探針増強ラマン散乱分光測定における金属探針の温度評価と熱拡散手法

Evaluation of rise in temperature of metalized tips and effective heat dissipation during measurements of tip-enhanced Raman scattering spectroscopy

○(DC)望月 誠仁，小口 真弘，角井 杏帆，矢野 隆章，原 正彦，林 智広（東工大総理工）

○(DC)Masahito Mochizuki, Masahiro Oguchi, Azuho Tsunoi, Taka-aki Yano, Masahiko Hara, and Tomohiro Hayashi (Tokyo Tech)

E-mail: masahito.mochiduki@echem.titech.ac.jp

1. 緒言

探針増強ラマン散乱 (Tip-enhanced Raman Scattering; TERS) 分光法は，試料表面の化学的情報を高感度かつナノスケールの高空間分解能で測定できる有力な手法である。TERS 分光法では，原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) などの走査型プローブ顕微鏡に用いられる金属ナノ探針先端に，励起光を照射して，金属内の電子振動を励起する。そして励起された電子振動によって探針先端に局所的な増強電場が発生し，この増強電場を励起光源とすることで局所ラマン分光測定を可能にしている。現在までにカーボンナノチューブのようなナノ材料の物性・構造解析に用いられるだけでなく，水溶液中での *in situ* 測定が可能であるために，高分子材料や生体分子の物性・構造解析にも応用されている。

このように TERS 分光法は試料のナノ物性・構造解析に有用な手法である一方で，未だいくつかの課題が残されている。その課題の一つに，金属探針内の電子振動から生じたジュール熱による試料への熱的ダメージがある。それゆえ，低温領域 (~60℃) で熱劣化・構造変化を起こすような試料 (タンパク質，高分子等) の TERS 測定においては，探針から試料への熱伝達に由来する熱的ダメージを与えない実験手法の確立が必要不可欠である。

本発表では TERS 測定における熱的ダメージを抑えるための以下の 2 つの実験手法を報告する。

1) チオール分子の熱脱離を用いた金属探針先端の温度評価手法
2) AFM カンチレバーの励振による探針の熱拡散促進手法

2. 実験方法

TERS 探針にはシリコン製 AFM カンチレバーに金を膜厚 60 nm 真空蒸着した探針を用いた。TERS 探針を，60℃で金表面から熱脱離を開始する thiophenol (TP) 分子[1]を含むエタノール溶液 (濃度 1 mM) に，2 時間浸漬した後 N_2 ブローによる乾燥によって，TP 分子で表面修飾された TERS 探針を作製した。本実験では，倒立顕微鏡に搭載された AFM 装置に，ラマン散乱分光装置 (励起レーザー光波長 594 nm) を組み合わせた TERS 装置を用いた。TP 分子の脱離挙動を観察するために，異なる励起レーザー強度を用いた際の TP 分子のラマン散乱光強度 (波数 1075 cm^{-1}) の時間発展を観測した。

3. 結果と考察

図 1 に，空気中での異なる励起光強度を用いた，探針上における TP 分子のラマン散乱光強度の時間発展を示す。弱い励起光強度 (0.81，1.6 $mW/\mu m^2$) では，TP 分子のラマン散乱光強度は 3 分を過ぎても変化しなかった。一方で強い励起光強度 (3.2，9.7 $mW/\mu m^2$) を用いると，TP 分子のラマン散乱光強度は時間とともに減少した。この TP 分子のラマン散乱光強度の減少は，探針上の TP 分子の熱脱離挙動を表しており，金属探針の温度が 60℃以上に達したことを示している。この探針の温度上昇の大きさは空気中及び水中での実験結果を比較することによって，周囲媒質の熱伝導率に依存していることがわかった。さらに AFM カンチレバーを励振することで，探針から周囲媒質への熱拡散を促進し，探針温度を低く保ちながら強い励起レーザー光を入射可能な実験条件を確立することに成功した。今回提案した TERS 測定法は，高分子や生体分子など熱に弱い試料への熱的ダメージを抑えつつ，タッピングモードによって力学的ダメージも同時に低減できる有用な実験手法であるといえる。

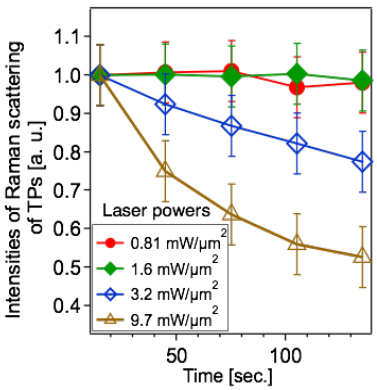

図 1. 異なる強度の励起レーザー光を用いた際の TP 分子のラマン散乱光 (波数 1075 cm^{-1}) 強度の時間発展。露光時間 10 秒，各実験値は 30 秒間のラマン散乱光強度の平均値を示す。

[1] J . Noh, E. Ito, and M. Hara, *J. Colloid Interface Sci.*, **(2010)** 342, 513-517

© 2015年 応用物理学会