

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：50104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05191

研究課題名(和文) モバイル化ナノギャップによる任意点ラマン散乱光増強

研究課題名(英文) SERS probe prepared by silver clusters on mobilized particles

研究代表者

兵野 篤 (Hyono, Atsushi)

旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・助教

研究者番号：20554299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ラマン増強プローブへの応用を企図して、銀クラスター修飾ポリスチレン粒子を作成・評価した。パルス銀めっき法により目的とする粒子の生成と銀クラスターの性状制御が可能であることを見出した。ラマン増強性能については、従来の増強プローブと同等の強い増強効果が局所的に発現することが確認された。従来法と比べて、ポリスチレン粒子表面に増強構造を形成したことで、より汎用性の高い増強プローブとしての利用が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ラマン散乱光測定は、物体表面の同定・分析に用いられる分析法である。レーザー光を照射するために適用範囲が限定されているのが現状であるが、感度向上による超短時間測定によって生体表面のその場観察への応用が期待される。

本研究ではその増強方法のひとつである表面増強ラマン散乱について、微粒子表面に増強構造を構築することで、より汎用性の高い増強プローブの開発を実現した。従来法と同等の増強性能を確認できたため、加工方法の確立によって高感度その場観察が可能である。

研究成果の概要(英文)：In this study a kind of probes for surface enhanced Raman spectroscopy consisted of polystyrene particles with silver clusters. These particles could be prepared by pulse-electroplating method.

It is expected that the probes in this study, which have silver clusters for enhancement performance on the particles, be used as more versatile probes.

研究分野：界面化学

キーワード：ラマン増強 金属めっき 金属微粒子

1. 研究開始当初の背景

物質に光を入射した時、分子の振動に対応して波長がシフトした散乱光が得られる。この散乱光を観測するラマン散乱分光法は、無機物や有機物、生体細胞の観察まで様々な応用が期待される。しかし、ラマン散乱光は信号が微弱であり、微小・微量物質の測定や、超短時間での測定が必要な *in-situ* 測定への適用に限界がある。

ラマン散乱光を増強する方法として、局在表面プラズモンを利用した表面増強ラマン散乱 (Surface Enhanced Raman Scattering: SERS) がある。この現象は、微小サイズの金属に光照射を行った際に観察され、金属構造体近傍の分子のラマン散乱強度が $10^9 \sim 10^{14}$ 倍にまで増強される。さらに、ナノ構造体同士が隣接する時、そのギャップ (間隙) において相互作用による電場増幅が起き、さらに信号が増強する。研究分担者の高瀬らは、ポリスチレンビーズの最密充填構造をマスクとして金属蒸着によってクラスターの規則配列を作る Angle resolved nanosphere lithography (AR-NSL) 法により、数ナノメートルのナノギャップを有する規則配列構造体の基板上への創製に成功し、クラスターに吸着する有機分子に関して、単一分子レベルでのラマン散乱光の測定を行っている。

ナノギャップによる増強効果は、プラズモン電場のカップリングによる電磁場効果と、表面への吸着や電子移動による化学効果によって説明されているが、完全には解明されていない。特に、基板であるガラスや、吸着しているはずの水の散乱光が増強されないという謎が残されている (図 1)。このメカニズムを解明するためには、偶発的に表面に吸着する分子の信号を取り出すのではなく、意図した物質の信号を増強することで、ナノギャップにおいて増強される物質とそうでない物質との差異を明らかにしていく必要がある。

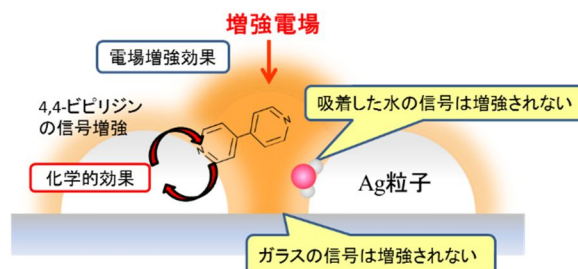


図 1. ナノギャップにおける増強

本研究では、増強場であるナノギャップ自身を基板上から切り離し、任意の対象を増強する手法を実現する。図 2 に示すように、粒子表面に配置したクラスターによってナノギャップ構造を構成し、この粒子を対象に運ぶことで、狙った物質をギャップに収め、その散乱光の増強の有無や程度を明らかにできる。

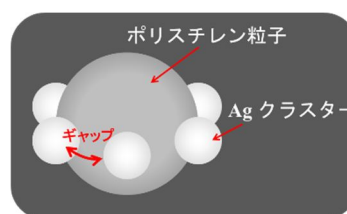


図 2. 本研究で目指す粒子

2. 研究の目的

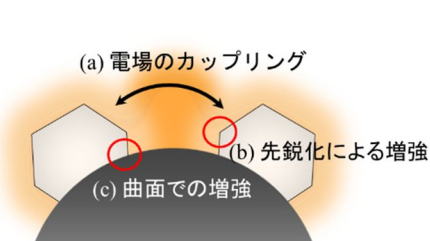


図 3. 粒子表面のイメージ図

本研究では、ナノギャップにおける増強効果を任意の物質上で発現させるため、移動可能な (モバイル化した) 微粒子表面に増強場を作製する。

この粒子では、(a) プラズモン電場のカップリングに加え、蒸着と違いクラスター表面の溶融を伴わないために (b) 先鋭化した表面構造による強い増強効果が表れうる。さらに、ベース粒子がもつ曲率により、(c) 曲面化したクラスターによる増強効果も期待できる (図 3)。このため、

汎用性の高いラマン増強プローブとしての利用も期待できる。本研究では、ナノギャップ構造を有する高規則配列構造体を有した微粒子の創製および応用展開を目的とする。

3. 研究の方法

200 nm ポリスチレン粒子 (PS粒子) を超純水表面に展開し、水面の粒子を導電性ガラスですくい上げ、乾燥させてコロイド結晶テンプレートを得た。これを電極とし、硝酸銀水溶液中で電解めっきを行った。めっき方法にはパルス電解めっきを採用し、硝酸銀濃度、印加電圧、印加時間、インターバル時間等を変化させ析出する銀クラスターの形態を制御した。

キャラクタリゼーションにはSEM、オージェ分光分析を用い、析出した銀の性状について評価を行った。

さらに、FIB-SEMによる加工を行い、一箇所だけ銀を含む構造を切り出して増強プローブを作成した。ラマン光の増強性能については、顕微ラマン分光装置により、銀クラスター周辺の増強効果を測定した。

4. 研究成果

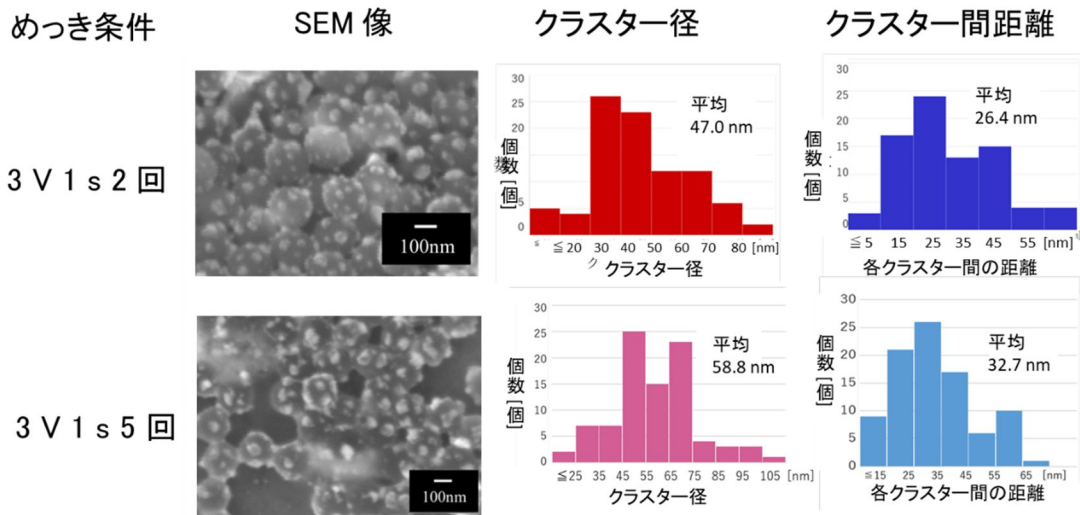


図 4. 電解めっきによって生成した銀クラスター修飾ポリスチレン粒子の SEM 像と、銀クラスター径および銀クラスター間距離のヒストグラム

図 4 に、電圧印加回数を変化させた時に生成する粒子を観察した SEM 像と、銀クラスター径およびクラスター間距離の分布図の 1 例を示す。めっき条件により、銀クラスターの大きさとクラスター間の距離を制御することが可能であること示された。また、この時生成する銀クラスターは酸化されておらず金属状態を維持していることがオージェ分光分析によって確認された。

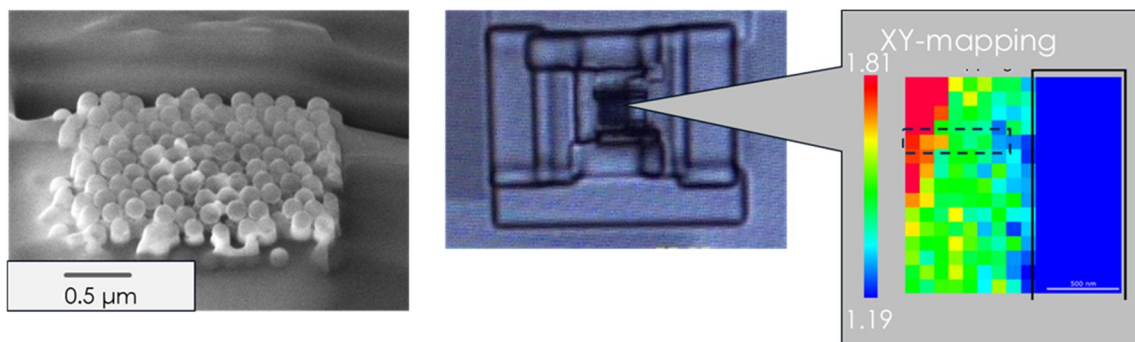


図 5. FIB により切り出した銀クラスター修飾ポリスチレン粒子の SEM 像と、顕微ラマン分光によるピピリジン水溶液中でのラマン散乱光の局所マッピング図

図 5 に、FIB により切り出した構造の SEM 像および、顕微ラマン分光測定の結果の 1 例を示す。ピピリジン分子由来ピークのマッピング像より、銀クラスター周辺において極めて強い増強効果が観測され、SERS プローブとして十分な性能を有することが確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 千葉爽人, 遠藤敬史, 高瀬舞, 古川慎吾, 兵野篤
2. 発表標題 銀クラスターとポリスチレン粒子による任意点ラマン増強プローブ
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 半澤歩美, 高瀬舞, 千葉誠, 鈴木啓太, 兵野篤
2. 発表標題 ポリスチレン粒子表面の銀クラスターによる ラマン散乱光増強
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ayumi Hanzawa, Mai Takase, Makoto Chiba, Atsushi Hyono
2. 発表標題 Silver deposition on polystyrene aligned particles on ITO glass substrates
3. 学会等名 21st Chitose International Forum on Science & Technology
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi Hyono, Riu Yoshitani, Mai Takase, Shigeaki Abe, Makoto Chiba
2. 発表標題 Manipulation of Plasmon Active Silver Nanostructure with Gap on a Polystyrene Particle
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Riu Yoshitani, Makoto Chiba, Atsushi Hyono
2. 発表標題 Fabrication of colloid particles with metal clusters on their surface
3. 学会等名 第20回千歳科学国際フォーラム(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉谷立, 鈴木啓太, 高瀬舞, 伊藤史典, 千葉誠, 兵野篤
2. 発表標題 銀で修飾したポリスチレン粒子の光学特性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	伊藤 史典 (Ito Fuminori) (10366429)	公益財団法人地球環境産業技術研究機構・その他部局等・研究員 (84307)	
研究分担者	高瀬 舞 (Takase Mai) (20631972)	室蘭工業大学・大学院工学研究科・准教授 (10103)	
研究分担者	阿部 薫明 (Abe Shigeaki) (40374566)	長崎大学・医歯薬学総合研究科(歯学系)・准教授 (17301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	千葉 誠 (Chiba Makoto) (80390384)	旭川工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授 (50104)	
研究分担者	鈴木 啓太 (Suzuki Keita) (90649146)	北海道大学・工学研究院・技術職員 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関