

# 外部反射/SEIRA 法による新しい高感度表面分析法の開発

Surface-Enhanced Infrared External Reflection Spectroscopy at Low Reflective Surfaces and Its Application to Surface Analysis of Glasses and Polymers

西川 雄司\*  
Nishikawa, Yuji

大澤 雅俊\*\*  
Osawa, Masatoshi

A surface-enhanced infrared reflection spectroscopy has been developed for the characterization of thin organic films on low reflective substrates. The substrates of BaF<sub>2</sub>, microscope slide glass, and poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)resin were studied. The sensitivity of the reflection infrared spectroscopy at these surfaces is remarkably improved by evaporating very thin silver films on the sample surfaces. We show that this technique is promising as a surface analytical tool, for glasses and polymers.

## 1 はじめに

高分子材料等の固体表面及び界面は、材料の物理的、機械的あるいは化学的な性質に重要な影響を及ぼす。近年、材料の微細化、高機能化に伴い、固体表面あるいは界面の状態を分子レベル又は原子レベルで理解する必要性がますます増加している。

その一端として著者らは、透過法を用いた銀蒸着膜による赤外吸収強度の増大効果（これを表面増強赤外吸収; Surface-Enhanced Infrared Absorption:SEIRA と呼ぶ）を利用した高感度な表面分析法を新たに開発した<sup>1)</sup>。これにより高分子表面等に存在する単分子レベルの極微量な物質の同定が可能であることを明らかにした。ここで開発した方法（透過/転写法）は、ナノメートルオーダーの極めて薄い表面層の分析が可能であるが、表面層の転写現象を利用しているため、試料表面が平滑で密着性があること、オイルなどの転写性のある試料に限定される難点があった。一方、SEIRA は提案されている原理が妥当であるならば、光学的な配置に関係無く、すなわち透過法、反射法に関係無く観測されることが考えられる。そして、光学配置の中で外部反射法を利用すれば、上述の難点はほぼ克服出来ると期待される。

そこで著者らは、外部反射法による SEIRA の検討を行い、新しい表面分析法として非常に有用であることを明らかにし、実用試料への応用を試みた。また、外部反射スペクトルのシミュレーションを行い SEIRA 機構に関してより詳細に検討を行った。

## 2 SEIRA の機構の考察

SEIRA の機構では、大澤ら<sup>2) 3)</sup>の提案する電磁気学的な機構が最も有力である。その概要を以下に述べる。

\* 感材技術研究所

\*\* 北海道大学触媒化学研究センター

通常、ガラス、あるいはシリコン等の基板に、銀、あるいは金などの導電性金属を極薄く蒸着させると、連続膜にならず金属微粒子が多数集合した島状膜が出来る。これは丁度、窓ガラスが曇り、多数の水滴が付着した状態と類似しており、基板、及び金属の表面エネルギーが関与していると考えられる。このような島状膜（金属微粒子膜）は、通常特有の着色現象を示す。例えば、銀の島状蒸着膜では青～青紫色に着色する。これは、個々の金属微粒子の中に閉じ込められた自由電子の集団振動（プラズマ振動）の振動周波数が、丁度可視領域（400～800nm）にあり、その光の一部を吸収したために生じる現象である。そしてこのプラズマ振動が励起されると、金属微粒子の表面近傍には、強い電場が生じることが知られている。

もし赤外光照射でもこのプラズマ振動が励起されるならば、金属微粒子表面の電場増大により、赤外吸収強度が増大すると考えられる。通常、孤立した金属微粒子のプラズマ振動は、上述のように 400～800nm の可視領域に存在するので、このままでは波長が異なり、赤外光による励起は困難である。しかし、金属微粒子が多数集まり島状膜を形成すると粒子間の双極子相互作用の増大のため、プラズマ振動数が長波長側（近赤外～赤外領域）へシフトすることが知られており、大澤らは赤外光でもプラズマ振動が励起されていることを示した。

このような状態のとき金属微粒子の近傍に分子が存在すると、分子振動に伴う双極子モーメントの変化による新たな分極が生じるので、その金属微粒子の分極率が変化するはずである。更に、この双極子相互作用に伴うプラズマ振動の励起は、銀微粒子の縁の部分（すなわち金属微粒子間の透き間）に集中するので、ここに吸着した分子による分極率変化に特に強く影響される。

以上より SEIRA は、分子振動を直接観測しているというよりも、むしろ固有の分子振動によって変調された金

属微粒子の分極率変化（すなわち吸光度変化）を観測していると推定される。

上述のような機構が妥当であるならば、光学的な配置に関係無く、すなわち、透過法、ART法、あるいは外部反射法でも、SEIRAが観測されると考えられる。特に外部反射法でSEIRAが観測されるならば、新しい有力な表面分析法となる期待される。そこで、著者らは、外部反射法におけるSEIRAの検討を行い、理論的なシミュレーション結果との比較を行った。

### 3 外部反射 SEIRA の検討

はじめに、外部反射法で実際にSEIRAが観測されることを確かめるために、標準試料による検討を行った。

Fig. 1は、p-ニトロ安息香酸(PNBA)を用いて、外部反射法で測定した結果を示したものである。PNBAは約4 nmの厚みになるように銀を蒸着したフッ化バリウム(BaF<sub>2</sub>)基板上に極薄く塗布した。銀の蒸着条件は前報<sup>1)</sup>に準ずる。また、測定は、ニコレー社製60SXFT-IR装置に、Harrick社製角度連続可変型反射装置、SEAGULを取りつけて行った。

Fig. 1で明らかなようにPNBAの吸収が明瞭に観測された。Fig. 1(a)はp-偏光入射、(b)はs-偏光入射におけるスペクトルである。図中の数字は入射角を示している。図で分かるように1390, 1350cm<sup>-1</sup>に非常に強い吸収が観測されたが、これはそれぞれPNBAのCOO, NO<sub>2</sub>基の対称伸縮振動に相当し、PNBAが銀蒸着膜表面で化学吸着していることを示唆しており、従来の透過法、ATR法での結果と良く一致していた<sup>1) 3)</sup>。一方、銀蒸着膜が存在しない通常の外部反射法では、PNBAの吸収はほとんど観測されなかった。

以上の結果は、外部反射法においても銀蒸着膜による赤外吸収強度の増大、すなわちSEIRAが観測されることを示している。なお、外部反射SEIRAスペクトルではFig. 1のように入射角、偏光状態により吸収がマイナス

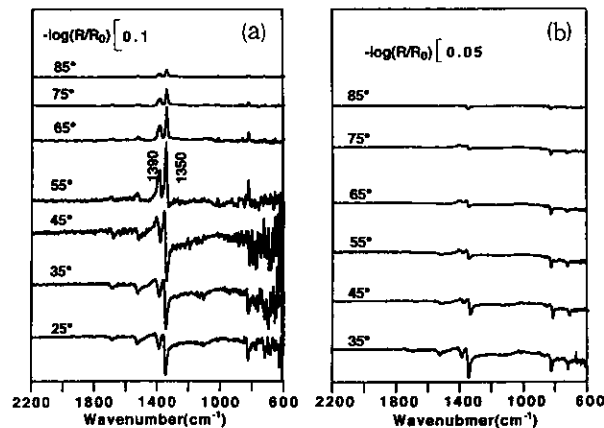


Fig. 1 Redflection SEIRA spectra of a 4-nm-thick PNBA film on BaF<sub>2</sub> for p- and s- polarizations (a and b, respectively). The thickness of the silver film is 5 nm. The numbers in the figure denote the incident angle ( $\theta$ ).

方向に反転したスペクトルを示すことがあることが分かる。この結果をより詳細に調べるため、外部反射スペクトルのシミュレーションを行った。

### 4 外部反射 SEIR スペクトルのシミュレーション

外部反射法では、入射角、及び偏光状態等の新たなパラメーター入るので、SEIRAの電磁気学的機構をより詳細に調べるのに都合がよい。この計算方法は、大澤ら<sup>3)</sup>が行った透過SEIRAスペクトルの計算方法<sup>3)</sup>と基本的には同一である。

孤立した金属微粒子分極率は、比較的容易に計算出来るが、SEIRAを示す実際の蒸着膜は、金属微粒子が多数集合した島状構造を有しており、金属微粒子間の双極子相互作用を考慮する必要がある。しかしこれを厳密に計算するには膨大な計算が必要である。幸い、金属微粒子の大きさは、赤外光の波長(2~20  $\mu$ m)に較べて著しく小さいので、光のレベルでは個々の粒子を識別することは出来ない。そこで、Fig. 2のように、蒸着膜を金属粒子分子-空気からなる均一な金属膜と仮定して、空気(屈折率  $n_1=1.0$ /金属膜 ( $n_2=n_2+ik_2$ )/基板( $n_3$ )の3層系の反射スペクトルをFresnelの式(2-2), (2-3)を用いて計算した。

$$r_{s,p} = \frac{r_{s,p,12} + r_{s,p,23} \exp(-2i\delta_1)}{1 + r_{s,p,12} r_{s,p,23} \exp(-2i\delta_1)} \quad (2-2)$$

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \bar{n}_1 d \cos\theta_1 \quad (2-3)$$

ここで、 $r_{12}$ ,  $r_{23}$ は、Fig. 2で示される界面(12; 空気/蒸着膜、あるいは23; 蒸着膜/基板界面)での反射率、又は透過率であり、各々  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $k_2$ ,  $\theta_1$  の関数である。但し、金属膜の光学的な性質(光学定数)は、通常のバルク金属のそれとは著しく異なるので、金属微粒子を回転楕円体と仮定し、Maxwell-Garnettモデル(2-4)式で与えられる有効誘電率理論により見積った。この式の中には金属粒子間の双極子相互作用の影響が考慮されている。

$$\epsilon_2 = (n_2 + ik_2)^2 = \epsilon_n \left( \frac{3 + 2Fa}{3 - Fa} \right) \quad (2-4)$$

ここで、 $\epsilon_n$ は空気層、又は未吸着の試料層の誘電率で、

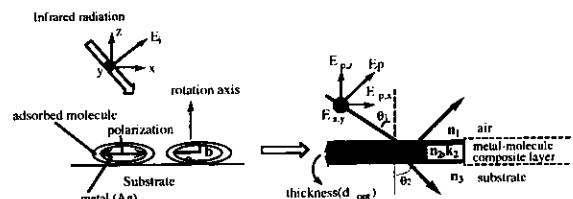


Fig. 2 Rotational ellipsoid model of a metal-island film (a) and hypothetical plane-parallel film model (b). The aspect ratio of the ellipsoid is defined as  $\eta = a/b$ .

$\epsilon_n = n^2$  で表される。F は膜中における金属の充填率（銀微粒子の密集度を示す）で、光学的な膜厚（ $d_{opt}$ ）重量膜厚（ $d_{mass}$ ）の比で示される（ $F = d_{opt} / d_{mass}$ ）。 $\alpha$  は金属微粒子の分極率で (2.5) 式<sup>2)</sup> で示され、吸着分子層の厚さと誘電率、並びに金属微粒子のサイズと形状の関数である。

$$= \left\{ \frac{(\epsilon_d - 1)[\epsilon_m L_1 + \epsilon_d(1 - L_1)] + Q(\epsilon_m - \epsilon_d)[\epsilon_d(1 - L_2) + L_2]}{[\epsilon_d L_2 + (1 - L_2)][\epsilon_m L_1 + \epsilon_d(1 - L_1)] + Q(\epsilon_m - \epsilon_d)(\epsilon_d - 1)L_2(1 - L_2)} \right\} \quad (2.5)$$

$\epsilon_s$  は、金属微粒子表面に吸着した分子の誘電率で、 $\epsilon_d$  はバルク金属の誘電率である。Q は、裸の金属微粒子と吸着した分子に覆われた金属微粒子との体積比である。L<sub>1</sub>、及び L<sub>2</sub> はそれぞれ裸の金属微粒子、及び吸着分子に覆われた金属微粒子の反電場係数で、金属微粒子の形状により変化する因子である。

(2.4)、及び(2.5)の式に示されるように、銀微粒子の分極率は、その形状により変化し、更に銀微粒子膜の誘電率は、銀微粒子の密集度合により変化することが分かる。

以上のような方法で、実際に銀蒸着膜上の p-ニトロ安息香酸(PNBA)の外部反射 SEIRA スペクトルについてシミュレーションを行った。Fig. 3 にそのシミュレーション結果を示す。

Fig. 3(a) は、p-偏光入射における PNBA のシミュレーションスペクトルで、(b) は、s-偏光入射時のシミュレーションスペクトルである。p-偏光入射時のシミュレーションスペクトルを観察すると、入射角が増大するにつれてマイナス方向に吸収が増加し、逆転したスペクトルを示すが、入射角 50° 以上となると急激に反転しプラス方向

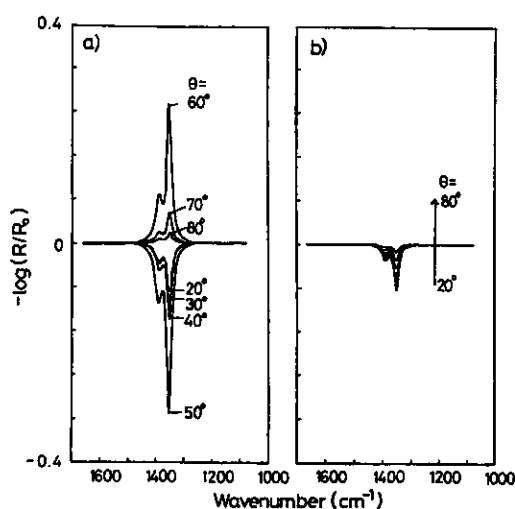


Fig. 3 Simulated reflection SEIRA spectra of a model molecular ( $d_{mol} = 1$  nm) a silver film ( $d_{mass} = 5$  nm,  $F = 0.6$ ,  $a = 20$  nm,  $\eta = 2$ ) on BaF<sub>2</sub> for p- and s- polarization (a and b, respectively).

の通常のスเปクトルとなることが分かる。更に入射角を増加させると吸収強度は減少した。また、s-偏光入射では、入射角によらず常にマイナス方向の逆転した吸収を示した。

一方、実測のスเปクトルは Fig. 1 で明らかなように、シミュレーション結果とほぼ同様な吸収形状変化を示しており、計算結果と実測結果が非常に良く一致することが分かった。このことは、上述の SEIRA 機構のモデルが非常に妥当であることを逆に示唆している。なお、実際の測定に際しては、逆転したスペクトルでは物質の同定が困難であるので、p-偏光入射で、入射角 50° 以上に設定する必要があることが分かった。

## 5 ガラス基板上的 LB 単分子膜の測定

以上のような基礎的な検討結果を基に、実際にガラス基板上に形成させた Langmuir-Blodgett (LB) 単分子膜、及び高分子成型樹脂表面の分析に応用を試みた。

初めに、LB 単分子膜をガラス表面上に形成させた試料について検討を行った。LB 法を利用した薄膜形成手法は、分子オーダーで膜の厚みを制御出来、且つ欠陥の少ない高度な分子配列を持つ膜を作成出来るので、バイオセンサーなどの機能性超薄膜を得る手段として注目されている<sup>1) 5)</sup>。Fig. 4 に、ガラス基板上的ポリ(n-ドデシルアクリルアミド)単分子膜を外部反射法（入射角 65°）で測定した結果を示す。通常的外部反射法では、Fig. 4 (b) のように吸収が全く観測されなかったが、外部反射 SEIRA 法を用いると、(a) に示すように 2920, 2850, 1625, 並びに 1540 cm<sup>-1</sup> にアルキル基、あるいはアミド基に由来する吸収が明瞭に検出された。これは、同一試料を基板上に 20 層の単分子層を形成させたときの通常の透過スペクトルとほぼ一致していた。ポリドデシルアクリルアミド単分子膜の厚みは、およそ 1.72 nm であることが示されてい

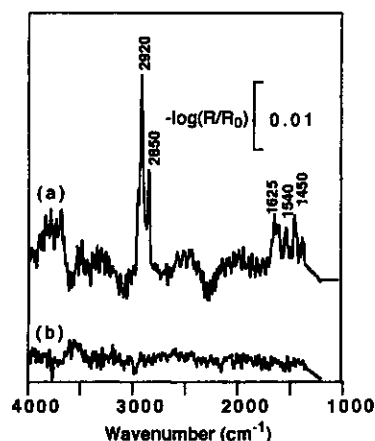


Fig. 4 p-Polarized infrared reflection spectra of a LB monolayer of poly (n-dodecylacrylamide) on a slide glass. The thickness of Ag overlayer is (a) 5 nm; (b) 0 nm. The angle of incidence is 65°.

るので<sup>9)</sup>、この結果は、外部反射 SEIRA 法により実際にナノメートルオーダーの極めて薄い薄膜層の検出が可能であることを示している。

## 6 高分子材料表面分析への応用

このように、ガラス基板上の非常に薄い LB 膜が、外部反射 SEIRA 法により検出可能であることを明らかにした。この結果は、ガラスと同程度の屈折率を有する高分子材料等の実用試料への応用も可能であることを示唆している。そこで、実際に成型樹脂表面の分析への応用を検討した。試料は、成型加工されたポリ(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)樹脂 (ABS 樹脂) 容器表面に、約 5 nm のポリジメチルシロキサン (PDMS) を塗布したものを用いた。

PDMS は、樹脂成型時に鋳型とその樹脂間の剥離を容易にするための型剥離剤 (離型剤) として汎用されており<sup>8)</sup>、その成型樹脂表面での PDMS の過剰な残留は、接着不良など種々の問題を引き起こす要因となっているので、その残留状態の分析は重要である。

Fig. 5 (a) に、上述のモデル試料を外部反射 SEIRA 法で測定した結果を示す。銀蒸着膜の厚みは 5 nm である。ここで使用した ABS 樹脂容器は、成型加工により表面にミクロンオーダーの凹凸が存在するため、銀を蒸着した基板への密着性が悪く、従来の透過/転写法の適用が困難な試料である。

銀蒸着の無い通常の外部反射法では、Fig. 5 (b) のように PDMS による吸収はほとんど測定出来ないが、外部反射 SEIRA 法を用いると PDMS に特徴的な吸収である Si-O-Si 伸縮振動 ( $1095, 1020\text{cm}^{-1}$ )、 $\text{CH}_3$  変角振動 ( $1260\text{cm}^{-1}$ )、並びに  $\text{CH}_3$  はさみ変角振動 ( $800\text{cm}^{-1}$  明瞭に観測された。なお、入射角が大きくなるにつれて吸収強度が小さくなるが、S/N は逆に向上している。これは、入射角が大きくなるにつれて試料表面の反射率が高くなるた

めである。更に、 $1492$ 、及び  $1457\text{cm}^{-1}$  に表面の PDMS 層には存在しない吸収が認められたが、これは ABS 樹脂の吸収 (ポリスチレン部分の芳香環の振動) に相当し、樹脂そのものが外部反射 SEIRA 法により増強観測されている可能性が考えられる。このことは、外部反射 SEIRA 法は表面に存在する物質のみではなく、材料そのものの表面分析にも活用出来る可能性を示唆している。

## 7 まとめ

以上のように、銀蒸着膜を用いた外部反射 SEIRA 法により、ガラス表面、高分子材料表面等の非常に薄い表面層の検出が可能であることが確認された。本手法は、外部反射法を利用しているため、表面形状の制約が少なく、試料表面が湾曲していても、ある程度の赤外光が検出器に到達出来れば、十分な S/N を有するスペクトルが得られる。試料表面に直接銀を蒸着するので、その際の熱的影響により、表面が変質あるいは分解する可能性を十分に注意する必要があるが、測定試料に対する制約が少ないことが最大の利点であろう。SEIRA を利用した表面分析はまだ一般的な方法とは言えないが、多くの可能性が秘められていると考えられる。本手法による今後の発展が期待される。

### ●参考文献

- 1) Y. Nishikawa, T. Shima: Konica Technical Report, **6**, 65(1993).
- 2) M. Osawa, M. Ikeda: J. Phys. Chem., **95**, 9914(1991).
- 3) M. Osawa, K. Ataka: Surf. Sci., **262**, L118(1992).
- 4) T. Miyashita, Y. Mizuta, M. Matsuda: Br. Polym. J., **22**, 327(1990).
- 5) 宮下徳治、吉田宏、伊藤博、松田実: 日化、**11**, 2169(1987).
- 6) 藤井光雄、垣内弘: "プラスチックの実際知識", (東洋経済新聞社, 1974) p. 115.

本稿は、Anal. Chem. **65**, 556(1993) に掲載されたものを一部転載し再構成したものである。

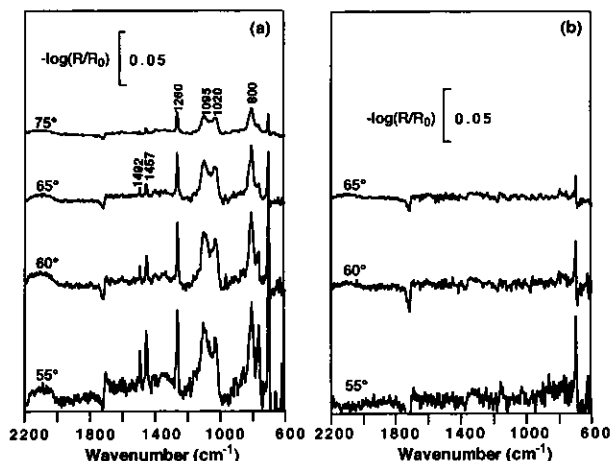


Fig. 5 p - Polarized infrared reflection spectra of a 5 nm - thick PDMS film on ABS resin. The thickness of Ag film is (a) 5 nm; (b) 0 nm.