

1P058

昇温脱離分光法による金属基板上に作製した
オクタンチオール自己組織化単分子膜の熱脱離過程の研究

(理研揺律機能*、東工大院総合理工**、漢陽大化学***)

○伊藤 英輔*、伊藤 裕美*、林 智広**、Hungu Kang***, Jaegeun Noh***, 原 正彦*,**

【序】有機自己組織化単分子膜(SAM)は電極基板の表面・界面の機能修飾に優れており、電子デバイスやセンサーなどの応用への期待が高まっている。金上のアルカンチオール SAM は代表的な SAM であり、その吸着構造、膜成長過程、表面物性はこれまでに広く研究されてきた。昇温脱離分析法(TDS)は吸着分子の吸着状態を調べる有用な手法で、最近、分子の吸着状態を調べるためにこの手法の SAM への適用が広まっている。

本研究では、銀や銅基板上のオクタンチオール (OT) SAM の熱脱離過程を観測し、金基板上の SAM の TDS と比較し、熱脱離過程の基板依存性を調べた。また、吸着状態の研究で広く用いられている金 (111) 基板と多結晶の金基板上の SAM も計測し、表面形状による熱脱離過程の影響についても議論した。

【実験】各種金属基板はマイカ上に真空蒸着法にて成膜した。膜厚は約 100nm とし、表面酸化の影響をできるだけ取り除くために真空装置より取り出した後、直ちに SAM 形成をおこなった。金(111)基板は成膜中にマイカ基板を 300℃に加熱しながら蒸着することで作製した。1mM エタノール溶液に約 1 日漬けた後、エタノール溶媒にて十分にリンスした。

SAM 膜の形成は X 線光電子分光法(XPS)より確認した。角度分解型 XPS 装置 (ThetaProbe; サーマフィッシャーサイエンティフィック社) にて測定をおこなった。光電子の取り込み角は 23° ~83° で、Al K_{α} 単色光源を励起源とした。TDS 測定は昇温脱離分析装置 (WA-1000S; 電子科学株式会社) にておこなった。試料加熱前の真空度は 2×10^{-9} Torr 以下で、昇温レートは 1 K/s とした。

【結果と考察】金と硫黄原子の化学結合の形成は S2p XPS スペクトルから確認した。金と銀の S2p(3/2)ピーク位置は 162.0 eV で、これまでに報告されている結果と一致した。一方で、銅基板ではこれよりやや高エネルギー側の 162.5 eV であった。これは銅基板と硫黄の結合はよりイオン結合性が強く[1]、硫黄原子が負の電荷を帯びたためと考えられる。

図 1 に金(111)基板上に吸着した OT SAM の TDS スペクトルを示す。OT 分子の脱離過程を議論する際に、これまでに報告のある 3 種類のフラグメント[2]に着目した。脱離の初期段階でチオール分子は金上で二量化反応し、ジスルフィド($m/e=290$)の脱離が 400K 付近に観測される。これまでにこの二量化反応は分子が密にパッキングした状態で起こることが確認されている[2]。その後、残った吸着分子の密度が下がることでジスルフィドの脱離が起こらなくなると、450K 付近に親分子のチオール($m/e=146$)や水素が抜けたスルフィド ($m/e=145$)が検出される。

室温での蒸着によって製膜した多結晶金基板上の OT SAM の TDS スペクトルを図 2 に示す。チオールとスルフィドの脱離は Au(111) 上の SAM と同様のスペクトル形状を示し、これらの脱離が金と硫黄の結合が切れることにより、起こっていると考えられる。これに対し、ダイマーの脱離の様子は異なり、高温側に強い脱離ピークが観測された。この結果は金上のアルカンチオールの二量化反応は基板の表面形状に大きく依存することを示している。

図 3 に銀上に作製した OT SAM の TDS スペクトルを示す。銀上や銅の上でも二量化反応によるジスルフィドの脱離を観測したが、銀、銅の順でその脱離強度は弱くなった。銅の上で最も弱いのは、銅と硫黄原子との結合が強いため、硫黄原子同士の結合が妨げられているためと考えている。

チオールやスルフィドの脱離温度も基板の種類を変えることで異なり、銀基板上で最も高く銅基板が最も低い温度で脱離した(Ag>Au>Cu)。これは基板と分子の結合強度が基板によって異なるためと考えられるが、理論計算にて報告されている結合強度の大きさの順序(Cu>Ag>Au)[1]とは一致せず、アルカンチオール分子の熱脱離は単純に金属と硫黄原子の化学結合の強さだけを反映しているのではなく、吸着サイトや分子の吸着構造に依存する、と考えられる。

参考文献

- [1] F. P. Cometto, et al., J. Phys. Chem. B **109** (2005) 21737.
- [2] E. Ito, J. Noh, and M. Hara, Chem. Phys. Lett. **462** (2008) 209, & T. Hayashi et al., J. Phys. Chem. C **43** (2009) 18795.

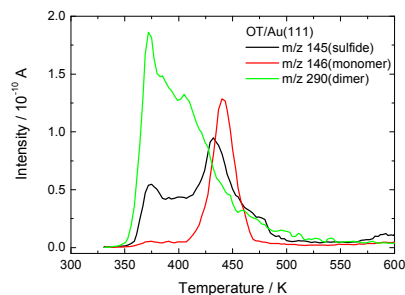


図 1 Au(111)基板上の OT SAM の TDS スペクトル

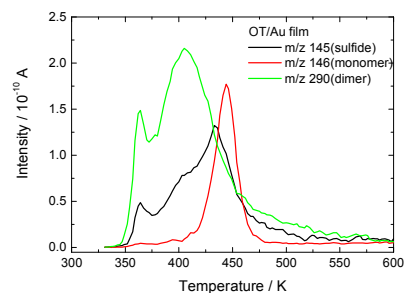


図 2 多結晶 Au 基板上の OT SAM の TDS スペクトル

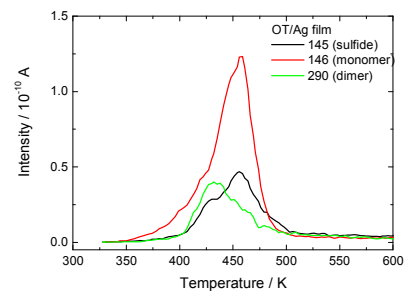


図 3 多結晶 Ag 基板上の OT SAM の TDS スペクトル