

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月20日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651102

研究課題名（和文） ナノラマンイメージング用超高性能プローブの開発

研究課題名（英文） Innovative study of advanced probe for nano-Raman imaging

研究代表者

二又 政之（FUTAMATA MASAYUKI）

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20344161

研究成果の概要（和文）：

近接場ラマン分光用高性能プローブの開発のために、

これまでのナノラマンイメージングの実用化において大きな問題であった、蒸着法における近接多粒子状成長を大きく改善し、再現性よく1個のナノ粒子をAFMカンチレバーチップ先端に形成する手法の開発に成功した。FIBによるさらなる尖鋭化の指針を得た。同時に、入射・集光光学系の高効率化と合わせて、これまでの近接場信号検出効率を100-1000倍改善することができた。今後の固液界面の局所反応解析のために重要な研究成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：

We have found a way to fabricate probes for nano-Raman imaging with sufficiently-high quality, in which AFM cantilevers were pre-heated in air at 900 deg. C for 10 h to form oxide layer and dull edge facilitating Ag nanoparticle growth on top of the lever with high reproducibility. We also succeeded to immobilize single AgNP using an AFM mode. Both of these preparation methods enabled us to obtain prominent TERS spectra for PATP on Ag island films.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノ計測

キーワード：単一分子、表面プラズモン、ナノ粒子、チップ増強ラマン、吸着

1. 研究開始当初の背景

触媒の局所反応解析や、生体分子/溶液界面の1分子レベルでの*in situ*分析のために、固液界面のナノラマンイメージング法の確立が必要である。この手法の実用化には大きなラ

マン増強と、数 nm の空間分解能の両方を備えたプローブの効率的な形成が、深刻な問題であった。

2. 研究の目的

固液界面のナノラマンイメージング法の確立のための超高感度(1分子感度)・超高空間分解能(数 nm)のラマンプローブを効率的に形成する方法を開発する。

3. 研究の方法

金や銀のナノ粒子1個を AFM 用カンチレバー先端に、静電的及び化学的相互作用により固定する。あるいは、カンチレバーを前加熱処理後、銀を真空蒸着により先端に銀ナノ粒子を形成する。それらをプローブとして、金属ナノ粒子と目的分子を吸着させた金属基板の間のギャップモードプラズモンを高効率に光励起することで、単一分子感度及び数 nm 空間分解能でのラマンイメージングを実現する。

4. 研究成果

(1) AFM 法及び前加熱蒸着法により AFM カンチレバー先端に 30-40nm 径の銀ナノ粒子1個を固定・形成することに成功した(図1)。
(2) この Ag ナノ粒子プローブを用いて、Ag 島状膜上のチオール分子について、再現性よく 10^6 - 10^7 倍のチップ増強ラマンスペクトル測定することに成功した。前加熱条件を制御し、カンチレバーチップ先端径やシリコン酸化膜厚さ等を制御し、空間分解能の改善を行えることが明らかになった。

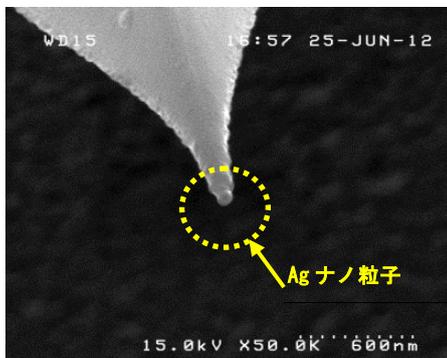


図1 銀粒子固定 Si カンチレバープローブ

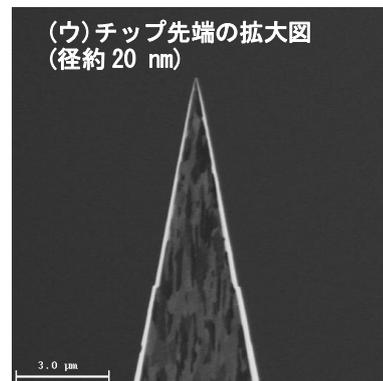
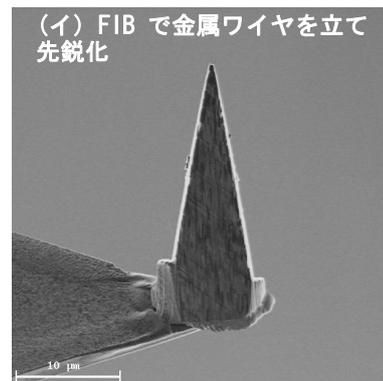
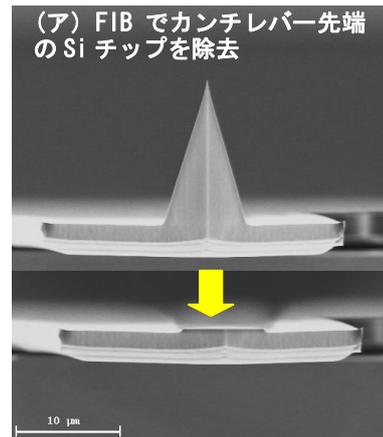


図2 FIB 法を用いて AFM カンチレバー先端に形成した先鋭化金属ナノワイヤプローブ

(3) さらに、FIB(収束イオンビーム加工機)を用いて、カンチレバー先端の Si チップを除去後、金属チップを固定し、切削し、先端径 15-20 nm の先鋭化金属ナノプローブ形成することに成功した(図2)。このプローブの動作特性を確認した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

① Toru Yajima, Yingying Yu, Masayuki Futamata, “Closely adjacent gold nanoparticles linked by chemisorption of neutral rhodamine 123 molecules providing enormous SERS intensity”, Physical Chemistry & Chemical Physics 13 (2011) 12454-12462.

② Toru Yajima, Yingying Yu, Masayuki Futamata, “Flocculation and SERS activation of Au nanoparticles using cationic and neutral cresyl violet Molecules”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology 10 (2012) 500-510ほか

[学会発表] (計 27 件)

① M. Futamata, Y. Yu, T. Yajima, “Elucidation of electrostatic and chemical interaction between distinct adsorbates and Ag nanoparticles for enormous SERS enhancement”, The 3rd Asian Spectroscopy Conference, Xiamen (China), 2011.11.28-12.01

② 二又 政之, “表面増強ラマン散乱”, 平成 23 年度日本分光学会夏期セミナー (依頼講演)、平成 23 年 9 月 9 日幕張メッセ.
ほか

[図書] (計 1 件)

① 二又 政之、石川 満, “単一分子感度ラマン分光の基礎”, 「プラズモンナノ材料の開発と応用」(山田淳監修, シーエムシー出版 2011) 総ページ数 340 頁.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://futamatalab.chem.saitama-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

二又 政之 (FUTAMATA MASAYUKI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号 : 20344161

(2) 研究分担者 なし

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者 なし

()

研究者番号 :