

トリチオシアヌル酸およびベンゼントリチオール の銀表面への共吸着における自己組織化単分子膜

(日大院・生産工^{*}, 日大・生産工^{**})

○石塚 芽具美^{*}, 山田 康治^{**}, 日秋 俊彦^{**}, 中釜 達朗^{**}, 神野 英毅^{**}, 大坂 直樹^{**}

【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. 薄膜の構造においては, 化学結合はもちろん, 薄膜構成分子間の弱い結合も, 分子内の結合角や結合距離の変化に鋭敏に影響する.

昨年の本討論会において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) (Fig.1) の銀表面上における吸着で, 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ことと[1], ベンゼントリチオール (BTT) (Fig.2) 自己組織化単分子膜 (SAM) 中の分子の吸着構造を TTCA のものとあわせて比較し報告した[2]. TTCA と BTT はともに環構造を有し, さらにその環に直接チオール基が結合した分子である. ただし, TTCA についてはトリチオン型が安定構造であり室温固体中ではチオール基は存在しない[3]. トリチオン型からトリチオール型に変化しながら吸着する TTCA と, トリチオール型をすでに形成している BTT において, その吸着能や吸着速度にどのような違いがあるかに興味を持ち, TTCA と BTT の混合溶液を用いた自己組織化単分子膜作成を行い, その吸着膜を形成する分子の構造について赤外反射吸収 (IRAS) 法を用いて調べた.

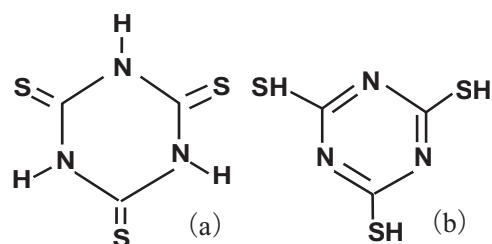


Fig.1 TTCA の分子構造

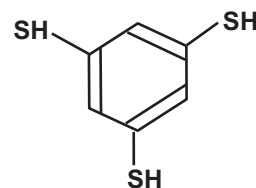


Fig.2 BTT の分子構造

【実験】 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 と BTT のモル濃度を 1 : 1 とした溶液 (それぞれ 1.0 mM) に約 4 日間浸した. この基板を取り出しメタノールで洗浄し, 自己組織化単分子吸着膜 (SAM) を得た. 作成した薄膜の IRAS スペクトルを測定した. また, 銀蒸着膜表面に吸着していない TTCA と BTT のスペクトルを比較するため, TTCA と BTT を同じモル比で混ぜた KBr 錠剤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. 真空下で測定できるため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 回とし, バックグラウンドにはサンプルのついていない銀蒸着基板を用いた. さらに, TTCA と BTT のモル比を変えたものについても試料作成および測定を行った.

【結果】 Fig.3(a)にKBr中のTTCAの赤外透過(以下, 赤外)スペクトルを, (b)にKBr中のBTTの赤外スペクトルを, (c)にKBr中にTTCAとBTTを同じモル数で混ぜたものの赤外スペクトルを

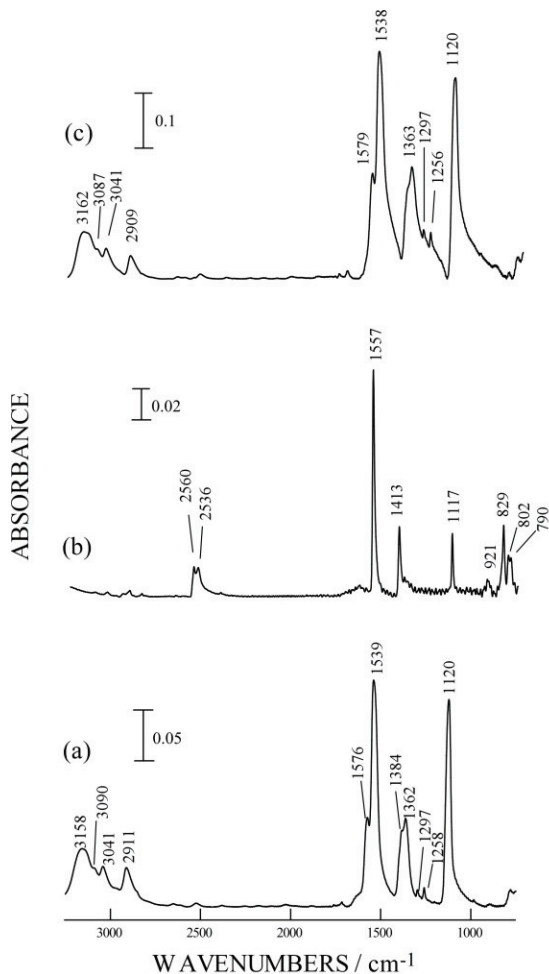


Fig. 3 KBr錠剤中の(a)TTCA, (b)BTT, (c)TTCA+BTTの赤外スペクトル

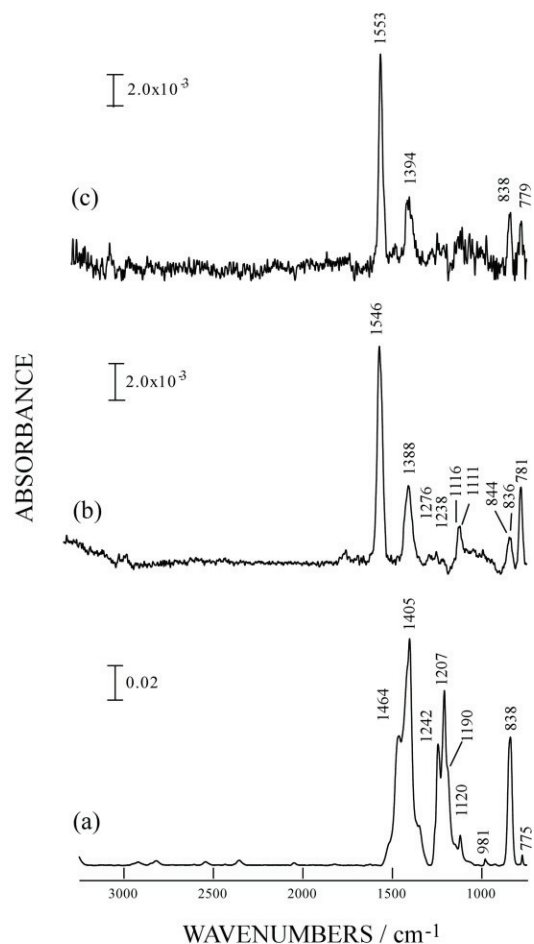


Fig. 4 銀表面上の(a)TTCA, (b)BTT, (c)TTCA+BTTのIRASスペクトル

示す。(c)の赤外スペクトルは、KBr中のTTCAの赤外スペクトル(a)と非常に良く対応している。このことから、BTTのスペクトル強度はTTCAに比べて非常に弱いことが分かる。

また、Fig.4(a)に銀蒸着膜表面上のTTCAのSAM膜（浸漬時間85時間）のIRASスペクトルを、(b)に銀蒸着膜表面上のBTTのSAM膜（浸漬時間73時間）のIRASスペクトルを、(c)に銀蒸着膜表面上のTTCAとBTTを1：1のモル比で混ぜて共吸着させて作成したSAM膜（浸漬時間111.5時間）のIRASスペクトルを示す。銀蒸着膜表面上のTTCAとBTTが1：1のIRASスペクトル(c)は、銀蒸着膜表面上のBTTのSAM膜のスペクトル(b)と良く対応しており、TTCAによるバンドはほとんど観測されなかった。このことから、銀蒸着膜表面上でTTCAとBTTを1：1のモル比でSAM膜を作成すると、BTTのみが吸着するということが分かった。その後、TTCAの割合を増やすことでTTCAとBTTのモル比を変えて、実験を行った。この結果については当日報告する。

- 【参考文献】 [1] Osaka N., Ishitsuka M., *Journal of Molecular Structure*, 921, (2009), 144.
 [2]石塚芽具美ら, 第2回分子化学討論会2008福岡, 3P091(2008).
 [3] Kucharski M., *Journal of Applied Polymer Science*, 76(4), (2000), 439.