

配付先：
筑波研究学園都市記者会
文部科学記者会
科学記者会



高感度な金属シート増強赤外吸収センサー材料

増強センサー材料の簡便な感度最適化法

平成19年12月14日

独立行政法人物質・材料研究機構

独立行政法人科学技術振興機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）国際ナノアーキテクニクス研究拠点（拠点長：青野 正和）の長尾 忠昭* 若手独立研究員、ナノシステム機能センターの中山 知信* センター長、及び科学技術振興機構（理事長 北澤 宏一）のドミニク エンダース研究員らは、高感度な金属シート増強赤外吸収センサー材料の製造法の開発に成功した。（*：科学技術振興機構（兼任））
2. 表面増強赤外吸収¹⁾（Surface Enhanced Infrared Absorption: SEIRA）効果は、触媒や電極表面での化学反応モニターや微量分析に応用され、近年、微粒子薄膜を主とした応用研究が盛んに行われている。また、表面プラズモンセンサーなどの誘電センサーや抵抗測定型のガスセンサーなどとは異なり、分子振動数を直接モニターするため、分子種の同定や状態・環境モニターに適するため注目されている。しかし、これまで、微粒子膜センサー材料の感度の最適化手法が存在せず、感度のばらつきが問題であった。
3. 今回開発した製造法は、金属ナノ薄膜を溶液中で2次元成長させ、その成長中に赤外吸収シグナルを実時間モニターしながら、感度を最適化する方法である。これまでの真空蒸着法を用いた微粒子膜成長法などに比べて、安価・簡便・迅速であり、かつ高い感度を持った材料を再現性良く製作できる点が長所である。
4. 開発には金を用い、数十ナノメートルの大きさを持ったナノシート状の金の微結晶をシリコン基板上に高密度に集積させた薄膜材料を製作した。通常の球状ナノ粒子による集積膜に比べて、粒子間のギャップの大きさが極めて小さくなるナノギャップとなるように調整されており、ギャップへの電場集中効果により、非常に大きな赤外吸収強度を示す。本研究では、薄膜が分断された微結晶膜から、つながった連続膜へと移り変わる寸前で膜の成長を止める方法を考案し、赤外吸収強度の最適化に成功した。この方法では水の吸収ピーク強度と形状変化とを赤外吸収分光法でモニターするため、溶液中の成長制御として広く用いることが可能である。金表面に吸着した単分子層を用いて評価した結果、球形のナノ粒子による赤外吸収強度が1-2%であるのに対し、開発した金属シート増強センサー材料の吸収強度は10-20%程度であり、大幅な感度増強が実現できた。本手法は、赤外分光法だけでなく、その他の分光法にも応用可能な手法である。
本研究開発は独立行政法人物質・材料研究機構、国際ナノアーキテクニクス研究拠点と科学技術振興機構、戦略的創造研究事業 ICORP型研究、ナノ量子導体アレープロジェクトとの共同研究により行われた。研究の成果は、Japanese Journal of Applied Physics 誌のExpress Letterとして12月号（12月25日発行）に掲載されるに先立ち、12月14日にオンライン版で公開された。

研究の背景

金属ナノ薄膜における表面増強赤外吸収 (SEIRA) 効果は、ミクロな化学結合の情報を高感度にモニターできる現象として、生体分子・高分子などの成分解析や微量検出、あるいは、燃料電池の電極表面での化学種の反応過程のモニターなどに広く応用されつつある。ナノ粒子からなる金属ナノ薄膜や、荒い表面を持つ金属薄膜が、一般的に高い SEIRA 活性度を示す。このため、これまで、SEIRA 活性なセンサー材料の作製法としては、真空蒸着法により金属膜を半導体基板上に島状成長 (Volmer-Weber 成長) させる手法が広く使用されてきた。しかし、この製膜法は高額な真空装置を用いねばならず、またそのような真空装置の中では SEIRA 活性度を「その場」で迅速に評価しにくい。このため、増強センサー材料の評価は、製作後に真空装置から取り出し、赤外吸収法により逐一評価せねばならず、センサー材料の SEIRA 活性度の効率的な制御が阻まれていた。

研究成果の内容

一般に金属膜の SEIRA 活性度は、連続した平滑な膜よりも、孤立した微粒子からなる膜の方が大きくなることが知られている。また、微粒子間の間隙が狭ければ狭いほど増強度が高くなる。従って、理想的には、不連続膜を 2 次元成長させ、つながった連続膜へと移り変わる寸前の段階で成長を止めて、ナノメートルオーダーの間隙を実現することが望まれる。この様に精密な間隙の制御を行うためには一見、回折、顕微鏡などの構造解析手法が適しているように思われる。しかし、空間分解能が高いメリットはあっても、構造観察・解析作業に手間・時間がかかるため、商用の生産ラインなどにおける間隙の精密制御としての実用的な制御手法には到底なりえない。膜の成長と性能を実時間モニターしながら、寸止めのタイミングを瞬時に決定できる簡便・迅速な手法として、本研究では、固液界面の「その場」モニターに適した全反射法を応用した。この「その場成長・モニター」手法を用いることにより、金属シート増強センサー材料を成長させながら特性を迅速・簡便に評価し、再現性良く高感度なセンサー材料を製造することが出来る。

波及効果と今後の展開

本手法で製造する金属シート増強センサー材料は赤外吸収分光法の他に、同じく電場増強効果を利用する、蛍光分光法やラマン散乱法、光第二次高調波発生法などに用いるセンサー材料にも原理的に応用可能である。従って、この製造法により調製された金属ナノシート材料は、化学センサー、ガスセンサー、バイオセンサー、など様々な計測機器の高性能化に広く貢献できるものと考えている。また、製造法の簡素化も重要であり、関連する分析手法の低価格化とその普及にも大きく貢献できるものと考えている。

問い合わせ先：

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
独立行政法人物質・材料研究機構
広報室 TEL:029-859-2026

〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3
独立行政法人科学技術振興機構
広報・ポータル部広報課 TEL:03-5214-8404

研究内容に関すること：

独立行政法人物質・材料研究機構
国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
長尾 忠昭
TEL:029-860-4746
FAX:029-860-4793

E-mail: NAGAO.Tadaaki@nims.go.jp

【用語解説】

1) 表面増強赤外吸収 (Surface Enhanced Infrared Absorption: SEIRA)

金属ナノ粒子の周りには電場が集中し、その効果により粒子近傍の分子振動の吸収シグナルが数十から数百倍にも増強される場合がある。この効果は表面増強赤外吸収 (SEIRA、セイラ) 効果と呼ばれ、表面から2-3分子層程度の範囲にある分子からの振動シグナルが特に強く検出される。

2) 全反射法 (Attenuated Total Reflection (ATR 法、エーティーアール法))

試料表面で全反射する光を測定することによって、試料表面の吸収スペクトルを得る方法。本研究では溶液と半導体基板との界面で金属ナノシートを成長させながら、基板の裏側から光を照射した。その反射光の吸収シグナルを実時間モニターして増強度を評価し、成長制御を行った。

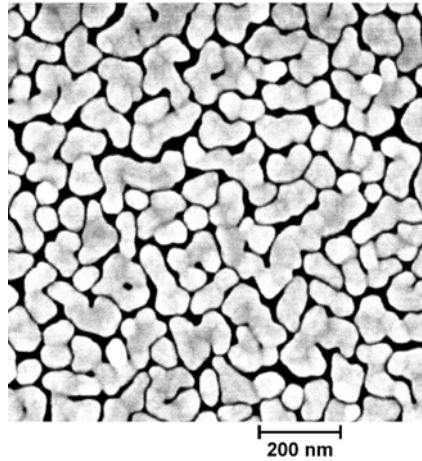


図1 SEIRA 感度の最適化された金ナノシート膜の走査電子顕微鏡像。

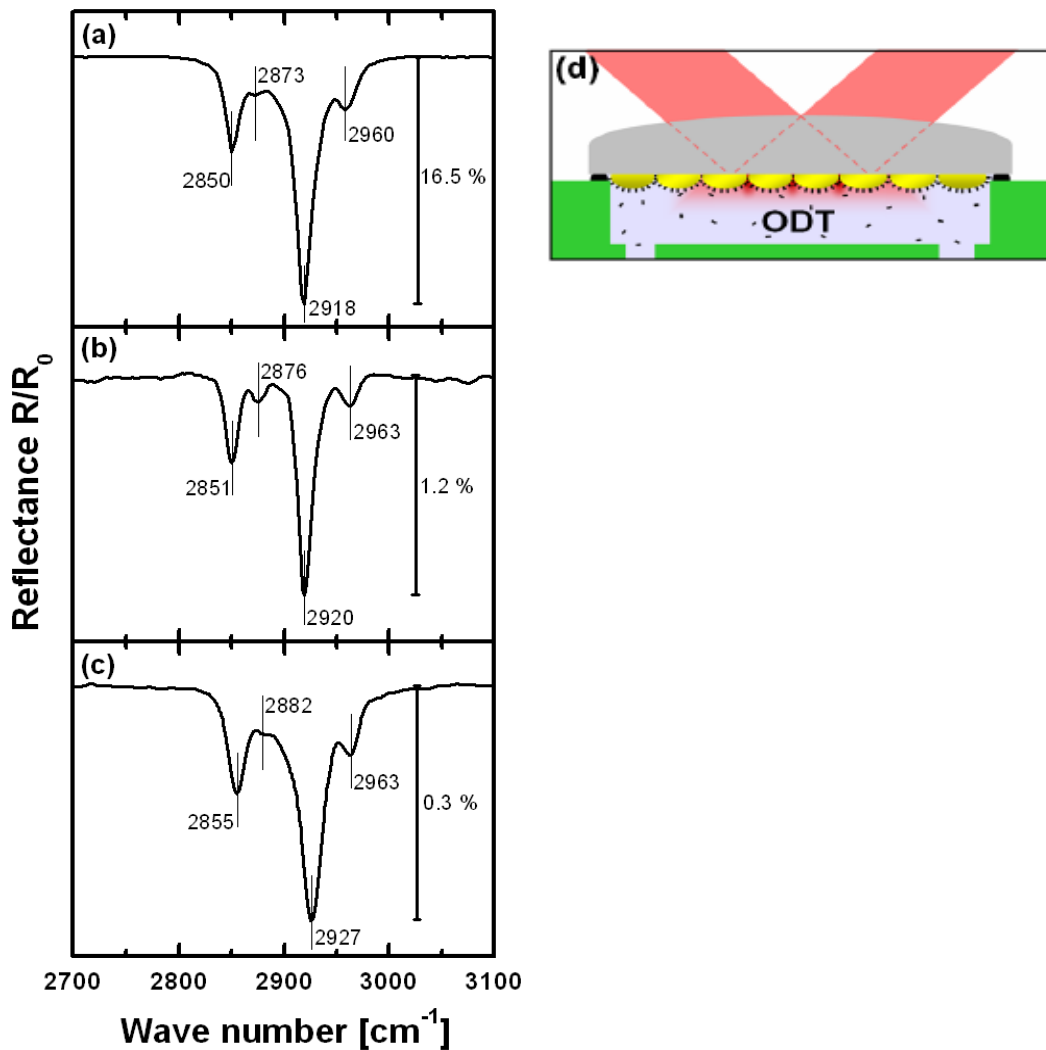


図2 金ナノシートにオクタデカンチオール(ODT)を吸着させた赤外吸収スペクトル。
 (a) 最適化した金ナノシートのSEIRA スペクトル。図1の膜に対応している。(b) 通常の球状ナノ粒子膜からのスペクトル。(c) 原子レベルで平坦な、SEIRA 効果の無い金ナノシートからのスペクトル。最適化された膜は通常のナノ粒子膜に比べて一桁以上、また、SEIRA 効果の無い膜に比べて50倍以上に強度が増大している。(d) 測定の模式図。(灰色) シリコン基板上の金ナノシートに溶液中のオクタデカンチオールを表面吸着させ検出した。