

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：33924

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600105

研究課題名(和文) 銀内包カーボンナノチューブ探針を用いた電場増強ラマン分光

研究課題名(英文) Tip-enhanced Raman Scattering Spectroscopy using Ag-filled carbon nanotube tips

研究代表者

吉村 雅満 (Yoshimura, Masamichi)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40220743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：探針増強ラマン分光法(TERS)は回折限界を超えた高い分解能で、材料の光学的評価が可能な装置である。本研究では銀を内包したカーボンナノチューブ(CNT)を用いて、信頼性の高い探針を新規開発することを目的とする。本研究での成果は以下の通りである。(1)銀を原子間力顕微鏡探針の先端のみに薄く塗布することに成功した。(2)上記探針にCNT成長を試みたが、表面がエッチングされるだけであった。対処として、アルミナやPdを介在させてCNT成長を行うことができた。(3)AFM探針に100nmの酸化膜を施すことによりTERS測定が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) enables us to investigate the molecule or crystal structures with spatial resolution below optical limit. In this research, we aimed to fabricate TERS tip with Ag-filled carbon nanotubes (CNT). The following results were obtained. (1) Ag coating on the apex of atomic force microscopy cantilever was successfully demonstrated. (2) CNT growth over the thus coated tip was found to be difficult. Addition of alumina and Pd enabled to grow metal-filled carbon nanotube tips. (3) Successful TERS measurement was demonstrated using Ag/SiO₂ coated cantilevers.

研究分野：表面科学、ナノカーボン

キーワード：探針増強ラマン分光 カarbonナノチューブ 銀微粒子 プラズモン

1. 研究開始当初の背景

阪大・理研の河田らによる TERS の提案以降、AFM 探針先端の金属プローブによる電場増強ラマン研究が活発である。光の波長限界を超えた、分光計測やイメージングの研究(プラズモニクス)は光学のみならず、物理、化学、バイオ、電磁気学、デバイスを専門とする研究者に広く注目されている。現在、レニショー(英国)、ナノフoton(日本)、WiTec(ドイツ)を初めとした科学先進国のラマン分光メーカーがしのぎを削って商品化を行いつつある。TERS の光学系としては、反射型や透過型があり、前者は不透明試料にも適用でき汎用性が高いが、先端へのレーザー焦点の位置合わせが困難である。また反射型 TERS 用の AFM 探針は市販されていないため、金属(共鳴効果の高い銀や金)を従来の AFM 探針にコートしたものが研究者により試作されているが、探針先端部のナノ構造の作製・制御が難しく、化学的に不安定であり(特に銀は酸化されやすい)精密で安定した測定は極めて困難である。また AFM 測定によるナノ粒子の摩耗も問題となる。

申請者はこれまでに化学気相成長法(CVD)による AFM 用金属内包カーボンナノチューブ(CNT)探針の開発に従事した。触媒金属である Pd が CNT に内包される特徴を利用し、磁性探針や導電探針に応用した。ここで特筆すべきは、内包金属は酸化されにくく、かつ CNT の高い剛性により、その構造が極めて安定に保持されることであり、上述の TERS 探針として最適であることである。

2. 研究の目的

本研究では、探針先端への触媒塗布技術、かつ最適な CVD 成長法により、共鳴効果の高い銀粒子を内包した CNT 探針を開発し、探針増強ラマン探針(TERS 探針)として応用することを目的とする。

3. 研究の方法

申請書に示した当初の研究方法は以下の通りである。

A.平成 26 年度：銀内包 CNT 探針の合成

- (1)触媒の選定と AFM 探針先端への塗布
- (2)マイクロ波支援 CVD 装置による CNT 成長

B.平成 27 年度：上記探針の TERS 性能評価

- (1)マラカイトグリーン(注)の TERS 効果の確認
- (2)両者の装置をスムーズに連結し、最適な測定環境を与えるソフトウェアの開発
- (3)最適 TERS 探針の開発、研究の総括

4. 研究成果

まず、上記 A(1)として電気メッキによる AFM カンチレバー探針先端への銀粒子塗布と探針先端への CVD によるカーボンナノチュー

ブ合成を行った。前者では溶液の表面エネルギーを制御し、市販の銀メッキ溶液を用いて、電圧、印加時間を最適化することにより探針先端 4 ミクロン程度の範囲の部分のみに塗布することに成功した(図 1)。電圧は 3.3V、印加時間は 1ms が最適でこの時の銀膜の厚みは約数十ナノメートルであった。

次に、A(2)として、CVD 法により、探針先端への CNT の合成を試みた。AFM 探針として用いるので、配向性を制御することが必須であり、バイアスにより垂直配向が可能なマイクロ波支援プラズマ CVD 法を用いた。メタンと水素の流量を変化させたが、表面には基板の Si がエッチングされた構造のみしか合成できなかった。これは銀の融点が低く容易に粗大化が生じたためと判断した。そこでエッチングが抑えられる熱 CVD 法を用い、さらに、Si 上に直接銀を塗布するのでは無く、アルミナ層を介在させたところ、銀の凝集が制限され、CNT が成長できることを見出した。ラマン分光法で評価したところ、直径 1.2nm の単層ナノチューブであることが分かった(図 2)。

探針がアルミナで覆われているとメッキ法は使えないため、蒸着法により作製した銀コートカンチレバーに対して熱 CVD 法により成長を試み、探針先端を透過型電子顕微鏡(TEM)により評価した。500 以上の成長温度で探針先端にグラファイト核が観察された。700 以上では銀粒子は観察されず、グラファイト核内にも存在しないことが分かった(図 3)。そこで、すでに成長が確認されている Pd を共添加してみたところ、650 以上で CNT が成長することが判明した(図 4)。X 線分析(EDX)により先端粒子の組成を調べたところ、Pd と Ag の両方の元素が検出された。しかしながら熱 CVD 法であるため、CNT の成長方向が定まらない等の問題が生じた。

一方、B(1)-(3)であるが、TERS 測定に関しては、酸化膜上に銀を蒸着したカンチレバーを用いて、マラカイトグリーンやグラフェン(注)を試料とし、レーザー照射条件の改良などを含め測定の最適化をはかった。特に、探針先端に再現性よくレーザーが照射できるように、ステージの改良を進めた。また、ソフトウェアについては、TERS マッピング時に、走査領域が制限される問題を見出したが、最終的にソフトの改良は間に合わず、マニュアルによるハード側の初期位置合わせによりマッピング測定を行うことができた。一方銀探針については、カンチレバー表面の酸化膜厚依存性を理論と実験により詳細に検討し、酸化膜厚は 100 nm が最適であることがわかった(図 5)。この探針により、グラフェン試料のステップを用いてラマン信号の空間分解能を評価したところ、通常のラマン信号の約 5 倍、照射面積を考慮した増強効果は 200 倍となった(図 6)。

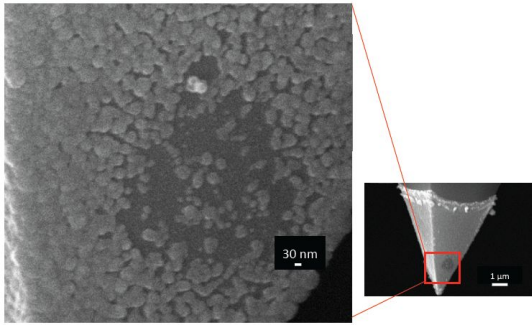


図 1 . カンチレバーへの銀コーティング

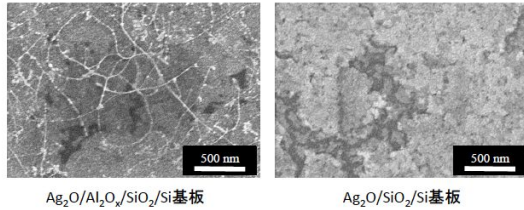


図 2 . Ag/アルミナへの CNT の成膜

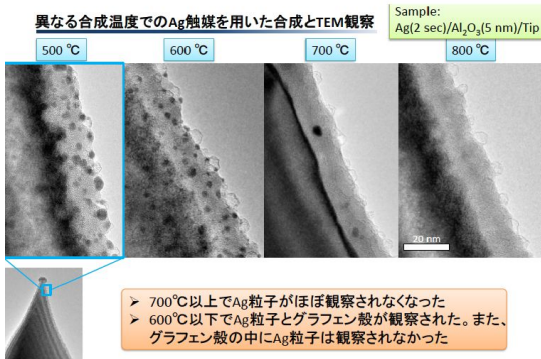


図 3 . Ag 触媒を用いた CNT 成膜

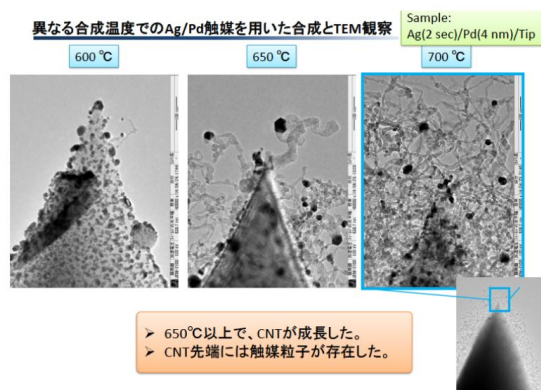


図 4 . Ag/Pd 触媒を用いた CNT 成膜

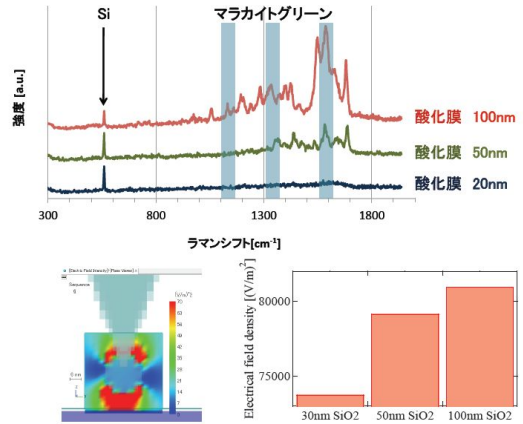


図 5 . カンチレバー先端酸化膜厚による TERS 信号強度 (上) 及び計算結果 (下)

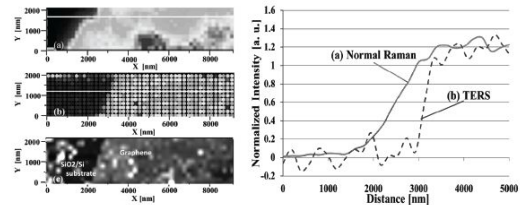


図 6 . グラフェンステップにおける TERS イメージ (左) とプロフィール

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 8 件)

Yi You, Veena Sahajwalla, Masamichi Yoshimura and Rakesh K. Joshi, “Graphene and graphene oxide for desalination”, *Nanoscale* 8, pp. 117-119 (2016). 査読有 DOI: 10.1039/C5NR06154G

Jijeesh R. Naira, Gemma Riusb, Pravin Jagadalea, Matteo Destroa, Mauro Tortelloa, Masamichi Yoshimura, Alberto Tagliaferroa, Claudio Gerbaldia, “Remarkably stable high power Li-ion battery anodes based on vertically arranged multilayered-graphene”, *Electrochimica Acta*, Volume 182, 10 November 2015, Pages 500-506. 査読有 doi:10.1016/j.electacta.2015.09.068

Chandana Sampath Kumara Ranasinghe, Eranji Nirmada Jayaweera¹, Gamaralalage Rajanya Ashoka Kumara, Rajapakse Mudiyanseleage Gamini Rajapakse, Herath Mudiyanseleage Navarathna Bandara and Masamichi Yoshimura, “Low-Cost Dye-Sensitized Solar Cells Based on Interconnected FTO-Activated Carbon Nanoparticulate Counter Electrode Showing

High Efficiency” Journal of Materials Science and Engineering A 5 (9-10) (2015) 361-368. 査読有
doi: 10.17265/2161-6213/2015.9-10.005

Seiya Suzuki, Kana Kiyosumi, Takashi Nagamori, Kei Tanaka, and Masamichi Yoshimura, “Low Density Growth of Graphene by Air Introduction in Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 13 (2015) pp. 404-409. 査読有
<http://doi.org/10.1380/ejsnt.2015.404>

Yuki Matsuoka and Masamichi Yoshimura, “Effect of catalytic metals of various elements on synthesis of graphite-capped, vertically aligned carbon nanotube arrays”, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 045501 査読有
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.045501>

Raman spectral mapping of self-aligned carbon nanowalls
Toshio Kawahara, Satarou Yamaguchi, Yasuhide Ohno, Kenzo Maehashi, Kazuhiko Matsumoto, Kazumasa Okamoto, Risa Utsunomiya, Teruaki Matsuba, Yuki Matsuoka and Masamichi Yoshimura, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 05FD10. 査読有
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.05FD10>

Yuki Matsuoka and Masamichi Yoshimura, “Effect of morphology of supporting alumina films on the synthesis of graphite-capped, vertically aligned carbon nanotube arrays”, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 065101 査読有
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.065101>

37. Duc Dung Nguyen, Rajanish N. Tiwari, Yuki Matsuoka, Goh Hashimoto, Eiji Rokuta, Yu-Ze Chen, Yu-Lun Chueh, and Masamichi Yoshimura, “Low Vacuum Annealing of Cellulose Acetate on Nickel Towards Transparent Conductive CNT - Graphene Hybrid Films”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6 (12), pp 9071-9077 査読有 DOI: 10.1021/am5003469

〔学会発表〕(計7件)

Masamichi Yoshimura and Ryo Uehara, “Tip-enhanced Raman scattering spectroscopy of transferred graphene on SiO₂ substrate”, 2015 MRS Fall Meeting, Boston, USA, 2015.11.30

M. Yoshimura, “Tip-enhanced Raman Scattering Spectroscopy of Carbon Materials”, PGIS Research Congress (invited), Peradeniya, Sri Lanka, 2015.10.9-10

吉村雅満、上原諒、鈴木誠也、ラマン-AFMによるカーボン材料の評価(招待講演)、応用物理学会、名古屋国際会議場、愛知県名古屋市、2015.9.15

M. Yoshimura, R. Uehara, T. Kozu, M. Nisawa, M. Suzuki, “Tip-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy of Graphene/SiO₂: Tip Preparation and Evaluation of Spatial Resolution”, International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Vienna, Austria, 2015.7.13

Masamichi Yoshimura, “Nanocarbons for future life and green technology”, World Resource Forum Asia Pacific (Invited), Sydney, Australia, 2015.6.1

吉村雅満、AFMラマンの現状と課題、日本学術振興会167委員会(招待講演)、東京大学生産技術研究所、東京、2015.1.8

M. Yoshimura and Y. Matsuoka, “Growth of graphite-capped vertically aligned carbon nanotube arrays”, 1st Asia-Pacific Symposium on Solid Surfaces, Vladivostok, Russia, 2014.9.30

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.toyota-ti.ac.jp/surface/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉村 雅満 (YOSHIMURA, Masamichi)
豊田工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40220743