金ナノ粒子配列の作製とその光電場増強度の究明

(早稲田大学) ○内田多佳子, 井村考平 Fabrication and optical field enhancement of gold nanoparticle assembly (Waseda Univ.) ○Takako Uchida, Kohei Imura

【序】金ナノ微粒子は、自由電子の集団電子振動であるプラズモン共鳴により、バルク 固体とは異なる光学特性を示す。金ナノ粒子の集合では、個々の粒子に励起されるプ ラズモン間の相互作用により、さらに特異な特性の発現が期待される。例えば、金ナ ノ粒子二量体では、粒子間結合部において極めて増強した光電場が発生する。また、三 量体では、入射偏光方向により、光増強場の空間を制御することが可能である。プラズモン 共鳴により誘起される光増強場は、化学反応場や分子センサーへの応用が期待される。 したがって、精密かつ簡便に集合構造を作製する方法の確立が求められている。配列 構造の作製手法のひとつに、自己組織化を利用した方法があり、これを利用すると簡 便かつ大面積に集合構造を作製できる。本研究では、ポリスチレン(PS) 球の自己集 合体をテンプレートとして、金ナノ粒子の自己集合により配列構造作製法の検討を行 った。また、作製した金ナノ粒子配列の光学特性を散乱測定および電磁気学計算により評価 した。さらに、配列構造の微量分析用のラマン活性基板としての有効性を検討した。

【実験】本研究で開発した金ナ ノ粒子配列構造作製法の概略図 を図1に示す。この方法では, まず,(1)ガラス基板上に PS 球(直径 500 nm)を展開し,密 閉した容器の中で時間をかけて 乾燥させ,自己集合体を形成さ



図 1. 金ナノ粒子配列構造作製法の概略図。(1) PS 球を展開・乾燥させ,自己集合体を形成。(2) 金蒸着 / PVA 滴下し,テンプレートを作製。(3) 金ナノ粒子を導入し,配列構造体を作製。

せる。次に、(2) PS 自己集合体に金を蒸着、あるいはポリビニルアルコール (PVA) をスピ ンコートしてテンプレートを作製する。最後に、(3) 作製したテンプレートに金ナノコロイ ド溶液(粒子直径 100 nm)を導入し、自己集合により金ナノ粒子配列構造を作製する。

作製した金ナノ粒子配列の構造は、走査型電子顕微鏡(SEM)および表面形態像測定により評価した。また、その光学特性は、暗視野顕微鏡を用いた散乱スペクトル測定および離散 双極子近似に基づく電磁気学計算により評価した。さらに、配列構造のラマン活性を評価するため、色素分子(ローダミン 6G)を試料表面にスピンコートし、顕微ラマン分析(励起波長:532 nm, 633 nm, 785 nm)を行った。

【結果と考察】図2にPS球の自己集合体をテンプレートとして作製した金ナノ粒子配列 構造体のSEM像を示す。図中の明部と暗部は、それぞれ金ナノ粒子(直径100 nm)部分と テンプレート部分に相当する。テンプレート部分は、下地のPS球(直径500 nm)の自己集 合構造を反映し、六回対称性を保っている。金ナノ粒子は、このテンプレートのくぼみ部分 に3粒子が1ユニットとなって配列している。

図3に配列部分において観測した散乱スペクトルを示す。 図から,可視域から近赤外域にかけて複数のピーク波 長(550 nm, 670 nm, 790 nm)が観測されることが分かる。 図3中の破線は,電磁気学シミュレーションを用いて計算 した配列構造の光学特性スペクトルである。図から,シミ ュレーション結果は,実験結果を定性的に再現することが 分かる。シミュレーション解析から,観測される共鳴ピー クは,短波長側から単量体プラズモン,三量体プラズモン, 三量体ユニット間のプラズモン共鳴に起因することが明 らかとなった。プラズモンモード間の相互作用により,高 い電場増強効果を誘起することが可能であるため,長波長 側の二つの共鳴ピークで高いラマン増強度が期待できる。

図4に、配列構造体近傍で測定したローダミン分子の ラマン散乱スペクトル(励起波長 633 nm, <0.4 mW, スポ ット径 ~ 3 µm)を示す。観測されるピークはローダミン 分子の振動モードに帰属できる。ガラス基板上にスピンコ ートしたローダミンを同一条件で分散し励起した場合に は、ラマン信号を確認できない。したがって、配列構造体 ではラマン信号が著しく増大することが分かる。同様の測 定を励起波長 785 nm で行った結果、ラマン信号強度が励 起波長 633 nmの場合と比べて約0.8倍になることが明らか となった。この測定結果は、配列構造の散乱スペクトルか ら、励起波長 633 nmの方が、波長 785 nm よりも高い増強 度が期待されることと整合する。

金薄膜を PS 自己集合構造上に蒸着させて作製した 金ナノ粒子配列についても同様の測定を行った。その 結果,図4と比べてラマン強度が約1.7倍増強するこ とが明らかとなった。金薄膜上の自己集合構造では, 粒子と薄膜間の相互作用による電場増強が期待される こと,また金薄膜上でも増強効果が期待されること,



図 2. 作製した金ナノ粒子(直径 100 nm) 配列構造の SEM 像。



図 3. 作製した金ナノ粒子配列構造 の散乱スペクトル(実線:実測,破 線:シミュレーション)。



図 4. 金ナノ粒子配列構造体近傍に おけるローダミン分子のラマン散 乱スペクトル(励起波長 633 nm)。

さらにはラマン散乱が金薄膜により効率的に検出器方向に反射されることなどから, 信号強度が増大したものと解釈される。

以上のように、多段階の自己集合を利用することで、金ナノ粒子の配列構造を簡便 かつ精密に作製できることが明らかとなった。作製した配列の光学特性を評価した結 果、プラズモン共鳴による著しい増強効果が誘起できることが明らかとなった。今後 は、配列構造の最適化を図るとともに微量分析基板としての有用性を検討する計画で ある。