

真空蒸着した *p*-ニトロ安息香酸の表面増強 赤外吸収スペクトルと走査型電子顕微鏡による 吸着過程に関する研究

吉留 俊史* 小原 太郎* 田島 ゆくみ*
宮崎 渉** 肥後 盛秀*

Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectra of *p*-Nitrobenzoic Acid Evaporated on
KBr\Ag Surface and Its Adsorption Process by Using Scanning Electron Microscope

Toshifumi YOSHIDOME*, Taro OBARA*, Yukumi TASHIMA*,
Wataru MIYAZAKI** and Morihide HIGO*

Surface-enhanced infrared absorption (SEIRA) spectra of *p*-nitrobenzoic acid which was evaporated in vacuum on KBr\Ag surface were measured, and its adsorption process was studied by using scanning electron microscope (SEM). SEIRA spectra showed that solvent does not affect substrate dependence of the SEIRA spectra. SEM showed possibility of non-linear self-assembled-grown film of *p*-nitrobenzoic acid on KBr\Ag surface.

Keywords: surface-enhanced infrared absorption, *p*-nitro benzoic acid, SEIRA, substrate, SEM, non-linear, self-assemble

1. 緒言

Au、Ag、CuなどをCaF₂などの基板の上に薄く島状に蒸着すると赤外吸収強度が増大する表面増強赤外吸収(SEIRA)現象が観測される¹⁾。SEIRAは、単分子層を測定するのに十分な感度をもつこと、表面選択則が成り立つこと、様々な基板に応用できること、室温大気圧下での測定が可能なこと、などの理由から表面分析法としての可能性は非常に高い。

SEIRAの一般的機構として局在プラズモンモデルが提案されている¹⁾。即ち、島状の金属膜に赤外光を照射すると金属微粒子のプラズマ振動が励起さ

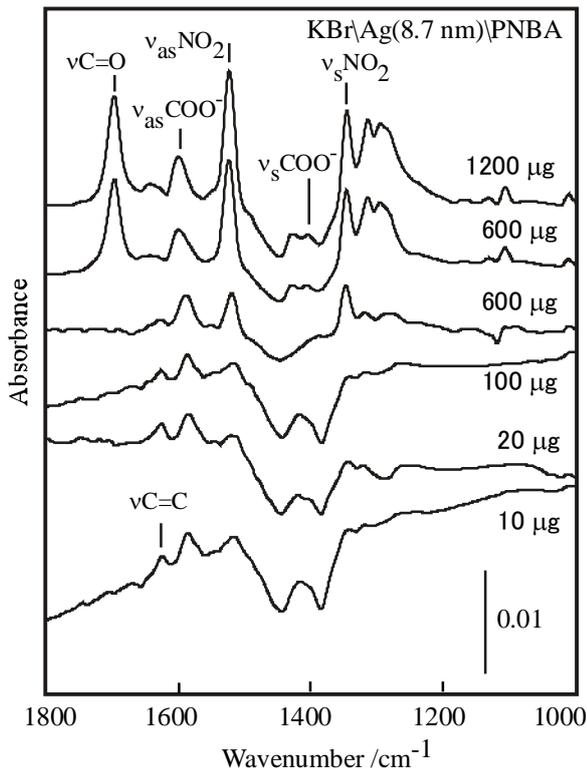
れ、金属粒子の近傍に強い局所電場が生じる。そのため分子が強く振動励起され、赤外吸収強度が大きくなる¹⁾。しかし不明な点も多く残されており、盛んに研究されている。その一つに、用いる基板によりSEIRAスペクトルが異なる基板依存性がKBr、CaF₂、BaF₂、KRS-5などで観測されている²⁾。

我々はこれまで、金属薄膜として一般的なAgなどの他にPbでも増強が起こること、さらにPb膜が厚くて(～100 nm)も増強が起こること、などを明らかにし、それを微量分析へ応用してきた^{3), 4)}。一方、基板依存性に関して、KBr基板を用いて研究を行ってきた⁵⁾。通常用いられるCaF₂基板にAgを蒸着して*p*-ニトロ安息香酸(PNBA)を吸着させてSEIRAスペクトルを測定すると、対称モードが非対称モードと比較してはるかに強く観測され、既存の

2007年8月20日受理

* 応用化学工学科

**博士前期課程応用化学工学専攻



図一 1 ポートへの仕込み量を変えて測定した SEIRA スペクトル

理論によりよく説明される。ところが KBr 基板では、非対称モードが強く現れる^{2),5)}。吸着量が少ないほど、この現象が観られる確率が高いことが分かった⁶⁾。ところがこれらは、試料である PNBA をクロロホルム溶液から吸着させてスペクトルを測定したもので、基板依存性への溶媒の関わりが考えられた。そこで本報告では、真空蒸着法により PNBA を気相から KBr\Ag 表面に吸着させて実験を行ない、溶媒の関与について調べた。さらに走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) 測定を行って吸着過程の考察、さらに画像と SEIRA スペクトルとの比較も行なった。

2. 実験装置と方法

2.1 PNBA の真空蒸着法

真空中で KBr 基板 (約 5×6×6 mm) に、水晶振動子型膜厚計で膜厚を制御しながら銀を蒸着して、KBr\Ag 表面を作成した。

蒸着用ポートに PNBA メタノール溶液をマイクロピペットで一定量滴下した。メタノールが蒸発したあとポートの上約 20 cm の位置に KBr\Ag をセットし、ポートに電圧を印加して PNBA を蒸発させ、KBr\Ag 表面に吸着させた。

2.2 PNBA の吸着量の算出法

この真空蒸着法により表面上に吸着される PNBA の質量を次のようにして見積もった。まず、PNBA の単分子吸着時の表面存在量は、分子軸を表面に垂直に吸着していると仮定した場合、

$$152[\text{ng}/\text{cm}^2] = 152 \times 10^{-9}[\text{g}/\text{cm}^2]$$

である。一方、PNBA は真空蒸着するとき、上半球状に蒸発すると考えられる。半径 $r=10.5 \text{ cm}$ のときの半球面積は、

$$4\pi r^2 \times 1/2 = 692 \text{ cm}^2$$

である。よって、ポートに仕込むべき PNBA の量は、

$$152 \times 10^{-9}(\text{g}/\text{cm}^2) \times 6.94 (\text{cm}^2) = 1.05 \times 10^{-4} \text{ g}$$

と求められる。

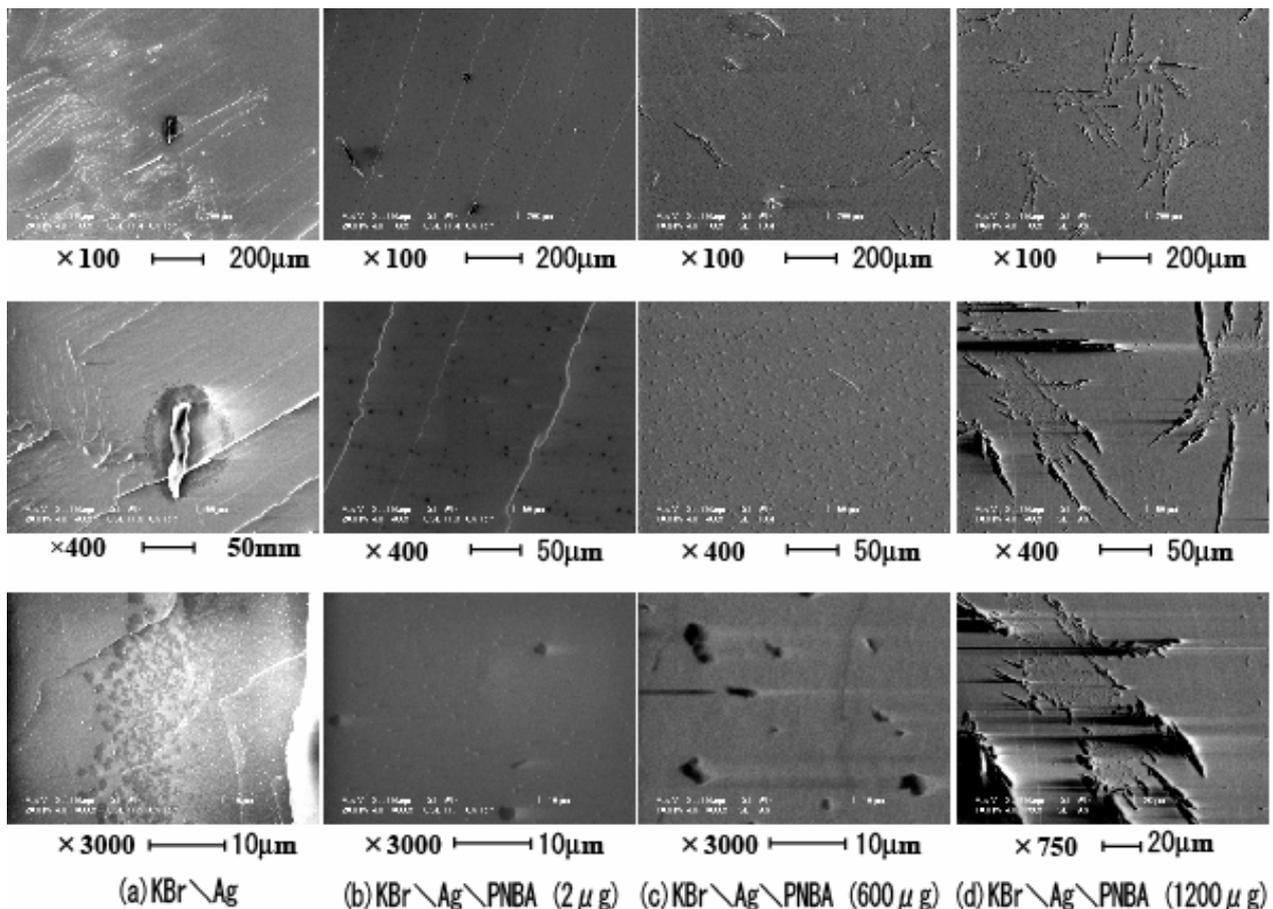
3. 実験結果と考察

3.1 真空蒸着法による SIRA スペクトル

図一 1 は、KBr\Ag 表面に真空蒸着した PNBA の SEIRA スペクトルで、仕込み量は 10~1200 μg である。仕込み量 1200 μg ではカルボニル基によるピーク ($\nu\text{C=O}$) が観られ、多分子層であることが分かる。600 μg では $\nu\text{C=O}$ が観測される場合とされない場合があった。さらに仕込み量を減らすと、溶液滴下法⁶⁾と同様に対称バンドが小さくなるのが観測された。同様な実験の複数回平均をとり、 $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ に対する各バンドの相対強度を仕込み量に対して求めた。 $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ は溶液滴下法⁶⁾とほぼ同様に緩やかに減少した。 νNO_2 は溶液滴下法⁶⁾と同様に、 $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ より大きく減少した。すなわち、KBr\Ag に観られる特異な SEIRA スペクトルに溶媒は関与していないことが示唆された。

3.2 SEM 観測による吸着形態

様々な仕込み量で PNBA を KBr\Ag 表面に真空蒸着



図一 2 KBr/Ag/PNBAのSEM

してSEM観測を行った(図一2)。仕込み量 $2\mu\text{g}$ では、 $\times 400$ および $\times 3000$ のSEMには黒い粒子のようなものがまばらに観られた。KBr/Ag表面には観られないので、これはPNBAが析出したものと考えられる。同様に仕込み量 $600\mu\text{g}$ でも、粒子状のものが観測された。KBr/Ag表面との比較から、これらがPNBAの析出物であることがわかる。 $2\mu\text{g}$ 仕込みと比べると、粒径は大きく成長し、また高濃度で生成している。 $1200\mu\text{g}$ 仕込みでは、PNBAが樹状に析出したものがまばらに観られた。 $600\mu\text{g}$ 以下の仕込みで観られた小粒子も観られるが、これらは樹状析出物の縁には観測されていない。これより樹状析出物は小粒子が集合して生成したものと考えられる。樹状析出物は $600\mu\text{g}$ ではまったく観られず $1200\mu\text{g}$ から現れた。これらのことから、樹状析出は非線形な自己組織的な現象の可能性が考えられ、今後更に実験を行い確認していく予定である。

3.3 SEIRAとSEMに基づく表面状態・形態解析

SEIRAとSEMの結果をあわせて比較解析した。ポートへの仕込み量が少ないとSEIRAではVCOが観られず、 $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ が強く観測された。SEMでは粒子状のPNBAが観測された。仕込み量を増やす($600\mu\text{g}$)と、SEIRAで対称バンドが大きくなり、VCOが認められた。SEMでは小粒子が成長するとともに高密度に生成した。更に仕込み量を増やす($1200\mu\text{g}$)と、SEIRAではVCOが強く観測され、SEMでは樹状析出物が観られた。

4. 結言

溶液法と同様に真空蒸着法でも、非対象バンドに対して対称バンドは吸着量を減らすと弱くなった。すなわち、KBr/Agに観られる特異なSEIRAスペク

トルに溶媒は関与していないことが示唆された。

仕込み量が少ないと SEIRA では VCO が観られず、 $\nu_{as}COO^-$ が強く観測された。SEM では粒子状の PNBA が観測された。仕込み量を増やすと、SEIRA で対称バンドが大きくなり、VCO が認められた。SEM では小粒子が成長するとともに高密度に生成した。更に仕込み量を増やすと、SEIRA では VCO が強く観測され、SEM では樹状析出物が観られた。

PNBA の樹状析出はある吸着量から急に現れることから、非線形な自己組織的な現象である可能性が示唆された。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（課題番号：基盤研究(C)17550081、平成 17-19 年度）の補助により行われたものです。御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Osawa M. and M. Ikeda (1991): Surface-Enhanced Infrared Absorption of *p*-Nitrobenzoic Acid Deposited on Silver Island Films: Contributions of Electromagnetic and Chemical Mechanism. *J. Phys. Chem.*, Vol.95, p9914.
- 2) Nishikawa Y., K. Fujiwara and T. Shima (1990): Qualitative Analysis of Nanogram Samples with Fourier Transform Infrared Transmission Surface Electromagnetic Wave Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, Vol.44, p.691.
- 3) Yoshidome T., T. Inoue and S. Kamata (1997): Intensity Enhancement of the Infrared Transmission Spectra of *p*-Nitrobenzoic Acid by the Presence of the Pb films. *Chem. Lett.*, No.6, pp.533-534.
- 4) Yoshidome T. and S. Kamata (1997), Surface Enhanced Infrared Spectra with the Use of the Pb Film and its Application to the Microanalyses. *Anal. Sci.*, Vol.13 suppl., pp.351-354.
- 5) 宮崎 渉 (2004) : 表面増強赤外吸収現象に観られる基板依存性の機構解明. 修士論文, 鹿児島大学大学院理工学研究科応用化学工学専攻, 鹿児島, 56pp.

- 6) 田島 ゆくみ (2005) : *p*-ニトロ安息香酸の単分子領域で観られる表面増強赤外吸収スペクトルの特異性に関する研究. 卒業論文, 鹿児島大学工学部応用化学工学科, 鹿児島, 38pp.