集光型 SERS 基板の作製と評価

Light-harvesting Surface-enhanced Raman Spectroscopy Substrates

九大先導研 [1], 阪大産研 [2] °(M1)松田 倫太郎 [1], 有馬 祐介 [1], 玉田 薫 [1],
筒井 真楠 [2], 谷口 正輝 [2], 龍崎 奏 [1]
Kyushu Univ.[1], Osaka Univ.[2], (M1) Rintaro Matsuda[1], Yusuke Arima[1], Kaoru Tamada[1],
Makusu Tsutsui[2], Masateru Taniguchi[2], Sou Ryuzaki[1]
E-mail: ryuzaki@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

近年の微細加工技術の発展に伴うナノテクノロジーの急速な進展は著しく、例えば窒化シリコン薄膜などに 1 分子サイズの穴を設け、電解質溶液中において 1 分子がその穴を通過した際に生じるイオン電流変化から 1 分子識別が可能であることが報告されている[1]。これは、穴を流れているイオン電流が通過分子によってブロッキングされるため、そのブロッキング電流の強度から通過分子の体積を求めることで識別を行っている。この技術では ATGC の塩基識別も原理上可能であるため、これを用いた DNA シークエンサの研究開発が世界中で盛んに行われている。これらの 1 分子識別技術は、特に高感度かつ簡便であるという点で優れたセンサー技術ではあるが、体積のみによる識別では全ての分子を識別することは困難であるため、さらなる発展が望まれている。

分子識別技術としては分光法が古くから用いられ、近年、その感度は著しく改良されてきている。一般的に分光法では分子の組成情報がわかるため、識別能力としては体積による識別よりもはるかに優れている。その代表的な手法として、ラマン分光法と近接場光学を複合させた表面増強ラマン散乱（SERS）や、プローブ顕微鏡のチップを用いたチップ増強ラマン散乱（TERS）があげられる。特に TERS では、1 分子からの増強ラマン散乱光の検出が可能であり、実際に 1 分子識別が報告されている[2]。しかしながら、TERS は測定環境が限定的であり、さらに計測技術としても複雑である。

これらの背景を踏まえ、近年、プラズモン共鳴を示すナノスケールの穴の中で 1 分子 SERS を行う 1 分子識別法が注目されている[3]。この手法では、分子を穴に通過させるだけなので、TERS の様な複雑なプロセスはなく、また体積による識別よりも識別能力が高い。本技術を実現させるためには、プラズモン共鳴を示すナノスケールの穴を作製する必要があるが、その直径は 100 nm 程度が望ましい。一方、入射レーザーのスポット径は波長にもよるが、概ね 1 μm 程度である。そのため、入射光の多くが無駄になっており、非効率なナノ構造となっている。そこで我々は、「光の集光」に着目し、レーザー光をナノスケールの穴に集光できる集光型ナノホール構造を作製することで、既存の構造体よりも高効率な SERS 測定に成功した。発表では、これらナノ構造体の作製方法、SERS スペクトルの詳細などについて述べる。

[1] Shi W, Friedman A K and Baker L A 2017 Nanopore Sensing Analytical Chemistry 89 157-88

[2] Zhang R, Zhang Y, Dong Z C, Jiang S, Zhang C, Chen L G, Zhang L, Liao Y, Aizpurua J, Luo Y, Yang J L and Hou J G 2013 Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering Nature 498 82-6

[3] Djaker N, Hostein R, Devaux E, Ebbesen T W, Rigneault H and Wenger J 2010 Surface Enhanced Raman Scattering on a Single Nanometric Aperture Journal of Physical Chemistry C 114 16250-6

© 2019年 応用物理学会