ノート

表面増強ラマン散乱を利用した分析手法の開発

天城　裕子*

Analysis Method using Surface Enhanced Raman Scattering

AMAKI Yuko*

1.　緒　　言

ラマン分光法は，対象が幅広く，測定が簡便で得られる情報も多いため，近年普及の進んでいる分析手法の一つである。しかし検出感度は高くなく，さらに工業製品が対象の場合，不純物などからの蛍光妨害によりデータ取得不可の場合も多いという欠点がある。

一方，金・銀などの貴金属ナノ粒子と吸着した分子は、励起光が照射されるとラマン検出感度が大幅に増強される表面増強ラマン散乱（Surface Enhanced Raman Scattering，以下 SERS）を起こすことが知られている。この SERS には蛍光妨害の低減効果もあるとされている。しかし，現状の応用分野は生化学関連中心と限定的なものにとどまっている。

本研究ではこの現象を簡易な手法で利用することを目的とし，(1) ナノコロイド溶液の添加，(2) ナノ構造をもつ SERS 基板の試作，(3) サンプルへの金コーティングによる SERS 効果の検証，について報告する。

2.　試験方法および結果

2.1　ナノコロイド溶液添加による SERS 効果

ラマン分光法は溶液成分については通常，検出に 100ppm 程度の濃度を要するが，金属イオンについては球状金ナノコロイドの添加により 1ppm 以下程度まで検出可能である [1), 2)]。本項では素材・形状の異なるナノ粒子における SERS 効果について，鉄イオンを用いて検証した。

2.1.1　試験方法

鉄キレート溶液（鉄イオン濃度0.5ppm）と各種ナノコロイド溶液を混合し，ラマン測定を行った（日本分光(株)製NRS-3000，励起波長532nm，12mW)。鉄イオンは関東化学（株）の化学分析用標準液を希釈して用いた。キレート剤は，4-（2-ピリジルアゾ）レソルシノール（以下PAR，同人科学研究所製）　0.1g/l溶液とした。

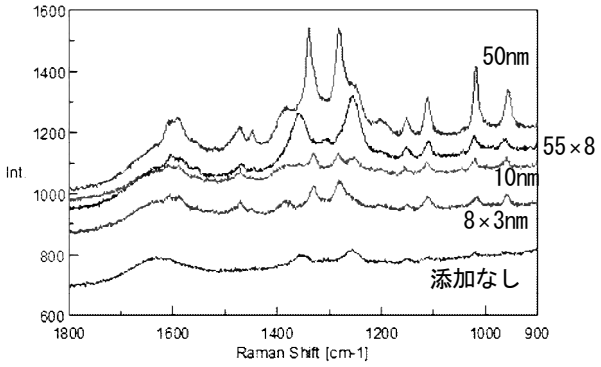

図 1　Fe-PAR スペクトル（金ナノコロイド添加）

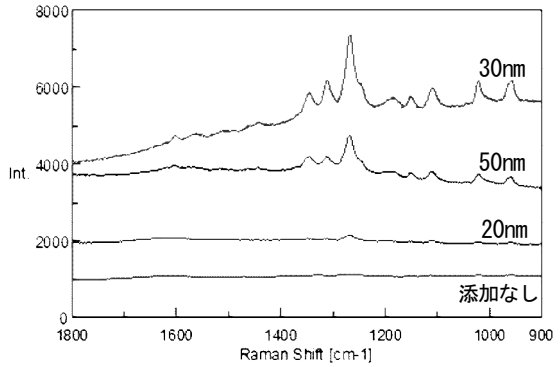

図 2　Fe-PAR スペクトル（銀ナノプレート添加）

＊　中越技術支援センター

球状金ナノコロイドは sigma-aldrich 製 10nm, 50nm を用いた。素材・形状違いとして銀ナノプレートと金ナノロッド（大日本塗料(株)製）で比較を行った。銀ナノプレートは 20, 30, 50nm の 3 種類 （いずれも厚さ約 8nm），金ナノロッドは 8×3nm と 55×8nm の 2 種類を用いた。

2.1.2 結果と考察

図 1，2 に Fe-PAR のスペクトルを示す。図 1 は各種金ナノ粒子, 図 2 は銀ナノプレート添加後である。金・銀ナノコロイド添加後にスペクトル強度の増加がみられた。増幅されたのは主にキレート外殻の PAR のベンゼン環，ピリジン環の振動モードに帰属される [3] 部分である。また，球は 50nm，ナノロッドは長軸 55nm，プレートは 30-50nm サイズで増幅効果が高く，素材・形状を問わず 50nm 程度のサイズを持つナノ粒子で SERS 効果が得られやすいと思われる。

2.2 SERS 基板試作

2.2.1 試験方法

シリコンウェハー上への金コートによる SERS 基板の試作を行った。SEM 用コーター（サンユー電子(株)製 SC-701）で 2 分間の金コーティング後, 大気雰囲気下で 1 時間加熱し基板を作成した。成膜レートは分光光度計（(株)島津製作所製 UV-2500PC）の反射率測定により評価した。成膜レートは 11~12nm/min であり，2 分後の初期膜厚は 20-25nm 程度と推測される。

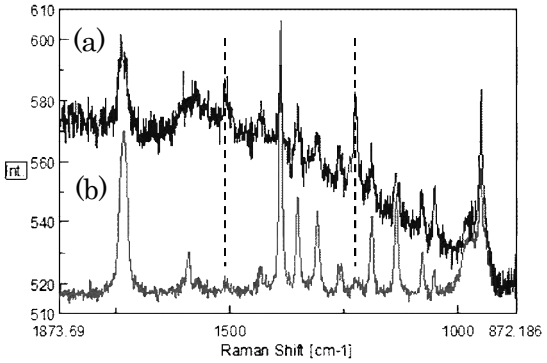

図 4 シスチンスペクトル
（a:金あり、b：金なし）

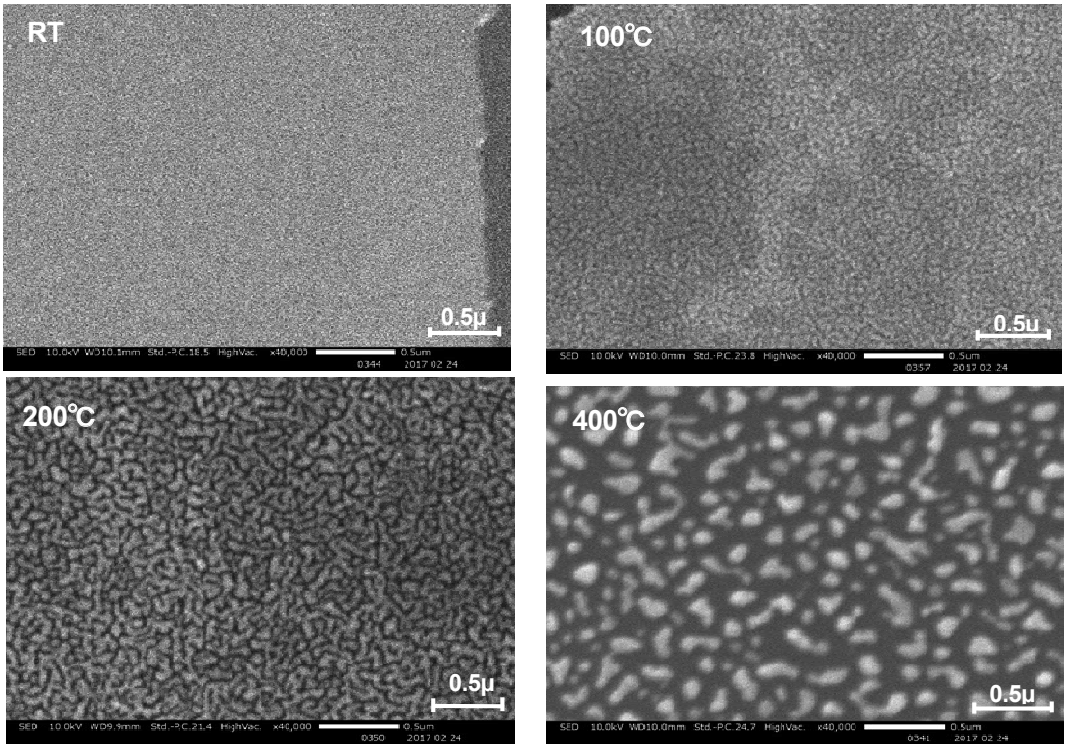

図 3 金コーティング SEM 像（x 40000）

2.2.2　結果と考察

図 3 に SEM 画像を示す（日本電子(株) JSM-IT300LA，10kV）。成膜直後は微細構造が確認できないが，100，200℃加熱後では数十 nm 程度の海島構造となる。

コーティングによる SERS 効果の確認のため，100℃処理後のウェハーにシスチン溶液を塗布したところ，シスチンのアミド基由来のピークの増強がみられた（図 4 点線部）。金ナノ構造がシスチンの NH 部分に選択的に吸着し，SERS 効果を発現していると考えられる。なお，コーティングの密着性はよくないため，基板としての利用にはウェハーへの何らかの処理が必要である。

2.3　金コーティングによる SERS 効果

サンプルへの直接金コーティングによる SERS 効果を検証した。検出感度があまり問題とならない固体サンプルへの適用となるため，感度増幅よりも蛍光妨害低減の効果を主体に検証した。

2.3.1　試験方法

サンプルは，蛍光妨害の強いゴム（天然ゴム，シリコンゴムの 2 種）とタンパク（爪）とした。

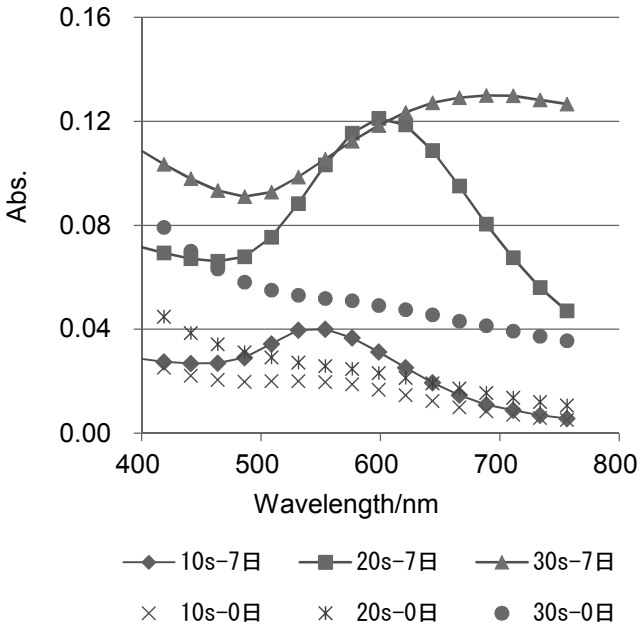

図 5　金コーティング UV-Vis スペクトル

SEM 用コーターでコーティングを行い試験サンプルとした。

2.3.2　金コーティング条件の検討

金ナノ粒子はプラズモンによる赤色の発色を示すことより，分光光度計での UV-Vis スペクトルによる評価を行った。図 5 にスライドグラス上にコーティング直後と 7 日後のデータを示す。10-20 秒のコーティングで 500-600nm の領域に金プラズモン由来の吸光ピークが確認できる。また，時間経過後に発色が明瞭になる傾向がみられた（不純物の影響などが考えられるが詳細は不明）。評価用サンプルの処理条件は 20 秒コーティング後，数日経過したものとした。

2.3.3　結果と考察

ゴム 2 種については全体的に蛍光が低減したが，ラマンピークの確認はできなかった。爪については蛍光妨害の低減および 1650cm^{-1}，1440cm^{-1} 付近のピークが確認できた（図 6）。

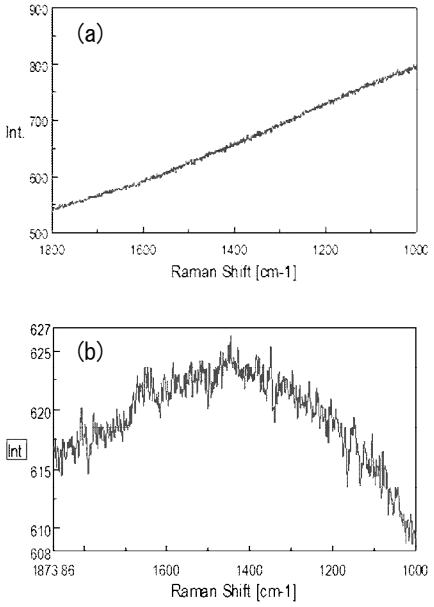

図 6　爪のラマンスペクトル
（a：コーティング前、b: コーティング後）

3. 結　　言

（1）ナノコロイド溶液の添加では，金・銀とも50nm付近のサイズがもっともSERS効果を発現した。

（2）アミドやピリジンなどのNH構造の部分でSERS効果による増幅が顕著であった。

（3）一部のサンプルで金コーティングにより蛍光妨害の低減がみられた。

参考文献

1）宮口孝司他，"精密微細加工技術の分析分野への応用に関する調査研究"，工業技術研究報告書，45，2016，pp.107-110.

2）天城裕子，“表面増強ラマン分光（SERS）法による遷移金属イオンの高感度分析”，日本分析化学会第 29 回新潟地区部会研究発表会，p.12.

3）N. Leopold *et al.* "Raman spectroscopic and DFT theoretical study of 4-（2-pyridylazo）resorcinol and its complexes with zinc （II）and copper （II） "Journal of Molecular Structure 919 （1），2009，pp.94-99.