

学位論文題名

制御された金属ナノ構造空間を用いた

表面増強ラマン散乱に関する研究

学位論文内容の要旨

金や銀などの貴金属のナノ微粒子は光と相互作用して局在型の表面プラズモン共鳴を示し、可視から赤外の幅広い波長領域に様々な色を呈す。この特色は、中世ヨーロッパ建築物のステンドグラスの技術にも広く用いられている。さらに、局在表面プラズモン共鳴は、金属表面において入射光電場強度の数桁倍に及ぶ光電場増強を誘起することから、微粒子近傍では表面増強ラマン散乱 (SERS) などの特異的な光学効果が得られる。最近では、この光電場増強現象を利用して高効率光-エネルギー変換系の構築やバイオセンサー・高感度化学センシング技術などへの応用が期待されている。しかし、従来までの研究には金属の粗い表面や化学的に合成された金属微粒子を基板上に配列するボトムアップ的手法が用いられてきたため、光電場増強の物理・化学的描像や微粒子間における共鳴現象の本質を定量的に議論することが困難であり、その詳細な原理・基礎物理・化学的性質は未だ解明されてない点が多い。特に、二つ以上の金属ナノ微粒子がナノメートルオーダーで近接した金属構造においては、その微粒子の間隙において入射光電場強度の $\sim 10^6$ 倍に及ぶ電場増強が誘起されることが理論的に見積もられている。したがって、微粒子間 (Hot Site) に存在する分子からの SERS シグナルが極めて増大する現象が見出されているが、その本質を実験的に理解するのは困難であった。そこで本研究では、半導体加工技術を用いてガラスなどの固体基板上に金属ナノ構造を精緻に作製し、構造が示す局在表面プラズモンの光電場増強効果について、光学特性および SERS の分光特性を明らかにすることにより詳細に検討を行った。さらに、作製した金属ナノ構造による SERS の電磁効果に関する定量的な解析や SERS 分析チップの構築に関する研究を達成した。

金属ナノ構造体のサイズや形状だけでなく、金属の種類を変化させた構造の局在表面プラズモン共鳴の光学特性を詳細に明らかにするために、電子線リソグラフィ-リフトオフ法により、ガラス基板上に直方体型の金、銀および銅のナノブロック構造体を精緻に作製し、その光学特性について検討を行った。その結果、金属の種類によって共鳴スペクトルのピーク波長に明瞭な差が生じることが明らかになった。ピーク波長が異なる原因は、金属の種類によって光学定数が異なることに起因するが、特筆すべき点は銀のナノブロック構造は可視域において光吸収による損失が少ないことが示され、高い光電場増強効果を示すことが本スペクトル測定結果からも予想される結果となった。本結果は、銀ナノ微粒子が高い光電場増強効果を示すことが理論的、或いは経験的に予測されてきた概念を支持するものであり、これらの本質を系統的に明らかにするための実験系を構築することに成功した。(第2章)

Hot Site における高い光電場増強効果について詳細に明らかにするために、ナノギャップを有

するナノロッドダイマー構造、およびナノブロックダイマー構造を半導体加工技術により作製し、それらの光学特性について検討を行った。いずれの構造においても、入射光偏光がダイマー構造に対して平行な条件で、顕著なスペクトルの波長シフトが観測された。また、時間領域差分法 (FDTD) を用いた数値シミュレーションによる光電場強度分布の解析を行い、ナノギャップにおける光電場増強効果についての検討も行った。FDTD シミュレーションによる光電場強度分布の空間パターンの解析から、波長シフトはナノギャップにおける光電場増強に密接に関係していること、つまり光電場増強が誘起されるための構造間の電磁的な相互作用 (双極子-双極子相互作用) が共鳴スペクトルの波長シフトに影響していることが明らかになった。(第3章)

SERS の増強機構の一つである電磁効果は、入射光の表面電界強度と散乱光の輻射効率の両方に寄与することが理論的に見積もられている。本研究では、金ナノブロック構造体のサイズを制御することにより、様々な共鳴波長を有する金ナノブロック構造体を作製し、クリスタルバイオレット分子を用いて SERS の分光特性について検討を行った。作製した構造のプラズモン共鳴スペクトルのエクステンクション値を基に、入射光および散乱光の波長における光と金属ナノブロック構造との共鳴効率が SERS 強度に及ぼす影響について詳細に検討を行った。その結果、SERS 強度を入射光およびラマン散乱光の波長のエクステンクション値で割ることによって規格化した SERS 強度は、構造のサイズに依存しないことが明らかになった。このことから、SERS 強度が入射光の表面電界強度と散乱光の輻射効率の両方に影響していること、そしてそれらがプラズモンによる光電場増強効果に密接な関連性があることを実験的に明らかにすることに成功した。(第4章)

ガラス基板上にナノギャップを有する金ナノブロックダイマー構造を作製し、クリスタルバイオレット分子を用いてナノギャップ構造が示す SERS の分光特性について検討を行った。金ナノブロックダイマー構造は、ギャップ幅によってプラズモン共鳴波長が変化するため、偏光依存性の実験からではナノギャップに存在している分子からのラマン散乱スペクトルを測定している直接的な証拠にはならない。本研究では、前述の SERS 強度からプラズモン共鳴 (光と金属の相互作用の確立) の大きさの違いを規格化する解析方法を用いて、光電場の局在によるナノギャップ効果のみを抽出することに成功した。これらの結果から、単純にナノギャップを形成することが SERS 強度を著しく増大させるのではなく、ナノギャップの形成、及びプラズモン共鳴バンドと入射レーザー光およびラマン散乱光の波長との相関が増強機構に大きく影響することを実験的に明らかにすることに成功した。(第5章)

また、SERS 効果を用いた化学センサーを構築するためには、安価で再生可能であり、且つ高い光電場増強効果を示す構造基板の作製とその再現性が重要な課題となる。本研究では、SERS 測定のための再生可能な構造基板として、電子ビームリソグラフィー/ドライエッチング法を用いて半導体基板上にナノ構造を作製し、金属をスパッタリングすることにより金属ナノ構造とした基板の SERS の分光特性について検討を行った。本基板は、SERS 測定後金属をウェットエッチングにより除去し、洗浄後金属を再びスパッタリングすることにより何回でも再生可能である。また、He-Cd レーザーを用いた干渉露光光学系により 20 mm ϕ に作製した金ナノ構造体の SERS 特性についても検討を行い、SERS 効果を利用した分析チップとして有用であることを明らかにした。(第6章)

以上、本研究では基板上に金属ナノ構造を精緻に作製し、SERS の分光特性について詳細に検討を行った。特に、SERS の電磁的な増強効果の本質について実験的に明らかにすることに成功した。金属ナノ構造の局在表面プラズモン共鳴に基づく光電場増強効果を利用した応用技術開発に関する研究は萌芽的ではあるが、本研究で示したように最適な構造設計の導出や、安価で精度

の高い金属ナノ構造の作製技術が確立されれば、次世代の応用技術展開として利用可能な有用な化学センサーや光エネルギー変換素子として応用が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 三 澤 弘 明

副・査 教 授 笹 木 敬 司

副 査 教 授 清 水 孝 一

副 査 准教授 上 野 貢 生

学 位 論 文 題 名

制御された金属ナノ構造空間を用いた 表面増強ラマン散乱に関する研究

金や銀など金属ナノ微粒子は光と相互作用して局在表面プラズモン共鳴を示し、微粒子表面近傍において入射光電場強度の数桁倍に及ぶ光電場増強を誘起する。この光電場増強効果は、表面増強ラマン散乱 (SERS) などの特異的な光学効果を誘起し、高効率光-エネルギー変換系の構築や高感度化学センサー・バイオセンサー技術などへの応用が期待されている。特に、二つ以上の金属ナノ微粒子がシングルナノメートルの微粒子間距離で近接した場合、その微粒子の間隙 (ナノギャップ) において、入射光電場強度の $\sim 10^5$ 倍に及ぶ光電場増強が誘起されることが理論的に見積もられており、ナノギャップに存在する分子からの SERS シグナルが極めて増大する現象も見出されている。しかし、従来の化学的に合成した金属微粒子やボトムアップ的手法により金属ナノ微粒子を基板上に配列した構造を実験に用いる方法では、局在プラズモンによる光電場増強効果の定量的なデータを得ることが困難であり、SERS の増強機構には未だ不明な点が多い。したがって、高い SERS 活性を示す金属ナノ構造の最適な設計は明らかではなく、応用技術への展開を図るためには、SERS の電磁効果を明瞭にすることが極めて重要な課題となる。本論文において著者は、半導体加工技術を用いて精緻に作製した金属ナノ構造基板を実験に用いることにより、SERS の電磁効果について定量的に明らかにすることを研究の目的とした。

著者は、ガラスなどの固体基板上に電子線リソグラフィ/リフトオフ法によりシングルナノメートルの加工分解能で金属ナノ構造を作製する方法論を確立した。また、金属ナノ構造を構成する材料として、金、銀、或いは銅など可視・近赤外領域において局在プラズモン共鳴を示す複数の金属種に適応可能であることを明らかにし、その光学特性について詳細に検討した。その結果、金属ナノ構造のサイズ、形状や配列を厳密に制御することにより、可視・近赤外領域の任意の波長に任意の共鳴効率を有する金属ナノ構造を合目的に作製することに成功した。特筆すべき点は、ナノギャップ幅もシングルナノメートルの加工分解能で作製する方法論を確立した点である。本結果は、世界的にも傑出した加工精度であり注目されている。著者は、ナノギャップ金構造の光学特性を詳細に検討し、入射光偏光がナノギャップを形成する金の 2 量体構造に対して平行な場合において、局在プラズモン共鳴スペクトルが双極子-双極子相互作用により顕著にシフトすること、そし

てその構造間の電磁的な相互作用により光電場がナノギャップ空間に強く局在することを実験および電磁場解析が可能な FDTD シミュレーションにより明らかにした。

ナノギャップ金属構造は、一分子 SERS 計測が可能なほど高い光電場増強効果を示すことが報告されてきた。しかし、従来の研究ではナノギャップ金属構造からの SERS シグナルの定量的な観測がなされていないだけでなく、ナノギャップからのシグナルである証拠すら得られていなかった。唯一、偏光依存性の実験のみがナノギャップからのシグナルを実験的に計測する方法として提案され実験に用いられてきたが、前述のようにナノギャップの形成により光電場の局在化が誘起されるだけでなく、プラズモン共鳴スペクトルも大きく変化してしまうことから（入射レーザー光、或いはラマン散乱光と金属ナノ構造の共鳴効率が変化してしまう）、偏光依存性の実験だけではどちらの効果が観測されているかについては明らかにすることは不可能である。また、これまで 10 nm 以下のナノギャップにおいて、ギャップ幅を数 nm の分解能で制御して SERS 計測を行っている研究例はなく、ナノギャップ金属構造からの SERS 計測は、実現されていないと言っても過言ではない。著者は、局在プラズモン共鳴スペクトルがシフトしてしまうことによる SERS シグナルの変化を規格して相殺する方法を本論文において提案し、ナノギャップ形成による光電場の局在化の効果のみを抽出する測定および解析方法を明らかにした。

これを要するに、著者は、ナノギャップ金属構造からの定量的な SERS 計測を世界で初めて実現した。これらの研究から得られた知見は、高い光電場増強場、或いは SERS を用いた超高感度化学センサー・バイオセンサーを構築するための構造設計指針を与えるだけでなく、一分子 SERS 計測の研究分野にも大きく貢献するものと考えられる。よって著者は、北海道大学博士（情報科学）の学位を授与される資格のあるものと認める。