

3P133

銀ナノ粒子を用いた表面増強ラマン散乱(SERS)活性基板の改良と評価 -粒径選別による基板作製法の改良-

○石川 延明¹、堀本 訓子²、三井 正明¹、中嶋 敦^{1,3}

(¹慶大理工、²分子研、³JST-CREST)

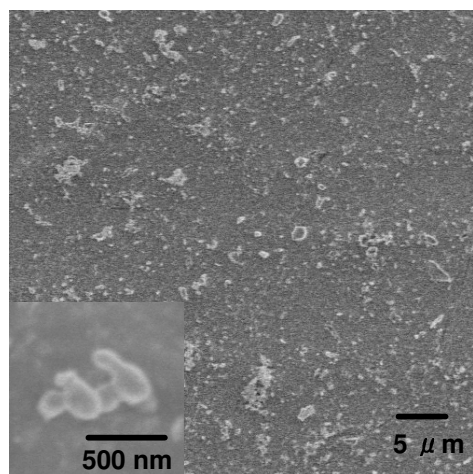
【序】我々は超高感度振動分光法である表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering: SERS) を利用して、表面上に蒸着させた極微量な気相生成クラスターの振動スペクトルを測定することを目標としている。現在までにレーザー蒸発法により作製された銀ナノ粒子を用いた SERS 活性基板の作製を行い、銀ナノ粒子が水中拡散してアミノシラン付きガラス基板上に吸着した結果、SERS 活性の高い領域が形成されることを見出した^[1]。さらに作製した基板では気相蒸着試料 (CuPc) から高い SERS 活性が得られた^[2]。これらの研究で用いた銀ナノ粒子基板では、銀ナノ粒子の粒径の比較的揃った基板を、銀ナノ粒子を 5 日ほどかけて基板上に展開することで得ている。本研究では、これまでの結果をふまえ、メンブレンフィルターを用いてあらかじめ銀ナノ粒子および凝集体の粒径選別を行い、より短時間でかつ広い表面領域で SERS 活性の高い新たな基板の作製と評価を行った。

【実験】本研究で使用した銀ナノ粒子 (真空冶金) の SEM 像を観察した結果、平均粒径が 170 nm 程度のナノ粒子の凝集体が多数観測され、数~数十 μm の粒子の混在が確認された。そこでこれらの銀ナノ粒子の凝集体を超純水中に溶解し、超音波攪拌により分散させた後、メンブレンフィルター (polycarbonate 製, 孔径 5 μm) によってろ過を行い、大きな粒子や凝集体の除去を行った。このようにして得られたろ液をピペットを用いて分取し、アミノシラン付きガラス基板上に滴下させ乾燥させた。この作業を繰り返し行い、銀ナノ粒子を固定化した基板を作製した。一方、フィルターろ過を行っていない溶液でも同様にピペットでの分取による方法で基板作製を行った。このようにして得られた基板を、ローダミン 6G (R6G) (2 nM) + NaCl (1 mM) 水溶液に浸漬させ、純水洗浄後に乾燥させた状態で SERS 測定を行った。ラマンスペクトル測定には Nd:YAG レーザー (532.6 nm) を励起光とした顕微ラマン分光装置を用いた。また基板表面観察は FE-SEM により行った。

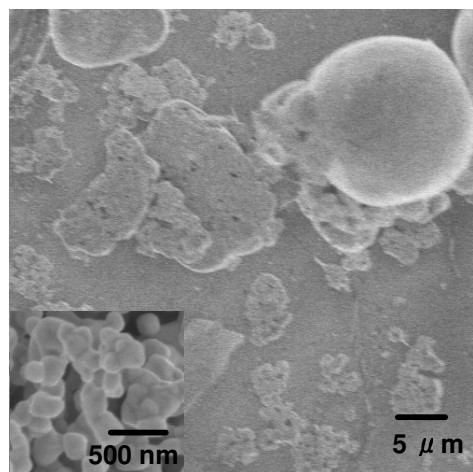
【結果・考察】 Fig. 1 に作製した基板表面の FE-SEM 像を示す。なお挿入図はそれぞれの基板上での凝集体の拡大像である。(a)はフィルターろ過を行った基板表面、(b)はフィルターろ過を行わなかった基板表面の FE-SEM 像である。(a)、(b)の比較から、ろ過前に存在する数十 μm サイズの銀微粒子や凝集体が、ろ過により除去されたことが確認さ

れた。このような (a)、(b) の各基板に対して測定された R6G の SERS スペクトルを図2に示す。基板 (a) からは基板表面の広い領域において SERS 信号が得られ、(b) に比べると最大で 7 倍ほど強い SERS 信号を得ることが出来た。

SERS 増強要因の一つとして、金属の表面プラズモン励起による電磁場増強効果が知られており、その増強度は金属粒子の大きさや形状の違いにより異なることが報告されている^[3]。Fig. 1 (a) のようなフィルターろ過により選別された数個～数十個程度の凝集体の方が、Fig. 1 (b) のような粒径が数 μm にもおよぶ 3 次元状の大きな塊となった凝集体よりも電磁場増強効果の発現に適していると考えられ、その結果 SERS 強度に大きな違いが生じたと推測される。現在、UV-vis 分光を用いた作製基板のプラズモン吸収から作製



(a) フィルターろ過を行った基板



(b) フィルターろ過を行わない基板

Fig. 1 基板表面のFE-SEM像

基板による SERS 強度の違いについてさらなる詳しい検討を行っている。このような銀ナノ粒子の状態と SERS 強度との関係性は、銀ナノ粒子の水中拡散を利用して作製した基板においても確認されていたが^[1]、本研究では、銀ナノ粒子および凝集体をあらかじめメンブレンフィルターを用いて粒径選別することによって、基板全体にわたって SERS 活性の高い基板の作製に成功した。今後、異なるフィルター孔径を用いて基板の作製を行い、選別する銀ナノ粒子の粒径および凝集体の違いによる SERS 活性度との関連性を明らかにしていく予定である。

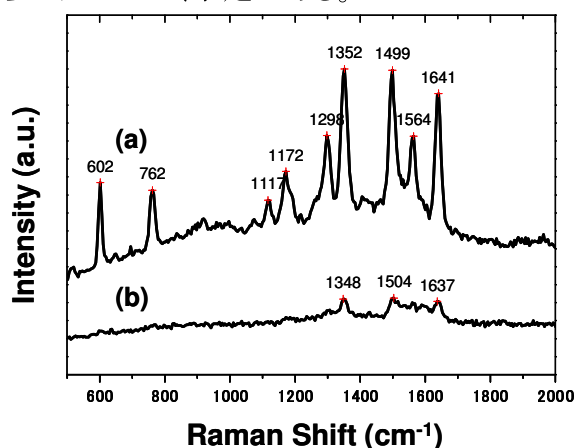


Fig. 2 R6GのSERSスペクトル

(a) フィルターろ過を行った基板 (b) フィルターろ過を行わない基板

【Reference】

[1]N. Horimoto, N. Ishikawa, A. Nakajima *Chem. Phys. Lett.* in press (2005)

[2]石川 延明, 堀本 訓子, 中嶋 敦 化学反応討論会 2004 1P67

[3]M. Futamata *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7607 (2003)