

表面増強ラマン散乱シグナルにおける素子の形状依存性

Dependence of device geometry on surface-enhanced Raman scattering signals

東洋大院理工¹、東洋大理工²、東洋大 バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター³

○(M1)細井 李香¹、笠井 洋輔²、山下 幸起²、井橋 勇貴²、(M1)樺澤 一真¹、鶴飼 智文³、
黒須 俊治³、草間 裕介^{1,2}、花尻 達郎^{1,2,3}、前川 透^{1,2,3}、根岸 良太^{1,2,3}

Toyo Univ.¹, Bio-nanoelectronics research center²

○M. Hosoi^{1*}, Y. Kasai¹, K. Yamashita¹, Y. Ihashi¹, K. Kabasawa¹, T. Ukai², S. Kurosu², Y. Kusama¹,
T. Hanajiri^{1,2}, T. Maekawa^{1,2}, R. Negishi^{1,2}

*E-mail: s36C02200147@toyo.jp

【はじめに】 ナノスケールのギャップを有する金微粒子のダイマー構造へレーザー光を照射すると、局所的な表面増強ラマン散乱 (SERS) 効果により、単一分子レベルのラマンシグナルを得ることができる[1]。そのため、ナノギャップ構造をスケーラブルなデバイスへ展開することで、ラベルフリーの超高感度バイオセンサーへの応用が期待されている。これまでの研究で、分子リソグラフィ法[2,3]により作製したナノギャップ構造では、表面プラズモン効果を上回るラマンシグナルの増強が観察されることを報告した[4]。本研究では、ナノギャップ SERS 素子の寸法をレーザー光の波長程度に制御することで、表面プラズモンの定在波による SERS への影響について調べた。

【実験】 分子リソグラフィ法[2, 3]により、ナノギャップアレイ素子を作製した。本手法では、分子の自己組織化多層膜をレジストとして利用することで、一分子長 (1 層 \sim 2nm) オーダーでギャップ幅の緻密な制御が可能である。有限差分時間領域 (FDTD) 法によるシミュレーションと実験データとの比較から、SERS 効果におけるギャップ幅と素子の形状依存性について検討した。

【実験結果と考察】 図 1 に、分子リソグラフィ法により作製したナノギャップ電極の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す (加速電圧: 15kV)。図 1(a)は、電子線描画 (ビーム電流値: 1nA、加速電圧: 125kV) により縦幅 500nm サイズのナノギャップ電極を作製した。SEM 像から見積もられた素子のギャップ間隔は 9.7 ± 1.7 nm (層数: 2 層) (図 1(c))であり、十数 nm 以下に相当する極小のギャップ幅を示している。図 2 に金ナノギャップ素子 (図 1(b)) へ滴下したローダミン (1 μ M) からのラマンスペクトルを示す。ここで、 Δ および \circ は、 1362cm^{-1} および 1649cm^{-1} のローダミンピーク強度に対応している。ギャップ間隔の減少と共に、ピーク強度が増強している。図 3 で示す FDTD 法によるシミュレーションでは、ギャップ間隔の減少に伴い電界増強の変化が増大していることから、局所的な電場の増強が SERS 効果を促進させていることが分かる。一方、広いギャップ幅では局所的な電場増強は起こらず、シグナルの増強は表面プラズモン効果が支配要因となる。以上のことから、分子リソグラフィ法により作製した極小幅のナノギャップ構造では、ホットスポット効果により、表面プラズモン効果を上回るシグナル増強が達成されたと結論付ける。

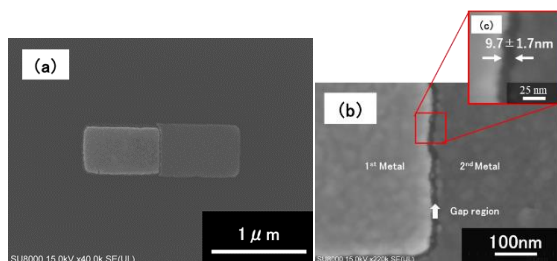


Fig.1 SEM images of the nanogap array device fabricated by molecular lithographic technique.

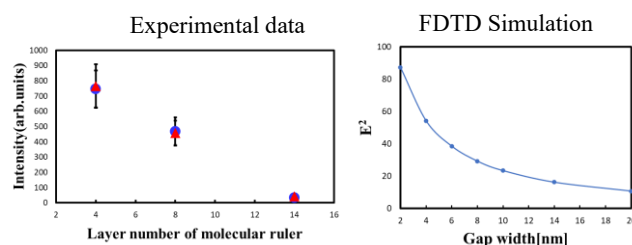


Fig.2 Gap width dependence on the peak intensity observed from R6G molecule.

Fig.3 E^2 vs gap using FDTD simulation

謝辞 研究の一部は JST および科研費 (JPMJTM20L7、22K04865) の援助を受けて実施しました。

参考文献 [1] H. Cang *et al.*, Nature, **469** (2011)385. [2] A. Hatzor and P. S. Weiss, Science, **291** (2001) 1019. [3] R. Negishi *et al.*, APL, **88** (2006) 223111.