

## ナノ粒子オーバーレーヤ法による SERS 基板形成

(埼玉大・理)○二又 政之, 築取 友美, 國分 健志, ユ エイエイ

**[序]** 最近のナノテクノロジーの進展により、表面増強ラマン散乱 (SERS) の電磁気学的増強メカニズムが再び注目され、さまざまな方法で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)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, NSOL)をそのままSERS基板として用いる方法や[1]、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)[1]が知られている。あるいは、シリカ(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[2]。一方で、これらの手法が金属の真空蒸着や化学還元を利用するために、金属ナノ構造体表面に必然的に形成される粗さや粒子状成長のSERS活性に与える影響については、これまで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[3]。ここでは、①NSL、NSOLの表面形状や粗さの制御と、それによるSAM膜やDNA塩基など生体分子のSERS活性の測定を行った。特に、シリカナノ粒子配列基板を高温に保って、金や銀を真空蒸着したときに見られる特異な島状構造とその局在プラズモン共鳴及びSERS活性を中心に報告する。

**[実験]** シリカナノ粒子は、Duke 社の標準粒子(直径 500nm)を使用した。スライドガラスに挟んだナノ粒子分散液からの溶媒を高湿度制御下でのごく低速(3-4日)の自然蒸発により、単粒子層配列形成を行った。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。FDTD (Finite Difference Time Domain) 法により、得られた NSOL 構造の LSP 共鳴や局所電場計算を行い実測値と比較し、粗さの与える LSP 共鳴及び SERS 増強度への影響について検討した。

**[結果と考察]** 1)ガラス基板のアルカリ処理や、ナノ粒子の表面処理(カルボキシル基付与)により、大きな欠陥のない数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。

2)PSでは、その機械的弾性のために粒子の密着性・融合性が高く、粒子間にも粒子状成長した金属が堆積しやすく、膜厚>100nmではオーバーレーヤ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。

3)オーバーレーヤ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 $<0^{\circ}\text{C}$ 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島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。

4) 基板温度  $100\text{-}200^{\circ}\text{C}$  では、平坦な基板上的半球状とは全く異なり、曲面固有の  $100\text{-}200\text{nm}$  の比較的小さな、近接した島状構造体が形成される。このとき、大面積のナノギャップ領域が形成されており、島状構造体間の効率的な LSP カップリングを示唆する。実際に、extinction スペクトル測定を行うと、低温蒸着膜の 470, 520, 570, 900 nm のピークに対して、高温では共に 405, 470, 520, 620 ( $\text{Ag}$  膜厚  $t_{\text{Ag}}=20\text{nm}$ )-670 ( $t_{\text{Ag}}=50\text{nm}$ ) と、短波長シフトが観測された。低温での LSP 共鳴スペクトルは、1 次元に配列した 4 個の  $\text{Ag}$ -NSOL 粒子についての FDTD 計算結果とよく対応している。詳細な解析から 600nm より短波長の LSP 共鳴は個々の金属 NSOL 粒子のシェル構造による LSP 共鳴であり、長波長側 900nm 付近のブロードなバンドは粒子間の LSP 共鳴による。高温蒸着では、900nm の幅広いピークが大きく短波長シフトしており、これは連続膜から島状膜への  $\text{Ag}$  ナノオーバーレーヤの形状変化によく対応している[4]。

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

6) さらに興味深いことに、NSOL の SERS は、低温蒸着に比べて  $100\text{-}200^{\circ}\text{C}$  の高温蒸着時に 10 倍近く大きな SERS 増強度が得られた。また、488nm や 514.5nm に比べて 632.8nm 励起では 10-40 倍も大きな増強度が得られることが判明した (ガラス基板への同じ金属の島状膜の SERS 増強度よりも 2 桁程度大きい)。これは、島状膜形成により LSP 共鳴が 600nm 付近に短波長シフトした結果、632.8nm 励起で効率的な共鳴が実現されることによると考えられる。FDTD 局所電場計算の結果もこれを支持している[4]。

以上の結果、基板温度により表面粗さを制御することで、NSOL 法により従来よりも  $10^2$  倍程度大きな SERS 活性が得られることが判明した。定量分析への SERS の応用のために有用な結果と考えられる。

## 参考文献

- 1) 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。
- 2) H. Wang et al, Acc. Chem. Res. 40 (2007) 53.
- 3) M. Futamata, Y. Maruyama, in “Tip Enhancement”, S. Kawata, V. M. Shalaev (Eds.), 2007 (Elsevier), pp. 41-86.
- 4) M. Futamata, et al. to be submitted.