4P078

電気化学的手法による単分子膜ナノドット形成とその導電性 AFM 観察

(北大院理[1]、JST さきがけ[2]) ○竹内悠真[1]・村越敬[1]・池田勝佳[1・2]

Conductive AFM observation of electrochemical molecular nanodot formation

(Hokkaido Univ.[1], JST-PRESTO[2]) ○Yuma Takeuchi[1], Kei Murakoshi[1], Katsuyoshi Ikeda[1, 2]

【序論】

金電極表面にチオールなどの自己組織化単分子膜（SAM）を構築することで、様々な機能性を導入可能である。このような修飾電極において、ナノレベルでの分子集積技術を実現すれば、より高機能な修飾電極の設計が可能になると考えられる。しかし、代表的な分子パターニング法として知られるマイクロコンタクトプリント法ではナノレベルの分子集積は困難である。本研究ではチオール分子の SAM が電気化学的に還元脱離する現象を利用した新しい単分子膜ナノドット形成法について検討した。Au 電極表面に構築したチオール SAM は、特定の電極電位で表面から 1 次相転移的に脱離する。そこで、SAM 上に Au ナノ粒子（AuNP）を吸着させると、脱離電位が局所的に変化する。この現象を利用して、単分子膜ナノドット構造の電気化学的な形成を試み、導電性 AFM による電気伝導性の局所計測からナノドット形成の確認を行った。

【実験】

火炎溶融法により Au 単結晶ビーズを作製し、(111)ファセットに対し平行に研磨して、Au(111)カット面を作製した。この Au(111)カット面を 1 mM の 4-Methylbenzenethiol（MBT）/ エタノール溶液に 10 分間浸漬することで MBT-SAM を構築した。さらに Au コロイド溶液に 2 時間浸漬することで MBT-SAM 上に AuNP を吸着させ、図 1 に示す Au(111)/MBT-SAM/AuNP 構造をもつ電極①を作製した。この電極①を 0.1 M KOH 水溶液中で電位掃引すると、MBT 分子の還元脱離に伴う電流ピークが 2 本生じる。そこで-0.75 V まで電位掃引した電極②の導電性 AFM 観察を行った。さらに、電極②を 1 mM のヘキサンチオール（HT）/ エタノール溶液に 1 分間浸漬し複合単分子膜の形成を試みた。

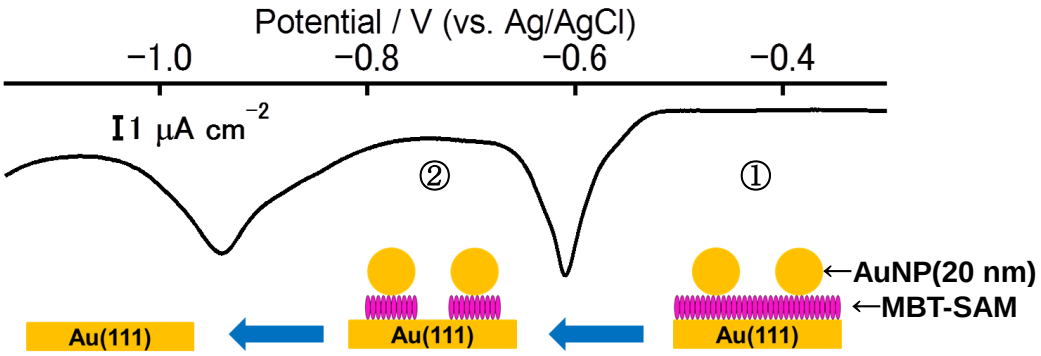

図 1　0.1 M KOH 水溶液中における Au/MBT-SAM/AuNP 構造の還元脱離ボルタモグラム. (Scan rate: 20 mV/s)

【結果・考察】

電極①と②について AFM 観察の結果を図 2 に示す。形状像では ① と ② と も に AuNP の存在が確認された。それぞれについて AuNP 上の A 点と基板上の B 点にて局所電気伝導性を測定すると、A 点では同程度の電気伝導性を示したが、B 点では大きく異なっていた。②の B 点上では電気伝導性が非常に大きく、Au(111)が露出していると考えられる。一方で A 点の電気伝導性に変化がないことは AuNP 直下の分子層が残存していることを示している。したがって、SAM ナノドットが電気化学的に形成されたことが確認された。

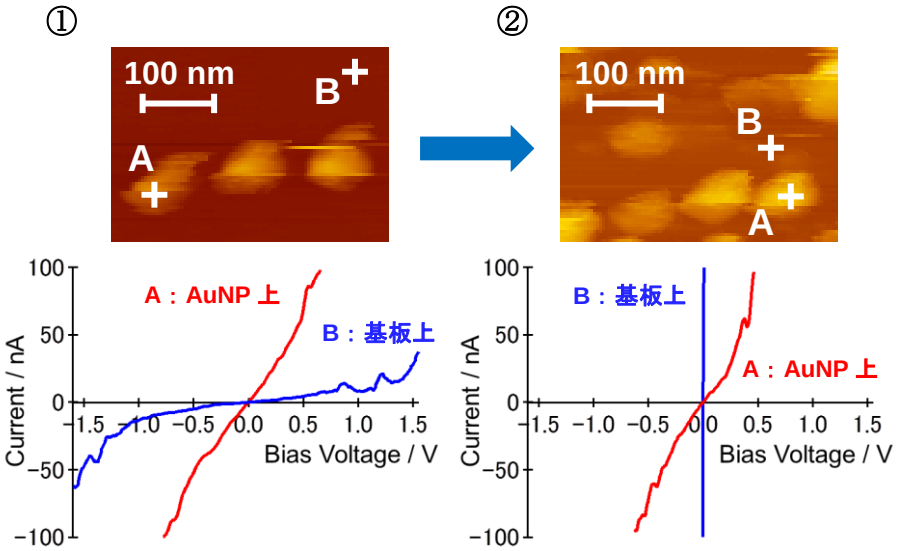

図 2　還元脱離前①と脱離後②の導電性 AFM による電流電位曲線.

次に、電極②をヘキサンチオールの溶液に浸漬した電極③で同様の AFM 測定をした結果を図 3 に示す。A 点、B 点ともに図 2 よりも電気伝導性が低くなったことから、Au(111)と AuNP の表面にヘキサンチオール単分子層が形成されたことがわかる。したがって、MBT-SAM と HT-SAM の複合単分子膜が Au(111)表面に形成したと考えられる。

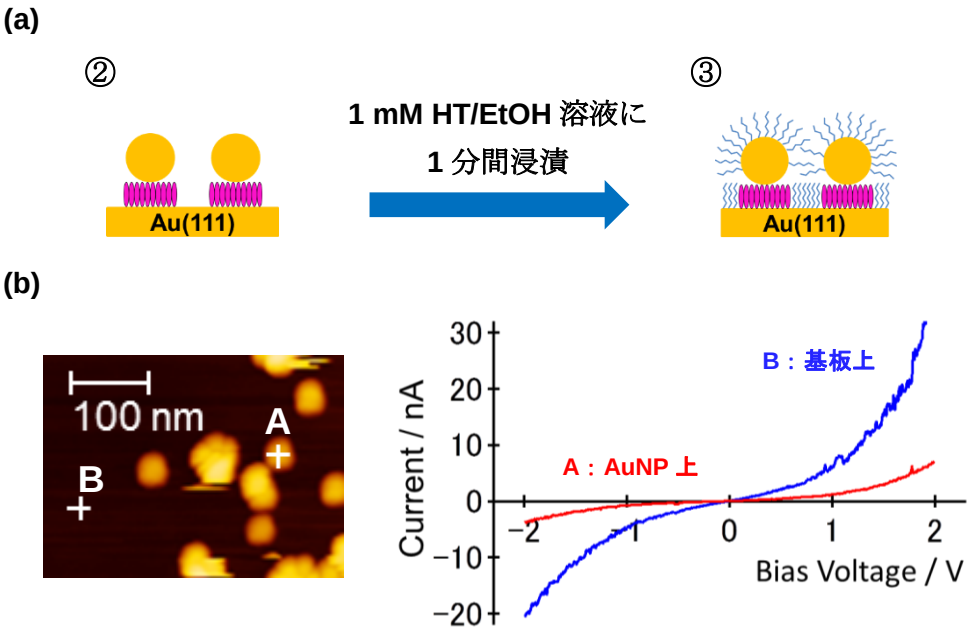

図 3　複合単分子膜の作製法(a)と導電性 AFM による電流電位曲線(b).