{\text{analyte}}$  の被測定物を検出するセンサーを設計するものとする。光の波長を  $\lambda_0$ 、金属薄膜の屈折率を  $n - j\kappa$  とすると、被測定物の表面プラズモン伝搬定数の実部  $\beta^{(0)}$  は式(1)で与えられる。

$$\beta^{(0)} = \left[ \frac{n^2_{\text{analyte}}(n^2 - \kappa^2)}{n^2_{\text{analyte}} + (n^2 - \kappa^2)} \right]^{1/2} \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad (1)$$

この式からわかるように、表面プラズモンの伝搬定数は金属および被測定物質の屈折率に大きく影響され、被測定物質の屈折率のわずかな変化によって表面プラズモンの伝搬定数が大きく変化するため、高感度な測定が期待される。

提案したセンサーのセンシング部のコア直径は一定であるため、ここではコア径が定常であるブラッグファイバーをモデルとして用いて解析を行う。まず有限要素法を用いて、ブラッグファイバーのコアの伝搬定数と表面プラズモンの実部が一致するコア径を算出する。次にビーム伝搬法もしくは有限要素法を用いて、表面プラズモンとの結合によるコア伝搬モードの付加損失や必要とするブラッグ多層膜の層数、および金属薄膜の最適膜厚を求める。ここでブラッグ多層膜の高屈折率層は Si ( $n = 2.5$ )、低屈折率層は SiO<sub>2</sub> ( $n = 1.45$ ) を想定した。なお、多層膜はスパッタリング法で形成されるが、スパッター成膜による Si 薄膜はアモルファス状態であり、充填密度が低いためにその屈折率としてはバルクに比べて小さい値を想定している。また、伝搬モードの光強度分布のほとんどが石英コア内に閉じ込められるため、シミュレーション計算においては Si

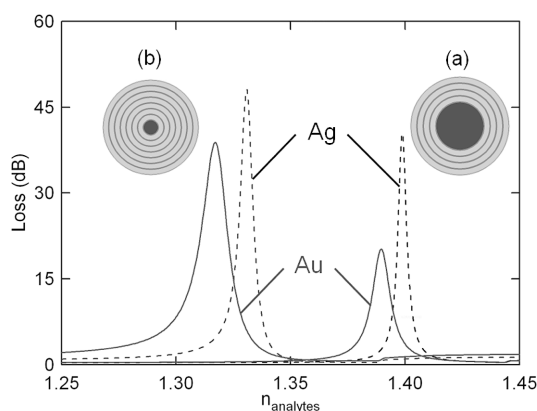


図3 表面プラズモン共鳴による付加損失と被測定物質屈折率の関係。

の吸収を無視している。

まず、例として図3中に断面構造を示すような、コア径の異なる2つのセンサー構造について検討した。光の波長は720 nmとし、金属薄膜の膜厚は40 nm、センサー部の長さは20 mmとした。式(1)で表されるように金属の複素屈折率によってセンサーの特性が異なるが、ここでは、この波長帯域でSPRが発生しやすく、化学安定性が優れる銀 ( $n = 0.158 - j4.45$ ) および金 ( $n = 0.248 - j3.88$ ) を選択した。タイプAとタイプBのコア直径はそれぞれ4  $\mu\text{m}$  および1.3  $\mu\text{m}$  であり、コアへの光の閉じ込めと表面プラズモンへの十分な結合の両者を成立させるため、それぞれ8層および14層のブラッグ多層膜を形成するものとした。表面プラズモン共鳴による減衰と被測定物の屈折率の関係を図3に示す。銀薄膜を使用する場合、コア径の大きなタイプAでは、 $n = 1.40$  を中心に鋭いSPRによる吸収ピークが現れ、SPRによる付加損失は40 dB、吸収ピークの半値幅は0.005程度である。一方、コア径の小さなタイプBでは、損失ピークの位置は低屈折率側に移動し、水の屈折率  $n = 1.33$  付近に鋭い吸収ピークを生じる。これらの結果から、コア径を小さく設計することにより、コア材料よりはるかに小さい屈折率をもつ被測定物に対しても、高分解能な測定が可能であることがわかる。特にタイプBの場合、水の屈折率に近い値が検出できるため、バイオセンシングや化学センシングなど多くの分野への応用が期待される。金薄膜を使用した場合は、タイプAおよびタイプBの付加損失はそれぞれ18 dB および38 dB であり、損失ピーク半値幅は若干大きくなる。この結果から、銀層を用いるほうがより高い消光強度と検出精度が得られるが、センサーの耐候性などを重視する場合は金を用いても十分な特性が得られることがわかる。

銀を用いたSPRセンサーのコア径とSPRが発生する測

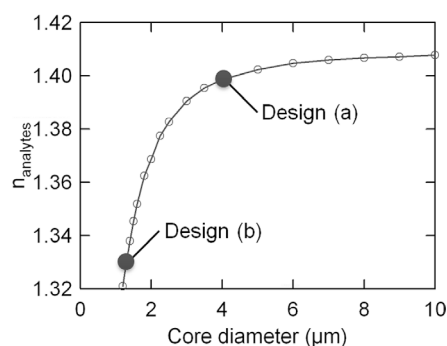


図4 測定可能な屈折率とコア径の関係。

定対象の屈折率の関係を図4に示す。図3のタイプAおよびBの位置も図中に示してある。コア径1.2~10  $\mu\text{m}$  の範囲で適切なコア直径を選ぶことにより、 $n = 1.32 \sim 1.41$  という広範囲の屈折率を検出することができる。この結果から、コア径が4  $\mu\text{m}$  より小さい領域では、適用屈折率を大きく低下させることが可能であることがわかるが、われわれのグループではコア径1.1  $\mu\text{m}$  の石英コアブラッグファイバーの製作に成功しており<sup>7)</sup>、多層膜層数を増やして十分な閉じ込めを保ちながら、低屈折率の測定への対応も可能である。

### 3. 製作およびセンシングプロセス

本稿ではタイプAのファイバー型SPRセンサーの試作・評価結果について報告する。試作したファイバーは全長70 mmで、センシング部の長さは20 mmである。テーパー部分による影響を回避するため、センシング部中央約10 mmの部分のみ、センサーとして使われる。ファイバーSPRセンサーのコアとして用いるためのファイバーの加工は、酸素バーナーを掃引することによりシングルモードファイバーを双方向テーパー状に延伸して行った。次に、テーパー状に加工したシリカコアの表面にRFスパッタリング法によってブラッグ多層膜および銀薄膜を成膜した。

図5に作製したファイバーセンサーのセンシング部の顕微鏡写真を示す。8層のブラッグ反射膜が蒸着されており、明灰色はSi層、暗灰色はSiO<sub>2</sub>層である。この写真では銀層の存在を観測するために、後述の評価実験で使用したものと比較して、銀層の厚さは数十倍厚く蒸着されている。なお、コアからしみ出した伝搬光の成分が金属層において横方向に急激に減衰するため、銀薄膜の厚さもSPRセンサーの特性に強く影響する。そこで、設計に用いた銀層の膜厚において40 nmとなる部分を確実に得るために、図6に示すように両側から銀層の成膜を行った。この方法を用いることにより、成膜した銀層において設計値40 nmとなる点が4か所得られることになる。

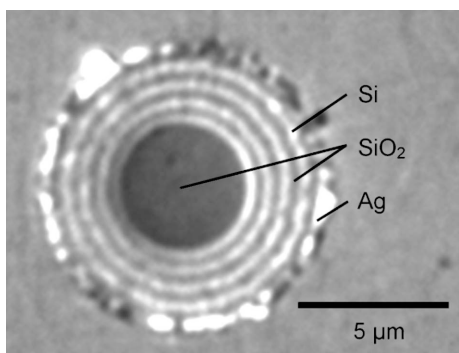


図5 作製したブラッグファイバー型表面プラズモン共鳴センサーの断面顕微鏡写真.

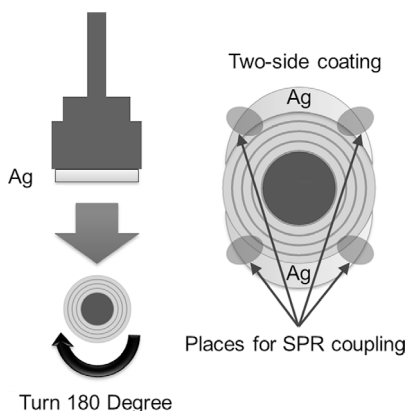


図6 銀薄膜成膜方法.

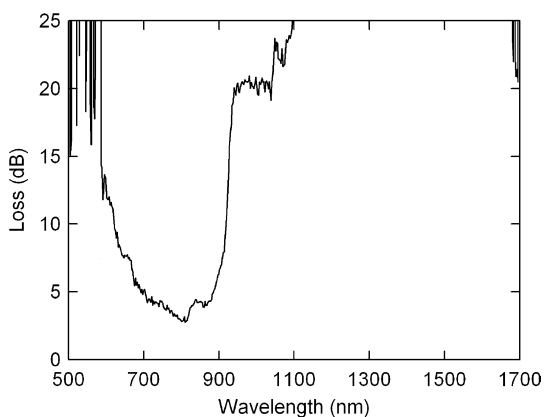
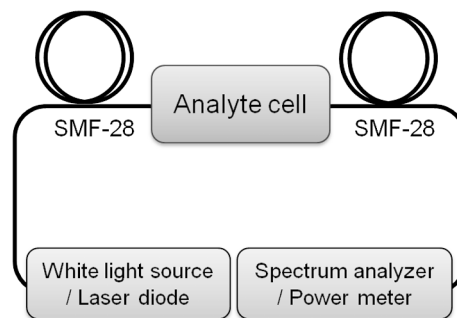


図7 作製したブラッグファイバー型表面プラズモン共鳴センサーの損失波長特性.

図7にブラッグ多層膜を形成したファイバーの伝送損失スペクトルの測定値を示す。なお、この損失は、多層膜を蒸着する以前のシリカコアの損失によって正規化されている。製作したファイバーセンサーは、750 nm を中心に 300 nm のバンド幅を有するバンドギャップを有し、バンドギャップ内においてはブラッグ多層膜による光の閉じ込めがなされているため、銀薄膜による伝送損失への影響は生



Sensing system

図8 表面プラズモン共鳴センサー評価測定系.

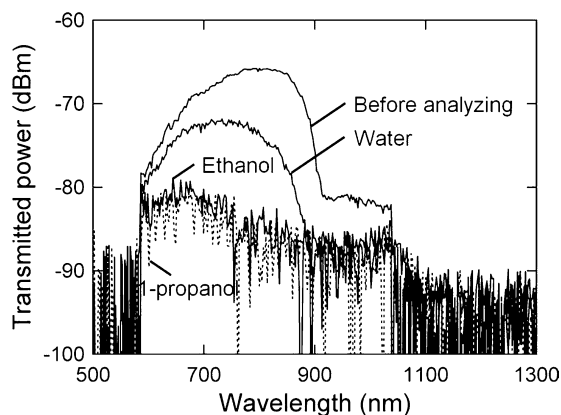


図9 サンプル測定時の透過スペクトル.

じないと考えられ、約 3 dB の伝搬損失は多層膜の不均一性や表面粗さによるものと思われる。

図8に示す測定系を用いて、試作したファイバー SPR センサーをサンプル溶液内に浸漬した状態で測定を行った。サンプルは屈折率  $n = 1.33 \sim 1.53$  の液体として、その透過スペクトルおよび単一波長における透過光強度を測定することによりセンシング特性の評価を行った。透過スペクトルの測定は白色光源と分光器を、単一波長における透過光強度測定には波長 785 nm のレーザーダイオードとパワーメーターを用いた。

図9に、水 ( $n = 1.33$ )、エタノール ( $n = 1.36$ )、1プロパノール ( $n = 1.38$ ) にセンサーを浸漬した状態における透過波長特性を示す。SPRの発生による透過光強度の低下が観測されたが、SPRによる付加損失が大きすぎるため、白色光源を用いた場合は、スペクトル測定に十分な受光感度が得られない。そこで、波長 785 nm の高出力レーザーダイオードを用いて、単一波長における透過光強度と屈折率との関係を測定した。その結果、図10に示すように SPR による 20 dB 以上の透過光強度の低下が観測された。屈折率 1.4 付近に最も大きな強度低下が観測され、理論予測値との良好な一致が確認できた。しかし、被測定物質の

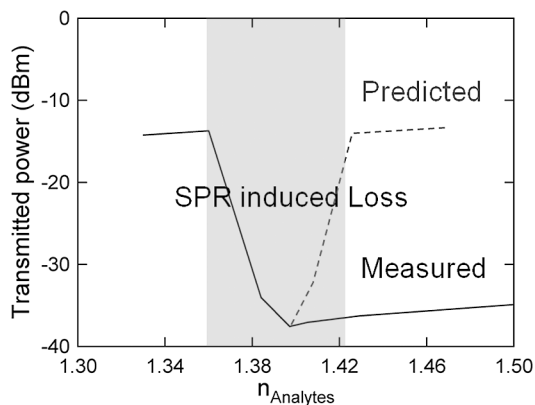


図 10 波長 785 nm における透過光強度と被測定物屈折率の関係。

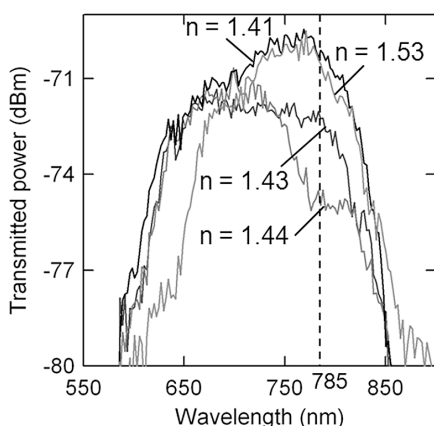


図 11 金被膜センサーを用いた場合のサンプル測定時の透過スペクトル。

屈折率が 1.4 より大きくなるにつれ、理論予測値のような受光強度の回復がみられていない。この原因のひとつとして、図 6 に示す成膜法を用いたことによる銀薄膜の厚さの不均一性が挙げられる。不均一性により SPR の吸収ピークの鈍化が生じる。また、もうひとつの原因としては銀薄膜の酸化による欠陥やクラックの存在が挙げられる。連続的に測定を行うと薄膜の欠陥にサンプルが浸透し、銀薄膜に損傷を生じさせる。この場合は、硝酸を用いて銀薄膜を取り除くことにより、ファイバーの受光強度が回復することを確認した。

この問題を解決するために、新たに、銀よりすぐれた化学安定性を有する金を用いて SPR センサーを製作した。製作したセンサーを用いて、2-ペンタノール ( $n = 1.41$ )、プロピレングリコール ( $n = 1.43$ )、1,3-ブタンジオール ( $n = 1.44$ )、およびフェネチルアルコール ( $n = 1.53$ ) の測定を行った。結果を図 11 に示す。受光強度は屈折率が上昇するにつれ減少するが、サンプルの屈折率が 1.53 までに上昇すると受光強度は再び増加し、元のレベルに回復す

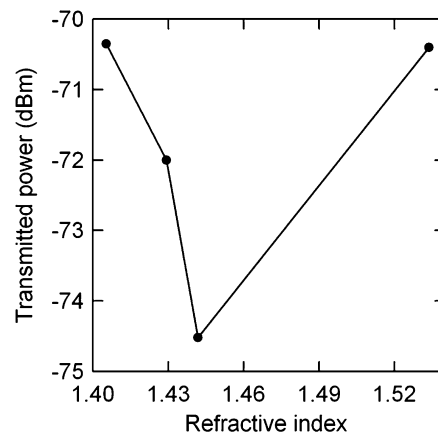


図 12 金被膜センサーを用いた場合の波長 785 nm における透過光強度と被測定物屈折率の関係。

る。波長 785 nm における受光強度の屈折率に対する変化は、図 12 に示すように、理論予測値にみられる“V”字状の曲線となり、金属の化学的安定性の向上による効果が確認できた。しかし、センサーの分解能や感度をさらに向上させるためには、金の膜厚の最適化が必要であると考えられる。

本稿では、SPR を利用したブラッグファイバー型屈折率センサーを提案した。センサー部コアを細径化することにより、測定可能な屈折率範囲を石英ガラスよりはるかに低い領域まで拡大させ、水を主成分とする生体サンプルにまで対応することが可能である。石英ガラスコアの外周にスパッター法によりブラッグ多層膜を形成したセンサーを試作し評価を行ったところ、SPR による 20 dB 以上の光強度変化が観測され、本センサーの有効性が示された。

## 文 献

- 1) J. Homola: *Surface Plasmon Resonance Based Sensors* (Springer, 2006).
- 2) R. Slavik, J. Homola and J. Ctyroky: "Single-mode optical fiber surface plasmon resonance sensor," *Sens. Actuators B*, **54** (1999) 74-79.
- 3) L. A. Obando and K. S. Booksh: "Tuning dynamic range and sensitivity of white-light, multimode, fiber-optic surface plasmon resonance sensors," *Anal. Chem.*, **71** (1999) 5116-5122.
- 4) J. Villatoro, D. Monzón-Hernández and E. Mejía: "Fabrication and modeling of uniform-waist single-mode tapered optical fiber sensors," *Appl. Opt.*, **42** (2003) 2278-2283.
- 5) B. Gauvreau, A. Hassani, M. FassiFehri, A. Kabashin and M. A. Skorobogatiy: "Photonic bandgap fiber-based surface plasmon resonance sensors," *Opt. Express*, **15** (2007) 11413-11426.
- 6) L. Ma, T. Katagiri and Y. Matsuura: "Surface-plasmon resonance sensor using tapered Bragg fiber," *Opt. Lett.*, **34** (2009) 1069-1071.
- 7) L. Ma and Y. Matsuura: "Bragg fiber taper for subwavelength beam generation," *J. Lightwave Technol.*, **26** (2008) 3847-3852.
- 8) P. Yeh: *Optical Waves in Layered Media* (Wiley, 1988).

(2012 年 2 月 9 日受理)