

# 1B12 二成分チオール自己組織化単分子膜の末端基間における静電的相互作用が支配する表面組成

お おいようすけ ほ ばらだいすけ やまもとまさひろ かきうち たかし

(京大院工) ○大井陽介・保原大介・山本雅博・垣内 隆

【緒言】 鎖長が同程度の二種類のアルカンチオールからなる二成分チオール自己組織化単分子膜 (SAM) の表面組成は、通常、SAM を形成させるチオール溶液組成比に応じて単調に変化する。しかし、互いに正と負の電荷を有するアミノ基とスルホ基を末端にもつ二種類のチオールから SAM を形成させると、末端基間の強い静電的な相互作用により、広い溶液組成の範囲にわたり、これら二つのチオール表面組成が約 1:1 の SAM が生じる<sup>1)</sup>。このように SAM の分子間に働く強い静電的相互作用は、二成分 SAM の表面組成、構造、膜の安定性に影響を与えるので、逆にこの相互作用を利用することにより新規な SAM の形成できる可能性がある。本研究では、末端がアミノ基の 2-aminoethanethiol (AET) と末端がカルボキシル基でアルキル鎖長の異なる 4 種類のチオールからなる二成分 SAM について、X 線光電子分光法 (XPS)、サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いて、溶液組成に対する SAM の表面組成の変化を調べた。スルホ基とカルボキシル基との違い、また二種類のチオールのアルキル鎖長差が、表面組成の変化に与える影響について検討した。

【実験】 Au(111)面をもつ金薄膜は、薄く劈開した天然マイカを 580 °C で 6 時間アニールし、金を真空蒸着して作製した。チオールは AET と 3-mercaptopropionic acid (MPA) もしくは 6-mercaphohexanoic acid (MHA)、8-mercaphooctanoic acid (MOA)、11-mercaphoundecanoic acid (MUA) を用い、全チオール濃度が 1 mM のエタノール溶液に 24±6 時間浸漬させて形成させた。二成分 SAM を形成させるチオール溶液の組成比  $\chi^{\text{sol}}_{\text{COOH}} (= c_{\text{COOH}} / (c_{\text{NH}_2} + c_{\text{COOH}}))$  を変化させ、XPS と CV により二成分 SAM の溶液組成に対する表面組成を調べた。

【結果】 XPS 測定により得られた N 1s 由来のシグナル強度は AET-MPA の系において、 $\chi^{\text{sol}}_{\text{MPA}} = 0.33 \sim 0.95$  の範囲で最大強度の約半分の値で一定となった。これは AET と MPA が約 1:1 の比で吸着していることを示しており、MPA のかわりに 2-mercaphoethanesulfonic acid (MESA) を用いた場合に比べ、やや狭い範囲となった。また、AET-MHA、AET-MOA、AET-MUA の系のように鎖長差が大きくなるにつれて表面組成が 1:1 の比で一定になる領域が不明瞭になり、AET-MUA の系では、N 1s 由来のシグナル強度は  $\chi^{\text{sol}}_{\text{COOH}}$  の増加につれて単調に減少した。

1) 大井, 保原, 山本, 垣内, 電気化学会第 69 回大会講演要旨集, p194 (2002)