

SEIRASに適した無電解金メッキ膜の作製と構造評価

広島大院・理

○松下 高輔, 加治屋 大介, 齋藤 健一, 灰野 岳晴, 江幡 孝之, 井口 佳哉

Preparation and Structure of Electroless Plating Film of Gold Suitable for SEIRAS

○Kosuke Matsushita, Daisuke Kajiya, Ken-ichi Saitow,
Takeharu Haino, Takayuki Ebata, 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 Spectroscopy (SEIRAS). Previously, we have formed a gold thin film by vacuum deposition. In this study, we employ electroless plating, which is easier than vacuum evaporation method and does not require a special equipment, for forming a gold film. We measure SEIRA spectra of a self-assembled monolayer (SAM) of a thiol derivative of 18-crown-6 (18C6). Furthermore, we measure SEM and AFM images of a gold film forming by vacuum deposition and electroless plating and the SAM on it. We examine a better preparation procedure and structure of electroless plating film of gold suitable for SEIRAS on the basis of the above measurements.

【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、表面増強赤外分光(SEIRAS)により研究を行ってきた[1]。また最近はこれを応用して、有機配位子によるランタノイドやアクチノイドの分離を目的とした研究も行っている[2]。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で、特別な装置を必要としないことから放射線管理区域での製膜も可能な無電解メッキ法[3]を採用し、金メッキ膜上の K^+ -18-Crown-6 (K^+ -18C6)錯体に対して SEIRAS を行った。また、その金メッキ膜と、金メッキ膜上の 18C6 チオール誘導体の自己組織化単分子膜(SAM)の構造を SEM と AFM により評価し、真空蒸着膜の場合と比較した。そして、より増強効果が得られる金メッキ膜を作製できる条件を探索した。

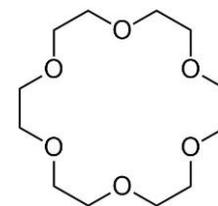


Fig. 1. 18-Crown-6 (18C6)

【方法 (実験・理論)】 ATR-SEIRAS にはシリコン製直角プリズムを使用した。このプリズム表面をアルミナ粉末で研磨した。次にプリズム表面を流水中で紙ウエスで摩擦し、純水, アセトン, 純水, 純水の順で超音波洗浄した。その後プリズム表面を室温で1分間 40% NH_4F 水溶液に浸漬し、洗浄してから 50 °Cで1分間メッキ液に浸漬し

た。メッキ液の組成[2]は Fig. 2 に示した。

そして得られた金メッキ膜を王水で溶解した後、再度同条件でメッキを行った。この手順で作製した金メッキ膜に電位走査した後、金メッキ膜上に 18C6-CH₂-O-(CH₂)₆-SH (Fig.3 参照) DMSO 溶液を添加することで SAM を得た。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⁺·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⁺·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 と AFM では、シリコンウエハーに作製した金メッキ膜および金メッキ膜上の 18C6-CH₂-O-(CH₂)₆-SH の SAM を観察した。

0.005M NaAuCl ₄
0.05M Na ₂ SO ₄
0.02M Na ₂ S ₂ O ₃
0.01M NH ₄ Cl
0.4M HF
in water

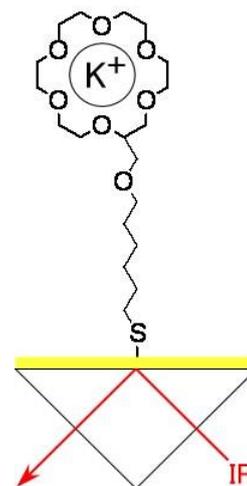


Fig. 2. Composition of plating solution

Fig. 3. Scheme of ATR-SEIRA

【結果・考察】

上に示した手順で作製した金メッキ膜を SEIRAS に用いることにより、再現性の高い SEIRA スペクトルを得ることができた。Fig. 4 は、(a) 真空蒸着法と(b) 無電解メッキ法でそれぞれ形成させた金薄膜上の 18C6 チオール誘導体 SAM の SEIRA 差スペクトルである。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。無電解メッキ法で作製した金薄膜の場合は、真空蒸着法の場合と比較して、増強効果は約 1/3 倍であった。現在、より高い増強効果が得られるメッキ条件を探索中である。

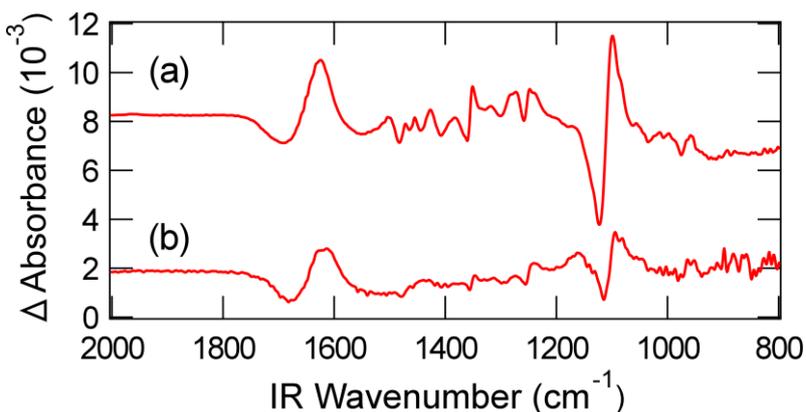


Fig. 4. SEIRA spectra

【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**, 90 (2014).
- [2] 仙台, 第11回分子科学討論会, 1P050 (2017)
- [3] Taro Uchida, Masatoshi Osawa, *Rev. Plating.* **62**, 93 (2016).

【謝辞】

本研究を進めるにあたって、大澤雅俊 先生(北大名誉教授)と本林健太 先生(名工大助教)に大変お世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。