

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05280

研究課題名(和文) オンオフ可能なプラズモニックナノ材料を用いた超高感度分子センシング

研究課題名(英文) Ultra-sensitive molecular sensing using plasmonic nanomaterials that can be switched on and off

研究代表者

新ヶ谷 義隆 (SHINGAYA, Yoshitaka)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：40354344

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)： アクティブサイトに吸着した単分子を識別検出できるナノプローブの開発を目的として、二次元導電面を有する酸化タングステンナノロッドによるラマン散乱増強効果のオンオフスイッチングについて詳細に検討した。マルチプローブ原子間力顕微鏡を用いて大気中で単一の酸化タングステンナノロッドの電気伝導特性を評価した。得られた電流電圧曲線は電圧印加とともに抵抗値が上昇する特異な特性を示し、これはプロトンのインターカレーションによる二次元導電面の消失による高抵抗化に起因するものと結論づけた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、分子1個を識別検出できるナノプローブの開発において重要なラマン散乱増強効果のオンオフスイッチングメカニズムについて詳細に検討している。極微量の分子が重要な役割を果たす生体システムの微視的理解において、非常に重要な解析ツールを提供することに繋がる。学術的にはラマン散乱増強に金属ではなく、二次元導電面を有する酸化タングステンをを用いる点が新しく、意義があると考えている。

研究成果の概要(英文)： The on-off switching of Raman scattering enhancement effect by tungsten oxide nanorods with two-dimensional conducting layers was investigated in detail in order to develop nanoprobe that can identify and detect single molecules adsorbed on active sites of the nanorods. The electrical properties of a single tungsten oxide nanorod were characterized in air using a multiple-probe atomic force microscope. The obtained current-voltage curve showed a unique characteristic that the resistance increased with the application of voltage. We conclude that this is due to the disappearance of two-dimensional conducting layers caused by intercalation of protons, which results in higher resistance.

研究分野： ナノ材料科学

キーワード： 酸化タングステンナノロッド 増強ラマン散乱 マルチプローブ原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

ラマン散乱の増強に関する研究はこれまでに国内外において数多く行われているが、単分子レベルの検出が可能な増強は、銀または金のナノギャップを用いた場合のみであった。本研究では、それらとは異なり、導電性酸化物で単分子ラマンを実現するという点で新しい。また、導電性酸化物を用いることによって、従来の金、銀、アルミニウムといった金属では実現不可能なラマン散乱増強効果のオンオフ機能を新たに見いだした。本研究ではこのオンオフ機能に焦点を当てて、このメカニズムを詳細に検討することによって、生体細胞などの多数の分子が存在する複雑なシステムに利用することができる単分子識別検出ナノプローブを実現する。このプローブはタンパク質の光合成、触媒表面、二次電池などが実際に動作している状態でのオペランド観測にも有力なツールとなることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、電解質溶液中で電圧を印加することによって、酸化タングステンナノロッドにプロトンを導入した結果、実現可能となるラマン散乱増強効果のオンオフスイッチングについて、そのメカニズムを明らかにすることを中心的な目的に設定している。明らかにしたメカニズムを活用して、ラマン散乱増強効果のオンオフスイッチングを生体細胞などの多数の分子が存在する複雑なシステムにおいて、極微量分子の識別検出を行うことができるプローブを完成させる。

3. 研究の方法

(1) ラマン散乱オンオフ効果を用いたバックグラウンドスペクトルの消去

はじめに酸化タングステンナノロッドによるラマン散乱増強オンオフ効果を用いることによって、ラマン散乱スペクトルの中から溶液中に存在する分子からのラマン散乱に起因するバックグラウンドシグナルを完全に消去し、酸化タングステンナノロッド表面のアクティブサイトからのラマン散乱のみを抽出できることを実証する試みを実施した。0.15 M NaCl 水溶液中に 10% の体積濃度でエタノールを混合し、溶液相中のエタノールからのラマン散乱強度と酸化タングステンナノロッド表面で増強されたラマン散乱強度が同程度に現れるような条件とした。この溶液中で電圧印加を行いラマン散乱増強効果のオンオフスイッチングを行うことによって、アクティブサイトで増強されているラマン散乱のみを抽出することを試みた。

(2) 液中マルチプローブ原子間力顕微鏡による単一ナノロッドの電気伝導計測

ラマン散乱増強効果のオンオフスイッチングのメカニズムを詳細に調べるために、マルチプローブ原子間力顕微鏡を用いて、単一酸化タングステンナノロッドの 4 探針計測を試みた。4 探針計測を電解質溶液中で行い、電圧印加によるプロトン導入によって、ナノロッドの電気伝導特性がどのように変化するかを詳細に調べることを試みた。

(3) 大気中におけるラマン散乱増強効果のオンオフスイッチング

液中でのマルチプローブ原子間力顕微鏡による単一ナノロッドの電気伝導計測は困難あることが判明したため、大気中での 4 探針計測を行い、オン状態とオフ状態の電気伝導特性の変化を調べることとした。そのための予備実験として、大気中で酸化タングステンナノロッドにプロトン導入を行うことが可能かどうかを調べた。タングステンティップ先端付近に多数の酸化タングステンナノロッドを成長させ、そのティップをプロトン供与性の高分子である PEDOT:PSS でコーティングしたシリコン基板に接触させ、基板とティップの間に電圧を印加した。大気中でも酸化タングステンナノロッドにプロトン導入が起こるかどうか、光学顕微鏡による観察を行った。

(4) 大気中におけるマルチプローブ原子間力顕微鏡による単一ナノロッドの電気伝導計測

大気中において、単一酸化タングステンナノロッドの電気伝導計測を行った。計測は酸化タングステンナノロッドを PEDOT:PSS 膜上に分散した場合と SiO_2/Si 基板上に分散した場合について行った。プローブには AuPd 合金を 20nm コーティングしたタングステンティップを用い、これを自己検知型チューニングフォークフォースセンサに取り付けて使用した。

4. 研究成果

(1) ラマン散乱オンオフ効果を用いたバックグラウンドスペクトルの消去

図 1 は 10% エタノール含有 0.15M NaCl 水溶液中で得られた単一酸化タングステンナノロッド

からのラマン散乱スペクトルである。一番上のスペクトルは+60mV vs SHE で得られた増強効果オン状態のラマン散乱スペクトルである。ここで、電圧は白金疑似参照電極を用いた3電極配置でポテンショスタットにより印加しているが、電極電位は SHE 基準に換算して表示している。励起光としては波長 532 nm のレーザーを用いている。1563 cm⁻¹ に現れているピークは酸化タングステンナノロッド表面にあらかじめ成長させておいたナノグラフェンの G バンドに帰属される。表面に存在するナノグラフェンは極微量であるが酸化タングステンナノロッドの増強効果によって観察可能となっている。このピークに加えて、880, 1047, 1089, 1458 cm⁻¹ にも同程度の強度のピークが現れているが、これらはエタノール分子に帰属されるピークであり、溶液相に多数のエタノール分子が存在していることを表している。また、1640 cm⁻¹ のブロードなピークは溶媒の水分子によるものである。酸化タングステンナノロッドに電圧を印加してプロトンを導入するとラマン散乱増強効果がオフ状態となる。図1の中段のスペクトルは-840mV vs SHE で得られたスペクトルであり、この電位ではプロトンのインターカレーションが進行してオフ状態となっている。この状態では、エタノール、水に由来するピークは全く変化していないのに対して、ナノグラフェンのピークは完全に消失している。図1の一番下のスペクトルはオン状態とオフ状態の差をとったものであり、溶液中の分子によるピークは完全に消去されており、酸化タングステン表面に存在するナノグラフェンのピークのみが現れていることが分かる。したがって、ラマン散乱増強効果のオンオフスイッチングを用いれば、溶液中に多数の分子が存在している場合でも増強サイトにある極微量の分子からのピークのみを抽出することができることを実証できた。

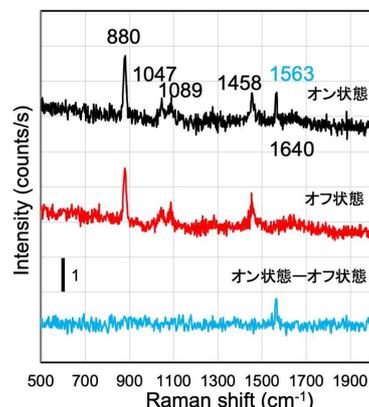


図1 ラマン散乱増強効果のオンオフスイッチングによるバックグラウンドスペクトルの除去

(2) 液中マルチプローブ原子間力顕微鏡による単一ナノロッドの電気伝導計測

ラマン散乱増強効果のオンオフスイッチングのメカニズムとして、酸化タングステンナノロッド内に存在する二次元的な酸素欠損面が二次元伝導体となっており、高い導電性を示すのに対し、プロトンが部分的に導入された場合には、二次元的な酸素欠損面が崩れ、導電性が大きく低下し、その結果ラマン散乱増強効果も急激に減少すると考えられる。このメカニズムを証明するためにオン状態とオフ状態の酸化タングステンナノロッドの電気伝導特性を直接計測することを試みた。図2は我々が開発した液中マルチプローブ原子間力顕微鏡の模式図を示している。この計測システムを用いて、電解質溶液中でプロトンインターカレーション前後の電気伝導特性の変化を4探針法を用いて直接観察することを計画した。電解質溶液中で4探針計測を行うためには溶液中に挿入するチップ部分を絶縁体によってコーティングし、ファラデー電流を抑える必要がある。図3にチューニングフォークセンサーの先端に取り付けた直径 0.1mm、長さ 3.5mm のタングステンチップに絶縁性のエポキシ樹脂をコーティングする前後のQカーブを示した。絶縁体コーティング後もシャープな共振が得られており、AFM プローブとして利用可能であることが確認できた。しかしながら、4探針計測を行うためには長時間安定にスキャンを繰り返して、4本のプローブ位置を詳細に調整する必要がある。溶液中にタングステンチップの一部を挿入する方法では、共振周波数のドリフトが大きく、4探針計測を行うのに十分な共振周波数安定性が得られなかった。

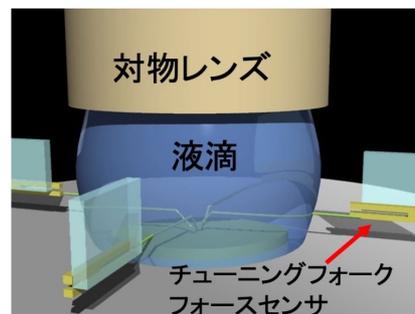


図2 液中マルチプローブ原子間力顕微鏡のセットアップ

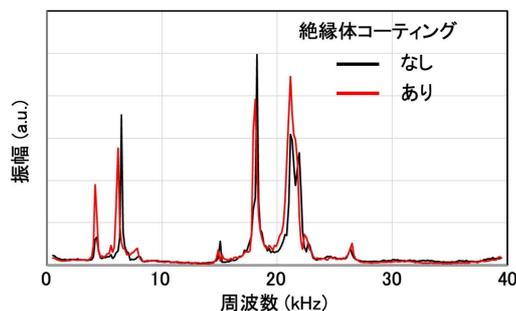


図3 直径0.1mm、長さ3.5mmのタングステンチップを取り付けたチューニングフォークセンサによって得られたQカーブ

(3) 大気中におけるラマン散乱増強効果のオンオフスイッチング

溶液中でのマルチプローブ原子間力顕微鏡による単一酸化タングステンナノロッドの電気伝導特性の直接計測は困難であることが判明したため、次善の策として大気中でのマルチプローブ原子間力顕微鏡観察および電気伝導計測を試みることにした。はじめにそのための予備実験と

して、大気中においても電圧印加によりプロトンを導入できるかどうかを調べた。図4は100倍の対物レンズを用いて光学顕微鏡観察を行いつつ、酸化タングステンナノロッドに電圧印加した結果を示している。基板としては導電性高分子PEDOT:PSSをコーティングしたSiを用いている。PEDOT:PSSはプロトン供与性を有することが知られており、大気中においても電圧印加によって酸化タングステンへのプロトンのインターカレーションが進行することが期待できる。図4(a)は電圧印加前の光学顕微鏡像である。酸化タングステンナノロッドはタングステンティップ上に多数成長しているが、矢印で示した先端の一本のみがPEDOT:PSS膜に接触している。電圧印加前には、このナノロッドは青色を呈しており、プロトンが入っていないことが分かる。図4(b)はティップ側に-2Vの電圧を印加した後の光学顕微鏡像である。先端の矢印で示した酸化タングステンナノロッドは赤色に変化していることが分かる。この色変化は溶液中でのプロトン導入時の色変化と一致しており、大気中においてもプロトン導入が可能であることが確認できた。

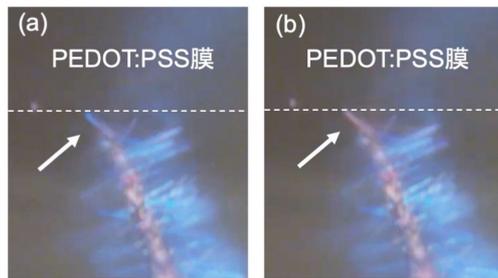


図4 大気中におけるラマン散乱増強効果のオンオフスイッチング (a)電圧印加前、(b)電圧印加後(ティップ側 $-2V$)。PEDOT:PSS膜に接した先端のナノロッドのみ青(オン状態)から赤(オフ状態)へ色の变化を示している。

(4) 大気中におけるマルチプローブ原子間力顕微鏡による単一ナノロッドの電気伝導計測

はじめにSi基板の上に生成したPEDOT:PSS膜上に酸化タングステンナノロッドを分散し、基板とナノロッドの間に電圧を印加することによって、ナノロッドにプロトンを導入し、その状態で2本または4本のプローブで電気伝導特性の計測を行う方法を試みた。図5はマルチプローブ原子間力顕微鏡によって得られたAFM像である。マルチプローブ原子間力顕微鏡で単一のナノロッドをイメージングすることは問題なくできたが、この試料表面ではナノロッドにプローブを接触させてもほとんど電流は流れなかった。これは、PEDOT:PSS膜に多量の有機分子が存在しており、この有機分子が触媒活性を有する酸化タングステン表面で反応し、表面にアモルファスカーボン膜を形成してしまったためと考えられる。

アモルファスカーボン膜の形成を避けるため、 SiO_2/Si 基板上に酸化タングステンナノロッドを分散し、マルチプローブ原子間力顕微鏡によって電気伝導特性を計測することを試みた。大気中では表面に水の層が存在するため、プロトン供与性高分子がなくても電圧印加によって表面水からプロトンが入る可能性があると考えた。図6は SiO_2/Si 基板上に酸化タングステンナノロッドのAFM像である。図6に示した単一ナノロッド上の2点に2本のプローブを配置し、ナノロッドに接触させて得られたIVカーブを図7に示した。図7の矢印は電圧の掃引方向を示している。電圧を0Vから上昇させていくとはじめは μA レベルの電流が流れて直線的に電流値が上昇するが0.5Vを過ぎたあたりから、電流値が減少しはじめ、逆方向の掃引時には非常に小さい電流値となる。このようなIVカーブが繰り返し再現性よく得られた。これまでに酸化タングステンナノロッドのマルチプローブ計測を真空中で行ったことがあるが、真空中の計測ではこのようなIVカーブは全く現れることはなかった。したがって、大気中の水が関与している可能性が高い。接触抵抗が比較的高い状態で電圧を印加するとプローブとナノロッドの間に電位差が生じ、表面水からプロトンが酸化タングステンに導入されると考えられる。ここで見えている大きな抵抗変化はプロトン導入に起因するものと考えられる。IVカーブの傾きから得られた抵抗値は初期には175k Ω であったものが、電圧掃引後には13.3M Ω となっており、非常に大きな変化を示した。プロトンが部分的に導入された状態の酸化タングステンナノロッドの電気抵抗は二次元導電面が消失することによって、非常に大きくなったと考えられる。その結果、酸化タングステン

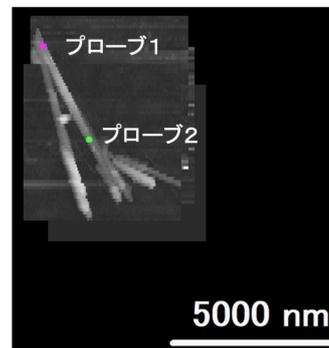


図5 PEDOT:PSS膜上に分散した酸化タングステンナノロッドのマルチプローブ原子間力顕微鏡像。複数のプローブによって得られたイメージを合成している。

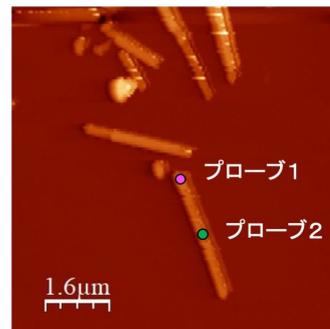


図6 SiO_2/Si 基板上に分散した酸化タングステンナノロッドのマルチプローブ原子間力顕微鏡像。

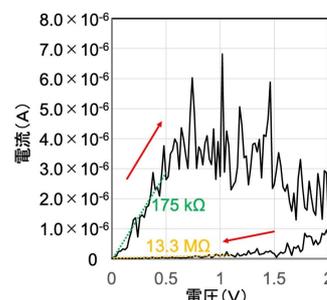


図7 単一酸化タングステンナノロッドの2探針計測によって得られたIVカーブ。矢印は掃引方向を表している。

ナノロッドのプラズモン共鳴が抑制されラマン散乱の増強効果も消失すると考えられる。今回、マルチプローブ原子間力顕微鏡によって成功したのは大気中での2探針計測までであった。今後、大気中での4探針測定、電解質溶液中での4探針測定を実現することができれば、より詳細にラマン散乱増強効果のオンオフスイッチングのメカニズムを解明できると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Shingaya Yoshitaka, Takaki Hirokazu, Kobayashi Nobuhiko, Aono Masakazu, Nakayama Tomonobu	4. 巻 14
2. 論文標題 Single-molecule detection with enhanced Raman scattering of tungsten oxide nanostructure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 14552 ~ 14557
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2nr03596k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 新ヶ谷義隆、中山知信
2. 発表標題 ラマン散乱増強効果のオンオフスイッチング -ナノグラフェン、ナノ酸化物の観察-
3. 学会等名 応用物理学会
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
研究協力者	中山 知信 (NAKAYAMA Tomonobu)	物質・材料研究機構・国際広報部門・部門長 (82108)	

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
---------	---------