

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

Surface modification of amorphous carbon thin films by electrochemical oxidation
of 4-aminobenzoic acid

龍谷大理工, °(B)長島 捷悟, (B)本道 由菜, 青井 芳史

Ryukoku Univ., ° Shogo Nagashima, Yuna Hondo, Yoshifumi Aoi

E-mail: aoi@rins.ryukoku.ac.jp

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た炭素電極材料を作製することを目標に、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。

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 (266 nm)を用い、レーザーエネルギー密度 0.9 J cm^{-2} 、繰り返し周波数 10 Hz とした。作製条件は成膜時間が 90 min、成膜温度は室温とした。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 10 mmol dm^{-3} リン酸緩衝液中で、電位走査範囲 0~1.1 V、掃引速度 20 mV s^{-1} でサイクリックボルタメトリー(CV)を行った。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。

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のボルタモグラムを示す。0.9 V 付近に 4-アミノ安息香酸のアミノ基の酸化に基づくピークが検出された。CV 後の薄膜の XPS 測定結果より、CV 前には見られなかった N 1s のピークが検出されたことと、C 1s 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。Fig. 2. に AFM のコンタクトモードにより表面の一部分の領域をスクラッチした後の表面を示す。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、修飾後の表面ではスクラッチ部分が約 1.83 nm 削れており、このことから表面に修飾層が形成されていることがわかる。

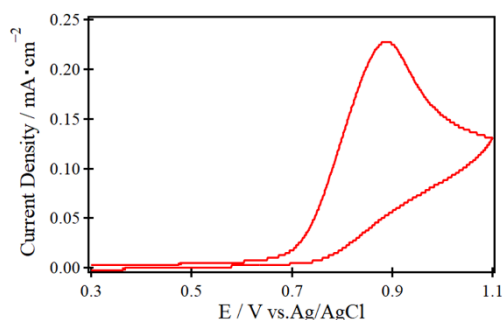


Fig. 1. Cyclic voltammogram for the preparation of modified amorphous carbon thin films electrode in phosphate buffer solution (pH 7.16) with 1 mmol dm^{-3} 4-ABA. Scan rate: 20 mV s^{-1}

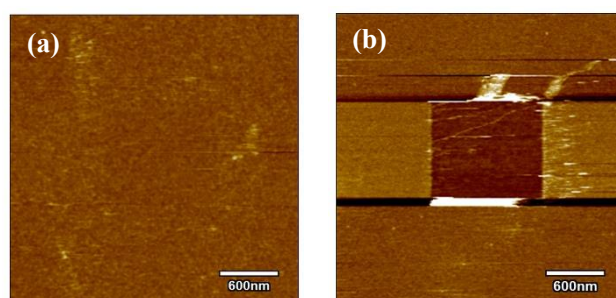


Fig. 2. Contact mode AFM topography images of (a) a-C and (b) 4-ABA/a-C surfaces following a contact mode scratch.