

トリチオシアヌル酸自己組織化単分子膜に与える類似分子の影響

日大生産工(院) ○石塚芽具美

日大生産工 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

【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。例えば、太陽光の効率的な利用として有機薄膜による太陽電池の作成や、人工光合成など高効率なエネルギー変換と高速度なエネルギー移動デバイスが作成されれば、大きなエネルギー開発へと繋がるテーマである。一方で、実際の有機薄膜については商品化への道が大きく進み、基礎的な部分における知見が疎かになりがちであり、大学という研究の場において明らかにすることも大事である。薄膜の構造においては表面と吸着分子の結合はもちろん、薄膜構成分子間の弱い相互作用も、分子内の結合角や結合距離の変化に鋭敏に影響し、分子配列や分子間距離などエネルギー伝達デバイス開発においては熟慮すべき点である。

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(以下TCA)(Fig.1)の銀表面上における自己組織化膜(以下SAM膜)について分子構造の面から研究を進めてきた。TCAは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を報告した[1]。また、ベンゼントリチオール(以下BTT)(Fig.2)のSAM膜における分子の吸着構造をTCAのSAM膜と比較し報告した[2,3]。

結晶中や孤立分子状態において安定なチオン型から互変異性体である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、SAM膜の安定性や形成様式を明らかにするため、TCAとBTTの混合溶液を用いたSAM膜の作成を行い、形成する分子の構造について主に赤外反射吸収(IRAS)法を用いて調べた。その結果、BTTがTCAの銀表面への自己組織化を妨げることが明らかとなった[3-5]。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結果を報告する。今回の報告において対象となるチオール分子は、カルボキシル基をもつ*o*-Mercaptobenzoic Acid(以下MBA)、*m*-MBA、*p*-MBA、アミノ基をもつ5,6-Diamino-2,4-Pyrimidine-dithiol(以下DAPDT)、2,4-Diamino-6-Dimercapto-pyrimidine(以下2,4-DA6PT)、4,5-Diamino-2-Dimercapto-pyrimidine(以下4,5-DA2PT)である。

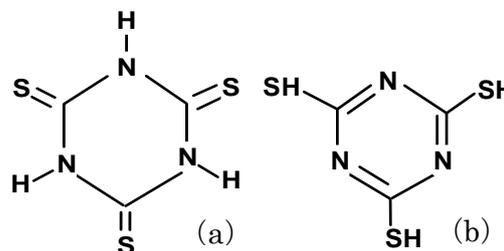


Fig.1 TCA の分子構造

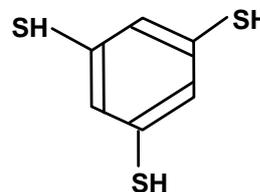


Fig.2 BTT の分子構造

The Effects of Other Similar Molecules to the SAM film of Trithiocyanuric Acid

Megumi ISHITSUKA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI
Tomoe KOMORIYA, Hideki KOHNO, Naoki OSAKA

【実験】

[共吸着SAM膜作成] 共吸着SAM膜の作成について簡単に示す。鏡面研磨した銅基板の片面に厚さ約1000Åの銀を真空蒸着した。この銀蒸着膜基板を、TCAと他のチオール分子の混合メタノール溶液に約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膜とした。

[赤外スペクトル測定] IRASスペクトルのIRバンドの帰属のため、*o*-MBAなど、それぞれのチオール分子を0.25%の重量パーセント濃度でKBr錠剤を作成し、赤外透過スペクトルを測定した。さまざまなモル濃度の溶液を用いて作成したSAM膜について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。IRASスペクトル測定には、ブルカー・オプティクス社製FT-IR (IFS-125HRおよびIFS-66v/S)を用いた。赤外光の入射角は80°とし、分解能は4 cm⁻¹、検知器は液体窒素冷却型MCT検知器 (IRAS測定) を、DTGS (KBr錠剤法) を用いた。積算回数はIRAS測定では1000回、KBr錠剤測定では500回とした。

[密度汎関数法] 密度汎関数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。計算プログラムにはGAUSSIAN03を用い、C, H, O, N原子には6-311++G**基底関数を、またAg原子には有効内核電荷 (ECP) を用いた。計算はB3LYPレベルで行った。得られた基準振動数にはスケールファクターを用いて補正を行っている[6]。

【実験結果および検討】

Fig.3にKBr錠剤中の*o*-,*m*-,*p*-MBAのIRスペクトルを示す。これらの分子にはチオール基以外にカルボキシル基が存在し、Raman散乱スペクトル測定により*p*-MBAは2層目に水素結合によるダイマーにあたる分子層が存在すること、*m*-MBAはSAM膜が安定に得られにくいこと、*o*-MBAはSAM膜が得られることがわかっており、IRASスペクトルと比較して検討することにより、*o*-MBAとTCAの共吸着ではTCAによるSAM膜が作成できるにも関わらず、*m*-MBA、*p*-MBAではBTTと同様にTCAの吸着が阻害されることが分かった。

また、その他の分子による影響については発表においてIRASスペクトルと共に報告する。

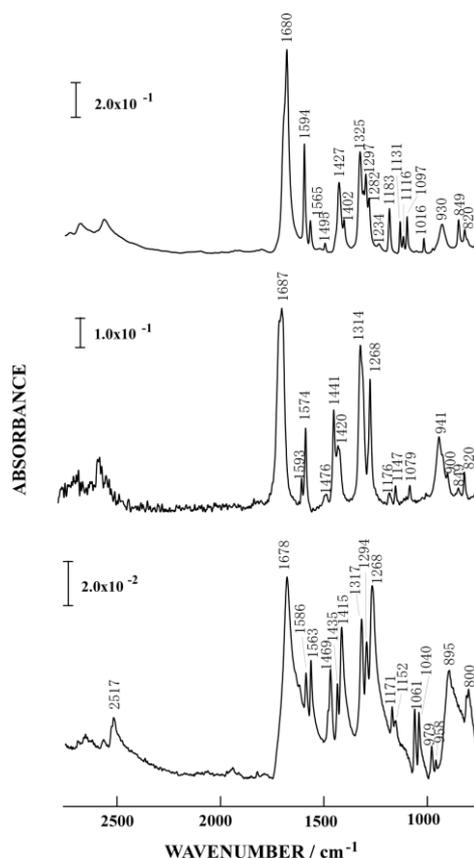


Fig.3 KBr錠剤中の*o*-MBA, *m*-MBA, *p*-MBAの赤外スペクトル

【参考文献】

- [1] Osaka N., et al, *J. Mol. Struct.*, 921, (2009), 144.
- [2] Ishitsuka M., et al, *J. Mol. Struct.*, 1002, (2011) 179.
- [3] 石塚芽具美ら, 第2回分子科学討論会2008 福岡, 3P091(2008)
- [4] 石塚芽具美ら, 第3回分子科学討論会2009 名古屋, 2P073(2009)
- [5] 石塚芽具美ら, 日本化学会第90春季年会, 1C5-43(2010)
- [6] H. Matsuura, H. Yoshida, *Handbook Vibr. Spectrosc.* 3 (2001) S4203.