

銀蒸着膜表面上へのトリチオシアヌル酸 自己組織化膜形成への溶媒の影響

日大生産工 ○大坂 直樹

日大生産工 (非常勤) 石塚芽具美

1 まえがき

多くの表面化学的研究が世界各国で行われているが、その中で金属とポリマーの接着や有機単分子層の積層方法など表面金属と1～数層の有機膜に関する研究も盛んである。金属の表面処理・修飾や単分子層の作製方法にいたるまで多岐にわたる。一方で実際の金属と単分子膜の吸着機構のような基礎的な部分については、工業的な分子を小さな分子モデルで置き換えた研究が多い。実際の分子では複雑すぎて詳細な表面との結合などの情報が隠されてしまう場合が多いからである。しかし、小さい分子では必要となる機能をもたない場合が多いため、実際の工業的利用からは遠くなる。しかし、できるだけ製品に近い試料を選択することで、そのような基礎的な情報を収集し解析することでより製品に役立つ発展も期待できる。

これまでの研究において、金属とポリマーの接着剤などに用いられるトリチオシアヌル酸 (以下TCA) 自己組織化膜 (以下SAM膜) の吸着様式や膜中の分子構造について、赤外・ラマン分光法と密度汎関数法による分子構造の検討により明らかにしてきた。さらに自己組織化において、表面基板をTCA溶液に浸した時に、不純物として類似の分子が溶液中に存在する場合、その不純物がTCAに対して1%程度の存在率であっても吸着に影響がでることがあきらかとなり、昨年までの当講演会や学会誌¹⁻³⁾ などでも報告してきた。分子のもつ主たる吸着部位となるチオール基の数やその他の官能基を変化させ、TCAの吸着を阻害する要因について研究を続けているが、な根拠はまだ得られていない。今回の報告では、不純物が影響するのであれば、溶媒自体も影響を与える可能性があることを考慮し、TCAが可溶性溶媒について、複数種類についてその影響を調べ、さらに浸漬時の温度による影響も考慮した結果

を報告する。溶媒として選択できたのは、メタノール(MeOH)、1-ヘキサノール(HexOH)、2-ブタノール(BuOH)、2-メトキシエタノール(MeEtOH)、アセトン(Acetone)・ジエチルケトン(DEK)・炭酸ジエチル(DC)の7種である。他の溶媒も数種可溶性について試験をしたが溶けにくかったため候補から外した。

温度変化については、恒温槽を用い、溶媒の凝固点や沸点などを考慮し、5℃、24℃、50℃とした。24℃は室温での測定である。

2 実験方法および測定方法

銅基板 (26mm×26mm、厚さ 1.0mm・あるいは 2.0mm) を、研磨機 (BUEHLER 社製 EcoMet250) を用いて徐々に細かい研磨剤 (9 μm・3 μm・1 μm) で磨くことにより鏡面状の銅基板を得た。その後、純水、メタノール、アセトンで超音波洗浄を行った。銅基板を真空蒸着装置 (ULVAC 社製 VPC-060) に入れ、高真空状態 (2.5×10⁻³ Pa) において銅基板に銀を蒸着させ(15分)、使用までは真空デシケーターに保存した。

TCA約5.3 [mg] を30 [mL] の溶媒に溶かし1 [mM] とした溶液をガラス容器に入れ、銀基板を浸漬し暗所で静置した。恒温条件下及び低温条件下では、それぞれ恒温槽及び冷蔵庫に静置した。基板を24時間・48時間・72時間・96時間ごとに取り出し、それぞれの溶媒で洗浄した。使用した溶媒は、特級を市販のまま用いた (Wako純薬製)。作製したSAM膜について赤外反射吸収(以下IRAS)法を用いて測定を行った。測定条件は入射角80°、液体窒素冷却型MCT検知器を用い、分解能4cm⁻¹、積算回数1000回で行った。バックグラウンド測定には銀蒸着膜を用いた。

3 実験結果および検討

IRASスペクトルの結果を、浸漬時間の違い

The Effects of the Solvents to the Adsorption Process of Self-assembled Monolayer of Trithiocyanuric Acid to the Evaporated Silver Substrates.

Naoki OSAKA and Megumi ISHITSUKA

から検討すると、MeOH溶媒を用いた場合24時間と72時間の間で急激なバンド強度の増大がみられた。MexOH溶媒では急激なバンド強度の増大はなく時間と増加とともに強度が増大した。BuOHでは、24時間と48時間の間と、72時間と96時間の間の2か所で急激なバンド強度の増大が見られた。MeEtOHでは48時間まで強度が増大しその強度が若干減少して観測された。上記の溶媒はアルコール系の溶媒であり、IRASスペクトルの結果から、比較的どの溶媒を用いても安定なSAM膜が形成されていると考えられるが、安定になるまでの時間には多少の差があることが明らかとなった。

アルコール系の溶媒を用いた場合の温度変化による結果では、MeOH (50℃) では早い時間 (24時間) から大きいバンド強度を示し、その後の変化は小さい。また室温の場合よりバンドが全体にブロードに観測された。MeOH (5℃) では時間経過とともにバンド強度が増大するが、室温の場合のような急激な増加はなかった。HexOH (50℃) では72時間まで強度が大きくなり72時間と96時間はほぼ同じ強度で観測された。MeOHの場合と同様に50℃ではバンドが全体にブロードに観測された。HexOH (5℃) では全体にバンド強度は小さいが変化としては室温と同様の変化であった。BuOH (50℃) では24時間に観測されたバンドから大きな変化が時間経過とともに観測されることはなく、5℃の場合でもわずかな強度増大しか観測されなかった。MeEtOH (50℃) では時間経過とともにバンド強度は増大し、5℃では72時間で強度増大は飽和し、96時間では若干減少して観測された。

アルコール系の溶媒を用いた場合、高温では観測されるバンドがブロードになる場合が多く、表面における分子平面の配向などがより不均一になっていることが考えられる。今回用いた溶媒の中でIRASスペクトルからのみ膜の均一性や安定性を考えるとMeOHを用いた場合の室温が適していたと考えられる。

次に、他の3種類のカルボニル系の溶媒についてIRASスペクトルの結果を検討する。室温での時間経過の結果では、Acetonの場合48時間までバンド強度が増大しているがその後弱くなるが96時間でさらに強度が戻って観測された。またバンド強度全体をみてもアルコール系のものよりかなり小さく、半分くらいの強度であることと、全体にバンドがブロードに観測された。DEKでは、48時間まででバンド強度の増大が終わりその後大きな変化は観測されなかった。DCでは48時間まではDCによるバ

ンドは明確には観測されず、72時間以降の時間で急激に観測された。

それぞれの温度変化についての結果では、Aceton (50℃) ではバンド強度が室温の場合の半分程度になり、5℃ではさらに小さく観測された。DKE (50℃) では徐々にバンド強度は大きくなり72時間まで増大する。その後96時間ではバンド強度は減少して観測されたDKE (5℃) は50℃の場合と同様な変化を示した。Aceton の場合と同様にブロードなバンドが観測され、アルコール系のようにシャープなバンドは観測されなかった。DC (50℃) では室温のものと異なりバンド強度が小さく、若干の強度増大がみられただけである。DC (5℃) ではどの時間においても明確なDCによるバンドが観測されず、この条件ではSAM膜が形成されていないことがわかる。カルボニル系の溶媒では、アルコール系ほど安定で均一な膜はどの溶媒、時間、温度をとっても形成されず、溶媒による違いが明確になった。アルコール系の溶媒では、ヒドロキシ基による水素結合の影響が考えられ、カルボニル系の溶媒ではC=O結合をもつことから、この二重結合の π 電子による効果が原因となっている可能性も考えられる。

4 まとめ

SAM膜の作製には基板に吸着しない溶質の可溶性溶媒を選ぶことだけを念頭に置いて選択してきたが、実際には溶媒によるSAM膜への影響があきらかとなり、今後の研究において考慮する必要がある。溶媒による違いの詳細はさらなる実験が必要ではあり、今後の研究課題である。

「参考文献」

- 1) Megumi Ishitsuka, et al., "Coadsorption self-assembled monolayers of trithio- cyanuric acid and 1,3,5-benzenetrithiol on an evaporated silver film", *Journal of Molecular Structure*, 1002, 2011, 179-186
- 2) Naoki Osaka, et al., "Infrared reflection absorption spectroscopic study of adsorption structure of self-assembled monolayer film of trithiocyanuric acid on evaporated silver film" *Journal of Molecular Structure*, 921 (2009) 144-149
- 3) 大坂直樹, 石塚芽具美, 「銀表面へのトリチオンアヌル酸の吸着」第45回日本大学生産工学部学術講演会, 平成24年, 6-27.