

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06131

研究課題名(和文) 表面増強効果による1回反射ATR-FTIRの高感度化とその応用

研究課題名(英文) Development of plasmonic sensor for Fourier transform infrared spectroscopy

研究代表者

多川 則男 (Tagawa, Norio)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：50298840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：表面プラズモンによる表面増強効果はラマン分析には極めて有効であることを確認するとともに、FTIR分析における表面プラズモンの増強効果の検討を推進した。その結果、FTIR計測の強度が増強されることを確認するとともにAg蒸着量が増強効果に大きく影響することが確認できた。そこでFTIR計測における表面プラズモンによる増強効果を最適にする検討を進めたが、十分な効果を確認することができなかった。課題としてはFTIR計測用の島状Ag形成を行うプロセスに何らかの課題があると思われる、この点をさらに改善していくことが必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで表面プラズモンの増強効果を利用したラマン分析の研究は行われているが、FTIR計測への応用はあまり見られない。本研究はそのテーマに挑戦したものであり、この課題が解決されると、安価・簡便な方法で、種々の機械の相対運動する部分で省エネルギーの観点から大きな問題となる複雑なトライボロジー現象が分析可能となり、ナノトライボロジー分野が開拓される。その意味で学術的および社会的な意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We developed a plasmonic sensor for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) of the tribofilms; we investigated tribofilms generated from lubricant additives by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and SERS with the plasmonic sensor, and compared the results. As a result, we found that the sensitivity of SERS performed with the plasmonic sensor is similar to that of XPS. Next, we tried to develop a plasmonic sensor for Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). It was confirmed that the developed sensor was useful to increase the intensity of the FTIR signals. We also found that the Ag island film pattern affected the performance of plasmonic sensor. Then, we studied the optimization of the Ag island pattern in order to improve the performance, varying mainly the amount of Ag deposition. However, we could not achieve to obtain the sufficient improvement. It was suggested that we should develop the improved process of Ag film deposition with island pattern in the future.

研究分野：ナノトライボロジー

キーワード：表面プラズモン FTIR計測 ナノトライボロジー ラマン分析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止や省エネルギーに向け、あらゆる機械システムの改良が急速に進んでいる。機械システムにおける摩擦低減は省エネルギー化には不可欠である。しかし、エンジンオイルを例にとると、オイルを低粘度化し摩擦抵抗を下げると、油膜が薄くなり金属同士が接触する境界潤滑となり好ましくない。そこで、オイルには極圧添加剤や耐摩耗剤、摩擦調整剤などの添加剤を加え、境界潤滑条件下で金属表面にトライボ化学反応膜を形成させて耐摩耗性を向上させている。このようなトライボ反応膜は非常に薄膜であるため、その構造分析や 2 次元分布測定には EPMA、AES、XPS、FTIR (フーリエ変換赤外分光) ラマン分光、TOF-SIMS などの表面分析機器が用いられる。近年では、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜といった表面コーティングも実用化され、金属に比べ化学的に安定な DLC 表面上に形成される極薄膜の吸着膜の分析必要性も増加している。さらに、磁気ディスクの潤滑膜やガラスの防汚コーティングのような単分子あるいは単分子膜厚以下の吸着膜の構造分析も必要となっている。しかし、大気中で簡便に使用可能で良く用いられる分析手法である FTIR、ラマン分光は、極薄膜の 2 次元分布測定に十分な感度を有しているとは言い難い。また、トライボ反応膜の初期成長過程における 2 次元分布計測のためには更なる感度向上が望まれる。そこで、トライボ反応膜や DLC 膜の表面構造分析のために、レンズ表面の島状銀蒸着膜の表面増強効果を利用したラマン分光用プラズモンレンズの開発を行った。一方、FTIR 測定でも 1 回反射 ATR 法などにより 2 次元分布測定の感度は向上しつつあるが不十分である。FTIR 測定においても表面増強効果によって感度は向上するが、電気化学セル用などの用途で使用されているのみで、極薄膜の 2 次元分布測定は出来ていない状況であった。

### 2. 研究の目的

境界潤滑条件下では添加剤が金属表面とトライボケミカル反応して、トライボ反応膜が形成される。トライボ反応膜の化学構造や厚さが摩擦の低減、摩耗の防止に大きく影響を及ぼす。そのため、トライボ反応膜の分析手法の高感度化が望まれる。分析には顕微フーリエ変換赤外分光 (FTIR) が良く用いられるが、現状では感度が不足しており、トライボ反応膜や DLC 膜の摩擦後の最表面構造の分析には不十分である。そこで、表面増強効果を用いて 1 回反射 ATR-FTIR の感度を 100~1000 倍向上させ、極薄膜の 2 次元分布構造解析が可能な FTIR 測定技術を開発する。また、それを用いて、摩擦面トライボ反応膜の分析、DLC 摩擦面およびそのトライボ反応膜の分析を行い、その有効性を証明することを研究目的とする。

### 3. 研究の方法

表面増強効果を用いた 1 回反射 ATR-FTIR の感度向上とその有用性を示すため、次の検討を行う。(1) ラマン分析における表面プラズモンの増強効果の確認 (2) ATR 結晶表面への島状 Ag 薄膜の成膜プロセスの検討、(3) ATR 結晶のサンプル表面との接触によるダメージを軽減するための機構の開発、(4) 実際の摩擦試験における摩耗痕への応用

### 4. 研究成果

ラマン分析における表面プラズモンの増強効果の確認を詳細に行った。すなわち、潤滑油として PAO および PAO に ZDTP を添加したものの 2 種類を使用して、摩擦試験を行い、摩耗痕を XPS、通常のラマン分析、およびプラズモンセンサを併用したラマン分析の 3 種類の方で計測評価した。プラズモンセンサを使用したラマン分析法の概念図を図 1 に示す。またそのプラズモンセン

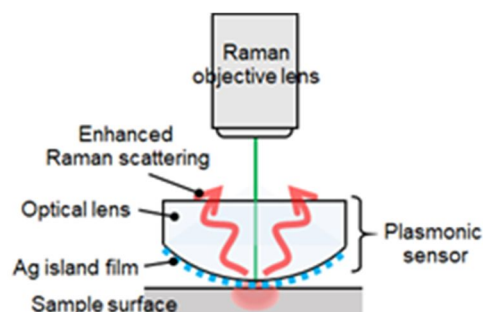


Fig. 1 Schematic of SERS measurement using plasmonic sensor.

サ併用のラマン分析で計測された摩耗痕および摩擦していない領域の結果を図 2 に示す。摩擦試験により摩耗痕では P-O-P 結合、FeS<sub>2</sub>、PO<sub>4</sub> などが検出されていることがわかる。これらは摩擦していない領域では検出されない。またこれら成分は通常のラマン分析では検出されなかったが、XPS 計測では検出された。トライボロジー的にはこれら成分は ZNDTP を PAO に添加した時にトライボ反応膜として形成されることはよく知られている。従ってこれら結果から表面プラズモンのラマン分析における検出強度の増強効果が確認されたと言える。

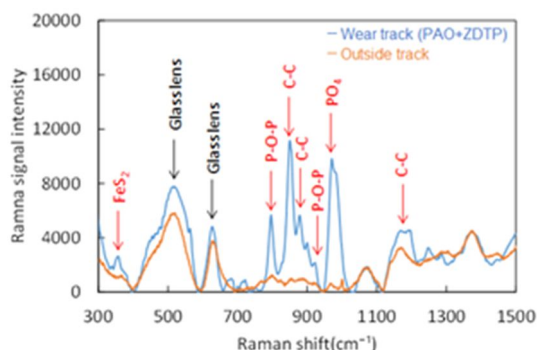


Fig. 2 SERS spectra recorded from inside and outside wear track using plasmonic sensor.

FTIR 計測用のプラズモン結晶の開発の一環として基礎検討を行った。本研究では、測定対象サンプルに銀をナノメートルオーダーでアイランド状に成膜して、表面増強効果が得られるかどうかを調べた。本実験では、測定対象として磁気ディスク表面のダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜を用いた。この DLC 膜の膜厚は約 3nm であり、通常の顕微 FTIR では測定が困難である。用意した磁気ディスクの表面に真空蒸着装置を使用し銀の量をパラメータとして銀蒸着した。出来上がった試料を、顕微 FTIR を用いて測定を行った。この際、FTIR の測定法は反射法、1 点反射測定(ATR)法で測定を行った。結果を図 3 に示す。すなわち、図 3 に銀を蒸着した場合、銀を蒸着しなかった場合の ATR 法でのスペクトルを示す。DLC 内のダイヤモンド構造に対応する sp<sup>3</sup> 結合の炭素と水素の結合はおよそ 2900cm<sup>-1</sup> 付近にピークを持つ。銀を蒸着していない磁気ディスクにおいては 2900cm<sup>-1</sup> 付近でピークは観測できないが、銀を蒸着した磁気ディスクでは 2900cm<sup>-1</sup> 付近にピークを持つことが確認できた。よって、銀の微細アイランド状膜を成膜することで赤外分光法でも表面増強効果が得られることが分かった。

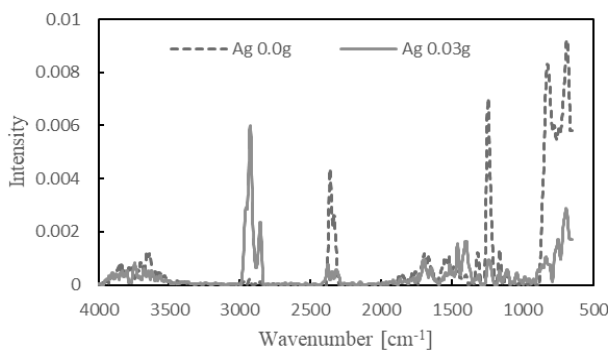


Fig. 3 Spectrum of magnetic disk surface (ATR method)

次に表面プラズモンの増強効果を大きくするための検討を行った。実験は金属(銀)を成膜したディスク上にハードディスク用潤滑剤(D-40H)を塗布し D-40H を検出しようと試みた。2.5 インチ磁気ディスクを用意しコーティング剤を成膜する。先述した通り表面プラズモンの増強効果を起こすには表面にナノメートルオーダーの微粒子構造を持つアイランド状金属薄膜が必要となる。コーティング剤を塗布することで磁気ディスク表面の表面エネルギーを低下させ、銀粒子成膜時にアイランド構造を形成し、凸凹の表面を実現させる。今回コーティング剤として選定したのは OPTOOL(ダイキン工業：主鎖デムナム、末端シランカップリングの潤滑剤)である。OPTOOL をパートレル XF(三井・デュボンフロロケミカル製)で 0.5wt% に希釈したものをディップ装置にて塗布する。成膜した OPTOOL をディスク表面になじませるため恒温槽にて 100 で 1 時間加熱処理を施す。コーティング剤を塗布したディスクの表面に真空蒸着装置を使用し銀の量をパラメータとし銀蒸着する。この際、蒸着ポートから発せられる熱の影響により OPTOOL に悪影響を及ぼすと考えられ、熱の影響を緩和させるため蒸着ポートと天板の距離を 20cm 以上離す。真空蒸着装置は真空度 5 × 10<sup>-3</sup>Pa 以下で蒸着を行う。また真空度 5 × 10<sup>-3</sup>Pa 以下であることを確

認した後バスケットに流れる電流を 35A からスタートし 1 分ごとに 1A ずつ上昇させ、これを 50A まで行い、エリプソメータを使用し銀を蒸着したディスクの銀膜厚を測定する。銀蒸着した試料にハードディスク用潤滑剤(D-40H)をディップ法により成膜する。この時、D-40H をバートレルで希釈したものを使用し D-40H の膜厚は約 8 とする。出来上がった試料を FTIR の ATR 法にて測定を行い、銀膜厚の違いによる強度の違いを見る。実験結果を以下に示す。

図 4 に銀を成膜していない試料の FTIR スペクトルを例として示す。スペクトル中にはいくつかのピークが見られた。多くは CH, CO などの炭化水素系の結合であった。炭化水素系の結合は空气中や物体表面に多く存在しており、D-40H 由来の結合であるかを判別することは困難である。しかし 1252 $\text{cm}^{-1}$ に見られるピークは  $\text{CF}_2$  の対称伸縮振動であり、D-40H 由来の結合と考えられる。そこで 1252 $\text{cm}^{-1}$  付近のピークに注目し解析を行った。しかし結果としては銀により強度はある程度増強されることは確認できたとともに、銀の膜厚が厚くなるにつれ強度が下がっている結果も得られたが、大きな増強は確認されなかった。

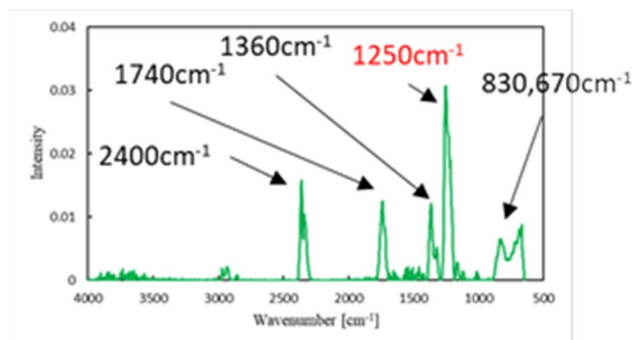


Fig. 4 FTIR spectra of disk with Ag

課題としてはやはり FTIR 計測用の島状 Ag 形成を行うプロセスに何らかの問題があると思われ、この点をさらに改善していくことが重要であると思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 木島恭平、多川則男、谷弘詞、小金沢新治、呂仁国
2. 発表標題 プラズモンレンズを用いた摩擦面の表面増強ラマン分析
3. 学会等名 トライボロジー会議2018春東京
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黒川想平、木島恭平、谷弘詞、多川則男、小金沢新治、呂仁国
2. 発表標題 赤外分光用プラズモン結晶の開発
3. 学会等名 日本機械学会関西支部学生会2018年度学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木島恭平、多川則男、谷弘詞、小金沢新治、呂仁国
2. 発表標題 赤外分光用プラズモン結晶の開発
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第94期定時総会講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Tani, Kyohei Kijima, Renguo Lu, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa,
2. 発表標題 Tribofilm Characterization by Surface Enhanced Raman Spectroscopy
3. 学会等名 Tribology Frontier Conference 2019, Chicago, USA (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----