

## 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

日大生産工（院） ○石塚 芽具美

日大生産工 山根 庸平・山田 康治・佐藤 敏幸・岡田 昌樹・  
日秋 俊彦・小森谷 友絵・神野 英毅・大坂 直樹

### 1 緒言

自己組織化した蛍光性有機薄膜の発光現象と層構造の関係を明らかにし、単分子層からなる機能性薄膜の開発を目指している。そこにつながる課題として、トリチオシアヌル酸（以下 TTCA, Fig.1）やベンゼントリチオール（以下 BTT, Fig.2）の自己組織化単分子膜（以下 SAM 膜）を貴金属表面上に構築し、その構造について研究を進めている。これらの分子は蛍光分子を励起したときのエネルギーが金属基板に流れないためのスペーサーとして、安定な材料の候補である。特に TTCA は工業的に金属とポリマーの接着剤やその架橋剤の主成分として用いられており、金属や有機分子をつなぐ材料として期待できる。

これまでに、ポリマーと金属の接着剤などに用いられる TTCA 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[1]、また、BTT の SAM 膜中の分子の吸着構造を比較し報告した[2]。TTCA は固体状態や孤立分散系ではトリチオン型が安定構造であり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、その吸着能や吸着過程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 SAM 膜作成を行い、主に赤外反射吸収（IRAS）法を用いて調べた。

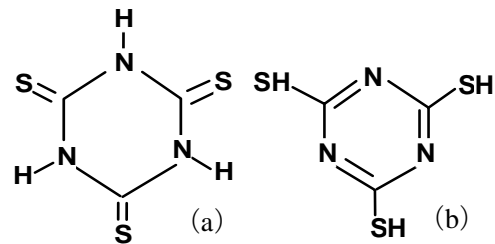


Fig.1 TTCA の分子構造

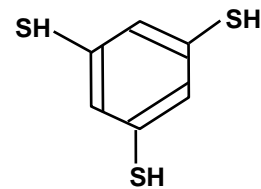


Fig.2 BTT の分子構造

### 2 実験方法

鏡面研磨した銅基板の片面に銀を厚さ約 100 nm 真空蒸着した。この蒸着基板を、TTCA 1.0 mM と BTT 1.0 mM の試料溶液に約 4 日間浸した。混合溶液については、濃度が、TTCA  $m$  mM, BTT  $n$  mM の場合に  $m : n$  と表記し、作成した膜についても 1 : 1 膜と表記する。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 スペクトルおよびラマン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 と比較するため、KBr 錠剤中に TTCA と BTT を同じモル数で混ぜたサンプルの赤外スペクトル

### Coadsorption of Trithiocyanuric Acid and Benzenetrithiol on Silver Surface

Megumi ISHITSUKA, Yohei YAMANE, Koji YAMADA, Toshiyuki SATO,  
Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI, Tomoe KOMORIYA, Hideki KOHNO  
and Naoki OSAKA

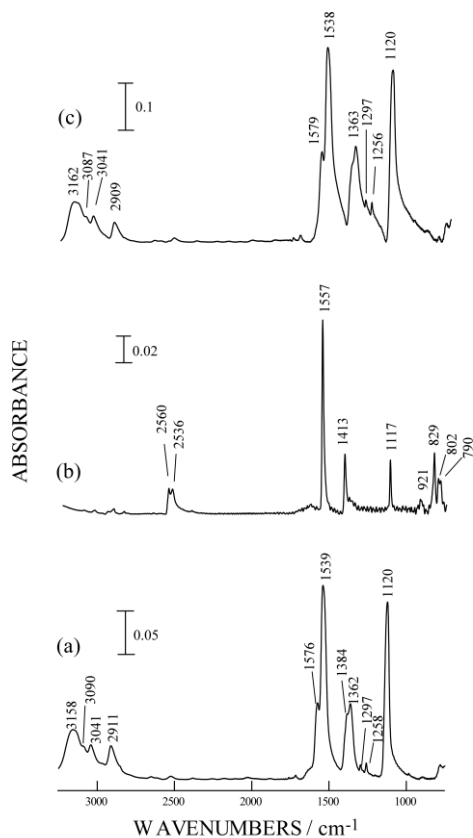


Fig. 3 KBr錠剤中の(a)TTCA, (b)BTT, (c)TTCA+BTTの赤外スペクトル

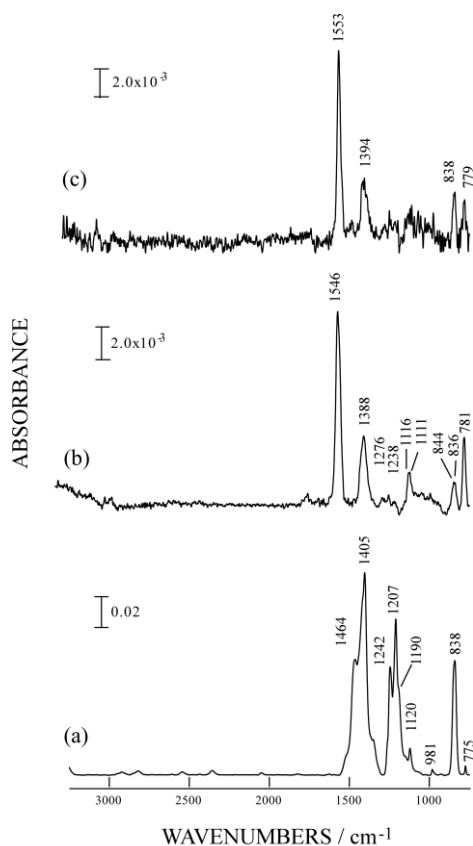


Fig. 4 銀表面上の(a)TTCA, (b)BTT, (c)TTCA+BTTのIRASスペクトル

も測定した. 使用したフーリエ変換型赤外分光器は, ブルカー・オプティクス社製 FT-IR (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  $4 \text{ cm}^{-1}$  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, 2 : 1, 5 : 1, 10 : 1 膜などについても測定を行った. ラマン散乱スペクトル測定には, 日本分光社製顕微ラマン分光器 (NRS-1000) を使用した.

### 3 結果および考察

Fig.3(a)にKBr中のTTCAの, (b)にKBr中のBTTの, (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示す. 3(c)の赤外スペクトルは, KBr中のTTCAの赤外スペクトル3(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, (b)に銀蒸着膜表面上のBTTのSAM膜 (浸漬時間73時間) の, (c)に銀蒸着膜表面上の1 : 1膜 (浸漬時間111.5時間) の, IRASスペクトルを示す. 4 (c) は, 4 (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1 : 1膜では, BTTのみが吸着していることが分かった. TTCAとBTTのモル比を変えたSAM膜についても, 実験を行った. また, それぞれのラマンスペクトルも測定した. これらの結果についても当日報告する.

【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.