



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Gold-coated silver nanowire-based Tip-Enhanced Raman Spectroscopy probe for long life and high enhancement [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	文, 晗
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第15544号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89422
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Han_Wen_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (情報科学)

氏名 Wen Han

審査担当者 主 査 教 授 雲林院 宏

副 査 教 授 橋本 守

副 査 教 授 平田 拓

副 査 准教授 平井 健二

学位論文題名

Gold-coated silver nanowire-based Tip-Enhanced Raman Spectroscopy probe for long life and high enhancement

(金コート銀ナノワイヤを用いた探針増強ラマン散乱プローブの開発)

分光技術は幅広い分野で重要な分析手段となっており、多くの基礎的な現象の本質的な理解を形成している。その中でも、ラマン分光法は重要な手法の一つである。ラマン散乱は、分子の電子基底状態の振動モードのみに関係する。そのため、各分子は固有のラマンスペクトルを持ち、ラマンスペクトルは「分子の指紋」と呼ばれている。ラマン分光法は、非侵襲的な測定が可能であること、サンプルの準備が簡単であること (ラベルフリー)、異なる分析物を同時に検出できることなどの利点を有している。しかし、その強度は本質的に弱く、空間分解能は回折限界によって制限されるため、応用の妨げとなっている。これらの欠点を克服するために、ラマン信号の強度を飛躍的に高める表面増強ラマン散乱 (SERS) 法が開発された。しかし、SERS では、Ag、Au、Cu などの貴金属でできたナノ構造体を基板することが多いが、目的の試料に対して SERS 活性位置 (ホットスポット) を特定することが困難である。これを克服するために、探針増強ラマン分光法 (TERS) と呼ばれる革新的な技術が注目を集めてきた。

TERS は、ラマン分光法と走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を組み合わせたものである。銀や金などの貴金属で構成された SPM 探針先端に励起される局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) による電磁場増強を利用して、ラマン信号を劇的に増幅し、探針下の領域に局在させることにより、TERS はナノスケールの分解能でラマンと試料表面構造の相関画像を得ることが可能となる。TERS システムでは、SPM 部として走査型トンネル顕微鏡 (STM)、せん断力顕微鏡 (SFM)、原子間力顕微鏡 (AFM) が考えらるが、中でも AFM を用いた TERS が、より安定で高速、かつ基板固有の制約がないことから広く利用されている。

AFM-TERS で広く用いられている探針は、貴金属を蒸着した AFM プローブである。

しかし、金属蒸着法で作製されたプローブは、プローブ再現性が非常に低く、その物理的強度の低さからマッピングや保存の寿命に限界があることが課題であり津末けている。そのため、探針先端におけるナノスケールでの表面構造の精密な制御を実現することが、AFM-TERS にとって重要である。

所属研究室は、化学合成銀ナノワイヤー (AgNW) ベースの AFM-TERS プローブを開発してきた。AgNW の液相合成の高い均質性のおかげで、優れたプローブ再現性と高い TERS 性能を達成できるが、銀の酸化による短い寿命が課題であった。また、この製造方法では、AgNW の突出長を低

く制御することができないという問題がある。そこで、本論文では、耐久性、長さ制御、および強化の解決に焦点を当てた。

第2章では、AgNWを用いたTERSプローブの寿命制限を克服し、性能を向上させるために、簡単なAuコーティング法を提案した。Auコーティングのために、異なる[Au]/[Ag]モル比を検討した。TERSの性能は、複数のマッピングによる増強係数(EF)と信号対雑音比の変化、および空気中での保存寿命の観点から評価した。AuコーティングしたAgNWは、AgNWやガルバニック置換したAgNWよりも高いEFを示したが、2つのモル比の間では顕著な差はなかった。しかし、より長い走査時間や複数のマッピングを行った場合、低濃度の金でコーティングしたプローブは高いEFを維持したまま、より長期的な安定性を示すことが明らかとなった。さらに、AuコーティングしたAgNWプローブは空気中でもより長い保存寿命を持ち、1つのプローブで長時間かつ複数のTERSマッピングを可能にすることが明らかとなった。

第3章では、AgNWの長さ制御を実現するために、水-空気界面におけるAgNW電解切断法を提案した。この界面切断法と切断後のAgNW表面へのAuコーティングを組み合わせることで、さらに高い耐久性、優れたEF、高い空間分解能を得ることが可能となった。TERSの性能は、複数のマッピングによるEFの変化と空間分解能の観点から評価した。Au濃度とpHを適切に設定した水溶性AuコーティングAgNWは、原型のAgNWに比べて100倍高いEFと2倍高い空間分解能(5nm)を達成した。

これを要するに、著者は、化学合成により作成した銀ナノワイヤー表面を金原子でコーティングすることで、その形状を変えずに酸化しにくいワイヤーを作成することが可能であることに着想し、それを探針増強ラマン顕微鏡用のプローブとして応用した。それにより、第1部ではこれまで利用されてきたプローブよりも長寿命で高感度な探針増強ラマン顕微鏡用プローブを新たに開発した。第2部では、水空気界面で銀ナノワイヤーを電解切断することで、任意長さのプローブを作成する方法を新たに開発し、第1部で開発した金コーティングと組み合わせることで、従来のプローブよりも、酸化に強く、かつ高い分光感度を有した新たなプローブ開発に成功した。よって著者は、北海道大学博士(情報科学)の学位を授与される資格あるものと認める。