

ナノサイズ銀微粒子を用いた SPR センサの開発

橋本典嗣*, 橋本忠範**, 那須弘行**, 神谷寛一**

Development of the Optical Sensor Based on Surface Plasmon Resonance of Nano-Sized Silver Particles

by Noritsugu HASHIMOTO, Tadanori HASHIMOTO, Hiroyuki NASU
and Kanichi KAMIYA

Nano-sized silver particles-deposited silicas were prepared by (a) sol-gel method, the evaporation-condensation of silver on (b) the silica glass and (c) sol-gel derived silica film. Optical absorption peak due to surface plasmon resonance (SPR) of silver particles was measured using UV-VIS spectrophotometer. When the films were immersed in liquids, SPR absorption peak of the films (b) and (c) was shifted toward longer wavelength with the increase of the refractive index of the liquid, suggesting that these films can be used as optical sensors. On the other hand, SPR absorption peak of the film (a) was little shifted. The sensitivity to the refractive index change for the film (b) was 81.4 nm, and that of the film (c) made by depositing silver particles on the sol-gel silica was large as 90.2 nm, which may be attributed to less coverage of silver particles with silica matrix than the film (a) and less aggregate of them than the film (b).

Key words: Nano-sized silver particle, Surface plasmon resonance absorption, Sol-gel method, Evaporation-condensation method, Optical sensor

1. 緒言

金、銀や銅などの貴金属微粒子を分散させたガラスは、可視光領域に特有の光吸収を示し、また非線形光学応答が高速であることから、線形および非線形光学材料として期待されている^{1), 2)}。これまでに熔融急冷法³⁾、イオン注入法⁴⁾やゾルゲル法^{5)~7)}によって、このようなガラス複合体の調製がなされ、光学特性の評価が行われている。

金属微粒子の光吸収は表面プラズモン共鳴 (surface plasmon resonance, SPR) によって生じ、吸収波長は金属粒子周囲の物質の誘電率、すなわち屈折率により変化することがよく知られて

いる。この金属微粒子の吸収係数 α は次式で求められる⁸⁾。

$$\alpha = \frac{18\pi p \epsilon_d^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_d)^2 + \epsilon_2^2} \quad (1)$$

ここで、 p は金属の体積分率、 λ は光の波長、 ϵ_d は周囲の物質の誘電率、 ϵ_1 、 ϵ_2 は金属の複素誘電率の実部および虚部である。式(1)から、 α は次式の条件下で最大値となる。

$$\epsilon_1 + 2\epsilon_d = 0 \quad (2)$$

近年、SPRを用いたバイオセンサや化学センサについていくつか研究が行われている^{9)~12)}。ナノサイズの粒子を用いたセンサは、透過光の局所場表面プラズモン共鳴による吸収ピークもしくは強度を測定することから、従来の金属膜を用いて反

* 窯業研究室材料開発グループ

** 三重大学工学部

射光を測定するSPRセンサと比べ、光学系が簡単でよりコンパクトにできるなどの利点もっている。

本研究では、(a)ゾルーゲル法、および(b)シリカガラスおよび(c)シリカゲル膜上に蒸発凝縮法によって発生させた銀を沈着させることで銀微粒子を分散させたシリカ薄膜を調製した。これらの3種類のナノ複合膜について、センサ特性と光吸収特性の評価を行った。

2. 実験方法

ゾルーゲル法による銀微粒子を分散させたシリカ薄膜(膜(a))の調製では、テトラエトキシシラン (TEOS; 和光純薬製) を 2-メトキシエタノール ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; ナカライテスク製) で希釈したものを出発原料とし、室温で 10 分間攪拌した後、攪拌しながら硝酸 (HNO_3 ; ナカライテスク)、蒸留水 (H_2O)、硝酸銀 (AgNO_3 ; ナカライテスク製) を加え、加水分解を行った。溶液は、モル比が $\text{TEOS}:\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{AgNO}_3=1:15:2:0.1:0.13$ となるように調製した。この溶液を用いて、シリカガラス基板の上にディップコーティング法を用いて成膜することで、銀粒子を分散させたシリカ薄膜を作製した。ディップコーティングにおける基板の引き上げ速度を 3 cm/minとし、成膜後、700 °Cで 5 分間熱処理を行った。膜のコーティングは、基板の反対側をテープで覆うことによって、片面だけに行った。

次に、銀粒子を沈着させたシリカ薄膜を、蒸発凝縮法(膜(b)および(c))によって作製した¹³⁾。シリカガラス基板とシリカゲル膜を、銀微粒子を沈着させる基板として用いた。シリカゲル膜は、前述の膜(a)と同じ方法で調製した。ただし、その際には硝酸銀を加えず、熱処理も行わなかった。蒸発凝縮法による銀微粒子の発生は、セラミックス管内で窒素 (5 L/min) を流しながら顆粒状銀 (高純度化学研究所製) を 950 °Cで加熱し、その後、ガス化した銀を急冷することによって行った。発生させた銀微粒子を沈着装置内でシリカガラス基板(膜(b))もしくはシリカゲル膜(膜(c))上に、室温で 2 時間沈着させた。シリカ上に銀微粒子を固定するために、得られた膜を 150 °Cで 5 分間熱処理をした。

銀微粒子を確認するために、得られた試料に対

し X線回折測定 (XRD; 理学電機製, RINT 2500, $\text{CuK}\alpha$ 線源) を行った。次に分光光度計 (島津製作所製, UV-3100) による、200 から 800 nm の波長領域における光吸収スペクトルの測定を行った。さらに試料断面を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM; 日立製作所製, S-4100) を用いて観察した。一部の試料の膜表面を、原子間力顕微鏡 (AFM; Thermomicroscope 製, CP-Research) を用いて観察した。

SPRセンサ特性を以下の手順で測定した。初めに、汚れや固定されていない銀微粒子を除去するために、膜を数分間、超音波洗浄器を用いて洗浄した。その後、膜を異なる屈折率 n をもつ浸液の入った石英セル (光路長 10 mm) に浸し、SPR による吸収波長 λ を分光光度計を用いて決定した。浸液として、蒸留水 ($n=1.333$)、メタノール (CH_3OH ; ナカライテスク, $n=1.337$)、エタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 協和産業, $n=1.370$)、1-ペンタノール ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{OH}$; 和光純薬, $n=1.421$)、二硫化炭素 (CS_2 ; ナカライテスク, $n=1.674$) を用いた。これらの屈折率は、波長 434 nm での値である。センサ感度は、浸液の屈折率変化による SPR ピークシフト $d\lambda/dn$ と定義した。

3. 結果と考察

膜(a)および(b)の XRD パターンを図 1 に示す。図から $2\theta=38$ と 44° 付近に 2 つのピークが見られ、それらは銀の (1 1 1) および (2 0 0) 面 (JCPDS 4-783) の回折線と一致した。

一例として、蒸発凝縮法で発生させた銀微粒子を沈着させたゲル膜(膜(c))断面の FE-SEM 像を図 2 に示す。この図から、ゲル膜の厚さは約 30 nm であり、銀粒子はゲル膜表面にあるのではなく、埋め込まれていることが分かる。AFM 観察結果から、膜(b)および(c)の銀粒子の平均粒径は、それぞれ 27, 22 nm であった。膜(c)の銀粒子のサイズ分布は膜(b)よりも狭かった。また、両方の膜とも、銀粒子は膜表面に密に沈着していることが分かった。

センサ薄膜の光吸収スペクトルを図 3 に示す。全ての膜は、400~450 nm 付近に SPR による吸収ピークを示した。また、膜(a)のピークは、膜(b)や(c)と比較して鋭く、その強度も大きかった。これは、膜(a)中の銀微粒子が表面だけでなく、膜全体

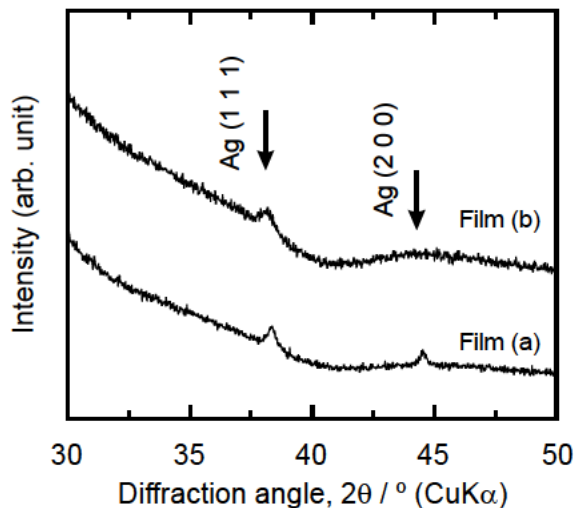


図1 膜(a)および(b)の XRD パターン

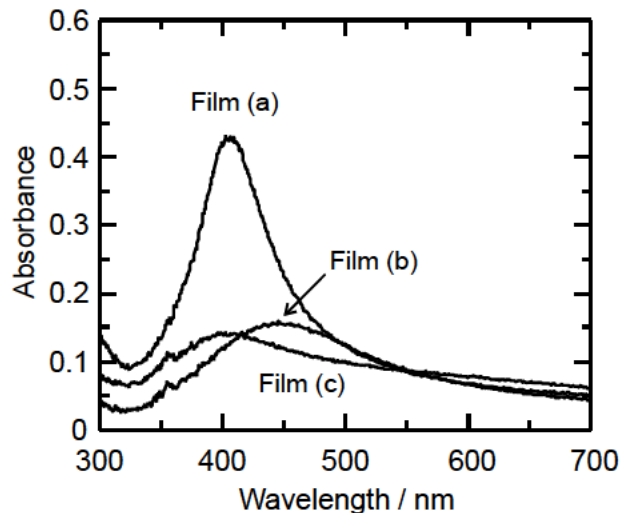


図3 センサ薄膜の光吸収スペクトル

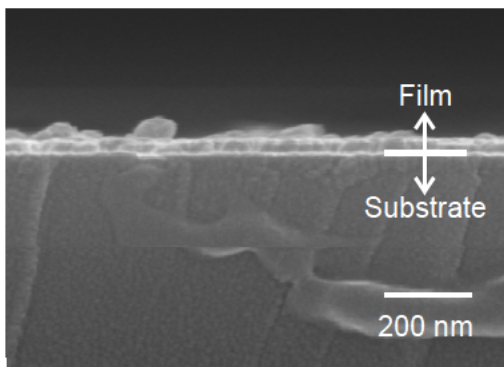


図2 銀粒子を沈着させたシリカ薄膜断面の FE-SEM 像

に分散しており、そのサイズ分布も狭かったためではないと思われる。

図4に、異なる屈折率をもつ液体に膜を浸した場合の、光吸収スペクトルの変化を示す。それぞれの膜の吸収波長は、屈折率の大きい液体に浸すことで、長波長側にシフトした。しかし膜(a)の吸収ピークは鋭く、強度は大きいものの、屈折率を変化させてもほとんどシフトしなかった。これに対し、膜(b)や(c)の吸収ピークのシフトは非常に大きかった。

SPR吸収波長と液体の屈折率の関係を図5に示す。図5中の実線は、最小二乗法でフィッティングさせたものである。このフィッティングの計算には、CS₂の吸着による影響を考慮して、CS₂のデータは除いてある。これに対し、破線はCS₂を加えて計算を行ったものである。この図から、SPR吸収ピークは液体の屈折率の変化に対して

線形にシフトすることが分かり、このことから膜(b)や(c)は液体の検知に応用可能であると考えられる。次に、このフィッティングさせた直線の傾きからセンサ感度を求めた。その結果を吸収ピークの半値幅 (FWHM) とともに表1にまとめる。また、表2にCS₂を加えて計算したセンサ感度を示す。CS₂を除いて計算した膜(a)の傾きは、わずかに負であったため、センサ感度を0と見積もった。また膜(b)のセンサ感度は81.4 nmであり、膜(c)は90.2 nmであった。膜(c)のセンサ感度が大きいのは、シリカマトリックスに完全に覆われているのではなく、部分的に覆われており、液体と接する面積が大きいためであると考えられる。また膜(c)のFWHMは膜(b)に比べて小さかった。これはシリカマトリックスが銀微粒子の凝集と成長を抑制したため、膜(c)のサイズ分布が膜(b)よりも狭かったためであると考えられる。また、CS₂を加えて計算したセンサ感度は、除いた場合に比べ大きくなった。この場合でも、図5の破線で示すように、SPR吸収ピークは、液体の屈折率変化に対して線形にシフトした。

銀微粒子を沈着させたゲル膜 (膜(c)) は、他の2つの複合膜に比べより高いセンサ感度を持ち、SPR センサとして応用可能であることが明らかとなった。

4. まとめ

3種類のナノサイズ銀粒子/シリカ複合体を、ゾルゲル法およびシリカガラスおよびシリカゲ

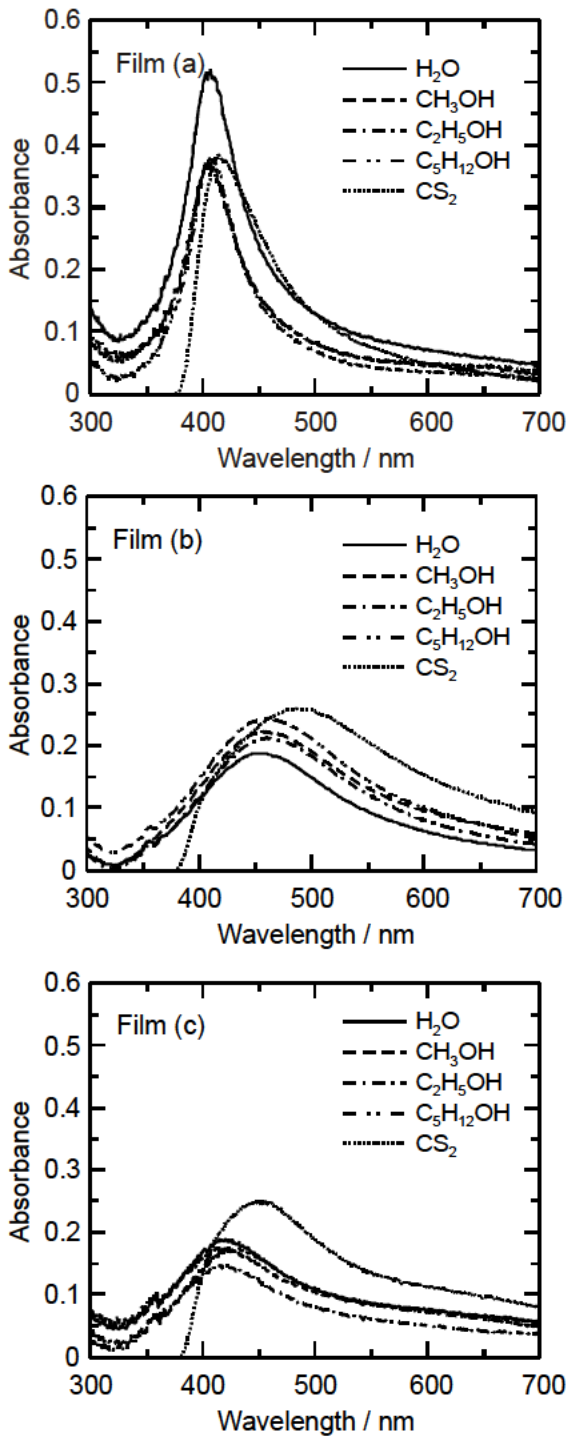


図4 銀粒子を様々な屈折率をもつ液体に浸した場合の吸収スペクトルの変化

ル膜上への蒸発凝縮法による銀微粒子の沈着によって作製し、その SPR センサ特性の測定を行い比較した。これら 3 種類の膜の中では、銀微粒子を沈着させたシリカ薄膜は、浸液の屈折率変化に対し大きなセンサ感度を示した。これは、銀微粒子の凝集が少なく、大きな表面積をもつためである

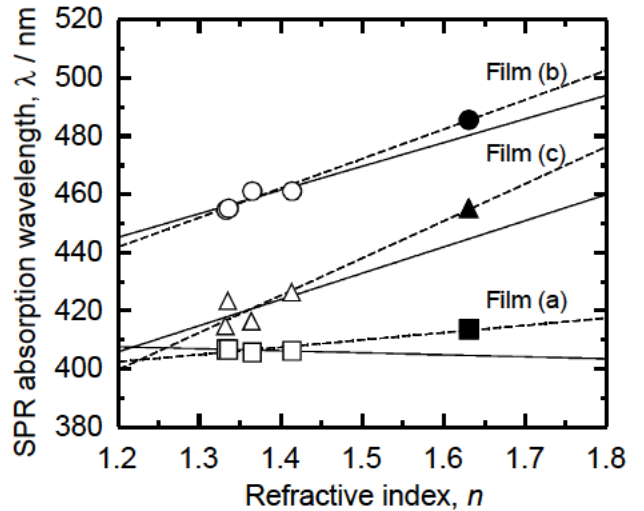


図5 SPR 吸収波長と浸液の屈折率の関係

表1 薄膜の SPR センサ特性

Film	Average FWHM / nm	Sensitivity, $d\lambda/dn$ / nm
(a)	65.2	0
(b)	132.8	81.4
(c)	101.8	90.2

表2 CS₂を加えて計算したSPRセンサ感度

Film	Sensitivity, $d\lambda/dn$ / nm
(a)	22.0
(b)	88.7
(c)	111.8

と考えられる。

参考文献

- 1) Y. Hamanaka et al.: "Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass", Appl. Phys. Lett., 75, p.1712-1714 (1999)
- 2) 橋本典嗣ほか: "蒸発凝縮法によるナノサイズ粒子からなる銀薄膜の作製とその線形および非線形光学特性", 日本セラミックス協会学術論文誌, 112, p.204-209 (2004)

- 3) K. Uchida et al.: "Optical nonlinearities of a concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles" *J. Opt. Soc. Am. B*, 11, p.1236–1243 (1994)
- 4) E. K. Williams et al.: "Characterization of silver colloids formed in LiNbO₃ by Ag and O implantation at room and elevated temperatures", *Nucl. Instr. and Meth. B*, 148, p.1074–1078 (1999)
- 5) G. De et al. "Silver nanocrystals in silica by sol-gel processing" *J. Non-Cryst. Solids*, 194 p.225–234 (1996)
- 6) M. Epifani et al.: "Sol-gel synthesis and characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO₂, TiO₂, and ZrO₂ thin films", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, p. 2385–2393 (2000)
- 7) J. Matsuoka et al.: "Sol-gel processing and optical nonlinearity of gold colloid-doped silica glass", *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, p. 53–58 (1993)
- 8) G. Mie: "Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen", *Ann. Phys. (Leipzig)*, 25, p. 377–445 (1908)
- 9) J. Homola et al.: "Surface plasmon resonance sensors: review", *Sens. Actuators B*, 54, p.3–15 (1999)
- 10) T. Okamoto et al.: "Local plasmon sensor with gold colloid monolayers deposited upon glass substrates" *Optic. Lett.*, 25, p.372–374 (2000)
- 11) H. Xu et al.: "Modeling the optical response of nanoparticle-based surface plasmon resonance sensors", *Sens. Actuators B*, 87, p. 244–249 (2002)
- 12) A. J. Haes et al.: "A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles" *J. Am. Chem. Soc.*, 124, p.10596–10604 (2002)
- 13) H. Ichitsubo et al.: "Penetration of ultrafine particles and ion clusters through wire screens" *Aerosol Sci. Technol.*, 24, p.119–127 (1996)