

SEIRA分光法を用いた無電解金メッキ膜上のクラウンエーテルの研究

広大院・理

○松下 高輔, 江幡 孝之, 井口 佳哉

SEIRA Spectroscopic Study of Crown Ether on Electroless Plating Film of Gold

○Kosuke Matsushita, Ebata Takayuki, Yoshiya Inokuchi
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

【Abstract】

Crown ethers (CEs) can include metal ions selectively in solution. We have revealed the inclusion manner and the origin of ion selectivity of CE that are chemically adsorbed on a gold film by Surface Enhanced Infrared absorption (SEIRA) spectroscopy. In this study, we employ an electroless plating method for forming the gold film. Then we examine the correlation of the plating condition with IR absorption intensity. It is revealed that the plating time from 60s to 90s enhances the intensity of SEIRA spectra the most. To find the reason of this result, SEM images of the plating films of gold are observed and compared with the SEIRA intensity. It is clarified that the plating film consists of nano fine particles of gold, which highly enhances the IR intensity. Furthermore, it was revealed that the longer the plating time is, the larger the density of the nano fine particles is, which also influences the intensity of SEIRA spectra.

【序】

クラウンエーテル(CE)は溶液中において、金属イオンを選択的に包接し錯形成することが知られている。我々はCEの金属イオン包接構造とイオン選択性の関連性を分光学的知見から明らかにすることを目的とし、表面増強赤外吸収(SEIRA)分光法により研究を行ってきた^[1]。これまでは真空蒸着法により金薄膜を形成してきたが、本研究では、真空蒸着法に比べてより簡便かつ低コストで、より基板との密着性が良好な金薄膜を形成できるとされている無電解メッキ法^[3]を採用し、その金薄膜上の $K^+ \cdot 18\text{-Crown-6}$

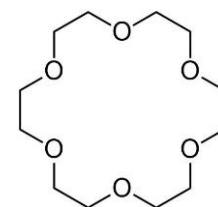


Fig. 1. 18-Crown-6 (18C6)

($K^+ \cdot 18C6$)錯体に対して SEIRA 分光法を行った。また、赤外吸収強度に対するメッキ条件依存性について調べ、金メッキ膜の SEM 像との比較を行った。

【方法 (実験・理論)】

Fig. 2 に示した手順で、シリコン製の ATR 用直角プリズム上に金薄膜を形成させた^{[2][3]}。メッキ時間は 30、60、90、120 秒で行った。金薄膜に化学吸着させた CE は、 $18C6\text{-CH}_2\text{-O-(CH}_2)_6\text{-SH}$ である(Fig. 3 参照)。SEIRA 測定では、KCl 水溶液を CE 修飾した金薄膜上に添加して $K^+ \cdot 18C6$ 錯体を形成させ、SEIRA スペクトルを測定した(Fig. 3)。このスペクトルと純水を添加したときのスペクトルの差をとり、 $K^+ \cdot 18C6$ 錯体の形成に伴う赤外吸収スペクトルの変化を差スペクトルとして得た。SEM では、シリコンウエハーに製膜した金メッキ膜を観察した。

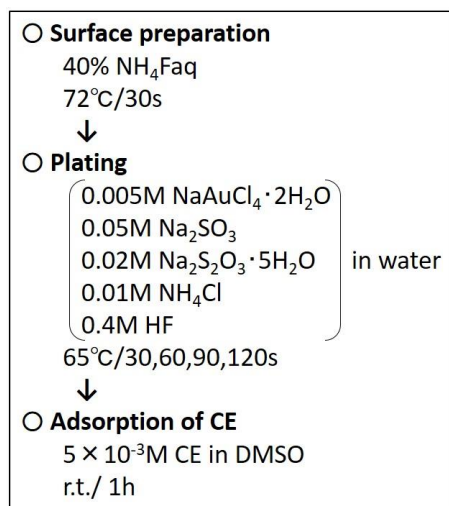


Fig. 2. Preparation procedure for ATR Si prism

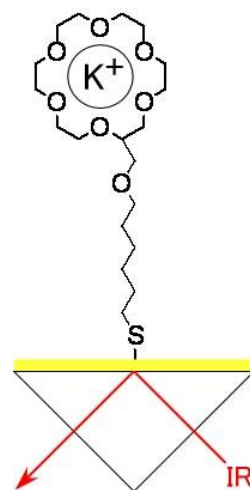


Fig. 3. Schema of ATR-SEIRA

【結果・考察】

Fig. 4 に無電解メッキ法で製膜した金薄膜上の 18C6 の SEIRA スペクトルを示した。いずれも~1100 cm⁻¹に、18C6 の C-O 伸縮振動が微分形の信号として観測されている。これらのスペクトルから、スペクトル強度はメッキ時間に依存しており、メッキ時間が 60 秒~90 秒の場合に最も大きいスペクトル強度が得られることが分かった。

この原因を探るために、それぞれのメッキ時間で製膜した金メッキ膜の SEM 像を測定した。Fig. 5 はメッキ時間が 60 秒のときの金薄膜の SEM 像である。これより粒径 15-30 nm の粒子が粒径 60 nm の塊を形成していることが明らかになった。この金ナノ微粒子が SEIRA スペクトルの強度を増強させていると考えられる。この粒径と膜厚はメッキ時間に依存せず、膜厚は 100~150 nm であることが分かり、メッキ時間を長くするにつれて、金ナノ微粒子がより密に並ぶことが明らかになった。したがって、金ナノ微粒子の密度が SEIRA スペクトルの強度に影響を与えていると推測できる。

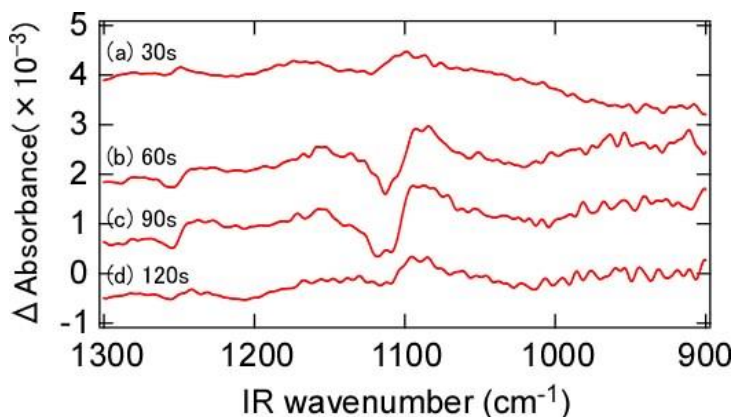


Fig. 4. SEIRA spectra

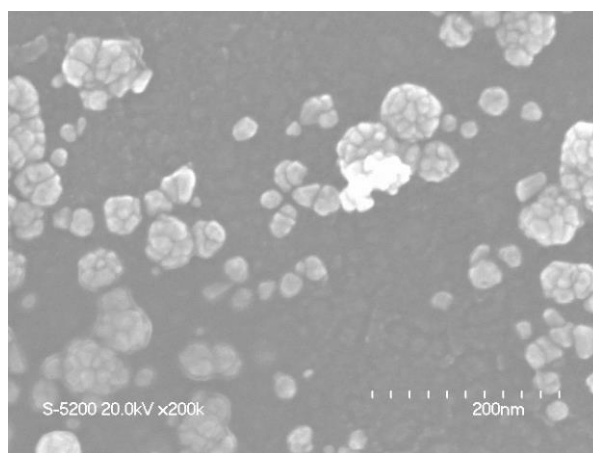


Fig. 5. SEM image

【参考文献】

[1] Yoshiya Inokuchi, Takahiro Mizuuchi, Takayuki Ebata, Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino, Tetsunari Kimura, Hao Guo, Yuji Furutani, *Chem. Phys. Lett.* **592** (2014), pp. 90-95.
 [2] Hiroyuki Sakaue, Shinya Fujiwara, Shoso Shingubara, Takayuki Takahagi, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001), pp. 309-311.
 [3] Taro Uchida, Masatoshi Osawa, *Rev. Plarogr.* **62** (2016), pp. 93-100.