

銀表面上のトリチオシアヌル酸およびベンゼントリチオール 自己組織化単分子膜の吸着構造の比較

(日大院・生産¹, 日大・生産²)

○石塚 芽具美¹, 岡田 昌樹², 日秋 俊彦², 大坂 直樹²

【緒言】 単分子膜や多層膜形成における分子配向や水素結合, 表面金属との結合様式などは薄膜デバイス開発において重要であり, 研究も幅広く行われている. 分子の構造においては, 化学結合はもちろん, 分子間の弱い結合も, 薄膜構成原子の結合角や結合距離の変化に鋭敏に影響する.

ポリマーと金属の接着剤などに用いられるトリチオシアヌル酸 (TTCA) の銀表面上における吸着において, トリチオン型からトリチオール型に変化し2つのチオール基で表面に吸着する可能性が示唆された[1]. 今回は, さらに自己組織化したベンゼントリチオール (BTT) の単分子膜の分子の吸着構造を赤外反射分光法およびDFT法により明らかにし, TTCA のものとあわせて比較する. 上記の分子はそれぞれチオール基を分子内に3つ有し, 貴金属表面に自己組織化単分子膜を形成する. 特にTTCA は互変異性体が存在し, その吸着において分子内プロトン移動が起こっていると結論づけた[2]. また, 同様にチオール基を有するが互変異性のない BTT がどのような違いが吸着構造に現れるかは興味を持たれる.

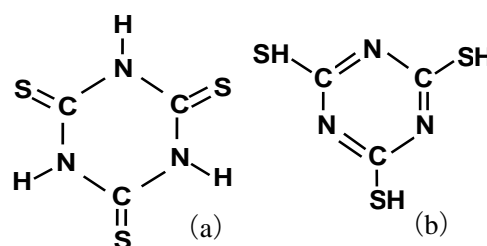


Fig.1 TTCA 分子の最適化構造.

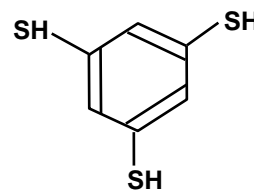


Fig.2 BTT 分子の最適化構造.

【実験および計算方法】 鏡面研磨した銅基板の片面に厚さ約 1000 Å の銀を真空蒸着した. この蒸着基板を, TTCA または BTT を溶解した溶液 (1.0 mM) に数日間浸した. この薄膜をメタノールで洗浄し, 多層膜部分を洗い流し, 自己組織化単分子吸着膜(SAM)を得た. 作製した薄膜の赤外反射吸収 (IRAS) スペクトルを, それぞれ測定した. また, KBr 錠剤中の赤外スペクトルも測定した. 使用した分光器は, ブルカー・オプティクス社製 FT-IR の IFS 125HR である. 水蒸気や二酸化炭素の影響が少ない分光器である. 分解能は 4 cm⁻¹ で, 検知器には MCT を用いた. 積算回数は 1000 回で, バックグラウンドにはサンプルと同条件で作製した, サンプルのついていない銀蒸着銅基板を用いた.

TTCA と BTT の孤立分子及び銀錯体モデルの計算には, GAUSSIAN03 を使用し, DFT 法でモデル化合物の構造最適化および基準振動数計算を併せて行った.

【結果】 Fig.3(a)にKBr中のTTCAの赤外透過スペクトルを, (b)に銀蒸着表面上のTTCA自己組織化単分子膜 (浸漬時間44時間) のIRASスペクトルを示す.

Fig.3(a)には1120, 1360, 1540 cm^{-1} 付近にトリチオン型に特徴的なバンドが観測され、固体状態ではトリチオン型をとることがわかる。Fig.3(b)には840, 1224, 1243, 1416, 1470 cm^{-1} にバンドが観測された。銀表面に吸着することによるバンドのシフトは、TTCAがトリチオン型からトリチオール型へ変化したときの赤外スペクトルにおける変化と、シフトの大きさが小さいバンドもあるが、対応していると考えられる。さらにDFT法による構造最適化及び基準振動数計算をTTCA及び、TTCA-銀錯体の吸着モデルに対して行ったところ、トリチオン型に銀が配位したモデルより、トリチオール型に配位したモデルのほうが実験結果に対応した結果を与え、またトリチオール型でも、銀が1つ配位したモデルより、2つ配位したモデルのほうがよりIRASスペクトルを再現する振動数として計算された。よって、TTCAは銀表面に対して、トリチオール型で2個のS原子を介して吸着していることが考えられる。

Fig.4(a)にKBr中のBTTの赤外透過スペクトルを、(b)に銀蒸着表面上のBTT自己組織化単分子膜（浸漬時間73時間）のIRASスペクトルを示す。

Fig.4(a)では、800 cm^{-1} 付近と1117, 1413, 1557 cm^{-1} と2550 cm^{-1} 付近にバンドが観測された。BTTが銀表面に吸着することにより、Fig.4(b)では、2550 cm^{-1} 付近のバンドは観測されなくなった。また1557, 1413 cm^{-1} のバンドは1546, 1388 cm^{-1} に低波数シフトして観測され、800 cm^{-1} 付近のバンドの相対強度が逆転して観測された。2550 cm^{-1} 付近のバンドはSH伸縮振動バンドに帰属されるが、銀表面に吸着することにより観測されなくなったことから、全ての-SH基が表面と吸着している可能性もあるが、1557 cm^{-1} のバンドはベンゼン環の面内振動が主な振動モードであると考えられることから、IRASの表面選択律から、3つのチオール基が全て銀表面と相互作用し、分子平面が表面に対し水平に配向していることは考えられない。BTTの銀表面に対する吸着構造を明らかにするためにDFTによるBTT-銀錯体の計算をTTCAと同様に行い、その吸着構造をTTCAのものと比較検討する。

【参考文献】 [1]石塚芽具美ら, 日本化学会第 88 春季年会, 3PC-027(2008).

[2] Kucharski M., *Journal of Applied Polymer Science*, 76(4), (2000), 439.

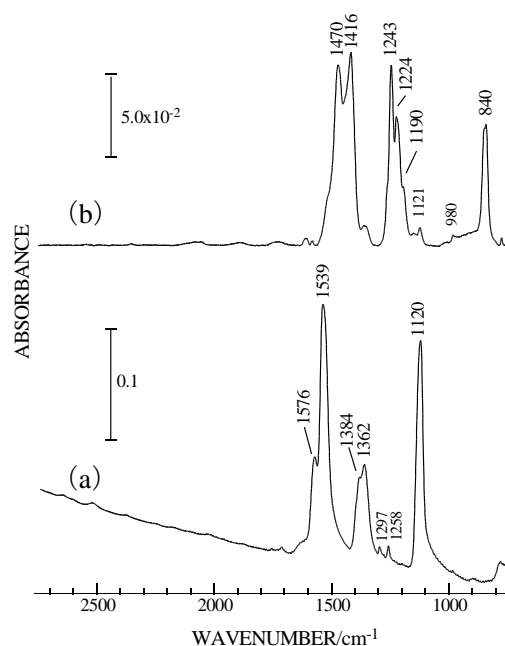


Fig.3 TTCA の赤外スペクトル
(a) KBr 錠剤中 (b) 銀表面上

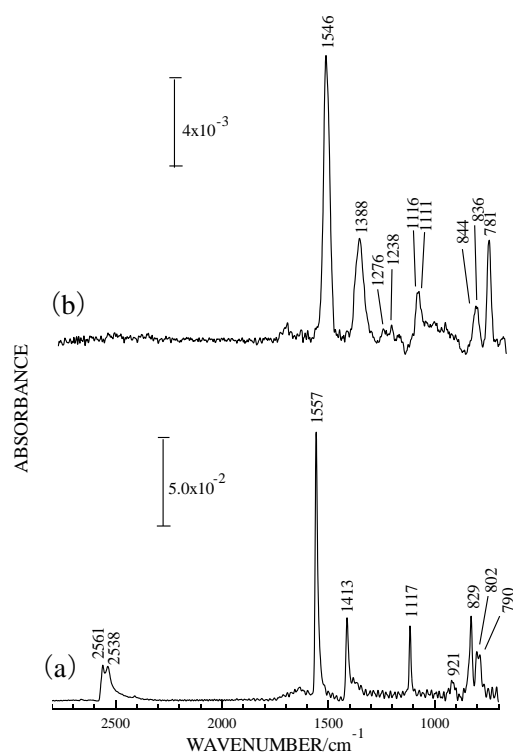


Fig.4 BTT の赤外スペクトル
(a) KBr 錠剤中 (b) 銀表面上