

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-224231

(P2006-224231A)

(43) 公開日 平成18年8月31日(2006.8.31)

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 8 2 B	3/00	(2006.01)	B 8 2 B 3/00
B 8 2 B	1/00	(2006.01)	B 8 2 B 1/00

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2005-39596 (P2005-39596)	(71) 出願人	301023238
(22) 出願日	平成17年2月16日 (2005.2.16)		独立行政法人物質・材料研究機構
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号
		(72) 発明者	芝本 幸平
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	北島 正弘
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	モハメド・カマル・ホサイン
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	石岡 邦江
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
			行政法人物質・材料研究機構内

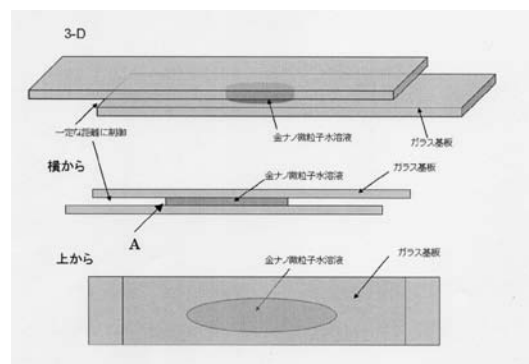
(54) 【発明の名称】 表面非修飾金属ナノ微粒子の単層アレイ構造体の作製法

(57) 【要約】

【課題】 金属ナノ微粒子に対する表面修飾分子を用いることなく、かつ金属ナノ微粒子の粒子の直径の制限なく金属ナノ微粒子のコロイド溶液のみで単層アレイ構造体を作製することができる簡便な方法を提供する。

【解決手段】 金属ナノ微粒子コロイド溶液から単層アレイ構造体を作製する方法において、2枚の平滑な基板を一定距離に保持し、金属ナノ微粒子コロイド溶液を挟み込み、液滴表面の湾曲を減少させながら乾燥させること、又は、挟み込んだ金属ナノ微粒子コロイド溶液と前記2枚の平滑な基板との接触面積及び単位接触面積当たりの金属ナノ微粒子数を制御しながら乾燥させることを特徴とする。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属ナノ微粒子コロイド溶液から単層アレイ構造体を作製する方法において、2枚の平滑な基板を一定距離に保持し、金属ナノ微粒子コロイド溶液を挟み込み、液滴表面の湾曲を減少させながら乾燥させることを特徴とする単層アレイ構造体を作製する方法。

【請求項 2】

金属ナノ微粒子コロイド溶液から単層アレイ構造体を作製する方法において、2枚の平滑な基板を一定距離に保持し、挟み込んだ金属ナノ微粒子コロイド溶液と前記2枚の平滑な基板との接触面積及び単位接触面積当たりの金属ナノ微粒子数を制御しながら乾燥させることを特徴とする単層アレイ構造体を作製する方法。

10

【請求項 3】

前記2枚の平滑な基板のうち、少なくとも一方が、金属ナノ微粒子を静電的に引き付ける基板であることを特徴とする請求項1又は2に記載の単層アレイ構造体を作製する方法。

【請求項 4】

前記平滑な基板が、ガラス基板であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の単層アレイ構造体を作製する方法。

【請求項 5】

前記ガラス基板が、シランコートをしたガラス基板であることを特徴とする請求項4に記載の単層アレイ構造体を作製する方法。

20

【請求項 6】

前記平滑な基板が、半導体基板であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の単層アレイ構造体を作製する方法。

【請求項 7】

前記半導体基板がシリコン基板であることを特徴とする請求項6に記載の単層アレイ構造体を作製する方法。

【請求項 8】

前記平滑な基板を一定距離に保持するために、スペーサーを使用することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の単層アレイ構造体を作製する方法。

【請求項 9】

前記金属ナノ微粒子コロイド溶液が、金属ナノ微粒子水溶液であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の単層アレイ構造体を作製する方法。

30

【請求項 10】

金属ナノ微粒子が、5～300nmの直径の粒子であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の単層アレイ構造体を作製する方法。

【請求項 11】

金属ナノ微粒子が、金、銀、銅又は白金からなることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の単層アレイ構造体を作製する方法。

【請求項 12】

界面活性剤を用いないことを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の単層アレイ構造体を作製する方法。

40

【請求項 13】

単層アレイ構造体が大面積単層アレイ構造体であることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の単層アレイ構造体を作製する方法。

【請求項 14】

請求項1～13のいずれか一項に記載の方法により作成された単層アレイ構造体を幾層にも重ねることを特徴とする多層膜を作製する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、金などの金属ナノ微粒子を、表面化学修飾分子を用いることなく、秩序性が高く高密度かつ大面積の単層アレイ構造体として並べる手法である。従って本手法は、超高感度バイオセンサー・分子センサー、触媒、機能性光学材料などに応用することが可能である。

【背景技術】

【0002】

近年、ナノテク技術の成熟に伴い、金属ナノ微粒子が注目されている。金属ナノ微粒子はその粒子の直径により様々な特性を変化させる。この、金属ナノ微粒子特有の特徴を利用し、様々な応用が期待されている。例えば、金ナノ微粒子の場合では、その粒子の直径が5 nm以下になる場合では飛躍的の触媒活性が向上し、金属酸化物に担持するだけで高活性触媒を作成することが可能となる。

10

【0003】

また、粒子の直径が数10 nm程度の場合では、表面プラズモン励起が可能となりラマン信号や蛍光などといった信号に対し、非常に強い増強効果を示すことが知られている。このような特異な特性を効率よく利用するためには、単層のアレイ構造体として並べた薄膜が非常に有効である。しかしながら、従来までは金属ナノ微粒子を単層アレイ構造体として並べるには表面活性剤を利用しなければならなかった。表面活性剤は金属ナノ微粒子の表面に化学吸着しているため、本来の金属ナノ微粒子の特性を示さない、あるいは、不純物として最大の弊害となるなど、単層アレイ構造体の作成に関する研究とそれを用いた応用研究には矛盾が生じていた。

20

【0004】

そのため、金属ナノ微粒子を何の表面活性剤も加えずに単層アレイ構造体として並べる手法が求められている。現在では、10 nm程度の粒子サイズであれば、表面活性剤を用いずに単層アレイ構造体を作成する手法も開発されつつある（例えば、特許文献1参照）が、より大きなサイズでは実現されていない。

【特許文献1】特開2000-356587号公報

【0005】

特許文献1には、「ガラス製の基板の表面に前記金の微粒子を固定して金コロイド単層膜を形成してなり、前記金コロイド単層膜は、前記ガラス製の基板を3-aminopropyltrimethoxysilaneの10%メタノール溶液に10分間浸けた後洗浄し、さらに、直径約20 nmの金コロイド溶液に2時間浸けることにより作製されるものである局在プラズモン共鳴センサー」（請求項7）の発明が記載されているが、粒子のサイズが限定され（径10～20 nm）、また、膜の粒子の密度が薄いため、定量性を評価することが困難と予想される。より多くの応用研究への発展性を考慮すると、数10 nmから100 nmを超える粒子サイズを網羅する手法が必要とされ、表面プラズモン励起を利用した超高感度センサーへの応用が現在最も期待されている。

30

【0006】

さらに、100 nm程度までの大きな金ナノ微粒子をアレイ構造体として並べる技術も公知である（例えば、非特許文献1参照）が、この技術は、テトラチオール分子の一種を用いて100 nm程度までの大きな金ナノ微粒子をアレイ構造体として並べる方法であり、表面化学修飾分子（テトラチオール分子の一種）と金ナノ微粒子との相互作用が強く、また、特殊な方法で合成した表面化学修飾分子を必要とするものであるから、表面化学修飾分子を用いない本発明の方法とは異なる。

40

【非特許文献1】Wei, et al. ChemPhysChem, 2001, 2, 743-45

【0007】

一方で、現在のナノテク技術においては極微量分子の検出が実現されつつあり、中でも単分子分光研究が非常に注目されている。この技術には、金や銀などの可視光領域に表面プラズモン共鳴波長を持つ金属ナノ微粒子が用いられている。例えば、非常に大きな散乱断面積を示す蛍光を利用した単分子分光技術が報告されているが、蛍光を発する分子種は

50

全分子種に対し少数であるため、分子種の制限を受け、分子センサーなどへの実用性が乏しい。汎用性および未知の分子の同定を踏まえ、共鳴ラマン散乱効果および表面増強ラマン散乱 (Surface-Enhanced Raman Scattering : SERS) 効果を利用した極微量分子の分光技術も研究されている (例えば、非特許文献 2 参照)。

【非特許文献 2】Van Duyne, et al. Nano Lett., 3, 1057-1062 (2003)

【0008】

一方で、ラマン散乱法では、散乱断面積が蛍光法に比べて 10^{-14} 倍と非常に小さいため、単分子レベルで検出するためには非常に大きな増強効果を利用する必要がある。現在、最も大きな増強効果を示すといわれている SERS 効果の活性点である "hot site" を利用した単分子ラマン分光技術が単分子分光技術の最先端である (例えば、非特許文献 3 参照)。

【非特許文献 3】M. Futamata, et al. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B 108 (35): 13119-13127 SEP 2 2004

【0009】

"hot site" とは図 1 に示すように、数 nm 程度に近接した金属微粒子間に存在する場であり、光を照射すると表面プラズモン励起し、非常に強い電磁場が誘起されることが知られている。理論的には "hot site" を利用すれば単分子分光が可能である。しかしながら、これらの研究は金属ナノ微粒子を分散させてガラス基板などに固着させた試料で行われており、偶然的に生成された "hot site" を選択して測定が行われている。そのため、偶発的にしか生み出せない "hot site" を利用した単分子分光技術の応用への期待はまだ小さい。そのような背景の中、金や銀などの金属ナノ微粒子を高い秩序性を持つ単層アレイ構造体として並べる技術が注目されている。例えば、金ナノ微粒子による単層アレイ構造体はチオール系の表面化学修飾分子を用いた報告例があるが、並べられる金ナノ微粒子の粒子の直径は数 nm ~ 20 nm である。

【0010】

これらの単層アレイ構造体を超高感度分子センサーやバイオセンサーへ応用するためには、大きく 2 つの欠点がある。一点目は表面化学修飾分子の SERS 信号がバックグラウンドとして観測されるため、感度が著しく低下する点であり、二点目は金属ナノ微粒子の粒子の直径が小さいため誘起される SERS 増強度が小さいという点である。そのため、センサーとしては、あまり実用的ではない。表面化学修飾分子を使わずに任意の粒子の直径であっても金属ナノ微粒子の大面积単層アレイ構造体を作製することができれば、従来法に比べて格段に高感度検出が可能となり、超高感度分子センサーおよびバイオセンサーの開発に貢献することが期待できる。

【0011】

粒子の直径の揃った金属ナノ微粒子は市販されており、また、容易に合成することも可能である。金属ナノ微粒子は熱によるブラウン運動や熱拡散や濃度拡散により溶液中を運動しているため、高濃度になると金属ナノ微粒子同士の衝突確率が非常に大きくなり、凝集しやすく大きな塊状となる。そのため、濃度や溶液温度などの調整を行うことにより、溶液中でも分散して安定状態となっている。溶液中の金属ナノ微粒子には Van Der Waals 力による引力と表面電気二重層による斥力が作用し、これら 2 力のバランスにより凝集および分散状態を決定する (DLVO 理論)。従って、金属ナノ微粒子が高濃度状態になる場合および、金属ナノ微粒子の表面電気二重層を不純物などにより破壊される場合などにより、金属ナノ微粒子は凝集し大きな塊になってしまう。

【0012】

また、金属ナノ微粒子を固着させるために表面にはシランコートを実施してある。シランコートは剥離防止などに用いられる安価なコーティング法であり、一般的なものである。シランコートされた表面は $-NH_2$ 基により覆われるため、正に帯電している。一方、金属ナノ微粒子は負に帯電している。そのため、ガラス基板表面と金属ナノ微粒子には静電的な引力が生じ、表面に物理吸着する。また、他の基板でも同様に正に帯電させれば可能である。

【0013】

従来法では、このようなシランコートされたガラス基板へ金属ナノ微粒子を滴下することにより"hot site"を作成してきたが、この場合では、滴下された液体は水滴のように半球状になる。そのため、液滴の表面張力により、その輪郭部分に金属ナノ微粒子が積もり、凝集してしまう。液滴の乾燥により図2のように、徐々に内側にも大きな凝集体を形成してしまう。また、乾燥する前に液滴を取り除いた場合でも、図3のように金属ナノ微粒子は点在して表面に吸着するのみで、単層アレイ構造体を形成するには至らない。

【0014】

さらに、液滴ではなく、液中に表面を正に帯電させた基板を浸しても、金属ナノ微粒子の数が基板表面積に対し多すぎるなどの理由から、金属ナノ微粒子は単層アレイ構造体にはならず、凝集するか、あるいは、特許文献1に「図5に示す走査型電子顕微鏡による像から明らかなように、金コロイド単層膜を形成する金の微粒子10bは、ほとんど凝集せずに、互いに離れた状態で固定されている。」（段落[0044]）と記載されているように単一吸着するのみである。

【0015】

上記のようにシランコートされたガラス基板を使用することなく、また、表面活性剤も使用しないで、微粒子を細密充填した単層を得る発明も公知である（例えば、特許文献2及び3参照）。

【特許文献2】特許第2828374号公報

【特許文献3】特開2002-286962号公報

【0016】

特許文献2には、「微粒子の液状分散媒体を基板表面に展開して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を減少制御し、液厚を粒子径サイズと同等かそれより小さくし、表面張力により微粒子を2次元で凝集させることを特徴とする微粒子の2次元凝集形成方法。」

（請求項1）の発明が記載され、この方法により、「最密充填の2次元粒子一重層が形成された」（段落[0016]）ことが示されているが、液状分散媒体の液厚の減少制御が難しいという問題がある。また、金、鉄、合金などの金属微粒子にも適用できることが示されている（表1）が、実施例としては、ポリスチレンラテックス粒子に適用することが示されているだけであり、この方法を金属ナノ微粒子に適用し単層アレイ構造体を得ることは示唆されていない。さらに、凝集のメカニズムを考慮すると、特許文献2の手法が適用される粒子は、粒子間引力に比べ、十分な粒子間反発力を持つ高分子などの粒子のみに限定されると予想される。この手法を金属に適用した場合、粒子間引力が大きいいため、容易に3次元的に大きな凝集体となることが予想される。

【0017】

特許文献3には、「蒸気圧及び表面張力を異にする2種以上の液体を含有し、かつ均一組成を有する液体混合物から成る媒質中に、凝集相微粒子を分散し、該微粒子分散液を基板表面上に流延して液膜を形成させ、該液膜から前記媒質の一部を気化除去することにより、該微粒子を該基板表面に単層もしくは複数層に展開することを特徴とする微粒子薄膜の製造方法。」（請求項1）の発明が記載されているが、液膜を形成させる条件、液膜から媒質の一部を気化除去する条件の設定が難しいという問題がある。また、この方法を、「金、銀、白金、パラジウム、銅、ニッケル、コバルト、鉄等の遷移金属等」（段落[0008]）の微粒子に適用することも示されているが、実施例としては、シリカ粒子に適用することが示されているだけであり、粒径も大きく（ $430\text{ nm} \pm 3\%$ ）、この方法を金属ナノ微粒子に適用し単層アレイ構造体を得ることは示唆されていない。特許文献3の手法を金属粒子に適用するには、特許文献2と同様に金属特有の粒子間引力および反発力とのバランスが考慮されていないため、条件設定が非常に困難であると予想される。また、特許文献3の手法で生成されたアレイ構造体の密度は小さく、特許文献1と同様に定量性を議論することはできない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0018】

本発明は、上記のような問題を解決しようとするものであり、金属ナノ微粒子に対する表面修飾分子を用いることなく、かつ金属ナノ微粒子の粒子の直径の制限なく金属ナノ微粒子のコロイド溶液のみで単層アレイ構造体を作製することができる簡便な方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記課題を解決するために、本発明は、以下の手段を採用する。

(1) 金属ナノ微粒子コロイド溶液から単層アレイ構造体を作製する方法において、2枚の平滑な基板を一定距離に保持し、金属ナノ微粒子コロイド溶液を挟み込み、液滴表面の湾曲を減少させながら乾燥させることを特徴とする単層アレイ構造体を作製する方法である。 10

(2) 金属ナノ微粒子コロイド溶液から単層アレイ構造体を作製する方法において、2枚の平滑な基板を一定距離に保持し、挟み込んだ金属ナノ微粒子コロイド溶液と前記2枚の平滑な基板との接触面積及び単位接触面積当たりの金属ナノ微粒子数を制御しながら乾燥させることを特徴とする単層アレイ構造体を作製する方法である。

(3) 前記2枚の平滑な基板のうち、少なくとも一方が、金属ナノ微粒子を静電的に引き付ける基板であることを特徴とする請求項1又は2に記載の単層アレイ構造体を作製する方法である。

(4) 前記平滑な基板が、ガラス基板であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか一の単層アレイ構造体を作製する方法である。 20

(5) 前記ガラス基板が、シランコートをしたガラス基板であることを特徴とする前記(4)の単層アレイ構造体を作製する方法である。

(6) 前記平滑な基板が、半導体基板であることを特徴とする前記(1)～(3)の単層アレイ構造体を作製する方法である。

(7) 前記半導体基板がシリコン基板であることを特徴とする前記(6)の単層アレイ構造体を作製する方法である。

(8) 前記平滑な基板を一定距離に保持するために、スペーサーを使用することを特徴とする前記(1)～(7)のいずれか一の単層アレイ構造体を作製する方法である。

(9) 前記金属ナノ微粒子コロイド溶液が、金属ナノ微粒子水溶液であることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれか一の単層アレイ構造体を作製する方法である。 30

(10) 金属ナノ微粒子が、5～300nmの直径の粒子であることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれか一の単層アレイ構造体を作製する方法である。

(11) 金属ナノ微粒子が、金、銀、銅又は白金からなることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれか一の単層アレイ構造体を作製する方法である。

(12) 界面活性剤を用いないことを特徴とする前記(1)～(11)のいずれか一の単層アレイ構造体を作製する方法である。

(13) 単層アレイ構造体が大面積単層アレイ構造体であることを特徴とする前記(1)～(12)のいずれか一の単層アレイ構造体を作製する方法である。

(14) 前記(1)～(13)のいずれか一の方法により作成された単層アレイ構造体を幾層にも重ねることを特徴とする多層膜を作製する方法である。 40

【発明の効果】

【0020】

本発明は、金属ナノ微粒子の粒子の様々な直径を選択することにより、単層アレイ構造体の効率的な表面増強効果への利用や目的に応じた機能性薄膜への応用が可能になり、また、表面化学修飾分子(界面活性剤)を用いないことにより単分子レベルを検出する超高度センサへの応用が可能になるという効果を奏する。さらに、Raman増強のメカニズムの解明や単分子分光技術といった科学的な知見に対しても、大きく貢献が期待される。

また、本発明によれば、特に金ナノ微粒子の単層アレイ構造体を作製する場合に、従来のようにそれぞれの粒子サイズに特殊な表面化学修飾を新たに開発し合成する必要がなく 50

、そのための時間、労力及び費用が不要となるので、安価にかつ容易に金ナノ微粒子の単層アレイ構造体を作製することが可能となり、幅広い応用へ移行しやすいという効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の方法の一例として、金属ナノ微粒子コロイド溶液として金ナノ微粒子水溶液を用い、平滑な基板としてガラス基板を用い、2枚のガラス基板を一定な距離に制御した例を図4に示す。

本例では、液滴などに見られる金ナノ微粒子の濃度不均一性の除去および適度な金ナノ微粒子の数を制御するため、ガラス基板を2枚重ねるように配置し、基板間の距離を一定に制御する。基板間を一定な距離に制御するためには、例えば、スペーサーを用いることができる。アレイ構造体を作製したい基板表面にはシランコート面が、アレイ構造体を作製しない基板にはコーティングをしていない面が内側になるようにした。

【0022】

単層アレイ構造体を作製するためには、金属ナノ微粒子水溶液の局所的な濃度制御と良く洗浄した基板が必要であり、本例では、超音波洗浄およびアルコール洗浄などにより表面を清浄化したガラス基板を用いた。

本発明においては、2枚の平滑な基板のうち、少なくとも一方を、金属ナノ微粒子を静電的に引き付ける基板とし、該基板上にアレイ構造体を作製することが好ましい。

ガラス基板にシランコートを施すことにより、金属ナノ微粒子を静電的に引き付ける力が強くなるから、アレイ構造体を作製したいガラス基板表面には、APS（3-アミノプロピルトリエトキシシラン）等のシランコートを施すことが好ましい。

ガラス基板以外でも、金属ナノ微粒子を静電的に引き付ける基板であればよく、シリコン基板等の半導体基板を使用することができる。

【0023】

図4に示される方法の利点を以下に挙げる。

(a) 単層アレイ構造体を成長させる基板への接触面積を大きくすることが可能である。この理由は、液滴の接触する領域の単位面積当たりの金ナノ微粒子の数を少なくし、過剰な基板への吸着を防ぐためである。

(b) 湾曲した液滴表面積を小さくすることが可能である。この理由は、湾曲した表面が存在するとき、表面近傍に浮遊する金ナノ微粒子は湾曲方向への流れに沿う駆動力が生じて湾曲の終着点である基板との接触点において過剰量の金ナノ微粒子濃度となる（図2参照）ことを防ぐためである。

(c) 基板間を一定な距離に制御するために、スペーサーを用いた場合には、スペーサーの幅を調節することにより、任意の濃度の金ナノ微粒子水溶液に対して、適用することが可能である。この理由は、(a)と同様に液滴の接触する領域の単位面積当たりに存在する金ナノ微粒子の数を制御し、過剰量の金ナノ微粒子の表面への吸着を防ぐためである。

(d) わずかな空気／液滴界面を作り、図4の矢印Aで示される気液界面（A点）に適量の金ナノ微粒子水溶液の供給を行う。この理由は、熱や濃度勾配などの駆動力だけでは、大きな単層アレイ構造体にまで成長させることが困難であり、界面付近の対流を利用するためである。A点以外にも、その面積は小さいながらも単層アレイ構造体は成長する。

(e) 液滴が乾燥する速度を容易に遅くすることが可能である。この理由は、単層アレイ構造体が形成された後に液滴が存在して不均一な多層の構造体となってしまうのを防ぎ、金ナノ微粒子の単層アレイ構造体がA点で形成される速度と同程度の乾燥速度にするためである。

【0024】

金属ナノ微粒子コロイド溶液としては、取り扱い易さ、後述する乾燥の条件からみて、金属ナノ微粒子水溶液が好ましい。溶媒が揮発性で、液滴があまり早く乾燥するのは好ましくないが、水以外でも金属ナノ微粒子と反応しない溶媒であれば使用することができ、例えば、アルコール等を使用して金属ナノ微粒子コロイド溶液とすることができる。

【0025】

液滴が乾燥する速度は、遅いほど均一な単層アレイ構造体を得られる。

乾燥時間は、12時間から3日程度にする。乾燥時間が短いと、密度の小さいアレイ構造体となってしまう、また、3日を超えると、凝集体となる可能性が大きくなってしまいうので、上記の範囲が好ましい。

乾燥温度は、室温～室温より20度程度上が好ましい。乾燥温度が低すぎると、溶媒が気化するのに時間がかかりすぎてしまい、凝集する要因を作ってしまう、乾燥温度が高すぎると、乾燥速度が速くなりすぎて、密度の小さなアレイ構造体となってしまうので、好ましくない。

【0026】

本発明の方法は、5～数100nm（300nm程度）の金属ナノ微粒子に適用できる。金属ナノ微粒子の粒径が小さすぎると、表面プラズモンを励起できないので、センサーに使用することができず、大きすぎると、表面プラズモンも励起できない上、微粒子特有の物理・化学的特徴も持たないため、好ましくない。さらに、粒径が小さすぎると微粒子が凝集し、また、大きすぎると重力のために容易に集まることができなくなりアレイ構造ができない。

特に、10～150nmの金属ナノ微粒子が表面プラズモン励起の効率が高く、センサーとしての応用が望まれるという点で、より好ましい。

金属ナノ微粒子の種類としては、金、銀、銅、白金等に適用可能であるが、金ナノ微粒子が最も大面積の単層アレイ構造体を得られやすい。

なお、単層アレイ構造体を均一に幾層にも重ねて多層膜とすることもできる。

【実施例】

【0027】

図4に示す方法で、直径60nmの金ナノ微粒子の単層アレイ構造体を作製した。金ナノ微粒子は市販されている濃度が 2.6×10^{10} particle/mlである水溶液中のものをを用いた。下側に設置した単層アレイ構造体を形成させるガラス基板にはAPS（3-アミノプロピルトリエトキシシラン）コートされたものをを用いた。

【0028】

用いた金ナノ微粒子水溶液には 2.6×10^{10} particle/mlの濃度で粒子が含まれるため、1mlをガラス基板上に滴下した場合、すべての金ナノ微粒子が単層アレイ構造として配置されれば、その面積は $0.85 \pm 0.10 \text{ cm}^2$ 程度と見積もられる。従って、図4で挟み込む金ナノ微粒子水溶液とAPSコートガラス基板との接触面積が上記の見積り以下に設定しなければ、単層アレイ構造体を作製されても過剰の金ナノ微粒子が存在するため多層構造体あるいは凝集体となってしまう。以上の理由から、金ナノ微粒子水溶液の滴下量を400μlとし、ガラス基板間のスペースを1mmとした。この場合の接触面積は 4.0 cm^2 程度となり、金ナノ微粒子のすべてが単層アレイ構造体として並べられた場合の被覆率は10%以下となる条件で作製した。また、作製時の温度は室温であり、大気中で行った。

【0029】

図4のようにガラス基板で挟み込んだ空間は空気の流れなどが小さいため、金ナノ微粒子水溶液の乾燥速度を遅くすることが可能となる。実際には、上記の手法であれば、完全に乾燥するまでに数日を要する。挟み込んだ金ナノ微粒子水溶液の乾燥速度が十分に遅い場合では、APSコーティングされたガラス基板上に単層アレイ構造体を成長させる速度よりも遅くなり、図5に示すように大きな単層アレイ構造体を形成させることが可能となる。図5に示した直径60nmの金ナノ微粒子による単層アレイ構造体の原子間力顕微鏡の像（ $3.5 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$ ）には、その秩序性の高さと高密度性が表されている。この単層アレイ構造体の大きさは、図6で示すように、大きいもので 1 mm^2 にも到達するサイズのものまで観測された。

【0030】

応用例として、上記で作製した直径60nmの金ナノ微粒子による単層アレイ構造体を

10

20

30

40

50

S E R S 活性基板として、クリスタルバイオレット分子（トリフェニル系色素分子）を $5\ \mu\text{l}$ 滴下（吸着分子密度： $10^{12}\sim 10^{13}$ 個/ cm^2 程度）し、吸着させた試料を作製した。その試料のラマンスペクトルを観測し、そのラマンスペクトルを図7に示す。図6に示すように線状に集光した点を測定点とした。

また、比較としてクリスタルバイオレット分子のみをガラス基板上に付着させた（分子の密度： $10^{17}\sim 10^{18}$ 個/ cm^2 程度）試料と比較した。

その結果、少なくとも平均して 10^5 倍以上も増強されており、単層アレイ構造体の部分に限っては更に1桁から2桁以上増強されていることが確認された。この増強度は従来の S E R S 活性基板に比べて、効率的に増強度を誘起した基板であることを意味している。

10

【0031】

また、他の直径を持つ金ナノ微粒子（ $5\ \text{nm}\sim 300\ \text{nm}$ 程度）でも同様の手順において作製した。その結果、同様に単層アレイ構造体の作製を確認した。

【0032】

以上の結果をまとめると、A P S コーティングされたガラス基板上に、もう一枚のガラス基板を重ね、金ナノ微粒子水溶液の接触面積とその間隔を制御することによって、従来まで実現されていなかった表面化学修飾分子を用いずに金ナノ微粒子の単層アレイ構造体の作製することおよび、用いる金ナノ微粒子の直径に制限を設けずに、単層アレイ構造体を作製することが可能である。

【図面の簡単な説明】

20

【0033】

【図1】S E R S 効果などに代表される非常に強大な表面増強効果を誘起する "hot site" のモデル図である。

【図2】ガラス基板などに金ナノ微粒子水溶液を滴下した場合の金ナノ微粒子の凝集状態を示す図である。

【図3】凝集を防ぐために金ナノ微粒子水溶液を乾燥前に除去した場合におけるガラス基板上の金ナノ微粒子の吸着状況を示す図である。

【図4】金ナノ微粒子水溶液を用いて金ナノ微粒子の単層アレイ構造体を作製するための一例を示す図である。

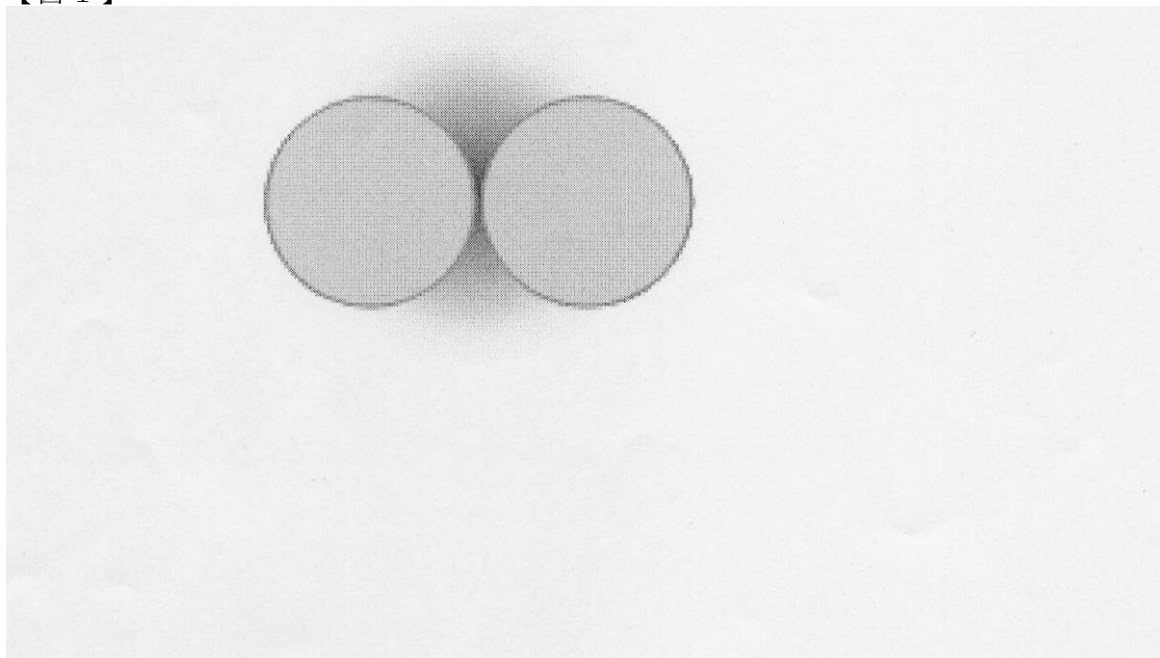
【図5】直径 $60\ \text{nm}$ の金ナノ微粒子による単層アレイ構造体の原子間力顕微鏡像（ $3.5\ \mu\text{m}\times 3.5\ \mu\text{m}$ ）を示す図である。

30

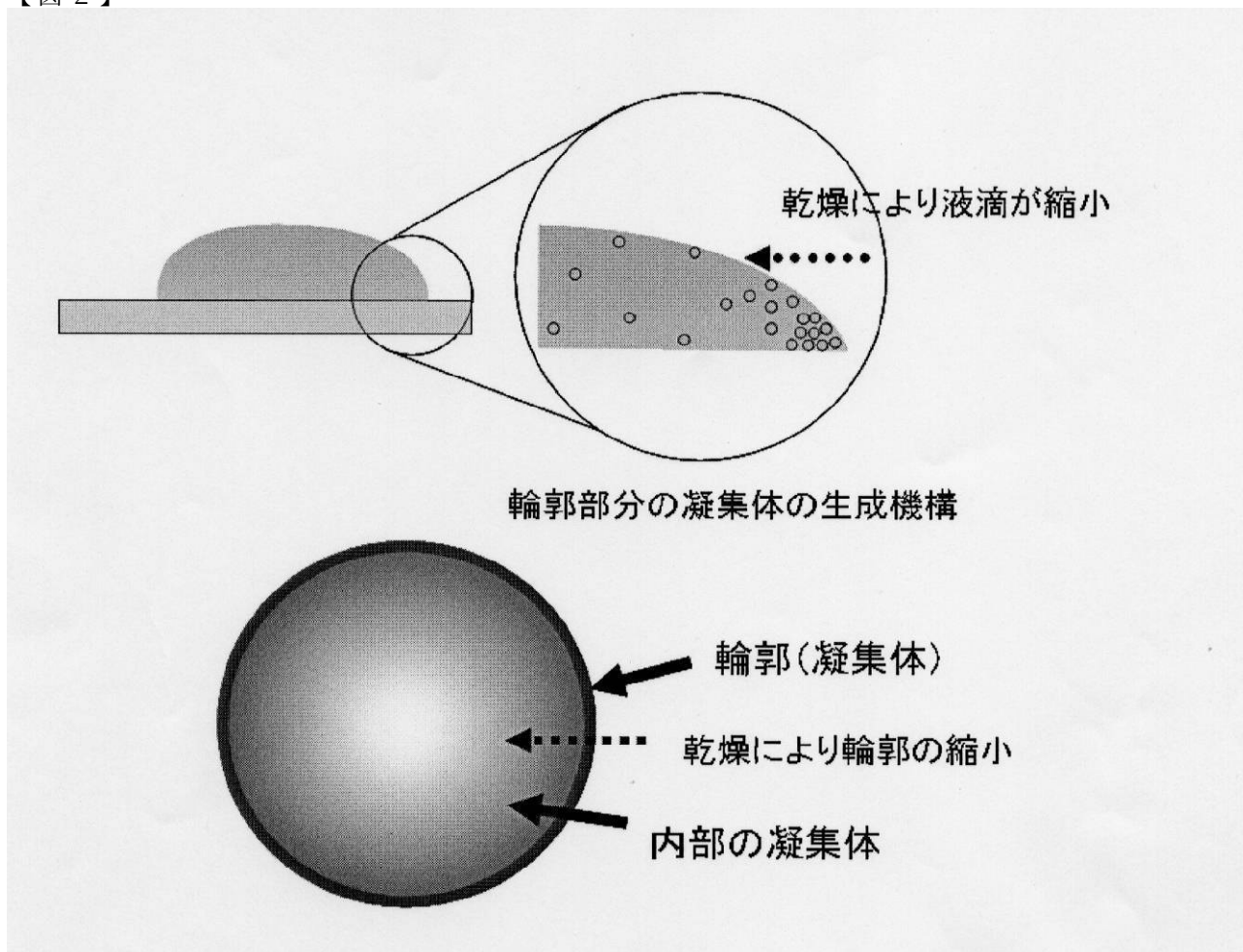
【図6】A P S コーティングされたガラス基板上に形成された金ナノ微粒子の単層アレイ構造体の光学顕微鏡図である。

【図7】直径 $60\ \text{nm}$ の金ナノ微粒子による単層アレイ構造体を S E R S 活性基板として測定した場合のラマンスペクトルを示す図である。

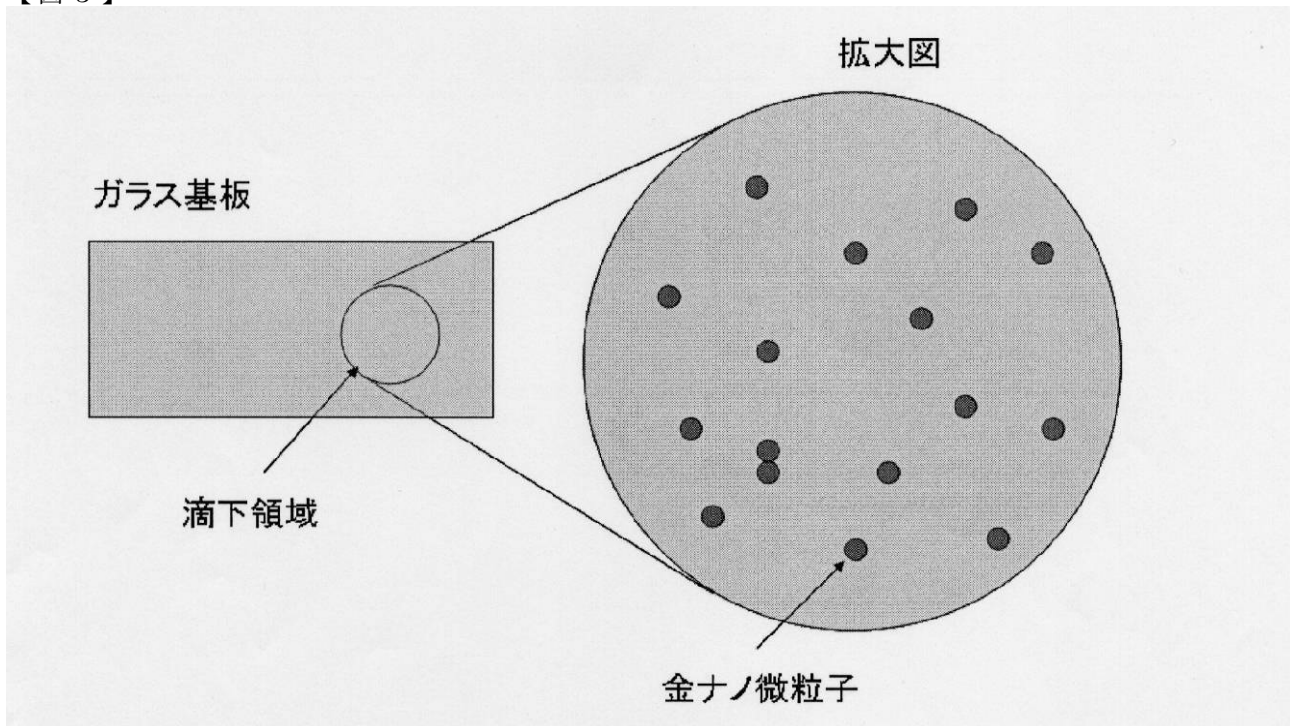
【図 1】



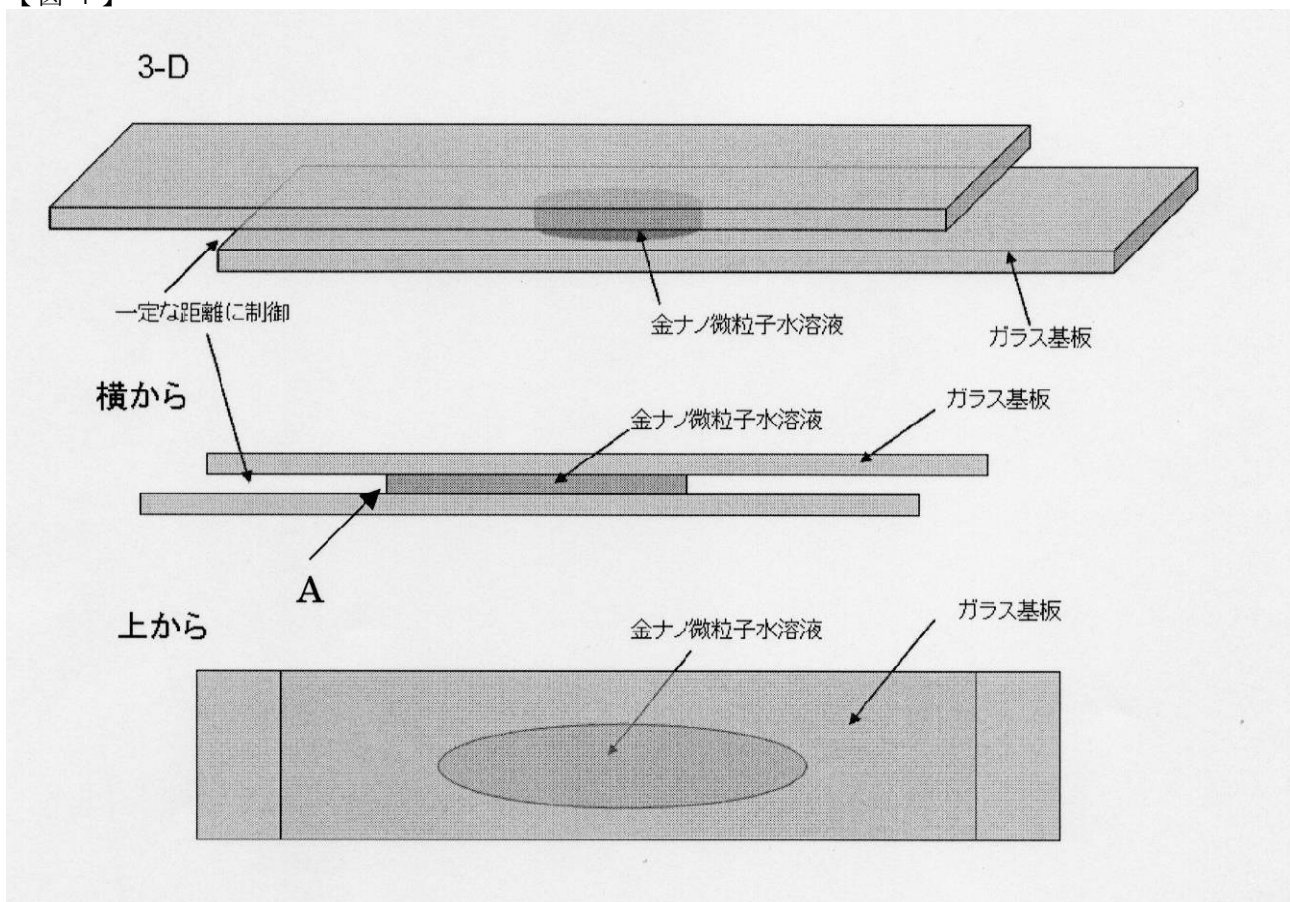
【図 2】



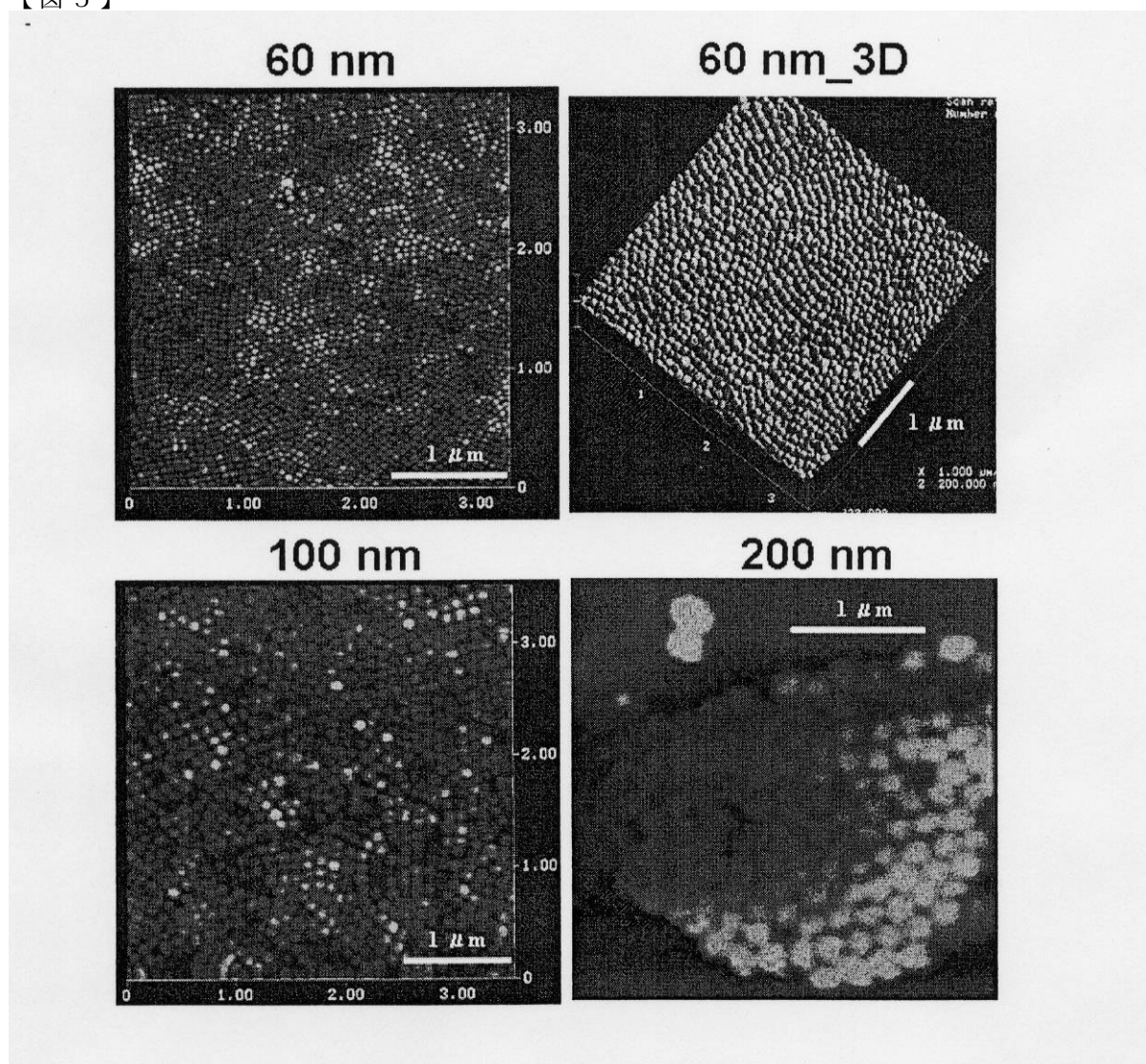
【図 3】



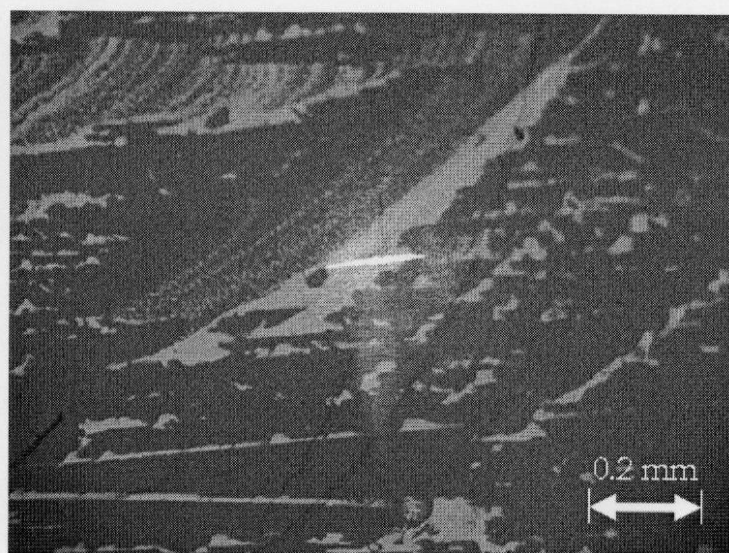
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

