

学位論文

金蒸着ガラス棒表面プラズモン共鳴センサー装置の高性能化と
センサーのテフロン被覆による選択性の付与に関する研究

Studies on Improvement of a Gold-deposited Surface Plasmon Resonance-based
Glass Rod Sensor System and Selectivity Development of the Sensor by Teflon Coating

鹿児島大学大学院 理工学研究科 物質生産科学専攻

2016年3月

増 永 卓 朗

目次	ページ
第1章 序	1
文献	4
第2章 センサー装置の高性能化と評価	
2・1 諸言	5
2・2 実験	9
2・2・1 実験装置	9
2・2・2 測定方法と解析	11
2・2・3 試料溶液の屈折率測定	11
2・3 結果と考察	13
2・3・1 金の蒸着膜厚による応答の制御	13
2・3・2 参照による応答の安定化	14
2・3・3 金45 nm蒸着ガラス棒センサーによる検出限界の測定	14
2・3・4 水中の金属イオンの検出	20
2・4 結言	25
文献	26
第3章 センサーの応答特性の理論的考察	
3・1 緒言	28
3・2 実験	29
3・3 理論と応答のモデル	31
3・4 結果と考察	34
3・5 結言	41
文献	41
第4章 テフロンAF2400で被覆したセンサーの応答特性と応用	
4・1 諸言	44
4・2 実験	46
4・3 結果と考察	46
4・3・1 Au薄膜上へのPEGチオール吸着	46
4・3・2 テフロンAF2400外部層と膜厚	50
4・3・3 PEGチオールスペーサー層を用いた感度増強	51
4・3・4 エタノール水溶液に対するPEGチオールとテフロンAF2400を被覆した センサーの応答	52

4・3・5	PEGチオールとテフロンAF2400で被覆したセンサーの選択的応答特性	53
4・3・6	蒸留酒と醸造酒の分析	57
4・4	結言	58
	文献	58
第5章	総括	61
	謝辞	63

第1章 序

表面プラズモン共鳴(Surface plasmon resonance, SPR)現象は, プリズム/金属/試料の3層系において, 波長(λ)と入射角度(θ)を持つ光が全反射を起こした時に発生するエバネッセント波の波数(k_{ev})と金属と試料界面に存在する表面プラズモン波の波数(k_{sp})が一致したときに, その光が共鳴吸収される現象である. Fig. 1. 1 に SPR 現象の模式図を示す. この3層系の光学配置は Kretschmann 配置と呼ばれるものである. 金属は数 10 nm の薄膜であり, 金や銀が広く用いられている. この SPR は金属の近傍に存在する試料の屈折率(n_s)に対して敏感に応答するため, 迅速に試料の屈折率を計測できるセンサーを構築できる^{1)~5)}.

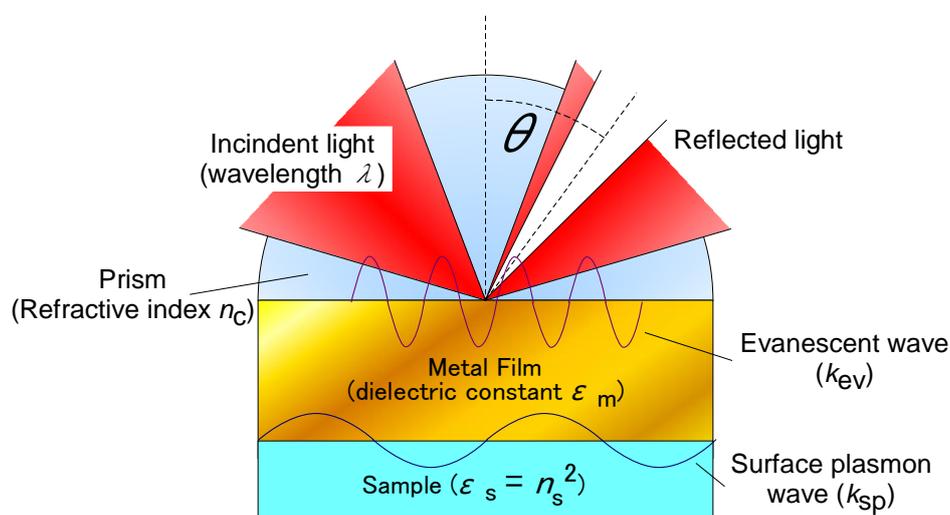


Fig. 1. 1 Schematic representation for the principle of surface plasmon resonance (SPR) for incident light with a wavelength of λ and at an incident angle of θ in the Kretschmann configuration of a prism, a metal film, and a sample. The refractive indices of the prism and the sample are n_c and n_s , respectively. The dielectric constant of the metal is ϵ_m . The evanescent wave and the SPR wave denote k_{ev} and k_{sp} , respectively.

SPR センサー装置を構築する際, 一般的に角度変換型と波長変換型の2種類が採用されている. 角度変換型 SPR 装置は, 光源にレーザーを使用し, 回転台を用いることで, その波長における試料との共鳴角度を調べる方法である. 波長変換型 SPR 装置は, 光源にハロゲンランプやキセノンランプのような白色光源を使用し, 検出部に分光光度計を用いることで, 可視光から近赤外光の共鳴波長を調べる方法である. これらは SPR 現象を効率よく利用するために, 光を全反射させるための高屈折率媒体のプリズムや導波路, 光源に使用するレーザーや白色光源, 回転台や分光光度計などの部品が必要となり, 装置の小型化やコストダウンが難しい^{1)~5)}.

プリズムの代用として光ファイバーを用いた SPR センサーを構築する試みがある。光ファイバーは高屈折率のコアの周囲を低屈折率のクラッドで被覆しており、全反射を起こすことで光を伝搬する導波路である。光ファイバーのコアもしくはクラッド上に金属薄膜層を形成することでセンサー素子とし、取扱いの容易な遠隔分析装置を構築することができる。光ファイバーは全反射を用いるため光の損失が少なく、長距離の信号伝達に用いられる素材である。そのため、センサー部のみを離れた場所に設置する遠隔操作の可能性が示唆されている。しかし光ファイバーの細さ故に強度が低く、脆く壊れやすい欠点がある^{6)~17)19)}。

このような既存の SPR 装置の持つ欠点である装置の小型化やコストダウンを克服し、また光ファイバーSPR センサーの脆弱さを補強し、小型廉価で取扱いの簡便な装置を構築することを目的とし、プリズムの代用としてガラス棒を用い、光源に発光ダイオード(LED)、検出部にフォトダイオード(PD)を用いる SPR センサー装置を本研究室において構築している^{18)20)~22)}。Fig. 1. 2 にガラス棒 SPR センサーの原理を示す。特定の波長(λ)を持つ LED からの光は放射状の広い入射角(θ)とそれに対応した入射光強度(I_0)を持っている。ガラス棒/金膜界面において入射光が全反射した時、PD で検出される透過光は入射光すべての中の特長波長(λ)の共鳴条件に合ったある角度(θ_1)の光の光量($I(\theta_1)$)だけ減少する。この強度変化を観測することで、従来の装置における回転台や分光光度計のような複雑な部品系を用いる必要がなくなり、単純かつ小型なセンサー装置を構築することができた。ここで、ガラス棒 SPR センサーに関するほかの研究グループによる類似の研究は非常に少なく、このタイプの SPR センサーの実用化のためには、センサー性能や応答特性に関する基礎から応用までの広い範囲での研究が不可欠である。

本論文は、金蒸着ガラス棒 SPR センサー装置の高感度化と性能評価、その応答特性のフレネル等式を用いた理論解析、およびセンサー素子のテフロン被覆によるアルコール選択性の付与についてまとめたものである。

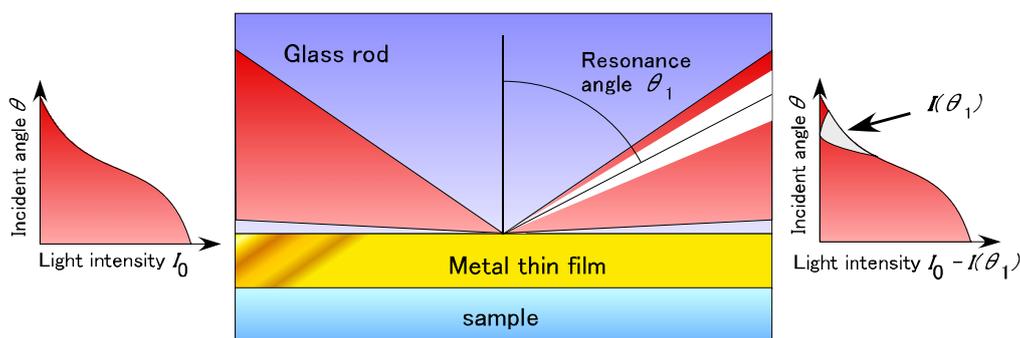


Fig. 1. 2 Schematic representation for the principle of the response of the metal-deposited SPR glass rod sensor for a sample refractivity. θ , I_0 , and $I(\theta_1)$ are an incident angle of the light to the inner surface of the glass rod, the intensity of the light reflected at θ , and the attenuated light intensity, respectively.

第2章では、LEDを光源とするSPR現象に基づいた金蒸着ガラス棒SPRセンサー装置における高感度化に関する研究をまとめた。参照光の強度を用いて応答信号を規格化することによって、応答の安定性が向上し、より微小な屈折率変化を測定することが可能になった。エタノール水溶液、ベンジルアルコールのメタノール溶液、2-プロパノールのエタノール溶液の検出限界の測定を行い、それぞれ 4.8×10^{-5} , 4.5×10^{-5} , 5.2×10^{-5} RIU の屈折率変化を検出した。これらの結果は、本研究室のLEDを用いる従来の金蒸着ガラス棒SPRセンサー¹⁸⁾と比較して約4倍の高感度化を達成しており、また本研究室のレーザーを光源とする金蒸着光ファイバーSPRセンサー¹²⁾と同程度の性能である。NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂水溶液の濃度測定を行った結果、 1.8×10^{-5} , 1.3×10^{-5} , 6.1×10^{-6} , 8.9×10^{-6} RIU の検出限界であった。以上の成果により、本金蒸着ガラス棒SPRセンサー装置において、目的とする性能向上が達成されたことを実証した。

第3章では、金蒸着ガラス棒SPRセンサーの応答特性について、フレネル等式を用いた理論的な応答予測についてまとめた。平板におけるSPR応答のフレネル等式を金蒸着ガラス棒SPRセンサーに適用するために、LEDの入射光強度分布、ガラス棒内の入射角分布、蒸着金の形状による膜厚分布、蒸着金の長さ、ガラス棒の直径を考慮した。その結果、金蒸着ガラス棒SPRセンサーの応答曲線の最小値のピーク位置と幅は、実験と理論の両方において実験誤差の範囲内で良く一致し、フレネル等式を用いた金蒸着ガラス棒SPRセンサーの理論による性能予測の有用性を示した。内容については、既に出版された研究成果²⁰⁾をまとめたものである。

第4章では、センサー素子のテフロンAF2400膜被覆による金蒸着ガラス棒SPRセンサーへのアルコール選択性の付与についての研究をまとめた。テフロンAF膜は結晶質と非結晶質のランダムな共重合体であり、非結晶質において半径3~8Åの微細孔があるために高いガス透過性を持っている。この微細孔による分子サイズのふるい分けによりセンサーに選択性を付与することができる。妨害物としてグルコースを溶解させたエタノール水溶液を、テフロンAF2400選択膜で被覆した金蒸着ガラス棒SPRセンサーを用いて測定を行った結果、グルコースを排除しエタノール濃度のみを検出することができた。このセンサーを用いて各種の蒸留酒や醸造酒のアルコール濃度の直接測定が可能であり、分離と検出の機能を併せ持つセンサーを開発することができた。既に出版された文献²²⁾の内容をまとめたものである。

第5章では、金蒸着ガラス棒SPRセンサーに関する本研究成果を総括した。本センサー装置は簡便であるにもかかわらず、既存の高感度な屈折率装置に匹敵する性能である。またその応答特性をフレネル等式を用いた理論計算で予測することができる。さらに、テフロンAF選択膜の被覆により試料の分離と検出を併せ持つセンサーであることを実証した。これらの成果より、金蒸着ガラス棒SPRセンサーの性能向上と応答特性の理論による予測、さらに選択性を持つセンサー素子の開発などの分析化学の分野における学術性と実用性を実証することができた。

文献

- 1) J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz: *Sens. Actuators B*, **54**, 3 (1999).
- 2) 六車仁志: *ぶんせき(Bunseki)*, **2003**, 38.
- 3) J. Homola: *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 528 (2003).
- 4) X. Liu, D. Song, Q. Zhang, Y. Tian, L. Ding, H. Zhang: *Trends Anal. Chem.*, **24**, 887 (2005).
- 5) A. K. Sharma, R. Jha, B. D. Gupta: *IEEE Sens. J.*, **7**, 1118 (2007).
- 6) 満塩 勝, 鎌田薩男: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **48**, 757 (1999).
- 7) 満塩 勝, 吉留俊史, 鎌田薩男: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **49**, 307 (2000).
- 8) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Anal. Sci., Suppl.*, **17**, i1721 (2001).
- 9) 満塩 勝, 東 修作, 肥後盛秀: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **52**, 433 (2003).
- 10) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Anal. Sci.*, **19**, 1421 (2003).
- 11) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Sens. Actuators A*, **111**, 252 (2004).
- 12) M. Mitsushio, M. Higo: *Anal. Sci.*, **20**, 689 (2004).
- 13) M. Mitsushio, K. Miyashita, M. Higo: *Sens. Actuators A*, **125**, 296 (2006).
- 14) M. Mitsushio, K. Watanabe, Y. Abe, and M. Higo: *Sens. Actuators A*, **163**, 1 (2010).
- 15) M. Mitsushio, Y. Abe, M. Higo: *Anal. Sci.*, **26**, 949 (2010).
- 16) M. Mitsushio, M. Higo: *Anal. Sci.*, **27**, 247 (2011).
- 17) 満塩 勝, 肥後盛秀: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **61**, 999 (2012).
- 18) M. Mitsushio, M. Higo: *Opt. Commun.*, **285**, 3714 (2012).
- 19) 満塩 勝, 向野孝幸, 肥後盛秀: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **63**, 365 (2014).
- 20) M. Mitsushio, T. Masunaga, M. Higo: *Plasmonics*, **9**, 451 (2014).
- 21) M. Mitsushio, A. Nagaura, T. Yoshidome, M. Higo: *Prog. Org. Coat.*, **79**, 62 (2015).
- 22) M. Mitsushio, T. Masunaga, T. Yoshidome, M. Higo: *Prog. Org. Coat.*, **91**, 33 (2016).

第2章 センサー装置の高性能化と評価

2・1 諸言

表面プラズモン共鳴(SPR)現象は、プリズム/金属/試料の3層系において、プリズム/金属界面で入射光が全反射した時、エバネッセント(EV)波が生じ、このEV波が金属/試料界面に存在する表面プラズモン(SP)波と共鳴を起こすことで、プリズムや試料の屈折率、また金属の誘電率に対応した入射角や波長の光が減衰する現象である。この3層系の光学配置はKretschmann配置と呼ばれ、試料の屈折率に対して敏感に応答するため、迅速に試料の屈折率を計測するセンサーを構築できる^{1)~4)}。しかし、この光学配置においては光を全反射させるためのプリズムなどの高屈折率媒体が必要になる。また、光源にレーザーや白色光源、検出器に回転台や分光光度計などが必要であり、装置の小型化やコストダウンが難しい。

プリズムの代用として光ファイバーを用いてSPRセンサーを構築する試みがある。光ファイバーは高屈折率のコアの周囲を低屈折率のクラッドで被覆することにより、可視または近赤外の光を伝搬できる導波路の一種である。光ファイバーのコアあるいはクラッド上に金属薄膜層を形成し、SPR現象を効率よく利用できるセンサーを構築することにより、光学系の取り扱いが容易で遠隔分析も可能な新しい分析装置を開発することができる^{5)~35)}。光ファイバーを用いたSPRセンサー装置には、白色光を入射して吸収スペクトルの波長変化から屈折率を知る方法^{5)~14)}や、光ファイバーをブロックに埋め込み研磨してコアを露出させ金属薄膜層を形成し吸収スペクトルを測定する方法^{15)~23)}がある。またレーザーと回転台を組み合わせて光ファイバー内に特定の角度の光を入射させ、共鳴角度から屈折率を知る方法^{24)~33)}がある。他にも波長と角度を固定して、応答の強度変化から屈折率を知る方法¹¹⁾¹⁵⁾³⁴⁾³⁵⁾がある。またこれらのセンサーの応答特性に関する理論研究も行われている^{36)~40)}。

本研究室では、マルチモード光ファイバーのコア表面に金属を蒸着したセンサー素子を用いて、He-Neレーザー(632.8 nm)の透過光の強度変化を測定する簡単な構造のセンサー装置を開発した^{41)~50)}。光源に発光ダイオード(LED)、検出器にフォトダイオード(PD)を使用することで透過光の強度を計測するさらに単純な構造を持ったSPRセンサー装置も開発した^{51)~54)}。光源波長(563, 660, 940 nm)の応答特性への影響や、ガラス棒の直径(1~4 mm)、また金薄膜層の蒸着膜厚(30~70 nm)や長さ(1~10 cm)の影響の検討を行い⁵³⁾、理論計算による応答特性の予測も行った⁵⁴⁾。この装置はベンジルアルコールのメタノール溶液を用いた検出限界の測定において0.08体積%(%, v/v)($\Delta RI = 1.8 \times 10^{-4}$ RIU)の値であった⁵³⁾。

本研究における改良したガラス棒SPRセンサー装置の研究結果と、他の研究者や本研究室の従来の光ファイバーやガラス棒をセンサー素子として用いたSPRセンサー装置の感度(sensitivity)、分解能(resolution)、検出限界(limit of detection, detection limit)の結果をTable 2.1に示す。センサー素子の構造には透過光強度を測定する方法と、光ファイバーの末端にセンサー素子を構築し、最先端で反射して光ファイバー内を戻ってきた反射光を測定する方法があり、両方の方式のセンサー装置の結果を記載している。

Jorgenson ら⁵⁾は光ファイバーのコアを被覆しているクラッドを除去し、コアを露出させた後に、コア上に銀 55 nm を蒸着することでセンサー素子とし、検出部に分光光度計を用いることで、光源の白色光の透過光波長を測定する波長共鳴型 SPR センサーを構築した。500 nm 付近と 900 nm 付近の波長を用いた測定から、波長変換型の SPR 装置の場合、長波長側での測定において、より良い分解能が得られることを示し、分光光度計の分解能が 0.5 nm である場合、500 nm 付近では 2.5×10^{-4} RIU、900 nm 付近では 7.5×10^{-5} RIU と報告した。また、ファイバー末端にセンサー部分を構築した反射型を同様に報告し、分光光度計の分解能が 0.25 nm である場合 $4 \sim 5 \times 10^{-5}$ RIU の分解能であると報告した⁶⁾。

Grunwald ら⁹⁾は光ファイバーの先端に 50 nm の金を蒸着したセンサー素子を作製し、さらに先端をテーパー状に加工した SPR 素子を構築し、 7.40×10^{-4} RIU の分解能を持ち、センサー部の空間的な分解能が 1 mm 以下であると報告した。

Iga ら¹⁰⁾¹¹⁾は Jorgenson ら⁵⁾と同様の透過光を測定する波長変換型センサーを構築したが、径の違う光ファイバーを連結させたヘテロコアファイバーを用い、このヘテロ部分に銀を 50 nm 蒸着してセンサー素子とした。さらに光ファイバー内を透過する入射角ごとの応答特性を理論計算から予測し、実験曲線と比較した。このセンサー装置は屈折率 1.333 RIU 付近において 1.5×10^{-4} RIU の分解能を持ち、屈折率 1.398 RIU において 2.1×10^{-4} RIU の分解能を持つと報告した¹⁰⁾。またセンサー部分に用いる蒸着金属を銀から金に変更した場合のセンサー装置の応答特性の研究を行い、膜厚ごとの応答特性を調査し比較した。その結果、金を 60 nm 蒸着したセンサーを用いて感度と分解能はそれぞれ、屈折率 1.333 RIU 付近において 675 nm/RIU と 7.40×10^{-4} RIU、屈折率 1.398 RIU 付近において 13754 nm/RIU と 3.64×10^{-5} RIU が得られたと報告した¹¹⁾。

Suzuki ら¹⁴⁾は金を使用した Jorgenson ら⁶⁾と同様の形状の光ファイバー末端にセンサー部分を持つ SPR 装置を構築し、20~80 nm の異なる金膜厚を蒸着し、応答を測定した。64 nm の金膜厚のセンサーにおいて、1557 nm/RIU の感度と分光光度計の分解能が 0.5 nm である場合に 3.2×10^{-4} RIU の分解能を持つセンサーであることを報告した。

Slavik ら²¹⁾は光ファイバーをブロックに埋め込み研磨することでコアを露出させ、研磨面上に金属を蒸着することによりセンサー部分を構築し、蒸着金の膜厚や研磨で残ったクラッド層の存在が応答にどのように影響があるかを理論計算によって予測した。構築した装置は 3150 nm/RIU の感度と 3×10^{-5} から 5×10^{-7} RIU の分解能を持つことが示唆された。

Ronot-Trioli ら²⁶⁾は光ファイバーを用いたセンサー装置に、プリズムを用いた SPR センサーにおいて多く採用されている角度共鳴方式を採用したセンサー装置を開発した。蒸着金属は金を用いており、光源は 670 nm のレーザーであり、回転台を用いて光ファイバー端面に入射するレーザーの角度を変化させた。30, 50, 70 nm の蒸着金膜厚に対して、入射角度を変化させたときの応答強度の変化をプロットし、入射角度に対する透過光強度の変化の応答曲線からセンサー装置の感度や相関係数をまとめた。

Tubb ら³⁴⁾はクラッドを除去してテーパー状にしたコア上に金を 55 nm 蒸着した波長変

換型センサー装置を構築した。彼らはある波長の透過光強度が屈折率に依存して変化することに着目し、装置を変更することなく強度変換型として用いた。740 nm の波長をモニターした場合、1.326~1.375 RIU の屈折率範囲において透過光強度は屈折率の増加に応じて減少する応答が得られた。この装置は強度変換型装置として用いた場合、 5×10^{-4} RIU の屈折率変化を検出限界として報告した。

Iga ら¹¹⁾は波長変換型の光ファイバー-SPR センサーの装置を検討し、光源を He-Ne レーザーから中心波長 667 nm の LED に変更して、受光部を分光光度計から PD に換えることで強度測定型の SPR 装置として構築し性能を検討した。その結果、膜厚 20 nm の金を SPR 金属として用いたセンサー素子の感度と分解能は屈折率 1.333 RIU において $-0.80 / \text{RIU}$ と 4.80×10^{-4} RIU、屈折率 1.384 RIU において $-4.15 / \text{RIU}$ と 9.31×10^{-5} RIU を報告した。

Kurihara ら³⁵⁾は光ファイバーの末端に数 μm 程度の大きさの突起状のセンサー部分を持つ素子を用いる強度変化を測定する SPR 装置を構築した。光源にレーザーを使用し、センサー部で生じた SPR 現象による強度の減衰を測定することで Ronot-Trioli ら²⁶⁾と異なり回転台を使用せずに応答を測定した。この装置は突起状に金を蒸着し、計算から SPR として働く膜厚は 10 ± 0.5 nm と計算された。他の研究の光ファイバー-SPR センサーと比較した場合、このセンサー素子は極小であるが、 7.8×10^{-3} RIU の分解能を持つと報告した。

Mitsushio ら⁴⁷⁾はコア上に金を 45 nm 蒸着した光ファイバーをセンサー素子とし、光源に He-Ne レーザー、検出部に Si 検出器を用いた透過光強度を測定する強度変換型 SPR センサー装置を構築し、ベンジルアルコールのメタノール溶液において 5.6×10^{-5} RIU の検出限界の実測を行った。また光源に 660 nm の LED と検出器に PD を用いた場合には 1.0×10^{-4} RIU の検出限界を報告した⁵¹⁾。同一の光源と検出器を用いる 45 nm の金を蒸着したガラス棒 SPR センサーにおいては 1.8×10^{-4} RIU の値であった⁵³⁾。しかし、光ファイバーはその細さ故に機械的強度に乏しく、脆く壊れやすい欠点がある。さらにそれ自体のねじれや曲がり応答のばらつきや理論計算を難しくする要因であると報告している⁵²⁾。

以上のように様々な測定手法を用いた光ファイバーやガラス棒 SPR センサー装置が開発されてきたが、角度や波長を観測する装置においてはセンサー素子以外の部品は従来と同じであり、装置の簡素化や小型化は難しい。これに対して、光強度の変化を測定する方法では回転台や分光光度計のような部品を必要としないため、装置をより簡素かつ安価に構築することができる^{41)~50)}。光源と検出器に LED と PD を用いることで、さらに安価で小型の装置を開発できる^{51)~54)}。またセンサー部分の金属薄膜層を選択膜で被覆することで選択性を付与することが可能である^{55)~57)}。ここで、試料中のより微量な物質を検出するためにはセンサー装置の感度向上などの高性能化が不可欠である。センサー装置の性能は一般的に感度、分解能、検出限界で評価される。感度は屈折率の変化に対する応答の大きさであり、分解能は回転台の精度や波長分解能や応答のばらつきによる不確定さである。検出限界については検量線から分解能を用いて理論的に計算で求めており、実測により決定した報告は本研究グループ以外にはない^{44)46)47)49)~53)}。

本章ではガラス棒 SPR センサーの高性能化を目的として設計し製作したステンレス製のセンサーセルを用いた測定システムとその性能評価について述べる。光源と検出器にそれぞれ LED と PD を用いる本研究室の従来からの簡素な装置であるが、光源の強度をモニターする参照信号用の PD を採用することで透過光強度の安定化を図った結果、SN 比が向上し、アルコール溶液に対する検出限界を約 4 倍の 5×10^{-5} RIU 程度に向上させることができた。実用的な応用として、水とエタノールを添加して調製した異なるエタノール濃度の焼酎において約 0.2%, v/v の違いを迅速に識別できるセンサー装置を構築することができた。水溶液中の無機イオンに対する検出限界を計測したところ、アルコール溶液よりもさらに約 5 倍小さな 1×10^{-5} RIU 程度であった。

Table 2. 1 System properties of surface plasmon resonance (SPR)-based optical fiber sensors and glass rod sensors.

Author	System	Sensitivities	Resolutions	Detection Limits	Comment
Jorgenson et al. (1993) [5]	Wavelength		2.5×10^{-4} RIU at 500 nm 7.5×10^{-5} RIU at 900 nm		Transmission
Jorgenson et al. (1994) [6]	Wavelength		5×10^{-4} $\sim 5 \times 10^{-5}$ RIU		Reflection
Grunwald et al. (2004) [9]	Wavelength		$1 \sim 5 \times 10^{-4}$ RIU		Tapered Reflection
Iga et al. (2004) [10]	Wavelength		2.1×10^{-4} RIU at 1.333 RI 1.5×10^{-4} RIU at 1.398 RI		Hetero-core Transmission
Iga et al. (2005) [11]	Wavelength	675 nm/RIU at 1.333 RI 13754 nm/RIU at 1.398 RI	7.40×10^{-4} RIU at 1.333 RI 3.64×10^{-5} RIU at 1.398 RI		Hetero-core Transmission
	Intensity	-0.80 /RIU at 1.333 RI -4.15 /RIU at 1.384 RI	4.80×10^{-4} RIU at 1.333 RI 9.31×10^{-5} RIU at 1.384 RI		Hetero-core Transmission
Suzuki et al. (2008) [14]	Wavelength	1557 nm/RIU	3.2×10^{-4} RIU		Reflection
Slavik et al. (2001) [21]	Wavelength	3100 nm/RIU	3×10^{-5} RIU at dynamic mode 5×10^{-7} RIU at static mode		Side-polished Transmission
Ronot-Trioli et al. (1996) [26]	Angle	$0.8 \sim 2.1 \times 10^{-4}$ RIU			Sensitivities change as each incident angle
Tubb et al. (1997) [34]	Intensity			5×10^{-4} RIU	Tapered Reflection
Kurihara et al. (2004) [35]	Intensity		7.8×10^{-3} RIU		Reflection
Mitsushio et al. (2004) [47]	Intensity			5.6×10^{-5} RIU	
Mitsushio et al. (2012) [53]	Intensity			1.8×10^{-4} RIU	Glass rod
This work	Intensity	$-5 \sim -7$ / RIU	1×10^{-5} RIU	$1 \sim 5 \times 10^{-5}$ RIU	Glass rod

センサーセルは、流入した試料がセル内で交差することで試料セル端の試料溶液が混ざりやすくなるように、二つの試料の流入口と流出口の角度が 90 度に設計された。センサーセルは光源側が下であり、試料の流入口が下向き、流出口が上向きになるように斜めに設置された。すべての測定は室温(18~30℃)で実施され、実験中の室内の温度変化は±0.3℃程度だった。空調による温度調節は、送風の動作と停止が原因となる温度変化のためにベースラインの変動を起こすので使用しなかった。測定試料は事前に測定室内に放置され、測定中も室温に保たれた。

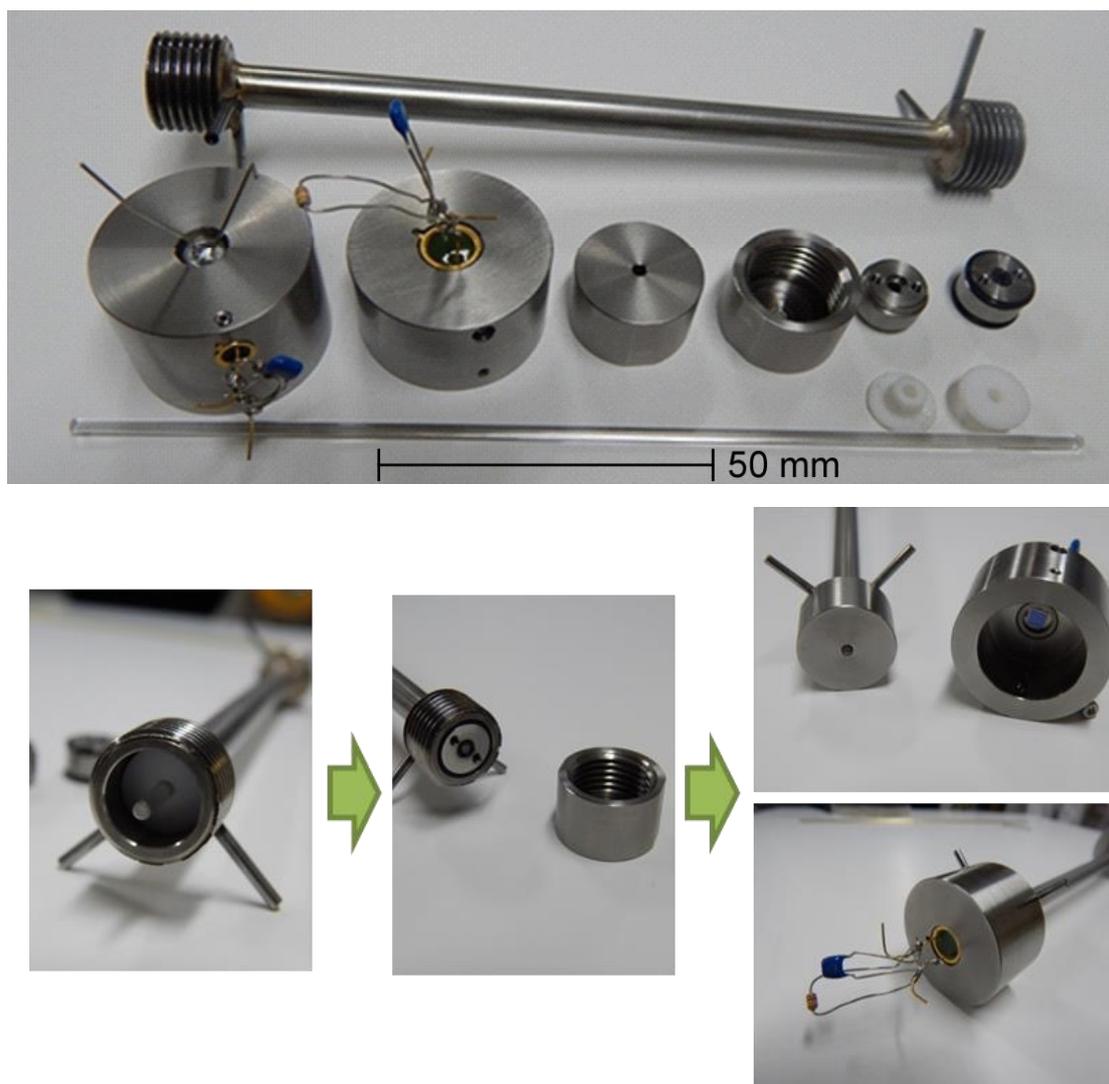


Fig. 2. 2 Photographs of the parts for the sensor cell (upper) and their assembling (lower). The sensor cell consists of a sensor element, a main tube, Teflon collars, glass rod fixtures with O-rings, screw caps, a PD cap, and a LED cap. The metal parts are made of stainless steel.

2・2・2 測定方法と解析

ガラス棒 SPR センサー装置の性能評価のための指標として、試料溶液の検出における応答のシグナル(S)とノイズ(N)の比である SN 比とそれらの系統誤差を計算した。その説明図を Fig. 2. 3 に示す。ここで、 S は試料導入前の溶媒と試料溶液を測定したときの透過光強度の 30 秒間の平均の差であり(1)式で表される。 N はそれらの透過光強度 30 秒間の標準偏差 σ_A と σ_B の和とし(2)式となる。(3)式のように SN 比が R であるとき、系統誤差は(4)式で表すことができる。このとき、 r は R の系統誤差の大きさ、 σ_s は S の標準偏差となるため N と同じになる。 σ_n は測定における各試料溶液の応答に対する N の標準偏差である。

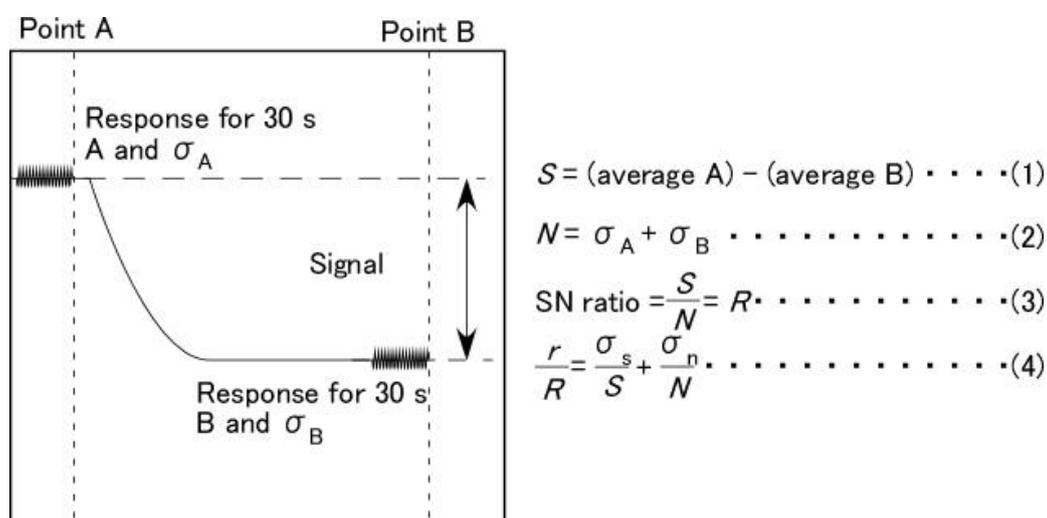


Fig. 2. 3 Definition of a signal (S), a noise (N), and an error for the SN ratio calculation. The S is the difference of the response averages for 30 s before and after the sample introduction, and the N is the total of their standard deviations.

2・2・3 試料溶液の屈折率測定

試料溶液はエチレングリコールとベンジルアルコールのメタノール溶液、エタノールの水溶液、2-プロパノールのエタノール溶液、それぞれ無水の塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムの水溶液であり、高性能のアッペ屈折率計(アタゴ, RX-5000 α -Bev)を用いて事前に 25°C における屈折率を測定した。しかし、このアッペ屈折率計の屈折率表示は小数点以下 5 桁、分解能は 1×10^{-5} RIU、誤差は最大で 4×10^{-5} RIU であり、エタノールの水溶液と 2-プロパノールのエタノール溶液の検出限界付近の測定に用いる希薄な試料溶液の屈折率を正確に測定できなかった。また、メタノールと希薄なベンジルアルコールのメタノール溶液の屈折率は測定範囲外であったため、実測できなかった。そこで、屈折率変化は濃度に比例すると仮定し、各濃度の試料溶液の屈折率を 5 回以上測定した後に平均値を計算し、溶媒試料(濃度 0%)以外の濃度と屈折率を用いて検量線を作成し、この検量線を用いて検出限界付近の希薄な試料溶液の屈折率を推定した。

Fig. 2. 4 にエタノール水溶液の検出限界の測定において、アッペ屈折率計で測定された屈折率と検量線から計算された屈折率を示す。また、Fig. 2. 5 に水溶液中の NaCl における同様の結果を示す。アッペ屈折率計による水の屈折率の測定値は、水 25°C における装置の補正值である 1.33249 とした。このとき、エタノール水溶液と 2-プロパノールのエタノール溶液に対するアッペ屈折率計と検量線からそれぞれ得られた屈折率は、アッペ屈折率計の測定誤差より小さい範囲で一致した。またエタノール水溶液と 2-プロパノールのエタノール溶液の濃度 0% の屈折率の推定値は水とエタノールの屈折率(それぞれ 1.33249 と 1.35926 RIU)と $\pm 1 \times 10^{-5}$ RIU 内で一致し、本法の信頼性が高いことを示すことができた。

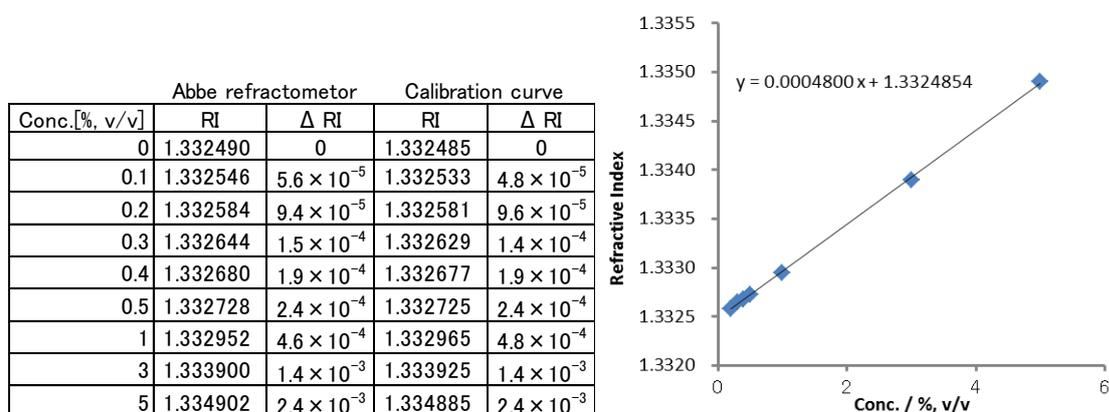


Fig. 2. 4 Refractive indices of various concentrations of aqueous ethanol solutions and a calibration curve for the solutions near a detection limit of a Au-deposited SPR glass rod sensor. The refractive indices of aqueous ethanol solutions were measured with an Abbe refractometer.

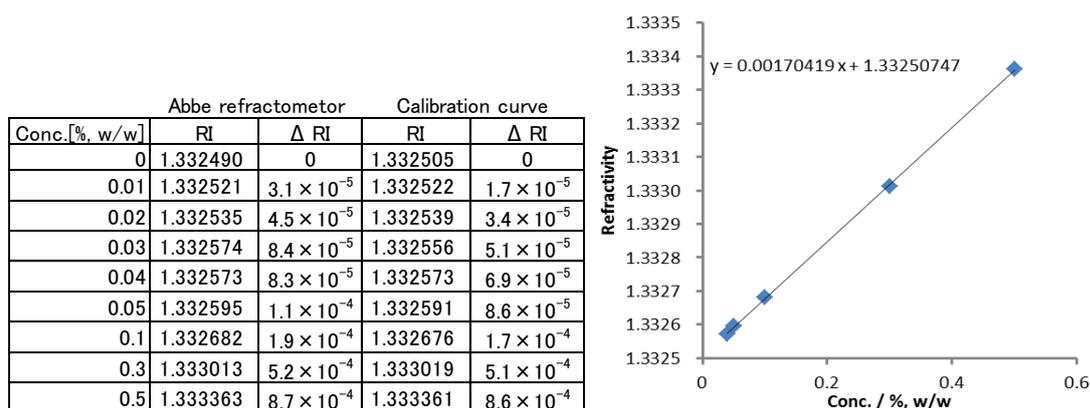


Fig. 2. 5 Refractive indices of various concentrations of aqueous NaCl solutions and a calibration curve for the solutions near a detection limit of a Au-deposited SPR glass rod sensor. The refractive indices of aqueous NaCl solutions were measured with an Abbe refractometer.

2・3 結果と考察

2・3・1 金の蒸着膜厚による応答の制御

Fig. 2. 6 に様々な膜厚の金蒸着ガラス棒センサーと金を蒸着していないガラス棒センサーの 1.327~1.430 RIU の屈折率範囲の応答を示す. ガラス棒に蒸着した金は膜厚分布を持つが, その最大値を膜厚としている^{47)~54)}. エチレングリコールのメタノール溶液を試料溶液として用い, 溶媒であるメタノール(1.327 RIU)に対する応答強度で透過光強度を規格化した. すべての測定は室温において行った. 応答曲線の最小値の屈折率は, 2~3 回の測定で得られた応答曲線の最小値付近の 3 点を用いる二次曲線を用いて得られた値の平均値である. 金を蒸着していない裸のガラス棒は試料屈折率の増加に従って応答強度が緩やかに減少した. これは入射光が試料中に少しずつ漏れ出したためと考えられる. 30, 45, 70 nm と金の膜厚が増加するに従って, 応答の最小値の屈折率は 1.385, 1.370, 1.359 RIU と低屈折率側にシフトした. 金 10 nm のセンサーは裸のガラス棒と同様に屈折率の増加に従って強度が一樣に減少する応答だったが, 裸ガラス棒と比較すると応答強度の変化が大きかった. これらの応答特性と応答曲線の最小値は, 本研究室のガラス管に封入し参照信号のない金蒸着ガラス棒センサーの結果⁵⁴⁾と完全に一致した.

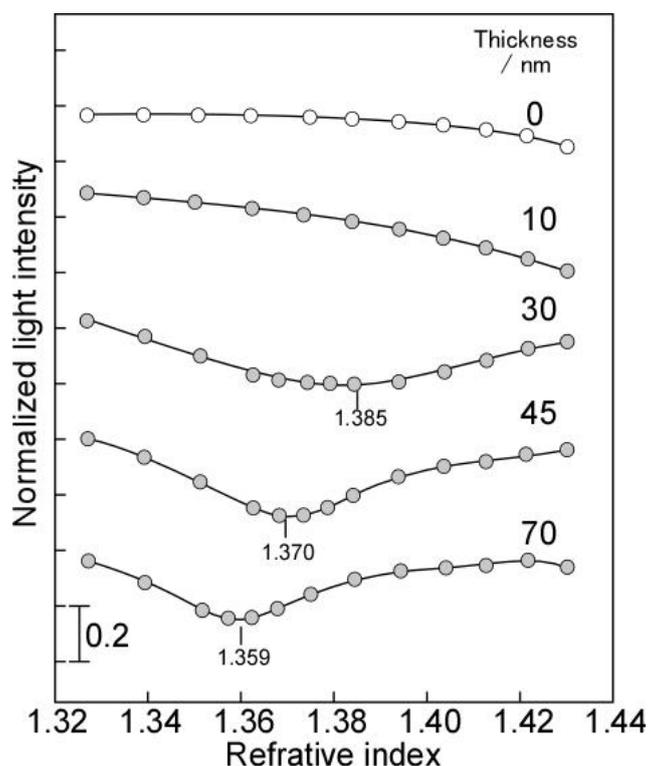


Fig. 2. 6 Typical response curves for the Au-deposited SPR glass rod sensors with a deposition length of 100 mm and film thicknesses of 10, 30, 45, and 70 nm obtained for methanol solutions of ethylene glycol at a room temperature. The response curve of the bare glass rod (0 nm) is also shown.

2・3・2 参照による応答の安定化

センサーの信号である透過光には様々なノイズが存在している。光源強度の緩やかな変化はベースラインの変動になり、これに短時間の不規則な変動が合わさって誤差として応答に現れる。Fig. 2. 7に45 nmの膜厚の金を10 cm 蒸着したガラス棒センサーを用いたエタノール水溶液の検出限界の測定結果を示す。実験中の60分間の透過光強度の変動は約0.4%であったが、参照による補正後では約0.1%に減少した。センサー部を透過した光強度を光源の強度で補正することによって透過光のベースラインが安定化した。この結果から信号強度の安定性が良く、従来よりも低濃度の試料溶液に対しても繰り返し測定が可能なセンサー装置に改良されたことが分かった。

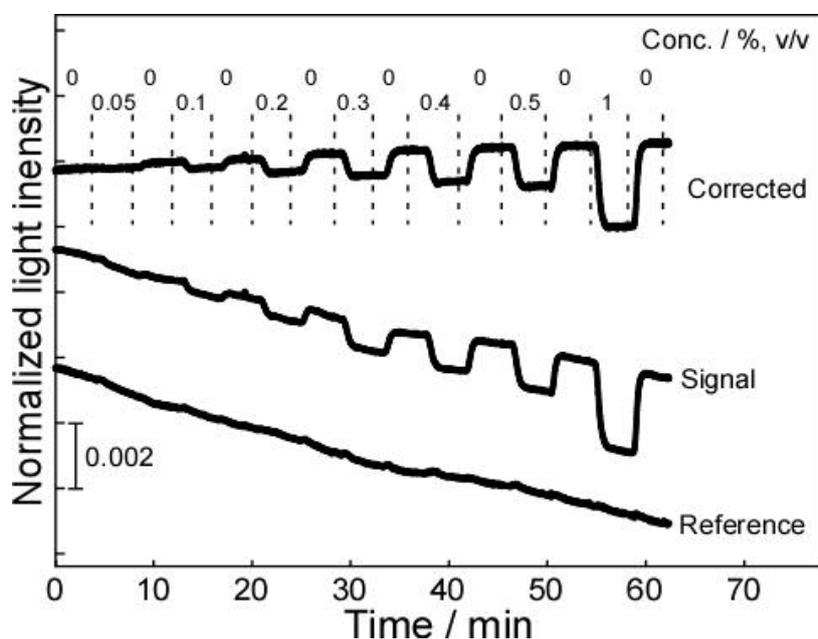


Fig. 2. 7 Typical responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor with a deposition length of 100 mm and a film thickness of 45 nm for measurements of various aqueous ethanol solutions. The concentrations (% , v/v) of the solutions are shown in the figure. The signal was corrected with the normalized reference. The baseline of the corrected response was stabilized.

2・3・3 金45 nm 蒸着ガラス棒センサーによる検出限界の測定

Fig. 2. 8はFig. 2. 7における各濃度のエタノール水溶液の応答を抜き出し、0~0.5%, v/vの範囲の溶液の屈折率(RI), 水からの屈折率変化(Δ RI), SN比を示している。試料溶液を導入後に約0.3分で透過光信号が減少し始め、1分以内に安定した。これらの応答は試料溶液の流速に依存しており、試料溶液が導入チューブを通過してセンサーセル内に到達し、セル内の試料が入れ替わる時間を示している。

Fig. 2. 9 はエタノール水溶液の検出限界の測定における濃度に対する SN 比のプロットを示す。0.4%, v/v を除いて SN 比は濃度に対して比例し、その誤差内で直線性の良い結果が得られた。金 45 nm 蒸着センサーによるエタノール水溶液の検出限界は SN 比 3.9 である濃度 0.1%, v/v のときであり、 $\Delta RI = 4.8 \times 10^{-5}$ RIU と決定した。

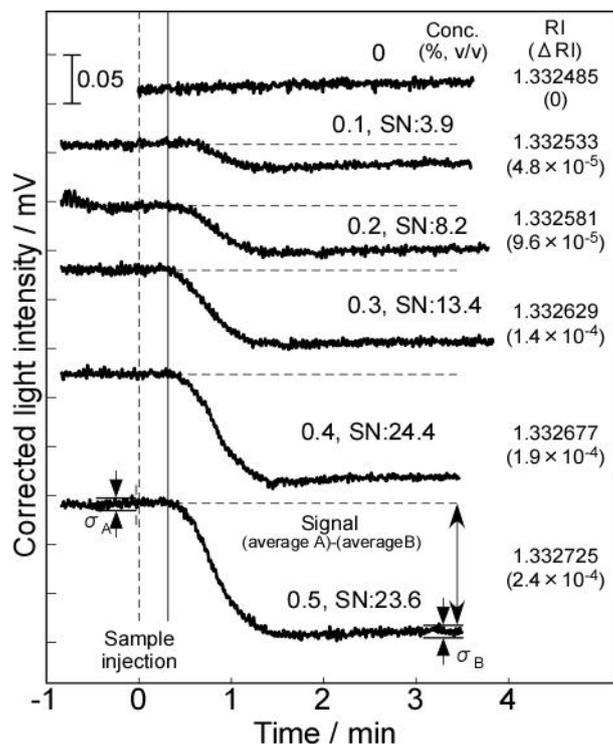


Fig. 2. 8 Responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm to various concentrations of aqueous ethanol solutions. Refractive indices (RI) and their changes (ΔRI) of the solutions from water are also shown.

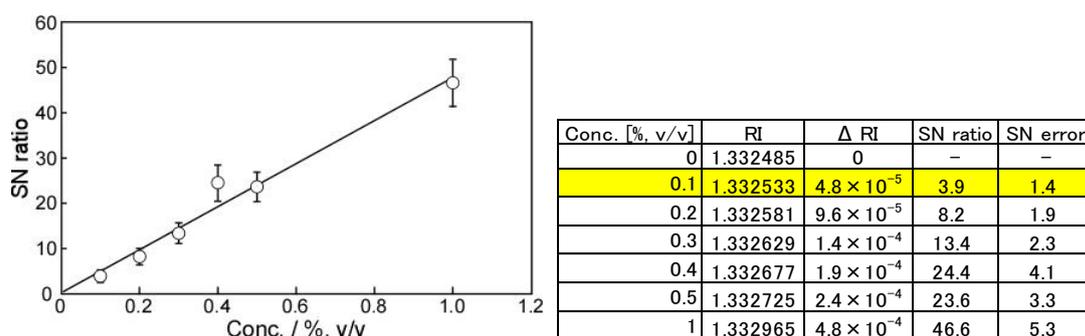


Fig. 2. 9 SN ratios for various concentrations (% v/v) of aqueous ethanol solutions obtained by the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm. Refractive indices (RI), their changes (ΔRI) from water, the SN ratios, and their errors are also shown.

Fig. 2. 10 と Fig. 2. 11 は、それぞれベンジルアルコールのメタノール溶液を用いた検出限界の測定におけるセンサーの応答と濃度に対する SN 比の関係を示す。検出限界は SN 比 3.2 における $\Delta RI = 4.5 \times 10^{-5}$ RIU と決定した。同様に、2-プロパノールのエタノール溶液の検出限界を測定し、濃度に対する応答と SN 比をそれぞれ Fig. 2. 12 と Fig. 2. 13 に示す。検出限界は SN 比 7.6 における $\Delta RI = 5.2 \times 10^{-5}$ RIU と決定した。

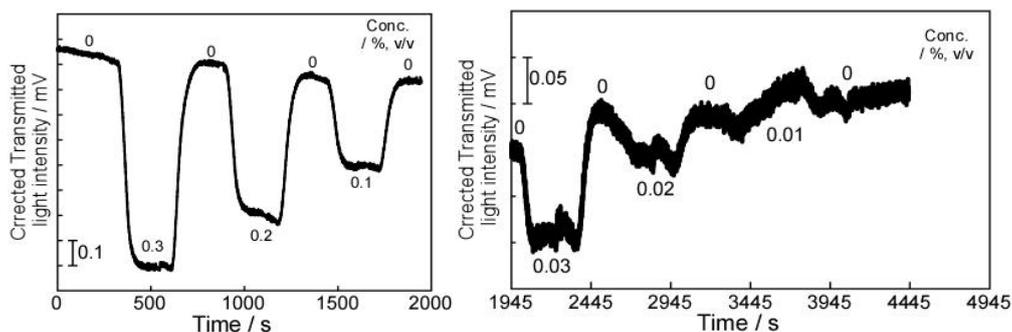


Fig. 2. 10 Responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm to various concentrations of methanol solutions of benzyl alcohol. The concentrations (% , v/v) of the solutions are shown in the figures.

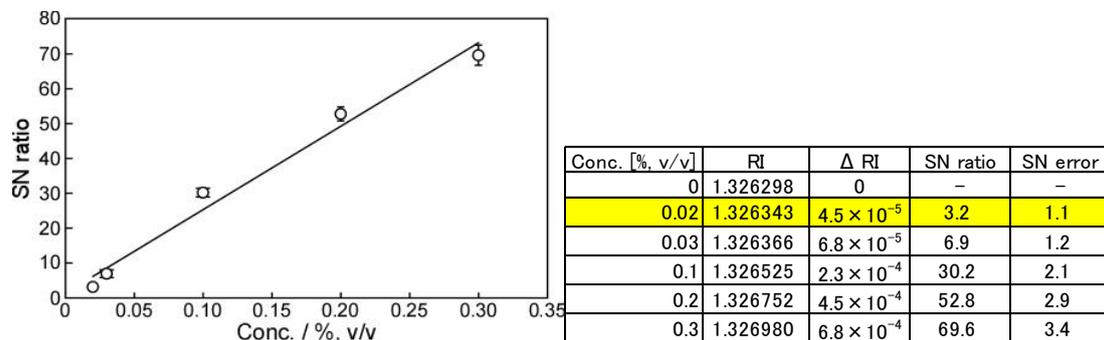


Fig. 2. 11 SN ratios for various concentrations (% , v/v) of methanol solutions of benzyl alcohol obtained by the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm. Refractive indices (RI), their changes (ΔRI) from methanol, the SN ratios, and their errors are also shown.

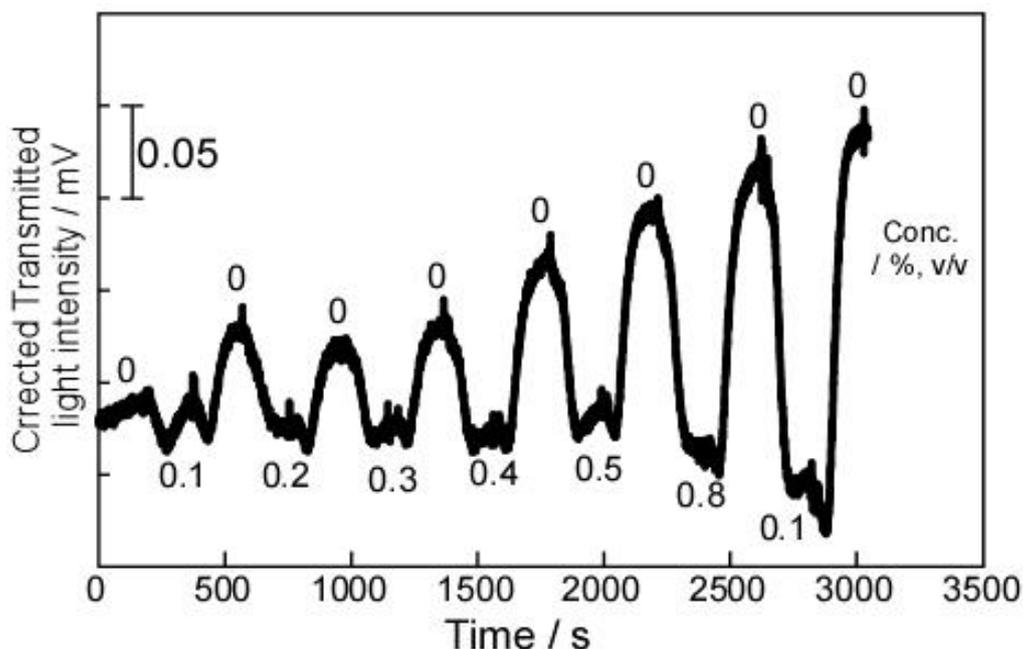


Fig. 2. 12 Responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm to various concentrations of ethanol solutions of 2-propanol. The concentrations (% , v/v) of the solutions are shown in the figure.

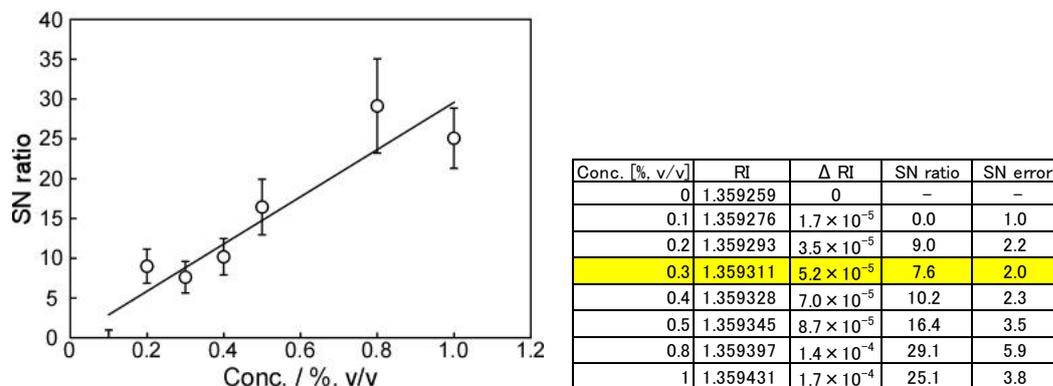


Fig. 2. 13 SN ratios for various concentrations (% , v/v) of ethanol solutions of 2-propanol obtained by the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm. Refractive indices (RI), their changes (Δ RI) from ethanol, the SN ratios, and their errors are also shown.

エタノール水溶液の測定と比較して、ベンジルアルコールのメタノール溶液と 2-プロパノールのエタノール溶液の測定結果は、試料濃度に対する SN 比の関係にばらつきが大きい結果となった。これは溶液温度の変動が影響したと考えられる。温度による屈折率の変動に対しては、例えば水の温度が 1°C 変化したとき屈折率は 1×10^{-4} RIU 変動する。水、メタノール、エタノールの比熱を考慮すると、水が最も大きく溶媒として使用した場合に外部からの熱の影響が小さくなり、より良いベースラインとなり、各記録点における変動やノイズの影響が小さくなったと考察する。Table 2. 2 にこれらの検出限界の測定の結果をまとめた。

得られた実験結果から、本センサー装置の性能評価のためにそれぞれの検出限界の測定における感度と分解能を計算した。感度は $\Delta RI = 1$ RIU あたりの規格化透過光強度の変化量とし、分解能は応答の不確定さ ($N = \sigma_A + \sigma_B$) に起因する屈折率の不確定さとした。エタノール水溶液、ベンジルアルコールのメタノール溶液、2-プロパノールのエタノール溶液の測定における感度と分解能は、それぞれ $-5.2 \sim -7.3$ RIU⁻¹ と $6.1 \sim 9.4 \times 10^{-6}$ RIU であり、結果を Table 2. 2 にまとめた。ただし、エタノール水溶液に対する感度と分解能は 3 回の測定結果の平均値であり、検出限界はその中で最も小さな値である。その他については 1 回の測定値であるが、ベンジルアルコールのメタノール溶液における感度の値が、本研究室のガラス管に封入し、同一の LED を光源とする参照のない金蒸着ガラス棒センサーの値 (-6.9 ± 0.8 RIU⁻¹)⁵³⁾ と良く一致し、信頼性は高いと考えられる。ここで、エタノール水溶液における検出限界の測定において、得られた分解能 9.1×10^{-6} RIU からこの屈折率変化に対応する検出限界の濃度が現在の約 1/5 の 0.02%, v/v と計算で求められるが、実際には Fig. 2. 7 に示すように、予想される SN 比が約 2.0 である 0.05%, v/v ($\Delta RI = 2.4 \times 10^{-5}$ RIU) は検出されなかった。本センサー装置の分解能の結果を Table 2. 1 の本研究グループを含む他のグループのセンサー装置と比較すると、ほとんどの光ファイバーを用いた SPR センサーは 1×10^{-4} RIU 程度の分解能であるため、本ガラス棒 SPR センサー装置はそれ以上の分解能を持つことが分かった。

以上の結果より、膜厚 45 nm の金を 10 cm 蒸着した本ガラス棒センサー装置は 654 nm の LED を光源として用いた場合、溶媒の屈折率が 1.32630~1.35943 RIU の範囲において $\Delta RI =$ 約 5×10^{-5} RIU の検出限界を備えた装置であることが分かった。この結果は本研究室において開発された He-Ne レーザーを光源とする光ファイバーセンサー⁴⁷⁾ と同等の性能であり、また以前に報告した同一の LED を光源とする光ファイバーセンサー⁵¹⁾ とガラス棒センサー⁵³⁾ のそれぞれ約 2 倍と約 4 倍小さな値である。また、分解能は約 1×10^{-5} RIU であり、試料溶液の屈折率測定に用いた高性能のアップ屈折率計と同等であった。したがって、ガラス棒 SPR センサーは、装置に参照を用いることでベースラインが安定化し、より微小な屈折率変化を検出することが可能になり、簡素かつ小型の装置のままで高性能化を達成できた。また検出限界の決定においては、SN 比を考慮した測定が重要であることも示すことができた。

Table 2. 2 Detection limits, SN ratios, sensitivities, and resolutions for various solutions of alcohols of the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm obtained by using a red LED (654 nm).

Sample solution	Refractive index of solvent / RIU	Conc. / %, v/v	Detection limits / 10^{-5} RIU	SN ratio	Sensitivity / RIU^{-1}	Resolution / 10^{-6} RIU
Aqueous ethanol solution	1.332485	0.10	4.8	3.9	-5.2 ± 0.2	9.1 ± 0.6
Methanol solution of benzyl alcohol	1.326298	0.02	4.5	3.2	-7.3	9.4
Ethanol solution of 2-propanol	1.359259	0.30	5.2	7.6	-6.7	6.1

本センサー装置の実用的な応用として、公称 25 度の焼酎(大口酒造, 黒伊佐錦)にエタノールと水を添加して異なるエタノール濃度の試料溶液を準備し、応答を測定した。エタノール濃度の調整のために、24~26%, v/v のエタノール水溶液の屈折率をアッペ屈折率計で測定して作成した検量線から、焼酎のエタノール濃度(% , v/v)を測定した。実験に使用した焼酎は 24.77%, v/v のエタノール濃度であった。同様に作成した検量線から得られた屈折率により元の焼酎と約 0.2 と 0.4%, v/v 異なる濃度の試料溶液を調製し、ガラス棒センサーを用いて測定した。Fig. 2. 14 に 3 種類のエタノール濃度の焼酎に対する応答を示す。24.77%, v/v(無添加), 24.94%, v/v (0.17%, v/v 添加), 25.17%, v/v (0.40%, v/v 添加)の試料の応答から、ガラス棒センサーは検出限界の 2 倍である $\Delta\text{RI} = 1.0 \times 10^{-4}$ RIU の焼酎中のエタノール濃度の違い約 0.2%, v/v を識別できることが分かった。この結果より、ガラス棒 SPR センサーは約 1×10^{-4} RIU の屈折率の違いを持つ溶液の実時間で迅速な識別が可能であることが実証された。

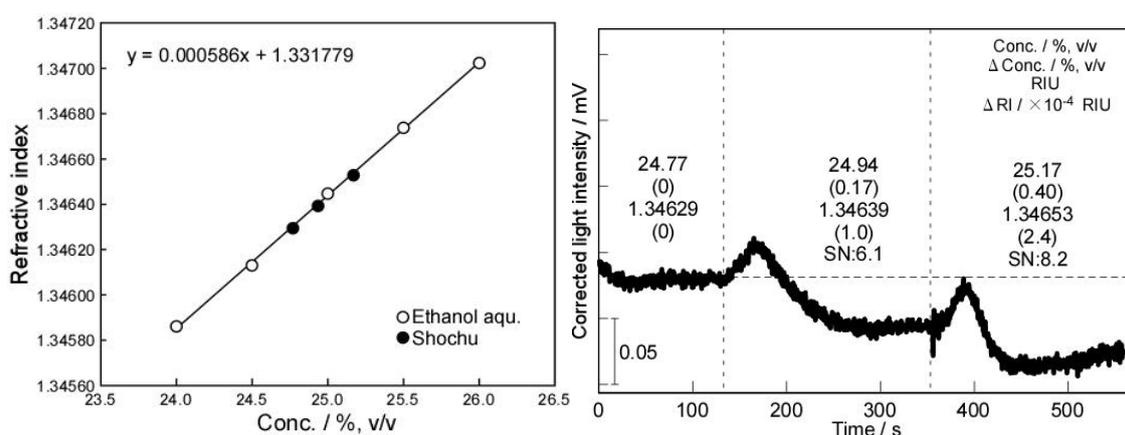


Fig. 2. 14 Calibration curve for refractive indices of various concentrations (% , v/v) of aqueous ethanol solutions, and responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm to ethanol added shochu. The concentration changes of the shochu are shown in the figure.

2・3・4 水中の金属イオンの検出

金蒸着ガラス棒 SPR センサーによる水溶液中に存在する微量の金属イオンの検出のための知見を得ることを目的とし、水中に存在する NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ の検出を行った。

Fig. 2. 15 にいろいろな重量濃度(% , w/w)の NaCl 水溶液に対する応答を示し、Fig. 2. 16 に濃度と SN 比の相関を示す。測定に用いた 0~0.05 % , w/w の範囲において、SN 比のプロットは良い直線性を示した。0.01% , w/w の溶液が検出され、このときの屈折率変化は $\Delta RI = 1.8 \times 10^{-5}$ RIU, SN 比は 9.3 であった。

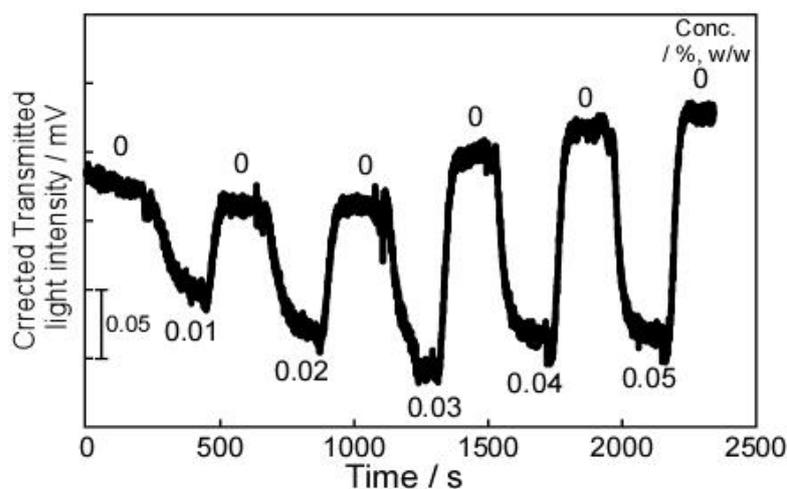


Fig. 2. 15 Responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm to various concentrations of aqueous NaCl solutions. The concentrations (% , w/w) of the solutions are shown in the figure.

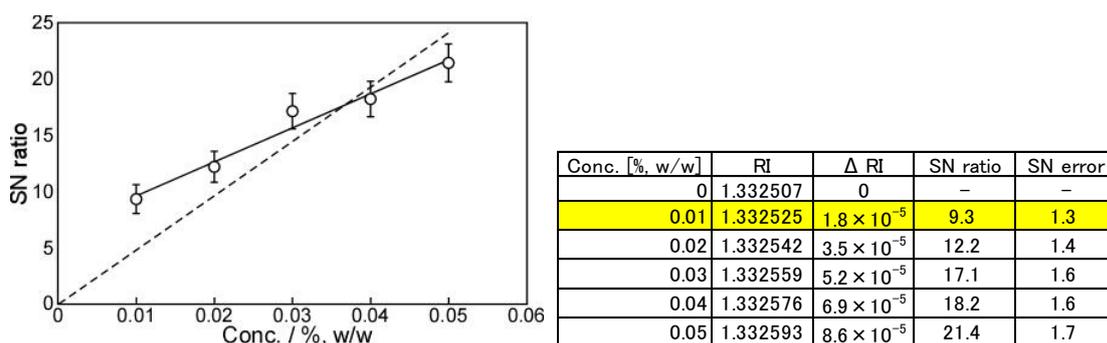


Fig. 2. 16 SN ratios for various concentrations (% , w/w) of aqueous NaCl solutions obtained by the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm. Refractive indices (RI), their changes (ΔRI) from water, the SN ratios, and their errors are also shown.

同様に KCl, MgCl₂, CaCl₂ を含む水溶液に対しても測定を行い, それぞれ $\Delta RI = 1.3 \times 10^{-5}$, $\Delta RI = 6.1 \times 10^{-6}$, $\Delta RI = 8.9 \times 10^{-6}$ RIU が得られた. それぞれの応答と濃度に対する SN 比のプロットを Fig. 2. 17~Fig. 2. 22 に示す.

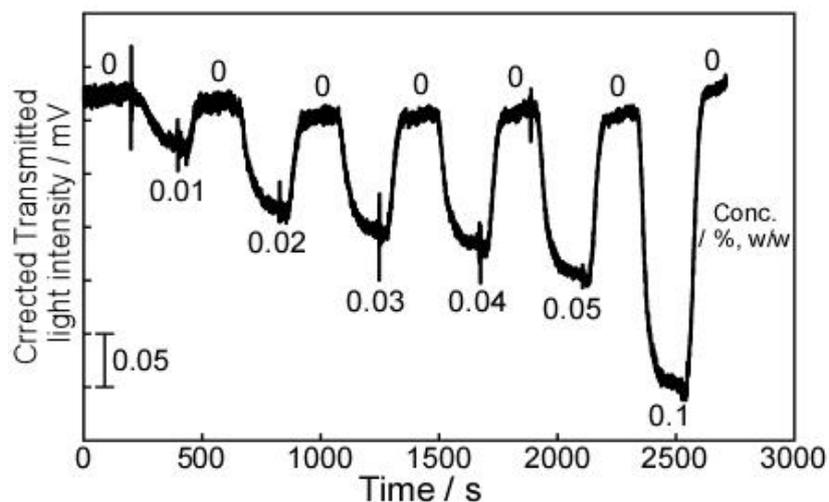


Fig. 2. 17 Responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm to various concentrations of aqueous KCl solutions. The concentrations (% , w/w) of the solutions are shown in the figure.

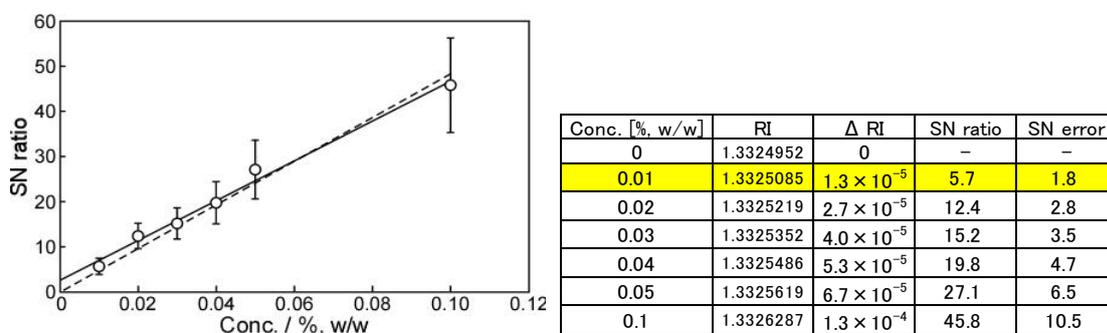


Fig. 2. 18 SN ratios for various concentrations (% , w/w) of aqueous KCl solutions obtained by the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm. Refractive indices (RI), their changes (ΔRI) from water, the SN ratios, and their errors are also shown.

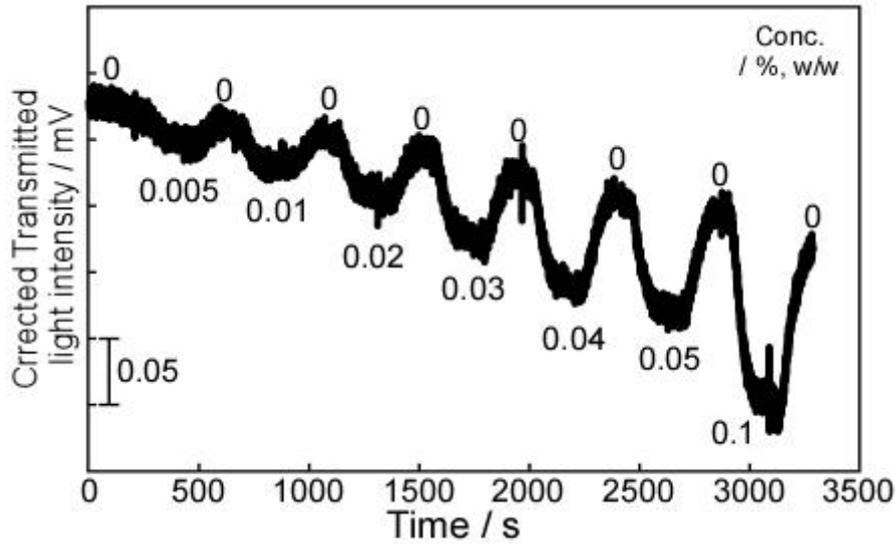


Fig. 2. 19 Responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm to various concentrations of aqueous MgCl₂ solutions. The concentrations (% , w/w) of the solutions are shown in the figure.

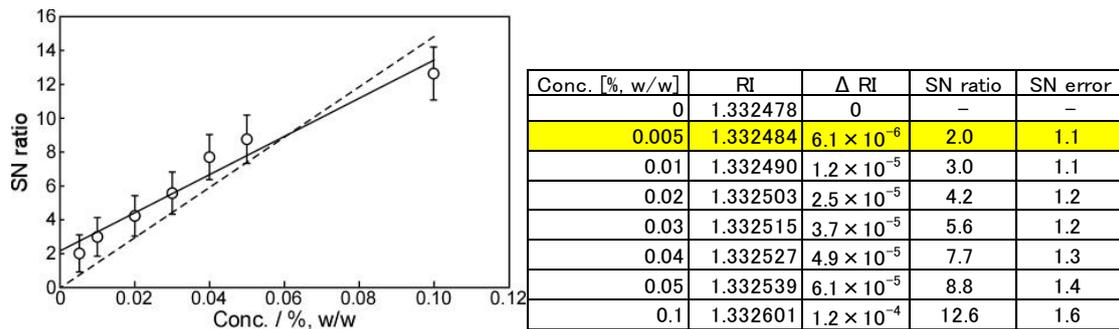


Fig. 2. 20 SN ratios for various concentrations (% , w/w) of aqueous MgCl₂ solutions obtained by the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm. Refractive indices (RI), their changes (Δ RI) from water, the SN ratios, and their errors are also shown.

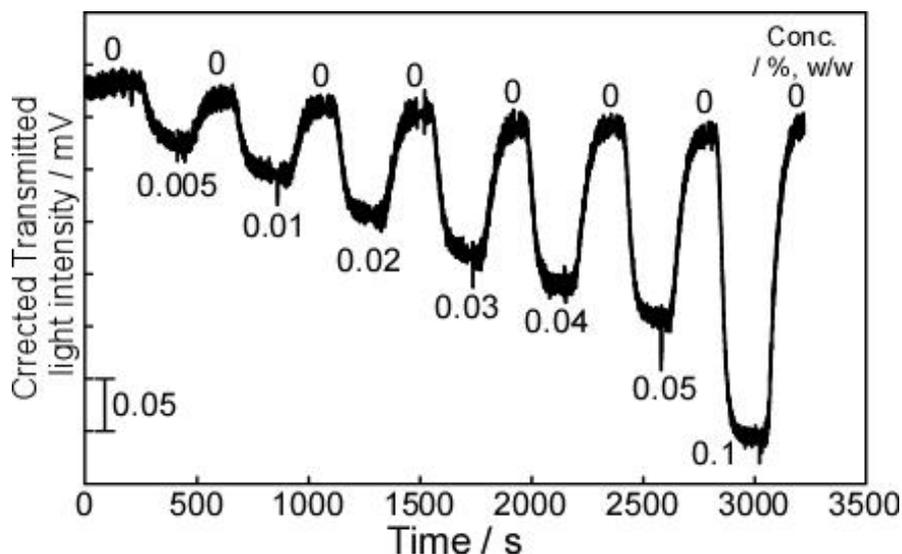
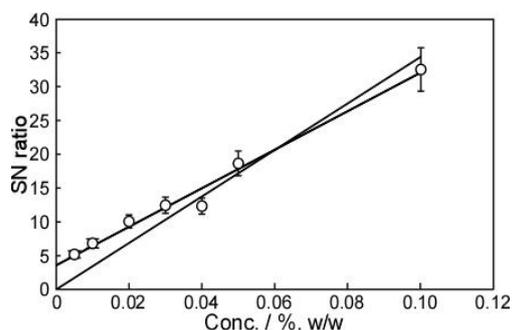


Fig. 2. 21 Responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm to various concentrations of aqueous CaCl_2 solutions. The concentrations (% , w/w) of the solutions are shown in the figure.



Conc. [% , w/w]	RI	Δ RI	SN ratio	SN error
0	1.332513	0	-	-
0.005	1.332522	8.9×10^{-6}	5.2	1.5
0.01	1.332531	1.8×10^{-5}	6.8	1.7
0.02	1.332549	3.6×10^{-5}	10.1	2.0
0.03	1.332566	5.3×10^{-5}	12.2	2.1
0.04	1.332584	7.1×10^{-5}	12.3	2.0
0.05	1.332602	8.9×10^{-5}	18.6	2.9
0.1	1.332691	1.8×10^{-4}	32.5	4.7

Fig. 2. 22 SN ratios for various concentrations (% , w/w) of aqueous CaCl_2 solutions obtained by the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm. Refractive indices (RI), their changes (Δ RI) from water, the SN ratios, and their errors are also shown.

Table 2. 3 は NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 を含む水溶液の検出限界の測定結果をまとめたものである。前述のエタノール水溶液の検出限界 Δ RI = 4.8×10^{-5} RIU と比較すると、金属イオンの水溶液の検出限界は同じ蒸留水を溶媒として用いたにも関わらず、2.7~7.9 倍の値が得られている。同様に感度と分解能を比較すると、感度は 1.4~2.0 倍、分解能は 2.8~5.4 倍の値が得られた。さらに NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 の水溶液における検出測定では、濃度に対する SN 比の関係において、本来 SN 比が 0 に近くなるはずの濃度 0% , w/w 付近の低濃度において予想よりも大きな値が得られた。そこで、Fig. 2. 18, Fig. 2. 20, Fig. 2. 22 に示すように濃度 0% , w/w において SN 比が 0 になるプロットを作成し、本来のプロット

と測定の結果を比較したところ、系統誤差よりも大きくずれていた。したがって、金属イオン水溶液ではエタノール水溶液とは応答に影響を与える異なる要因があると考えられる。

この理由として、金/試料界面において Fig. 2. 23 に示すような試料中の金属イオンによる電気二重層の形成があると考えられる⁵⁸⁾。希薄溶液において溶質は均一に溶解するが、金薄膜表面の自由電子による電気二重層の形成によって、試料溶液中の金属イオンが金表面近傍に集中するのではないかと考えられる。SPR 現象は金/試料界面の屈折率変化が応答として検出されるため、この電気二重層による金属イオンの検知領域への集中と濃縮が、より低濃度の検出につながったと考えられる。

Table 2. 3 Detection limits, sensitivities, resolutions, and correlation coefficients for various aqueous solution of NaCl, KCl, MgCl₂, and CaCl₂ obtained by the Au-deposited SPR glass rod sensor with a film thickness of 45 nm.

Metal chloride	Refractive index of water / RIU	Conc. / %, v/v	Detection limits / 10 ⁻⁵ RIU	SN ratio	Sensitivities / RIU ⁻¹	Resolutions / 10 ⁻⁶ RIU
NaCl	1.332507	0.01	1.8	9.3	-7.4	3.3
KCl	1.332495	0.01	1.3	5.7	-10.5	1.7
MgCl ₂	1.332478	0.005	0.61	2.0	-7.8	4.7
CaCl ₂	1.332513	0.005	0.89	5.2	-10.3	3.0

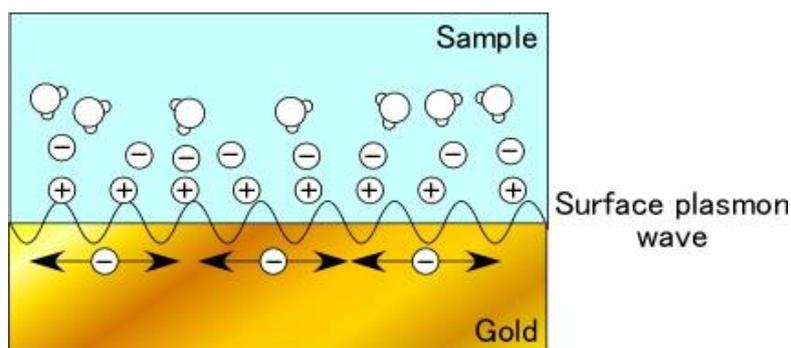


Fig. 2. 23 Schematic representation of an electrical double layer in an ionic solution at contact with a gold surface. The electrical double layer may enhance the sensitivity of the sensor due to the concentration of ionic species on the gold surface.

2・4 結言

本研究において、ガラス棒 SPR センサーの高性能化を目的とし、参照信号による応答信号の補正を行うことで応答のベースラインが安定化し SN 比が向上し、従来よりも小さな応答変化と繰り返し測定に適したセンサー装置を実現した。この改良されたセンサー装置の性能評価のために各種のアルコール溶液を用いて検出限界の測定を行い、 $1.32630 \sim 1.35943$ RIU の屈折率範囲において、約 5×10^{-5} RIU の屈折率変化を検出できることが分かった。本研究室の従来のガラス棒 SPR センサーとの比較から、約 4 倍の高性能化が実現され、本研究室の光ファイバー SPR センサーと同等の性能であることが分かった。また、得られた測定データより分解能を計算した結果、本ガラス棒 SPR センサーは約 1×10^{-5} RIU であり、実用化されている高性能のアップ屈折率計と同等であることが分かった。

実用的な応用として、異なるエタノール濃度の焼酎に対する識別を行った結果、3 種類のエタノール濃度の焼酎において、約 0.2%, v/v の濃度である検出限界の約 2 倍の 1×10^{-4} RIU の屈折率変化を実時間で迅速に識別できることが分かった。したがって、本ガラス棒 SPR センサー装置は溶液系における品質管理モニタリングへの応用が期待できる。

NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ の水溶液の濃度検出を行った結果、 2×10^{-5} RIU 以下の屈折率変化を検出できた。この結果は本センサーの性能評価のために行ったアルコール溶液の検出限界の測定で得られた結果の 2.7~7.9 倍だった。同様に感度と分解能はそれぞれ、1.4~2.0 倍と 2.8~5.4 倍の値が得られた。この考察として、金属イオンを含む水溶液の測定においては中性のアルコールとは異なり、ガラス棒センサーの感知層である金表面近傍で、金薄膜表面の自由電子による電気二重層が形成されていると考えられる。その結果、本来希薄溶液中に溶質は均一に存在するが、電気二重層が形成されるために感知層に金属イオンが集中し濃縮され、本来よりも高感度に検出されたと考えられる。

SPR センサーによる微量物質の定量分析、また金属薄膜の表面修飾や選択膜の被覆による選択性の付与においては、その性能向上がより良い結果をもたらしてくれる。本研究成果は光源と検出器にそれぞれ LED と PD を用いる強度測定型の金蒸着ガラス棒 SPR センサー装置の技術進歩に貢献するものである。

文献

- 1) J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz: *Sens. Actuators, B*, **54**, 3 (1999).
- 2) J. Homola: *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 528 (2003).
- 3) X. Liu, D. Song, Q. Zhang, Y. Tian, L. Ding, H. Zhang: *Trends Anal. Chem.*, **24**, 887 (2005).
- 4) A. K. Sharma, R. Jha, and B. D. Gupta: *IEEE Sens. J.*, **7**, 1118 (2007).
- 5) R. C. Jorgenson, S. S. Yee: *Sens. Actuators, B*, **12**, 213 (1993).
- 6) R. C. Jorgenson, S. S. Yee: *Sens. Actuators, A*, **43**, 44 (1994).
- 7) L. A. Obando, K. S. Booksh: *Anal. Chem.*, **71**, 5116 (1999).
- 8) L. A. Obando, D. J. Gentleman, J. R. Holloway, K. S. Booksh: *Sens. Actuators, B*, **100**, 439 (2004).
- 9) B. Grunwald, G. Holst: *Sens. Actuators, A*, **113**, 174 (2004).
- 10) M. Iga, A. Seki, K. Watanabe: *Sens. Actuators, B*, **101**, 368 (2004).
- 11) M. Iga, A. Seki, K. Watanabe: *Sens. Actuators, B*, **106**, 363 (2005).
- 12) H. Suzuki, M. Sugimoto, Y. Matsui, J. Kondoh: *Meas. Sci. Technol.*, **17**, 1547 (2006).
- 13) K. Balaa, M. Kanso, S. Cuenot, T. Minea, G. Louarn: *Sens. Actuators, B*, **126**, 198 (2007).
- 14) H. Suzuki, M. Sugimoto, Y. Matsui, J. Kondoh: *Sens. Actuators, B*, **132**, 26 (2008).
- 15) R. Alonso, F. Villuendas, J. Tornos, J. Pelayo: *Sens. Actuators, A*, **37/38**, 187 (1993).
- 16) J. Homola: *Sens. Actuators, B*, **29**, 401 (1995).
- 17) J. Homola, R. Slavík: *Electron. Lett.*, **32**, 480 (1996).
- 18) R. Slavík, J. Homola, J. Čtyroký: *SPIE*, **3105**, 325 (1997).
- 19) R. Slavík, J. Homola, J. Čtyroký: *Sens. Actuators, B*, **51**, 311 (1998).
- 20) R. Slavík, J. Homola, J. Čtyroký: *Sens. Actuators, B*, **54**, 74 (1999).
- 21) R. Slavík, J. Homola, J. Čtyroký, E. Brynda: *Sens. Actuators, B*, **74**, 106 (2001).
- 22) R. Slavík, J. Homola, E. Brynda: *Biosens. Bioelectron.*, **17**, 591 (2002).
- 23) M. Piliarik, J. Homola, Z. Maníková, J. Čtyroký: *Sens. Actuators, B*, **90**, 236 (2003).
- 24) C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, A. El-Shaikh, H. Gagnaire: *Anal. Chim. Acta*, **319**, 121 (1996).
- 25) A. Trouillet, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire: *Pure Appl. Opt.*, **5**, 227 (1996).
- 26) C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire: *Sens. Actuators, A*, **54**, 589 (1996).
- 27) A. Abdelghani, J. M. Chovelon, J. M. Krafft, N. Jaffrezic-Renault, A. Trouillet, C. Veillas, C. Ronot-Trioli, H. Gagnaire: *Thin Solid Films*, **284/285**, 157 (1996).
- 28) A. Abdelghani, C. Veillas, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire: *Synth. Met.*, **90**, 193 (1997).

- 29) A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire: *Sens. Actuators, B*, **38/39**, 407 (1997).
- 30) A. Trouillet, C. Veillas, J. P. Goure, H. Gagnaire: *SPIE*, **3483**, 109 (1998).
- 31) W. B. Lin, N. Jaffrezic-Renault, A. Gagnaire, H. Gagnaire: *Sens. Actuators*, **84**, 198 (2000).
- 32) W. B. Lin, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault: *Appl. Opt.*, **39**, 326 (2000).
- 33) W. B. Lin, M. Lacroix, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire: *Sens. Actuators, B*, **75**, 203 (2001).
- 34) A. J. C. Tubb, F. P. Payne, R. B. Millington, C. R. Lowe: *Sens. Actuators, B*, **41**, 71 (1997).
- 35) K. Kurihara, H. Ohkawa, Y. Iwasaki, O. Niwa, T. Tobita, K. Suzuki: *Anal. Chem. Acta*, **523**, 165 (2004).
- 36) Y. Xu, N. B. Jones, J. C. Fothergill, C. D. Hanning: *J. Mod. Opt.*, **47**, 1099 (2000).
- 37) A. K. Sharma, B. D. Gupta: *Sens. Actuators, B*, **100**, 423 (2004).
- 38) Y. Xu, A. Cottenden, N. B. Jones: *Opt. Quantum Electron.*, **37**, 1129 (2005).
- 39) A. K. Sharma, B. D. Gupta: *J. Appl. Phys.*, **101**, 93111 (2007).
- 40) A. K. Sharma, G. J. Mohr: *J. Phys. D*, **41**, 55106 (2008).
- 41) 満塩 勝, 鎌田 隆男: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 757 (1999).
- 42) 満塩 勝, 吉留俊史, 鎌田 隆男: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 307 (2000).
- 43) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Anal. Sci., Suppl.*, **17**, i1721 (2001).
- 44) 満塩 勝, 東 修作, 肥後盛秀: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 433 (2003).
- 45) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Anal. Sci.*, **19**, 1421 (2003).
- 46) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Sens. Actuators, A*, **111**, 252 (2004).
- 47) M. Mitsushio, M. Higo: *Anal. Sci.*, **20**, 689 (2004).
- 48) M. Mitsushio, K. Miyashita, M. Higo: *Sens. Actuators, A*, **125**, 296 (2006).
- 49) M. Mitsushio, K. Watanabe, Y. Abe, M. Higo: *Sens. Actuators, A*, **163**, 1 (2010).
- 50) M. Mitsushio, Y. Abe, M. Higo: *Anal. Sci.*, **26**, 949 (2010).
- 51) M. Mitsushio, M. Higo: *Anal. Sci.*, **27**, 247 (2011).
- 52) 満塩 勝, 肥後盛秀: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **61**, 999 (2012).
- 53) M. Mitsushio, M. Higo: *Opt. Commun.*, **285**, 3714 (2012).
- 54) M. Mitsushio, T. Masunaga, M. Higo: *Plasmonics*, **9**, 451 (2014).
- 55) 満塩 勝, 向野孝幸, 肥後盛秀: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **63**, 365 (2014).
- 56) M. Mitsushio, A. Nagaura, T. Yoshidome, M. Higo: *Prog. Org. Coat.*, **79**, 62 (2015).
- 57) M. Mitsushio, T. Masunaga, T. Yoshidome, M. Higo: *Prog. Org. Coat.*, **91**, 33 (2016).
- 58) 岩澤康裕, 梅澤喜夫, 澤田嗣郎, 辻井薫: “界面ハンドブック”, 第 1 版, p. 271 (2001), (株式会社エヌ・ティー・エス).

第3章 センサーの応答特性の理論的考察

3・1 緒言

金属を蒸着した光ファイバーやガラス棒は、非常に小さなセンサー素子を構築できるため、様々な分野への応用が期待できるが、その応答を理論的に予測することで、センサーの応答特性のデザインが可能となる。光ファイバー表面プラズモン共鳴(SPR)センサーシステムは、試料の屈折率(RI)を計測することができ、単純な構成なため、安価で試料の遠隔分析や連続分析、その場測定が可能である^{1)~4)}。光ファイバーSPRセンサーの応答特性はSPR現象を起こすのに使用している金属の誘電率に依存し^{5)~8)}、金と銀が最も広く用いられている金属である^{1)~4)}。SPR現象を利用したセンサーシステムとしては、波長を掃引するもの^{9)~18)}と入射角を変化させるもの^{19)~29)}が提案されている。また、入射角の変化や波長の掃引を必要としないシステムもあるが、それらは多くの光学部品を必要とする^{30)~38)}。

プリズム/金属薄膜/試料の光学的構造を持った Kretschmann 配置の反射特性は、多層フレネル等式を用いることで計算することができる^{39)~43)}。Chen ら³⁹⁾は3層フレネル等式を用いてSPR曲線の計算を行い、ガラスプリズム上に蒸着した銀薄膜の膜厚と誘電率の決定を行っている。Caide ら⁴⁰⁾はプリズム/カバーガラス/金薄膜/タンパク質層の構造をもったSPRセンサーシステムの応答特性について、4層フレネル等式を用いて研究を行った。彼らは金薄膜の膜厚の変化が共鳴角を変化させるが、タンパク質層の表面密度と共鳴角シフトの直線的な相関関係には影響しないと結論づけた。彼らはカバーガラスの厚さもまた共鳴角には影響しないと結論づけた。Kurihara ら⁴¹⁾⁴²⁾は3層フレネル等式により、光の吸収に基づいたSPRセンサーの一般的かつ実践的な理論を構築した。光の吸収に基づいたSPRセンサーは、センサー層の屈折率の実部と虚部の両方の変化を利用している。彼らはまた、さらに一般的で適切なSPR曲線の等式として、3層フレネル等式から導かれる非対称なSPRセンサーの応答曲線の式を提案した⁴³⁾。この等式は5つのパラメータから成り立っており、これらのパラメータは金によるSPR曲線の当てはめ関数として有益である。プリズムや平板光導波路は単純に無限の半径を持った光ファイバーであると思なすことができるため、Kretschmann 配置に基づいた金属蒸着光ファイバーセンサーのモデルが構築され、理論解析が行われた^{44)~48)}。

我々は以前に金薄膜を露出させたコア(直径0.2 mm, 長さ100 mm)を覆うように蒸着した金蒸着マルチモード光ファイバーセンサーを開発した^{49)~54)}。これはセンサーを透過してきた入射光であるHe-Neレーザー(632.8 nm)光の強度変化を測定するものであり、波長の掃引や入射角の変化などが不要である。その後、光ファイバーコアに一方のみから金を蒸着し、幾何学的な膜厚分布を持つ単純化した構造の金蒸着光ファイバーセンサー素子を開発した⁵⁵⁾。このセンサーは、コア周囲を被覆するためにファイバーを回転させる必要がなく、容易に真空蒸着法で作製することができる。さらに、以前のセンサーよりも高い感度と良い応答を示す⁵⁵⁾。また、我々は銅とアルミニウムを蒸着した金属蒸着光ファイバー

センサーの応答特性について初めて報告を行った⁵⁶⁾。アルミニウムと銀を蒸着した金属蒸着光ファイバーセンサーの応答特性についても研究を行っており、これらの金属薄膜の原子間力顕微鏡(AFM)とX線光電子分光法(XPS)を用いた表面分析も行った⁵⁷⁾⁵⁸⁾。近年、我々は金蒸着光ファイバーセンサーを用い、光源に発光ダイオード(LED)、受光部にフォトダイオード(PD)を組み合わせた単純なセンサーシステムの開発に成功した⁵⁹⁾。直径1~4 mmのガラス棒側面に、軸方向の長さ100 mmの範囲に金を蒸着した金蒸着ガラス棒センサーシステムの開発も行った⁶⁰⁾。

金、銀、銅、アルミニウムを蒸着した金属蒸着光ファイバーセンサーの応答曲線について、Xuら⁴⁴⁾⁴⁶⁾によって報告されたKretschmann配置における理論式を用いて計算を行った^{53)55)~59)}。彼らの解析では、光ファイバー内の子午線方向の光線によって光学素子内においてSPRの理論モデルが成立すると仮定した⁴⁴⁾⁴⁶⁾。この計算では、計算の単純化のために金属の誘電率の実部のみを用い、金属蒸着マルチモード光ファイバー内における角度分布は考慮せず、反射回数も1回を仮定した^{53)55)~59)}。集光したレーザー光の入射角に対する強度分布と膜厚分布が考慮されている。すべての金属薄膜において、SPRの発生効率等は等しいと仮定している。計算はMicrosoft Excelを用いて行った。応答曲線の最小値を示す屈折率は実験曲線のそれとほぼ一致した。しかし、応答の深さや応答曲線の形の一致については十分ではなかった。したがって、これらの金属蒸着ガラス棒センサーのより正しい応答特性の予測とその特性の制御のためには、この理論計算式を改良する必要がある。金、銀、銅、アルミニウムを蒸着した金属蒸着光ファイバーセンサーと金属蒸着ガラス棒の実験と理論の結果の比較について近年報告を行った⁶¹⁾。

本章では特に3層フレネル等式とセンサーの幾何学的形状を考慮したパラメータに基づいた金蒸着ガラス棒センサーの応答曲線について述べる。センサー装置は光源として波長654 nmのLED、受光部としてミニ分光器を用いた。これらの計算における重要なパラメータはLEDの強度分布、センサー素子における入射角の範囲、金薄膜の膜厚分布である。蒸着された金薄膜の断面方向に対する膜厚分布が最も重要なパラメータであることが分かった。理論計算によって推定された応答が最小値を示す屈折率と全体の応答曲線は、実験によって得られたものと良く一致した。この一致より、3層フレネル等式によるセンサー応答の予測の可能性と利便性を示すことができた。

3・2 実験

金蒸着ガラス棒とセンサーシステムの概要については、既出論文⁶⁰⁾において詳細を説明している。センサー素子を含むセンサーセルの模式図をFig. 3. 1に示す。センサー素子は直径1, 2, 4 mmの石英棒(Vidtec, Fukuoka, Japan)側面に金薄膜を真空蒸着することにより作製された。金の膜厚(d)は30, 45, 70 nm、軸方向の蒸着長さ(L)は10, 20, 50, 100 mmである。金(Ishifuku Metal, >99.99%)を1.0 nm/sの蒸着速度で 6×10^{-4} Paの真空度において室温で蒸着した。蒸着範囲の中心部に蒸着源が来るように配置した。ガラス棒上に蒸着

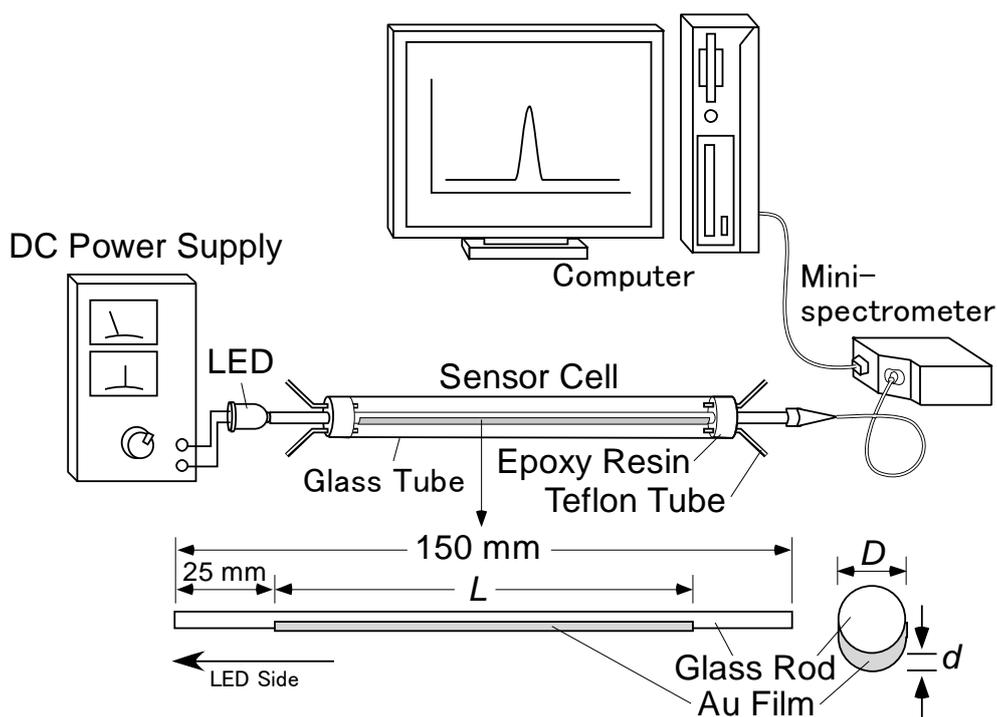


Fig. 3. 1 Schematic representation of the experimental setup of the Au-deposited SPR glass rod sensor system, comprising a light-emitting diode (LED, emission wavelength of 654 nm) light source, a mini-spectrometer detector, and a sensor cell containing a sensor element with a sample solution at a constant temperature of 25°C flowing through it. The sensor elements are Au-deposited SPR glass rods with diameters (D) of 1–4 mm, deposition lengths (L) of 10–100 mm and film thicknesses (d) of 30–70 nm.

された金薄膜は幾何学的な膜厚分布を持っており、蒸着された金属の最大膜厚が d となる^{55)~61)}。蒸着時の金薄膜の不確定さは 0.3 nm よりも小さかった。センサー素子と試料流入・排出用のテフロンチューブはガラス管(内径 5, 6 mm, 長さ 120 mm)に樹脂を用いて固定され、これをセンサーセルとした。25°Cのエチレングリコールのメタノール溶液を試料とし、センサーセル内にポンプで流入させた。

ガラス棒の末端には、光源の LED(Rohm, SLA-560LT, 発光波長 654 nm)を接触させ、光を入射した。ガラス棒末端から金の蒸着薄膜の端までの距離は 25 mm であった。センサーを透過してきた光のスペクトルをミニ分光器(Hamamatsu C10083MD, 分解能 8 nm)を用いて測定し、コンピュータ(PC-AT 互換機)でモニターした。透過光の強度として、 654 ± 1 nm のスペクトルのピーク高さをを用いた。試料の屈折率をアッペ屈折計(Atago RX-5000 α -Bev, 精度 4×10^{-5} RIU)を用いて測定した。実験曲線の最小値を示す屈折率の値を二次曲線当てはめによって算出し、その最小値は異なるセンサーによる 3 つの曲線の平均とした。不確定さの評価には標準偏差(<0.003 RIU)を用いた。

3・3 理論と応答のモデル

金属蒸着光ファイバーセンサーの応答の原理は Kretschmann 配置と光ファイバー内における子午線上の光路を仮定したモデルに基づいている。このことは、プリズムや平板導波路は無限半径を持った光ファイバーであると仮定できるためである^{44)~48)}。金、銀、銅、アルミニウムを蒸着した金属蒸着マルチモード光ファイバーにおいても、透過した子午光線が応答の計算に使われた^{53)55)~59)61)}。我々は、Fig. 3. 2 に示すように、金蒸着ガラス棒センサーについても同様に、子午光線とプリズム(ガラス棒)/金薄膜/試料の構造の 3 層フレネル等式を仮定する。

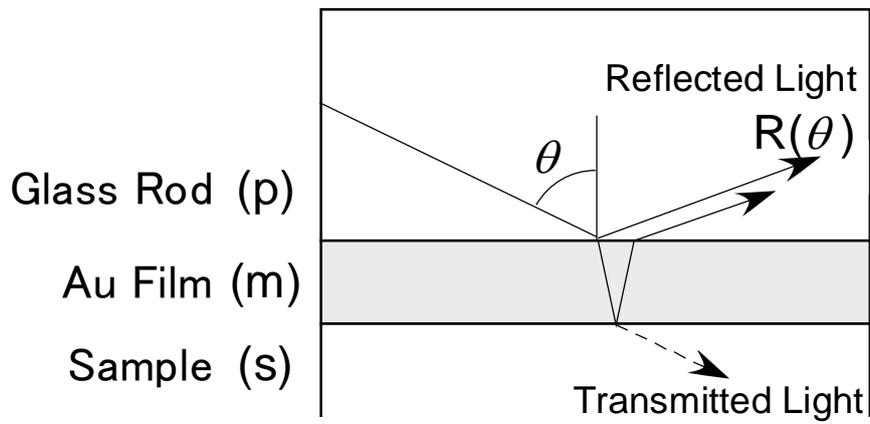


Fig. 3. 2 Schematic representation of a meridional light path and the reflectance ($R(\theta)$) at an angle of incidence θ in the Au-deposited glass rod sensor based on the Kretschmann configuration of a glass rod (prism) (p), a gold film (m), and a sample (s). The reflected and transmitted light are represented by solid and dotted lines, respectively.

光の入射角を θ 、p-と s-偏光の光の反射率を R とすると、3 層フレネル等式は以下のように表される^{39)~43)45)}。

$$R = \left| \frac{r_{pm} + r_{ms} \exp(2i k_{mz} d)}{1 + r_{pm} r_{ms} \exp(2i k_{mz} d)} \right|^2, \quad (1)$$

ここで、p 偏光に対して、

$$r_{pm} = \frac{k_{pz} \epsilon_m - k_{mz} \epsilon_p}{k_{pz} \epsilon_m + k_{mz} \epsilon_p}, \quad (2)$$

$$r_{ms} = \frac{k_{mz} \epsilon_s - k_{sz} \epsilon_m}{k_{mz} \epsilon_s + k_{sz} \epsilon_m}, \quad (3)$$

s 偏光に対して,

$$r_{pm} = \frac{k_{pz} - k_{mz}}{k_{pz} + k_{mz}}, \quad (2)$$

$$r_{ms} = \frac{k_{mz} - k_{sz}}{k_{mz} + k_{sz}}, \quad (3)$$

$$k_{jz} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_j - \epsilon_p \sin^2 \theta} \quad (j = p, m, s), \quad (4)$$

となる。ここで、プリズム(ガラス棒)、金属薄膜、試料はそれぞれ p, m, s で表している。 r_{pm} と r_{ms} はそれぞれプリズム/金属と金属/試料界面における振幅反射率である。 ϵ_j は媒体 j の誘電率であり、 k_{jz} は媒体 j における界面に対して垂直方向の波数ベクトル成分である。 d は金属薄膜、 ω は入射光の角振動数、 c は光速を表す。プリズムと試料の誘電率は次式で与えられ、

$$\epsilon_j = n_j^2 \quad (j = p, s), \quad (5)$$

ここで n_p と n_s はプリズムと試料の屈折率である。光ファイバーのコア上の真空蒸着時と類似の条件(真空度 3×10^{-4} Pa, 蒸着速度 $0.2 \sim 0.6$ nm/s)である Lin ら²⁷⁾によって報告された 658 nm における金薄膜の誘電率の値($\epsilon_m = -14.65 + 1.35i$)を用いた。654 nm のガラス棒の屈折率($n_p = 1.45619$)については、シグマ光機の Web サイト⁶²⁾で公開されている屈折率を補間により求めて用いた。

LED の強度分布、光ファイバー内の光路、ガラス棒上の金の断面方向及び軸方向の膜厚分布が考慮された。これらの金蒸着ガラス棒センサーの応答曲線における重要な計算のパラメータを Fig. 3. 3 に模式的に示している。ガラス棒末端に接触させた LED からの放射角 θ_1 における強度の分布は 2 次関数で近似し、放射角 20° で強度が 50% になると仮定した。強度 $I(\theta_1)$ は以下の式で与えられる。

$$I(\theta_1) = 100 - \frac{50}{20^2} \theta_1^2, \quad (6)$$

ガラス棒の入射端における光の反射については、表面に対して光の入射角が小さいため無視した。ガラス棒への光の入射角範囲を LED の直径(5 mm)とガラス棒上の金薄膜の長さ(Fig. 3. 3(a))から算出した。金薄膜は $\theta_2 = 0 \sim 180^\circ$ の範囲において最大値 d_{max} の幾何学的な分布を持っている(Fig. 3. 3(b))。金薄膜はまた Fig. 3. 3(c)に示したように、蒸着時の蒸着源からの距離に由来する軸方向の膜厚分布も持っている。

放射角 θ_1 について 0.2° , 中心角 θ_2 について $0\sim 360^\circ$ の範囲で 2° ごとの光路にそった反射点で反射率を計算した. 最終的に, センサー内において LED からの放射角 θ_1 を持つ光の多重反射の強度が θ_1 ごとに計算された p-偏光と s-偏光について乗算され, θ_2 ごとに積算された. これらの計算は Mathematica 9 によってプログラムされ, 理論曲線として図示された.

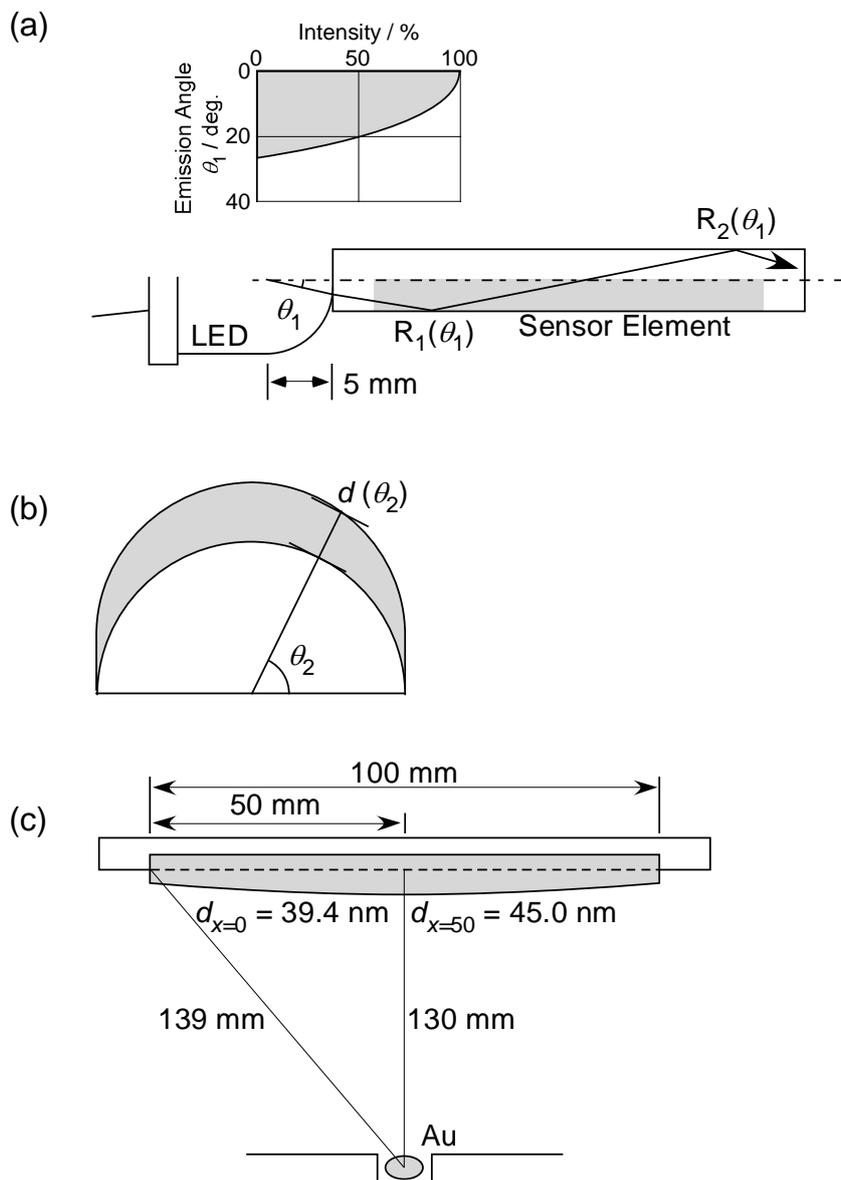


Fig. 3. 3 Schematic representation of the parameters used to calculate the theoretical response curve of the Au-deposited glass rod sensor. The LED intensity distribution and the range of the angle of light incidence (θ_1) into the sensor element (a), the geometric thickness (d) distribution of the Au film deposited on the glass rod for the cross section (b), and that of the length (c) were considered for the calculations.

3・4 結果と考察

Fig. 3. 4は直径2 mmの金蒸着ガラス棒センサーにおいて、蒸着長さ100 mmで金膜厚が30, 45, 70 nmの場合の屈折率範囲1.327~1.431 RIUに対する実験曲線である。同じ条件の理論曲線も示している。透過光の強度を溶媒(メタノール)測定時の屈折率1.327 RIUで規格化している。すべての場合において、高屈折率における光強度は理論曲線の方が大きくなっている。理論曲線においては、試料屈折率がガラス棒の屈折率($n_p = 1.45619$)より低い全反射条件下の光の反射率をすべて1としている。しかし、コアを露出させた光ファイバーにおいて、屈折率1.45619より低い領域で、屈折率の増加に伴って透過光強度が徐々に減少している^{52)~55)57)58)}。試料が高屈折率になるにつれて透過光の強度が小さくなるのは、LEDとガラス棒との軸のずれに起因する入射角のずれであると考えられる。また、ガラス棒端面の平坦さが悪いことに起因する入射角のずれや、ガラス棒中における光の散乱や拡散の可能性も考えられる。

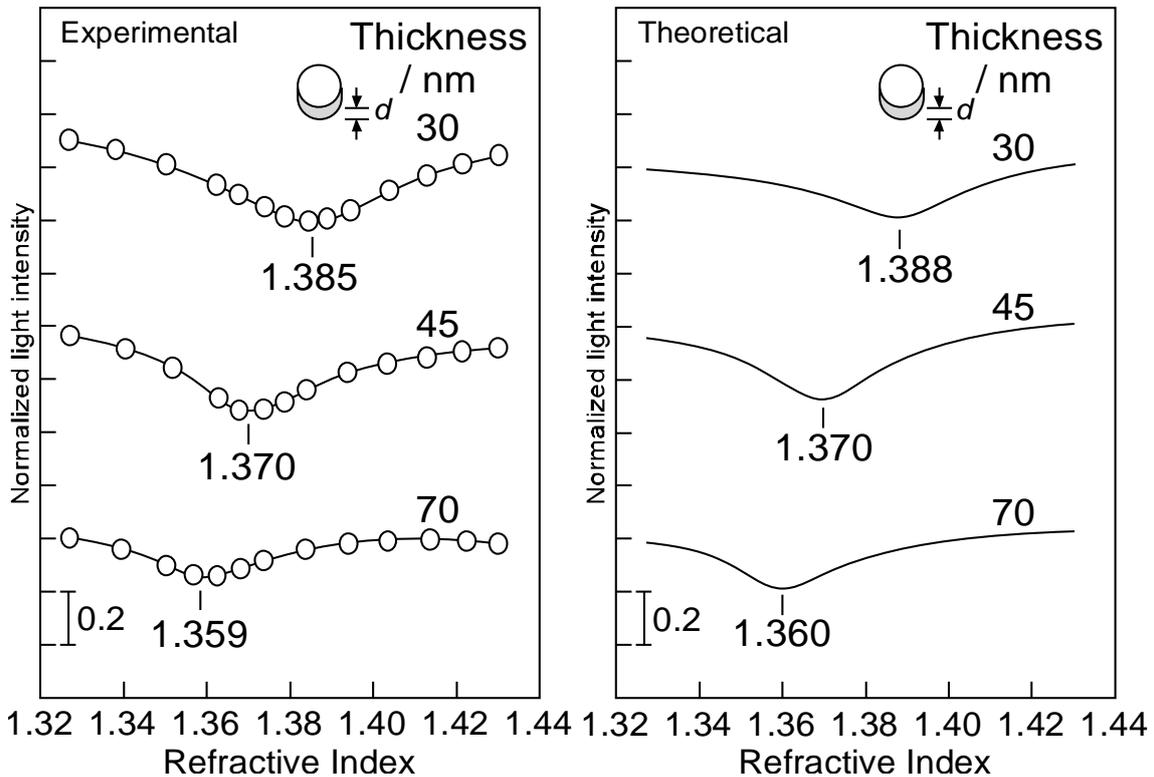


Fig. 3. 4 Experimental and theoretical response curves for the 2-mm-diameter Au-deposited glass rod sensors with a deposition length of 100 mm and film thicknesses of 30, 45, and 70 nm. The experimental curves were obtained for methanol solutions of ethylene glycol, which were kept at 25°C. The Au film on a glass rod has a geometric thickness distribution in which the maximum value represents the thickness (d).

実験と理論の SPR 現象に起因する最小値は膜厚が大きくなるにつれて低屈折率側へとシフトした。これは金蒸着光ファイバーセンサーと同じ傾向である⁵⁵⁾⁶¹⁾。膜厚 30, 45, 70 nm における実験の最小値の屈折率はそれぞれ 1.385, 1.370, 1.359 RIU であり、同じ条件の理論値は 1.388, 1.370, 1.360 RIU である。Table 3. 1 に 30, 45, 70 nm における実験と理論の最小値の屈折率、応答、半値幅(FWHM)を示す。応答は最小値における透過光の強度であり、値が小さいほど大きな応答となる。FWHM は応答の最大値の半分の時の応答曲線の幅を示す。Lin ら²⁷⁾によって見積もられた誘電率の実部と虚部の誤差はそれぞれ $\pm 1\%$ と $\pm 15\%$ である。Table 3. 1 の不確かさは、実験曲線に対しては標準偏差を表しており、理論曲線においては金の誘電率の誤差に起因した最大変化量の半分を記している。理論曲線の最小値の位置の誤差の最大値は ± 0.001 RIU であると見積もられた。実験曲線における不確かさは ± 0.003 RIU 未満であった。したがって、すべての理論の最小値の位置は実験のそれと誤差内で良く一致した。理論の応答については、30 nm の膜厚条件を除く実験と良く一致した。すべての理論曲線の半値幅は同条件の実験曲線のそれよりも小さかった。

Table 3. 1 Refractivities at the minima, responses, and full-widths at a half maximum (FWHM) in the experimental and theoretical response curves of the Au-deposited SPR glass rods with various thicknesses of Au films obtained at a wavelength of 654 nm.

Thickness (nm)	Experimental curve			Theoretical curve		
	Minimum (RI unit)	Response	FWHM	Minimum (RI unit)	Response	FWHM
30	1.385	0.70	0.048	1.388	0.82	0.036
45	1.370	0.76	0.039	1.370	0.77	0.030
70	1.359	0.84	0.031	1.360	0.83	0.027
Uncertainty	± 0.003	± 0.04	± 0.002	± 0.001	± 0.01	± 0.002

The sensor elements are the Au-deposited glass rods of 2 mm in diameter with a deposition length of 100 mm.

Fig. 3. 5 はガラス棒径が直径 1, 2, 4 mm, 蒸着長さが 100 mm, 膜厚が 45 nm の金蒸着ガラス棒センサーの実験と理論の応答曲線である. 1 と 4 mm の実験曲線は同じ LED(発光波長 654 nm, ピーク幅 25 nm) で受光部にフォトダイオード (PD, Hamamatsu S2386-44K) 検出器を用いたものである⁶⁰⁾. PD からの電流をノイズ低減用の 4.7 μ F のコンデンサーと並列に接続した 10 k Ω の抵抗を用いて電圧に変換し, デジタルマルチメータ (Yokogawa 755501-1) を用いて測定された⁶⁰⁾. 2 mm 径の金蒸着ガラス棒センサーシステムの応答曲線の最小値と FWHM は, 受光部にミニ分光器を用いた場合で違いがなく⁶⁰⁾, 光源のスペクトル線幅(25 と 8 nm) も応答に影響を与えなかった.

ガラス棒径 1, 2, 4 mm のセンサーの最小値の屈折率は実験値が 1.375, 1.370, 1.363 RIU であり, 理論値が 1.373, 1.370, 1.359 RIU である. 既知の誘電率の金薄膜について, 一定の波長の光を様々な入射角で金表面へ入射した場合, SPR 共鳴角は試料の屈折率の減少に伴って単調に減少する⁶⁰⁾. このセンサー素子の幾何学的な計算から, 入射光の角度幅はガラス棒径が 1, 2, 4 mm の時に 86.1~89.8, 82.3~89.6, 75.3~89.1 $^\circ$ と見積もられる⁶⁰⁾. 入射光の低角度への増加は低屈折率での SPR を導く⁶⁰⁾. したがって, 実験と理論曲線の最小値はガラス棒径が増加するに従って低屈折率側へとシフトする.

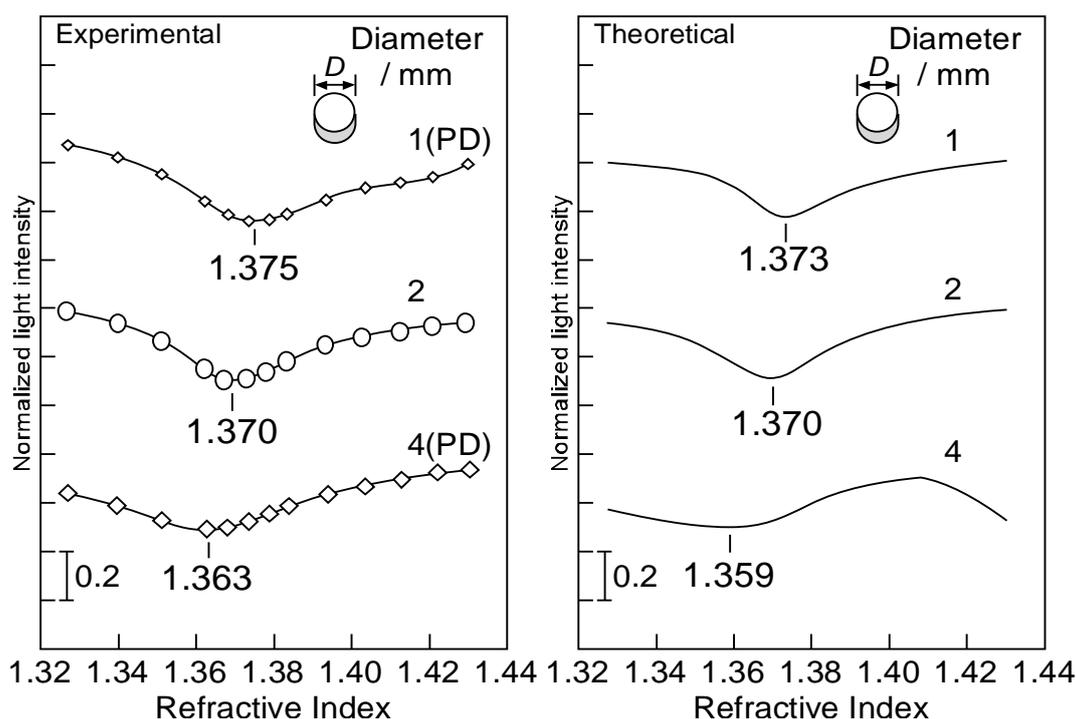


Fig. 3. 5 Experimental and theoretical response curves for the 1-, 2-, and 4-mm-diameter (D) Au-deposited glass rod sensors with a deposition length of 100 mm and a film thickness of 45 nm. The experimental curves were obtained for methanol solutions of ethylene glycol, which were kept at 25 $^\circ$ C.

実験と理論の最小値の屈折率, 応答, FWHM を Table 3. 2 にまとめた. 理論曲線の FWHM は実験曲線に近い値となったが, 最小値の屈折率は ± 0.004 RIU できわめて良く一致した. 実験と理論の最小値の位置の良い一致は, 応答モデルとこれに関係した計算手法の両方がこのセンサーシステムに適合していることを示している. しかし, 4 mm ガラス棒の結果について, 高屈折率側(>1.41 RIU)の強度に違いが生じている. これは 4 mm ガラス棒のセンサーが他のセンサーと比べて小さな入射角範囲を持つため, 4 mm のガラス棒径の場合は, ガラス棒と試料の臨界角よりも小さな入射角の光の漏れの影響を強く受けるためであると考えている. しかし, 4 mm ガラス棒センサーの実験曲線はこのような現象が見られない. この両者の違いはまだ明らかになっていないが, 実際の入射角範囲が理論のそれよりも狭いためではないかと推測している.

Table 3. 2 Refractivities at the minima, responses, and full-widths at a half maximum (FWHM) in the experimental and theoretical response curves of the Au-deposited SPR glass rods with various diameters of the glass rods obtained at a wavelength of 654 nm.

Diameter (mm)	Experimental curve			Theoretical curve		
	Minimum (RI unit)	Response	FWHM	Minimum (RI unit)	Response	FWHM
1	1.375	0.68	0.060	1.373	0.78	0.029
2	1.370	0.76	0.039	1.370	0.77	0.030
4	1.363	0.85	0.039	1.359	0.92	0.034
Uncertainty	± 0.003	± 0.04	± 0.005	± 0.001	± 0.01	± 0.002

The sensor elements are the Au-deposited glass rods with a deposition length of 100 mm and a thickness of 45 nm.

Fig. 3. 6は2 mm径の金蒸着ガラス棒において、膜厚45 nmで蒸着長さを10, 20, 50, 100 mmに変えた場合の実験と理論の曲線である。10, 20, 50 mmの蒸着長さの実験曲線は前述のPDを受光器として用いたものである⁶⁰。実験と理論の最小値の屈折率、応答、FWHMをTable 3. 3にまとめた。蒸着長さが長くなるに従ってセンサー内部における反射回数が増えるため、センサーの応答が大きくなっている。10, 20, 50, 100 mm蒸着長さにおける実験曲線の最小値の屈折率は、それぞれ1.365, 1.366, 1.368, 1.370 RIUであり、これに対応する理論曲線では、1.367, 1.367, 1.368, 1.370 RIUである。蒸着長さ10, 20, 50, 100 mmの入射角の範囲は82.3~88.6, 82.3~88.9, 82.3~89.3, 82.3~89.6°である⁶⁰。蒸着長さの増加による入射角の増加は小さい。したがって、最小値の屈折率は、蒸着長さが増えるに従ってわずかに大きくなっている。理論曲線のFWHMは実験曲線のそれよりも小さいが、最小値の屈折率と応答は理論と実験が良く一致している。この最小値の位置と応答の良い一致はまた、本応答モデルと計算手法が適切であることを示している。

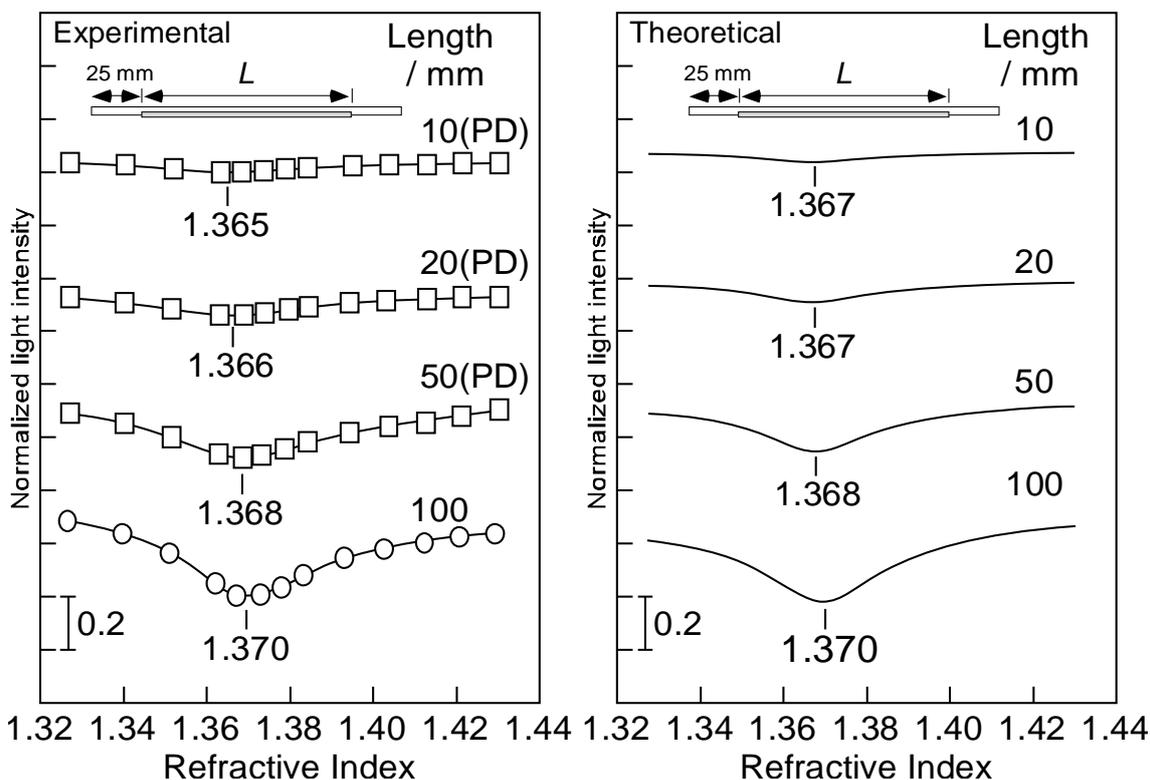


Fig. 3. 6 Experimental and theoretical response curves for the 2-mm-diameter Au-deposited glass rod sensors with deposition lengths (L) of 10, 20, 50, and 100 mm and a film thickness of 45 nm. The distance from the end of the glass rod to the end of the Au film was 25 mm. The experimental curves were obtained for methanol solutions of ethylene glycol, which were kept at 25°C.

Table 3. 3 Refractivities at the minima, responses, and full-widths at a half maximum (FWHM) in the experimental and theoretical response curves of the Au-deposited SPR glass rods with various deposition lengths obtained at a wavelength of 654 nm.

Length (mm)	Experimental curve			Theoretical curve		
	Minimum (RI unit)	Response	FWHM	Minimum (RI unit)	Response	FWHM
10	1.365	0.97	0.040	1.367	0.97	0.028
20	1.366	0.93	0.037	1.367	0.94	0.028
50	1.368	0.83	0.039	1.368	0.86	0.028
100	1.370	0.76	0.039	1.370	0.77	0.030
Uncertainty	± 0.003	± 0.04	± 0.002	± 0.001	± 0.01	± 0.001

The sensor elements are the Au-deposited glass rods of 2 mm in diameter with a thickness of 45 nm.

金蒸着ガラス棒センサーの応答の実際的なシミュレーションへの応用のためには、最も重要なパラメータが何であるかを探る必要がある。LEDの強度分布と金薄膜のガラス棒の子午線方向の膜厚分布は理論計算において重要なパラメータであると考えられているが、応答曲線に関するこれらのパラメータの影響は、実際には非常に小さいことが分かり、Linら²⁷⁾の誘電率の誤差に由来する理論曲線の誤差範囲に入ってしまう。

Fig. 3. 7にガラス棒上の45 nmの膜厚の金薄膜において、断面方向の膜厚の分布に関する理論曲線を示す。ガラス棒の径と金蒸着長さはそれぞれ2 mmと100 mmである。蒸着金薄膜はガラス棒上で同じ面積で3分割され、計算(b), (c), (d)がそれぞれの蒸着金薄膜に対して行われた。ガラス棒上における膜厚分布は、(a)が45.0~0 nm, (b)が45.0~39.0 nm, (c)が39.0~22.5 nm, (d)が22.5~0 nmとなっている。理論曲線(b)の最小値の屈折率は、理論曲線(a)と良く一致した。しかし、理論曲線(c)と(d)の最小値の屈折率は増加しており、応答は弱くなっていた。これらの結果から、最大膜厚を持った金薄膜が応答に最も重要な役割を果たしていることが明らかになった。しかし、金薄膜の薄い部分は、応答曲線の高屈折率側に少し寄与していることが考えられる。

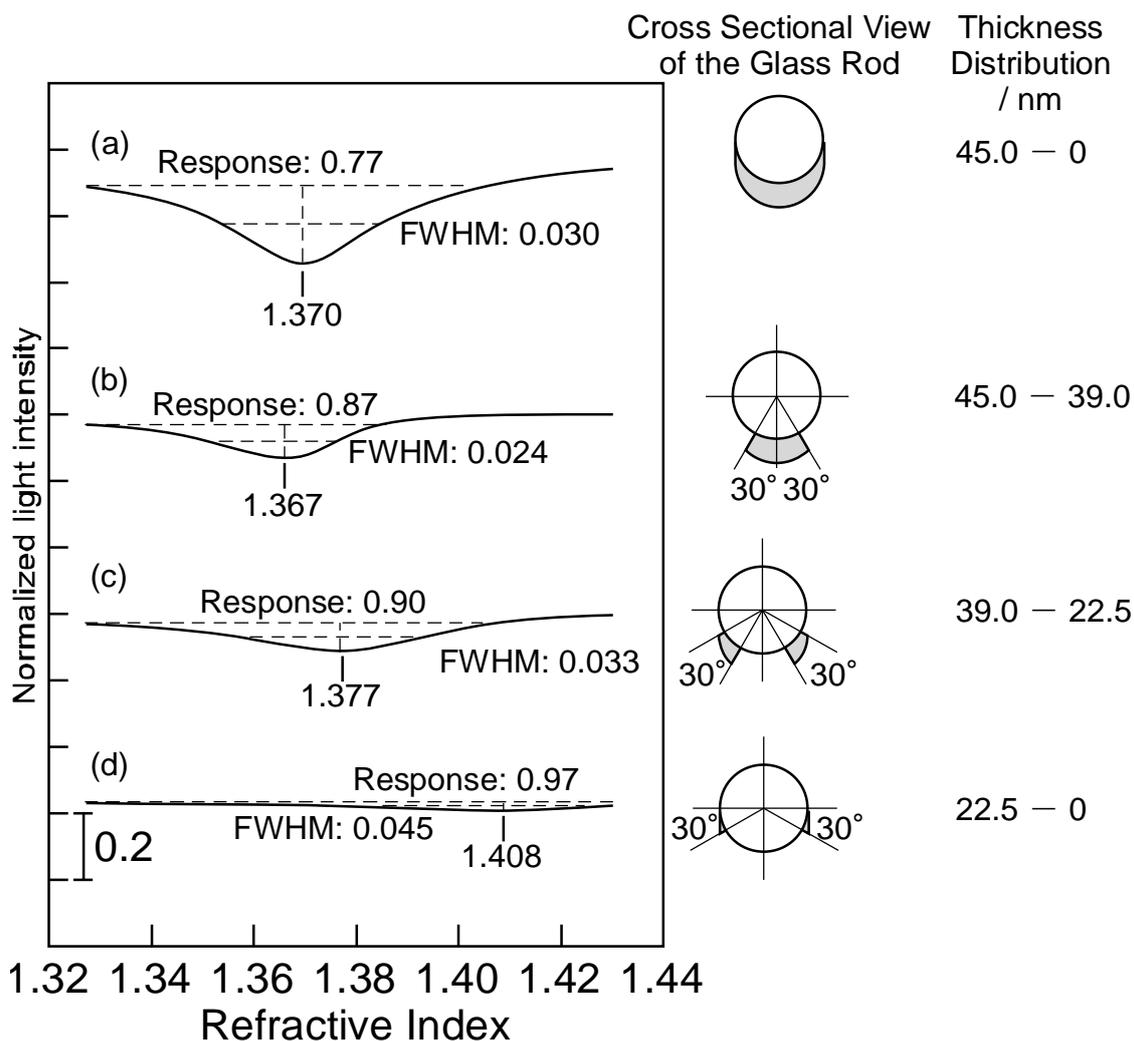


Fig. 3. 7 Theoretical response curves of the 2-mm-diameter Au-deposited glass rod sensors with deposition length of 100 mm and a film thickness of 45 nm. The deposited Au film was divided into three parts on the glass rod and the calculations for (b), (c), and (d) were carried out for each deposited Au film. The thickness distributions on the glass rod are (a) 45.0–0 nm, (b) 45.0–39.0 nm, (c) 39.0–22.5 nm, and (d) 22.5–0 nm.

3・5 結言

本章では、従来からの 3 層フレネル等式とセンサーの幾何学形状を考慮に入れた計算により、膜厚分布を持つ金蒸着ガラス棒 SPR センサーの応答曲線を計算する単純な方法を提示した。様々な膜厚と蒸着長さを持った金蒸着ガラス棒センサーの応答曲線が計算され、その計算結果が実験結果と良く一致することを確かめた。センサー装置には、光源として LED(654 nm)、受光部としてミニ分光器を用いている。断面方向の蒸着金薄膜の膜厚分布の寄与がセンサーの応答に対して支配的であり、センサーの応答特性を計算するに当たって最も重要なパラメータであることが分かった。最大膜厚を含む金薄膜が応答特性を決める最も重要な役割を果たしている。しかし、金薄膜の薄い部分もまたわずかながら応答曲線の高屈折率側に影響を与えている。しかし、LED 強度分布とガラス棒上の金薄膜の子午線方向の膜厚分布は応答特性にほとんど影響がない。理論曲線の半値幅は実験曲線のそれよりも小さかったが、すべての最小値の屈折率とほとんどの応答の大きさは理論曲線と良く一致した。このことは、3 層フレネル等式を用いることで、金蒸着ガラス棒 SPR センサーの応答特性と性能を容易かつ単純に推測できることを示している。

文献

- 1) J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz: *Sens. Actuators B*, **54**, 3 (1999).
- 2) J. Homola: *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 528 (2003).
- 3) X. Liu, D. Song, Q. Zhang, Y. Tian, L. Ding, H. Zhang: *Trends Anal. Chem.*, **24**, 887 (2005).
- 4) A. K. Sharma, R. Jha, B. D. Gupta: *IEEE Sens. J.*, **7**, 1118 (2007).
- 5) W. H. Weber, S. L. McCarthy: *Phys. Rev. B*, **12**, 5643 (1975).
- 6) M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell, S. E. Bell, R. R. Bell, R. W. Alexander, C. A. Ward: *Appl. Opt.*, **22**, 1099 (1983).
- 7) R. D. Olney, R. J. Romagnoli: *Appl. Opt.*, **26**, 2279 (1987).
- 8) J. W. Sadowski, J. Lekkala, I. Vikholm: *Biosens. Bioelectron.*, **6**, 439 (1991).
- 9) R. C. Jorgenson, S. S. Yee: *Sens. Actuators, B*, **12**, 213 (1993).
- 10) R. C. Jorgenson, S. S. Yee: *Sens. Actuators, A*, **43**, 44 (1994).
- 11) L. A. Obando, K. S. Booksh: *Anal. Chem.*, **71**, 5116 (1999).
- 12) L. A. Obando, D. J. Gentleman, J. R. Holloway, K. S. Booksh: *Sens. Actuators, B*, **100**, 439 (2004).
- 13) B. Grunwald, G. Holst: *Sens. Actuators, A*, **113**, 174 (2004).
- 14) M. Iga, A. Seki, K. Watanabe: *Sens. Actuators, B*, **101**, 368 (2004).
- 15) M. Iga, A. Seki, K. Watanabe: *Sens. Actuators, B*, **106**, 363 (2005).
- 16) H. Suzuki, M. Sugimoto, Y. Matsui, J. Kondoh: *Meas. Sci. Technol.*, **17**, 1547 (2006).
- 17) K. Balaa, M. Kanso, S. Cuenot, T. Minea, G. Louarn: *Sens. Actuators, B*, **126**, 198

- (2007).
- 18) H. Suzuki, M. Sugimoto, Y. Matsui, J. Kondoh: *Sens. Actuators, B*, **132**, 26 (2008).
 - 19) C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, A. El-Shaikh, H. Gagnaire: *Anal. Chim. Acta*, **319**, 121 (1996).
 - 20) A. Trouillet, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire: *Pure Appl. Opt.*, **5**, 227 (1996).
 - 21) C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire: *Sens. Actuators, A*, **54**, 589 (1996).
 - 22) A. Abdelghani, J. M. Chovelon, J. M. Krafft, N. Jaffrezic-Renault, A. Trouillet, C. Veillas, C. Ronot-Trioli, H. Gagnaire: *Thin Solid Films*, **284/285**, 157 (1996).
 - 23) A. Abdelghani, C. Veillas, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire: *Synth. Met.*, **90**, 193 (1997).
 - 24) A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire: *Sens. Actuators, B*, **38/39**, 407 (1997).
 - 25) A. Trouillet, C. Veillas, J. P. Goure, H. Gagnaire: *SPIE*, **3483**, 109 (1998).
 - 26) W. B. Lin, N. Jaffrezic-Renault, A. Gagnaire, H. Gagnaire: *Sens. Actuators*, **84**, 198 (2000).
 - 27) W. B. Lin, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, *Appl. Opt.*: **39**, 3261 (2000).
 - 28) W. B. Lin, M. Lacroix, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire: *Sens. Actuators, B*, **75**, 203 (2001).
 - 29) A. Abdelghani, N. Jaffrezic-Renault: *Sens. Actuators, B*, **74**, 117 (2001).
 - 30) R. Alonso, F. Villuendas, J. Tornos, J. Pelayo: *Sens. Actuators, A*, **37/38**, 187 (1993).
 - 31) J. Homola: *Sens. Actuators, B*, **29**, 401 (1995).
 - 32) J. Homola, R. Slavík: *Electron. Lett.*, **32**, 480 (1996).
 - 33) R. Slavík, J. Homola, J. Čtyroký: *SPIE*, **3105**, 325 (1997).
 - 34) R. Slavík, J. Homola, J. Čtyroký: *Sens. Actuators, B*, **51**, 311 (1998).
 - 35) R. Slavík, J. Homola, J. Čtyroký: *Sens. Actuators, B*, **54**, 74 (1999).
 - 36) R. Slavík, J. Homola, J. Čtyroký, E. Brynda: *Sens. Actuators, B*, **74**, 106 (2001).
 - 37) R. Slavík, J. Homola, E. Brynda: *Biosens. Bioelectron.*, **17**, 591 (2002).
 - 38) M. Piliarik, J. Homola, Z. Maníková, J. Čtyroký: *Sens. Actuators, B*, **90**, 236 (2003).
 - 39) W. P. Chen, J. M. Chen: *J. Opt. Soc. Am.*, **71**, 189 (1981).
 - 40) X. Caide, S.-F. Sui: *Sens. Actuators, B*, **66**, 174 (2000).
 - 41) K. Kurihara, K. Suzuki: *Anal. Chem.*, **74**, 696 (2002).
 - 42) K. Kurihara, K. Nakamura, E. Hirayama, K. Suzuki: *Anal. Chem.*, **74**, 6323 (2002).
 - 43) K. Kurihara, K. Nakamura, K. Suzuki: *Sens. Actuators, B*, **86**, 49 (2002).
 - 44) Y. Xu, N. B. Jones, J. C. Fothergill, C. D. Hanning: *J. Mod. Opt.*, **47**, 1099 (2000).
 - 45) A. K. Sharma, B. D. Gupta: *Sens. Actuators, B*, **100**, 423 (2004).

- 46) Y. Xu, A. Cottenden, N. B. Jones: *Opt. Quantum Electron.*, **37**, 1129 (2005).
- 47) A. K. Sharma, B. D. Gupta: *J. Appl. Phys.*, **101**, 93111 (2007).
- 48) A. K. Sharma, G. J. Mohr: *J. Phys. D*, **41**, 55106 (2008).
- 49) 満塩 勝, 鎌田薩男: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **48**, 757 (1999).
- 50) 満塩 勝, 吉留俊史, 鎌田薩男: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **49**, 307 (2000).
- 51) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Anal. Sci.*, Suppl., **17**, i1721 (2001).
- 52) 満塩 勝, 東 修作, 肥後盛秀: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **52**, 433 (2003).
- 53) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Anal. Sci.*, **19**, 1421 (2003).
- 54) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Sens. Actuators, A*, **111**, 252 (2004).
- 55) M. Mitsushio, M. Higo: *Anal. Sci.*, **20**, 689 (2004).
- 56) M. Mitsushio, K. Miyashita, M. Higo: *Sens. Actuators, A*, **125**, 296 (2006).
- 57) M. Mitsushio, K. Watanabe, Y. Abe, and M. Higo: *Sens. Actuators, A*, **163**, 1 (2010).
- 58) M. Mitsushio, Y. Abe, M. Higo: *Anal. Sci.*, **26**, 949 (2010).
- 59) M. Mitsushio, M. Higo: *Anal. Sci.*, **27**, 247 (2011).
- 60) M. Mitsushio, M. Higo: *Opt. Commun.*, **285**, 3714 (2012).
- 61) 満塩 勝, 肥後盛秀: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **61**, 999 (2012).
- 62) Sigma Koki Technical Reference: Characteristic of Glass Materials,
http://www.sigma-koki.com/pages/guide/B_optical-data-1_en.php, 2013.9.3.

第4章 テフロン AF2400 で被覆したセンサーの応答特性と応用

4・1 諸言

表面プラズモン共鳴(SPR)は、金属中の自由電子と光との相互作用であり^{1)~5)}、金属薄膜の誘電率と金属薄膜に接触している試料の屈折率に対応した条件の入射光が共鳴吸収を起こす現象である。この現象を利用したセンサーは屈折率に対してのみ応答するため、選択性を付与する方法が多く研究者達によって試みられてきた^{1)~3) 6)~15)}。その方法は、抗原抗体反応を利用するもの^{1)~3) 7) 12)}、酸塩基反応を利用するもの¹⁰⁾、イオノフォアと金属イオンの錯体形成反応を利用するもの^{11) 13)}、鑄型分子ポリマーを利用するもの^{8) 9) 15)}、寒天膜への分子の拡散を利用するもの¹⁴⁾と、多岐にわたっている。しかし、生化学や化学的な相互作用を利用する膜は経時劣化が早いため、寿命が長く安定な選択膜が強く望まれている。

テフロン AF1600 と AF2400 は、2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole と tetrafluoroethylene のランダムな共重合体であり^{16)~23)}、かさ高いジオキソールユニットのために非晶質構造を有し¹⁷⁾、半径 3~8Å の微細孔を持っており、きわめて高いガス透過性を示す^{18) 21)}。Kurauchi ら²⁴⁾はキトサン/ポリビニルアルコール混合膜をテフロン AF1600 で覆った選択膜を持つ光ファイバーエタノールセンサーを開発した。テフロン AF1600 と AF2400 の屈折率はそれぞれ 1.31 と 1.29 RIU であり¹⁶⁾、一般的に高屈折率のガラスを導波路として用いる SPR センサー素子の選択膜として非常に優れた特性である。Podgorsek ら^{25)~27)}は AF1600 を選択膜とした銀薄膜による SPR センサー素子を用いて、ベンゼン、トルエン、キシレン蒸気に対する選択性の検討と、これらの蒸気のテフロン薄膜への拡散係数の算出を行った。Erickson ら²⁸⁾は金薄膜を用いた近赤外 SPR センサー装置を用いて、酸素プラズマエッチングを行った AF1600 選択膜による水中のベンゼン、トルエン、キシレンの検出を行った。しかしながら、混合溶液中から特定の物質を選択的に検出した研究はなく、また SPR センサーにおいて、同系統のテフロンである AF2400 による選択性に関する研究も報告されていない。

本研究室では、センサー素子を透過してきた He-Ne レーザー(632.8 nm)の強度変化を波長や角度の掃引を必要としないシンプルな構造で、コア表面に金を蒸着したマルチモード光ファイバーによる SPR センサーシステムを開発している^{29)~40)}。さらに発光ダイオードを光源とした金蒸着ガラス棒センサーを開発し、ガラス棒の直径(1~4 mm)や軸方向蒸着の長さ(10~100 mm)に関する応答特性の変化について検討を行った^{41) 42)}。近年、 α -mercaptoethyl- ω -methoxy polyoxyethylene(以下 PEG チオール)吸着層と AF1600 被覆層を形成した金蒸着光ファイバーセンサーの開発に成功した⁴³⁾。このセンサーは蒸留酒である焼酎だけでなく、糖分や有機酸のような共存物が存在する醸造酒の日本酒とワインのエタノール度数の直接測定も可能である。これらの選択膜の技術を応用した金蒸着ガラス棒センサーの開発も行っている⁴⁴⁾。テフロン AF2400 もまた、AF1600 と同等かそれ以上の小さな分子に対する選択性と良い応答を示すことが期待できる。

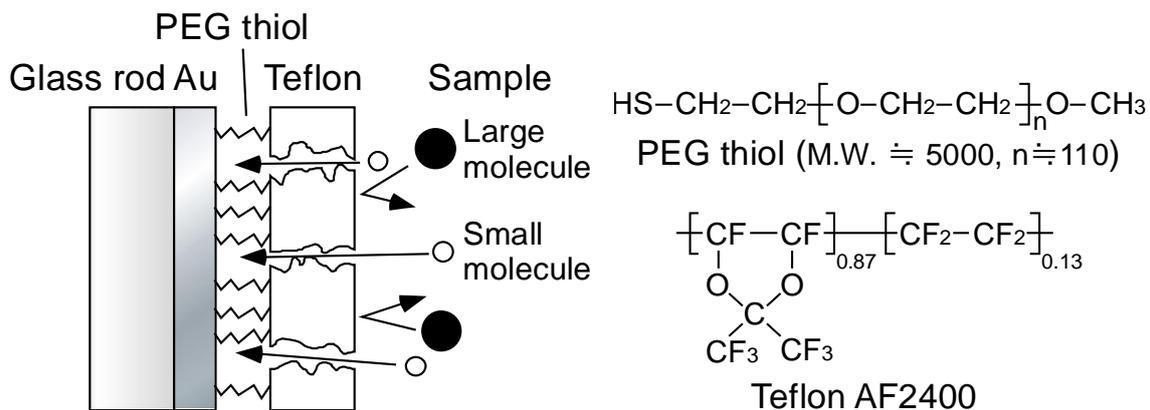


Fig. 4. 1 Schematic representation of response principle of Au-deposited SPR glass rod sensor coated with α -mercaptoethyl- ω -methoxy polyoxyethylene (PEG thiol) layer and Teflon AF2400 overlayer. Small molecules in the sample solution pass through the porous structure of the Teflon AF2400 selective layer (approximately 12 μm thick) and accumulate in the PEG thiol spacer layer (approximately 13 nm thick). The accumulated small molecules are then detected selectively and sensitively via the SPR phenomenon on the Au film deposited on the silicate glass rod.

Fig. 4. 1 にテフロン AF2400 で被覆した PEG チオール層を吸着させた金蒸着ガラス棒における応答の模式図を示す。センサー素子は石英ガラス/金薄膜/PEG チオール層/テフロン AF2400 層の構造を持っている。テフロン AF2400 は 87 mol% の 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole と 13 mol% の tetrafluoroethylene から構成されており、強い疎水性を示す。テフロン AF 薄膜は前述のジオキソールユニットに由来する多孔質のため、分子ふるいの特性を持っており^{17)~23)}、AF2400の方が AF1600 よりもガス透過性が高い¹⁶⁾。PEG チオールは金薄膜上に自己会合単分子膜を形成し^{45)~48)}、テフロン AF2400 と金薄膜の間に親水性のスペーサー層を形成する⁴³⁾⁴⁴⁾。したがって、テフロン層により選択的に透過してきた親水性の小分子は PEG チオールスペーサー層に蓄積され、選択膜層の屈折率の変化として SPR センサーで検知される。

本章ではテフロン AF2400 で被覆した金蒸着ガラス棒 SPR センサーの応答性と選択性について記述する。金薄膜上の PEG チオールの吸着と自己会合単分子膜の形成について、無修飾の金蒸着ガラス棒 SPR センサーの応答と X線光電子分光法(XPS)により検討した。テフロン被覆層の形成とその膜厚について、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて研究した。各種のエタノール水溶液を用いてセンサーの応答性と選択性を評価し、長期使用による経時劣化についても検討した。蒸留酒である焼酎と醸造酒の清酒とワイン中のエタノールの濃度の直接測定を行い、実用性についても検討した。

4・2 実験

PEG チオール層とテフロン AF1600 層をもった金蒸着ガラス棒センサーの作製方法の詳細については既出の論文⁴⁴⁾で報告している。簡潔に記述すると、始めに直径 2 mm, 長さ 140 mm の石英ガラス棒の側面に 6×10^{-4} Pa 未満の真空において 1 nm/s の速度で室温において 45 nm の厚さの金薄膜を真空蒸着し, SPR センサー素子を作製した。金蒸着時の誤差は 0.3 nm 未満であった。この金蒸着ガラス棒を 0.1 mM の PEG チオール(ME-050SH, MW=5,000, NOF Corporation, Tokyo, Japan)のエタノール溶液に 1 時間浸漬し, スペーサー層を形成した。これをエタノールで完全に洗浄し, 30 分間空气中で乾燥した。最後にセンサー素子を 35 mg/ml のテフロン AF2400(DuPont, Wilmington, DE, USA)のフロリナート(Sumitomo 3M, Tokyo, Japan, Fluorinert FC-77 または FC-72 または FC-3283)溶液に浸漬して引き上げ乾燥させる工程を 5 回繰り返す, 金/PEG チオールの上にテフロン被覆層を形成してセンサーとした。センサー素子を試料流入・排出用のテフロンチューブと共に直径 5 ~6 mm, 長さ 120 mm のガラス管内に樹脂を用いて固定し, フローセルを形成した。試料は 25°C でセンサーセル内に流入させた。

センサーシステムも既出論文⁴⁴⁾に記載のものを使用した。センサーを透過してきた光源の発光ダイオード(LED, SLA-560LT, 発光波長 654 nm, Rohm, Kyoto, Japan)の光量は, フォトデテクター(PD, S2386-44K, Hamamatsu Photonics, Shizuoka, Japan)を接続したデジタルマルチメータ(755501-1, Yokogawa, Tokyo, Japan), または Si 検出器(VOMM-6722B, ILX Lightwave, Bozeman, MT, USA)を接続した光マルチメータ(OMM-6801B, ILX Lightwave)を用いて測定した。これらの光強度をコンピュータに取り込み, 記録と解析を行った。試料の屈折率を Abbe 屈折率計(DR-A1, Atago, Tokyo, Japan)を用いて 2×10^{-4} RIU 未満の屈折率精度で測定した。

金薄膜上の PEG チオール自己会合単分子膜の XPS スペクトルを ESCA-1000(Shimadzu, Kyoto, Japan)により Mg K α 線(1253.6 eV)を用いて測定した。 3×10 mm² の試料表面から垂直方向への光電子を 1.1 eV の分解能で検出した。光電子の結合エネルギーの補正には Au 4f_{7/2} ピークの 84.0 eV を用いた。SEM 写真は E-SEM XL30CP (Philips, Amsterdam, The Netherlands)を用いて加速電圧 5 kV で測定した。金被覆に用いたスパッタコータは SC7610(Quorum Technologies, East Sussex, England)である。金表面における水(50 μ l)の接触角の測定においては水滴をデジタルカメラで撮影し, 解析を行った。

4・3 結果と考察

4・3・1 Au 薄膜上への PEG チオールの吸着

無修飾の金蒸着ガラス棒を用いた PEG チオールの吸着の挙動はこれまでに研究されて, 報告されている⁴⁴⁾。Fig. 4. 2 に無修飾の金蒸着 SPR ガラス棒センサーへの PEG チオールの吸着挙動を示す。透過光の強度は 0 分のエタノール測定時の強度で規格化している。0 ~ 5 分のエタノール流入中の透過光強度のわずかな減少は, 室温の変化によるものである。

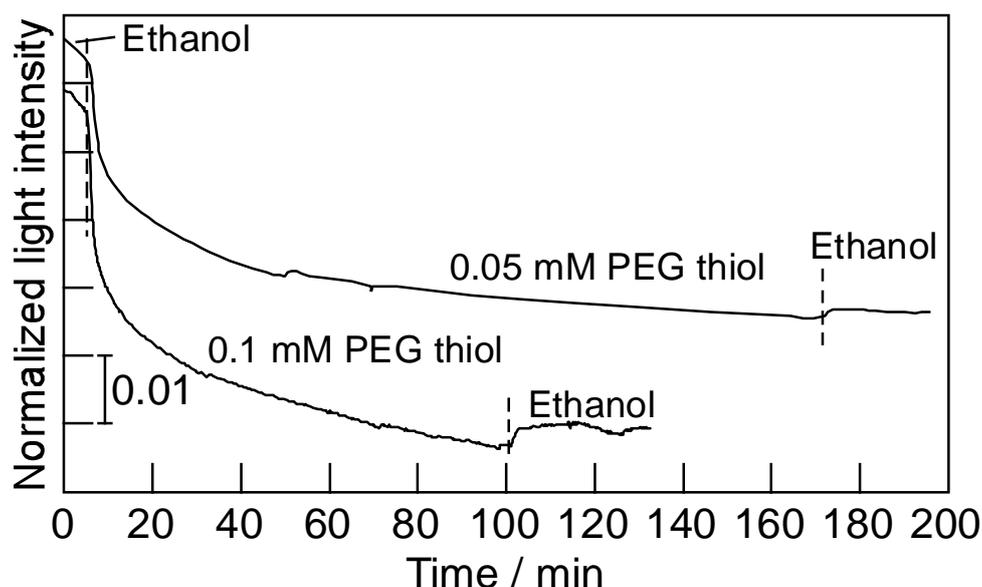


Fig. 4. 2 Responses of Au-deposited SPR glass rod sensors during adsorption of PEG thiol on the Au films of the sensors from 0.05 and 0.1 mM ethanol solutions. The transmitted light intensities of the sensors were normalized relative to those for ethanol at 0 min.

5分間のエタノール洗浄の後、PEGチオールのエタノール溶液(0.05と0.1 mM)をセンサーセルに流入したとき、透過光強度は急激に減少し、60分後にはPEGチオール単分子層の形成により大きな変化を示さなくなった。したがって、スペーサー層の形成には60分で十分であると結論づけた。

PEGチオールは基板表面上に螺旋、ジグザグ、あるいはランダムな構造で吸着されている^{45)~48)}。PEG鎖の結晶における配座は、7分子で構成されたユニットにおいて、2周ねじられて1.948 nmの長さとなった7/2 helixと呼ばれる構造を持っている⁴⁹⁾。本センサーにおいて吸着しているPEGチオールが7/2 helix構造を持つと仮定すると、スペーサー層は約30 nmであると考えられる。

PEGスペーサー層の形成を確認するために、スライドガラス上に蒸着された金表面におけるPEGチオール層のXPSスペクトルを測定した⁴⁴⁾。Fig. 4. 3に無修飾の金薄膜(a)と0.1 mMのPEGチオールのエタノール溶液に60分浸漬した金薄膜(b)のXPSスペクトルを示す。それぞれの金表面上の水接触角も示している。無修飾の金表面においては、きわめて強いAu 4f、中程度の強さのAu 4dとAu 4p、非常に弱いC 1sのピークが観測された⁵⁰⁾⁵¹⁾。PEGチオール吸着操作の後の金表面(b)には、C 1s、O 1s、O Augerのピークが観測された。しかし、PEGチオールがS原子で金表面に吸着されており、PEG鎖がS原子からの光電子の非弾性平均自由行程よりも十分に長いと考えられるため、Sに由来するピークは観測されなかった。一方、金上へのPEGチオール単分子層の形成により、Au 4f、4d、4pピークが

無修飾の場合と比較して弱くなった。PEG チオール吸着前後の Au 4f のピーク面積の相対強度(0.025 ± 0.014)から、金からの光電子の非弾性平均自由行程(3.3 nm)⁴⁶⁾に基づいて PEG チオールスペーサー層の厚さは約 13 nm であると計算された。PEG チオール層の厚さが 7/2 helix 構造から見積もられた 30 nm よりも薄い理由は、金表面の PEG チオール層が結晶と異なりランダムな構造になっているためであると考えられる。金薄膜の PEG チオールのエタノール溶液への浸漬による水接触角は、 $74.6 \pm 2.4^\circ$ から $16.4 \pm 3.3^\circ$ と小さくなっており、PEG チオールが金表面に親水性のスペーサー層を形成していることが確かめられた。

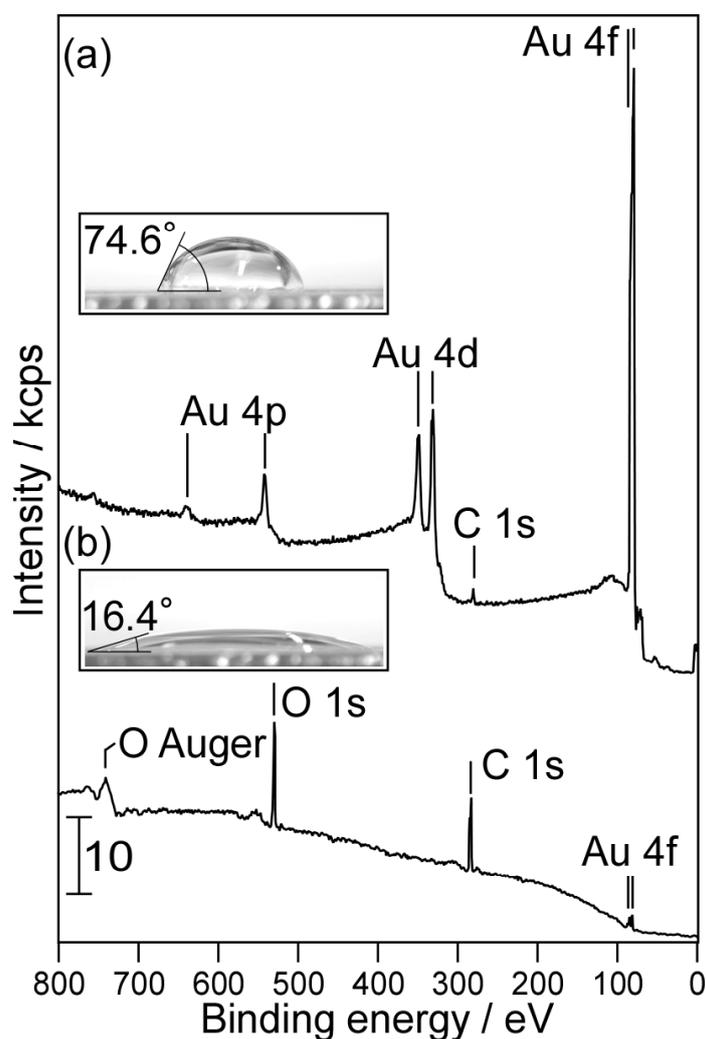


Fig. 4. 3 XPS survey spectra of Au films deposited on slide glasses before (a) and after (b) immersion into a 0.1 mM ethanol solution of PEG thiol for 60 min. Water contact angles on these Au surfaces are also shown. The C 1s and O 1s peaks of the adsorbed PEG thiol were observed, along with weak Au peaks. No peak was observed for S from the adsorbed PEG thiol.

Fig. 4. 3 (b)の O 1s と C 1s の XPS スペクトルを Fig. 4. 4 に示す. O 1s スペクトルは 533.4 eV にシャープで対称的なピークを示しており, 一方 C 1s は 286.8 eV に強いピークと, 約 285 eV にきわめて弱いショルダーを示している. Cacao ら⁴⁸⁾は, 高分解能(0.51 eV)の XPS を用いて金表面上に吸着された PEG チオール(MW: 5,000)の O 1s と C 1s の XPS スペクトルを示している. 彼らの報告によると, O 1s スペクトルは約 532 eV に単一のピークを示している. C 1s のスペクトルはエーテル結合状態に由来する 286.6 eV の主ピークとアルキル基に由来する弱い 284.6 eV のピークを示す. 金表面上における短い PEG 鎖をもつ吸着 PEG チオールの O 1s ピークは, 533 eV に現れることが報告されている⁴⁷⁾. 金表面上において類似の分子構造を持つ吸着 PEG チオールの C1s スペクトルは, 286.5~286.8 eV と 284.9~285.0 eV に二つのピークを示す^{45)~47)}. Fig. 4. 4 の XPS スペクトルは, 金表面上における類似の構造を持つ PEG チオールに関するこれらの文献と良く一致している^{45)~48)}.

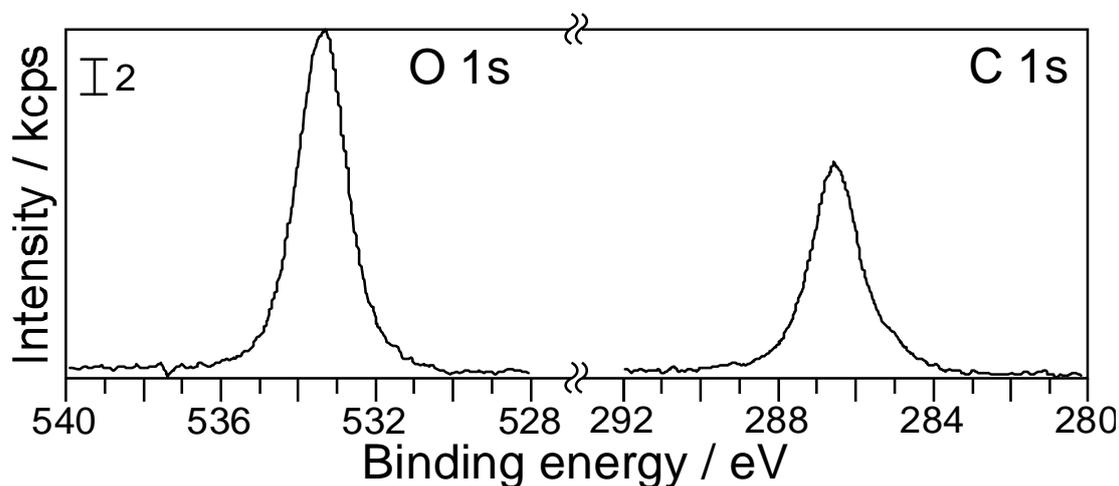


Fig. 4. 4 XPS spectra of O 1s and C 1s for the Au film deposited on slide glass after immersion into a 0.1 mM ethanol solution of PEG thiol for 60 min. The spectral line shape of O 1s at 533.4 eV is symmetrical. The C 1s line shows a strong peak at 286.9 eV and a very weak shoulder at approximately 285 eV.

4・3・2 テフロン AF2400 外部層と膜厚

テフロン AF2400 被覆金蒸着ガラス棒 SPR センサーの断面の SEM 写真を Fig. 4. 5 に示す. 金薄膜と PEG チオール層は薄すぎるため, この写真では観測することはできない. テフロンのフロリナート溶液への浸漬乾燥の回数は 5 回である. 実際に実験に用いた複数のセンサーの断面の 27 枚の SEM 写真から計算した金薄膜上のテフロンの平均膜厚は $12.1 \pm 3.1 \mu\text{m}$ であった. したがって, テフロン層は 1 回の浸漬乾燥工程で約 $2 \mu\text{m}$ の厚さになる. 浸漬乾燥工程が 5 回未満の場合, グルコースを添加したエタノール水溶液による評価において, 十分な選択性が得られなかった. これはテフロン薄膜の形成が不十分であり, 隙間などができているためであると考えている. したがって, 本センサーにおいて十分な分子サイズ選択性を持った AF2400 層の厚さは $12 \mu\text{m}$ が必要であることが分かった.

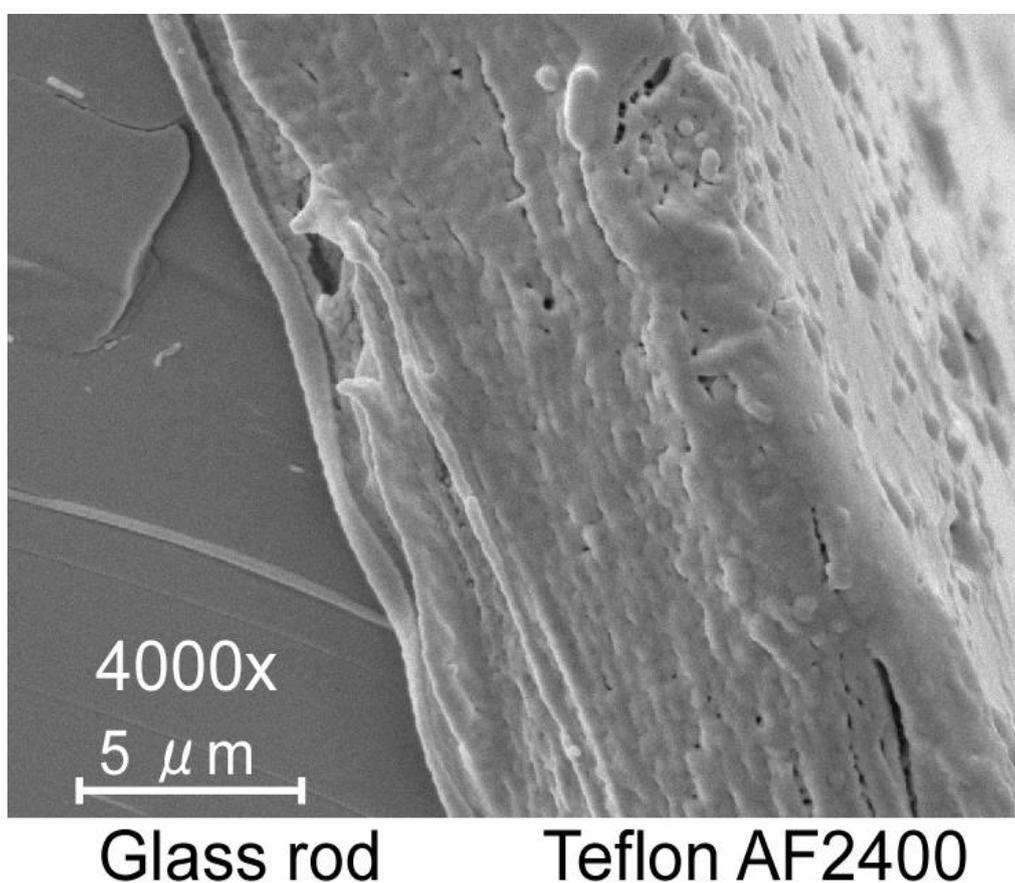


Fig. 4. 5 Cross-sectional SEM image of Teflon AF2400-coated Au-deposited SPR glass rod sensor. The immersion and drying process cycles for application of the Teflon AF2400 solutions were carried out five times. The SEM image magnification is 4000 \times . Fluorinert: FC-77.

4・3・3 PEG チオールスペーサー層を用いた感度増強

Fig. 4. 6にPEGチオールスペーサー層がある場合とない場合の、様々な体積%濃度(% v/v)のエタノール水溶液に対するテフロンAF2400被覆金蒸着ガラス棒SPRセンサーの応答曲線を示す。各プロットは3つの異なるセンサーによる6回の測定の実験値であり、エラーバーは標準偏差の2倍である。PEGチオールスペーサー層がある場合とない場合の応答曲線の傾きは、それぞれ 15.4×10^{-4} と 7.3×10^{-4} (% v/v) $^{-1}$ である。このことは、PEGチオールスペーサー層を形成したセンサーは、形成しない場合に比べて約2倍の感度を持つことを示している。これは、テフロン層を透過してきた試料中の小さな分子が金表面に形成されたPEGチオール層に蓄積されるためである。センサーの感度は用いるPEGの鎖長(MW=5,000または10,000)に依存しなかった。PEGチオール(MW=5,000)層の有無によるAF1600被覆金蒸着光ファイバーセンサーの感度の比較においても、同様にPEGチオール層がある方が高い感度が得られた⁴³⁾。感度の増強は2-メルカプトエタノールまたはチオサリチル酸によるスペーサー層を形成したテフロンAF1600被覆金蒸着SPR光ファイバーセンサーにおいても見られたが、その増強の程度はPEGチオールによるスペーサー層の場合と比較して小さかった。これらの結果から、PEGチオール(MW=5,000)スペーサー層はSPR現象を利用するテフロン被覆金蒸着ガラス棒及び光ファイバーセンサーにおいて感度の増強に重要な役割を果たすことが分かった。

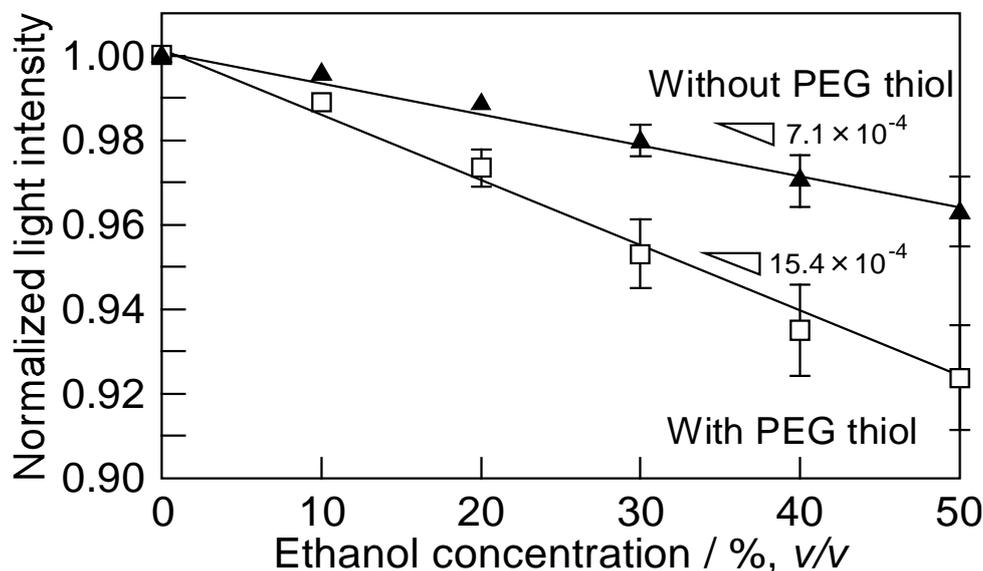


Fig. 4. 6 Response curves of Teflon AF2400-coated Au-deposited SPR glass rod sensors with and without the PEG thiol spacer layer to aqueous ethanol solutions of various concentrations. The intensity values are averages of six measurements for three different sensors for each concentration and the error bars represent double the standard deviations. Fluorinert: FC-3283.

4・3・4 エタノール水溶液に対する PEG チオールとテフロン AF2400 を被覆したセンサーの応答

Fig. 4. 7 は、PEG チオールスペーサー層とテフロン AF2400 薄膜で被覆された金蒸着ガラス棒 SPR センサーの様々な濃度のエタノール水溶液(% , v/v)に対する典型的な応答曲線を示している。データは 1 点/秒のサンプリング速度で記録した。センサーの透過光強度は 0 分の水測定時の透過光強度で規格化を行った。試料を 15 分ごとに交換した。透過光の強度変化はエタノールと水がテフロン層を透過し、PEG チオールスペーサー層に到達したことを示している。試料がセンサーセル内に流入されると、センサーを透過してくる光の強度は数分以内に变化し始め、試料導入から 5 分以内に安定した。センサーの透過光強度は試料濃度に依存して可逆的な応答を示し、この応答も 5 分以内に安定した。金蒸着ガラス棒において、AF1600 選択膜層の場合(応答時間約 15 分、被覆膜層厚さ約 25 μm)⁴⁴⁾と比較して、AF2400 選択膜層の場合は、高いガス透過性と薄い膜厚(約 12 μm)のために、約 5 分という速い応答を示した。

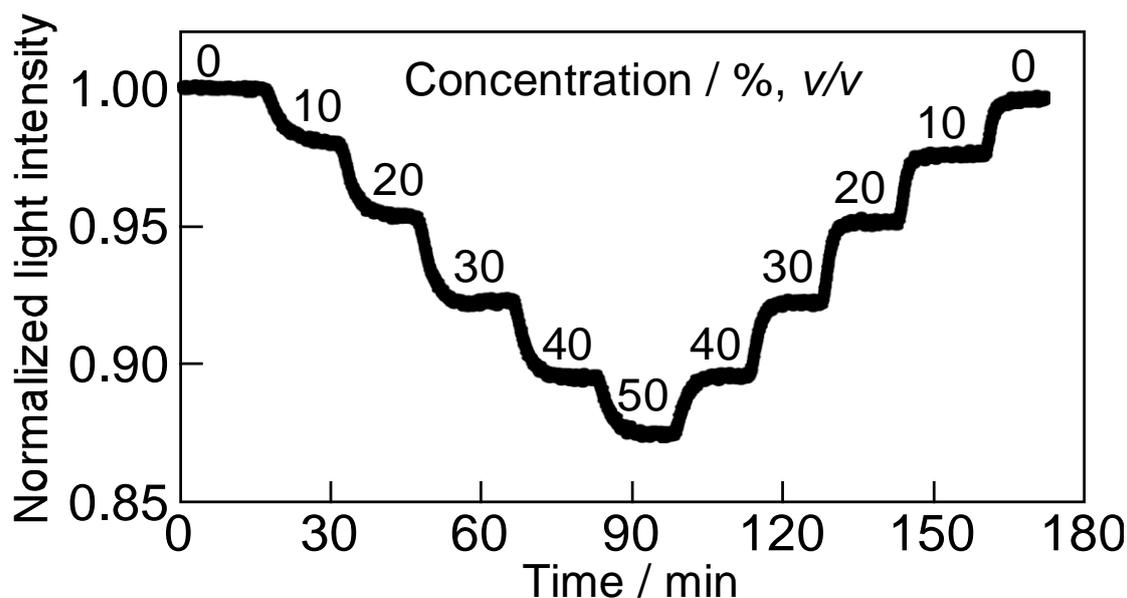


Fig. 4. 7 Typical response of Au-deposited SPR glass rod sensor coated with PEG thiol spacer layer and Teflon AF2400 overlayer to aqueous ethanol solutions with concentrations ranging from 0 to 50%, v/v. The samples were changed every 15 min. Fluorinert: FC-3283.

4・3・5 PEG チオールとテフロン AF2400 で被覆したセンサーの選択的応答特性

テフロン AF2400 と PEG チオールで被覆された金蒸着ガラス棒センサー(a)のグルコース(5), ペンタエリトリトール (4), グリセリン(3), エチレングリコール(2), エタノール(1)の 5%, w/w 水溶液に対する応答を Fig. 4. 8 に示す. なお, 括弧内の数字は水酸基の数を表している. 同じ試料に対する無修飾の金蒸着ガラス棒センサー(b)の応答も示している. 試料を 5~6 分ごとに交換しており, 透過光強度は水(0)の応答で規格化している. 無修飾のセンサー(b)は明らかにすべての試料の屈折率に対して応答を示している. 応答時間は約 1 分であり, これはセンサーセル内の試料が完全に入れ替わるのに要する時間である⁴¹⁾. これに対し, PEG チオールスペーサー層とテフロン層を持ったセンサー(a)はエタノール水溶液(1)のみに応答している. これは水とエタノールのような小さな分子のみがテフロン被覆膜を透過し, 金表面上に形成した PEG チオールスペーサー層に蓄積されていることを示している. 応答時間は約 5 分であり, これは試料がテフロン内に浸透するのに要する時間である. このセンサーはまた 5%, w/w のメタノール, 1-プロパノール, 2-プロパノール水溶液にも応答することが分かっている. これらの結果より, 1 価アルコールのみがテフロン被覆層を透過し, 多価アルコールは透過しないことが分かった. 水素結合に起因する分子の会合状態の違いが 1 価アルコール選択に影響を与えていると考えている.

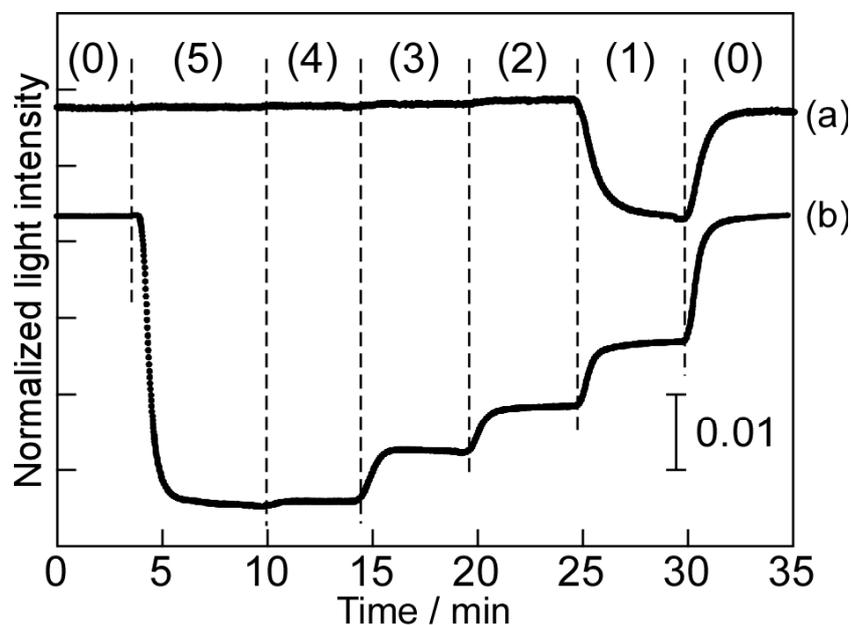


Fig. 4. 8 Typical responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor coated with PEG thiol spacer layer and Teflon AF2400 overlayer (a) and unmodified Au-deposited SPR glass rod sensor (b) to 5% w/w aqueous solutions of glucose (5), pentaerythritol (4), glycerin (3), ethylene glycol (2), ethanol (1), and water (0). The samples were exchanged every 5–6 min.

Fig. 4. 9 に各種濃度(% , w/w)のエタノール水溶液について、グルコース添加(5.0% , w/w)の有無における PEG チオールスペーサー層とテフロン AF2400 被覆層を持ったセンサー (a) 及び無修飾のセンサー(b)の応答を示す。Fig. 4. 9 の横軸はエタノール水溶液の濃度を示している。それぞれの試料に対する透過光強度を溶媒(蒸留水, 屈折率 1.3325 RIU)測定時の透過光強度で規格化している。無修飾金蒸着ガラス棒 SPR センサーは選択性がないため、グルコースが添加されたエタノール水溶液の応答(b)は、グルコースによる屈折率上昇があるためにグルコースが添加されない場合の応答よりも大きい。しかし、PEG チオールスペーサー層とテフロン AF2400 被覆層を持ったセンサーの応答(a)はグルコースの影響を受けておらず、合計 16 回を越えるグルコース添加有りとなしの測定における偏差は 1%未満であった。Fig. 4. 9 (a)の各濃度のエタノール水溶液において、グルコース添加の有無にかかわらず同一の応答を示すことは、このセンサーがこれらのエタノール水溶液の濃度に対してのみ応答することを明らかにしている。また、このセンサーはグルコース(1.5% , w/w)、酒石酸(1.0% , w/w)、グルタミン酸(0.25% , w/w)を含んだエタノール水溶液についても、添加物に対して応答を示さなかった。

PEG チオールスペーサー層とテフロン AF2400 被覆膜の経時劣化についても検討を行った。Fig. 4. 10 に 5% , w/w グルコースの添加がある場合とない場合のエタノール水溶液(% , v/v)に対する作製した直後のセンサー(a)と、(a)の測定後に真空デシケータ中に 6 ヶ月保存されたセンサー(b)の応答を示す。6 ヶ月保存センサーのグルコース添加有り及びなしのエタノール水溶液に対する応答は、1%以下の偏差で一致した。同様に、別ロットの 3 ヶ月保存センサーにおいても同様の観測を行い、グルコースの添加が有る場合とない場合のエタノール水溶液の 2%以下の偏差で一致した。したがって、PEG チオールスペーサー層と AF2400 被覆層を持ったセンサーは、6 ヶ月の長期にわたって最大 2%以下の偏差で感度を保持できることが明らかになった。

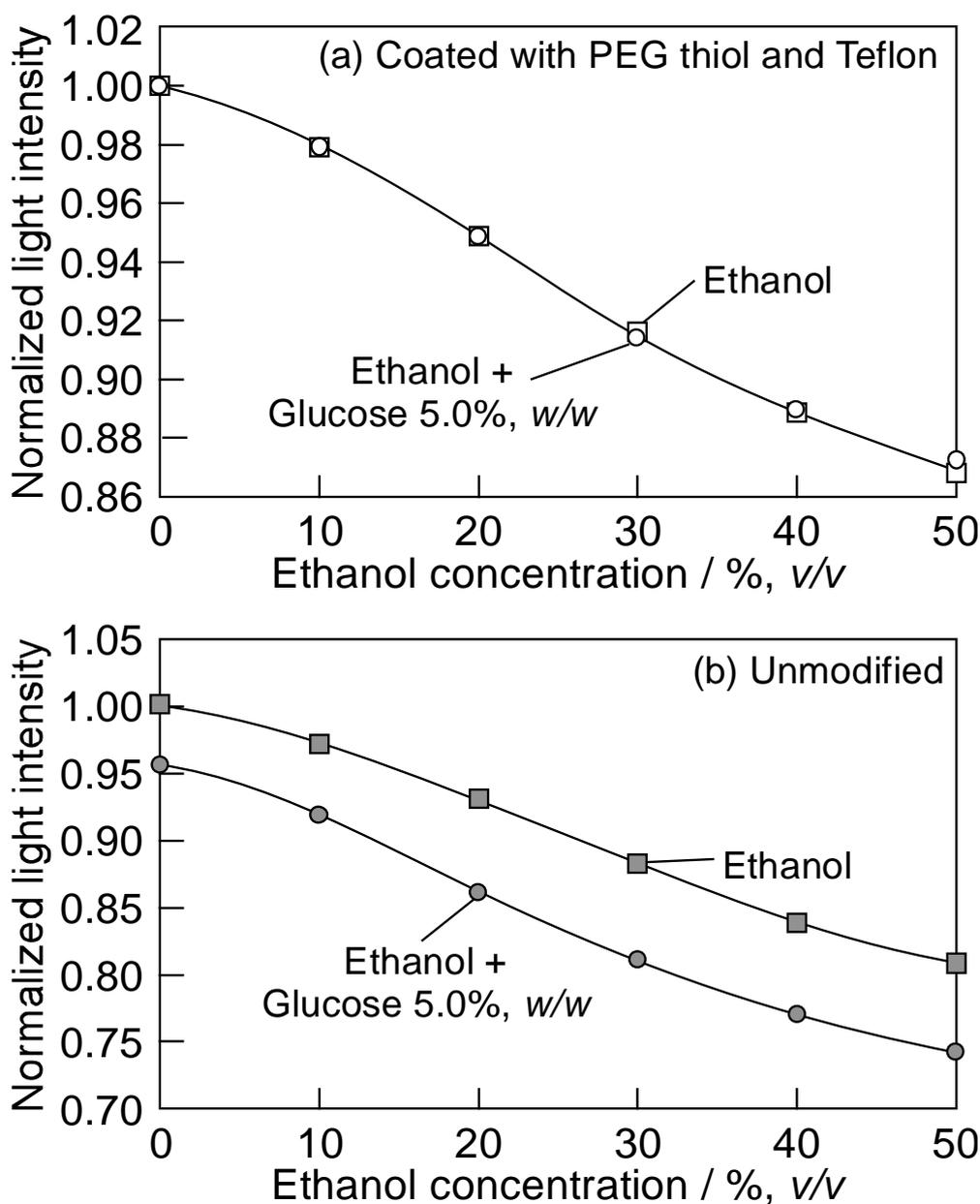


Fig. 4. 9 Typical responses of the sensor coated with the PEG thiol spacer layer and the Teflon AF2400 overlayer (a) and the unmodified Au-deposited SPR glass rod sensor (b) to aqueous ethanol solutions with and without addition of glucose (5% w/w). The transverse axes represent the aqueous ethanol solution concentrations. The unmodified sensor (b) has no selectivity to the various aqueous ethanol solutions and simply responds to the refractivities of the samples, whereas the sensor coated with the PEG thiol spacer layer and the Teflon AF2400 overlayer (a) shows its selectivity to the aqueous ethanol solutions and responds only to the concentrations of the aqueous ethanol solutions. Fluorinert: FC-77.

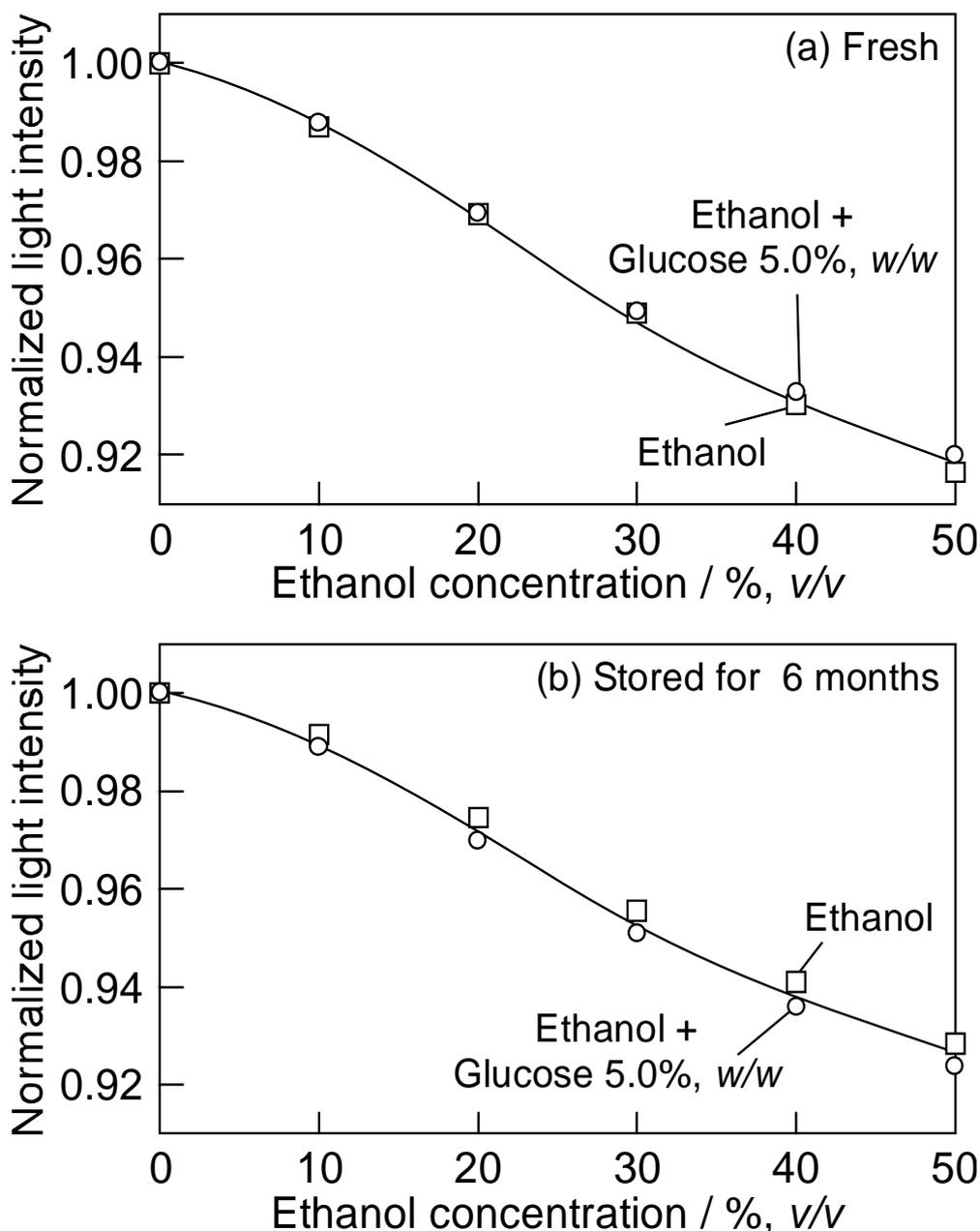


Fig. 4. 10 Typical responses of a fresh Au-deposited SPR glass rod sensor coated with the PEG thiol spacer layer and the Teflon AF2400 overlayer (a) and the same sensor after storage in a vacuum desiccator for six months (b) to aqueous ethanol solutions with and without addition of glucose (5%, w/w). The transverse axes represent the aqueous ethanol solution concentrations. The responses of the aged sensor to the aqueous ethanol solutions with and without glucose interference also agreed well with each other within a deviation of 1%. Fluorinert: FC-77.

4・3・6 蒸留酒と醸造酒の分析

従来の醸造酒のエタノール度数の測定には、蒸留成分の比重を計測しなければならないために手間がかかる。そこで、このセンサー素子の実用性と実際分析への応用の実証のために、蒸留酒及び醸造酒のエタノール濃度の直接測定を試みた。測定においては、エタノール水溶液に対する応答曲線を検量線として用いた。無修飾及び PEG チオールスペーサー層とテフロン AF2400 被覆層を持ったセンサーを用い、試料温度 15°C で測定した焼酎 (shochu), 日本酒 (sake), 白ワイン (white wine), 赤ワイン (red wine) のエタノール濃度 (ABV) を Table 4. 1 に示す。測定濃度の値は 5~6 回の測定から得られた平均値であり、測定の不確定さは 1.0%ABV であった。

焼酎のエタノール濃度の値は被覆膜層の有無にかかわらず一致した。これは、蒸留されている焼酎では共存物がきわめて少ないため⁵²⁾、試料の屈折率が対応する濃度のエタノール水溶液とほぼ同じになるからである。多くの蒸留酒 (焼酎, ジン, ブランデー, ウィスキー, テキーラ, ウォッカ, ラム) について、0.2%未満の偏差で無修飾金蒸着ガラス棒センサーとアッペ屈折計による測定濃度で良い一致を示した⁴¹⁾。しかし、醸造酒は糖や有機酸などの多くの共存物を含み⁵³⁾⁵⁴⁾、これらの屈折率は対応する濃度のエタノール水溶液よりも高いため、無修飾センサーを用いた醸造酒の測定では、測定されたエタノール濃度はラベルの表記濃度よりも大きな値を示した。テフロン被覆センサーでは、白ワインについては低いエタノール濃度の測定値を示したが、日本酒と赤ワインについてはラベルの表記濃度と測定値の良い一致が見られた。これらの結果より、PEG チオールスペーサー層とテフロン AF2400 被覆層を持ったガラス棒センサーは、共存物が存在する醸造酒におけるエタノール濃度の直接かつ迅速な測定による実際分析への適用が可能であることが示唆された。

Table 4. 1 Concentrations of ethanol by volume (% ABV) in various distilled and fermented liquors measured at 15°C by unmodified and PEG thiol/Teflon AF2400-coated Au-deposited SPR glass rod sensors.

Sample	Labeled	Unmodified	Teflon-coated
Shochu ^a	25	24.2	23.6
Sake ^b	15 – 16	26.0	15.6
White wine	< 14	19.3	10.4
Red wine	< 14	24.4	13.5

Uncertainties of the measured values are less than 1.0 % ABV.

Fluorinert: FC-77.

^a Japanese distilled liquor made from sweet potato.

^b Japanese fermented liquor made from rice.

4・4 結言

PEG チオールスペーサー層とテフロン AF2400 被覆層を持った金蒸着ガラス棒 SPR センサーを開発し、水溶液中の小さな分子に対する高い選択性を実証した。センサーは 1 価アルコールの濃度に対して可逆的な応答を示した。PEG チオールスペーサー層はセンサーの感度において非常に重要な役割を果たしている。大きな妨害分子を混合した試料溶液において、エタノールと水のみが約 12 μm の厚さのテフロン選択膜層の微細孔構造を透過し、約 13 nm の厚さの PEG チオールスペーサー層に蓄積され、5 分以内に石英ガラス棒上に蒸着した金薄膜による SPR 現象によって選択的に検出される。テフロン AF2400 被覆金蒸着ガラス棒センサーは、AF2400 の高いガス透過性と薄い膜厚(約 12 μm)のために、テフロン AF1600 被覆(膜厚約 25 μm)センサーよりも応答が速い。このセンサーは 6 ヶ月の長期にわたって、感度と選択性を 2% の偏差で保持できる。蒸留及び醸造酒のエタノール濃度が本センサーを用いて計測され、そのどちらもラベルの表記濃度と良く一致した。本センサーは試料の分離と検出の両方を合わせ持つ独特な素子であり、テフロン被覆膜の低い屈折率と高い化学的安定性、長い寿命から、環境モニタリング、潤滑油の劣化の検出、醸造酒の製造工程などへの応用が期待できる。

文献

- 1) J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz: *Sens. Actuators B*, **54**, 3 (1999).
- 2) 六車仁志: *ぶんせき(Bunseki)*, **2003**, 38.
- 3) J. Homola: *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 528 (2003).
- 4) X. Liu, D. Song, Q. Zhang, Y. Tian, L. Ding, H. Zhang: *Trends Anal. Chem.*, **24**, 887 (2005).
- 5) A. K. Sharma, R. Jha, B. D. Gupta: *IEEE Sens. J.*, **7**, 1118 (2007).
- 6) P. A. Drake, P. W. Bohn: *Anal. Chem.*, **67**, 1766 (1995).
- 7) 西村 聡: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **50**, 79 (2001).
- 8) S. Nishimura, T. Yoshidome, M. Higo: *Anal. Sci., Suppl.*, **17**, i1697 (2001).
- 9) 西村 聡, 吉留俊史, 肥後盛秀: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **50**, 733 (2001).
- 10) S. Nishimura, T. Yoshidome, T. Tokuda, M. Mitsushio, M. Higo: *Anal. Sci.*, **18**, 261 (2002).
- 11) S. Nishimura, T. Yoshidome, W. Kyuutoku, M. Mitsushio, M. Higo: *Anal. Sci.*, **18**, 267 (2002).
- 12) 西村 聡, 久徳 亘, 満塩 勝, 吉留俊史, 肥後盛秀: *分析化学(Bunseki Kagaku)*, **51**, 163 (2002).
- 13) K. Kurihara, K. Nakamura, E. Hirayama, K. Suzuki: *Anal. Chem.*, **74**, 6323 (2002).
- 14) M. E. Montecillo, T. Yoshidome, T. Yamagata, T. Yamasaki, M. Mitsushio, B. J. Sarno, M. Higo: *Bul. Chem. Soc. Jpn*, **83**, 1531 (2010).

- 15) Q. Wei, T. Wei, X. Wu: *Chem. Lett.*, **40**, 132 (2011).
- 16) 三井・デュポン フロロケミカル株式会社: “製品情報 テフロン[®]AF”, available from (http://www.md-fluoro.co.jp/products/fluoropolymer/product_info/af.html), (accessed 2015 10 22).
- 17) I. Pinnau, L. G. Toy: *J. Membrane Sci.*, **109**, 125 (1996).
- 18) A. M. Polyakov, L. E. Starannikova, Yu. P. Yampolskii: *J. Membrane Sci.*, **216**, 241 (2003).
- 19) A. M. Polyakov, L. E. Starannikova, Yu. P. Yampolskii: *J. Membrane Sci.*, **238**, 21 (2004).
- 20) A. Polyakov, G. Bondarenko, A. Tokarev, Yu. Yampolskii: *J. Membrane Sci.*, **277**, 108 (2006).
- 21) H. Zhang, A. Hussam, S. G. Weber: *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17867 (2010).
- 22) M. C. Ferrari, M. Galizia, M. G. De Angelis, G. C. Sarti: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 11920 (2010).
- 23) M. O'Brien, I. R. Baxendale, S. V. Ley: *Org. Lett.*, **12**, 1596 (2010).
- 24) Y. Kurauchi, T. Yanai, N. Egashira, K. Ohga: *Anal. Sci.*, **10**, 213 (1994).
- 25) R. P. Podgorsek, T. Sterkenburgh, J. Wolters, T. Ehrenreich, S. Nischwitz, H. Franke: *Sens. Actuators B*, **38/39**, 349 (1997).
- 26) R. P. Podgorsek, H. Franke: *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2887 (1998).
- 27) R. P. Podgorsek, H. Franke: *Appl. Opt.*, **41**, 601 (2002).
- 28) T. A. Erickson, R. Nijjar, M. J. Kipper, K. L. Lear: *Talanta*, **119**, 151 (2014).
- 29) 満塩 勝, 鎌田薩男: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **48**, 757 (1999).
- 30) 満塩 勝, 吉留俊史, 鎌田薩男: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **49**, 307 (2000).
- 31) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Anal. Sci.*, Suppl., **17**, i1721 (2001).
- 32) 満塩 勝, 東 修作, 肥後盛秀: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **52**, 433 (2003).
- 33) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Anal. Sci.*, **19**, 1421 (2003).
- 34) M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo: *Sens. Actuators A*, **111**, 252 (2004).
- 35) M. Mitsushio, M. Higo: *Anal. Sci.*, **20**, 689 (2004).
- 36) M. Mitsushio, K. Miyashita, M. Higo: *Sens. Actuators A*, **125**, 296 (2006).
- 37) M. Mitsushio, K. Watanabe, Y. Abe, and M. Higo: *Sens. Actuators A*, **163**, 1 (2010).
- 38) M. Mitsushio, Y. Abe, M. Higo: *Anal. Sci.*, **26**, 949 (2010).
- 39) M. Mitsushio, M. Higo: *Anal. Sci.*, **27**, 247 (2011).
- 40) 満塩 勝, 肥後盛秀: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **61**, 999 (2012).
- 41) M. Mitsushio, M. Higo: *Opt. Commun.*, **285**, 3714 (2012).
- 42) M. Mitsushio, T. Masunaga, M. Higo: *Plasmonics*, **9**, 451 (2014).
- 43) 満塩 勝, 向野孝幸, 肥後盛秀: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **63**, 365 (2014).

- 44) M. Mitsushio, A. Nagaura, T. Yoshidome, M. Higo: *Prog. Org. Coat.*, **79**, 62 (2015).
- 45) P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G. M. Whitesides, P. E. Laibinis; *J. Phys. Chem. B*, **102**, 426 (1998).
- 46) H. B. Lu, C. T. Campbell, D. G. Castner: *Langmuir*, **16**, 1711 (2000).
- 47) M. Cerruti, S. Fissolo, C. Carraro, C. Ricciardi, A. Majumdar, R. Maboudian: *Langmuir*, **24**, 10646 (2008).
- 48) E. E. Cacao, A. Nasrullah, T. Sherlock, S. Kemper, K. Kourentzi, P. Ruchhoeft, G. E. Stein, R. C. Willson: *PLoS One*, **8**, e56835 (2013).
- 49) Y. Takahashi, H. Tadokoro: *Macromolecules*, **6**, 672 (1973).
- 50) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", (1979), (Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Minnesota).
- 51) B. V. Crist: "Handbooks of Monochromatic XPS Spectra, Volume 1 – The Elements and Native Oxides", (1999), (XPS International Inc., Iowa).
- 52) 文部科学省: 文部科学省分科会報告, “五訂増補日本食品標準成分表 本表”, available from (http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/toushin/05031802.htm), (accessed 2015 10 22).
- 53) 三枝 静江, 宮森 清勝, 三枝 弘育, 伊東 耕子, 細井 知弘: *東京農総研研報*, **8**, 35 (2013).
- 54) 島津 善美: *ASEV 日本ブドウ・ワイン学会誌(ASEV Jpn. Res.)*, **4**, 112 (1993).

第5章 総括

従来の SPR 現象に基づくセンサー装置は、試料の屈折率の変化による減衰を透過光や反射光の入射角、もしくは波長に変換して測定する方法が広く用いられている。本研究においては、このような SPR 装置系に必要な高屈折率媒体のプリズムや導波路、光源となるレーザーやハロゲンランプ、回転台や分光光度計などの部品を用いずに、ガラス棒、LED、PDを装置系に採用することで、安価かつ小型のガラス棒 SPR センサー装置系を構築した。ガラス棒 SPR センサーは角度変換型や波長変換型の SPR センサーと異なり、透過光の強度を測定することで屈折率を測定できる強度変換型のセンサー装置として構築された。ガラス棒 SPR センサーに関する研究は少なく、実用化のためにセンサー性能や応答特性に関する研究が不可欠である。そのため、以下の研究を行った。

ガラス棒 SPR センサーの高感度化を目的とし装置の改良を行った。新たなセンサーセルを作製し、従来のセンサー装置系に加えて参照光をモニターする PD を追加した。参照光は入射光源の LED に対して垂直に設置され、時間に対する光源強度の変化を測定する。これによって、参照光を用いて透過光強度の応答を規格化し、1 時間当たりのベースラインの変動が 0.4% から 0.1% 以下に改善された。この結果、応答の安定性が向上し、より微小な屈折率変化を測定することが可能になった。またその応答特性と応答曲線の最小値は、本研究室のガラス管に封入し参照信号のない金蒸着ガラス棒センサーの結果と完全に一致した。

安定化したセンサー応答の実証のために、エタノール水溶液、ベンジルアルコールのメタノール溶液、2-プロパノールのエタノール溶液の検出限界の測定を行った。各試料溶液において、それぞれ $\Delta RI = 4.8 \times 10^{-5}$, 4.5×10^{-5} , 5.2×10^{-5} RIU の屈折率変化を検出することができた。水、メタノール、エタノールの屈折率はそれぞれ 1.332485, 1.326298, 1.359259 RIU と決定され、屈折率範囲 1.326 から 1.360 RIU では 5×10^{-5} RIU の屈折率変化の測定ができることが分かった。本研究室の光ファイバーを用いた SPR 装置系の性能と比較した場合、ガラス棒センサーは同程度の性能であり、従来のガラス棒 SPR センサー装置系の約 4 倍以上の性能であることが分かった。本センサー装置の実用的な応用として、25 度の焼酎にエタノールと水を添加して異なるエタノール濃度の試料溶液を準備し応答を測定したところ、エタノール濃度約 0.2%, v/v ($\Delta RI = 1 \times 10^{-4}$ RIU) を識別できることが分かった。

溶質と溶媒の違いが応答に与える影響を確認するため、水溶液中の金属イオンの検出測定を行った。試料は NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ の水溶液である。測定結果より、それぞれ $\Delta RI = 1.8 \times 10^{-5}$, 1.3×10^{-5} , 6.1×10^{-6} , 8.9×10^{-6} RIU の検出限界が得られた。同じ水を溶媒としたエタノール水溶液の検出限界の測定の結果と比較すると、3~8 倍の小さな屈折率変化を測定できた。この考察として、感知層である金属薄膜と試料溶液の界面において、金薄膜表面の自由電子による電気二重層が形成されたためと考えられる。金薄膜/水界面において、金表面の自由電子により水中に存在する正の金属イオンのような電解質が金表面近傍に集まる。試料水溶液において金属イオンは希薄であり試料中に均一に存在するので、

アッペ屈折率計で測定する場合はバルクの均一な試料溶液の屈折率を測定する。しかし、ガラス棒 SPR センサーの測定では、SPR 現象が金属/試料の界面近傍の屈折率変化を読み取るため、電気二重層の形成により試料水溶液中の金属イオンが表面近傍に集中し、感知層の屈折率変化がより大きく観測されることが組み合わさり、より小さな屈折率変化を観測できたと考察した。

平板の SPR 応答については、フレネル等式を用いてその応答特性が理論的に計算されており、試料の屈折率と共に、プリズムの屈折率、入射光の角度と波長、金属の誘電率が SPR の応答を計算するためのパラメータとして重要である。フレネル等式を用いて金蒸着ガラス棒 SPR センサーの応答特性を予測するために、ガラス棒の円周上に蒸着された金の膜厚分布、蒸着金の長さとその膜厚分布、ガラス棒の直径、ガラス棒内に入射する光の角度分布、LED の光強度分布が考慮された。計算のパラメータと同じ条件になるように作製されたガラス棒 SPR センサーの実測された応答曲線と理論計算から得られた応答曲線の両方は、良く一致した。結論として、ガラス棒の円周上の金薄膜の膜厚分布が最も重要なパラメータであることが分かった。このことから、フレネル等式を用いることによりガラス棒 SPR センサーの応答特性の理論的な予測の可能性と有用性が示唆された。

金蒸着ガラス棒 SPR センサーの分離分析への応用として、ガラス棒センサー素子に PEG チオールスペーサー層とテフロン AF2400 膜を被覆することによる選択性の付与に関する検討を行った。テフロン AF 膜は結晶質と非結晶質のランダムコポリマーであり、非結晶質部分に半径 3~8Å の微細孔があり、この微細孔による分子サイズのふるい分けによりセンサーに選択性を付与することができる。金薄膜上の PEG チオールの吸着と自己会合単分子膜の形成について、無修飾の金蒸着ガラス棒 SPR センサーの応答と X 線光電子分光法(XPS)により検討した結果、PEG チオールスペーサー層はセンサーの感度向上において非常に重要な役割を果たすことが分かった。テフロン被覆層の形成とその膜厚については走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて研究した。

テフロン AF2400 選択膜被覆ガラス棒 SPR センサーの応答特性の検討のために、1 から 5 価のアルコールの水溶液の測定を行った。その結果、このテフロン選択膜は水と 1 価のアルコールのみを透過し、2 価以上のアルコールは透過しなかった。妨害物としてグルコースを溶解させたエタノール水溶液を、テフロン AF2400 選択膜で被覆した金蒸着ガラス棒 SPR センサーを用いて測定を行った結果、グルコースを排除しエタノール濃度のみを検出することができた。テフロン被覆センサーの長期保存における応答特性の変化を調査し、半年を経たセンサーの応答は 2% の偏差で感度を保持できることが分かった。さらに実際の蒸留酒や醸造酒のアルコール濃度測定が可能であり、分離と検出の機能を併せ持つセンサーとして工業的に利用できることを実証した。

これらの研究より、本研究において開発した金蒸着ガラス棒 SPR センサー装置は、本研究室の従来のガラス棒 SPR センサーよりも約 4 倍以上の小さな検出限界を検出でき、光ファイバーを用いた金蒸着 SPR センサーと同等の性能まで高感度化することができた。この

ガラス棒 SPR センサーの応答特性をフレネル等式を用いた理論計算により予測でき、簡便にセンサー応答特性のデザインができることが示唆された。さらにテフロン膜の被覆により、分離と検出の機能を併せ持つセンサー素子として開発することができた。よって、ガラス棒 SPR センサーは従来の角度変換や波長変換を用いる装置に比べて小型・安価に構築でき、本装置系を用いることにより、屋外での迅速な微量分析などへの利用が期待できる。

謝辞

本研究の実施と本論文の執筆の全般にわたり、主査としてご指導及びご鞭撻を賜りました鹿児島大学大学院理工学研究科の肥後盛秀教授に深く感謝の意を表します。また本論文の研究内容と執筆に関し、副査としてご指導とご鞭撻を賜りました鹿児島大学大学院理工学研究科の大木章教授と吉留俊史准教授に深甚の謝意を表します。

本研究を進めるに当たり、懇切丁寧なご指導を賜りました満塩勝助教、また X 線光電子分光法(XPS)と走査型電子顕微鏡(SEM)の使用に際し、ご協力をいただきました鹿児島大学自然科学教育研究支援センター機器分析施設の久保臣悟技術職員、ならびに肥後研空室の皆様にお礼を申し上げます。