

第 70 回応用物理学会 春季学術講演会 4-アミノ安息香酸の電解酸化 によるアモルファス炭素薄膜 の表面修飾

長 島 捷 悟

Shogo NAGASHIMA

物質化学専攻修士課程 1 年

1. はじめに

私は、2023 年 3 月 15 日から 18 日まで上智大学
四谷キャンパスとオンラインで開催された第 70 回
応用物理学会春季学術講演会に参加し「4-アミノ安息香酸の電解酸化によるアモルファス炭素薄膜の表面修飾」という題目で口頭発表を行った。

2. 緒言

炭素材料の中でも sp^2 混成炭素と sp^3 混成炭素が
無秩序に結合した非晶質構造を有するアモルファス
炭素薄膜は、低コストで作製が可能であり作製条件
を変えることでダイヤモンドライクからグラファイト
トライクまでその性質を連続的に制御することが可
能である。また広い電位窓と高いバックグラウンド
電流を持つことから電極材料としても期待されてい
る。一方、薄膜材料表面への機能性分子の表面修飾
は薄膜材料が本来持つ特性を保持しつつ修飾物質の
特性を付与することができるため薄膜材料の高性能
化が可能である。本研究では電気化学バイオセン
サーへの応用を目的とし、電解酸化を利用したアモ
ルファス炭素薄膜への 4-アミノ安息香酸の修飾を
試みた。

3. 実験方法

アモルファス炭素薄膜はパルスレーザー堆積法に
より、ターゲットにグラファイトを用いて導電性
Si 基板に作製した。レーザーには Nd:YAG Laser
(266nm) を使い、レーザーエネルギー密度 0.9

Jcm^{-2} 、繰り返し周波数 10Hz とした。作製条件は製
膜時間が 120min、製膜温度は室温として膜厚 100
nm の薄膜を作製した。アモルファス炭素薄膜への
4-アミノ安息香酸の表面修飾は以下の方法で行っ
た。アモルファス炭素薄膜を作用電極とし、対極に
Pt 電極、参照電極に Ag/AgCl 電極を用いて、1
 $mmol\ dm^{-3}$ 4-アミノ安息香酸を含む $10mmol\ dm^{-3}$ リ
ン酸緩衝液中で、電位走査範囲 0~1.1V、掃引速度
 $20mV\ s^{-1}$ でサイクリックボルタンメトリー (CV)
を 1cycle と 10cycle 行った。修飾反応後に脱イオン
水で超音波洗浄し、物理吸着した 4-アミノ安息香
酸を取り除いた。作製したアモルファス炭素薄膜と
表面修飾電極は XPS, Raman 散乱分光法, AFM に
より評価した。

4. 結果と考察

作製したアモルファス炭素薄膜の XPS 測定結果
から、薄膜は sp^2 混成炭素と sp^3 混成炭素から構成
されており sp^2 混成炭素が約 63.0% であった。Fig.
1 に 4-アミノ安息香酸を含む溶液中で修飾反応をさ
せた際のボルタモグラムを示す。

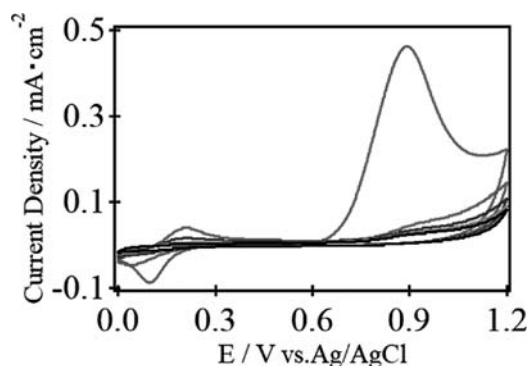


Fig. 1 $1mmol\ dm^{-3}$ 4-アミノ安息香酸を含む $10mmol\ dm^{-3}$ リン酸緩衝液中で修飾反応させた際のボルタモグラム

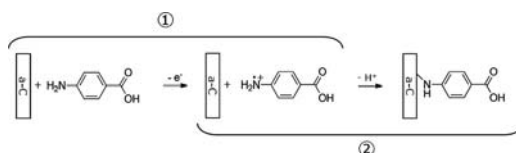


Fig. 2 4-アミノ安息香酸の修飾反応式

0.9V 付近に不可逆な酸化ピークが検出されたことから Fig. 2 に示す反応式の反応①のように 4-アミノ安息香酸のアミノ基がラジカル化したと考えられた。修飾反応後の薄膜の XPS 測定結果より、修飾反応前には見られなかった N1s のピークが検出されたことと、C1s のピークに C-N 結合と HO-C=O 結合に帰属される成分が見られることから Fig. 2. に示す反応式の反応②のようにアモルファス炭素薄膜表面に 4-アミノ安息香酸が修飾されたと考えられた。角度分解 XPS 測定より、4-アミノ安息香酸はカルボキシ基を外側にしてアモルファス炭素薄膜表面に修飾していることが示唆された。

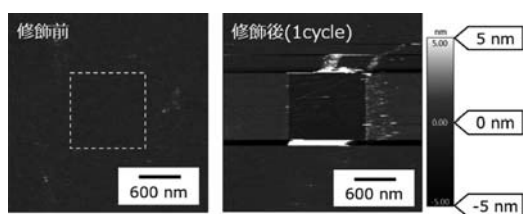


Fig. 3 AFM で修飾表面を削ったアモルファス炭素薄膜の AFM 像 (左：修飾反応前 右：修飾反応後)

Fig. 3 に AFM のコンタクトモードを用いて表面の一部の領域をスクラッチした後の表面を示す。修飾反応前のアモルファス炭素薄膜ではスクラッチした部分とスクラッチしていない部分で表面形態に変化はなかったが、修飾後のアモルファス炭素薄膜ではスクラッチ部分が約 1.83nm 削れており、これか

らも表面に修飾層が形成されていることがわかる。

5. 総括

本研究では電解酸化によりアモルファス炭素表面へ 4-アミノ安息香酸を修飾することに成功した。今後は修飾した 4-アミノ安息香酸の先への特異的な性質を持つ物質の修飾、アモルファス炭素の構造と 4-アミノ安息香酸の修飾の関係性の調査に取り組む。

6. おわりに

私は今回初めて学会に参加し、非常に良い経験となった。卒業論文の発表とは異なり炭素薄膜材料の専門家の先生方の前で発表であり、発表内容や質疑応答に関して不安があった。しかし直前まで発表練習を重ね、無事発表を終えることができた。先生方からの質問は自分の研究を客観的に見つめなおすいい機会となった。私の研究は炭素薄膜への修飾で発表会場では珍しい研究でしたが非常に参考になるご意見をいただいた。今回の学会は初めてとのこともあり研究内容やプレゼンテーション等において多くに刺激を受けたため、今後の研究や研究室内の小さな報告会でも意識して研究活動を充実させていきたい。

最後に、このような貴重な機会を与えてくださり、丁寧にご指導していただいた青井芳史教授、支えてくれた研究室の皆様方に深く感謝いたします。