

ストレインエンジニアリングによる柔軟性金属微細リンクル薄膜の 作製と SERS 活性評価

Preparation of Flexible Metallic Wrinkle Film Based on Strain Engineering and SERS Properties

東理大工¹, 東理大界面科研² ○遠藤 洋史^{1,2}・田村 真弘¹・河合 武司^{1,2}

Tokyo Univ. of Science¹, Center for Colloid and Interface Science in Tokyo Univ. of Science²

○Hiroshi Endo^{1,2}, Masahiro Tamura, Takeshi Kawai^{1,2}

E-mail: endo@ci.kagu.tus.ac.jp

【緒言】微細凹凸構造は半導体素子の作製をはじめ、トライボロジー特性や薄膜密着性の向上など各種用途に応じた表面形状が求められている。これらの構造はフォトリソグラフィなどの成熟したトップダウン技術によって作製可能である反面、長時間・多段階プロセスを要するという課題がある。本研究では、材料弾性率の違いを利用した微細凹凸構造(リンクル：しわ)作製法を適用し、リンクルの構造・空間特性を利用して種々のフレキシブル型表面増強ラマン散乱(SERS)活性基板の作製を試みた。SERS とは金属微細構造体に吸着した分子からのラマン散乱光が増強される現象であり、微量分子検出やバイオセンサーへの応用が期待されている。

【実験】PDMS (膜厚:約 1 mm) を固定し、曲率を有する金属球にて下から立体的に伸張後(特願 2011-172524)、最表面を金属(銀)蒸着して解放した。このプロセスは、表面処理によって新たに形成された最表面の金属層と、下地弾性体層との弾性率の違いを利用した、座屈不安定性(buckling instability)に誘起される凹凸構造形成法である。作製した金属幾何リンクル構造上に、ラマンプローブ分子として 4-メルカプトピリジン(4-MP)-自己組織化単分子膜(SAM)を構築し、SERS 測定(励起波長: 785 nm)を行った。主応力が膜全方向から加わるためにランダム型構造となる。さらに、この膜上にポリビニルアルコール(PVA)を塗布し、乾燥後、銀蒸着膜ごと PDMS 基板から剥離した。最後に PVA/銀蒸着膜を温水に浸けて PVA を溶かし、リンクル構造を有する自立性ナノフィルムを作製し(Fig.1 特願 2012-252704)、別のリンクル膜上に貼付けるというサンドウィッチ手法で電場増強場となる Hot spot の形成を行った(特願 2012-1252703)。

【結果・考察】構造スケールは伸張率やプラズマ処理時間、金属蒸着量によって制御可能である。4-MP SAM からの SERS 強度(主に 1090 cm^{-1} 付近のピリジン環由来のバンドで評価)はフラット構造と比較して大幅に増強し、その強度比はフラット構造の 3.7×10^4 倍という結果となった(伸張率 270 %, 蒸着厚 40nm 時)。これは金属ナノ構造由来の増強電場と吸着分子からのラマン散乱光がカップリングしたためである。また、サンドウィッチ手法による自立膜エッジ部からは 1.8×10^6 倍という大幅な増強が確認され、有効な Hot spot 形成の新しい方法論を提示できるものと考ええる。さらに、自立性ナノフィルムを伸張した PDMS 基板に貼付け解放することで、より複雑なリンクル形状の構築に成功した。例えば金属球を用いた場合にはブレイン状のダブルリンクル構造(Fig.2)、一軸伸張の場合では構造可変可能なストライプ状のダブルリンクル構造が作製できる(Fig.3)。

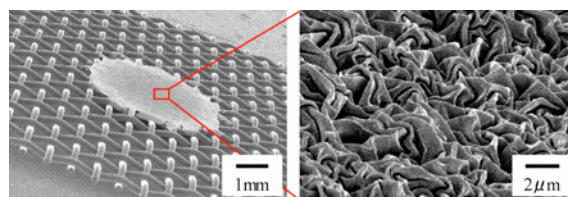


Fig. 1 SEM images of free-standing metal wrinkle film.

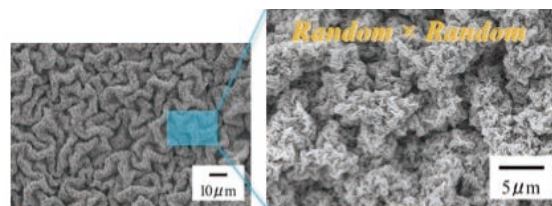


Fig. 2 SEM images of brain-like double wrinkle structure.

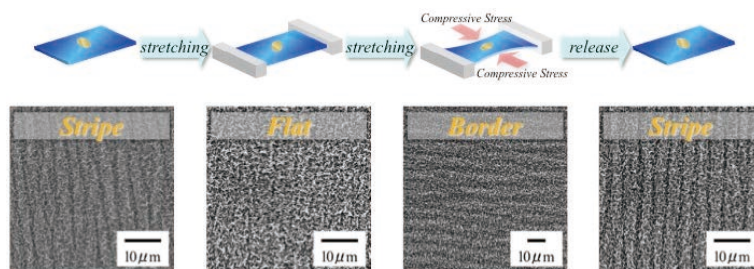


Fig. 3 SEM images of stripe double wrinkle structure.