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, 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气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, 同種や異種の材料間を, 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.

Sn42 %, 融点138℃, 100 μm厚, ドイツPfarr社製) を10×20 mmにカットして使用した。極性プロトン溶媒 (Polar, Protic) としてメチルアルコール (MeA), エチレングリコールモノブチルエーテル (EGMBE) と極性非プロトン溶媒 (Polar, Aprotic) としてN,N'-ジメチルフォルムアミド (DMF), N-メチルピロリドン (NMP) を選定した (Table 2)。プラスチック試薬ビンでTTCAの0.2 wt%溶液を超音波水槽で30分間溶解し調製した。

2.2 プラズマ処理と発光スペクトルの測定

Sn系金属試料の前処理は, 低真空プラズマ処理によって行った。プラズマ発生用ガスとしてアルゴン水素混合ガス (水素量4.9 vol%, ArH₂プラズマ) および窒素水素混合ガス (水素量4.9 vol%, N₂H₂プラズマ) の2種類の還元性ガスを使用した。低圧真空プラズマ処理装置としてDiener Electronic社製Diener-Picoを使用した。また, 水素濃度の差異による影響を比較するために水素ガス (水素量99.99 vol%, H₂プラズマ), プラズマ処理装置 (神港精機製) を使用した。

プラズマ発光スペクトルの測定は, 電荷結合素子 (CCD) を使用したイメージング分光器 (ASEQ Instrument社製LR1) を使用した。分光器の波長校正は分光分析用スペクトロフォトメーター (島津製作所製UVmini-1240) を単色光光源として使用して校正を行い, さらに微調整を緑色 (発光波長532 nm) と赤色 (発光波長635 nm) のレーザーポインターを使用して行った。

2.3 金属試料のTTCA吸着処理と表面分析

Sn系金属試料を所定時間プラズマ処理し, 5分以内にTTCA溶液に所定時間浸せき後同一溶媒でリンス洗浄し, ドライヤーで熱風乾燥することにより試料作製を行った。試料は密閉容器で保管し, 表面分析は試料作製後24時間以内に行った。

表面分析は, X線光電子分光分析 (XPS, ULVAC-PHI社 PHI5000 Versa Probe) を使用した。測定条件は, X線源: Monochromated AlKα, 分析面積: Φ100 μm, 光電子取り出し角度: 45°, 帯電補正基準: C1s電子=284.8 eV, またはSn3d_{5/2} (+4価) の486.4 eVで帯電補正を行った。

3. 結果および考察

3.1 還元性プラズマ処理によるBiSn合金試料の表面変化

一般的に, 金属表面は自然酸化膜が形成され, その上に微量の有機物が付着している。還元性プラズマ処理によるBiSn42試料表面の有機物の除去とTTCA吸着に影響を与えられ金属成分 (0価) の変化を検討した。水素プラズマから発生する水素原子起因の還元性波長には, H_α (656 nm), H_β (486nm) などがある。H₂プラズマ, N₂H₂プラズマおよびArH₂プラズマのH_αスペクトルを前述のイメージング分光器で測定し, それらのピーク高さを比較した (Fig. 1)。ピーク高さの相対値は, それぞれH₂プラズマ987, N₂H₂プラズマ55, ArH₂プラズマ106でありN₂H₂プラズマが最も低かった。

プラズマからのH_αスペクトル強度が最も強いH₂プラズマ処理 (130 Pa) をBiSn42試料に30秒間行い, 大気中で24時間保

Fig. 1 Comparison of peak height in hydrogen plasma spectra at H_α.

Table 2 Characteristics of the organic solvents for preparation of TTCA solution.

Classification	Name	Formula	Feature	SP*
Polar Protic	Methyl Alcohol (MeA)	CH ₃ OH	b.p. 64.7℃ Water-miscible	14.5
Polar Protic	Ethylene glycol monobutyl ether (EGMBE)	<chem>CCCCOCCO</chem> C ₆ H ₁₄ O ₂	b.p. 171.2℃ Water-miscible	9.5
Polar Aprotic	N,N-dimethyl form amide (DMF)	<chem>CN(C)C=O</chem> C ₃ H ₇ NO	b.p. 153℃ Water-miscible	12.1
Polar Aprotic	N-methyl-pyrrolidone (NMP)	<chem>CN1CCCC1=O</chem> C ₅ H ₉ NO	b.p. 202℃ Water-miscible	11.3

*SP : Hildebrand solubility parameter

Fig. 2 XPS spectra of Sn^{3d} and Bi^{4f} of the BiSn42 sample before (A) and after (B) processing with H_2 plasma at 30 sec, 130 Pa.

管後にXPSスペクトルを測定した。 H_2 プラズマ処理前 (A) と H_2 プラズマ処理後 (B) の Sn^{3d} および Bi^{4f} のXPSスペクトルの結果をFig. 2に示す。 H_2 プラズマによる還元処理後の Bi^{4f} スペクトルでは金属成分 (0価) の割合が増加しており、還元現象が起こっていることを示しているが、 Sn^{3d} スペクトルは金属成分 (0価) の変化はわずかである。これは還元プラズマ処理後のチャンバーへの空気リークや測定までの24時間放置によって、酸化膜が形成されたものと考えられ、Biと比較してSnは酸化されやすい金属であることがわかる。 Bi^{4f} (+3価) スペクトルは、(A) では164.3 eV, 159.0 eVであるが (B) では163.8 eV, 158.5 eVとなり、0.5 eV程度のシフトしている。この原因は、大気中で長期保管された (A) は表面のBi原子が深く酸化されていることが予測され、Bi-Oからの影響が考えられる¹³⁾ ことや、試料の O^{1s} スペクトルから水酸化物 (-OH) が形成されていることなどから、酸素原子からの影響を強く受けていることが原因として考えられる。(B) は H_2 系によって表面が還元された後にあらためて酸化されるため、本来の Bi^{4f} (+3価) スペクトルである158.5 eVと163.8 eVにシフトすると思われる。

BiSn42試料をアルゴン (Ar) スパッタリングによってXPS深さ分析を行い、得られた Sn^{3d} および Bi^{4f} スペクトルの変化をFig. 3に示す。Biは0.2分間のスパッタリングで+3価成分のほとんどが金属Bi (0価) になるのに対し、Snは0.6分間のスパッタリング後でも+4価のSnが存在し、深さ方向に酸化されていることを示している。SnとBiのアルゴンイオンによるスパッタリング速度は同程度であるとの報告¹⁴⁾ があり、このことからSnはBiに比べて3倍程度の深さまで酸化膜が存在していると考えられる。

次に、低圧プラズマを使用した場合の還元能力について検討した。水素プラズマからの発光スペクトル H_α のピーク値が H_2 プラズマ、 ArH_2 プラズマに比べて低い N_2H_2 プラズマを用いてBiSn42試料に、2.5分間から60分間まで処理した場合のXPSスペクトルをFig. 4に示す。XPS測定はプラズマ処理してから2時間後に行った。 Sn^{3d} スペクトルはプラズマ処理時間に関係な

Fig. 3 XPS spectra of depth analysis for the BiSn42 sample by Ar sputtering (4 kv 2×2).

Fig. 4 XPS spectra of Sn^{3d} and Bi^{4f} of the BiSn42 sample after NH plasma processing at 20 Pa.

く+4価の酸化膜が形成されていることを示しているが、 Bi^{4f} スペクトルは2.5分間のプラズマ処理でも H_2 プラズマで30秒間処理した場合よりも Bi^{4f} (0価) のスペクトルが増加しており、還元されていることがわかる。

この結果より、還元性プラズマ処理をしても空気中の酸素によってSnは容易に酸化されて+4価の状態となり、Biは+3価と0価が混在する表面状態になっていると考えられることができる。

3.2 TTCA吸着に及ぼす溶媒のプロトン供与性の影響

次に、Sn系金属表面へのTTCA吸着に及ぼすプロトン供与性の影響について検討した。表面の前処理は、水素プラズマ起因の H_α 強度が N_2H_2 プラズマよりも強い ArH_2 プラズマで行った。TTCAの溶媒としてプロトン性溶媒 (MeA, EGMBE) および非プロトン性溶媒 (DMF, NMP) のTTCA溶液を使用した。

BiSn42試料とSn試料を ArH_2 プラズマ (50 Pa) で30分間処理した後、各溶液に400時間静置浸せきした。その結果、MeA溶液、とくにEGMBE溶液に浸せきしたBiSn42試料表面とSn試料表面には、粉末状物質が付着して白色散乱状態となっている。一方、DMFとNMP溶液に浸せきした試料はTTCA浸せき処理前と同様の金属色状態であり、外観に大きな差異があった。Fig. 5にEGMBE溶液 (A) とDMF溶液 (B) で処理したBiSn42試料表面の外観を示す。

この差異を明らかにするため、各試料の表面分析をXPSにより行った。Fig. 6にSn試料表面のC^{1s}, S^{2p}, Sn^{3d}, N^{1s}のスペクトルを示す。各スペクトルを比較すると、極性プロトン性溶媒と極性非プロトン性溶媒で明らかに吸着性に差異があり、プロトン性溶媒のMeAおよびEGMBE溶液でTTCAの吸着を示している。極性非プロトン性のNMPとDMFにおいても、S^{2p}にわずかにスペクトルがみられるが、非プロトン性溶媒でもわずかなプロトン供与性は有していることと、これらの溶媒は水混和性であり溶媒中に含まれている水分や試料表面に吸着している水分のプロトンによって、TTCAに対する多少の吸着性を発

(A) TTCA-EGMBE (B) TTCA-DMF

Fig. 5 Surface status of the BiSn42 samples after dipping in TTCA solution for 400 hrs.

Fig. 6 XPS spectra of C^{1s}, S^{2p} and Sn^{3d} of the Sn samples obtained by dipping TTCA-various solvents solutions after ArH₂ plasma processing for 30 min at 50 Pa.

現していると考えることができる。

Sn^{3d}スペクトルを比較すると、EGMBE溶液に浸せきした試料 (C) ではSn^{3d}スペクトルがあらわれておらず、表面に厚い吸着層があることがわかるが、MeA溶液に浸せきした試料 (B) ではSn^{3d} (+4価) スペクトルが確認できる。これはMeA溶液に比べてEGMBE溶液での吸着能力がきわめて強く、MeA溶液では薄くEGMBE溶液では厚くTTCA膜が形成されていることを示している。その差異がC^{1s}およびS^{2p}スペクトルにもあらわれており、S^{2p}スペクトルを比較すると、MeA溶液浸せき試料 (B) ではS-Metal (Sn) のスペクトルが161.8 eVにあり、比較的TTCAが薄膜状態であることが推定される。また、162.4 eVのC=S結合や164.5 eVのS-S結合の領域にわたって広いスペクトルを示している。

Table 3に各スペクトルからSn試料表面の原子濃度 (at%) を算出した結果を示した。MeA溶媒ではDMF溶媒、NMP溶媒でのTTCA吸着量に対し2倍前後の吸着量であるが、EGMBE溶液中ではさらに大きな吸着量を示している。溶媒と吸着条件の最適化によって、Sn系金属表面の機能化を実現できる。

3.3 プラズマ処理時間の影響と吸着メカニズム

Sn試料をArH₂プラズマ (50 Pa) で、10分間、20分間、30分間処理してから、TTCAの0.2 wt% MeA溶液に400時間静置浸せきした試料のXPS分析を行った。C, N, S, O, Snの原子濃度を算出し、ArH₂プラズマ処理時間と吸着量の変化をFig. 7に示した。ArH₂プラズマおよび吸着処理をしていない試料をSn-Bareとし、ArH₂プラズマ未処理で吸着処理をした試料を処理

Table 3 Atomic concentration of the surface of Sn foil adsorbed with TTCA.

	at%				
	C	N	O	S	Sn
Sn-Bare	3.5	0.0	68.1	0.0	28.4
MeA	6.7	3.4	61.2	3.5	25.2
EGMBE	24.1	31.9	15.6	27.7	0.8
DMF	7.5	2.8	66.1	1.4	22.3
NMP	9.8	3.8	61.5	2.0	22.9

ArH₂ plasma (50 Pa) 30 min, dipping time 400 hr

Fig. 7 Effect of plasma processing for TTCA adsorption to the surface of Sn-foil

Fig. 8 XPS spectra of $C1s$ and $S2p$ of the BiSn42 sample obtained by dipping in TTCA-EGMBE solution for 400 hrs after ArH_2 plasma processing.

時間0分とした。 ArH_2 プラズマ処理時間0分の試料でもTTCAは1.5 at%程度吸着するが、処理時間10分間の試料では3倍程度に吸着量が増える。このことから、Sn試料表面へのTTCA吸着に対する ArH_2 プラズマ処理効果を明らかにできた。

BiSn42試料を ArH_2 プラズマ (50 Pa) で20分間、30分間および60分間処理してから、TTCAのEGMBE溶液に400時間静置浸せきした試料のXPS分析を行った。その $C1s$ と $S2p$ スペクトルをFig. 8に示す。

図中 (a) は ArH_2 プラズマ未処理で溶液浸せきしていない試料で、(b) は ArH_2 プラズマ未処理で溶液浸せき試料、(c) は ArH_2 プラズマ処理20分間後溶液浸せき試料、(d) は ArH_2 プラズマ処理30分間後溶液浸せき試料、(e) は ArH_2 プラズマ処理60分間後溶液浸せき試料である。

未処理BiSn42試料 (a) の $C1s$ スペクトルには、C-NやC=Nを示すスペクトルはあらわれないが、(b)～(e) の各スペクトルには浸せき処理によって吸着したTTCAのC-NとC=Nのスペクトルがあらわれている。さらに ArH_2 プラズマ処理時間の増加とともにC=N結合が増大した。

$S2p$ スペクトルは、 $Bi4f_{5/2}$ スペクトルとの+3価のスペクトル帯 (164 eV) と重なっているが、浸せき処理をしていない (a) に対し、浸せき処理をしている (b) の $Bi4f$ (+3) スペクトルは高エネルギー側にシフトしている。さらに ArH_2 プラズマ処理後に浸せき処理をした (c), (d), (e) は $Bi4f_{7/2}$ のスペクトルもあらわれず、全体がTTCAで覆われていることを示している。

Fig. 9にBiSn42試料の (c) の $S2p \cdot Bi4f$ の波形分離結果を示す。ケミカルシフト補正は、TTCAの吸着状態の影響を受けにくい $Sn3d_{5/2}$ (+4価) スペクトルの486.4 eVで行った。Fig. 7 (c) に示すように、 $Bi4f_{7/2}$ のスペクトル成分はないことから、Fig. 8のスペクトル全体が $Bi4f_{5/2}$ も含まない $S2p$ だけとして波形分離を行った。その結果、161.9 eV近傍のS-Metalの結合はなく、C=S結合 (162.3 eV)、C-S結合 (163.5 eV)、そしてS-S結合 (164.5 eV) で形成されていることがわかる。

以上の結果から吸着のメカニズムを推定する。TTCAは互変異性体構造で存在することが知られており¹⁵⁾、Fig. 10に示すI型のようにチオール (C-SH) 構造と、IV型のようなチオン構造 (C=S)、そして中間構造のII型やIII型のような構造で存在することが報告されている¹⁵⁾。これはプロトンが脱離してト

Fig. 9 XPS curve fitting spectra of $S2p$ of the BiSn42 sample.

Fig. 10 Tautomeric structures of TTCA molecule.

リアジン環の窒素と結合するような移動性を有していることから、EGMBE溶液中では潤沢なプロトンの供給受容環境にあるため、酸化膜の酸素 (O) がTTCAの水素 (H)、溶媒のプロトン (H^+) によって H_2O として脱離し、その結果TTCAのSが金属と結合すると考えられる。これは、吸着実験の処理量が増えるとEGMBE溶液が白濁する傾向にあるが、これは発生した水分によって、EGMBEのTTCA溶解能力が低下するためであると考えられる。

TTCA単独では、互変異性体構造 (IV) で存在するとされているが、チオールのS基とSnが結合する場合、Fig. 11に示すようにI型、II型、III型のみが可能となる。

3.4 浸せき時間による吸着状態の差異分析

Sn試料を ArH_2 プラズマ (50 Pa) で10分間処理し、TTCAのEGMBE溶液に60分間と400時間浸せきした試料のXPSスペクトルについて波形分離した結果をFig. 12に示す。

浸せき60分間の試料の $S2p$ スペクトルを波形分離すると、S-Sn結合に起因する $S2p_{2/3}$ (161.8 eV)、 $S2p_{1/2}$ (163.0 eV) とC-S結合に起因する $S2p_{2/3}$ (163.5 eV)、 $S2p_{1/2}$ (164.7 eV) であった。

その結果からはC=S結合に起因するスペクトル (162.4 eV) は認められないことから, Fig. 9に示した互変異性体のⅡ型, Ⅲ型は存在しないと考えられる。

一方, 400時間浸せきした試料では, S-Sn結合によるスペクトルは消失し, 164.5 eVにジスルフィド結合S-Sに起因するスペクトルが発現する。同様に, C-S結合は認められるが, 162.4 eVにC=Sスペクトルは認められない。

C^{1s}スペクトルは, 60分間浸せきではC=N結合がC-N結合よりも大きい, 400時間浸せきではC-N結合が圧倒的に大きくなる。N^{1s}スペクトルは, 60分間浸せきではC=N結合とC-N結合の両スペクトルとも同程度の存在が認められるが, 400時間浸せきではほとんどが399 eVのC=N結合に起因するスペクトルとなる。

TTCA溶液に浸せき時間60分間の薄膜状態と, 浸せき400時間の厚膜状態で吸着した模式図をそれぞれFig. 13に示す。Ⅱ型, Ⅲ型の場合は, S-Sn結合 (161.8 eV) とともにC=S結合 (162.4 eV) を示すスペクトルがあらわれるが, 波形分離の

Fig. 11 Tautomeric structures of TTCA molecule combined S atom with metal.

結果では前述したようにC=S結合は存在しない。したがって, Ⅰ型の状態で1~3個のチオール基のSがSnと結合していると考えることができる。浸せき400時間の場合はジスルフィド結合(S-S)によってTTCA (Ⅰ型)が積層されていくが, S-Sn結合スペクトルが消失していることから, 積層厚みはXPSの分析可能な深さ(約10 nm)以上であると考えることができる。積層状態の模式図からは, S-S結合, C-N結合, C=N結合が主

Fig. 12 XPS fitting spectra of S^{2p}, C^{1s} and N^{1s} of the Sn sample obtained by dipping for 60 min and 400 hrs in TTCA-EGMBE solution after ArH₂ plasma processing for 10 min at 50 Pa.

Fig. 13 Schematic view of TTCA structure combined with metal surface.

要なスペクトルとなり、TTCAに対する溶解性をもつEGMBEでリンス洗浄しても溶解されなかった。この結果からもTTCAがS-S結合で高分子化していることが考えられる。

4. 結 言

本研究では、溶液浸せきによってTTCAをBiSn系およびSn系金属表面に吸着させるための条件について検討し、以下の結果を得た。

金属表面をArH₂プラズマによる前処理を行うことで、TTCAの吸着が促進されることを明らかにした。

極性非プロトン溶媒（NMP、DMF）ではTTCAに対する溶解性があっても吸着現象はきわめて小さいが、極性プロトン溶媒（MeA、EGMBE）中では吸着性を示し、とくにEGMBE溶液中では高い吸着現象を発現した。

BiSn系およびSn系金属表面は酸化膜が存在しても吸着現象が発現し、TTCAおよび溶媒のプロトンが酸化膜の酸素と反応して酸素を脱離させ、TTCAのチオール基と金属のS-Metalの結合が生じるためと推測された。浸せき時間が短い吸着の初期段階では、S-MetalのS_{2p}結合スペクトルが161.8 eVに観察されるが、長時間の浸せきによってTTCAの吸着が進行してS-Metalのスペクトルは消失し、TTCA間の結合を示すジスルフィド結合S-Sに起因するスペクトル（164.5 eV）、トリアジン環とのC-S結合に起因するスペクトル（163.5 eV）が主体的となる。TTCA単分子に対しては溶解性をもつ溶媒でリンス洗浄しても基板に残っていることから、TTCAが高分子化していることがわかった。

洗浄や塗料用溶媒として工業的に使用されているEGMBEをTTCAの溶媒として使用することで、プラズマ処理などの特別な処理なしに分子接合剤による金属表面の改質が可能となった。

文 献

- 1) Nippon Setchaku Kyokai Hen: "Setchaku Handbook (4th ed.)", p.7, Nikkan Kogyo Shinbun, Tokyo (2007).
- 2) T. Suga, K. Miyazawa, Y. Yamagata: *MRS International Meeting on Advanced Materials, Materials Research Soc.*, **8**, 257 (1989).
- 3) D. Chino, T. Suga, R. Sawada: *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*, **15**, 1500 (2009).
- 4) K. Mori: 実務表面技術, **35**, 210 (1988).
- 5) K. Suzuki, S. Kawamura: *Iwate Industrial Research Inst. Report*, **7**, 67 (2000).
- 6) K. Suzuki, K. Mori, K. Suzuki, N. Yoshimoto: *Japanese J. Polymer Sci. and Tech.*, **58**, 22 (2001).
- 7) K. Suzuki, S. Kawamura: *Iwate Industrial Research Inst. Report*, **8**, 45 (2001).
- 8) K. Suzuki, K. Mori, H. Hirahara, N. Yoshimoto: *Japanese J. Polymer Sci. and Tech.*, **58**, 435 (2001).
- 9) K. Suzuki, K. Mori, R. Ye, H. Hirahara: *Japanese J. Polymer Sci. and Tech.*, **60**, 108 (2003).
- 10) T. Chen, P. Dai, J. Wu, D. Wang, L. Wan: *J. Phys. Chem. C*, **115**, 16583 (2011).
- 11) N. Osaka, M. Ishitsuka, T. Hiaki: *J. Mol. Struct.*, **921**, 144 (2009).
- 12) F. Wang, Y. Wang, Y. Li: *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 793 (2011).
- 13) R. Xiong, C. Luo, W. Tang, J. Shi: *J. Mater. Sci. Technol.*, **22**, 487 (2006).
- 14) H. Akahori: 電子顕微鏡, **10**, 142 (1975).
- 15) M. Kucharski, E. Chmiel-Szukiewicz: *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 439 (2000).

Adsorption of Triazine Thiol on Sn Metal and Alloy Surfaces by the Solution Dipping Method

Akira HIRAI^{*,**}, Jing SANG^{*}, Sumio AISAWA^{*,†} and Hidetoshi HIRAHARA^{*}

^{*} Graduate School of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551, Japan

^{**} RMD Japan, 280-48 Toyoshiki, Kashiwa, Chiba 277-0863, Japan

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

(Received January 24, 2017; Accepted March 31, 2017)

Abstract

Adsorption of 1,3,5-triazine-2,4,6-trithiol (TTCA) on the surface of Sn and Sn-Bi alloy was investigated using the solution dipping method. As TTCA molecule is known to have tautomeric structure, two types of polar solvent, methyl alcohol (MeA) and ethylene glycol monobutyl ether (EGMBE) as protic solvent, and N-methyl-pyrrolidone (NMP) and N,N-dimethyl formamide (DMF) as aprotic solvent were tested for the preparation of TTCA solution. Although TTCA was dissolved in all these solvents, TTCA was not adsorbed effectively on Sn and Sn-Bi surface from the solution using aprotic solvents (NMP, DMF), while highly adsorbed from the solution using protic solvents (MeA, EGMBE). When Sn metal surface was reduced by plasma processing with the gas including H₂, the surface was quickly oxidized in air. However, XPS analysis revealed that oxygen atom of the surface oxide was eliminated easily as water molecule in the protic solvents to form S-Metal bond accompanied with the adsorption of TTCA as a thin layer. With progress of dipping time, TTCA were laminated by the formation of disulfide bond (S-S) on the TTCA thin layer. In conclusion, the solution dipping method using polar protic solvents such as MeA and EGMBE enable to adsorb easily the surface of Sn alloy with TTCA.

Key-words: Molecule adsorption, Triazine trithiol, Tin, Bismuth, XPS