

種々のチオール分子とトリチオシアヌル酸の

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*, 日秋 俊彦**, 岡田 昌樹**, 佐藤 敏幸**, 大坂 直樹**

【緒言】 単分子膜や多層膜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。

これまでに、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 (TCA) (Fig. 1) の銀表面上における吸着で、トリチオン型 (a) からトリチオール型(b)に変化し2つのチオール基で表面に吸着することを報告した[1]。また、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 TCA と比較し報告した[2]。

チオン型からチオール型に変化しながら吸着する TCA と、チオール型が安定な BTT において、その吸着能や吸着速度の違いに興味を持ち、TCA と BTT の混合溶液を用いた SAM 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。その結果、BTT が TCA の吸着を妨げることが明らかとなった[3, 4, 5]。その後、BTT が TCA の自己組織化を妨げる要因について、他のチオール分子を用いることでさらなる考察を行った。*o*-Mercaptobenzoic Acid (*o*-MBA) では自己組織化を妨げないのに対し、*p*-MBA と 5,6-Diamino-2,4-pyrimidinedithiol (DAPDT) では阻害される結果となった[6]。

今回は、銀表面上の TCA と類似のチオール分子との共吸着における SAM 膜についてさらなる検討を行った。

【実験】 0.25%のサンプル濃度の KBr 錠剤の赤外スペクトルを測定した。目的のチオール分子は、*o*-MBA, *m*-MBA, *p*-MBA, DAPDT, 2,4-Diamino-6-dimercaptopyrimidine(2,4-DA6PT), 4,5-Diamino-2-dimercaptopyrimidine(4,5-DA2PT)等である。

共吸着膜については以下のように行った。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、TCA と他のチオール分子を溶解した溶液に約 4 日間浸した。この基板を取り出しメタノールで洗浄し、SAM 膜を得た。作成した薄膜の IRAS スペクトルを測定した。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。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 および IFS 66v/S である。分解能は 4 cm^{-1} で、検知器には IRAS 法には MCT を、KBr 錠剤法には DTGS を用いた。積算回数は IRAS 法は 1000 回、KBr 錠剤法は 500 回とした。

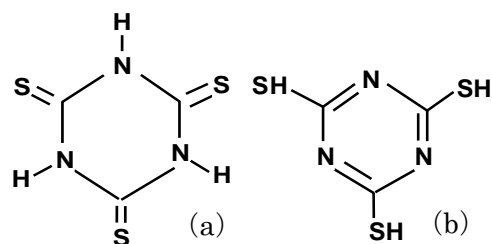


Fig.1 TCA の分子構造

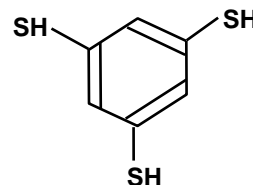


Fig.2 BTT の分子構造

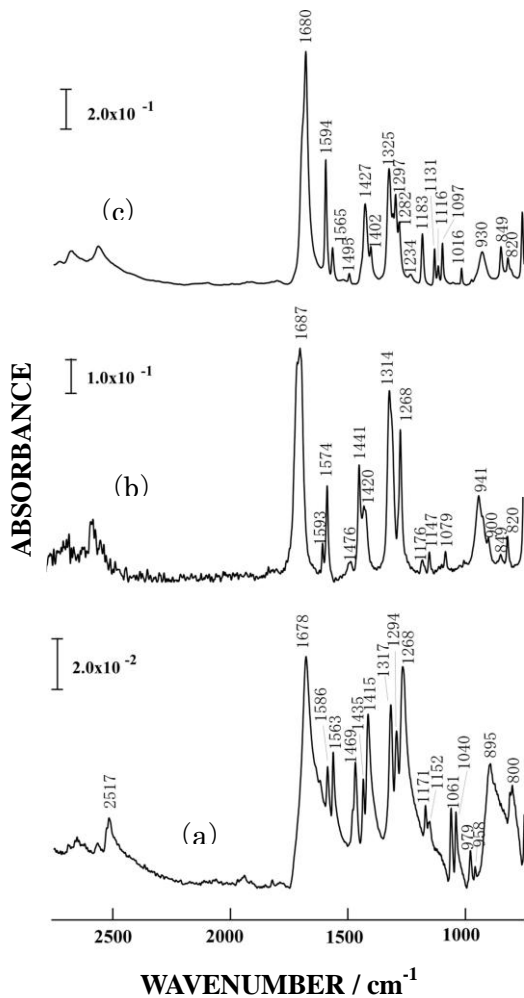


Fig. 1 KBr 錠剤中の (a) *o*-MBA, (b) *m*-MBA, (c) *p*-MBA の赤外スペクトル

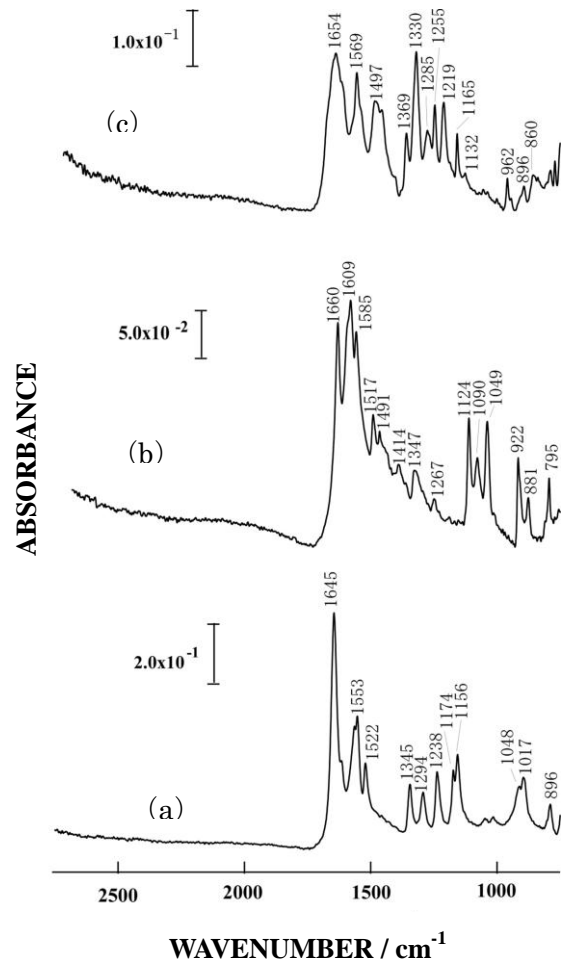


Fig. 2 KBr 錠剤中の (a) DAPDT, (b) 2,4-DA6PT, (c) 4,5-DA2PT の赤外スペクトル

また、DFT 法による構造最適化および基準振動数計算も併せて行った。

【結果】 Fig. 1 に、*o*-MBA, *m*-MBA, *p*-MBA の、Fig. 2 には DAPDT, 2,4-Diamino-6-dimercaptopyrimidine (2,4-DA6PT) , 4,5-Diamino-2-dimercaptopyrimidine (4,5-DA2PT) の KBr 錠剤スペクトルを示す。このことにより、それぞれの分子本来のスペクトルの強度を確認し、共吸着させたときにそれぞれの分子がどの程度の割合で吸着しているのかを知るための指標とした。それぞれの分子は、 10^{-1} または 10^{-2} の ABSORBANCE 強度で現れた。

講演当日には、共吸着の IRAS スペクトルや、DFT 法による構造最適化および基準振動数計算の結果も交えて報告する。

- 【参考文献】** [1] Osaka N., et al, *J. Mol. Struct.*, 921, (2009), 144.
 [2] 石塚芽具美ら, 第2回分子科学討論会 2008 福岡, 3P091(2008)
 [3] 石塚芽具美ら, 第3回分子科学討論会 2009 名古屋, 2P073(2009)
 [4] 石塚芽具美ら, 日本化学会第90 春季年会, 1C5-43(2010)
 [5] Ishitsuka M., et al, *J. Mol. Struct.*, 印刷中
 [6] 石塚芽具美ら, 日本化学会第91 春季年会, 3F2-47(2011)