

銀ナノワイヤの表面処理と表面増強ラマン散乱に与える影響

¹北大院情報, ²北大電子研, ³KU Leuven
○堀菜月¹, 平井健二^{1,2}, 猪瀬朋子^{1,2}, 雲林院宏^{1,2,3}

Surface treatment of Ag nanowire for surface enhanced Raman scattering

○Natsuki Hori¹, Kenji Hirai^{1,2}, Tomoko Imose^{1,2}, Hiroshi Uji^{1,2}

¹ Graduate School of Information Science and Technology, Hokkaido University, Japan

² Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】

Surface enhanced Raman scattering (SERS) is a promising way to unveil the behaviors of drug molecules in a living cell. We recently developed the method to insert plasmonic Ag nanowire (AgNW) probe in the cell to obtain SERS signal. One way to increase the sensitivity of AgNW as an endoscopic probe is to fabricate AgNW with rough surface. Here, we show the method for etching of AgNW to form the rough surface. AgNWs are placed in ethylene glycol solution of Ag(NO₃) and stirred at 80 °C. As reaction time passes, the faceted pits are generated on the surface, resulting in the formation of AgNW with rough surface (etched AgNW). SERS signal from etched AgNW is investigated to understand the effect of surface roughness on SERS.

【序】

ドラッグデリバリーシステムの開発において、単一細胞レベルでの細胞内の分子情報を得ることは、生体现象及び薬分子の代謝経路の解明に寄与し、薬剤の安全性を担保するために重要である。当研究室では貴金属ナノワイヤを生きた細胞内に差し込み、ナノワイヤ先端に局在するプラズモンを利用して細胞内部の任意位置での表面増強ラマン散乱 (SERS) を検出する手法を開発した。しかし、この技術ではナノワイヤの先端近傍の分子しか検出できず、細胞内全体の分子の情報を得ることはできない。そこで、SERS 特性の向上を目指し、銀ナノワイヤ (AgNW) に表面処理を施し凹凸を形成する方法を検討した。

【方法】

1. AgNW の合成^[1]

ポリビニルピロリドン (PVP, Mw ~33,000) 0.133 g, エチレングリコール (EG) 9.66 mL をガラス製バイアル瓶に加え、160 °C に加熱した。攪拌子の回転数 600 rpm で 1 時間攪拌した。次に 4 mM の塩化銅 (II) の EG 溶液を 80 μL 加えて 10 分間攪拌した。攪拌速度を 1000~1200 rpm に上げた後、1.2 mM の硝酸銀 (I) の EG 溶液を 5 mL を 1 分ごとに 100 μL の AgNO₃ 溶液を一滴ずつ加えた。AgNO₃ 溶液を加えた後、攪拌速度を 600 rpm に落とし 1 時間攪拌した。AgNW 溶液の温度が室温まで下がったことを確認し、エタノールで洗浄、置換して保存した。

2. AgNW の表面処理^[2]

AgNO₃ の EG 溶液 (94 mM) に AgNW を加えた後、80°C で 0~90 分加熱した。

3. AgNW の SERS 測定

AgNW、表面処理した AgNW をそれぞれ 0.2mM 4-mercaptobenzoic acid (4-mba) のエタノール溶液に浸して一晩攪拌し、ラマン顕微鏡で SERS を測定した。

【結果・考察】

ポリオール合成法^[1]によって直径200nm程度の銀ナノワイヤが得られた。得られた銀ナノワイヤを硝酸銀溶液で加熱すると、加熱5分後に、ワイヤ表面に小さな凹凸が形成される様子が確認された (Fig. 1b)。さらに加熱を続けると、銀ナノワイヤがエッチングされ、刻みの入った構造体が形成された (Fig. 1c-e)。ポリオール合成で作られた AgNW は断面が五連双晶構造のワイヤ状の形状をしており、側面の{100}面は PVP によってキャッピングされることで安定化されている (Fig.2)。この{100}面がエッチングされて、{111}面が露出することによって、AgNW の側面に刻みが入ると考えられる。刻みの入った凹部分と側面の角度は 120 度であり、{100}面と{111}面の二面角と一致する。

この表面処理された銀ナノワイヤと処理前の銀ナノワイヤの SERS 測定を行った (Fig.3a)。処理時間 90 分のナノワイヤでは、EF (enhancement factor) が 5×10^4 と算出された。未処理のナノワイヤでは微弱なラマンシグナルしか観測されなため、表面処理によって SERS 特性が向上していることが明らかとなった。また、ラマンシグナルの強度によって、マッピングを行ったところ (Fig 3b)、処理後のワイヤ全体から SERS シグナルが得られていることが分かった。このナノワイヤを細胞内に差し込み、単一細胞内全体の局在プラズモンを計測することが可能になると推測される。

【参考文献】

- [1] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia. *Nano Lett.* **2003**, 3, 955-960.
- [2] R. L. S. Tan *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 10770-10773.

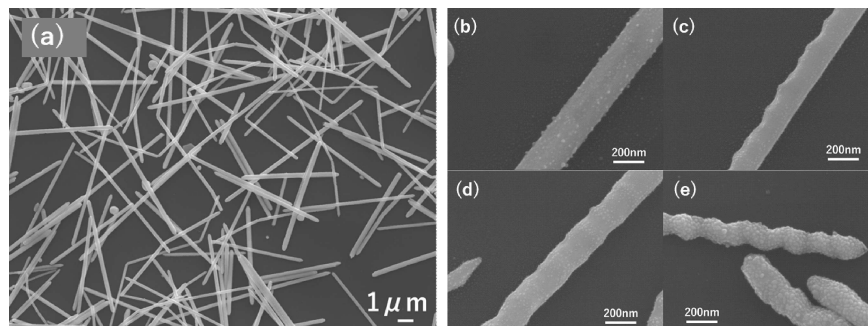


Fig.1. Scanning electron microscope images of Ag NWs after etching. Etching time was varied (a) 0min, (b) 5min, (c) 30min, (d) 60min, (e) 90min.

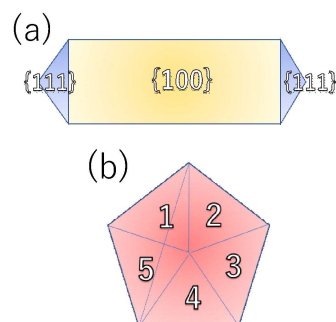


Fig.2. Schematic illustration of AgNWs: the views from (a) long axis and (b) short axis.

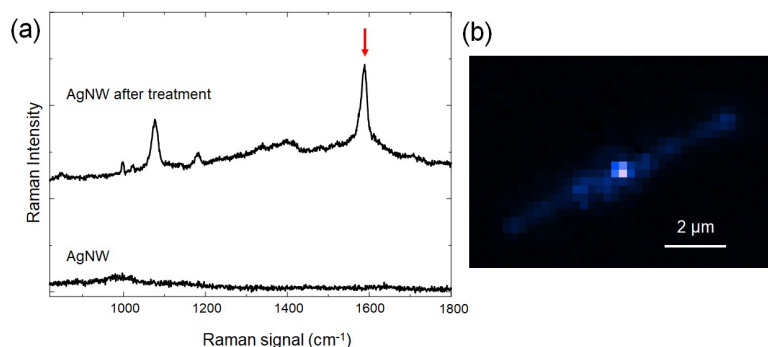


Fig.3. (a) SERS spectrum of AgNW before and after etching. The red arrow indicates the peak used for intensity mapping. (b) Mapping of Raman intensity of etched Ag nanowires.