

# Au 海と Au 島間に自動形成する高感度 SERS 活性ナノギャップ

Automatic fabrication of high-sensitive SERS-active nanogaps  
between Au sea and Au islands

王子ホールディングス(株) ○篠塚 啓、沈 凌峰、大 紘太郎、得能寿子

Oji Holdings Corporation: ○Kei Shinotsuka, Lingfeng Shen, Kotaro Dai, Hisako Tokuno

Email: shinotsuka0027sp@oji-gr.com

## 【背景】

- Au や Ag の金属微細構造体における幅約 10nm 以下のナノギャップでは、強力な電場増強が得られるため、SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) など光増幅を利用した超高感度分析手法やイメージング技術等の研究開発が行われている。
- 金属微細構造体を得る最も簡易な手法の一つとして、金属薄膜のアニーリングによる海島構造形成がある。しかし、島同士の間隙(海部)は数十～数百 nm の距離となるため、島単独の局在型表面プラズモンは得られても、ナノギャップによる表面プラズモンの増強効果を得ることは難しかった。
- 本研究では、Au 海島構造における海部も Au で形成する検討を行い、融点降下で熔融した Au の表面張力によって海部と島部の境界部にナノギャップが自動的に形成され、強力な SERS 効果が得られることを見出した。

## 【概要】

- 真空スパッタリングによる Au 薄膜形成と加熱アニーリングによる Au 薄膜熔融処理を 2 回行うことで、Au の海島構造の海部分を Au で埋めた金属微細構造体を作製した (Fig.1)。Au 微細構造体の島状構造の周囲には、幅約 10nm 以下のナノギャップが存在する (Fig.1 の SEM 像)。
- 作製した Au 微細構造体による電場増強の動作波長を調べるため、吸収スペクトル測定を行った。1 段階目アニーリングで得られる離散的な金属海島構造では、局在型表面プラズモンによる特定波長の吸収が  $\lambda=570$  nm 付近に現れるのに対して、2 段階目アニーリングで海島の海部分を金属で埋めてしまうと、吸収ピークがブロード化して動作波長が拡大した。

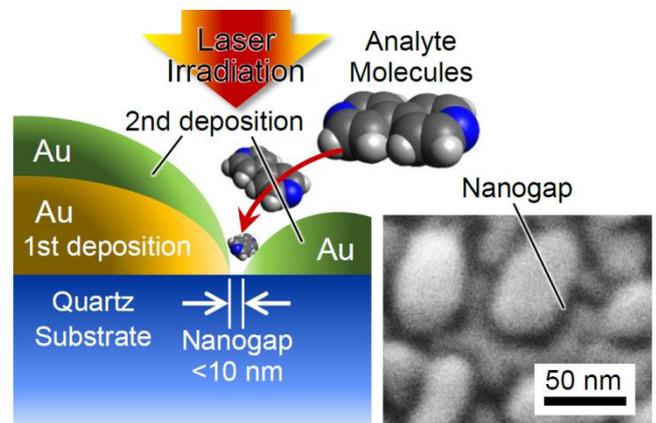


Fig.1 Schematic illustration and SEM image showing nanogaps between Au sea and Au islands.

- Au 微細構造体の電場増強効果を調べるため、4,4'-Bipyridyl 水溶液 (100 $\mu$ M) のラマン散乱スペクトルを測定したところ、ナノギャップを有する 2 段階目アニーリング後の構造で約  $10^5$  以上の強度が得られた。
- 2 段階目アニーリング後の構造による Enhancement Factor は  $10^9$  台となり、1 段階目アニーリング後の構造である一

Table 1 Comparison of enhancement factors with references.

Author	Nanostructure	Fabrication Method	Characteristic	Enhancement Factor	Ref.
The present work	Au islands and vacant sea (1st annealing)	Once Au layer deposition and annealing	Shape-dependent LSP	2.0 E+7	-
The present work	Au islands and Au sea (2nd annealing)	Twice Au layer depositions and annealings	Shape-dependent LSP (nanogap)	1.1 E+9	-
Fang <i>et al.</i>	Au islands and vacant sea	Once Au layer deposition and annealing	Shape-dependent LSP	2.2 E+7	1
Khlebtsov <i>et al.</i>	Au islands with nanogaps	Au layer deposition and annealing followed by reduction of H <sub>2</sub> AuCl <sub>4</sub>	Shape-dependent LSP (nanogap)	3.2 E+8	2

般的な金属海島構造の  $10^7$  台とは 2 桁の差が生じた。金属海島構造のギャップ間隙を狭くコントロールすることで SERS 効果が増強するという本研究の結果は、他の研究例ともよく一致する (Table1)。

## 【References】

1. *J. Electroanal. Chem.*, 2015, 741, 127–133.
2. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 6518–6529.