

Ag(100)表面上のアルキルチオレート自己組織化膜の界面状態

東大大理 化学 塚林 弘樹 近藤 寛 太田 俊明

Surface state of Alkyl thiolate Self-Assembled-Monolayer on Ag(100)

Dept. of Chemistry, Univ. of Tokyo H. Tsukabayashi, H. Kondoh and T. Ohta

自己組織化単分子層、すなわち SAM(Self Assembled Monolayer)膜の研究は機能性材料としての応用が期待されている分野である。特に SAM 膜は金属表面上にアルカンチオールを吸着させることで形成する事が知られている。SAM 膜は分子の S 原子から基板に吸着しアルキル鎖の分子間相互作用によって自己組織化を起こすことで安定な単分子層を形成するのである。本研究においては、XPS を用いることで、この SAM 膜形成時のケミカルクリーニング効果、及び、形成した SAM 膜の安定性についてを研究することを目的とした。

SAM 膜の作製方法は超高真空中でクリーニングした Ag(100)基板を素早く装置から取り出し、ドデカンチオールのエタノール溶液 5mmol に2日間浸すことによって行った。XPS 測定はスペクトルを得る度に試料を装置内の真空中から大気下に放置することを繰り返すことによって測定した。

図1に S2p XPS スペクトルを示す。161.6 eV に現れるピークがチオールのS原子に起因するものである。これからは溶液から出してから2日後程度まで安定した状態として存在しているのが分かる。それ以降、高エネルギー側にピークはシフトし形状がくずれていくという結果だった。これは2日、4日といった酸化過程の途中の S 原子が検出されたためである。一方、分子のS原子が酸化されて6価となれば、167.1 eV にそれに由来するピークが現れる。しかし、得られたスペクトル中では1週間経っても明らかにそれに相当するピークの観測はされていない。従って、大気中での配向膜の S 原子は2日程度までは膜としてきれいな状態であり、化学状態は安定したものであることが分かった。

次に図2に O1s XPS スペクトルを示す。上2つのスペクトルは大気によって Ag 基板がどれだけ酸化されるかを実験したものである。ここではほんの数秒大気にさらしたことで、相当量の酸化が起きている事を確認できる。一方、下の配向膜でのスペクトルと比べると、その酸素量が随分と少ないことが分かる。これはチオール溶液中で膜形成をする際のケミカルクリーニング効果であり、表面基板上の酸素を取り除きつつ形成したと考えられる。一方、時間経過で、ピーク面積がわずかに増加、変形しているのが分かる。一日目程度まではケミカルクリーニング効果で取り除くことの出来なかった少量の酸素のみを感知し、その後は、形成した膜の中で酸化した部位を検出したと考えられる。いずれにしても基板の大気酸化に比べて少量であることにより、膜の状態は安定したものであることが分かる。

以上より、チオール溶液から作製される SAM 膜は形成過程で基板の酸素を取り除くケミカルクリーニングの効果を有し、一旦、膜を形成させるとチオールのS原子の化学状態は安定したものであることが分かった。

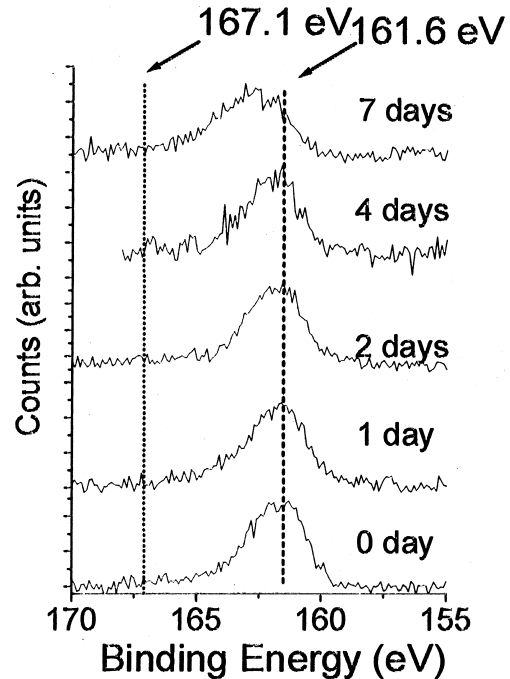


図1 S2p XPS スペクトル

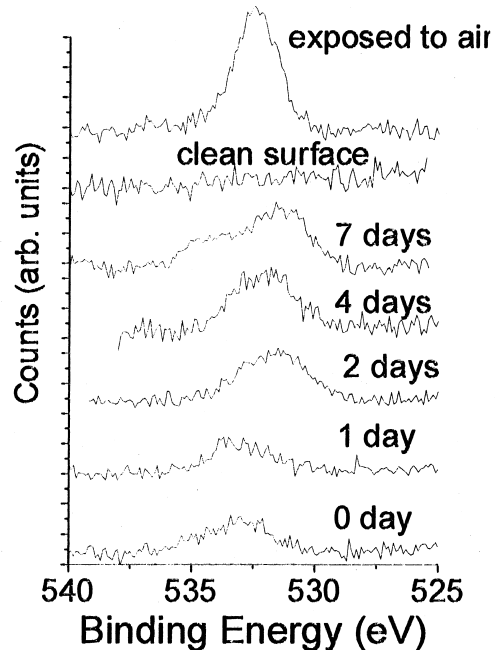


図2 O1s XPS スペクトル