

1P049

基板上に配列した凝集銀ナノ粒子 およびその表面増強ラマン散乱

(慶大理工) 堀本 訓子、石川 延明、中嶋 敦

〔序〕 表面増強ラマン散乱 (SERS) は、微量物質の構造解析に有用な手法であると考えられる。我々はこれまで真空蒸発法で作製された銀ナノ粒子をシラン修飾ガラス表面に固定化し、高い SERS 活性を持つ基板を作製することに成功した。また測定対象分子を気相中で吸着させた場合にも溶液中で吸着させた場合にも効率良く SERS を観測することができた。この基板における SERS 活性の高さは多数の凝集した銀ナノ粒子の存在に由来すると考えられる。また以前から凝集した金属球の間隙での SERS 活性が高いことが計算および凝集コロイドの SERS 観測などから議論されている。今回我々は銀ナノ粒子の凝集する個数を制御して基板に配列させることによって、凝集した銀ナノ粒子による SERS の定量的な評価およびより高い SERS 活性を持つ基板の作製を目指して研究を行った。

〔実験〕 SERS 基板の作製は自己組織化単分子膜 (SAM) とナノ粒子リソグラフィ [1] とを用いて行った。清浄化したガラス (または ITO、フッ化カルシウム) 基板の上に直径 $1\ \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子の単層最密充填配列を積層した。この上に金属 (銀あるいはアルミニウム) を真空蒸着装置を用いて蒸着した。蒸着後、基板をジクロロメタン中で超音波洗浄し、ポリスチレン粒子を除去した。これによって金属微小構造が規則的に配列した基板が得られた。次に金属微小構造を SAM で修飾した。これには 1,6-ヘキサジチオール (HDT) あるいは 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) を用いた。修飾された基板を銀ナノ粒子を含む溶液に浸漬し、銀ナノ粒子をその上に固定化した。作製した基板は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観測した。

〔結果・考察〕 図 1 に HDT で修飾された銀の微小構造配列基板の SEM 像を示す。銀の三角柱が規則的に配列していることがわかる。これに銀ナノ粒子を加えた場合は、銀の三角柱の上に選択的に銀ナノ粒子が集積されることが考えられる [1]。このような金属微小構造のサイズは用いるポリスチレン粒子の大きさを変えることにより数十～数百 nm 程度の範囲で変えることができる。このため、図 2a のように銀ナノ粒子に比べて

サイズが大きい金属微小構造を作製した場合は複数個の銀ナノ粒子が集積し、図 2b のように銀ナノ粒子と同程度のサイズの金属微小構造を作製した場合は単独の銀ナノ粒子が固定化されると考えられる。このようにして金属微小構造の上に凝集する銀ナノ粒子の数を制御した基板が作製できると考えられる。またフッ化カルシウム基板の上にポリスチレン粒子を並べてアルミニウムを蒸着した場合にも同様な金属微小構造配列が得られた。アルミニウムを用いて銀ナノ粒子を集積する場合には銀を用いた場合と異なり、金属微小構造の影響を小さくして上に集積された銀ナノ粒子のみに由来する光学応答を取り出すことができると考えられる。これはアルミニウムは自然酸化によって表面から 3 nm 程度が酸化されており [2]、また 2 つの近接する金属微粒子間の相互作用はその距離が 1 nm を越えると 3 桁以上小さくなる [3] ことに基づいている。当日はこれら種々の方法で作製した基板の評価および分子を吸着させた場合の SERS 強度について議論する予定である。

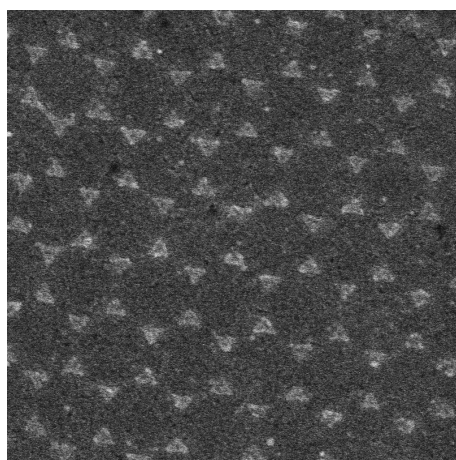


図 1: HDT で修飾された銀の微小構造配列基板の SEM 像

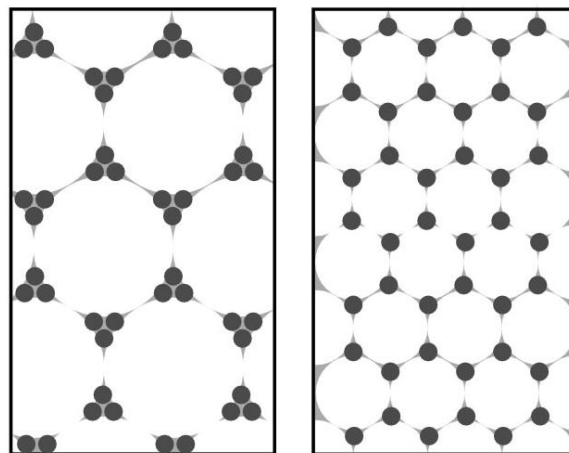


図 2: 金属微小構造配列の大きさとその上に集積された銀ナノ粒子の模式図
(a) 大 (b) 小

- [1] C.L. Haynes and R.P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5599.
- [2] L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, F.D. Tichelaar, C.G. Borsboom and E.J. Mittemeijer, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *144/145*, 11.
- [3] M. Futamata, Y. Maruyama and M. Ishikawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7607.