5-37

トリチオシアヌル酸自己組織化単分子膜の銀表面上における積層の試み

日大生産工(院) ○石日大生産工 佐藤

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 る機能性薄膜開発を目指している.ポリマー中 に分散させた蛍光性有機分子の光反応性,光応 答性に関する研究は数多く行われており,目指 す蛍光性有機薄膜の作成は、それらを参考にし ていく[1]. 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、その構造の解明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さ れる. 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-SH 基は存在しな い[2] .

これまでに、TTCA の銀表面上への吸着にお いて、トリチオン型からトリチオール型に変化 し、2つの-SH 基で表面に吸着することを明ら かにし[3]、また、BTT の SAM 膜中の分子の吸 着構造と比較した[4].また、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も興味を持ち、TTCA ○石塚 芽具美佐藤 敏幸・岡田 昌樹・日秋 俊彦・小森谷 友絵・神野 英毅・大坂 直樹



Methods of Piling Up Self-Assembled Monolayers of Trithiocyanuric Acid on Silver Surface

Megumi ISHITSUKA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI, Tomoe KOMORIYA, Hideki KOHNO and Naoki OSAKA 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, 報告した[5].

本講演では、さらに、銀表面への共吸着にお ける SAM 膜形成の安定性の検討として、 TTCA と 5,6-ジアミノ-2,4-ピリミジンジチオー ル(以下 DAPDT, Fig.3)の共吸着膜,また、 TTCA とチオサリチル酸(以下 TSA, Fig.4) の共吸着膜作成を行い、主に IRAS 法を用いて 調べた結果について報告する.さらに、サンド イッチ型 Ag / TTCA / Ag-surface 膜構築の試み について報告する.

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 DAPDT1.0 mM の試料溶液に約4日 間浸たした. 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m:n 膜と表記する. その他の分子の場合も同様の表記を用いる.ま た, TTCA と DAPDT の 1:1 膜と 10:0.03 膜 についても作成した. さらに、TTCAとTSA の1:1 膜も作成した. 基板を取り出しメタノ ールで洗浄した各 SAM 膜の, IRAS スペクト ルおよびラマンスペクトルを測定した. 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も測定し, IRAS ス ペクトルと比較した.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 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. 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

TTCA と BTT の混合溶液における共吸着 SAM 膜では, TTCA の吸着が阻害されること がわかっている. TTCA が銀表面に SAM 膜を 形成するには,構造の良く似た BTT の混在す る割合が 0.3%程度である必要がある.

今回は、TTCA と同様に互変異性体を持ち、 -SH 基を 2 つ持った DAPDT や,-SH 基を 1 つ 持った TSA について、TTCA との共吸着にお いて TTCA の吸着を阻害するのかどうかを検 討した. IRAS スペクトルの結果から、TTCA と DAPDT の共吸着では、1:1 膜では DAPDT に起因するバンドが明確に現れ, TTCA のバン ドはほぼ観測されなかった.この条件では, TTCA の吸着が同様に阻害されることが明ら かとなった. 10:0.03 膜では TTCA によるバ ンドが大きく観測され, TTCA が吸着している と考えた. TTCA と TSA の共吸着では、1:1 膜においても TTCA のバンドのみが観測され た. このことから, この条件では, TSA が TTCA の吸着を阻害しないことがわかった.このこと の詳細や、TTCA と TSA の共吸着に関する結 果は講演において報告する.

さらに、イオン吸着を用いて、TTCAのSAM 膜にさらに銀や銅を吸着させ、さらにその上に チオール分子を積層したものについても現在 の状況を報告する.また、3つの-SH基全ての 部位に銀や銅がついたTTCAの錯体モデルの 構造最適化および基準振動数計算を行った結 果についても報告する.

【参考文献】

 T. Yoshizawa, et. al, Journal of Physical Chemistry B, 108(1), 2004, 19132
Kucharski M., et. al, Journal of Applied Polymer Science, 76(4), (2000), 439.
N. Osaka, et. al, Journal of Molecular Structure, 921, (2009), 144.
石塚芽具美ら, 第2回分子化学討論会2008 福岡, 3P091(2008).

[5] 石塚芽具美ら、日本化学会第90春季年会(2010), 1C5-43(2010)