

## 報 文

## 光導波路を用いたバイオ・ケミカルセンサーの開発のための基礎研究 II

## A Basic Research for Development of Bio-Chemical Sensors Based on Optical Waveguides. II

伊藤 公紀\*・陳 曉 民\*・田中 晴子\*・村林 眞行\*

Kiminori ITOH\*, Xiao-Min CHEN, Haruko TANAKA\* and Masayuki MURABAYASHI\*

## Synopsis

This series of study aims to develop basic techniques for optical waveguides in order to construct optical bio-chemical sensors. In this report; 1) we demonstrate that optical waveguide techniques are useful to characterize structure of thin films when combined with Raman scattering spectroscopy; 2) in order to develop optical waveguides having high sensitivity for surface chemical species, we have constructed optical waveguide systems having composite structures consisting of an  $\text{Ag}^+$ -doped region (high sensitivity and high attenuation) and  $\text{K}^+$ -doped regions (low sensitivity and low attenuation); 3) photochemical properties of Sn-doped optical waveguides were clarified for the first time; it was shown that photochemical reactions taking place in the waveguide layer can be monitored with extremely high sensitivity.

## 1. 序

本紀要 vol. 17で、光導波路を用いたバイオ・ケミカルセンサーの概念を紹介した<sup>1)</sup>。簡単にまとめると、次のようなことになる。光導波路では、透明基板の上に作られた、マイクロオーダーの厚さの薄膜中を光が伝播する (Fig. 1参照) ので、導波路中や導波路表面での光の強度は大変大きい。従って、光導波路の表面に分子などがあれば、その分子と光との相互作用が強くなり、その結果、光学的なモニタリングが容易になるのである<sup>2)</sup>。これを利用すれば、化学的物質<sup>3)</sup> (例えば溶剤蒸気) や生物化学的物質<sup>4)</sup> (例えば、タンパク質や抗原・抗体) が、高い感度で検出でき、高性能のセンサーが実現できると考えられる。

しかし、光導波路を使ったセンサーは、バイオ・ケミカルセンサーに限らず、実現が比較的容易と思われる物理センサー<sup>5)</sup> (温度センサーや屈折率センサーな

ど) でも、まだ基礎的段階にある。光通信の分野でも、光導波路用材料の開発が遅れており、実用には更に10年を必要とするとも言われている。このような現状を見ると、材料開発を含めた地道な努力が今後いっそう必要とされるであろう。

以下に、我々が最近行った研究のいくつかを紹介したい。

2. ラマン散乱による  $\text{FePO}_4$  薄膜光導波路の構造評価

## 2.1. 光導波路の基礎

ここでは、光導波路の基本的特性に関係した実験について述べる。これは、光導波路自身の簡単な説明も兼ねている。Fig. 1は、導波路内で光の波が伝わる様子である。鎖線は光波の山の頂上、点線は波の谷底を表わしている。導波路内を伝わる光は、導波路の両面で反射される結果、干渉しあって定在波ができる。このとき、傾きが最も少ない場合 ( $\theta_p$  が  $90^\circ$  に近い) には、Fig. 1aのような、節の数が0個の波になり、傾きが大きくなるに従って節の数が増す。節の数がn個の波を、n次モードの波と呼んでいる。波が傾いて

\* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境計測工学研究室

Department of Environmental Chemistry, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University, Yokohama 240, Japan

(1992年12月2日受領)

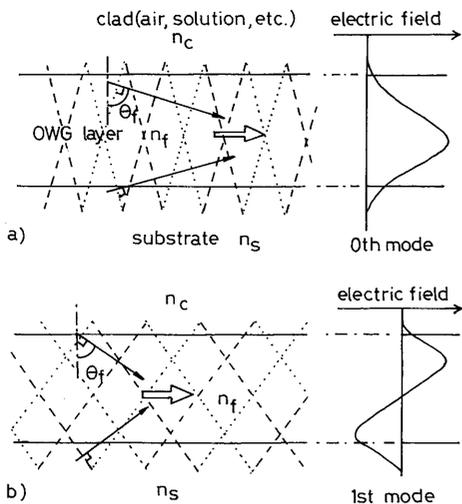


Fig.1 光導波路の導波層（屈折率 $n_f$ の部分）中を光波が伝わる様子。右側に示したのは、導波層内での光の電場強度の分布。aは0次モード、bは1次モードである。

進むために、進行方向の波長は、少し伸びることになる。つまり、導波層の屈折率 $n_f$ で決まる光の速度 $c/n_f$ よりも、 $1/\sin\theta_f$ だけ速度（位相速度）が大きくなることになる。結局、 $n_f \cdot \sin\theta_f$ は導波光に対して屈折率と同じ役割をすることになる重要な量で、等価屈折率（ $N_{eff}$ ）と呼ばれる。

光は、電場と磁場が振動しながら伝わる電磁波であるので、電場の振動方向は重要である。この電場の向きによって光導波路内の伝わり方も少し異なってくる。0次モードの中でも、光導波路の面に並行に電場が振動する導波光（TEモード... transverse electric mode）と、ほぼ垂直に振動するもの（TMモード... transverse magnetic mode）に対する、電場強度分布の例を、Fig.2の左側に示した。光のエネルギーは電場の2乗に比例するので、図の縦軸は $E^2$ にしてある。導波路としては、屈折率1.72、厚さ $0.2\mu\text{m}$ の磷酸鉄薄膜を想定してある<sup>6)</sup>。節の数が0であるのは一緒であるが、良く見ると、TEモードでは基板に近い方に強度のピークがあり、TMモードでは、表面に近いところにピークがあることが分かる。

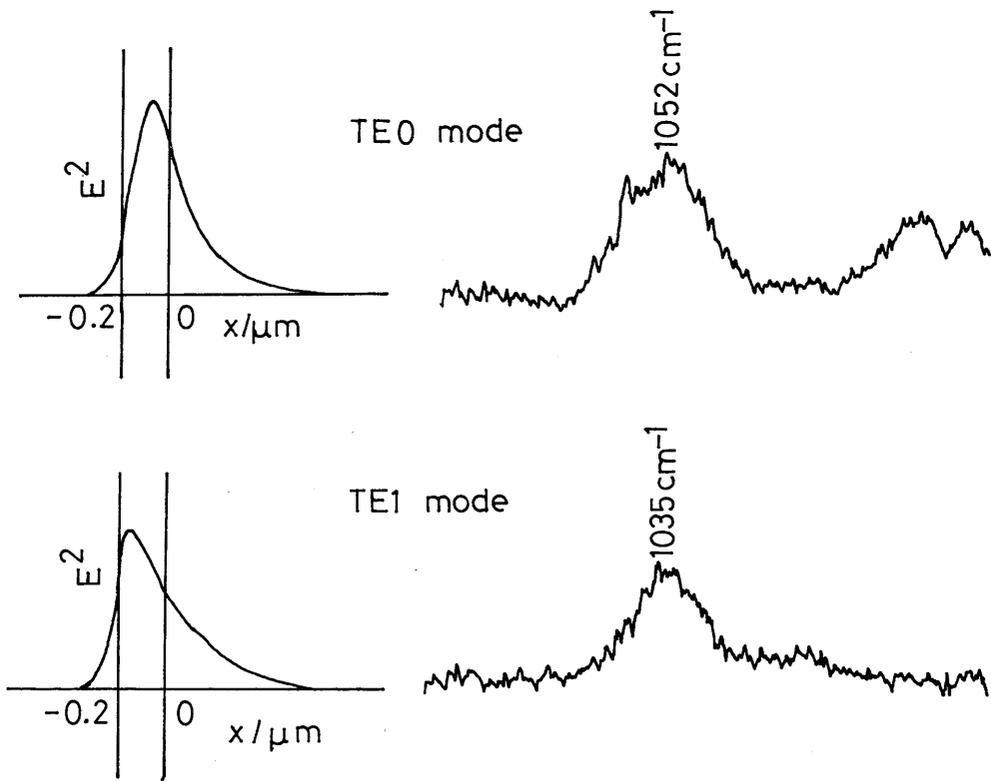


Fig.2 導波路内の光強度の分布（ $-0.2 < x < 0$ の範囲が導波層）と、対応するラマンシグナル。上はTE0モード、下はTE1モード。

## 2.2. 導波路でのラマン散乱

光の電場が強いところでは、光の吸収や散乱のような、光と物質の相互作用の程度も大きい。従って、ラマン散乱のように化学的な構造に敏感な測定を行えば、光導波路内の構造が分かるはずである。有機のポリマーを用いた厚い（数 $\mu\text{m}$ ）光導波路では既にこのような報告があるが<sup>7)</sup>、その数十分の1の厚さの無機薄膜では例がない。そこで、この光導波路中で散乱されて空気側（Fig. 1参照）に洩れて行く光のスペクトルを測定した<sup>6)</sup>。その結果が、Fig. 2の右側である。磷酸鉄中のP原子とO原子のP-O結合が伸縮するモードに対応する、 $1050\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの波数が、TE0モードとTE1モードとで若干ずれていることが分かる。X線回折などの結果を併せて色々検討した結果、これは、磷酸鉄薄膜の中で、結晶化の程度が異なるためと判明した。わずか $0.2\mu\text{m}$ の膜とはいえ、基板に接している部分はアモルファス（不定形）に近く、表面は結晶に近いのである。このような実験から、光導波路法が薄膜のキャラクタリゼーションの手法として有効であることが分かった。これと同時に、均質な光導波路を作製するには注意を払う必要があることも分かる。Fig. 2に示した磷酸鉄薄膜の場合、熱処理の温度がやや高めだったために、表面から結晶化が始まったということらしい。

## 3. 銀イオンドーブ光導波路

### 3.1. 光導波路の感度測定

この研究のターゲットの一つとして、感度の高い光導波路システムを作ることがある。前述の磷酸鉄薄膜で作った導波路では、表面に色素を吸着させると、導波光が完全に吸収されてしまうほど感度が高くなる<sup>6)</sup>が、導波光の減衰が大きく、今の所、良いセンサー用光導波路を作るのは難しい。これに対して、熱イオン交換法で比較的容易に作製できるカリウムイオンドーブ光導波路では、感度が余り高くはないことが分かっている<sup>8)</sup>ので、ドーブするイオンを替えることを考えた。

Table 1

各種イオンによる表面屈折率増加 ( $\Delta n$ ) と期待される表面感度 ( $S_{rel}$ )

イオン種	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>
$\Delta n$	0.005	0.01	0.03	0.09
$S_{rel}$ (/cm)	50-100	100-200	400	> 1000

Table 1に示したのは、アルカリイオンの種類と、光導波路特性の関係である。イオンをドーブすることによって得られる屈折率上昇は、銀イオンの場合が最も大きく、これによって期待される感度も最も大きいことが分かる。

ここで、感度について述べておく<sup>9)</sup>。この研究では、

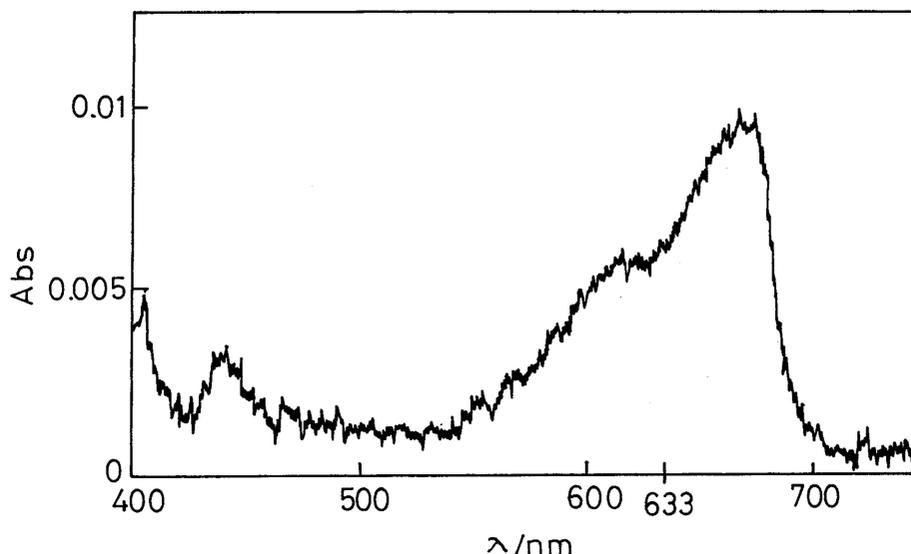


Fig. 3 石英板の両面に吸着した色素メチレンブルーの吸収スペクトル。  
633nm は、導波路でのモニターに用いた He-Ne レーザーの波長。

次のようにして光導波路の感度を評価している。まず光導波路の表面に、導波光を吸収する色素を吸着させた状態で、通常の吸光度計を用いて（光を直角に入れる普通のやり方で）、吸着色素による吸光度（あるいは同じことであるが光学密度，optical density (OD)) を測定する。その例を Fig. 3 に示す。試料は、石英の板の両面に、青い色素であるメチレンブルーを、濃度  $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  の水溶液から吸着させたものである。色素分子は、ほぼ一様に吸着しており、吸着量は単分子層程度である。吸収ピーク波長における吸光度は片面で約 0.005、導波路のモニターに用いる He-Ne レーザー光の波長 633nm では、OD は約 0.003 である。この OD を基準値  $OD_{ref}$  とする。この状態では 633nm の入射光の内、約 0.6% が吸収されることになる。次に、色素が吸着したままの同じ光導波路にレーザー光を導入し、吸着色素による光吸収によって、導波光がどの位減衰するかを測定する。色素がないときの導波光強度を  $I_0$ 、色素があるときを  $I_{OWG}$  とすると、表面色素による吸光度は  $\log(I_0/I_{OWG})$  で計算できる。この値  $OD_{OWG}$  が Fig. 3 で得られる吸光度  $OD_{ref}$  の何倍になるかで、光導波路による測定の相対感度  $S_{rel}$  を出す。また、この感度  $S_{rel}$  は、光導波路上での光路長に比例するので、感度が低いときには導波路の長さを増してやり、感度が高すぎるときには逆に減らしてやれば調節ができる。

上のように求められた相対感度  $S_{rel}$  は、Fig. 2 に示した電場分布の計算からも評価できるので大変便利である。Swalen らの方法<sup>10)</sup> に基づく計算の原理は文献 9 に記したが、Swalen らの方法がステップ型の導波路に対するものであることと、文献 9 が手に入りにくい本であると思われることから、ここに大略を示しておく。まず、小さな表面濃度  $C$  の色素による光学密度（上の例では 0.003 という数字に対応）を  $OD_{ref}$  とすると、次の式が成り立つ。

$$OD_{ref} / \ln 10 = C \cdot h \nu \cdot B / c \quad (1)$$

ここで、 $h$  はプランク定数、 $B$  はアインシュタインの  $B$  係数、 $c$  は真空中の光の速度である。既に上で述べた、導波路を用いたときの吸光度  $\log(I_0/I_{OWG})$  (=  $OD_{OWG}$ ) は、導波層内を流れる光のエネルギー  $P_{flow}$  を基にして表わすことができ、

$$OD_{OWG} / \ln 10 = P_{abs} / P_{flow} \quad (2)$$

である。 $P_{abs}$  は表面色素（濃度  $C$  は小さいとする）

によって単位時間に吸収されるエネルギーである。導波光が  $z$  軸に沿って進むとすると、光の磁場  $H$  と電場  $E$  のベクトル積によって、 $P_{flow}$  は次のように表わされる。

$$P_{flow} = w \int_{-\infty}^{\infty} H \times E dx = (w \cdot N_{eff} \mu_o \cdot c) \int_{-\infty}^{\infty} E_y(x)^2 dx \quad (3)$$

$w$  は導波層の厚さ、 $N_{eff}$  は前出の等価屈折率、 $\mu_o$  は真空の透磁率、 $E_y$  は導波路の面に並行な  $E$  の成分である（簡単のために、TE モードを考えている）。一方、 $P_{abs}$  は導波路表面の電場によるエネルギー密度  $\rho E_{surf}$  を用いて次のように表わされる。

$$P_{abs} = w \cdot C \cdot h \nu \cdot B \cdot \rho E_{surf} \quad (4)$$

$\rho E_{surf}$  は、表面電場  $E_y(0)$  を用いて次の 5 式のように書ける。

$$\rho E_{surf} = n_{surf}^2 \cdot \epsilon_o \cdot E_y(0)^2 / 2 \quad (5)$$

ここで表面の屈折率を  $n_{surf}$  とした。また、 $\epsilon_o$  は真空の誘電率である。 $n_{surf}$  には、導波路表面にある分子が実際に感ずる屈折率を用いる必要があるが、ここでは導波路の最外層の屈折率  $n_f$  と、クラッドである空気の屈折率  $n_c$  (= 1.0) との平均を考える。屈折率の 2 乗（光学的誘電率）に加成性があることを考慮して、 $n_{surf} = (n_f^2 + n_c^2)^{1/2}$  となる。3 - 5 式を用いて、 $OD_{OWG}$  を式 6 のように書く。

$$\frac{OD_{OWG}}{\ln 10} = \frac{C \cdot h \nu \cdot B \cdot n_{surf}^2}{2 \cdot N_{eff} \cdot c} \cdot E_y(0)^2 / \int_{-\infty}^{\infty} E_y(x)^2 dx \quad (6)$$

相対感度  $S_{rel}$  は前述したように  $OD_{OWG} / OD_{ref}$  で計算されるので、1 式と 6 式から、結局、

$$S_{rel} = (n_{surf}^2 / 2 \cdot N_{eff}) E_y(0) / \int_{-\infty}^{\infty} E_y(x)^2 dx \quad (7)$$

が求められた。この式によれば、等価屈折率  $N_{eff}$  と電場強度の分布  $E_y(x)$  が分かれば、感度が計算できる。これらの量は、導波路を伝播する光の波動方程式を解くことによって、それぞれ固有値および固有解として得られる。我々が用いているようなイオン交換

導波路では屈折率分布が単純でなく、波動方程式は数値計算によって解くほかない。この目的には、微分方程式の数値解法であるルンゲ・クッタ法を用いている。

Fig. 4には、導波光の強度変化が見易い例として、光導波路上に作った溶液溜に色素溶液を入れた実験の結果を示した。光導波路に色素の水溶液が接した瞬間から導波光が急激に減衰し、十分時間が経つと一定になることが分かる。これは、色素の分子が溶液中から

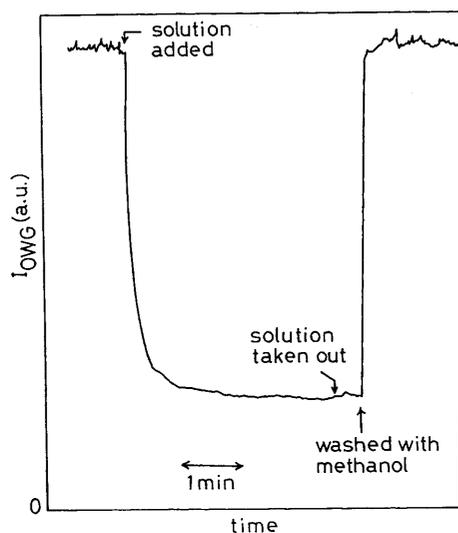


Fig.4 光導波路表面に吸着した色素による光吸収の試験結果の例。

光導波路表面に吸着する過程を表わしている。溶液を除去しても、吸着した色素は残るので、導波光の強度は回復しない。しかし、メタノールなどで洗浄すると、元の強度に戻る。このようにして得た  $S_{rel}$  と、もっともらしい屈折率分布を仮定して得られた理論的  $S_{rel}$  との対応は良い。

### 3.2. 銀イオンドープ光導波路の作製と、テーパベロシティーカプラーを用いた導波光の制御

硝酸銀の熔融塩にスライドガラスを浸漬して、銀イオンを一様にドープした光導波路 (Fig. 5a) を作製し、上に述べた方法で感度を測定したところ、ほぼ期待されるような感度が観測された<sup>11)</sup>。しかし残念ながら、カリウムドープ光導波路に比べると導波光の減衰が大変大きく、センサーとしては使いにくいことが分かった。この減衰の原因は、ガラス中にドープされた銀イオンがコロイド状の微粒子として析出し、導波光を散乱したり吸収したりすることによるためと思われる

る。そこで、この困難を避けるために、Fig. 5b と 5c に描いたような構造を考えた<sup>11)</sup>。これらの構造では、伝播損失の少ないカリウムイオンドープ光導波路を使って光の出し入れを行うことができ、損失の原因となる銀イオンドープ光導波路の中は小さくて済むようになっている。このような構造では、感度が低く損失の少ない導波路と、感度は高いが損失の大きな導波路を組み合わせ、全体の特性の良い導波路系を作ることができ、センサーを初めとして、種々の測定に適していると考えられる。但し、銀イオンドープ光導波路の部分

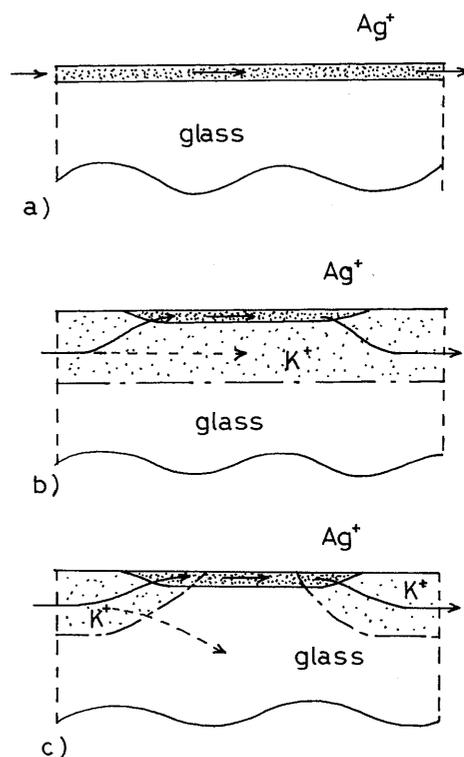


Fig. 5 種々の構造の銀イオンドープ光導波路。

- 単純なスラブ型導波路。
- $K^+$ ドープスラブ型導波路の一部に、銀イオンをドープさせた場合。
- 二つの  $K^+$ ドープ領域が、銀ドープ領域によって連絡されている場合。

の両側に、図で示したようなスロープが必要になる。もし、スロープの長さが足りないと、導波光は、上部の光導波路中には入らずに、感度の低い下部の導波路中に留まってしまう。このスロープは、導波路間で導波光を移動させる役目をしており、テーパベロシティーカプラーと呼ばれている。

このような構造が実際にうまく働くかどうかについて

ては、既に磷酸鉄光導波路を用いた系で検証してある<sup>10)</sup>。この時は、必要なスロープの長さは0.5mmから1mmであり、スロープを作るには、一旦形成した光導波路をエッチングすることによった。熱イオン交換法で、同様なスロープができるかどうかは疑問であったが、部分的なイオン交換によって、かなりうまくいものができた。銀イオンドープ光導波路の巾は、1cm程度である。まだ検討の余地はあるが、現在得られている感度のデータを、Fig. 6に示す<sup>11)</sup>。ここでは、銀イオンドープによる導波光の減衰を更に減らすために、純粋な硝酸銀ではなく、硝酸カリウムと硝酸ナトリウムに硝酸銀を溶かした、混合溶融塩を用いてある。このような混合溶融塩中でイオン交換を行うと、ガラス中に銀イオンが侵入する割合が減り、導波光の減衰は小さくなるが、屈折率の変化は小さくなる。従って、感度や導波光減衰の調節ができることになる。

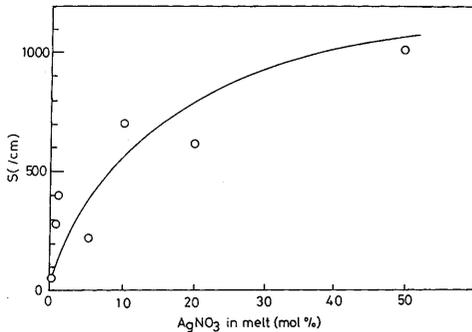


Fig. 6 混合溶融塩 (KNO<sub>3</sub> + NaNO<sub>3</sub> + AgNO<sub>3</sub>) 中の AgNO<sub>3</sub> の割合と、表面色素に対する光導波路感度との関係。

Fig. 6によれば、ドープされる溶融塩中の銀の割合が増えると感度が上昇し、図では1cm当り約1000倍に達している。この位になると、光導波路長が1cmでは長過ぎ、導波光は完全に吸収されてしまって、感度の計算ができない。従って、ここでは巾2~5mmの濾紙を溶液溜として用いることによって、光路長を減らしている。同じ問題は、磷酸鉄のような屈折率の高い薄膜光導波路でも起こっている。実際、磷酸鉄薄膜の光導波路の場合、表面に吸着させた色素による光吸収が大きすぎて、 $S_{rel} > 10^4 / \text{cm}$  というような見積りができただけであった<sup>12)</sup>。では、吸着させる色素の量を減らせば良いかというところではなく、吸光光度計で測定する吸着色素の吸光度が極端に小さくなって、測定できなくなってしまう。このような事情から、極端に高い感度 ( $S_{rel} > 10^4 / \text{cm}$ ) を持つ光導波路の感度の正確な評価は、今後の課題の一つである。

このように、銀イオンドープ光導波路を用いて、感度の高い光導波路系を作製することに成功した。これを用いてどのように実際のセンサーを組んで行くかは、今後の課題である。また、安定性など、この導波路の特性評価についても更に進めて行く必要がある。

## 4. 錫ドープ光導波路とその特性

### 4.1. スライドガラス光導波路

少し変わった光導波路に、スライドガラスをそのまま用いる、スライドガラス光導波路がある<sup>10)</sup>。なぜこういうことができるかという点、メーカーでスライドガラス用のガラス板を作る際に、自動的に導波層ができてしまうのである。板ガラス製造法の一つであるフロート法では、溶融した錫の上に、やはり溶融状態のガラスを流して、平滑なガラスを作る。このとき、錫に接したガラス面と錫が反応して、ガラス表面に屈折率の高い層ができる。この層が導波層となり、このようなガラス板は導波路となるのである。スライドガラスのような比較的薄い (1mm程度) ガラス原板は、最近までフロート法で作るのは困難だったが、ここ数年で可能になった結果、光導波路として使えるスライドガラスが市場にできるようになったという訳である。これに気がつかずに、光導波路になっているスライドガラスをそのまま基板に用いて、変なデータを出してしまうこともある。このような光導波路になっているスライドガラスは、ガラスの色が青みがかったもの (3価の鉄イオンが入っている「水」と称するもの) に限られる。白いもの (鉄が入っていない) や少し黄色がかったパイレックス系のもの (2価の鉄イオンを含む) は、フロート法で作られていないので、光導波路にはなっていない。

Fig. 7に、二次イオン質量分析 (SIMS) で測定した錫の分布の例を示す<sup>13)</sup>。錫の侵入深さは数 $\mu\text{m}$ であり、この導波路では導波モードが2本入った。相対感度は、共に約20/cmであった。モードが1本の導波路では、錫の侵入深さはずっと小さく、感度は100/cm以上であった。ドープされた錫がどのような状態にあるかをESCAで調べたところ、少なくとも最表面では4価であることが分かった。また、化合物としては、Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>になっていることが示唆されている。

### 4.2. 錫ドープ光導波路の光化学的挙動

このようなスライドガラス光導波路に、モニター用のレーザー光 (633nm) を導入した状態で、高圧水銀灯の紫外線 (波長300~400nm) を照射したところ、

Fig. 8に示すような急激な導波光の減衰が見られた。紫外線照射を止めると、導波光強度は徐々に回復した。また、照射時間が短いと回復に要する時間も短いこと

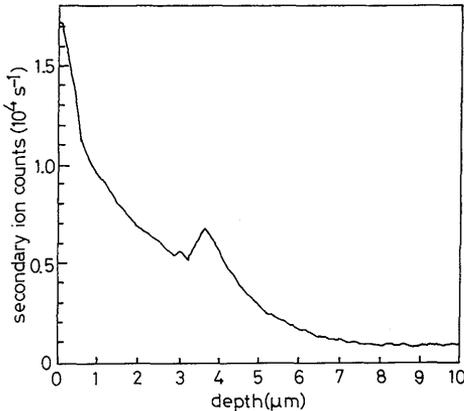


Fig.7 二次イオン質量分析 (SIMS) によって測定した、市販「水」スライドガラス中の錫の分布。

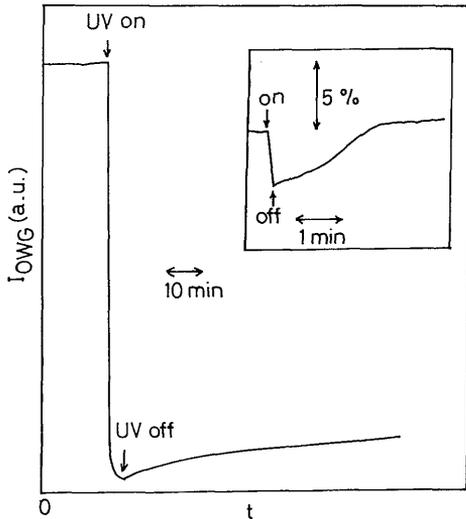


Fig.8 錫ドーブガラス光導波路(市販「水」スライドガラスの錫ドーブ面)を5分間紫外線照射(高圧水銀灯使用)したときの導波光強度変化。挿入図は、照射時間を10秒にした場合。

が分かった。「白」ガラスや、「水」ガラスの錫が入っていない面を基板として作製した、カリウムイオンドーブ導波路で同じ波長を照射したところ、この現象は見いだされなかった。従って、まず、ガラス導波路にドーブされた錫が、この現象の原因であると考えられる。次に、広い波長範囲での吸収スペクトル変化を追う必

要があるが、現在の光導波路システムでは、数本のレーザー波長でしか測定ができない。そこで、導波光が十分に減衰した状態 (Fig. 8で5分照射後に相当) で、吸光度計で吸収スペクトルを測定した。スペクトル変化は大変に小さかったが、可視紫外の全域にわたって、吸光度の上昇が観測された。633nmでの吸光度変化は、0.0002~0.0004であり、導波路での吸光度変化を1.5とすると、その比は約5,000となる。この現象が導波路表面で起こるとすると、表面種に対する相対感度が約100の導波路であるので、説明がつかない。従って、この現象は、導波層全体で起こっていると考えられる。簡単のために、導波層は均一で厚さが3 μm、導波路長が3cmであるとすると、その比は10,000となり、観測された数値に近くなる。

以上の結果が意味するのは、導波層全体で起こるような現象は、表面現象以上に超高感度に捉えることができるということである。実際、1時間以上にわたってスライドガラスに紫外線照射しても、普通に見たところでは全く変化は分からない。しかし、導波路では、完全に光が吸収されてしまうのである。今まで主として、表面現象に注目して光導波路を使用してきたが、このように、バルク現象をモニターするためにも、光導波路は有効に使えるということが分かったことになる。また逆に、ちょっと見たのでは着色していることが分からないのに、光導波路中での減衰が極めて大きいと言うことは、よほど光導波路の作製に注意を払う必要があることも示している。

錫ドーブ光導波路の特性という見方で見れば、この現象は、この導波路の導波層が紫外線に対する感受性を持つということを示している。また、あまり長時間の光照射でなければ、紫外線によって生ずる光吸収が時間をおくと元にもどるので、この現象は、ある程度の可逆性を持っていることになる。従って、錫をドーブしたガラスのフォトクロミズム現象が見いだされたということができる。現在のところ、このフォトクロミズムの詳しい機構は分かっていないが、とりあえず、 $\text{Sn}^{4+}$ が紫外線を吸収して還元を受けて $\text{Sn}^{2+}$ が生成したと解釈している。 $\text{SnO}_2$ のような4価の錫イオンを含む化合物は無色透明であるのに対して、 $\text{SnO}$ のような2価の錫イオンからなる化合物は黒色であり、Fig. 8のようなスペクトル変化を説明できる。この現象の詳しい説明は今後の課題であるが、現在導入を予定しているナノ秒オーダーの分光化学的測定システムなどを用いて検討する必要がある。また、ESCAの測定で存在が示唆された、 $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ の光化学的挙動なども、併せて調べる必要があるだろう。

導波路の安定性という点から見ると、この導波路を用いる際には、不必要な紫外線を照射してはいけないことが分かる。しかし、この特徴を積極的に利用して、光センサーとして使うというやり方もあると考えられる。フォトクロミズムが余りにも微少だったために、今までその特性が気がつかれなかったような他の材料でも、同様なことが起こっている可能性は十分ある。光導波路法が、そのような材料の発掘にも使えることが分かったことは興味深い。ここで述べた方法を利用して、現在、種々の導波路について同様な測定を行っており、より短い波長の紫外線照射によってガラス自身が光着色すると思われる現象などが見いだされてきている。これからの課題は、光導波路で見つけられた微少な光着色の原因を、他の手法を併せて探っていくことにある。例えば、赤外吸収法や2節で述べた導波路ラマン法などの振動分光法が有力であると考えている。

## 謝 辞

本報告の内、2節で述べた無機薄膜の光導波路ラマン散乱測定は、早稲田大学理工学部化学教室の伊藤紘一先生との共同研究の一環として行われたものである。3節の銀ドーブ光導波路の構造については、本学教育学部地学教室の有馬眞先生にEPMA測定の手を賜った。また4節の錫ドーブ光導波路では、SIMS測定については東京工業大学総合理工の小田原修先生と共同研究を行い、ESCA測定では本学工学部生産工学科の近藤正志先生のお手を煩わせた。諸先生方の御努力に深く感謝するとともに、多くの有益な討論とコメントを頂いたことについて、謝辞を述べさせていただきます。これらの研究の一部については、日本板硝子材料工学助成会、池谷科学技術振興財団、東京応化財団の助成金による援助を受けた。この場を借りて御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 伊藤公紀, 新倉宏, 岡本徹, 脇田修平, 村林眞行, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, 17 (1991) 45.
- 2) 伊藤公紀, 光化学, 14 (1990) 69.
- 3) J. F. Guiliani, Sensors and Actuators, 15 (1988) 25.
- 4) P. K. Spohn and M. Seifert, Sensors and Actuators, 15 (1988) 309.
- 5) 西原浩, 春名正光, 栖原敏明, 光集積回路, オーム社, 1984, p. 369.
- 6) T. Mitsuhashi, S. Fujii, K. Itoh, K. Itoh, and M. Murabayashi, J. Phys. Chem., 96 (1992) 8813.
- 7) J. F. Rabolt, N. E. Schlotter, and J. D. Swalen, J. Phys. Chem., 85 (1981) 4141; D. R. Miller, O. H. Han, and P. W. Bohn, App. Spectrosc. 41 (1987) 249.
- 8) K. Itoh, K. Yamazaki, A. Fujishima, and M. Murabayashi, Chem. Lett., 1993 (1993) 283.
- 9) K. Itoh and M. Murabayashi, "Trends in Physical Chemistry" (ed Council of Scientific Research Integration, Research Trends, India, 1991), p. 179.
- 10) J. D. Swalen, M. Tacke, R. Santo, K. E. Rieckhoff, and J. Fischer, Helv. Chim. Acta., 61 (1978) 960.
- 11) 伊藤公紀, 新倉宏, 陳曉民, 村林眞行, 1992年電気化学秋期大会, 要旨集, 2B19.
- 12) K. Itoh and M. Madou, J. Appl. Phys., 69 (1991) 7425.
- 13) K. Itoh, H. Niikura, O. Odawara, and M. Murabayashi, Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 3416.