

## SERS デバイスのための金属ナノ構造形成

(<sup>1</sup>産総研-界面ナノ,<sup>2</sup>浜松ホトニクス株) D-G. Kim<sup>1</sup>, 丸山芳弘<sup>2</sup>, ○二又政之<sup>1</sup>

## [序]

表面増強ラマン散乱(SERS)の電磁気学的増強メカニズムに関連して、さまざまな手法により金属ナノ構造が形成され、その SERS 活性が調べられている。例えば、電子ビームリソグラフィ(EBL)[1,2]により、シリコン基板上に軸比の異なる金ナノ粒子やロッドが形成され、その局在表面プラズモン(LSP)の励起と表面に形成された SAM 膜の SERS 活性が詳細に検討されている。また、汎用法として 100nm-1 $\mu$ m の直径を持つポリスチレンナノ粒子(PS)を基板上に自己組織化的に配列させ、その表面に蒸着してできる金属薄膜(オーバーレーヤ)をそのまま SERS 基板として用いる方法(NSOL)や[3]、NSOLからPSのみを溶かし出すことで、基板上に残される金属ナノ三角柱の軸比を変えて局在表面プラズモン(LSP)の共鳴波長を制御し、吸着分子の共鳴と一致させることで  $10^7$ - $10^8$  の SERS 増強を得るナノ粒子リソグラフィ(NSL)[3]が知られている。あるいは、SiO<sub>2</sub> ナノ粒子表面に化学還元で金薄膜を形成し、シェル構造の厚さや粒子径の制御により、可視から中赤外まで幅広い波長範囲での LSP 共鳴とそれを利用した高感度分光が進められている[4]。これらの手法を含めて、SERS 基板のためのナノ構造形成に関して、表面の粗さや粒子状成長の及ぼす影響については、十分議論されていないように思われる。

我々はこれまで主に、単一分子感度実現のための増強メカニズムについて検討を行ってきた[5]。ここでは、①NSL、NSOL について、表面形状や粗さの制御についての試みのほか、SAM 膜や DNA 塩基など生体分子の SERS 測定を行った。また、②EBL 法により、シリコン基板上に形成した銀及び金ナノ構造体の LSP 吸収スペクトルや、SAM 膜を用いた SERS 測定の結果について報告する。

## [実験]

1) PS 及び SiO<sub>2</sub> は、Duke 社の標準粒子(直径 500nm)を使用した。Van Duyne らのレシピ[3]を参考に、スライドガラスに挟んだナノ粒子分散液からの溶媒の自然蒸発により、単粒子層形成を行った。基板のアルカリ処理及び粒子の親水性(カルボキシル基)表面処理により、スライドガラス基板への密着性を改善した。これにより、数 $\mu$ m - 数 10 $\mu$ m の大きさの大きなドメインが形成され、ほぼ数 mm-10mm の領域に広がった PS または SiO<sub>2</sub> の単粒子層が形成された。この表面に Ag または Au を異なる基板温度・膜厚で蒸着し、表面の粗さへの影響を検討した。

2) EBL では、産総研(AIST-NPF)共用設備のクレストック社 CABL9000 電子ビーム描画装置を用いて、シリコン基板上に真空蒸着と複合して、金または銀ナノ構造形成を行った。

## [結果と考察]

1) 形成された NSOL の LSP 共鳴ピークは、粒子サイズや膜厚により 400-800nm で制御できることが判明した。FDTD 法による計算結果はこれとよく対応している。

2) 基板の前処理や、ナノ粒子の表面処理により、ほぼ欠陥のない数mm角の領域に広がった金属オーバーレーヤ配列やナノ三角柱配列形成が可能であることが、AFM、SEM 観察により確かめられた。

3) PS では、その機械的弾性のために粒子の密着性が高く、粒子間にも粒子状成長した金属が堆積

しやすく、膜厚>100nm ではオーバーレイ全体がつながった構造となる。これに対して、SiO<sub>2</sub> では、粒子サイズのばらつきはやや大きい、その剛性のために粒子間はほぼ点で接触しており、ナノ粒子を利用した LSP カップリングの研究により適している。

4)オーバーレイ蒸着時の基板温度は、低い方が原子の拡散を抑制することで、表面粗さを小さくできることが明らかになった。特に金表面では、膜厚 20nm のとき<0°Cで非常に平坦な膜が形成された。表面粗さが増大すると、およそ 700nm より短波長側に LSP 吸収のピークが現れるが、平坦な膜では 800nm より長波長にしか吸収ピークは現れない。おそらく前者ではナノ粒子サイズよりもずっと小さな粒子状に成長した金属の孤立 LSP とそのカップルした LSP が、後者ではナノ粒子の長距離配列でカップルした LSP による吸収が、支配的に観測されるためと考えられる。

5)NSOL の表面に調製した CuPc(銅フタロシアニン)、PNTP(p-nitrothiophenol) 薄膜の SERS 増強を測定したところ 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> の値が得られた。また、PNTP は単分子膜の 1/1000 存在量でも測定でき、溶液中の PNTP 濃度と信号強度の関係から、10<sup>-11</sup>M までの検出が可能であることが判明した。

6)同様に溶液中に存在する 4 つの DNA 塩基の識別・検出性が確かめられた。また、オリゴヌクレオチド(A-A-A-A-A-SH; A: アデニン)をあらかじめ Ag-NSOL に固定した上で、溶液中から T-T-T-T(T: チミン)分子をハイブリッド化させ、その過程を in situ で検出できることが確かめられた。このほかアミノ酸やオリゴペプチドの吸着・識別能が明らかになった。

7)EBL に関しては、電子ビーム照射条件、レジスト現像及び除去条件を細かく制御することで、金及び銀について、100nm(基板面内 X 方向)×100nm(同 Y 方向)×50nm(高さ方向)を基本構造として、その配列や、軸比を変えた構造を形成し、SEM 観察、LSP 吸収スペクトル及びその上に形成した SAM 膜の SERS 測定を行った。

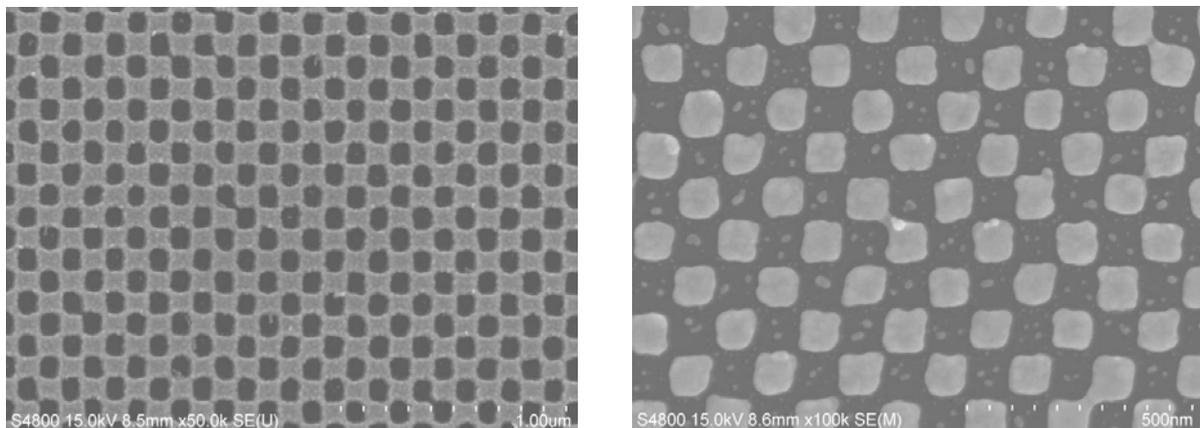


図 1 EBL により形成した金ナノ構造(高さ 50nm)配列の例(異なる照射・レジスト除去条件による)

## 参考文献

- (1) Felidj et al., J. Chem. Phys. 120 (2004)7141. *ibid.*, 123 (2005) 221103.
- (2) L. Billot et al., Chem. Phys. Lett. 422 (2006) 303.
- (3) M. A. Young, J. A. Dieringer, R. P. Van Duyne, in NANO-OPTICS and NANO-PHOTONICS, (Eds.) S. Kawata & V. M. Shalaev (Elsevier, 2007) 1-40. 及び引用文献.
- (4) H. Wang et al, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 53.
- (5) M. Futamata, Y. Maruyama, in HANDAI NANOPHOTONICS Vol. 2, (Eds.) S. Kawata, H. Masuhara (Elsevier, 2006) Chap. 6.
- (6) Y. Yamaguchi, et al., J. Kor. Phys. Soc. 47 (2005) S56-S62.