銀表面上アミノ基終端膜の膜質改善による銀ナノ粒子固定数密度向上

Increasing the number density of AgNPs immobilized on Ag surface by refining the amino-terminated layer

広島大学先端物質科学研究科 °時安広大, 鈴木仁, 坂上弘之

Hiroshima Univ. °K. Tokiyasu, H. Suzuki, H. Sakaue

E-mail:ktokiyasu@hiroshima-u.ac.jp

[序論] 金属ナノ構造に誘起される局在場を利用した表面増強ラマン散乱(SERS)は、ラマン分光法の感度を向上させる 1 つの方法である。我々はアミノ基終端銀基板上に、カルボキシ基終端銀ナノ粒子をアミド結合によって固定することで、増強用基板の作製を試みた[1]。今回は、結合膜の膜質を改善することで固定粒子数密度の向上を目指した。

[実験] 銀基板をアミノウンデカンチオール(AUT)のエタノール溶液に浸漬させ、アミノ基終端化した。濃度0.01、0.1、1、2mMの4条件、浸漬時間2、14、20、24、27hの5条件で処理を行った。エタノールと純水でリンスした後、カルボキシ基終端銀コロイドに浸漬させ、銀ナノ粒子を固定した。アミノ基終端表面の化学構造をXPS、粒子固定後の固定粒子数をSEMで評価した。

[結果・考察] AUTを修飾した銀表面のXPSスペクトルにおいて、チオール基が銀と結合することで形成された金属硫化物に起因するピークに加えて、硫黄酸化物に起因するピークが確認された。硫黄酸化物の存在量S_{Ox}/Ag、硫黄の総量S_{SUM}/AgとAUT反応量との関係をFig.1に示す。ここで、反応量は濃度と浸漬時間の積で表わした。反応量の増加に対して、S_{SUM}/Ag、S_{Ox}/Agともに増加し、1mM×h以上ではS_{SUM}/Agが飽和している一方で、S_{Ox}/Agは減少した。以上の結果は次のように解釈できる。チオール基が酸化した分子が不純物として修飾処理液中に存在するため、反応量に応じたAUT修飾量の増加によるS_{SUM}/Agの増加と共に、S_{Ox}/Agも増加する。そして修飾量が飽和に達した後、酸化した分子が未酸化の分子で置換されることでS_{Ox}/Agが減少する。その結果、反応量を多くすると、酸化した分子の少ない高純度なAUT修飾膜が形成される。過去にも、チオール基が酸化した分子が未酸化の分子で置換されることが報告されている[2]。

金属硫化物の存在量S_{thiol}/Agと銀ナノ粒子の固定粒子数密度の関係(Fig.2)では、S_{thiol}/Agが増加するにしたがって、固定粒子数密度が向上した。以上の結果から、10mM×h以上の十分な処理をおこなうことで、AUT修飾膜の膜質が改善され、固定粒子数密度が向上することが分かった。

[1]時安他、第78回秋季応用物理学会学術講演会、2017、8p-S21-14
[2]Scott J. R. et al. Anal. Chem. 69, 1997, 2636-2639.

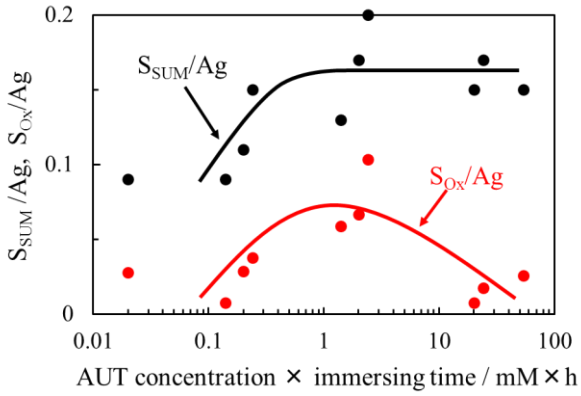


Fig.1 The relation between S_{SUM}/Ag, S_{Ox}/Ag and AUT concentration×immersing time

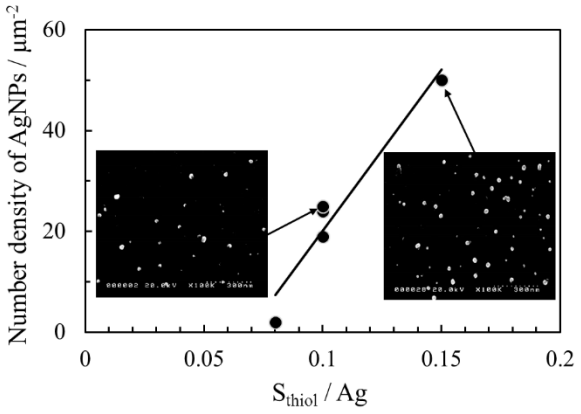


Fig.2 The relation between S_{thiol}/Ag and the number density of AgNPs

© 2019年 応用物理学会