

ガラスナノピペットを用いた探針増強ラマン散乱

Tip-enhanced Raman spectroscopy using nanopipette

金沢大・数物科¹, 金沢大・WPI-NanoLSI²

○(B) 矢島 陸¹, 執行 航希², 安藤 敏夫², 渡辺 信嗣²

Math. & Phys., Kanazawa Univ.¹, WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.²,

°Riku Yajima¹, Kazuki Shigyou², Toshio Ando², Shinji Watanabe²

E-mail: rk17lvp@stu.kanazawa-u.ac.jp

金属ナノ構造体に光を照射すると、構造体界面には局在表面プラズモンの誘起に起因した大きな電場が生成される。この電場内に分子があると、その分子の光学応答特性は著しく変調され、桁違いに大きなラマン散乱強度が得られる。特に、複数の金属ナノ構造体を近接させた配置では、構造体間にギャップモードとよばれる非常に大きな電場増強が生じ、単分子からのラマン散乱光が検出できることが知られている。この現象を金属ナノ探針で実現する手法が探針増強ラマン散乱 (TERS) であり、走査プローブ顕微鏡の魅力的な応用として研究されているが、金属ナノ探針の形状制御が極めて困難であり、高い増強ラマン散乱強度を再現性よく得ることが難しかった。

本研究では TERS の高い再現性を目指して、金属ナノ探針の微細形状制御をガラスナノピペットを利用して行ったので報告する。図 1 に示すように、先端開口が直径数十ナノメートル程度によく制御されたガラスナノピペットの先端に金属ナノギャップ構造を形成し、ここにギャップモードを誘起することを試みる。金属の成膜にはサブナノレベルの膜厚

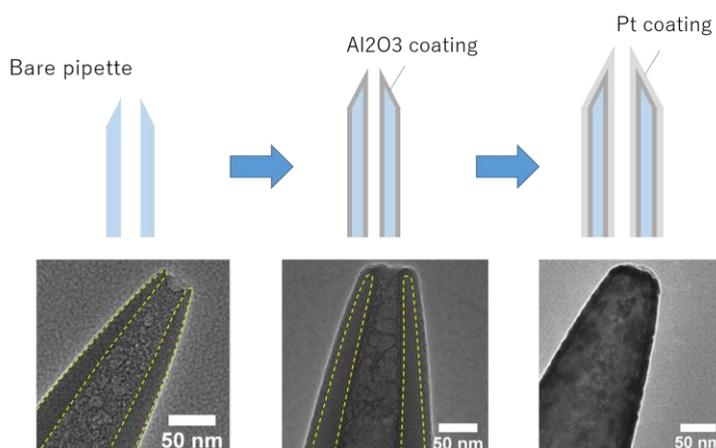


Fig. 1. TEM images of the pipette tip with ALD treatments

制御が可能な原子層堆積法 (ALD) を利用し、ピペット先端に白金を成膜した。白金をガラス壁面に直接成膜することが困難なため、白金-ガラス壁間にアルミナ薄膜を成膜し、成膜の一連のプロセスを透過型電子顕微鏡 (TEM) により評価した。この結果、膜厚 4~5 nm のアルミナがガラス壁全体に成膜され (図 1 の破線は、見易さのために引いたピペット壁部分に沿ったガイド線)、白金がピペット先端に成膜されていることが確認された。また白金の膜厚は、TEM 画像からの形状推定、ピペット開口のイオン伝導計測、白金の表面抵抗計測などを実施した結果、10 nm 程度であることがわかった。したがって、直径 4~7 nm の開口を有する白金被覆ガラスピペットを上記の方法により高い再現性で作製することが可能であることがわかった。これにより、TERS の再現性を改善できる可能性がある。講演では、開口の形状制御の再現性についてより詳細に報告する。