

## 金表面上に形成した疎水性チオールと親水性チオールの混合 SAM における表面物性の変化

(材料設計) 槇野貴之

### 1. 緒言

固体表面に分子を修飾させる方法に自己組織化法がある。この方法で生成された分子膜は、自発的に高度な配向性を持っているので、自己組織化単分子膜 (Self-assembled Monolayer: SAM) と呼ばれている。SAM を形成可能な分子は、3つの部分から構成される。第一の部分は表面原子と反応する結合性官能基 (-SH 基など) であり、この部分が固体表面の特定部分に分子を固定する。第二の部分は通常アルキル鎖であり、SAM の二次元的な規則構造は主としてこのアルキル鎖間の van der Waals 力によって決まる。そのため一般にアルキル鎖の炭素数がある程度以上多い場合に、安定・高密度・高配向な膜が形成される。第三の部分は末端基で、末端基を機能性官能基とすることで、固体表面の機能化が可能となる。

本研究では、疎水性分子としてアルキル鎖長の異なる4種類のアルカンチオール (ペンタンチオール  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$ , オクタンチオール  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$ , デカンチオール  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$ , ステアリルメルカプタン  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ ), 親水性分子としてメルカプトウンデカン酸 ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ ) を用い、それらの混合溶液から形成される SAM の表面物性を測定した。

### 2. 実験方法

2 mM アルカンチオールと 2 mM メルカプトウンデカン酸を一連の比率で混合した溶液にカバーガラス表面に真空蒸着した金薄膜を浸漬し、代表的な表面物性の評価法として親水性の評価に広く用いられている接触角の時間変化を測定した。接触角は、静的接触角評価が可能な接触角計 (PG-3) を用い測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3-1. アルカンチオールおよびメルカプトウンデカン酸単体系

一連のアルカンチオール単体では、いずれも浸漬時間とともに接触角が増大した (Fig. 1.)。SAM 形成にともない金表面上の露出部分が減少し疎水性が増大したと考えられる。一方、メルカプトウンデカン酸では、浸漬時間とともに接触角が急激に低下した (Fig. 1.)。SAM 形成にともない親水性基であるカ

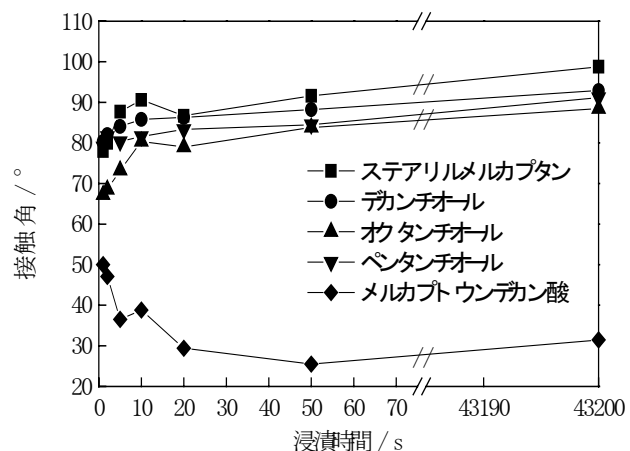


Fig. 1. 一連のアルカンチオール及びメルカプトウンデカン酸の接触角と浸漬時間の関係

ルボキシル基の被覆面積が増大し、親水性になったと考えられる。また、すべての分子で、100 s 以降では接触角がほぼ一定となり飽和が見られたことから 100 s 後にはほぼ完全に SAM が形成されていると考えられる。

### 3-2. アルカンチオールとメルカプトウンデカン酸の混合系

いずれの混合溶液においても、接触角はメルカプトウンデカン酸の比率が 80% 付近になるまで緩やかに減少し、80% 以上では急激に減少した (Fig. 2.)。

このことから、アルキル鎖長に関係なく疎水性チオールのほうが親水性チオールよりも接触角に対する影響が強いと考えられる。

また、疎水性チオール単体では、アルキル鎖が長くなっても接触角にはあまり変化がないが、疎水性チオールと親水性チオールを共存させるとアルキル鎖が長くなるとともに接触角が増大した (Fig. 2.)。アルカンチオールのアルキル鎖が長くなるため、親水性チオールの影響が減少し、接触角が増大したことがわかる。

ステアリルメルカプタン (C = 18) とメルカプトウンデカン酸の混合溶液では 50 s から 12 h にかけて急激に接触角が増大した (Fig. 2.)。ここで、50 s におけるメルカプトウンデカン酸の比率 20% での接触角の意味を考えてみる。これは、12 h における比率 85% の接触角

とほぼ同じである。したがって、はじめは親水性チオールの方が多く修飾され、時間とともに疎水性チオールが修飾されていくと考えられる (Fig. 3.)。

以上のことから、疎水性チオールと親水性チオール共存下では、アルキル鎖の長さに関係なく疎水性チオールの影響が強く、疎水性チオールのアルキル鎖が長くなるほど親水性チオールの影響が減少し、接触角は増大することがわかった。今後は疎水性チオールと親水性チオール共存下での時間変化における表面物性の変化をくわしく調査していきたい。

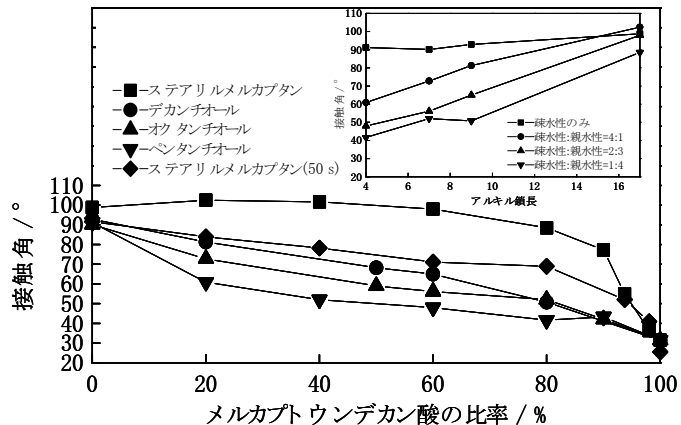


Fig. 2. 12時間後における接触角とアルカンチオールとメルカプトウンデカン酸の比率の関係  
挿入図は12時間後での一連の比率における接触角とアルキル鎖長の関係である

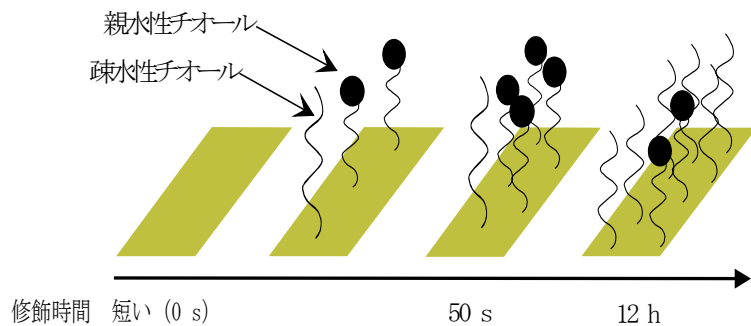


Fig. 3. 時間変化における表面物性の変化

### 参考文献

- [1] 本多 健一 “表面・界面工学大系 上巻 基礎編”
- [2] M. D. Porter, T. B. Bright, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 3559.