

自己集積化分子膜 — 単分子膜から多層膜へ —

杉 村 博 之^a^a 京都大学 大学院工学研究科 (〒 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Self-Assembled Monolayer to Multilayer

Hiroyuki SUGIMURA^a^a Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University (Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)**Keywords** : Self-Assemble, Multilayer, Metal-Acid Complex, Organic Thin Film, Surface Modification

1. はじめに

基板表面に有機分子が化学吸着する過程で、分子同士の親和的相互作用によって自発的に分子会合体を形成し、分子が緻密に配列した有機薄膜が形成される場合がある^{1),2)}。ある種の有機分子が固体表面への特異な吸着現象を示し単層膜を形成することは古くから知られていた^{3),4)}が、近年、分子集合過程と会合分子膜に関する基礎科学的興味から、さらにはその工学的応用の可能性のために、関心が高まっている。吸着分子層が一層の場合、すなわち単分子膜が形成される場合には、Self-Assembled Monolayer, SAM と名付けられている。日本語では、自己集積化単分子膜あるいは自己組織化単分子膜と呼ばれることが多い。SAMの形成は、多くの場合、単分子膜が完成した時点で膜成長が自動的に止まる自己停止型のプロセスである。膜厚 1 ~ 2 nm という分子レベルの超薄膜を形成するのに、精密なプロセス管理による膜厚制御を必要としない。通常、反応温度と溶液濃度を管理し、一定時間以上反応させるだけで単分子膜が形成される。単分子膜で表面が覆われると、吸着分子の反応末端と対末端側にある官能基で基板の最表面は終端化される。集積化する分子の種類を選ぶことで、さまざまな化学的・物理的特性が表面に付与される。吸着分子が侵入するすき間があれば、どこにでも被覆が可能であり、細孔の内壁や凹凸形状のある表面などにも、その形状に倣ってコンフォーマルに単分子膜が形成されるなどの特徴を持つ。

SAMは単分子層被覆であるが、比較的高密度に分子が集積しているため、被覆基板表面物性はその分子の性質で支配されるようになり、試料の表面物性は劇的に変化する。しかし、単分子膜であること、すなわち、その膜厚の薄さのため、実用表面処理への応用が限定的であることも事実である。強い負荷が長期間継続的にかかるような用途には、その耐久性に不安がある。膜厚を厚くすることで耐久性が増すと期待されるが、原理的に、SAMの厚膜化には限界がある。膜厚を厚くするためには、多層化がほとんど唯一のアプローチと言えよう。有機分子多層膜の形成には、水面上に展開した単分

子層を複数回基板に移しとる Langmuir-Blodgett 法や、正に帯電した高分子と負に帯電した高分子を、静電相互作用によって交互に積層させる交互積層法がある⁵⁾。これらも、広い意味での自己組織化による多層膜形成であるが、本稿では、SAM 形成と同じ自己集積化過程により一層ごとに単分子膜を成長させ、それを積層して多層膜を成長させるプロセスについて解説する。

2. 自己集積化多層膜

Self-Assembled Multilayer 形成原理には、大きくわけて二つの方法がある。一つは、吸着分子の両端ともに反応活性基である bi-functional 分子(同じ官能基が両端にある二官能分子)を使う方法、もう一つは、吸着側と表面側の官能基の異なる hetero-functional 分子を使う方法である。この場合、しばしば、単層膜形成後、表面末端官能基を化学処理して反応活性にする。

図1は、二官能分子プロセスの模式図である。まず、基板を表面処理し適当な官能基あるいは物質によって基板表面を終端化することで、基板表面に分子自己集積化のための吸着サイトを形成する(図1A)。単なる洗浄で済む場合もあるが、より積極的に官能基終端化することもある。例えば、チオール系分子を吸着させる場合には、表面を金で被覆する。シラ

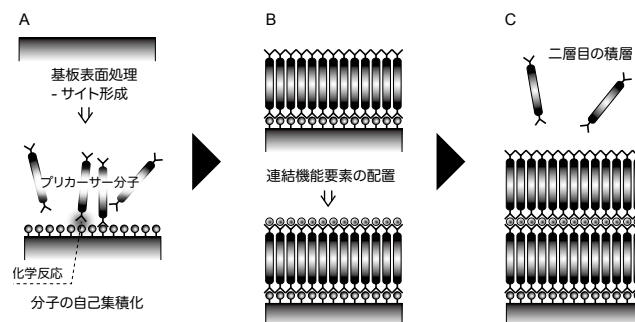


図1 二官能分子による自己集積化多層膜形成

A) 基板への自己集積化サイト形成と分子吸着, B) 単層膜表面官能基への連結機能要素の配置, C) 2層目の自己集積化

ンカップリング反応によって酸化物表面に分子を固定化する場合には、適当な洗浄プロセスによって表面の酸素を水酸基に変換する。他には、シリコン表面の水素終端化、アミノ基による表面修飾などがある。基板に一層目のSAMを形成した後、一層目と二層目の単分子膜を連結する機能物質を、一層目の表面官能基に吸着させる(図1B)。この連結機能表面に、二層目のSAMを積層する(図1C)。連結機能化とSAM積層を交互に繰り返すことによって、多層膜を形成する。

吸着側と表面側の末端官能基が異なる分子の場合に、反応活性化表面処理工程を加えて多層膜を形成するプロセスを、図2に模式的に示す。このケースでは、まず初めに基板表面にSAMを形成する。基板を反応容器から取出し洗浄・表面処理を適宜行い、再度プリカーサー分子と反応させ、二層目のSAMを形成する。多くの場合、表面側官能基に反応性があると、望ましくない形で分子同士の会合・重合が起こり、SAMの分子配向が乱れる傾向にある。SAM形成時には表面側官能基を保護基でカバーするか、反応性の低い官能基で終端化しておく。SAM形成後に化学処理によって、保護基を外すか終端官能基を化学変換して反応活性化し、その上に第二層を積層する。この工程を繰り返して、多層膜を形成する。

3. ホスホン酸-ジルコニウム自己集積化積層膜

分子が緻密に集合している自己集積化分子膜は、基板を環境

から遮蔽する機能が強く、防食被膜への応用も検討された^{6)~8)}。多層化し膜厚をより厚くすれば、さらに耐食性が向上するものと期待される。アルキル鎖の両末端にホスホン基を持つジホスホン酸は、図1のアプローチでの積層化が可能である⁹⁾。この場合、ホスホン基と遷移金属の配位結合を介して、各単分子層間を連結する。このジホスホン酸/遷移金属多層膜は、防食被覆への応用が検討されている^{10)~12)}。

本稿では、有機ホスホン酸とジルコニウム(Zr)の自己集積化を利用しホスホン酸-ジルコニウム積層膜を形成し、そのアルミニウム防食性能を検討した結果について紹介する^{11),12)}。以下に示す4工程プロセスによって、ホスホン酸-ジルコニウム積層膜を、純アルミニウム基板(JIS1100P)上に形成し(図3)、塩水噴霧試験によりその耐食性を評価した。

- (1) アルミニウム基板のアミノシリル化：洗浄したアルミニウム基板表面に、シランカップリング処理によりアミノシラン(3-aminopropyltriethoxysilane) SAMを、気相法により形成する¹³⁾。アルミニウム表面酸化層とのシランカップリング反応によって、SAMが固定化される。
- (2) ホスホン酸処理：アミノシリル化試料を、塩化ホスホリル+ γ -コリジン混合無水アセトニトリル溶液に浸漬し、ホスホン酸を吸着させる。アミノ基との酸-塩基反応により、ホスホン酸分子層1層が試料表面に吸着する。
- (3) ジルコニウム処理：二塩化酸化ジルコニウム/60%エ

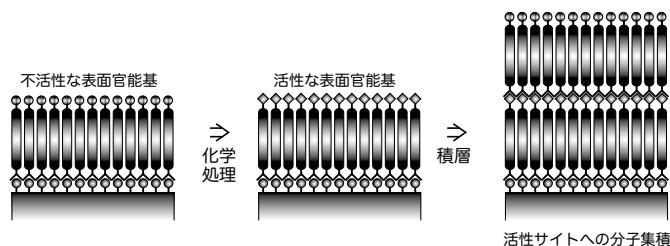


図2 異なる末端官能基分子からの自己集積化多層膜形成

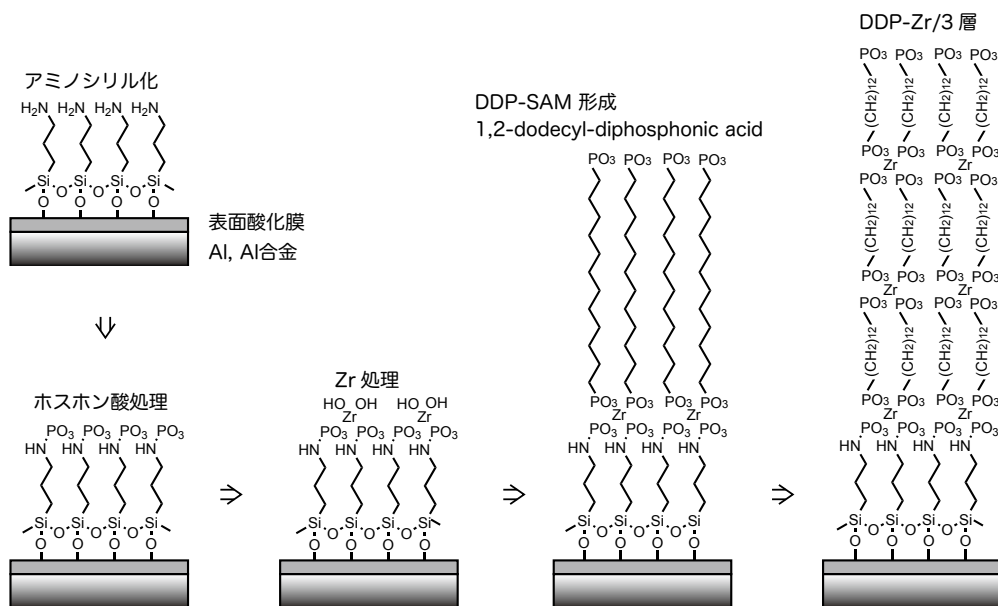


図3 ジホスホン酸/ジルコニウム自己集積化積層

タノール + 40 % 水溶液で処理し、Zr 層を形成する。

(4) SAM 形成 : 1,12-dodecylphosphonic acid (DDP) / 50 % アセトン + 50 % 水溶液に浸漬し、有機ホスホン酸-ジルコニウム錯体形成反応により DDP 分子を自己集積化する。

DDP はアルキル鎖の両末端にホスホン基を有するため、工程(4)で形成された DDP-SAM の表面はホスホン酸終端化される。つまり、再び工程(3)、(4)に戻すことで、さらに、Zr 層と DDP-SAM を積層することができる。この工程を繰り返せばその回数分、Zr-DDP 膜を積層することができる。今回は、3 回積層した 3DDP-Zr 自己集積化膜を作製した。エリプソメーターで測定した膜厚は約 9 nm であった。分子が基板に対して垂直に立っていると仮定したときの膜厚 9.5 nm から判断すると、DDP 分子は垂直方向から約 30° 傾いて集積化していることになる。

表 1 に、耐食性試験結果を示す。目視により白さび発生率を評価した。試験開始後、60 % の白さびが発生するまでの時間は、未処理で 2 時間、アルミ飲料缶の防食被膜として実用化されている ZrP 化成処理では 24 時間であったが、3DDP-Zr では 72 時間であり、化成処理被膜の 3 倍という高い耐食性を示した。以上の結果は、分子の自己集積化により、緻密で欠陥の少ない被膜が形成されていることを表している。

4. カルボン酸-遷移金属自己集積化多層膜

ジルコニウムとホスホン酸の錯体形成は、SAM の多層化原理として有用であるが、実際に使用する際には、リン化合物を使用しない分子膜の方が、環境への影響を考えた場合より好ましい。そこで、ホスホン酸の代わりにカルボン酸分子を用いた、SAM の多層化を試みた。配位結合による多層化をブリッジする金属として、Zr の他にチタニウム (Ti) も用

いて実験を行い、どちらでもジカルボン酸分子 SAM の多層化が可能であることを確認した^{14),15)}。以下、カルボン酸多層膜形成プロセスについて説明する(図 4)。

(1) 酸化膜被覆シリコン基板への遷移金属サイト形成：カルボン酸分子は、酸化アルミニウムのような塩基性酸化物の表面に化学吸着し、単分子膜を形成することが知られている¹⁶⁾。酸化シリコンなどの酸性酸化物表面でも、カルボン酸 SAM は形成されるものの付着力が極めて弱い。カルボン酸分子をより強固に基板上に固定化する手法として、酸化物表面を Zr アルコキシド分子で処理し、カルボン酸と配位結合する Zr サイトを形成することが報告されている¹⁷⁾。われわれもこの手法に倣って、酸化シリコン表面を前処理した。具体的には、洗浄したシリコン基板を、Zr (IV) tetra *n*-butoxide (ZTB, 80 wt.% in 1-butanol solution) に浸漬処理した。すると、図 4A に示す形で有機金属分子が表面に化学吸着する。Ti の場合は、Ti (IV) tetra *n*-butoxide (TTB) 原液に浸漬した。それぞれ、ZTB 吸着プロセス、TTB 吸着プロセスと呼ぶ。

(2) カルボン酸処理：金属アルコキシドで処理した基板を、テレフタル酸 (terephthalic acid, TPA) の 3mM-DMF 溶液に浸漬する (TPA 吸着プロセス)。金属イオンとの錯形成反応により、TPA 分子が 1 層吸着する (図 4B)。

(3) TPA 分子吸着試料を、再度、ZTB あるいは TTB で処理し、TPA 分子層の表面を金属アルコキシドで被覆する (ZTB 吸着プロセス、TTB 吸着プロセス)。

工程(2)、(3)を交互に繰り返すと、図 4B に示すように多層膜が形成される。図 5 に、Zr-TPA 多層膜形成の各工程ごとの膜厚変化を、エリプソメーターで測定した結果を示す。膜厚は、ZTB 吸着プロセスと TPA 吸着プロセスを一組ずつ繰り返すごとに、約 0.6 nm 増加する。6 組積層により膜厚は 4 nm 弱となった。図 5 を良く見ると、膜厚は ZTB 吸着プロセスで増加し、TPA 吸着プロセスではほとんど変化しないことがわかる。図 4B に示すように、ZTB 分子は部分的に BuO 基を残したまま吸着しており、この部分が、ZTB 吸着プロセスによる膜厚増加の主要因となっている。TPA 吸着プロセスでは、この BuO 基が外れ代わりに TPA 分子が吸着

表 1 塩水噴霧試験による耐食性評価

試験時間 / H	白さび発生面積 (%)			
	2	24	48	72
未処理	90	100	100	100
ZrP 化成処理	0	60	100	100
3DDP-Zr(IV)	0	0	0	60

35 °C 5 wt%NaCl 水溶液噴霧

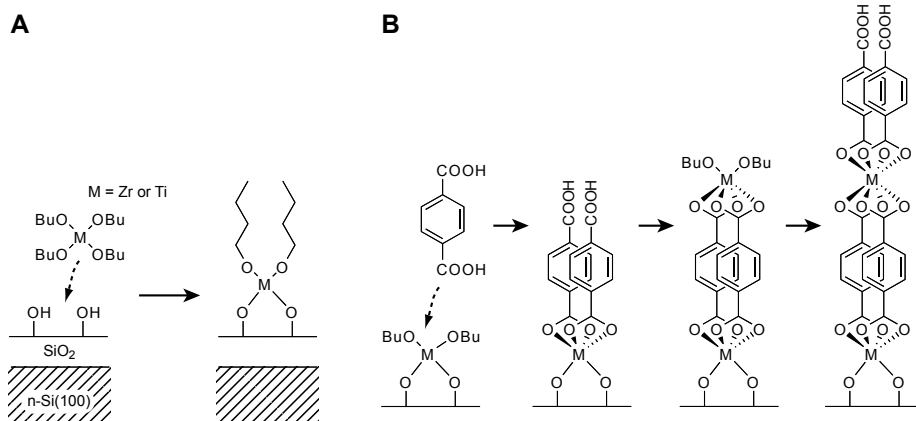


図 4 カルボン酸-遷移金属配位結合による多層膜形成

A) 酸化シリコン表面への自己集積化サイト形成と分子吸着, B) 多層膜形成

するため膜厚の変化が少ない。斜入射 X 線反射測定から、Ti で連結した多層膜は、Zr で連結した多層膜よりも、構造の乱れが大きいこともわかった¹⁵⁾。

5. SAM 表面の反応活性化による多層膜形成

図 2 に示した表面化学変換というアプローチでの多層膜形成の例として、表面側末端官能基がビニル基である有機シラン分子 SAM を形成し、ビニル基の化学処理によって積層化のための吸着反応サイトを形成する方法が知られている^{18),19)}。ビニル基終端化 SAM 表面を液相処理によって酸化し、ビニル基を水酸基へと化学変換する。次に、この水酸基を吸着サイトにシランカップリング反応を介して、ビニル基終端化 SAM を一層積層する。化学酸化と SAM 積層を繰り返すことで、多層膜を形成する。電子線照射によるビニル基の化学変換と SAM 積層についても報告されている¹⁹⁾。この場合、窒素中で電子線照射するとアミノ基が、酸素中で電子線照射すると酸素含有官能基(水酸基、アルデヒド基、カルボキシル基)が生成する。これらの、親水性官能基が分子吸着サイトとなり、表面に有機シラン SAM が再積層される。

ビニル基の代わりにメチル基を化学変換し、分子吸着サイ

トとすることができれば、複数の試薬が市販されているアルキルシラン分子を SAM 積層化に用いることができ、汎用性のある多層 SAM 作製プロセスになると考えられる。われわれはこれまでに、真空紫外(Vacuum Ultra Violet, VUV)光励起反応による SAM のエッチングと微細加工について報告してきた^{20)~25)}。図 6 に示すように、酸素含有雰囲気中でメチル基終端されたアルキル単分子膜を VUV 照射(波長 172 nm)すると、まず酸素分子が励起され原子状酸素とオゾン分子が発生する。これらの活性酸素種によってアルキル鎖と末端メチル基が酸化され、徐々に分子鎖がエッチングされつつ、最表面には水酸基(-OH)、アルデヒド基(-CHO)、カルボキシル基(-COOH)が生成し残留する。この VUV 化学変換反応を SAM の積層化に応用した^{26),27)}。

まず、2 層積層実験を行い、VUV 照射条件を最適化した。図 7A に示す炭素数 18 のアルキルシラン単分子膜(Octadecyl-SAM, ODS-SAM)を、気相法により酸化シリコン表面に被覆した。その表面を、大気中 VUV 照射により酸化する。大気中で VUV 照射すると、VUV 光の一部は酸素に吸収される。その結果、原子状酸素とオゾン分子が発生するが、酸素分子による吸収のため基板表面に到達する VUV 光は減衰する。表面に到達する VUV 光強度が高いほどアルキ

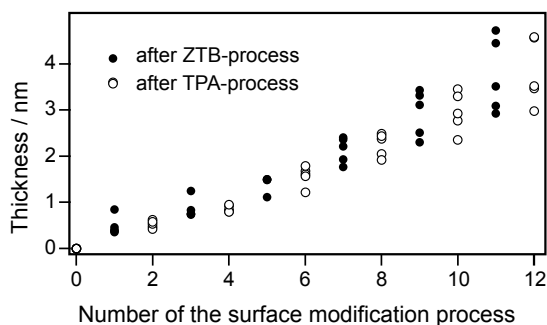


図 5 TPA-Zr(IV) 自己集積化多層膜の膜厚

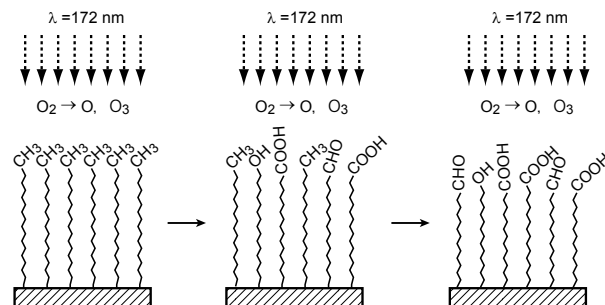


図 6 酸素分子存在下でのアルキル鎖 SAM の VUV 光化学反応

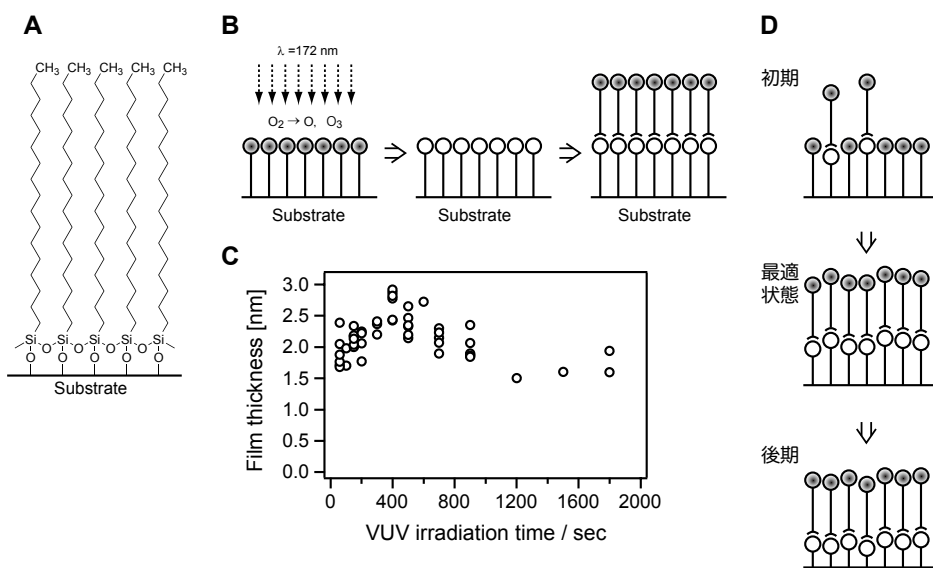


図 7 ODS-SAM の VUV 活性化による積層

A) ODS-SAM 分子構造, B) VUV 活性化と積層過程, C) VUV 照射時間と二層積層 ODS-SAM の膜厚, D) 各 VUV 照射時間帯での二層 ODS-SAM の模式図

ル鎖のエッチングが顕著になるため、光源－試料間距離を 30 mm に設定しエッチング効果を抑制した。この照射距離では、表面 VUV 強度は光源直下での VUV 強度の 0.1 % 以下となる。VUV 光のほとんどが、表面に到達する前に酸素分子によって吸収されることになる。したがって、ODS-SAM 表面反応は、VUV 励起により発生した原子状酸素およびオゾン分子との化学反応が支配的になる。XPS, FT-IR により表面 $-\text{CH}_3$ の一部が、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ に化学変化していることを確認した。一定時間 VUV 照射した後、その表面に再度 ODS-SAM を気相法により積層し(図 7B)、膜厚をエリプソメーターで測定した結果を図 7C に示す。

二層積層膜の膜厚は、VUV 照射時間とともに増加する。照射時間 400 秒でピークとなり、その後徐々に減少していく。初期 400 秒間の時間領域では、二層目の ODS-SAM を形成する吸着分子数の増加による寄与が、エッチングによる一層目の ODS-SAM の膜厚減少を上まわるからである。照射スタート時には全くない酸化サイト($-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$)の数は、VUV 照射とともに増加し、その結果、二層目の ODS-SAM を形成する吸着 ODS 分子密度も増加する。エリプソメーターでは、分子密度の増加は膜厚の増加として観測される。VUV 照射が進みほとんどの表面 CH_3 基が酸化されると、それ以上 VUV 照射を継続しても分子吸着密度は増加しない。したがって、一層目の ODS-SAM が VUV エッチングされる効果だけが、二層 SAM の膜厚に現れる。つまり、トータルの膜厚は VUV 照射とともに減少し、最終的には一層目の ODS-SAM のアルキル鎖部分は全てエッチングされてしまうため、二層 SAM の膜厚は一層 SAM の膜厚とほぼ同じ膜厚

になる。

この最適 VUV 照射条件で、VUV 表面処理－ODS-SAM 気相成長を繰り返し、多層膜を形成した。図 8A は、エリプソメーターにより測定した多層膜の膜厚である。11 層積層(初段の ODS-SAM を含む)で、膜厚約 16 nm となった。図 8B は、多層積層 ODS-SAM の斜入射 X 線反射率測定結果を示す。積層数が増加するにつれ干渉による X 線反射率の振動数が多くなり、X 線反射からも膜厚の増加が確認できる。

6. おわりに

自己集積化単分子膜を一層ずつ積み重ねて多層単分子膜－自己集積化多層膜を形成する、二つの基本原理について紹介した。一つは、遷移金属原子と錯体を形成する機能を持つ官能基を両末端に有する分子を、プリカーサーに用いる手法である。この bi-functional 分子からなる SAM を、遷移金属イオンによって上下二層連結し多層膜を形成する。具体的な例として、配位子としてホスホン酸基もしくはカルボキシル基を有する分子を、Zr (IV) イオンあるいは Ti (IV) イオンを介して積層するプロセスを紹介した。もう一つのアプローチは、一旦形成した SAM の表面の化学処理によって反応活性サイトを形成し、その上に積層する第二の SAM のアンカーとする方法である。本質的には化学不活性なメチル基終端化アルキル SAM の表面を、VUV 光と酸素を用いて酸化－反応活性化し、SAM を 10 層以上積層する例について紹介した。

SAM の膜厚は、高々 1～2 nm であるが、多層化というアプローチによって少なくとも数 nm から 10 nm 以上の膜厚が実現できる。SAM の実用表面処理への応用に際して、その薄さが大きな弱点であったことを考えると、多層化によってより実用性の高い自己集積化分子膜が作製できるものと期待される。

(Received December 13, 2010)

文 献

- 1) A. Ulman ; *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996).
- 2) <http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/sugimura-g/PDF/Introduction-To-SAM.pdf>
- 3) W. C. Biegelow, D. L. Pickett, W. A. Zisman ; *J. Colloid Sci.*, **1**, 513 (1946).
- 4) L. O. Brockway, J. Karle ; *J. Colloid Sci.*, **2**, 277 (1947).
- 5) 白鳥世明 ; 表面技術, **52**, 23 (2001).
- 6) G. K. Jennings, P. E. Laibinis ; *Colloids Surf. A*, **116**, 105 (1996).
- 7) G. Grummeier, C. Reinartz, M. Rohwerder, M. Stratmann ; *Electrochim. Acta*, **43**, 165 (1998).
- 8) M. Itoh, H. Nishihara, K. Aramaki ; *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3969 (1995).
- 9) H. Lee, L. J. Kepley, H.-G. Hong, T. E. Mallouk ; *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 618 (1988).
- 10) R. Rohwerder, M. Startmann ; *MRS Bulletin/July*, **43** (1999).
- 11) 志田あずさ, 蓬原正伸, 杉村博之, 高井 治 ; 表面技術, **53**, 897 (2002).
- 12) A. Shida, H. Sugimura, M. Futsuhara, O. Takai ; *Surf. Coat. Technol.*, **169-170**, 686 (2003).
- 13) H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama, O. Takai ; *Surf. Interf. Anal.*, **34**, 550 (2002).

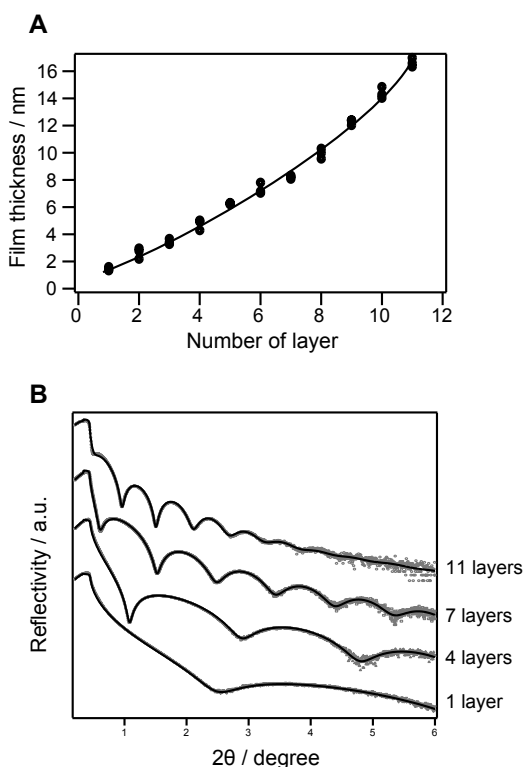


図 8 VUV 積層した ODS-SAM 多層膜
A) 積層数と膜厚の関係, B) 各積層数試料の斜入射 X 線反射率

- 14) H. Yonezawa, K.-H. Lee, K. Murase, H. Sugimura ; *Chem. Lett.*, **35**, 1392 (2006).
- 15) H. Sugimura, H. Yonezawa, S. Asai, Q.-W. Sun, T. Ichii, K.-H. Lee, K. Murase, K. Noda, K. Matsushige ; *Colloid Surf. A*, **321**, 249 (2008).
- 16) D. L. Allara, R. G. Nuzzo ; *Langmuir*, **1**, 45 (1985).
- 17) Y. G. Aronoff, B. Chen, G. Lu, C. Seto, J. Schwartz, S. L. Bernasek ; *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 259 (1997).
- 18) L. Netzer, R. Iscovici, J. Sagiv ; *Thin Solid Films*, **99**, 235 (1983).
- 19) K. Ogawa, N. Mino, H. Tamura, M. Hatada ; *Langmuir*, **6**, 851 (1990).
- 20) 杉村博之 ; 真空, **48**, 506 (2005).
- 21) H. Sugimura, N. Nakagiri ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L968 (1997).
- 22) H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozumi, O. Takai ; *Langmuir*, **16**, 885 (2000).
- 23) H. Sugimura, L. Hong, K.-H. Lee ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 5185 (2005).
- 24) H. Sugimura, K.-H. Lee, H. Sano, R. Toyokawa ; *Colloids and Surfaces A*, **284-285**, 561 (2006).
- 25) H. Sugimura, H. Sano, K.-H. Lee, K. Murase ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 5456 (2006).
- 26) Y.-J. Kim, K.-H. Lee, H. Sano, J. Han, T. Ichii, K. Murase, H. Sugimura ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 307 (2008).
- 27) Y.-J. Kim, J. Han, H. Sano, K.-H. Lee, K. Noda, T. Ichii, K. Murase, K. Matsushige, H. Sugimura ; *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 1507 (2009).

