

深紫外近接場ラマン顕微鏡の性能を評価するためのナノ試料の作製

熊本康昭^{1,2}, 田口敦清², 早澤紀彦², 河田聡^{1,2}

¹理研阪大ナノフォトニクス共同研究室, ²近接場ナノフォトニクス研究チーム

深紫外近接場ラマン顕微鏡の開発を進めている。深紫外光は、可視光と比べて高いエネルギーを有する。そのエネルギーは、核酸塩基や芳香族アミノ酸の電子遷移エネルギーに相当する。深紫外ラマン分光では、共鳴効果によって、これらの分子を高感度で検出できる。深紫外共鳴ラマン散乱と近接場ラマン顕微鏡を融合して、これらの分子を高感度かつ高空間分解能で観察することを目指している。

深紫外近接場ラマン顕微鏡の性能を評価するためには、分子がナノレベルで空間分布している試料が必要である。特に、深紫外光励起で共鳴ラマン効果を示す核酸塩基、あるいは芳香族アミノ酸の試料が望ましい。そこで、核酸のナノ試料の作製に取り組んだ。

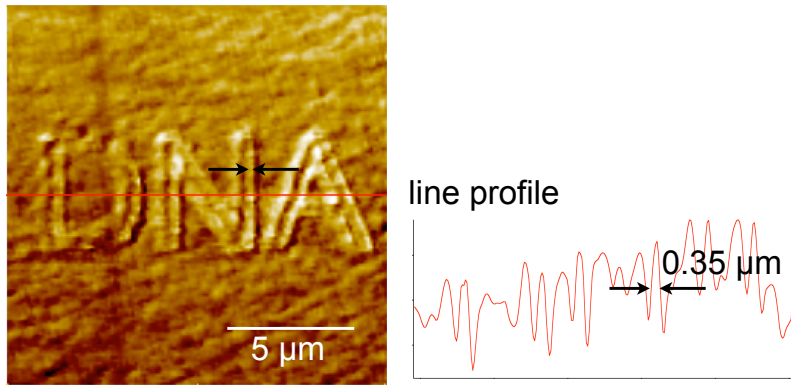
試料作製には、Dip Pen Nanolithography (DPN) を用いた。DPN では、原子間力顕微鏡の探針を使う。まず、原子間力顕微鏡のカンチレバーに、試料となる分子を吸着させる。この探針をターゲットとなる基板の表面に近接させると、探針先端と基板の間に、大気中の水分を起源とする水のメニスカスが形成される。このメニスカスを介して、探針から基板へと分子が移動する。この手法の利点は、原子間力顕微鏡を利用するために、探針を走査することで、高い位置精度で、任意のパターンを作製できる点である。15nm という細い線状のパターンを作製できることが報告されている (Hong et al. 1999)。

パターンを形成する分子として、核酸の二本鎖を用いた。片方の鎖は、アデニンを塩基としてもっており、もう片方は、チミンを塩基としてもっている。これらは、探針の母材であるシリコンとは親和性が低く、探針へは吸着しにくい。そこで、Aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) をまず探針表面に吸着させることを考案した。APTMS は、シラン基がシリコンと吸着し、アミノ基が核酸のリン酸基と吸着する。APTMS を吸着させた探針を核酸溶液に浸したのち、原子間力顕微鏡に取り付けた。

ターゲット基板には、合成石英基板を用いた。石英は、深紫外光を90%以上透過させる、複屈折性がない、という性質から、深紫外近接場ラマン顕微鏡用の試料を作製する基板として、適している。

準備した探針を用いて、合成石英基板の表面にパターンを作製した。探針を基板状で、“DNA”と文字を書くように走査した。その後、基板表面をLFM(lateral force microscopy)モードで画像化した。その結果を図に示す。図のように、探針を走査した軌跡の通り、任意のパターンを基板上に作製することに成功した。作製したパターンの線幅を評価したところ、350nmであった。

今後、開発している深紫外近接場ラマン顕微鏡で、作製したパターンの近接場ラマンスペクトルの測定、及びナノイメージングを行ない、核酸分布を評価する。さらに線幅が細いパターン、異なる塩基が混在するパターンを作製して、深紫外近接場ラマン顕微鏡の空間分解能、分子識別能の評価に最適な試料の作製を目指す。



なお、本研究は、理研阪大ナノフォトニクス共同研究室で行なったものである。

参考文献

S. Hong, J. Zhu, and C.A. Mirkin, “Multiple ink nanolithography: Toward a multiple-pen nano-plotter,” *Science* 286, 523 (1999).