

平成22年 5月22日現在

研究種目：若手スタートアップ  
 研究期間：2008年度～2009年度  
 課題番号：20860069  
 研究課題名（和文） 金属超微粒子担持ソリッドイマージョンレンズの作製と機能評価  
 研究課題名（英文） Preparation and optical evaluation of solid immersion lens with gold nanoparticles  
 研究代表者  
 岸 哲生 (KISHI TETSUO)  
 東京理科大学・基礎工学部・助教  
 研究者番号：90453828

研究成果の概要（和文）：光の波長以下の領域から光信号を読み出すことが可能なソリッドイマージョンレンズと表面プラズモン共鳴に基づく特異な光学応答を示す金微粒子を組み合わせた新規光学素子を作製した。得られた素子がサブミクロン以下の領域における僅かな屈折率変化を検知可能であることを実証した。

研究成果の概要（英文）：Glass particles were heat-treated on gold-coated glassy-carbon substrate. The obtained glasses had the super-hemispherical shape, and gold nanoparticles were immobilized on the bottom flat surface of the lens. The lenses acted as a surface plasmon resonance (SPR) sensor and a near-field optical probe for SPR imaging.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用工学・量子光工学

キーワード：Solid Immersion Lens, 金微粒子, エバネッセント光, 表面プラズモン, 超解像, 顕微分光, ガラス融体, むれ性

## 1. 研究開始当初の背景

顕微分光分析は古くから微小物質の構造解析に用いられ、これまでに原子・分子の配位環境や中距離構造に関する有用な知見が得られている。しかしながら、通常の光学系を用いた場合、光の回折限界により光を波長以下のスポットに集光できないため、マイクロメートル以下の領域の光信号を読み出すことができない。したがって、ナノ構造体や

生体組織といった微細構造物の顕微分光分析技術の開発が一つの重要な課題となっている。

Solid Immersion Lens (SIL; 固体浸レンズ)は超半球(球の一部を切り取った形状)または半球状のレンズで、底部平坦面に集光された光がレンズと空気の界面で全反射する際に空気中に染み出すエバネッセント光により光の波長以下の領域からの信号光を讀

み出すことができる。SILはSNOMなどの他の超解像技術に比べて光の利用効率が高く、微小領域からの微弱光検出に適している。一方、金属超微粒子（ナノメートルサイズの金属粒子）は伝導電子の集団的振動による光電場増強効果により、SPR（Surface Plasmon Resonance; 表面プラズモン共鳴）吸収、SERS（Surface Enhanced Raman Scattering; 表面増強ラマン散乱）、3次の非線形光学効果といった光学的に極めて有用な特性を示す。SPR吸収およびSERSは、物質の光学的変化を高感度に検出することが可能であり、微小領域からの微弱信号の検出に適している。SILおよび表面プラズモンに共通する利点としては、液体または固体表面の”その場”観察を大気から真空下まで環境を選ばずに計測できることである。したがって、これらを組み合わせた素子は、材料の構造解析から分子の反応機構の解明まで幅広い分野へ展開できるものと期待される。

我々はこれまでに、ガラス融液と基板とのぬれ性を利用して超半球型光学素子を作製するSurface-tension Mold (StM)法を開発した。ガラス微粉を炭素質基板上で熱処理し、液滴化することで、同一形状のガラス超半球を一括して大量に作製できる。SILにより理想的な分解能を実現するためには、底部平坦部の位置を少なくとも数百nmの精度で付与しなければならない。既存の切削加工技術でこれを満たすことは困難だが、StM法で得られる超半球形状は表面張力の釣り合いによって決まるため、適切なガラス組成と基板を選択することで所望の形状のガラス超半球を作製することができる。

## 2. 研究の目的

本研究は、SILの超解像機能と金属超微粒子の光電場増強作用を組み合わせた光学素子(図1)を作製し、その光機能を評価する。金薄膜を被覆したグラッシーカーボン基板上でガラスを熱処理し液滴化することにより、一度の処理で大量に同一性能の素子を得る。金属超微粒子の表面プラズモン共鳴とSILの超解像機能により、微小領域の僅かな光学的変化を検出可能であることを実証する。

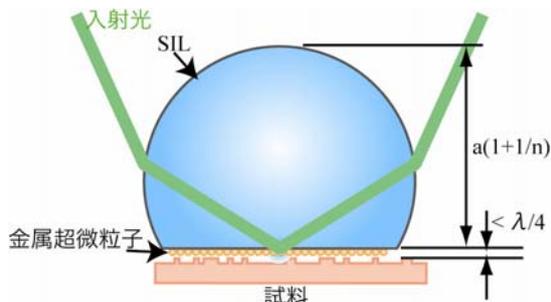


図1. 金微粒子担持SILの模式図(a: 球面の曲率半径, n: レンズの屈折率,  $\lambda$ : 光の波長)

## 3. 研究の方法

### (1) 金微粒子担持ガラス超半球の作製

鏡面研磨を施したグラッシーカーボン基板上に厚さ数nmの金薄膜を被覆し、この基板上で粒径1mm以下のガラス粉を熱処理した。金薄膜はスパッタ法により形成し、コーティング時間によって膜厚を変化させた。ガラス組成は $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系を用いた。熱処理温度はガラスが軟化するのに十分な $800^\circ\text{C}$ とし、熱処理雰囲気はカーボンの酸化を防ぐために、 $\text{H}_2/\text{N}_2$ の還元雰囲気とした。加熱および冷却速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。熱処理には赤外線イメージ炉を用い、熱処理中の試料を直接観察した。得られた試料の形状および底面の状態を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡で観察した。

### (2) 金微粒子担持ガラス超半球の光機能評価

(1)において得られたガラス超半球の光吸収スペクトルを測定した。ガラス超半球の平坦面に各種溶媒を接触させ、金微粒子由来の光吸収のピーク波長と溶媒の屈折率の関係を調査した。ここでは、試料のハンドリングのしやすさから、1mm程度のガラス試料を用いた。

さらに、金微粒子担持ガラス超半球を用いて、微細パターンを持つLB(Langmuir-Blodgett)膜の観察を行った。形状誤差による分解能の低下を防ぐために、曲率半径が $20\sim 50\mu\text{m}$ のガラス超半球を作製した。LB膜は厚さ数nmで、直径数百nm~数 $\mu\text{m}$ の円形ドメインパターンを有する試料を用いた。光吸収スペクトル測定およびレンズ機能の評価は図2(a)および(b)のように光学顕微鏡下に試料を設置して行った。

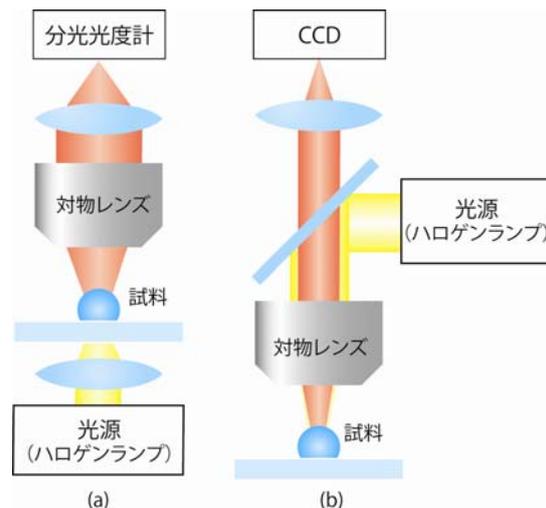


図2. 金微粒子担持ガラス超半球の光機能評価の模式図. (a) 光透過スペクトル測定, (b) SILイメージング.

## 4. 研究成果

### (1) 金微粒子担持ガラス超半球の作製

図3は、厚さ7nmの金薄膜を被覆したグラッシーカーボン基板上で1mm角の20Na<sub>2</sub>O-10CaO-70SiO<sub>2</sub>(mol%)ガラス立方体を800°C、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>雰囲気下で熱処理中の状態を直接観察した写真である。ガラスは650°Cで変形が始まり、800°C到達時には超半球形状となっていた。同温度で30分保持した後、室温まで冷却した。

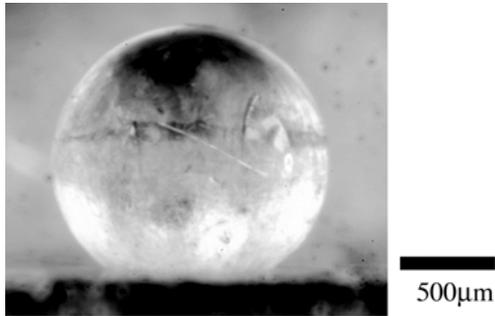


図3. 金薄膜被覆グラッシーカーボン基板上で熱処理中のガラス。800°C、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>雰囲気。

図4に作製したガラス超半球の底部平坦面のSEM像を示す。底部平坦面には粒径数nmから数100nmの金微粒子が担持されていることを確認した。担持された金微粒子は底部平坦面に強く固定化されており、物理的に剥離されることはなかった。金微粒子の平均粒径は基板上的金被覆量が多いほどが大きくなり、その粒径分布はガラスと接触していない基板上的金微粒子の粒径分布とよく一致した。このことから、底部平坦面に担持された金微粒子は基板上に形成された金微粒子をそのまま写し取ったものであると考えられる。したがって、基板上的金微粒子の粒径分布や配置を制御することで、所望の金微粒子担持状態を得られることがわかる。

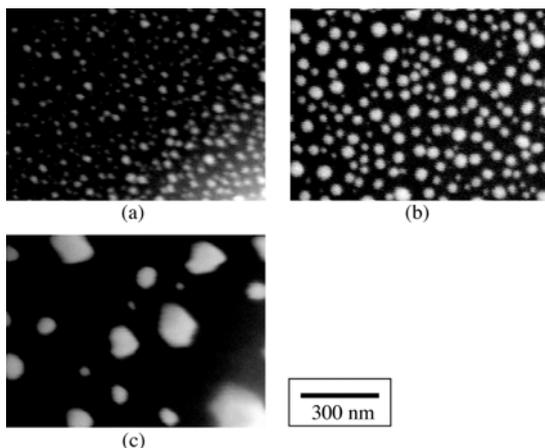


図4. ガラス超半球底部平坦面のSEM像。基板の金薄膜被覆厚さ：(a)3nm、(b)7nmおよび(c)14nm。

以上より、金被覆炭素質基板上でガラス微粉を熱処理するというシンプルな作製プロ

セスで、底部平坦面にナノメートルサイズの金微粒子が固定化された超半球状ガラスレンズを得られることが明らかとなった。

## (2) 金微粒子担持ガラス超半球の光機能

### ① SPR センサ特性

図5は、金微粒子担持ガラス超半球の光吸収スペクトルである。いずれの試料でも金微粒子の表面プラズモン共鳴による光吸収が波長500から650nmに確認できる。ピーク波長は、金微粒子の粒径が大きくなるほど長波長側へシフトしている。平均粒径90nm(図5(c))の試料では、長波長側の透過率が低くピーク強度が低下している。以下では、微粒子特有の吸収ピークを持つ試料(平均粒径30nmおよび50nm)を用いることとした。

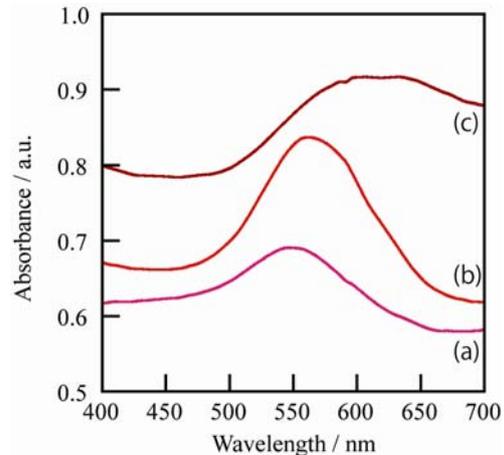


図5. 金微粒子担持ガラス超半球の光吸収スペクトル。金微粒子の平均粒径：(a)30nm、(b)50nm、(c)90nm。

図6は金微粒子担持ガラス超半球(金微粒子の平均粒径50nm)の底部平坦面に各種溶媒(水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、トルエン)を接触させて測定した光吸収スペクトルである。溶媒の屈折率が高くなるにつれて、金微粒子由来の光吸収ピークが長波長側へシフトしている。平均粒径30nmの試料についても同様のシフトが観測された。図7に金微粒子担持ガラス超半球の底部平坦面と各種溶媒を接触させた際に得られる表面プラズモン共鳴吸収のピーク波長 $\lambda_{max}$ と溶媒の屈折率 $n_{so1}$ の関係を示す。屈折率とピーク波長の間にはほぼ線形関係がある。平均粒径50nmの試料は30nmの試料に比べて、直線の傾きが大きいことから、金微粒子周辺の屈折率変化に対して感度が高いといえる。以上より、作製した金微粒子担持ガラス超半球が微小な屈折率変化を吸収ピーク波長(色)の変化として検知するセンサ能を有していることがわかった。また、金微粒子の粒径と担持状態を制御することで、高感度化が可能であることが示唆された。

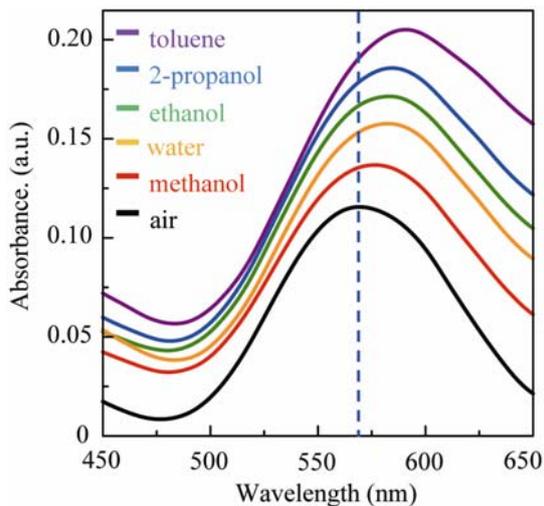


図 6. 金微粒子担持ガラス超半球の底部平坦面に各種溶媒を接触させて測定した光吸収スペクトル. 金微粒子の平均粒径: 50nm.

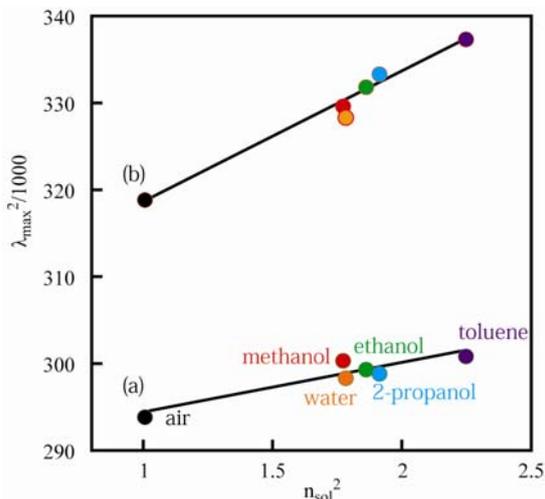


図 7. 検知溶媒の屈折率 $n_{sol}$ と表面プラズモン共鳴吸収ピーク波長 $\lambda_{max}$ の関係. 金微粒子の平均粒径: (a) 30nm, (b) 50nm.

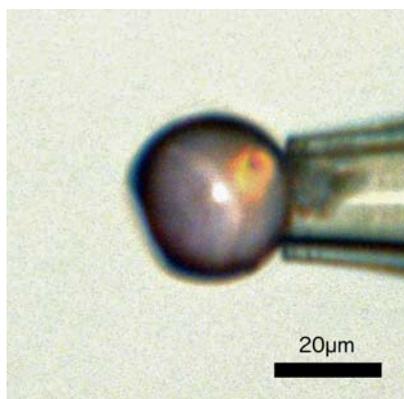


図 8. マイクロメートルサイズの金微粒子担持ガラス超半球の光学顕微鏡写真. (横方向から観察)

## ②SPR イメージング

イメージング機能の評価では、SIL の形状（接触角）の誤差による分解能の低下を抑制するために、マイクロメートルサイズのガラス微粉を用いた。また、粒径が大きい金微粒子が基板上に存在すると、ガラス超半球の接触角のバラつきが大きくなり、歩留まりが低下したため、粒径 30nm の金微粒子が得られる条件（金薄膜厚さ：約 4nm）とした。図 8 は得られた素子の光学顕微鏡写真である。直径約 25mm の透明な超半球型レンズが作製できていることがわかる。また、前出の図 4(a)と同様に、平均粒径 30nm の金微粒子が固定化されていることを SEM 観察により確認した。

図 5(a)はイメージング機能の評価に用いた LB 膜表面の AFM 像である。図 5(a)からわかるように、この LB 膜は直径数百 nm～数 $\mu$ m のドメイン構造を有している。図中の明るい部分と暗い部分の高低差は 1.0nm であった。この LB 膜上に金微粒子担持 SIL を設置し、この SIL を通して得られた像が図 5(b)である。ナノメートルオーダーの凹凸をサブミクロンオーダーの分解能で、像の明暗として認識していることがわかる。これは、SIL 底面に担持された金微粒子の SPR 吸収が単分子膜パターン誘電率（屈折率）変化をイメージ化したものであり、StM 法により作製された金微粒子担持ガラス超半球が高分解能かつ高感度な表面プラズモンイメージング用素子として機能することが実証された。

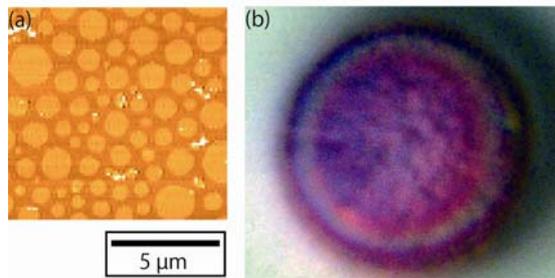


図 9. Si 基板上に形成した単分子膜パターン. (a)AFM 像. 明暗部の高低差は約 1nm. (b)金微粒子担持 SIL を通して得られた観察写真.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 岸哲生, 古澤真一, 矢野哲司, 柴田修一, 安盛敦雄, Fabrication of solid immersion lens with gold nanoparticles by surface tension mold technique, Proc. SPIE, 査読有, **7269**, 2008, 72690G-1-8.

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① 岸哲生, 古澤真一, 矢野哲司, 柴田修一, 安盛敦雄, Fabrication of solid immersion lens with gold nanoparticles by surface tension mold technique, SPIE Smart Materials, Nano+Micro-Smart Systems, 2008, RMIT University (Melbourne, Australia).
- ② 岸哲生, 古澤真一, 安盛敦雄, 矢野哲司, 柴田修一, Surface-tension Mold法による金微粒子担持超半球型ガラスレンズの作製, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 2009, 東京理科大学 (野田キャンパス).
- ③ 岸哲生, 古澤真一, 佐藤雅浩, 柴田裕史, 松本睦良, 矢野哲司, 柴田修一, 安盛敦雄, Preparation of micrometer-size solid immersion lens with gold nanoparticles by surface-tension mold technique, 3<sup>rd</sup> international conference on science and technology for advanced ceramics (STAC-3), 2009, 横浜.
- ④ 古澤真一, 岸哲生, 安盛敦雄, ガラス融液と基板とのぬれ性を利用した金微粒子担持超半球レンズの作製, 第 25 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2009, 群馬県利根郡みなかみ町.
- ⑤ 岸哲生, 古澤真一, 矢野哲司, 柴田修一, 安盛敦雄, 金微粒子担持超半球型ガラスレンズの作製とその応用, 第 50 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2009, 京都.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岸 哲生 (KISHI TETSUO)

東京理科大学・基礎工学部・助教

研究者番号: 90453828

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし