

溶液浸せき法によるスズ系金属表面へのトリアジントリチオールの吸着

平井 彰^{*,**}・桑 静^{*}・會澤純雄^{*,†}・平原英俊^{*}

^{*}岩手大学大学院工学研究科 岩手県盛岡市上田4-3-5 (〒020-8551)

^{**}RMD Japan 千葉県柏市豊四季280-48 (〒277-0863)

[†] Corresponding Author, E-mail: aisawa@iwate-u.ac.jp

(2017年1月24日受付, 2017年3月31日受理)

要 旨

スズ (Sn) 系金属表面にトリアジントリチオール (1,3,5-Triazine-2,4,6-trithiol: TTCA) を、溶液浸せき法により吸着させる条件について研究した。TTCAが互変異性構造をもつことから溶媒のプロトン供与性に着目した。非プロトン性溶媒であるジメチルフォルムアミド (DMF) やN-メチルピロリドン (NMP) 溶液中では吸着されにくいのが、プロトン供与性溶媒であるメチルアルコール (MeA) やエチレングリコールモノブチルエーテル (EGMBE) 溶液中では容易に表面吸着することを新たに見いだした。Sn表面は還元性プラズマ処理をしても空気中で容易に酸化膜を形成するが、プロトン供与性溶媒中では酸化物の酸素が脱離して金属とチオールとの結合によって表面に吸着し、さらにTTCAがジスルフィド結合によって表面に積層されていくことをXPS分析により明らかにした。塗料用溶剤などで使用されているMeAやEGMBEを使用して、浸せき法により金属表面をTTCAで簡便に機能化することが可能となった。

キーワード：分子吸着、トリアジントリチオール、スズ、ビスマス、X線光電子分光法

1. 緒 言

電気製品や自動車に限らずほとんどの工業製品は多種多様な材料で構成されており、その多くは構成材料間の接合によって目的の機能を確保している。はんだ付けや溶接などのように材料間の原子融合や金属結合によって強固に接合する方法や、同種や異種材料をファンデルワールス力や水素結合、アンカー効果を利用した接着剤によって接合する方法などがある¹⁾。しかしながら、一般的に接着剤は数 μm 以上の厚みをもっており、接着強度が接着剤の厚みに依存したり、熱膨張率や吸湿性などによって全体が影響を受けたりする。

近年、同種や異種材料間を、分子レベルの厚みで接合する技術開発がなされてきた。たとえば、材料表面に金 (Au) の薄膜を形成した後、高真空中でアルゴンイオンビームにより活性化した表面同士を接触させることで、室温で金属結合を形成して接合する技術が開発されている^{2,3)}。しかし、これは $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ という超高真空が必要とされており、アウトガスを発生しやすい有機ポリマーのような材料に適用することは難しい。

一方、金属やセラミック、有機ポリマー、ゴムなどの材料間を分子接合剤によって共有結合で接合する接合技術が開発されてきた⁴⁾。分子接合剤としては、トリアジン環にチオール基をもつトリアジントリチオール (1,3,5-Triazine-2,4,6-trithiol:

TTCA) が基本的な構造であり、側鎖にアルコキシシランなど多様な官能基を導入した誘導体が開発され目的に応じて応用されている。接合プロセスにおいては、共有結合によって分子接合剤を被接合材料表面に反応吸着させることが重要であり、シラン基を使用して反応吸着させる方法が一般的である。

従来、TTCAやその誘導体を金属基板表面に吸着させるために、真空蒸着による成膜の研究が行われ、吸着構造などが明らかにされた⁵⁻⁹⁾。さらに、TTCA溶液に浸せきする方法として、金膜表面に過塩素酸水中で吸着させて自己組織化単分子膜 (SAM膜) を形成する方法¹⁰⁾、銀膜表面をTTCAメタノール溶液に浸せきする方法でSAM膜が形成されることが報告されている¹¹⁾。また、アルミニウム表面にトリアジン誘導体ナトリウム塩を電気化学的に吸着させる方法も報告されている¹²⁾。

本研究では、TTCAがプロトン移動によって互変異性構造をとることに着目した。Sn系金属表面へのTTCA吸着性に及ぼす溶媒のプロトン供与性の影響と還元性プラズマ処理の影響について検討した。

2. 実 験

2.1 試薬および材料

TTCAは三協化成(株)製ジスネットF[®]を精製して使用した。Sn系金属試料にはTable 1に示すようにSn合金 (Sn約99%, 融点227 $^{\circ}\text{C}$, 200 μm 厚, 日本スベリア社製) とBiSn42 (Bi58%

Table 1 Characteristics of the metal samples used in this study.

Sample	Composition/wt%	m.p./ $^{\circ}\text{C}$	Thickness/ μm	Manufacturer
Sn	Sn 99	227	200	Nihon Superior Co., Ltd.
BiSn42	Bi 58 Sn 42	138	100	Pfarr Co., Ltd.