日大生産工(研究員・非常勤) 〇石塚 芽具美 日大生産工 大坂 直樹

## 1. まえがき

本研究では,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. 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. そこにつながる課題と して、トリチオシアヌル酸(以下TCA)やベン ゼントリチオール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 解明についての研究を進めてきている.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,安定な材料の候補として有用である.特 にTCA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.

これまでに、TCAをはじめとした各種チオ ール分子の銀表面上への吸着において、どのよ うな構造をとっているかを明らかにしてきた. また、TCAと各種チオールの混合溶液を用い たSAM膜作成を行い、主に赤外反射吸収 (IRAS)法を用いて調べ、報告してきた<sup>1)</sup>.

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、TCA とベンゼンチオール(BT)の共吸着膜作成等 を行い、主にIRAS法を用いて調べた結果につ いて報告する予定である.

## 2. 実験方法および測定方法

#### [銀蒸着膜表面の作製]

これまで同様の作製法である. 25×25×1.5 mmのサイズの銅板を研磨機(Buhrer社製 ecomet250)を用いて鏡面研磨した. 研磨後に 中性洗剤,超純水,アセトン,メタノールを用 いて超音波洗浄を行った. 一度デシケーター内 で真空乾燥を行い,真空蒸着装置(ULVAC社 製VPC-060) にセットし高真空下で銀を約100 nm蒸着した. 自己組織化を行う直前まで, 真 空デシケーター内で保管した.

#### [SAM膜の作製]

チオール / メタノールまたはエタノール (ア ルコール) 溶液を作製し, 前述の方法で作製し た銀蒸着膜基板を数日間浸漬し, 取り出した後 に用いた溶媒でよく洗浄することで多層膜部 分を洗い流し, チオールのSAM膜を銀表面に 作製した. 他の分子を混在させる場合, 上記の 溶液に目的のモル濃度で他の分子を溶解させ, 同様の方法で二つの分子が共に吸着できる環 境とし, 共吸着単分子膜とした.

[IRAS法による測定]

IRAS スペクトルの測定には、フーリエ変換型赤外分光器(JASCO FT/IR-4200)を用いた.この分光器には、85°の入射・反射角での測定が可能な反射ユニットと、液体窒素冷却型の高感度 MCT 検出器が備わっている.銀を蒸着後、真空保存しておいた銀蒸着膜をバックグラウンドとして測定し、各試料について測定を行った.分解能は4 cm<sup>-1</sup>で積算回数は約 1000 回とした.

### 3. 実験結果

図1に、BTとTCAを銀表面上でモル比1:1で 共吸着させたSAM膜のIRASスペクトルを示 した.また、図2に銀表面上のBTのみのSAM膜 のIRASスペクトルを、図3に銀表面上のTCA のみのSAM膜のIRASスペクトルを示した.

これらのスペクトルを比較すると, 今回用い たベンゼン環にチオール基が1つついただけの ベンゼンチオールにおいて, TCAの銀蒸着膜 表面への自己組織化を大きく妨げることがな いことが分かった.

Coadsorption Self-Assembled Monolayers of Trithiocyanuric Acid and Benzenethiol on an Evaporated Silver Surface

## Megumi ISHITSUKA and Naoki OSAKA

このほか, TCAに対するBTの溶解割合を変 えた実験についても行ったので,本講演ではそ の割合による違いも検討した結果も含めて報 告する.BTの割合を増加させると,BTがより 多く自己組織化し,割合を減少させると自己組 織化する分子も減ることが明らかとなった.こ れは,以前に報告している1,3,5-ベンゼントリ チオール (BTT)におけるTCAの自己組織化の 阻害とは異なる現象であり,BTとTCAはお互 いに大きく影響し合わず,その溶解濃度によっ て吸着する割合が決定されることが示唆され た.

TCAは,類似分子であるBTTとの共吸着過程 においてTCAの吸着を阻害することがこれま でに明らかとなっているが,さらに,BTTより もチオール基の数が1つ少ないBTでは吸着を 抑制するに留まることが分かった.

# 【参考文献】

1) 石塚芽具美, 大坂直樹, トリチオシアヌル酸 およびベンゼンチオールの銀表面への共吸着, 日本化学会第98春季年会, (2018), 1PB-088

2) L. Wan, M. Terashima, H. Noda, and M. Osawa, J. *Phys. Chem.* B 2000, 104, 3563-3569

