

ACSIN-14 & ICSPM 26

永野 寛太
Kanta NAGANO

物質化学専攻修士課程 2018 年度修了

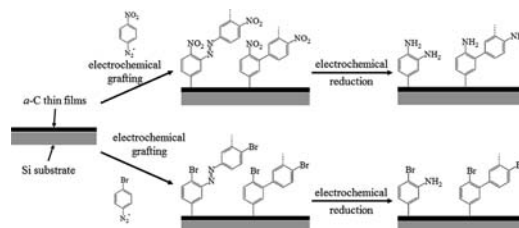


図1 本研究での反応スキーム

1. はじめに

私は2018年10月21日～25日に仙台国際センターで行われたACSIN-14 & ICSPM 26に参加し「Amino Modification of Amorphous Carbon Thin Films by Electrochemical Reduction of Electrografted Polyaryl Layer」と題し、ポスター発表を行った。

2. 研究背景

アモルファス炭素 (*a*-C) 薄膜は, sp^2 混成炭素と sp^3 混成炭素が混在するものである. sp^2 混成炭素と sp^3 混成炭素の比率を制御することでグラファイトからダイヤモンドまでの特性を広範囲に制御することができ, 高硬度, 低摩擦係数, 高い化学的安定性といった優れた特徴を有している. また, 電気化学電極材料としては, バックグラウンド電流が低く, 電位窓が広いという特徴を有しており, 電気化学センサとしての応用が期待されている. 一方, 薄膜表面への機能性分子の修飾は, 薄膜材料の高機能化のための有用な方法である. 特に, 反応性の高いアミノ基を末端に持つ分子の修飾は, 金ナノ粒子や酵素の固定化を可能にし, 電気化学センサ等への応用が期待される. 本研究では, アリールジアゾニウム塩を用いて *a*-C 上へ電気化学的にポリアリール層を形成した. その後, 形成したポリアリール層を電気化学的に還元することによるアミノ基の修飾について検討した.

3. 実験

アモルファス炭素 (*a*-C) 薄膜は電子サイクロトロン共鳴 (ECR) スパッタリング法を用いて Si 基板上に製膜した. 表面修飾は 1 mM の 4-Bromobenzene diazonium (4-BBD) と 1 mM の 4-Nitrobenzene dia-

zonium (4-NBD) をそれぞれ *a*-C 薄膜上で電気化学的グラフト化することにより, *a*-C 上へ層を形成した. その後, 形成されたポリアリール層に含まれるニトロ基およびアゾ結合を 25 mM テトラブチルアンモニウムを用いて電気化学的還元によりアミノ基に還元した (図1).

評価方法は X 線光電子分光法 (XPS), ラマン分光法, 原子間力顕微鏡 (AFM), サイクリックボルタンメトリー (CV) を用いた.

4. 結果と考察

今回作成した *a*-C 薄膜のラマンスペクトルと XPS スペクトルを図2に示す. XPS 測定より, 284.5 eV に sp^2 混成炭素のピークが見られた. また, AFM での二乗平均面粗さ (RMS) は 0.157 nm であり, ラマン分光法ではアモルファス炭素に特有の G バンドと D バンドが見られた. 以上のことから今回製膜したアモルファス炭素薄膜は sp^2 混成炭素を多く含む, 非常に平滑であるといえる.

次に 4-BBD と 4-NBD を用いて *a*-C 薄膜への表面修飾, ポリアリール層の還元を行った. ポリアリ

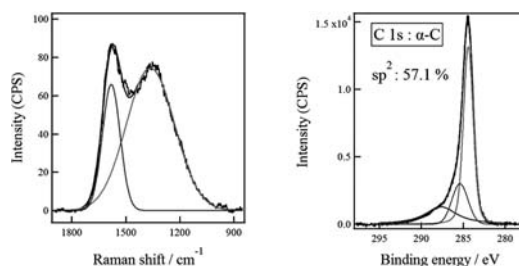


図2 *a*-C 薄膜のラマンスペクトル (左) と XPS スペクトル (右)

ール層を形成した *a*-C 薄膜の CV 測定より、4-BBD の場合はアゾ結合が、4-NBD の場合はニトロ基とアゾ結合が、それぞれ電気化学的に還元されアミノ基が形成されることが明らかとなった。表面修飾した *a*-C 薄膜の XPS スペクトルを図3に示す。XPS 測定より、4-NBD を用いた場合はポリアリアル層形成後に確認されたニトロ基およびアゾ結合に帰属されるピークが電解還元後に減少し、新たにアミノ基に帰属されるピークが確認された。これらの結果より、*a*-C 薄膜上にニトロ基が導入されたことが明らかとなった。4-BBD を用いた場合はポリアリアル層形成後に確認されたプロモに帰属されるピークが電解還元後に減少した。これらの結果より、

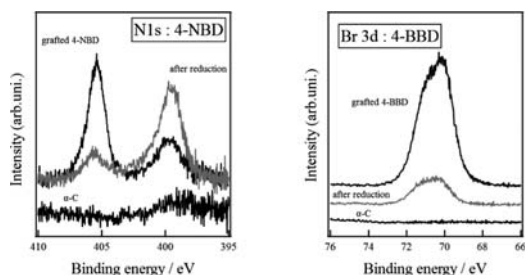


図3 表面修飾した *a*-C 薄膜の XPS スペクトル

a-C 薄膜上に形成されたポリアリアル層が電解還元により膜厚が薄くなったと考えられる。

5. まとめ

4-BBD と 4-NBD を用いて形成したポリアリアル層を電気化学的に還元することにより *a*-C 薄膜上にアミノ基を修飾できた。

今後は修飾したアミノ基を利用して金ナノ粒子の吸着などを行い、電気化学センサへの応用へ向けて研究を進めていく。

6. おわりに

今回の ACSIN-14 & ICSPM 26 が初めての学会参加ということもあり、緊張したが無事に発表を終えられてよかったと思う。そこで様々な方から貴重なご指摘、アドバイスをいただきました。これらを修士論文や今後の学会での発表をより良いものにできるように生かしたいと思う。

謝辞

最後に研究を行うにあたってご指導いただいた青井芳史教授に深く御礼申し上げます。