

## 2P004 化学的に装飾した銀プローブによる近接場ラマン測定

(理研<sup>1</sup>・阪大工<sup>2</sup>) ○齊藤 結花<sup>1</sup>, 村上 貴<sup>1</sup>, 井上 康志<sup>1,2</sup>, 河田 聡<sup>1,2</sup>

**【序】** 近接場ラマン分光の感度と空間分解能は、プローブの性能に大きく依存するため、表面増強ラマン効果 (SERS) を効率良く起こす銀粒子でプローブをコーティングする方法が広く研究されている。我々は無電解メッキ法を用いて、球形の銀粒子を近接場分光用プローブに、先端を破損することなく均一にコーティングする方法を開発した。この手法は、従来の真空状着法に比べ、より球形に近い粒子を、接着分子を介することなく、通常のAFMイメージングに耐える強度で、シリコン製の近接場プローブに付着させることができる[1]。銀粒子のサイズは、直径80から20 nmの範囲で制御することができた。銀粒子のサイズを変化させ、近接場ラマンスペクトルを測定し、プローブの性能を評価した。結果を、Mie散乱から計算した、銀粒子の表面プラズモン吸収と比較しながら考察した。

### 【実験】

**プローブの作製** 無電解メッキ法により、銀コロイドを近接場プローブにコーティングした。硝酸銀-アンモニア水溶液に還元液としてグルコース-メタノール溶液を 35 °C下で混合し、プローブを浸した。反応完了後のプローブはアセトンと水の混合液で洗浄し、真空中で乾燥させた。用いる硝酸銀溶液の濃度を変化させることで、表面に付着させる銀コロイドのサイズを直径 80-20 nm の範囲で変化させた。銀をコーティングしたプローブ形状は、走査型電子顕微鏡(SEM)で確認した。

**近接場ラマン測定** 励起レーザー光 532 nm /CW をビームエキスパンダーで 20 倍に拡大し、Far-field シグナルを抑えるために、マスクを通して N.A.> 1 成分のみを顕微鏡に導入した。~ 3 mW の励起光を、対物レンズ (60 倍 N.A. 1.4) でサンプル上に集光した。倒立型顕微鏡に組み込まれた原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、プローブ先端をレーザーの焦点に調整した。シグナル光は同じ対物レンズで集光し、分光器をとおして液体窒素冷却の CCD で検出した。ラマンスペクトルは露光時間 60 秒で測定した。

**試料** 標準試料として単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を用い、RBM(Radial Breathing Mode)のラマンスペクトルを測定した。試料は、テトラヒドロフランに溶解し、カバーガラス上にスピコートした。

**【結果】** 図 1 (a)-(c)に異なる条件で作製した銀プローブの SEM 画像を示す。粒子サイズの平均はそれぞれ (a) 82±14 nm, (b) 41±6 nm, (c) 23±3 nm である。プローブ表面はほぼ均一に銀コロイドで覆われており、粒子はほとんど球形である。これは、蒸着で作製した銀表面が、基盤に癒着するような半球型をしているのとは大きく異なっている。

図 2 に、これらのプローブ(a)-(c)を用いて測定した近接場ラマンスペクトルを示す。赤線がチップが接近しているときのラマンスペクトル、青線がチップが遠ざかっている場合、黒線が両者の差で、SERS による増強分を示している。粒子サイズ 80 nm - 40 nm のチップ(a)と(b)では表面増強効果を示したが、チップ(c)において、大きな増強は見られなかった。Mie 散乱理論によると、表面プラズモン吸収効率粒子サイズが大きくなるに従って増加し、40-50

nm 付近を最大に吸収ピーク強度は減少しはじめ、70 nm 付近から高次のモードの効果であらわれピークは2つに分裂し幅が広がる[2]。従って、これらの異なる銀粒子サイズのプローブによる SERS 誘起効率の傾向は、理論的予測とほぼ一致している。

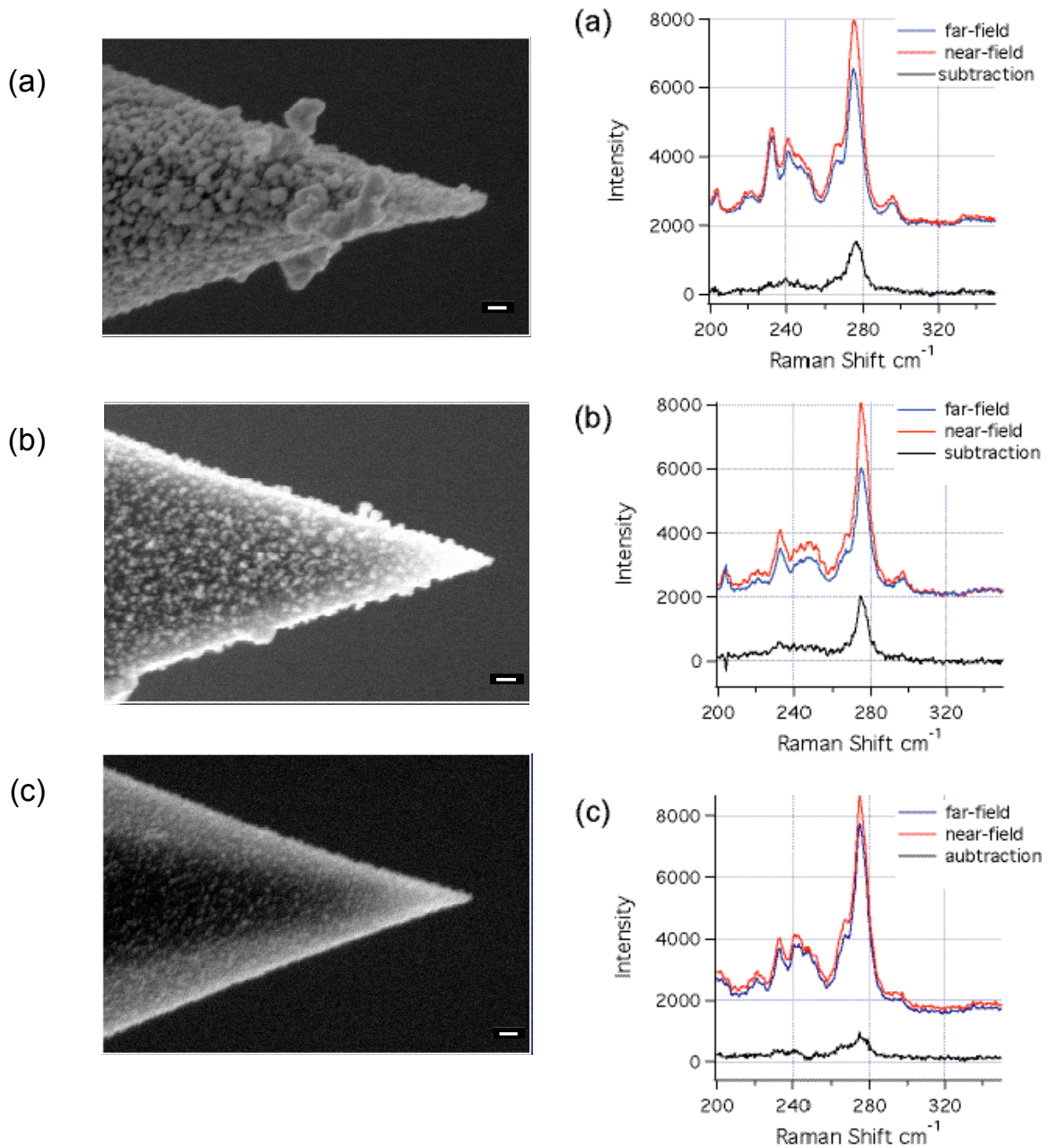


図1 異なるサイズの銀粒子が付着したプローブのSEM像  
 [B5000, 平均粒子サイズ(a) 82 nm, (b) 41 nm, (c) 23nm,  
 scale bar 100 nm

図2 SWCNTの近接場ラマンスペクトル  
 (a)-(c)はそれぞれ図1のプローブにより測定

【文献】

[1] Y.Saito, J.J.Wang, D.A.Smith, D.N.Batchelder, *Langmuir*, 19, 6857, 2003  
 [2] T.Okamoto, Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Topics Appl. Phys. 81, S.Kawata ed. 97-122 (2001)