

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656470

研究課題名(和文) プラズモンアンテナ型センサを用いた超高分解能固液界面その場解析手法の確立

研究課題名(英文) Development of in-situ analysis method for solid-liquid interfaces with ultra-high resolution using plasmon antenna sensors

研究代表者

本間 敬之 (HOMMA, Takayuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80238823

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：Au, Ag, Cuなどの金属からなる同心円溝構造のセンサおよびナノ粒子を光透過基板に形成させたセンサを試作し、表面増強ラマン散乱スペクトルによる固液界面の分子構造を計測可能な系を開発した。実証例としてヒドラジンと次亜リン酸分子の固液界面における吸着挙動を明らかにした。さらにAuめっき添加剤ヤヌスグリーンB(JGB)の吸着状態を解析し、電界印加による分解反応の観察に成功した。またハードディスク表面のサブnm厚のダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜と液体潤滑剤の膜厚方向の分子構造変化の測定を行い、窒素添加DLC膜表面近傍の潤滑油分子の界面吸着構造を0.1nmの深さ分解能で測定することに成功した。

研究成果の概要(英文)：A molecular analysis system at liquid/solid interface utilizing Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) was developed using two kinds of plasmonic sensors, a concentric-circled groove type and transparent substrate with nano-particles made of Au, Ag, and Cu. For application examples, adsorption behavior of hydrazine and hypophosphate as a reducing agent at the Cu/liquid interface in the atomistic level. The decomposition reaction with an electric field for Janus Green B (JGB) as a deposition inhibitor was observed at Au/liquid interface. Molecular structure of lubricant molecules on a Diamond-Like Carbon (DLC) film for hard disk media was successfully measured in the depth resolution of 0.1 nm.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：固液界面 表面増強ラマン散乱 めっきプロセス プラズモニクス 密度汎関数法 埋もれた界面 分子吸着 触媒反応

1. 研究開始当初の背景

電気化学反応系は、めっき成膜はもとより、燃料電池、Li 二次電池、光触媒、高密度 LSI 実装、キャパシタなど多岐にわたり応用されているが、それらの機能特性を左右するのは単～数層のイオンや分子が吸着する固液界面での化学反応である。従来からこの領域を調べる多くの試み (X 線・中性子線反射法、反射赤外吸収分光法、光第 2 次高調波 (SHG) 法、走査型電気化学プローブ法など) がなされてきたが、決定的な方法は未だ見いだされていない。表面増強ラマン散乱 (SERS) を用いて電極反応を調べる試みも従来からなされているが、粗面やナノ粒子を用いるため、精密に固液界面そのものを測定しているかどうかを確認することは困難であった。我々は、これまで種々のめっき反応の実験的および理論的解析を進めてきたが、最近、表面プラズモン (注) を微小領域に集束させ、ナノメートルレベルの超薄膜のラマン散乱スペクトルを、極めて高感度に測定する同心円プラズモンアンテナ型センサを開発した。  
(注: 表面プラズモンとは、光を金属表面に照射したときに励起される自由電子の分極波)

2. 研究の目的

本研究では、上記の新規プラズモンセンサを発展させて、さらなる分解能の向上を目指すとともに、固液界面の原子レベル分解能での計測および解析に適用し、同界面における吸着分子の構造を 0.1nm の深さ分解能で測定することにより、従来未知であった単分子レベルの固液界面の解明に挑戦することを目的とした。さらにめっき反応における反応メカニズムの解明と添加剤の作用効果などを明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

(1) 2 種類のプラズモンセンサの開発を行った。1 つは、図 1 に示すような同心円の溝構造を有するセンサであり、ナノインプリントで形成した溝パターンに Au, Ag, または Cu などの金属をスパッタリング法で被覆して作製した。センサからの反射光を測定するので「反射型センサ」とも称する。

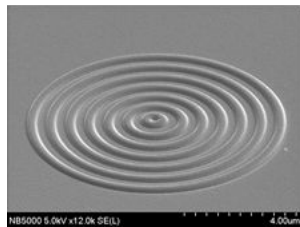


図 1 同心円型プラズモンセンサ (反射型センサ) の SEM 像

もう一つは、図 2 に示すような球面を有する透明基板表面に Ag などのナノ粒子をスパ

ッタリング法により被覆してセンサとしたもの(「透過型」プラズモンセンサ)である。

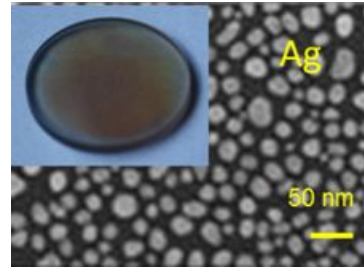


図 2 透過型プラズモンセンサ

(2) 固液界面のスペクトル測定手法

図 3 および図 4 にそれぞれ開発した表面増強ラマン測定装置および固液界面測定セルを示す。共焦点顕微鏡を基礎として、測定セル中に設置したプラズモンセンサと測定溶液の界面に励起光を照射し、界面からの表面増強ラマンスペクトルを観察する。また深さ方向 (Z ステージ) を 0.1nm の精度で焦点移動させることにより界面付近の深さ方向のスペクトル変化を測定する。

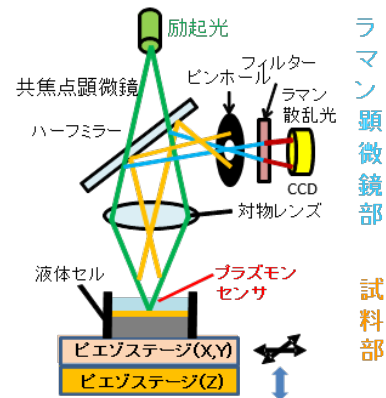
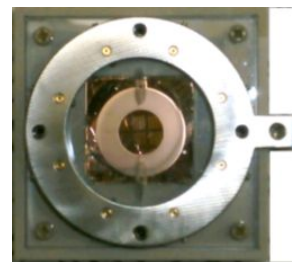


図 3 表面増強ラマン散乱測定装置



(a)

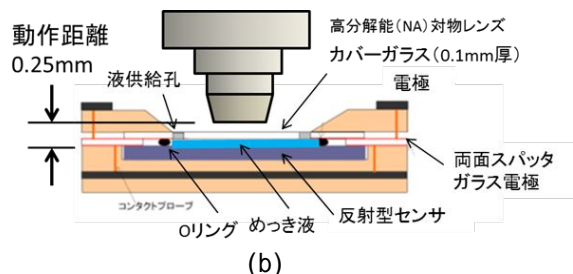


図 4 固液界面測定セルの写真(a)と断面図(b)

測定セルは図4に示すように、試料観察用の窓を有する密閉構造で、測定液は常にフローする構造となっている。またセンサと電解液側にはそれぞれ電極が設置され、必要に応じて電位制御が可能となっている。

#### 4. 研究成果

##### (1) 還元剤の吸着構造の解析

Cu からなる反射型センサを用い、無電解めっき用の還元剤のなかでヒドラジンおよび次亜リン酸を含む水溶液と Cu との固液界面を観察した。図5に Cu 表面からのスペクトルの変化を示す。ヒドラジンは Cu と N が結合し吸着分子の構造は表面から距離が離れるほどわずかに変化することが分かった。

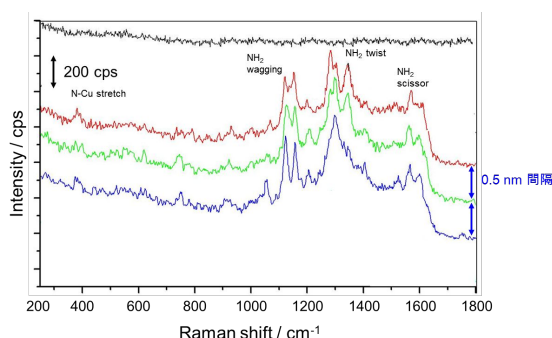


図5 Cu 表面に吸着したヒドラジンのスペクトルの表面からの距離に応じた変化

図6に次亜リン酸スペクトルの Cu 表面からの距離に応じたスペクトルを示す。次亜リン酸の場合は Cu との結合は見られず、スペクトルの変化も少ない。

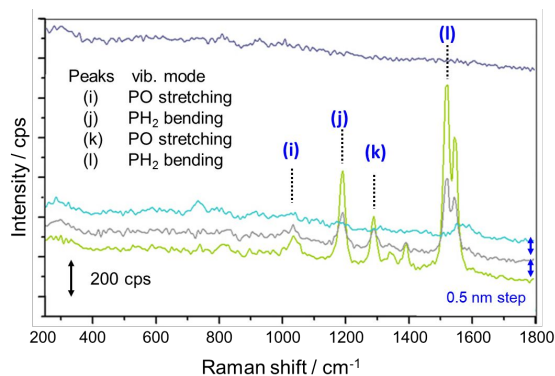


図6 次亜リン酸の Cu 表面からの距離に応じたスペクトル

図7にヒドラジンと次亜リン酸の混合状態のスペクトルを示す。図よりヒドラジンのピークがシフトしていることが分かり、ヒドラジンと次亜リン酸は互いに分子間相互作用を生じていることが分かる。上記の結果から、ヒドラジンが Cu 表面に吸着し、次亜リン酸はその上に分子間相互作用をしていることが分かった。この構造は Cu 表面から 1nm 以下の領域で見られることが分かった。今回、今まで不明であった混合還元剤の効果が初

めて明らかになり、他の系への応用も考えられることから、めっきなどの電気化学分野における影響は極めて大きいと考えられる。

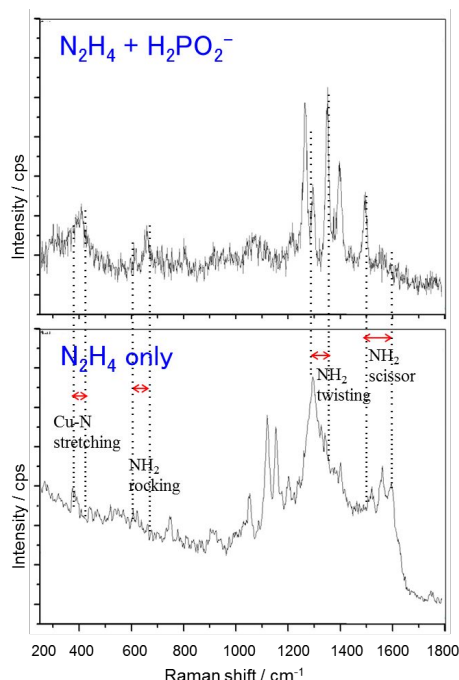


図7 Cu 表面のヒドラジンの単体と次亜リン酸混合の場合のスペクトルの変化

##### (2) Au めっき成長抑制剤の固液界面解析

Au めっきにおける垂直方向成長を抑制し、面内成長を促進する添加剤であるヤヌスグリーン B (JGB) (図8)の Au 電極表面および電気めっき中でのスペクトル変化を図9に示す。

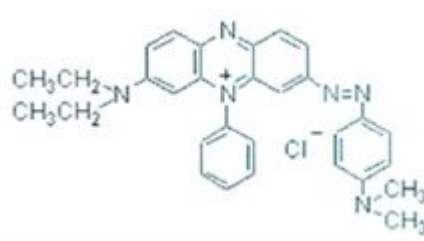


図8 JGB の分子構造

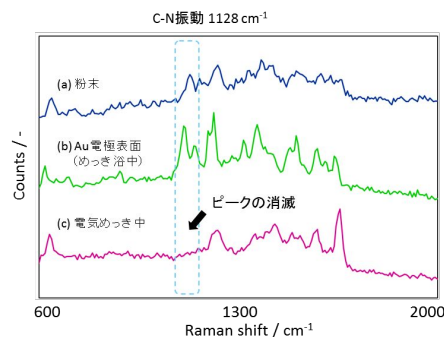


図9 Au 電極表面に吸着した JGB および電気めっき中でのスペクトル変化

Au 電極表面に吸着した JGB 分子は、粉末に比べわずかに変化しており、さらに電気め

き中では C-N 振動のピークが消失し、JGB の分解反応が生じていることが分かった。反応過程がその場観察できることは他の系に応用したときにその貢献は非常に大きい。

(3) ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜上のパーフロロポリエーテル系潤滑剤分子の固液界面の解析

磁気ディスクに用いられる DLC 膜とその上に被覆される潤滑膜は、図 10 に示すようにサブナノメートルの極薄膜でありさらにその界面では、多層の分子吸着構造を有している。この固液界面の構造を明らかにすることは、磁気ディスクの記録密度増加と機械的信頼性向上に重要な知見をもたらす。

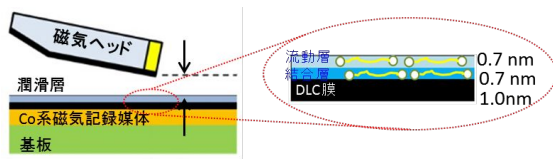


図 10 磁気ディスクの DLC 膜と潤滑膜の構成

図 11 に示す分子構造を有する潤滑剤は DLC 膜との親和性を高めるために官能基を有しており、また DLC 膜側でも N を添加することにより潤滑膜との親和性を向上させることを経験的に行ってきた。

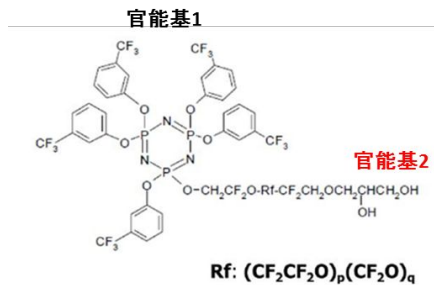


図 11 潤滑剤の分子構造

図 12 に透過型センサを用いて測定した潤滑剤中の官能基 1 (フェニル基) と官能基 2 (水酸基) のピークシフト量と DLC 膜内の N 含有率の関係を示す。N 含有量が増すほどフェニル基は高波数側にシフトし分子間相互作用が弱まる一方、水酸基は低波数側にシフトし相互作用が強まること分かった。

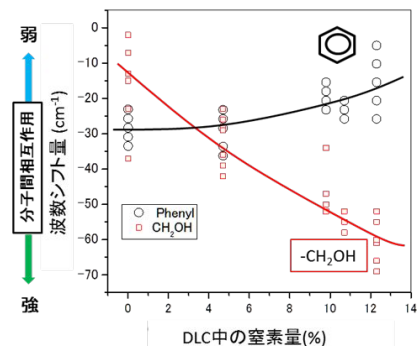


図 12 潤滑剤官能基の波数シフトと N 含有量の関係

図 13 に潤滑剤の主鎖および官能基 (OH 基) のピーク波数の膜厚方向の変化を示す。主鎖 (パーフロロポリエーテル) の波数シフトは一定であるのに比べ、OH 基の波数は DLC 界面近傍で低波数側にシフトし、DLC と分子間相互作用が強いことを示している。また潤滑膜表面近傍ではその波数シフトは小さく、これらのことから、潤滑膜は図 10 に示すような、DLC 膜界面の固着層とその上の流動層から形成されていることが分かった。従来、不可能だったオングストロームレベルの界面の構造が分かるようになり、磁気ディスクの材料開発への貢献は極めて大きいと思われる。

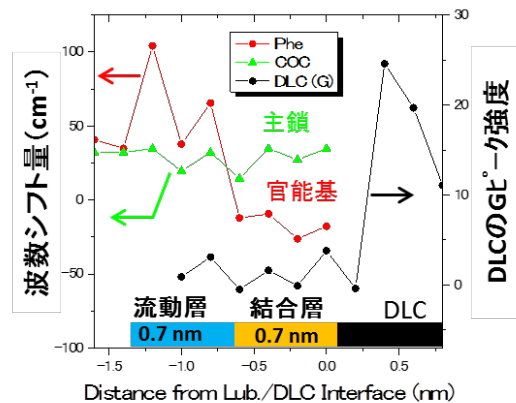


図 13 潤滑剤のピーク波数の深さ方向分布

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 4 件)

1. B. Jiang, S. Wodarz, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, T. Homma, Raman and DFT Study of the Reaction of Hydrazine and Hypophosphite on a Cu Surface in the Electroless Deposition Process, *Electrochemistry*, 査読有, **81** (9), 2013, 674-677.
2. B. Jiang, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, T. Homma, Effect of Thiourea on Oxidation of Hypophosphite Ions on Ni Surface Investigated by Raman Spectroscopy and DFT Calculation, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, **160** (9), 2013, D366-D371.
3. B. Jiang, T. Ouchi, N. Shimano, A. Otomo, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, T. Homma, Analysis of hydrazine on a Cu surface

with nanoscale resolution using surface enhanced Raman spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 査読有, **100**, 2013, 317-320.

4. 柳沢雅広, プラズモンアンテナ型分子センサによる極微量有機ガスの検出、クリーンテクノロジー, 査読有, **6**, 2012, 42-47.

[学会発表](計 16 件)

1. T. Homma, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, Theoretical and in situ SERS analysis on the electroless deposition processes for fabrication of functional nanostructures, ICSE2013 (International Conference on Surface Engineering), 2013.11.19, Busan, Korea (招待講演)
2. T. Homma, S. Wodarz, B. Jiang, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, Electrochemical Fabrication of Magnetic Nanostructures -analysis, control, and design of deposition processes-, 224th Meeting of The Electrochemical society, 2013.10.29, San Francisco, USA (招待講演)
3. M. Saito, Effect of Organic Additives On Electrochemical Reduction Assessment Using SERS Analysis, 224th Meeting of The Electrochemical society, 2013.10.29, San Francisco, USA
4. M. Yanagisawa, Novel Plasmonic SERS Sensor and Its Application to Chemical Analysis for Solid/Solid Interfaces, 224th Meeting of The Electrochemical society, 2013.10.28, San Francisco, USA
5. 柳沢雅広, 齋藤美紀子, 本間敬之, プラズモンセンサを用いた極薄 DLC 膜と潤滑剤分子の相互作用の解析, トライボロジー会議 2013 秋, 2013 年 10 月 25 日, 福岡
6. 加藤 晃, 柳沢雅広, 本間敬之, 顕微ラマン分光法によるスルーホール内部における添加剤の挙動の観察, 表面技術協会第

125 回講演大会, 2013 年 9 月 25 日, 福岡 (学生講演賞受賞)

7. 柳沢雅広, 齋藤美紀子, 本間敬之, プラズモンセンサを用いた極薄潤滑膜の化学構造解析, トライボロジー会議 2013 春, 2013 年 5 月 21 日, 東京
8. 柳沢雅広, プラズモンアンテナセンサーを駆使した超高分解能固液界面 in-situ Raman 分光計測技術, 第 64 回マテリアルズ・テラリング研究会, 2013 年 4 月 20 日, 東京
9. 柳沢雅広, プラズモン共鳴を利用した有機分子センサ, 光産業技術振興協会「多元技術融合光プロセス研究会」, 2012 年 12 月 7 日, 東京
10. 柳沢雅広, 齋藤美紀子, 本間敬之, 磁気ディスク界面の測定技術: プラズモンセンサの応用~サブナノメートルへの挑戦~, 電気情報通信学会 磁気記録・情報ストレージ研究会(MR), 2012 年 11 月 16 日, 東京 (招待講演)
11. B. Jiang, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, T. Homma, Raman and DFT Study of Reductant Adsorption on Metal Surfaces in Electroless Deposition Process, PRiME 2012 (222<sup>nd</sup> Meeting of The Electrochemical Society), 2012.10.9, Honolulu, USA
12. 柳沢雅広, 齋藤美紀子, 本間敬之, プラズモンセンサによる膜表面・界面の超高分解能化学構造計測, トライボロジー会議 2012 秋, 2012 年 9 月 18 日, 北海道
13. 柳沢雅広, 齋藤美紀子, 本間敬之, プラズモンセンサを用いた極薄カーボン膜の原子レベル深さプロファイル観察, トライボロジー会議 2012 春, 2012 年 5 月 15 日, 東京
14. ヴォダルツジギー, 嶋野直史, 大友彬, 國本雅宏, 柳沢雅広, 本間敬之, 二種還元剤を用いた無電解析出反応系の SERS 法に

よる解析，電気化学会第 79 回大会，2012 年 3 月 29 日，静岡

15. 大友彬，嶋野直史，國本雅宏，中井浩巳，本間敬之，Cu 表面におけるヒドラジンの酸化反応に対する次亜リン酸の影響の理論的解析，表面技術協会第 125 回講演大会，2012 年 3 月 14 日，東京

16. B. Jiang, N. Shimano, T. Ouchi, M. Yanagisawa, T. Homma, Observation of reductants on copper surface in electroless deposition process with nano-scale resolution using surface enhanced raman spectroscopy, International Symposium on Renewable Energy & Materials Tailoring (REMT2011), 2011.9.11, Kyoto, Japan

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 4 件)

名称：光学デバイスおよび分析装置  
発明者：本間敬之，柳沢雅広，齋藤美紀子，三田正弘  
権利者：早稲田大学，協同インターナショナル  
種類：特許  
番号：特許願 2013-246727  
出願年月日：平成 25 年 11 月 28 日  
国内外の別：国内

名称：光学デバイスおよび分析装置  
発明者：本間敬之，柳沢雅広，齋藤美紀子，三田正弘  
権利者：早稲田大学，協同インターナショナル  
種類：特許  
番号：特許願 2013-246726  
出願年月日：平成 25 年 11 月 28 日  
国内外の別：国内

名称：めっき装置およびこれを用いたセンサ装置  
発明者：本間敬之，柳沢雅広，齋藤美紀子，山本智之，山本渡，小岩仁子  
権利者：早稲田大学，山本鍍金試験器  
種類：特許  
番号：特許願 2013-169504  
出願年月日：平成 25 年 8 月 19 日  
国内外の別：国内

名称：光学デバイスおよび分析装置  
発明者：本間敬之，柳沢雅広，齋藤美紀子  
権利者：早稲田大学  
種類：特許  
番号：特許願 2012-275793  
出願年月日：平成 24 年 12 月 28 日  
国内外の別：国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www.waseda-applchem.jp/en/faculty/homma.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

本間 敬之 (HOMMA, Takayuki)  
早稲田大学・理工学術院・教授  
研究者番号：8 0 2 3 8 8 2 3

### (2) 研究分担者

柳沢 雅広 (YANAGISAWA, Masahiro)  
早稲田大学・付置研究所・教授  
研究者番号：2 0 4 2 1 2 2 4

齋藤 美紀子 (SAITO, Mikiko)  
早稲田大学・付置研究所・准教授  
研究者番号：8 0 3 8 6 7 3 9

### (3) 研究協力者

國本 雅宏 (KUNIMOTO, Masahiro)  
早稲田大学・付置研究所・助教  
研究者番号：6 0 6 1 9 2 3 7