

局所場表面プラズモン共鳴を利用した光学センサの シリカコーティングによるサイクル特性の向上

橋本典嗣^{*}，橋本忠範^{**}，那須弘行^{**}，神谷寛一^{**}

Improved Cycle Performance of Optical Sensor Based on Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Particles Due to Silica Overcoating

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

Silver particles generated by the evaporation-condensation method were deposited on the sol-gel derived silica film or the silica glass substrate to form SPR sensors, and their SPR sensing property was examined. When the sensing measurement was repeated, deposited silver particles gradually came off, and optical absorbance was decreased. To avoid these phenomena, silver particles were overcoated with silica thin film prepared by sonogel method. As a result, by adjusting the silica concentration of starting sol or the thickness of sono-silica overcoating, cycle performance of the sensor was improved.

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は局所場表面プラズモン共鳴（Localized surface plasmon resonance, LSPR）によって可視光領域に特有の光吸収を示すことがよく知られている。LSPRとは金属微粒子の表面に光を入射したとき，表面に電荷の偏りが生じ，これが入射光に共鳴して振動することによって光を吸収する現象であり，これまでにゾル-ゲル法^{1), 2)}，蒸発凝縮法³⁾やスパッタ法⁴⁾によって，金属微粒子を分散させた薄膜の作製がなされ，さらに熔融急冷法⁵⁾やイオン注入法⁶⁾によって微粒子分散ガラスの調製がなされ，その光学特性の評価が行われている。

金属微粒子のLSPRによる光吸収波長は微粒子周囲の物質の誘電率，すなわち屈折率の関数であることがよく知られており，LSPRを利用した光学センサへの応用も提案されている⁷⁾⁻¹⁰⁾。これらは吸収のピーク位置もしくは固定波長での透過光強度をモニタリングする透過型のSPRセンサである。このセンサは，従来の反射光を用いたものに比べ，光学系が単純で小型であるなど，いくつかの利点を備えている。さらに原理的には，1つの粒子でセンサを構成することもでき，超小型センサとして，新たな分野での応用も可能である。

以前の研究¹⁰⁾では，銀微粒子のLSPRを利用したセンサを3つの簡単な方法，すなわちゾル-ゲル法，蒸発凝縮法およびそれらを組み合わせた方法で調製し，ゲル膜への蒸発凝縮法による銀微粒

* 窯業研究室材料開発グループ

** 三重大学工学部

子の沈着が高感度センサの開発に有効であることを示した。しかしながら、繰り返し測定時にセンサ薄膜の吸光度が減少し、センサのサイクル特性が十分でないことが明らかとなった。

そこで本研究では、繰り返しのセンサ測定時におけるサイクル特性を向上させるため、銀微粒子上にシリカ薄膜のコーティングを行い、そのセンサ薄膜を20回繰り返しエタノールに浸すことでサイクル特性の評価を行った。さらに、異なる屈折率をもつ様々な浸液を用いてセンサ感度の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 センサ薄膜の調製

銀微粒子沈着シリカ（シリカガラス基板上に沈着させた銀微粒子とシリカゲル膜上に沈着させた銀微粒子を、それぞれ Ag/substrate, Ag/SiO₂/substrate と記す）を蒸発凝縮法とゾル-ゲル法によって調製した^{3), 10)}。図1に Ag/SiO₂/substrate センサ薄膜を調製するためのフローチャートを示す。まずテトラエトキシシラン（TEOS）を2-メトキシエタノール（CH₃OCH₂CH₂OH）で希釈したものを室温で10分間攪拌した後、水（H₂O）を含んだ塩酸（HCl）を攪拌しながら加え、さらに2時間攪拌することでコーティング溶液を得た。このとき溶液のモル比を TEOS:CH₃OCH₂CH₂OH:H₂O:HCl=1:10:5:0.05 となるように調製した。ディップコーティン

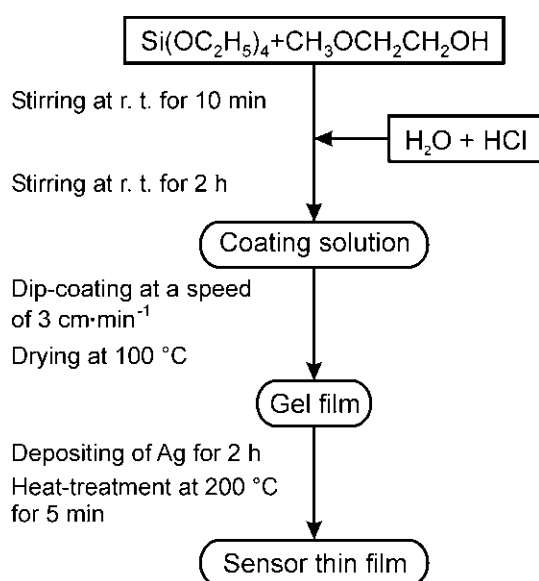


図1 Ag/SiO₂/substrate センサ薄膜調製のフローチャート

グ法によるシリカガラス基板（大きさ 9×19 mm²、厚さ 1 mm）へのコーティングは、引き上げ速度 3 cm min⁻¹で行い、その後、100 °C で5分間乾燥を行った。また、基板の一方をマスクすることによって片面にだけ成膜を行った。

次に顆粒状銀を内径 11 mm のセラミック管中で N₂ ガス（5 L min⁻¹）を流しながら 950 °C で加熱した。その後、ガス化した銀を急冷することによって銀微粒子を発生させ、それを沈着装置内でシリカゲル膜上に室温で2時間沈着させた（Ag/SiO₂/substrate）。また、同様にシリカ基板にも銀微粒子の沈着を行った（Ag/substrate）。シリカ上に銀微粒子を固定化するために、得られた膜を 200 °C で5分間熱処理をした。

銀微粒子が剥がれるのを防ぐために、ソノゲル法で調製した別のシリカ薄膜を銀微粒子上へコーティングした。ソノゲル法は、HCl を加える代わりに、超音波によって TEOS の反応を促進させる方法である。ソノゲル法によるシリカ薄膜コーティング作製のフローチャートを図2に示す。コーティング溶液のモル比を TEOS:CH₃OCH₂CH₂OH:H₂O=1:10:5 とし、水を加えた後、4時間超音波の照射を行うことで、TEOS を十分加水分解することができた。コーティング溶液を2-メトキシエタノールで200, 600, 800, 1000倍に希釈し、様々な濃度のコーティング溶液を得た。これらのコーティング溶液を用いて、銀微粒子を沈着させたシリカ薄膜上にコーティングを行った（SiO₂/Ag/SiO₂/substrate）。

微粒子を直接シリカガラス基板上に沈着させたセンサにも、ソノゲル法で調製したシリカ薄膜をコーティングした（SiO₂/Ag/substrate）。コーテ

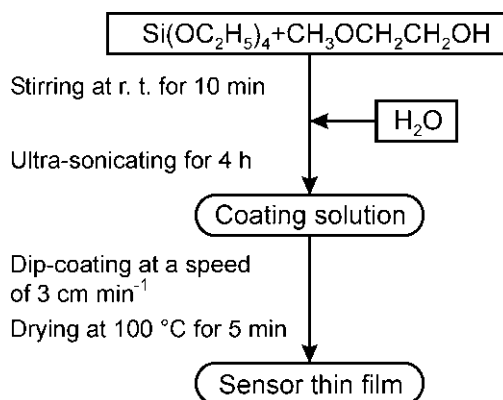


図2 ソノゲル法による銀粒子上へのシリカ薄膜コーティング作製のフローチャート

ィング溶液を 2-メトキシエタノールを用いて 1000 倍に希釈し,さらに,より高濃度のコーティング溶液 TEOS:CH₃OCH₂CH₂OH:H₂O =1:10: 7 の調製も行い, SiO₂/Ag/substrate センサ薄膜を作製した.

2.2 キャラクターゼーションとセンサ感度およびサイクル特性の評価

分光光度計による,200~800 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.さらに試料表面と断面を電界放射型走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した.

次に SPR センサ特性を以下の手順で測定した.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,分光光度計を用いて LSPR による吸収波長 λ_{LSPR} を決定した.浸液として,蒸留水 ($n=1.333$),メタノール (CH₃OH, $n=1.337$),エタノール (C₂H₅OH, $n=1.370$),1-ペンタノール (C₃H₁₂OH, $n=1.421$),二硫化炭素 (CS₂, $n=1.674$) を用いた.ここで,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って生じる LSPR 吸収ピークシフト $d\lambda/dn$ と定義した.

サイクル特性の評価は,エタノールに浸したセ

ンサ薄膜の光吸収スペクトルの測定を 20 回繰り返すことで行った.そして,それぞれの光吸収スペクトルにおける λ_{LSPR} での吸光度 A を決定し,そこから dA/dN と定義したサイクル特性,すなわち繰り返しに伴う吸光度の変化を決定した.ここで N は繰り返し回数である.さらにセンサ感度もサイクル特性評価後,すなわち 20 回エタノールに浸漬した後に測定した.

3. 結果と考察

3.1 センサ薄膜のキャラクターゼーション

図 3 にシリカゲル膜上に沈着させた銀微粒子をエタノールに 20 回浸漬前後の SEM 像を示す.銀微粒子上にコーティングがない膜 (図 3 (a)) を液体に浸したとき,小さい粒子が剥がれ,比較的大きな粒子が基板に残ることが観察された.これは大きい粒子が小さい粒子と比べ,基板への接着面積が大きいため,粒子とゲル膜の間の結合が強かったためであると考えられる.また,銀微粒子上にシリカコーティングがある場合 (図 3 (b)) には,サイクル特性の評価前後で,SEM 像に大きな変化は見られなかった.銀微粒子の粒径はおよ

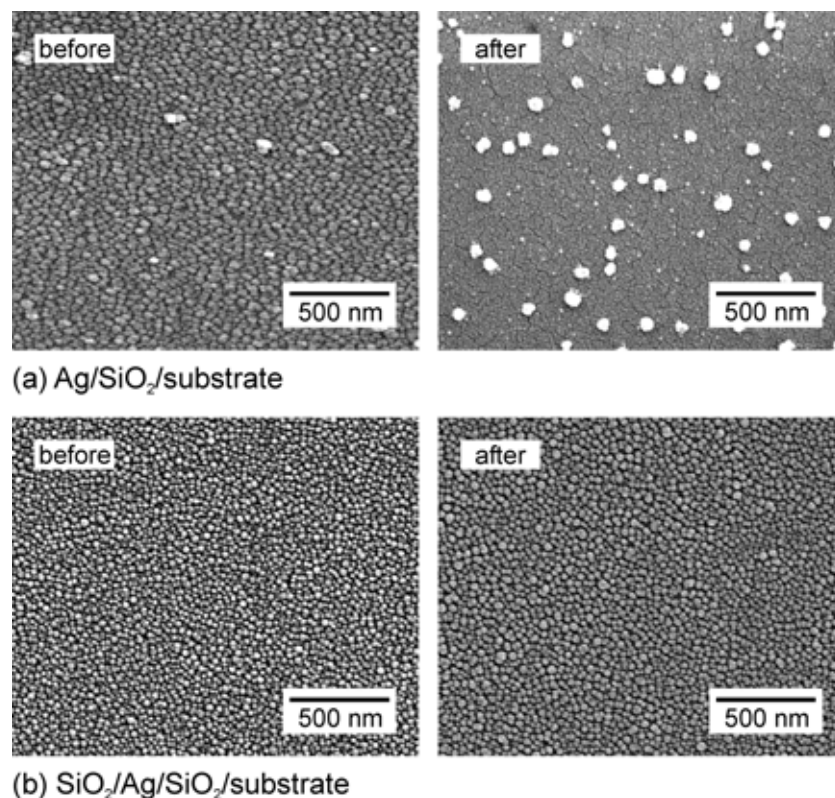


図 3 (a)Ag/SiO₂/substrate および(b)Ag/SiO₂/substrate センサ薄膜の SEM 像

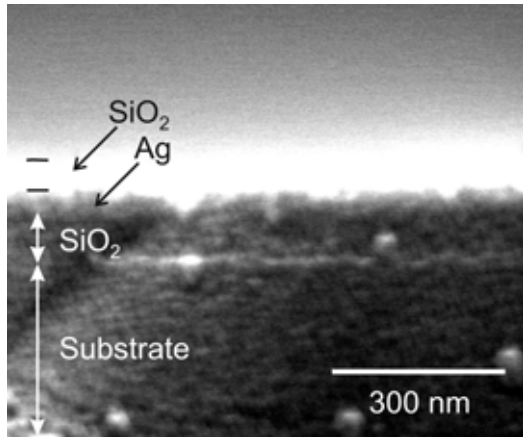


図 4 SiO₂/Ag/SiO₂/substrate センサ薄膜断面の SEM 像

そ 20 nm であり、20 回の浸漬後でもほとんど粒径に変化はなかった。これらのことから、ソノゲル法で調製したシリカコーティングは、下に敷いたゲル膜から銀微粒子が剥離するのを防ぐことに効果的であることが分かった。

次に SiO₂/Ag/SiO₂/substrate 薄膜断面の SEM 像を図 4 に示す。SEM 観察結果から、膜厚はおよそ 200 nm であり、銀微粒子はシリカ薄膜によってコーティングされていることが分かる。

3.2 サイクル特性

図 5 に、SiO₂/Ag/SiO₂/substrate 膜の繰り返し測定による光吸収スペクトルの変化を示す。光吸収スペクトルは、430 nm 付近に LSPR によるピークを示したが、繰り返し測定による λ_{LSPR} の変化は観察されなかった。一方 λ_{LSPR} での吸光度は、繰り返し回数 N の増加に伴い減少した。このことから、繰り返し測定は感度ではなく、吸光度の減

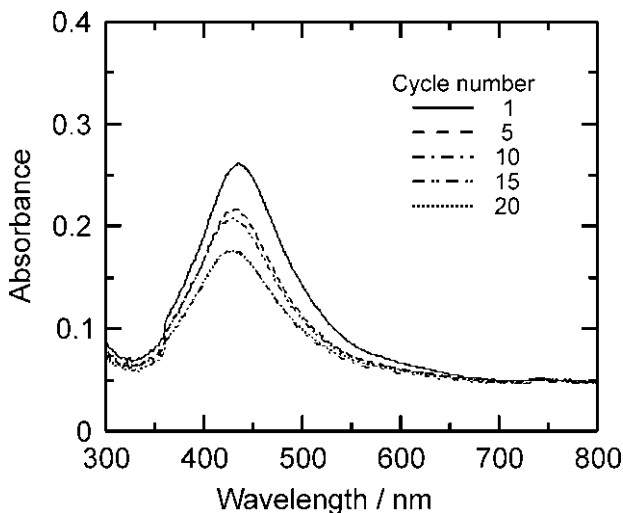


図 5 SiO₂/Ag/SiO₂/substrate センサ薄膜の繰り返し回数による光吸収スペクトルの変化

少にのみ影響を与えらる。

次に、センサのサイクル特性について検討する。SiO₂/Ag/SiO₂/substrate 膜と SiO₂/Ag/substrate 膜の λ_{LSPR} での吸光度と繰り返し回数の関係を図 6 (a)と(b)にそれぞれ示す。図 6 (a)中の“Control”は、銀粒子上にシリカコーティングがない膜，“Undiluted”は希釈していないコーティング溶液を用いた膜，“1000”は 1000 倍に希釈した溶液を用いた膜を表している。吸光度は N が 1~10 回のとき減少し、 N が 11 以上ではほとんど一定値となった。これは、ゲル膜上に緩く沈着した銀微粒子が初期の測定で剥離し、しっかりと沈着した粒子が後に残ったためであると考えられる。このことから、サイクル特性 dA/dN の計算を N が 1~10 回のデータを用いて行った。ここで、図 6 中の直線の傾きは dA/dN に対応する。図 6 (a)から、SiO₂/Ag/SiO₂/substrate 膜では吸光度の変動が見られ、そのため dA/dN は計算できなかった。これはゲル膜上にシリカがうまくコーティングできず、

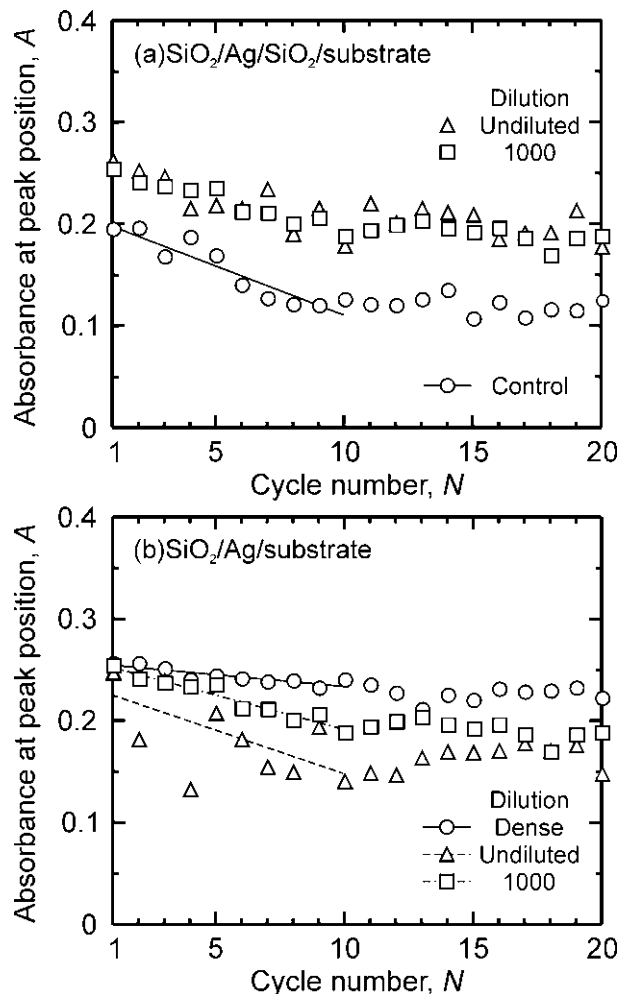


図 6 繰り返し回数と吸光度の関係

そのため、 $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{substrate}$ 膜の銀微粒子周囲の物質の誘電率が複雑となり、これが吸光度の変動を引き起こしたと考えられる。

さらに図 6 (b)から、シリカコーティングのない $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{substrate}$ 膜 (“Control”) の吸光度の減少は、 $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{substrate}$ に比べ大きくなったことが分かる。このことから、銀微粒子上へのシリカコーティングは、SEM 観察からも確認されているように、銀微粒子を固定化するのに非常に有効であることが分かった。

3.3 SPR センサ感度

図 7 (a)と(b)に $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{substrate}$ 膜と $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{substrate}$ センサ薄膜の LSPR 吸収ピーク波長と浸液の屈折率の関係をそれぞれ示す。図 7 中の“Dense”は濃度の大きいコーティング溶液を用いた場合の結果であり、直線はデータを最小二乗法によってフィッティングさせたものである。この図から、LSPR 吸収波長は屈折率の変化に対し、ほぼ線形にシフトすることが分かる。このことから、これらのセンサ薄膜は液体検知用のセンサとして応用可能であると考えられる。さらに、直線の傾きからセンサ感度 $d\lambda/dn$ を計算し、サイクル特性とともに表 1 に示す。表 1 から、膜のセンサ感度がコーティング溶液の希釈に伴い感度が上昇することが分かった。すなわち、シリカ膜がより薄くなったとき、銀微粒子はより浸液にさらされることとなり、高いセンサ感度が得られたと考えられる。

本研究では、最も濃度の大きいコーティング溶液を用いた $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{substrate}$ センサ薄膜で、最も小さい dA/dN の絶対値 -2.3×10^{-3} が得られ、そ

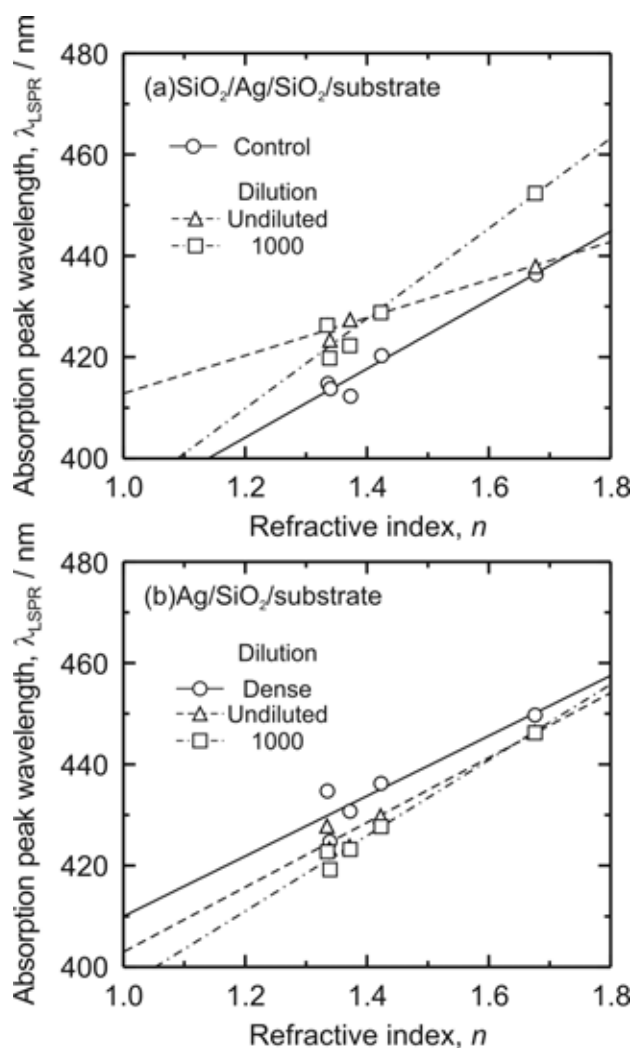


図 7 浸液の屈折率と吸収ピーク波長の関係

のときの $d\lambda/dn$ は 59.4 nm となった。このセンサ感度は、以前に報告した $\text{Ag}/\text{substrate}$ 膜の値¹⁰⁾ よりも低い、銀微粒子上にシリカコーティングを行うことで、サイクル特性を向上できることが分かった。

表 1 センサ薄膜のサイクル特性とセンサ感度

Sample	Dilution of coating solution	Cycle performance, dA/dN	Sensitivity, $d\lambda/dn$
Control	-	-9.7×10^{-3}	67.8
$\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{substrate}$	Undiluted	-	37.4
$\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{substrate}$	200	-	63.4
$\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{substrate}$	600	-	56.2
$\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{substrate}$	800	-	80.3
$\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{substrate}$	1000	-	88.9
$\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{substrate}$	Dense*	-2.3×10^{-3}	59.4
$\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{substrate}$	Undiluted	-6.8×10^{-3}	63.9
$\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{substrate}$	1000	-8.6×10^{-3}	74.6

*The molar ratio of coating solution was $\text{TEOS}:\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:7:5$

本研究で開発したセンサは，原理的に屈折率を得ることしかできず，そのため応用できる場面は限定されるが，液体への異物混入などのモニタリングに応用可能であると考えられ，常時モニタリングを行うためには，サイクル特性の向上が重要であると思われる．

4．まとめ

ゾル-ゲル法と蒸発凝縮法を組み合わせることで LSPR を用いた光学センサの開発を行った．そしてそのサイクル特性を向上させるために，ソノゲル法で調製したシリカ薄膜をコーティングした．その結果，銀微粒子上へのシリカコーティングは，銀微粒子の剥離を抑えることで，吸光度の減少を防ぐことに有効であることが分かった．特に $\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{substrate}$ 膜のサイクル特性は -9.7×10^{-3} から -2.3×10^{-3} へ改善され，その時の $d\lambda/dn$ は依然として高い値であった．

参考文献

- 1) 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)
- 2) M. Epifani et al.: "Sol-gel synthesis and characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO_2 , TiO_2 , and ZrO_2 thin films", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, p.2385–2393 (2000)
- 3) 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)
- 4) L. Yang et al.: "Effects of surface resonance state on the plasmon resonance absorption of Ag nanoparticles embedded in partially oxidized amorphous Si matrix", *Appl. Phys. Lett.*, 76, p.1537–1539 (2000)
- 5) Y. Hamanaka et al.: "Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass", *Appl. Phys. Lett.*, 75, p.1712–1714 (1999)
- 6) G. Battaglin et al.: "Laser-irradiation effects during Z-scan measurement on metal nanocluster composite glasses", *J. Opt. Soc. Am., B* 17, p.213–218 (2000)
- 7) T. Okamoto et al.: "Local plasmon sensor with gold colloid monolayers deposited upon glass substrates" *Optic. Lett.*, 25, p.372–374 (2000)
- 8) H. Xu et al.: "Modeling the optical response of nanoparticle-based surface plasmon resonance sensors", *Sens. Actuators B*, 87, p. 244–249 (2002)
- 9) 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)
- 10) N. Hashimoto et al.: "Effective deposition of nano-sized silver particles on silica to develop a sensitive local plasmon-based SPR sensor" *J. Ceram. Soc. Japan, Supplement* 112-1, *PacRim5 Special Issue*, p.S576–S578 (2004)