

(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2006-58781

(P2006-58781A)

(43) 公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
<b>G02F</b>	<b>1/355</b>	<b>(2006.01)</b>	G02F	1/355	5O1	2K002
<b>C23C</b>	<b>24/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C23C	24/00	ZNM	4K017
<b>B22F</b>	<b>9/24</b>	<b>(2006.01)</b>	B22F	9/24	E	4K044

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-242698 (P2004-242698)	(71) 出願人	304021277 国立大学法人 名古屋工業大学 愛知県名古屋市昭和区御器所町 (番地なし)
(22) 出願日	平成16年8月23日 (2004.8.23)	(74) 代理人	100096840 弁理士 後呂 和男
		(74) 代理人	100097032 弁理士 ▲高▼木 芳之
		(74) 代理人	100124187 弁理士 村上 二郎
		(74) 代理人	100124198 弁理士 水澤 圭子
		(72) 発明者	野上 正行 愛知県瀬戸市矢形町92番地の10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金微粒子接合体、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 広い波長領域で、高い3次非線形感受率を示す金微粒子接合体を提供する。

【解決手段】 金のナノサイズ微粒子を複数個鎖状に相互に接合して金微粒子接合体とし、接合体の全体形状を長細くすると、光の伝搬モードに軸依存性が現れるようにより、長軸の長さに応じた表面プラズモン共鳴が発生するようになる。よって、広い波長領域で、高い3次非線形感受率を示す接合体となる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金のナノサイズ微粒子が複数個鎖状に相互に接合してなる金微粒子接合体。

## 【請求項 2】

前記ナノサイズ微粒子の粒子径が 10 ~ 100 nmであることを特徴とする請求項 1 に記載の金微粒子接合体。

## 【請求項 3】

前記ナノサイズ微粒子が 2 個以上接合してなる請求項 1 又は請求項 2 に記載の金微粒子接合体。

## 【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の金微粒子接合体を基板上に配置した複合基板。

10

## 【請求項 5】

金イオンを含む溶液を還元して金のナノサイズ微粒子含有液を調製する工程、 ナノサイズ微粒子含有液に界面活性剤を添加する工程、  
とを備えたことを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の金微粒子接合体の製造方法。

## 【請求項 6】

前記界面活性剤が第 4 級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項 5 に記載の金微粒子接合体の製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、金微粒子接合体、及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

光通信や光デバイスなど光信号を媒体とする情報分野においては、光の超高速性、超短パルス特性を利用した各種デバイスの開発が進んでいる。このような光信号の特性を生かしたデバイスを開発する指針として、入力信号に対する応答性が優れ、大きな出力特性を有した材料の開発が不可欠である。このような材料特性は非線形光学特性と言われ、2次、3次非線形光学材料として、研究が進められている。2次非線形光学材料としてはリチウムナイオベート結晶が、よく知られており、入力信号の波長の 1 / 2 の長さの波長をもった光を取り出すことができ、レーザーなどへの応用がある。一方、3次非線形材料は、光の高速スイッチングや光信号の曲げ込み作用が見られることから、光信号処理デバイスとして応用でき、光コンピュータの実現も可能であると言われている。デバイスとして応用されるためには高い3次非線形感受率（<sup>3</sup>値）を有した材料であることが必要である。

30

## 【0003】

高い3次非線形感受率を有する材料としては、重金属イオンからなるものと、ナノサイズの大きさの金属や半導体の微粒子を含有したものが知られており、それぞれ、共鳴型、非共鳴型材料と言われている。3次非線形感受率を比較すると、一般に、微粒子含有体の方が感受率が高い。半導体微粒子に関しては、電子と正孔の運動が微粒子内に制限されることで、また、金属微粒子では、金属表面に発生する表面プラズモン共鳴によって、高い非線形感受率が得られると説明されている。

40

このような微粒の非線形特性が発生するためには、入力した光エネルギーが微粒子に吸収されるか共鳴する必要がある。共鳴するエネルギー近傍でのみ高い感受率が得られることになる。例えば、半導体微粒子については、CdS、CdSeでは、530、600 nm、また金、銀微粒子では、530、420 nm付近の波長の光を入射する必要がある。それ以外の波長の光では、感受率が全く得られない（例えば、非特許文献1参照）。

## 【0004】

50

ところで、光通信分野では、現在1300～1550nmの長波長信号を利用していることから、光信号制御機器としては、可視光線でも、より波長の長い光に対して高い非線形感受率を有したものが、波長選択性のない材料が望まれている。

【非特許文献1】棚橋一郎他、「新しいフォトンクス時代の材料とデバイス」第1版 フォトンクス編集幹事会編集、(株)ティー・アイ・シー発行、平成12年4月25日、P.301-306

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上述したように従来から知られている半導体微粒子、金、銀微粒子では、可視光線の短波長側に感受性があるものしか得られていないのが現状である。 10

本発明は上記のような事情に基づいて完成されたものであって、広い波長領域で、高い感受率を示す金微粒子接合体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、広い波長領域で、高い感受率を得るために、鋭意研究を重ねた。その結果、金のナノサイズ微粒子を複数個鎖状に相互に接合したところ、より広い波長領域で、高い3次非線形感受率を示す金微粒子接合体が得られることを見出した。

【0007】

ここで本発明の金微粒子接合体が広い波長領域で、高い3次非線形感受率を示す推察機構を説明する。 20

金属微粒子の表面プラズモン共鳴は光の伝搬モードで決まることが一般に知られている。ここで、従来の金のナノサイズ微粒子について考察してみると、金のナノサイズ微粒子は略球形をしており、全方向に同じモードをもつことから、共鳴波長が530nm付近の単一波長となるものと推定される。一方、金のナノサイズ微粒子を複数個鎖状に相互に接合して金微粒子接合体とし、接合体の全体形状を長細くすると、光の伝搬モードに軸依存性が現れるようにより、長軸の長さに応じた表面プラズモン共鳴が発生するようになる。よって、広い波長領域で、高い3次非線形感受率を示す接合体となるものと推測される。本発明はこの知見に基づいてなされたものである。

【0008】

すなわち、請求項1の発明は、金のナノサイズ微粒子が複数個鎖状に相互に接合してなる金微粒子接合体である。 30

【0009】

請求項2の発明は、請求項1に記載のものにおいて、前記ナノサイズ微粒子の粒子径が10～100nmであることを特徴とする。

【0010】

請求項3の発明は、請求項1又は請求項2に記載のものにおいて、前記ナノサイズ微粒子が2個以上接合してなることを特徴とする。

【0011】

請求項4の発明は、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の金微粒子接合体を基板上に配置した複合基板である。 40

【0012】

請求項5の発明は、金イオンを含む溶液を還元して金のナノサイズ微粒子含有液を調製する工程、ナノサイズ微粒子含有液に界面活性剤を添加する工程、とを備えたことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の金微粒子接合体の製造方法である。

【0013】

請求項6の発明は、請求項5に記載のものにおいて、前記界面活性剤が第4級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤であることを特徴とする。

【発明の効果】

## 【0014】

本発明の金微粒子接合体は、広い波長領域で、高い3次非線形感受率を示す。よって、光学素子等へ幅広く応用できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

本発明の金微粒子接合体は、以下のようにして製造することができる。すなわち、金イオンを含む溶液を還元して金のナノサイズ微粒子含有液を調製する工程、ナノサイズ微粒子含有液に界面活性剤を添加する工程、とを備えた製造方法により製造可能である。

金イオンを含む溶液としては、金の塩を溶解した溶液であれば特に限定されず、周知の溶液を用いることができ、例えば、塩酸金酸( $\text{HAuCl}_4$ )、 $\text{AuCl}_6$ を溶解させた水溶液を用いることができる。

10

## 【0016】

この溶液を還元して、溶液中に金微粒子を調製する。還元方法は特に限定されず、公知の還元方法を用いることができる。例えば、金イオンを含む溶液中にクエン酸3ナトリウム水和物、無水酢酸ナトリウムにより還元することができる。また、 $\text{NaBH}_4$ によっても還元することができる。

## 【0017】

金のナノサイズ微粒子の粒径は特に限定されないが、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $50 \sim 80 \text{ nm}$ がさらに好ましく、 $60 \sim 70 \text{ nm}$ が特に好ましい。この範囲内の粒径とすることで、高い3次非線形感受率が得られるからである。なお、ナノサイズ微粒子の粒径は、クエン酸3ナトリウム水和物の添加量を適宜変更することにより容易に調製することができる。

20

次に、この金微粒子を含有した溶液に界面活性剤を添加する。界面活性剤としては、特に限定されず、公知のイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等を使用することができる。特にこれらの界面活性剤の中でも、例えば、テトラブチルアンモニウムクロライド(tetrabutylammonium chloride)等の第4級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤が好ましい。

## 【0018】

界面活性剤は、金のナノサイズ微粒子同士を引き寄せて結合させるための結合助剤となり、金微粒子が相互に接合される。

30

より詳細には、図5(A)に示すように溶液中では、金のナノサイズ微粒子は、その表面にクエン酸等由来のアニオンが吸着しており、相互の凝集が妨げられて単分散した状態となっているものと推測される。

この状態の溶液にセチルトリメチルアンモニウムブロマイド(cetyltrimethylammonium bromide(CTAB))等の界面活性剤を前記アニオンの電荷が中和されない程度の低濃度で加えると、図5(B)に示すように、界面活性剤由来のカチオンにより金のナノサイズ微粒子相互に弱い結合力が生じて、金のナノサイズ微粒子が鎖状に凝集するものと推測される。

## 【0019】

また、溶液中の金と、添加する界面活性剤とのモル比は、特に限定されないが、金：界面活性剤 =  $500 : 1 \sim 300 : 1$  (モル比) とすると、金のナノサイズ微粒子が2個接合した金微粒子接合体が生成しやすく、金：界面活性剤 =  $200 : 1 \sim 130 : 1$  (モル比) とすると、金のナノサイズ微粒子が3個接合した金微粒子接合体が生成しやすく、金：界面活性剤 =  $120 : 1 \sim 80 : 1$  (モル比) とすると、金のナノサイズ微粒子が2～5個接合した金微粒子接合体が生成しやすい傾向にある。

40

## 【0020】

さらに、以上のように調製された金微粒子接合体を基板上に固着して複合基板とすることもできる。基板の材質は、特に限定されないが、例えばガラス基板を使用することができる。この基板を、例えば、アミノプロピルトリエトキシシラン(APTMS)溶液に浸漬して、その表面をアミノプロピルトリエトキシシラン化(APTMS化)させることが

50

望ましい。A P T M S 化することにより、金微粒子接合体を基板表面に固定することができるからである。

#### 【0021】

このようにした基板を金微粒子含有液中に浸漬して、基板表面に金微粒子接合体を固定する。

以上のようにして、基板上に金微粒子接合体が一層固定されるが、金微粒子接合体を基板上で多層化するためには、基板をさらに、アミノプロピルトリエトキシシラン (A P T M S) 溶液に浸漬して、その表面をアミノプロピルトリエトキシシラン化 (A P T M S 化) させた上で、この基板を金微粒子接合体を含有する溶液中に浸漬する。このように、基板のアミノプロピルトリエトキシシラン化 (A P T M S 化)、金微粒子接合体を含有する溶液中への浸漬を繰り返すことで金微粒子接合体が多層に積層した複合基板を得ることができる。

10

#### 【0022】

以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

#### 1. 金のナノサイズ微粒子の状態観察

(1) まず、溶液中での金のナノサイズ微粒子の状態が界面活性剤の添加により、どのように変化するかを観察するために以下の実験を行った。

#### 【0023】

##### < 溶液 A の調製 >

塩化金酸 ( $\text{H Au Cl}_4$ ) の 1 w t % 水溶液を 100 m l と、くえん酸三ナトリウム二水和物 38.8 m M 150 m l とを 9000 m l の沸騰水に入れ、塩酸金酸を還元し、金のナノサイズ微粒子を含有する溶液を調製した。この溶液を溶液 A とする。

20

#### 【0024】

##### < 溶液 B の調製 >

溶液 A 9250 m l に、0.6 m M のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)) を、10 m l 加えて、室温で 1 時間反応させ溶液 B を得た (なお、溶液中の金と、界面活性剤とのモル比は、金 : 界面活性剤 = 400 : 1 (モル比) とされている)。

#### 【0025】

##### < 溶液 C の調製 >

溶液 A 9250 m l に、0.6 m M のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)) を、30 m l 加えて、室温で 1 時間反応させ溶液 C を得た (なお、溶液中の金と、界面活性剤とのモル比は、金 : 界面活性剤 = 133 : 1 (モル比) とされている)。

30

#### 【0026】

##### < 溶液 D の調製 >

溶液 A 9250 m l に、0.6 m M のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)) を、50 m l 加えて、室温で 1 時間反応させ溶液 C を得た (なお、溶液中の金と、界面活性剤とのモル比は、金 : 界面活性剤 = 80 : 1 (モル比) とされている)。

40

#### 【0027】

##### (2) 金のナノサイズ微粒子の状態観察結果

溶液 A ~ D をそれぞれカーボン製の網に掬いとり、これを T E M (透過型電子顕微鏡、J E O L 社製、型番 J E M 2010HT) にて観察した。結果を図 1 に示す (なお、図 1 (a) は溶液 A に対応し、図 1 (b) は溶液 B に対応し、図 1 (c) は溶液 C に対応し、図 1 (d) は溶液 D に対応する)。

図 1 (a) に示されるように、溶液 A では、金のナノサイズ微粒子は接合せず、孤立状態 (単独状態) であった。ところが、図 1 (b) に示されるように溶液 B 中では、金のナノサイズ微粒子が 2 個ずつ接合した接合体が形成されていた。また、図 1 (c) に示さ

50

れるように、溶液 C 中では、金のナノサイズ微粒子が 2 又は 3 個接合した接合体が形成されていた。

また、図 1 ( d ) に示されるように、溶液 D 中では、金のナノサイズ微粒子が、2 ~ 5 個接合した接合体が形成されていた。

以上のように、界面活性剤により、金のナノサイズ微粒子同士が接合されることが判明した。また、界面活性剤の添加量を変えると接合される金のナノサイズ粒子の個数が変化することが分かった。

#### 【 0 0 2 8 】

### 2 . ナノサイズ微粒子の基板への固定

( 1 ) 次に金のナノサイズ微粒子を基板に固定し、その表面状態を原子間力顕微鏡 ( A F M ) で観察した。 10

#### < 基板 A の調製 >

まず、ガラス基板をアミノプロピルトリエトキシシラン ( A P T M S ) 溶液 ( 1 0 w t % 溶液 ) に浸漬して、その表面をアミノプロピルトリエトキシシラン化 ( A P T M S 化 ) させた。

その後、この基板を溶液 A に 1 2 時間、室温で浸漬した。そして、溶液 A から基板を取り出した後、再びアミノプロピルトリエトキシシラン ( A P T M S ) 溶液に 1 2 時間、室温で浸漬した。次に、アミノプロピルトリエトキシシラン ( A P T M S ) 溶液から基板を取り出した後、基板を 3 0 0 ° C で 4 0 分加熱して基板 A を調製した。

#### 【 0 0 2 9 】

#### < 基板 B の調製 >

溶液 A の代わりに溶液 B を使用した以外は、基板 A と同様にして基板 B を調製した。

#### 【 0 0 3 0 】

#### < 基板 C の調製 >

溶液 A の代わりに溶液 C を使用した以外は、基板 A と同様にして基板 C を調製した。

#### 【 0 0 3 1 】

#### < 基板 D の調製 >

溶液 A の代わりに溶液 D を使用した以外は、基板 A と同様にして基板 D を調製した。

#### 【 0 0 3 2 】

### ( 2 ) 基板表面のナノサイズ微粒子の観察結果 30

基板 A ~ D の表面を A F M ( Seiko 社製、原子間力顕微鏡 SPI3800N, Scanning mode : Direct Force Mode (DFM) ) にて観察した。結果を図 2 に示す。なお、図 2 ( a ) は基板 A に対応し、図 2 ( b ) は基板 B に対応し、図 2 ( c ) は基板 C に対応し、図 2 ( d ) は基板 D に対応する。また、各写真の左下に示された白抜きのスケールバーはそれぞれ 1 0 0 n m を示している。

なお、図 2 ( a ) ~ ( d ) には、各写真の破線部分の断面の様子も下欄に付記されている。

図 2 ( a ) に示されるように、基板 A 表面では、金のナノサイズ微粒子は接合しておらず、単独の状態であった。

また、図 2 ( b ) に示されるように、基板 B 表面では、金のナノサイズ微粒子が 2 個接合した接合体が形成されていた。 40

また、図 2 ( c ) に示されるように、基板 C 表面では、金のナノサイズ微粒子が 2 又は 3 個接合した接合体が形成されていた。

また、図 2 ( d ) に示されるように、基板 D 表面では、金のナノサイズ微粒子が 2 ~ 5 個接合した接合体が形成されていた。

以上のように、界面活性剤を添加した溶液 B ~ D に浸漬して調製した基板 B ~ D の表面では、金のナノサイズ微粒子が接合された接合体が形成されていることが分かった。

#### 【 0 0 3 3 】

### ( 3 ) 光吸収スペクトルの測定

基板 A ~ D の光吸収スペクトルを Jasco 社製の Ubest-570 によって測定した。 50

基板 A では、孤立した金のナノサイズ微粒子しか存在しないため、530 nm に表面プラズモン共鳴吸収バンドが観察されるのみであった。

これに対して基板 B では、530 nm に加えて、620 nm にも吸収が観察された。基板 C では、530 nm に加えて、620 nm、715 nm にも吸収が観察された。基板 D では、530 nm に加えて、620 nm、715 nm、830 nm、1100 nm にも吸収が観察された。

#### 【0034】

この結果と、上述の AFM の観察結果とを照らし合わせると、620 nm の吸収が2個のナノサイズ微粒子が接合した金微粒子接合体に起因するものであり、715 nm の吸収が3個のナノサイズ微粒子が接合した金微粒子接合体に起因するものであり、830 nm の吸収が4個のナノサイズ微粒子が接合した金微粒子接合体に起因するものであり、1100 nm の吸収が5個のナノサイズ微粒子が接合した金微粒子接合体に起因するものであるものと推測される。

10

#### 【0035】

このように基板 B ~ D では、幅広い波長領域での吸収が観察されることが分かった。これは、基板 B ~ D では、ナノサイズ微粒子が相互に接合した金微粒子接合体が形成されており、その全体形状が長細くなっているため、光の伝搬モードに軸依存性が現れるようにより、長軸の長さに応じた表面プラズモン共鳴が発生したためと推測される。また、吸収強度は、金微粒子接合体を担持した基板 B ~ D の方が、孤立した金のナノサイズ微粒子を担持した基板 A よりも強い値を示している。これは、基板 B ~ D に担持された金微粒子接合体では、長軸の長さに応じた表面プラズモン共鳴が発生するようになり、高い3次元非線形感受率を示したためと推測される。

20

#### 【0036】

##### (4) 3次元非線形感受率の測定

次に基板 A 及び基板 D について、3次元非線形感受率<sup>(3)</sup>を測定した。<sup>(3)</sup>の測定には、測定装置としては、The Solid State Laser社製(Spectra-Physics Tsunami)に、アンプ(OPA-800CF)を付設したものをを用いた。なお、この測定方法は、L. Guo, G. Ma, Y. Liiu, J. Mi, S. Qian, L. Qiu, Appy. Phys. B2002, 74, 253に記載のものに準じて行った。

詳細には、この測定(フェムト秒 O K E 実験)は、室温において、基板 A 及び基板 D、及びリファレンスとしての c d s に対して行い、Ti:Sapphire レーザーを用いた。使用したのは100f.s.パルスのレーザーであり82MHzの周波数をもち、波長は400~1200 nmとした。100f.s.パルスのレーザーを、ポンプ光とプローブ光に分け、そして、それぞれのスポット径が50 μmのサイズとなるように絞り込んで各基板、及びリファレンスに当てた。プローブ光は偏光板 P 1 を通過させ、偏光方向はポンプ光の方向に対して45°とした。偏光分光器は、偏光板と対角位置に配置した。O K E シグナルは、ロックインアンプにつながれた光ダイオードによって検出し、コンピュータで解析した。そして、<sup>(3)</sup>の値は、c d s をリファレンスとして、下記等式により計算した。

30

#### 【数1】

$$\chi^{(3)} = \left[ \frac{I_s}{I_{ref}} \right]^{1/2} \left[ \frac{n_s}{n_{ref}} \right]^2 \left[ \frac{L_{ref}}{L_s} \right] \frac{1}{R} \chi_{ref}^{(3)}$$

40

ここで、  
 $I_s$  = 基板の O K E シグナル強度

50

$I_{ref}$  = c d s の O K E シグナル強度  
 $n_s$  = 基板の線形屈折指数  
 $n_{ref}$  = c d s の線形屈折指数  
 $L_s$  = 基板中でのポンプ光とプローブ光との相互距離  
 $L_{ref}$  = c d s 中でのポンプ光とプローブ光との相互距離  
 $R$  = 補正係数  
 $\chi_{ref}^{(3)}$  = c d s の 3 次元非線形感受率  
 を意味する。

結果を図 4 に示す。基板 A では、530 nm にピークをもつだけで長波長側で  $\chi^{(3)}$  が著しく小さくなるのが分かる (530 nm 付近では  $4.1 \times 10^{-10}$  esu であるのに対して、720 nm 付近では、 $9.0 \times 10^{-12}$  esu であった)。

【0037】

これに対して基板 D では長波長側においても高い  $\chi^{(3)}$  感受性が得られることが判明した (532 nm 付近では  $4.0 \times 10^{-10}$  esu、620 nm 付近では、 $8.0 \times 10^{-10}$  esu、720 nm 付近では、 $10.0 \times 10^{-10}$  esu、815 nm 付近では、 $5.1 \times 10^{-10}$  esu であった)。

以上のように、基板 D では、広い波長領域で高い 3 次非線形感受率を示すことが判明した。

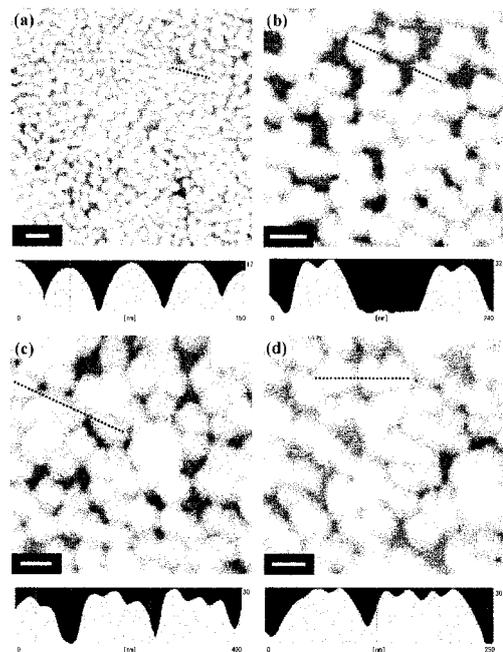
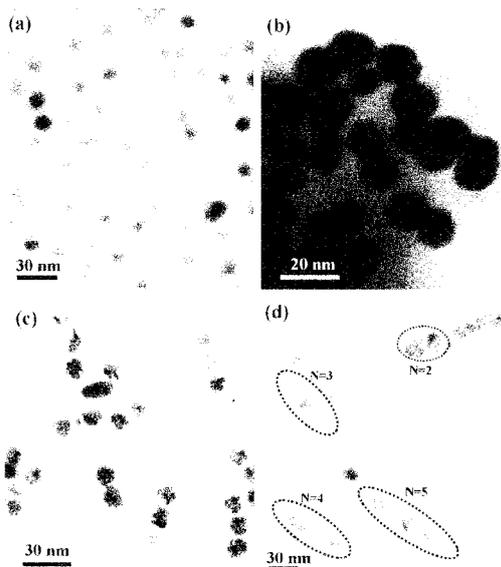
【図面の簡単な説明】

【0038】

- 【図 1】溶液中の金ナノ微粒子の TEM 像である。
- 【図 2】基板の AFM 像である。
- 【図 3】基板の吸収スペクトルを示すグラフである。
- 【図 4】基板 A 及び D の 3 次元非線形感受率  $\chi^{(3)}$  の値を示すグラフである。
- 【図 5】金のナノサイズ微粒子が鎖状に凝集する推定機構を説明する説明図である。

【図 1】

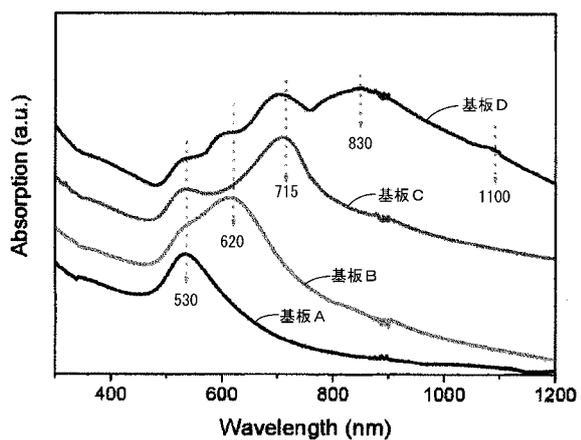
【図 2】



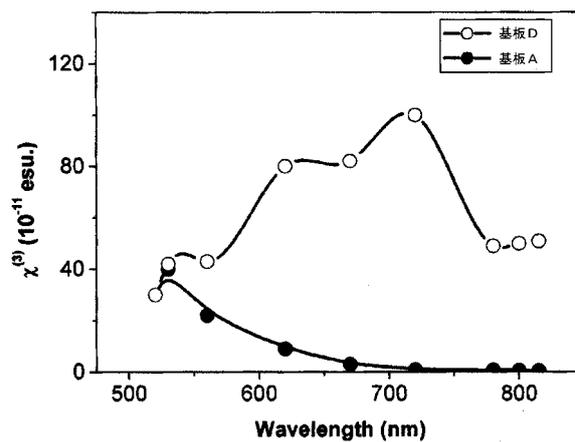
10

20

【 図 3 】

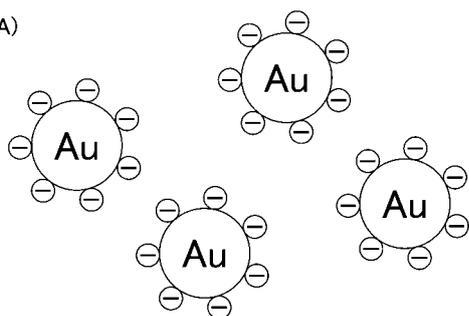


【 図 4 】



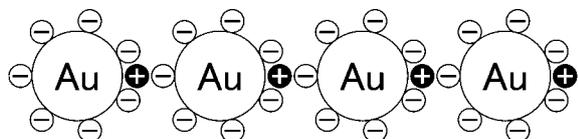
【 図 5 】

(A)



⊖=クエン酸等由来のアニオン

(B)



⊕=界面活性剤由来のカチオン

---

フロントページの続き

(72)発明者 ヨン ヤン

愛知県名古屋市昭和区川名本町1丁目47番地の2 レイナビル3F号

Fターム(参考) 2K002 AA02 BA01 CA02 HA22

4K017 AA03 BA02 CA08 EJ01 EJ02

4K044 BA08 CA04 CA21 CA29 CA53