

# レーザー光照射と応力印加を用いた金属／ガラス複合材料の ナノ構造形成法の開発

電気通信大学 情報理工学研究科 基盤理工学専攻  
准教授 庄司 暁

(2020年度 一般研究開発助成 AF-2020224-B3)

キーワード：金属／ガラス複合材料、局所プラズモン共鳴、ガラス転移

## 1. 研究の目的と背景

近年、フォトニック結晶やメタマテリアル、再生医療のためのスキヤフォールド構造やマイクロ流路など、微細構造が複雑に入り組んだ2次元／3次元構造は、その重要性がますます高まっており、様々な材料に対して高精度かつ簡便に微細構造を作製するレーザー加工は、さらに高い加工精度が求められている。2光子加工法に代表されるように、光の回折限界を超えて、波長よりも細かな構造を精度良く加工する技術が要求されている。筆者はこれまで、2光子加工法を用いたナノ加工技術の研究を、単層カーボンナノチューブ／ポリマーコンポジットや、金ナノ粒子／ポリマーコンポジットなどの複合材料へ展開し、新しい工学的・力学的性質を付加した機能性ナノ構造の作製を行った。研究の過程で申請者の2光子加工法の加工分解能は100nm以下に達し、これ以上の加工分解能の向上には、非線形光学応答や顕微鏡光学系の改良とは異なる、全く新しい原理の導入が必要であるレベルに至った。

筆者は、実験で日頃行っていた単純なガラス細工や、興味のある餡細工にヒントを得て、レーザーで描画する手法とは全く異なる加工技術の着想に至った。所望の構造を何倍も大きなスケールで作製し、それをレーザー光照射と力学的応力印加によって縮小することで、微細構造を形成する、というアイデアである。餡細工は、もともと直径30cmほどのサイズで断面に模様ができるように色を配し、それを繰り返し延伸することによって直径1cmほどの餡に微細化する。原理的には、延伸する回数をさらに重ねることによって断面構造を正確に保ったままどこまでも縮小化できることになる。レーザー光の照射によって材料の粘性を制御し、延伸すれば、局所的な延伸・縮小化も可能であり、もとの構造のサイズに関係無くマイクロ／ナノスケールまで縮小できる超微細構造作製の新しい原理となるのではないかと考えた。

以上の背景から、本研究では、レーザー光の照射によって、ガラス材料の粘性を局所的に低下させる。その後、力学的作用の印加によって材料を延伸することで、材料を縮小することで構造をナノスケールまで微細化する新規レーザープロセッシング技術を得ることを目的とした。主な母材としてチューブ型シリカガラスを用いた。また、金、銀などの金属をガラス管の内部に配置することによって、ガラス内部をナノスケールの金属粒子で修飾し、局所プラズ

モン共鳴に基づく光学的機能の付加を試みた。金属ナノ構造は、可視光の波長域でプラズモン共鳴を示す100nmかそれ以下のサイズに微細化することを目指した。さらに、レーザー光照射と延伸を、複数回繰り返すことによって、ミリ～センチメートルレベルでデザインし作製した断面構造をサブミクロン～ナノスケールの極限までにスケールダウンする技術を開発した。

さらに、本技術で作製した金属／ガラス複合ナノチューブを用いた高感度分子センサーの試作を行った。分子センサーは表面増強ラマン分光を原理とする。ナノチューブは、試料の容器とラマン散乱スペクトルの導波路との役割を同時に果たし、ピコリットルレベルのごく少量の試料から高感度に分子分析する技術へ応用を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 レーザー光照射と応力印加によるマイクロ／ナノガラスキャピラリー作製法の開発

ガラスキャピラリーはWPI社製Glass capillary TW-150で、外径1.5mm、内径1.12mmのホウケイ酸ガラス製である。炭酸ガスレーザー（波長10.6 $\mu\text{m}$ 、ビーム径2.4mm、出力15W）からの光をガラスキャピラリーの側方から入射した。ガラスキャピラリーの一端は電動回転ステージに固定し、全方向からまんべんなく光照射すると、照射された部分が局所的に過熱され、約1秒間の光照射によってガラス管はガラス転移温度の約560 $^{\circ}\text{C}$ を越え、急激に粘性が下がった。キャピラリーの另一端はテグスを経由して電動の一軸リニアステージに連結し、一定速度でキャピラリーに張力を加えて延伸した。

まず、延伸用の一軸電動ステージの駆動速度を変えたときに得られたガラス管の長さとお径の関係を図1、図2に示す。当初の予想通り、延伸速度が速い方が長く細いガラス管が得られた。結果を詳細に考察すると、長さは延伸速度にほぼ正比例の関係であるのに対して、ガラス管のお径は延伸速度を変えてもお径はほぼ20 $\mu\text{m}$ ～30 $\mu\text{m}$ で、最も細いガラス管でも10 $\mu\text{m}$ 程度であった。当初、延伸速度を高めることによって容易にガラス管の微細化が可能であると想像していたが、この結果から単に延伸速度を変えるだけでは10 $\mu\text{m}$ を越えて微細化することが困難であることが分かった。図3は、延伸後のガラス管の断面を電子顕微鏡で観察した結果である。お径は20 $\mu\text{m}$ 、内径は

13.5 $\mu\text{m}$ 、長さは約6cmで、延伸前の外径／内径の比でもとの中空形状を保ったまま微細化できていることが確認された。

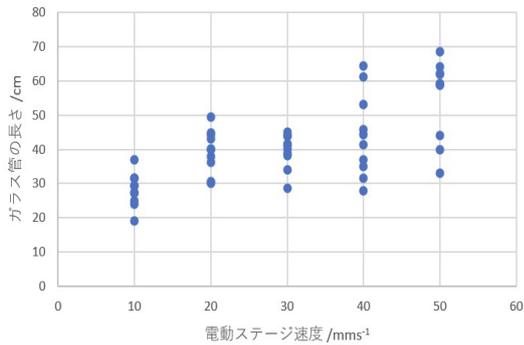


図1 延伸速度と延伸後のガラス管の長さの関係

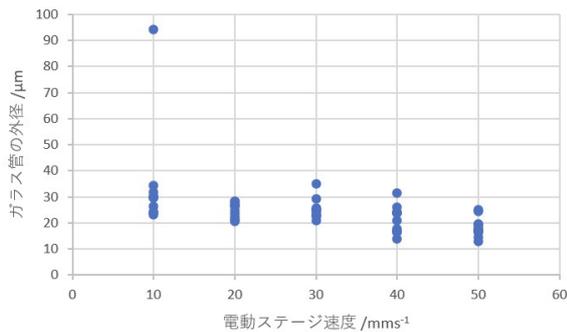


図2 延伸速度と延伸後のガラス管の直径（外径）の関係

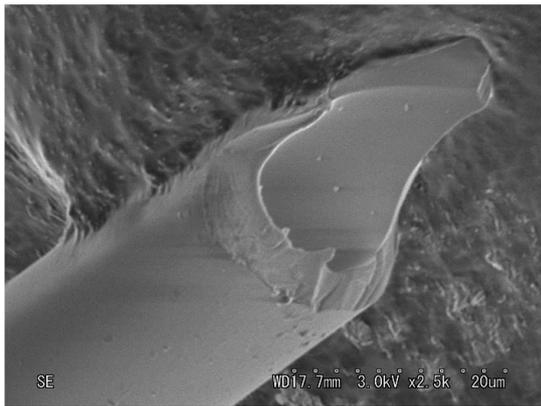


図3 延伸後のガラス管の走査型電子顕微鏡写真

さらなる微細化のため、一度延伸して冷却したガラス管にもう一度レーザー光照射と延伸を施すことを検討した。このようにすることによって、一回目の光照射により低粘性になった体積全体を延伸し続けるのではなく、一度冷却し、二度目はレンズでレーザー光を集光してガラス管に照射し、一度目よりも少ない体積を局所的に加熱することで、微細化の効率を高める狙いであった。ZnSe 製凸レンズでレーザー光のビーム径を2.4mmから70 $\mu\text{m}$ 程度まで細めた。また、二度目の延伸は一軸電動ステージではガラス管

がすぐに切断されてしまったため、ガラス管の末端に紫外線硬化性樹脂を接着・固化し、その樹脂を“おもり”として用いた。紫外線硬化性樹脂製おもりは、まずガラス製サンプル管瓶の中に樹脂を満ちし、樹脂の液面に一回延伸したガラス管の先端を接触・挿入し、紫外線ランプの照射によって固化させた。ガラス管の中に満たす樹脂の体積（深さ）によって、樹脂の質量を調整した（長さ1cmあたり0.033g）。レーザー光照射しながらおもりをリリースして重力落下の力を用いることで一度延伸して20 $\mu\text{m}$ に微細化したガラス管を二段延伸してさらに微細化することができた。その結果を図4に示す。ガラス管の直径は、20 $\mu\text{m}$ からさらに3~5 $\mu\text{m}$ 程度まで微細化することができた。おもりの体積（グラフは長さを表示）を様々に変えながら二段延伸を行ったが、図2の一段延伸の結果と同様、おもりの質量に対して顕著な相関が見られなかった。このことから、ガラスの延伸は、延伸速度や印加応力を変えてもその直径には大きな変化をもたらさないことが分かった。

次に、二段延伸の時に照射するレーザー光の強度を変化し、最も細いガラス管を得るための条件を探索した。図5に、照射レーザーの強度と、二段延伸後のガラス管の直径の関係を示す。レーザー光強度を強めると、より細かいガラス管が得られていることが分かる。レーザー光のエネルギーはガラスに吸収されてほぼ全てが熱に変換されると理解することができ、横軸はそのまま、レーザー光照射部のガラスの温度と考えることができる。つまり、レーザー光

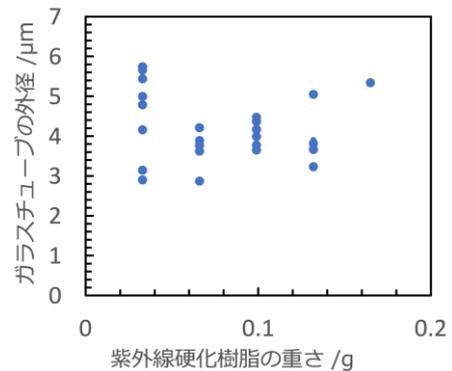


図4 二段延伸によって微細化したガラス管の直径（外径）

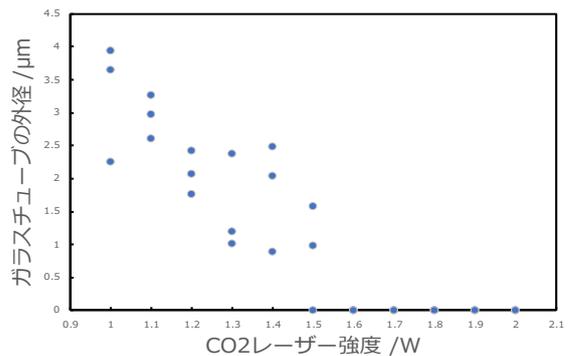


図5 レーザー光強度と二段延伸ガラス管の外径の関係

の強度が高いほど加熱によってガラスの粘性が低下しており、二段延伸後のガラス管の直径はレーザー光強度にほぼ線型に減少することが分かる。1.6W を越える照射強度ではガラスの粘性が下がりすぎてしまい、延伸する前にガラス管が切断されてしまった。切断しないぎりぎりのレーザー光強度に調節しながら二段延伸すると、1 $\mu\text{m}$  を切る直径まで微細化することができた。

二段延伸の最中にレーザー光強度を上げると、より細いガラス管が得られることが分かった。1W の強度から二段延伸を開始し、延伸が完了する 5 秒程度の間 7W まで徐々に強度を上げると、外径が 400nm のガラス管が得られた。図 6 は、外径 400nm のガラス管の内部が確かに管の形状を保っているか確認するために、ガラス管内部に単層カーボンナノチューブの分散溶液を導入し、側方からの励起/散乱光検出によって取得したラマンスペクトルである。400nm の細部からでも確かに、単層カーボンナノチューブ由来の G バンド(1580  $\text{cm}^{-1}$ )のピークが明確に検出された。このことから、サブミクロンの直径まで微細化しても確かに中空の形状が保たれていることが確認できた。

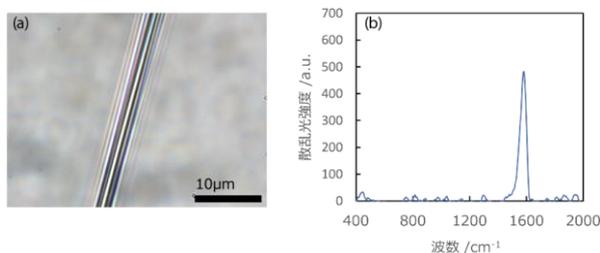


図 6 (a) 内部に単層カーボンナノチューブ溶液を導入した直径 400nm のガラスチューブの光学顕微鏡写真と、(b) 内部のカーボンナノチューブから取得したラマン散乱スペクトル

## 2・2 ガラスキャピラリー内部の金属ナノ粒子による修飾

微細なガラス管の内部を金属で均一に修飾する簡便な方法として、延伸前のガラス管の内部に金属を封入し、ガラスと一緒に加熱・延伸して金属ごと引き延ばす方法を試みた。もとの内径 1.1mm のガラス管の内部に、直径 1mm の銀のチューブを挿入し、前述と同様の方法でレーザー光照射によって加熱し、一軸電動ステージで延伸した。この方法では、ガラスのみが加熱されて銀のチューブはもとの形のまま変化せず、ガラス管が切断されてしまった。これは、ガラスの熱伝導率が低く局所的な加熱が可能である一方、銀の熱伝導率が高く、銀の融点である 960 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱されることなくレーザー照射されていない部分に熱が逃げてしまうことが原因と考えられた。そこで、レーザー光のビーム径とほぼ等しい約 2mm の長さの銀のチューブを切ってガラス管の中央に配置し、銀のチューブがある部分を狙ってレーザー光を照射し、延伸を行った。また、銀の

融点が 960 $^{\circ}\text{C}$ とシリカガラスのガラス転移温度よりも高いことから、レーザー光を 15W の強度で 3 秒間照射して予備加熱したのちに電動ステージを駆動した。延伸後のガラス管を光学顕微鏡で観察した結果を図 7 に示す。光学顕微鏡像から測定したガラス管の外径は 50 $\mu\text{m}$ 、内部の銀の外径は 25 $\mu\text{m}$  であった。この結果から、銀をガラス管に導入したまま加熱・延伸するという当初の着想は実現可能であることが示された。一方、(1)金属を導入するとガラス管の直径の縮小率が低下したこと、(2)銀がガラスの管形を詰まらせてしまうこと、の課題が残っている。また、これをさらに二段延伸する実験も今後の課題である。

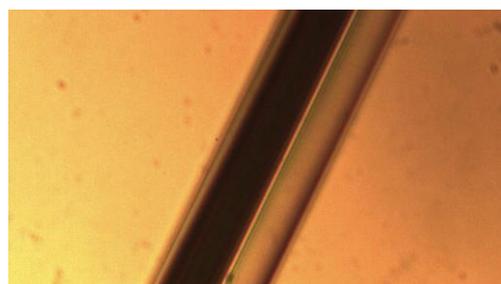


図 7 内部に銀チューブを封じたまま加熱延伸して微細化したガラス管の顕微鏡写真

銀チューブを導入したガラス管をレーザー加熱・延伸する方法とは別に、ガラス管を延伸した後に内部を金属ナノ粒子で修飾する方法を着想した。本研究で得た最小内径が 400nm で、一方長さは 10cm 程度あり、この内部を均一に金属で修飾するためには、ナノサイズの金属微粒子を管の内部に導入して定着させる方法を模索しなければならないように考えられたが、深いガラス管の内部までの金属ナノ粒子の流動性の確保や固定の困難があった。そこで本研究では、ガラス管の内部に金属イオンの水溶液を導入し、紫外線照射あるいは還元剤によって金属内部で還元反応を誘起する方法を着想した。金属イオンの溶液は、ガラス管の先端をその液面に触れるだけで、毛細管現象によって自動的に管の内部に侵入し均一に満たすことができた。実験では、よく知られる銀鏡反応を用いた。まず硝酸銀水溶液にアンモニアを加えて錯イオンとして安定化させた。グルコースを還元剤として加えた後すぐに、ガラス管をその液面に接触させて管内部に導入した。そのまま 2~3 時間放置すると、金属イオンの還元反応はガラスの表面で種結晶を析出し、その場で粒子がお互いに妨害することなく成長して管の内壁が銀ナノ粒子で均一に修飾された。図 8 は、そのようにして作製した銀ナノ粒子の走査型電子顕微鏡像と白色散乱スペクトルである。平均約 50nm 程度の大小様々な銀ナノ粒子が形成されていることが分かる。散乱スペクトルで 600nm を中心として 400~750nm の可視光のほぼ全領域をカバーするように局所プラズモンの共鳴が生じていることから、形成された銀ナノ粒子が様々なサイズ、形状で、配列されていることを示している。

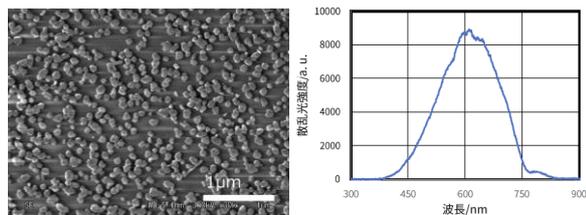


図8 (a) ガラス管内部に析出した銀ナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真と、(b) 銀ナノ粒子の局所プラズモン共鳴に由来する光散乱スペクトル

### 2-3 微細ガラス管を使った高感度な分子分光検出

金属ナノ粒子と光の相互作用は、局所表面プラズモン共鳴(local surface plasmon resonance : LSPR)と呼ばれる自由電子の共鳴的な振動によって、金属ナノ粒子の表面に極めて高い強度のナノスケールの増強電場 (ホットスポット) を形成する。この増強電場を用いると、光散乱、光化学反応、光起電力効果など、さまざまな光学的作用を増強し高効率に励起することができる。表面増強ラマン散乱 (surface enhanced Raman scattering : SERS) 分光法は LSPR を応用したラマン分光法である。一般的に、金属ナノ粒子で修飾した平らなガラス板の表面に試料の溶液を滴下し、レーザー光を集光照射して LSPR を励起する。レーザー光によって照明された金属ナノ粒子の表面に試料分子が吸着し、LSPR によって発生した局所的な増強電場の中に存在していると、試料分子のラマン散乱光が通常よりも増強されて発生する。SERS スペクトルをより効率良く感度良く取得するためには、金属ナノ粒子が生み出すホットスポットの数を多くし、さらにホットスポットの中に試料分子が存在する確率を増やすことが重要である。本研究では、レーザー加熱・延伸法で作製した微細ガラス管を使った新しい SERS 分光法を開発した。その概略図を図 9 (a) に示す。前述のように、内壁を銀ナノ粒子で修飾したガラス管の中に試料の溶液を流し入れ、ガラス管の先端にレーザー光を集光照射すると、レーザー光はガラス管の中を導波モードで伝搬し銀ナノ粒子の局所プラズモンを励起する。長いガラス管の内側に敷き詰めた全て銀ナノ粒子がむらなくレーザー光によって照明され、粒子表面の分子から表面増強ラマン散乱が生じる。ラマン散乱光も、ガラス管から外部への漏出が抑えられ、ガラス管内を導波モードで伝搬してガラス管先端まで導かれる。レーザー光の入射に用いた対物レンズで SERS 光を捕集し分光器に導き、ラマンスペクトルを取得する。一般的な平板の SERS 基板を用いるよりも少量の試料でスペクトル取得が可能で、その検出感度も大幅に向上した。ガラス管の外径、内径はそれぞれおおそ 30 $\mu$ m、25 $\mu$ m で、内壁には還元反応によって図 8 で示したような銀ナノ粒子が高密度で析出している。実験では、ラマン散乱励起用に He-Ne レーザー (波長 632.8nm) を用い、一度ビームエキスパンダーでビーム径を広げた後、顕微鏡用対物レンズ (NA 0.5) でガラス管末端に集光入射

した。ガラス管からの戻り光を同じ対物レンズで捕集し、ノッチフィルターでストークスラマン散乱の成分だけを透過させて分光器に導き、スペクトルを取得した。図 9 (b) は、ローダミン 6G 水溶液をテスト試料として取得したラマンスペクトルである。詳細は省略するが、それぞれのラマンピークは、ローダミン 6G の分子構造に由来する振動モードに対応させることができる。5つのスペクトルはそれぞれ、ガラス管の長さを 5mm~25mm まで変えた時の結果である。本手法の特長は、単純にガラス管の全長を長くすることでラマンスペクトルの信号強度が増加していることが分かる。本手法では、 $1.0 \times 10^{-9}$  mol/L の低濃度の試料からでもローダミン 6G 分子のスペクトルを取得することができた。また、ガラス管の直径が 20 $\mu$ m 程度であることから、ガラス管を満たすために必要な試料の体積は  $1.0 \times 10^{-9}$  L 程度で、おおそ水一滴の 1/10,000 の量に相当する。ごくわずかな試料からの分光計測が必要な応用で本手法は特に有用であると考えている。

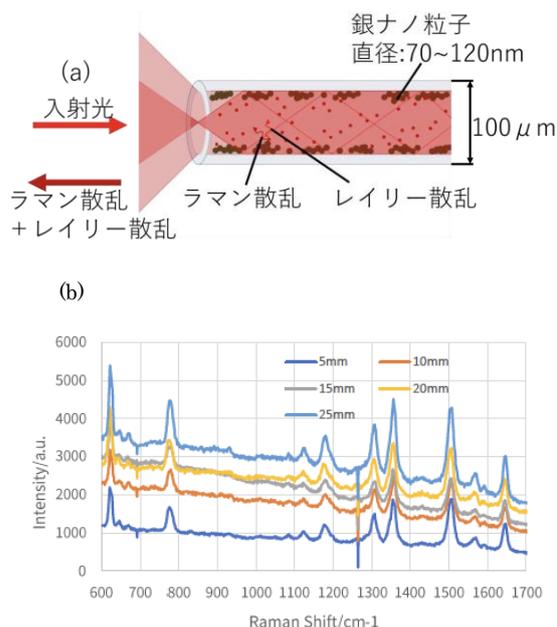


図9 (a) 内部を銀ナノ粒子で修飾された微細ガラス管を用いた表面増強ラマン分光法の概略図と、(b) その手法で取得したローダミン 6G 水溶液のラマンスペクトル

## 3 まとめ

本研究では、レーザー光照射による局所的加熱と引っ張り応力印加を同時に行い、マイクロ/ナノスケールの微細なガラス構造を作製する原理の実証と最適な加熱・延伸の条件の検証を行った。試料には断面が円形のガラス管を用い、二段加熱・延伸とレーザー光強度のその場変調によって、直径 400nm で長さ 6cm 程度のガラス管を得た。構造内部を金属ナノ粒子で修飾し、局所プラズモン共鳴による光学的特性を付加する簡便な手法について、(1) ガラスと共

に加熱・延伸する、(2)ガラスを延伸して微細化した後に内部を金属ナノ粒子で修飾する、の2つの手法について実験を行い、いずれの方法も原理的に効果的であり、狭いガラス管内をまんべんなく均一に金属で修飾することに成功した。さらに、内部を金属ナノ粒子で修飾したマイクロガラス管を試料容器かつ光導波路として用いた表面増強ラマン散乱分光法を開発した。ローダミン 6G をテスト試料分子として用い、 $1.0 \times 10^{-9}$ L 程度の体積で  $1.0 \times 10^{-9}$ mol/L の低濃度の水溶液からラマンスペクトルを検出した。本手法は、環境水などに含まれる汚染物質の検出をはじめ、各種食品、農作物、化粧品などに含まれる微量の不純物や農薬等の検出、唾液や血液など生体試料からの薬物や病原体の検出など、高感度な分子検出が要求される様々な用途に応用が可能である。

### 謝 辞

本研究の遂行を全面的に援助していただいた公益財団法人天田財団に、篤く感謝申し上げます。

### 参考文献・研究業績

- 1) Q. Ma, K. Minoshima, and S. Shoji, "Capillary Tube Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate and High-Sensitivity Molecule Detection," *J. Phys. Chem. A*. 127, 378-383 (2023).
- 2) S. Nakajima, N. Ishihara, and S. Shoji, "Evaluation of viscoelastic changes during liquid crystal phase transition using micro glass tube resonance," *SPIE Photonics West 2024* (2024).
- 3) X. Sima, K. Taniuchi, T. Nisisako, and S. Shoji, "Microfluidics for optical sorting of micro/nano particles," *SPIE Photonics West 2024* (2024).
- 4) Q. Ma, K. Minoshima, N. Takeyasu, and S. Shoji, "Enhancing molecular detection with hollow optical waveguide surface-enhanced Raman scattering substrates," *SPIE Photonics West 2024* (2024).
- 5) 馬慶源、庄司暁、武安伸幸、"チューブ型表面増強ラマン散乱基板による高感度分子の検出"、第44回レーザー学会学術講演会、日本科学未来館、1/16-19 (2024). ※優秀発表賞受賞
- 6) 中島彩、庄司暁、"マイクロガラス管の共鳴を原理とする液晶相転移時の粘弾性評価"、第44回レーザー学会学術講演会、日本科学未来館、1/16-19 (2024).
- 7) 馬慶源、庄司暁、"中空型表面増強ラマン散乱基板と高感度分子の検出" 第74回コロイドおよび界面化学討論会、信州大学、9/12-15 (2023). ※優秀発表賞受賞
- 8) 中島彩、石原夏葉、庄司暁、"マイクロガラス管の共振を用いた液晶相転移による粘弾性変化の評価"第74回コロイドおよび界面化学討論会、信州大学、9/12-15 (2023).
- 9) 庄司 暁、武安伸幸、"ラマン分光装置、キャピラリーチューブ、及びキャピラリーチューブの作製方法" (特願 2023-172329) .
- 10)