

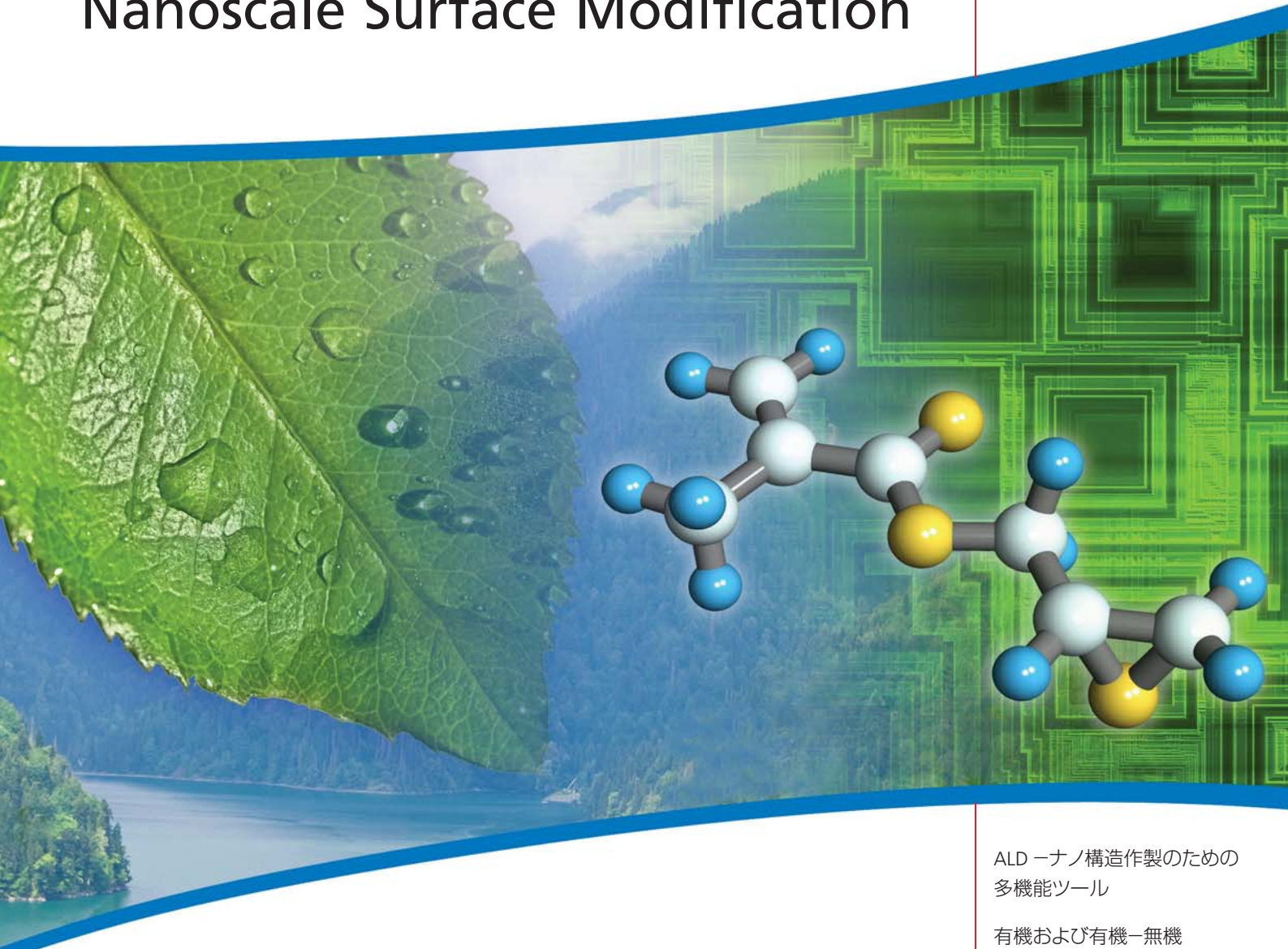
Material Matters™

Vol. 3, No. 2

ALDRICH
Chemistry

ナノスケール表面改質

Nanoscale Surface Modification



*Nano-engineered surfaces
— learn from Nature*

ALD – ナノ構造作製のための
多機能ツール

有機および有機-無機
ハイブリッドポリマーの
分子層堆積

シリコン表面上の単分子層

グラフトポリマー層を使用した
表面改質用プラットフォーム

SIGMA-ALDRICH®



Viktor Balema, PhD.
Aldrich Materials Science
Sigma-Aldrich® Corporation

はじめに

Material Matters™ 2008 年第 2 号へようこそ。本号は、材料表面のナノ官能化およびナノ構造化するのに使用される手法、ならびにエレクトロニクス、リソグラフィ、およびその他関連分野における表面改質材料の応用について特集しています。

ナノスケールの有機、セラミック、またはハイブリッド層でコーティングして材料を改質することは、本来であれば目立った特徴のない材料に、新たな価値、高度な機能、およびユニークな特性を付加するための多様性に富んだ方法です。材料表面にナノサイズの膜を形成することにより、その光学的、電気的、電子的な特性、濡れ性、および生体適合性などの性質が大幅に改善したり、もしくは完全に変わるだけでなく、比類のない硬さや耐食性などの新しいユニークな特性も導入できます。多くの場合、作成される表面の特性は改質方法により決定されます。改質手法が向上するにつれ、対象となる材料の種類も増加します。

本号では、ナノスケールの表面改質を実施するための 4 通りの方法を、今後の方向を示すリーダーによって解説していただきました。マックスプランク研究所微細構造物理 (ドイツ、ハレ) の Mato Knez 博士は、表面改質および薄膜作成のための気相成長の手法を紹介します。コロラド大学 (コロラド州ボルダー) の Steven George 教授と Byunghoon Yoon 博士は、有機およびハイブリッド有機-無機ポリマーの分子層堆積について解説しています。ステイシー分子科学研究所 (カナダ、オンタリオ州) の Greg P. Lopinski 博士と Daniel D. M. Wayner 教授は、シリコン基板上に有機単分子膜を制御しながら形成することによる、シリコンベースの材料およびデバイスの官能性強化についてレビューします。最後のクレムソン大学の Luzinov 教授が率いるグループによる論文では、さまざまな無機および高分子基板上に化学的にグラフト化されたナノレベルの厚みの高分子膜 (ポリマーブラシ) の合成と特性解析に焦点を当てています。

Material Matters™ では、お客様のナノスケール表面改質に関する基礎研究をサポートする製品を記載しています。詳細な製品情報については、sigma-aldrich.co.jp/aldrich/ms のアルドリッチ材料科学をご覧ください。*Material Matters*™ に関するご意見やご質問、製品のご提案については sialjpts@sial.com までご連絡下さい。

表紙について

自然界には、小さなツールで大きな目標を達成している例が多くあります。天然物質のデザインは、多くの技術イノベーションのモデルとして役立つことがよくあります。さまざまな表面にナノスケールの改質を行って、親水性、疎水性、または外的要因への耐性を持たせることは、自然界で広く行われており、現代の技術にも強く望まれています。多くの場合、天然物質に結びついた長鎖の有機分子やポリマーが、物質の顕著な特性の要因となっています。表紙に掲載されている分子構造はメタクリル酸グリシジル分子ですが、この化合物によりジメチルシロキサンをベースとした表面改質が可能です。このような表面は、先端的な電子材料に関連するマイクロリソグラフィやその他のパターンニング用スタンプとして幅広い用途があります。ポリジメチルシロキサンと結合したメタクリル酸グリシジルをベースとするポリマーは、他の分子やポリマーに対する接着層の役割を果たして、本号の 19 ~ 22 ページで説明されている優れた特性をもたらします。

Material Matters™

Vol. 3 No. 2

目次

ナノスケール表面改質

はじめに	2
"Your Materials Matter."	3
ALD - ナノ構造作製のための 多機能ツール	4
有機および有機-無機ハイブリッド ポリマーの分子層堆積	10
シリコン表面上の単分子膜	14
グラフトポリマー層を使用した表面 改質用汎用プラットフォーム	19
金属酸化物表面上の 分子自己組織化	23
溶液からの自己組織化に関する 実験手順ガイド	27

容量と価格は sigma-aldrich.com
をご覧ください

本カタログに掲載の製品及び情報は 2009 年 2 月 1 日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫の確認は裏表紙に記載の弊社カスタマーサービスまでお問合せください。なお、米国 Web サイト (sigma-aldrich.com) の製品検索でも日本円と在庫状況をご確認いただけます。

"Your Materials Matter."



Joe Porwoll

Joe Porwoll, President
Aldrich Chemical Co., Inc.

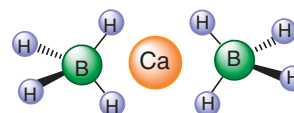
材料科学研究に有用な化合物の情報を募集しております。「こんな物質を探している」、「こんな製品があればいいのに」といったご意見がございましたら、sialjpts@sial.com までご連絡ください。

水素化ホウ素カルシウム-水素貯蔵用の新材料

ゼネラルエレクトリック・グローバルリサーチの Grigori L. Soloveichik 博士から、溶媒和していない水素化ホウ素カルシウム、 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ を先端的な燃料電池用材料として製品化するようご提案がありました¹。非溶媒和の $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ は、新規水素貯蔵システムの基礎材料です²。 Ca^{2+} イオンは結晶中で 6 個の四面体 BH_4^- ユニットの囲まれており、 BH_4^- ユニットはそれぞれ 3 個の Ca^{2+} イオンと接触しています。 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ からの水素放出は、360℃で始まって 500℃で終了します。放出される水素の量は、水素化物の重量で 9.6% です。この材料は可逆的な水素供給源になり、700 bar/400 ~ 440℃で水素ガスと反応して再生できます²。再生の圧力と温度は³、 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ を TiCl_3 でドーピングすることにより大幅に下げることができます。

参考文献：

- (1) Soloveichik G.L. *Material Matters* **2007**, 2.2, 11.
- (2) Roennebro, E.; Majzoub, E.H. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 12045.
- (3) Kim, J.-H.; Jin, S.-A.; Shim, J.-H.; Cho, Y. W. *Scripta Materialia* **2008**, 58, 481.



Calcium borohydride

695254-1G

1 g

本号で特集の表面改質用先端材料

材料カテゴリー	内容	ページ
薄膜気相成長用材料	原子層堆積 (ALD) および化学的気相堆積 (CVD) 用有機金属前駆体	7
気相成長用揮発性前駆体	蒸着システム用にパッケージされた有機金属 ALD/CVD 前駆体	13
ステンレス鋼製バブラー	有機金属 ALD/CVD 前駆体パッケージ用ステンレス鋼製容器 (バブラー)	13
シリコン表面への有機膜堆積用材料	シリコン表面上への有機薄膜調製用材料	17
単結晶基板	有機および無機薄膜の堆積が可能なウエハ基板	18
官能性グリシジル共重合体	強固な架橋ポリマー層で表面を官能化するために使用できるグリシジル共重合体	22
分子自己組織化用材料	金および酸化物表面上の自己組織化用材料	23

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

ALD—ナノ構造作製のための多機能ツール



Mato Knez*

Max-Planck-Institute of Microstructure Physics, Weinberg 2, D-06120 Halle, Germany
E-mail: ald@mpi-halle.eu

はじめに

ALD は、原子層堆積法 (atomic layer deposition) の略語です。ALD プロセスは 1970 年代に開発されましたが、当初この手法の用途はほとんどがエレクトロニクスに限定されており、ニッチなプロセスに過ぎない状態に留まっていた。近年、ALD は、ナノ構造やマイクロ構造などの非常に微小な構造でも制御しながらコーティングできる能力が有るため、大きな関心を持たれるようになってきました。世界中の多数のグループが、さまざまな戦略や改質法を用いて、新規構造や官能化材料を作り出してきました。最も革新的で有望な方法には、鋳型の指示に従った新規構造体合成、材料の選択領域での堆積、温度に敏感な基板への低温 ALD 堆積、ALD の多機能性を拡大する新プロセスの開発などがあります。

これらの ALD の応用はすべて、ALD 堆積方法の能力と、先端材料研究への影響を示すものです。特に、単純だが効果的プロセスを有する ALD 反応装置の市販数増加と相まって、「ナノ ALD」分野の科学出版物の増加にも表されるように、ALD は世界中の研究者の関心を集めてきました。

この論文では、前述の分野も含めた最近の研究例をいくつか示します。しかし、これは現在の開発状況の一端に過ぎません。さらに包括的なレビューは、他で見ることができます¹。

ALD プロセス

ALD プロセスとは、気相による薄膜堆積方法で、化学的には化学的気相成長 (CVD) と大変よく似ています。この類似性は、ALD 前駆体材料を CVD に使用可能な事実からわかりますが、その逆は必ずしも可能ではありません。物理的には大きな違いがあります。例として、 Al_2O_3 の堆積を、トリメチルアルミニウム (TMA) と水を用いて行う場合の CVD と ALD の主な差異を説明します。

CVD プロセスでは、TMA と H_2O という 2 つの前駆体材料が共に反応室内に導かれ、 Al_2O_3 が生成され基板に堆積しますが、ALD プロセスでは、化学反応は 2 つの半反応に分かれます。最初に基板を TMA に曝すと、化学吸着した (サブ) 単分子膜が形成されます (図 1a)。吸着の後、気相中の余分な TMA をパージにより除去します。次に基板を H_2O に曝すと、TMA の (サブ) 単分子膜と反応して Al_2O_3 の層が形成されます (図 1b)。反応生成物 (この場合メタン) と余分な H_2O を除去すると、1 サイクルの成長が完了しますが、これを所望する厚さ

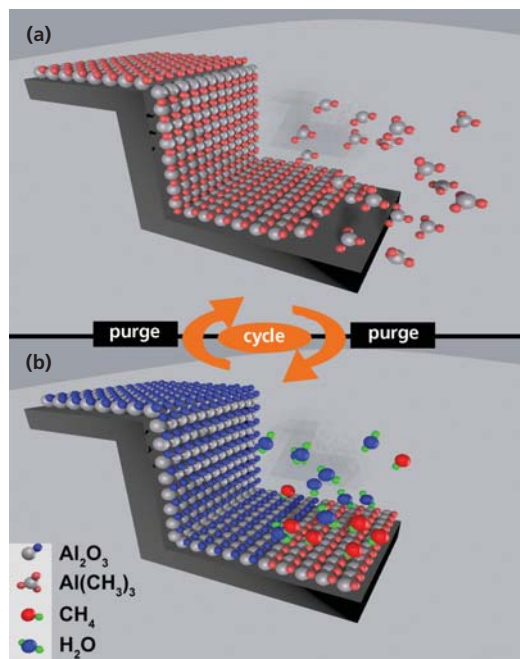


図 1. ALD プロセスの 1 サイクルを示す模式図。図は、TMA と水を前駆体物質として使用した Al_2O_3 堆積の単純化モデルを示しています。

の層が得られるまで繰り返すことができます。「ALD 窓」と呼ばれる前駆体物質固有の温度範囲内でプロセスを実行すれば、膜の成長が直線的になり厚みを Å 単位で制御することが可能です。

ALD の大きな利点は、プロセスが、CVD の場合のように方向性を持った堆積ではなく、表面が前駆体 (TMA など) により化学的に飽和され推進されることです。したがって ALD プロセスでは、アスペクト比が非常に高くても²、エアロゲルなどの非常に複雑な材料でも、ナノ細孔の表面に同形コーティングを行うことができます³。

鋳型を用いたナノ構造の合成

鋳型を用いたナノ構造の合成は、ALD の中で最も急成長している分野です。さまざまな鋳型を使用して、ナノ構造の同形コーティングおよび複製または官能化を行うことが可能です。これには、ナノ多孔性およびマイクロ多孔性基板、ナノスフェア、ナノワイヤ、ナノチューブ、または単一のナノ粒子配列が含まれます。

鋳型を用いてナノ構造を合成する最も簡単な方法は、おそらく多孔質材料を使用することです。過去数年間に、さまざまな材料からナノチューブやナノチューブアレイを合成することに関する論文が多数発表されました²。最近では、ナノチューブ合成の焦点は、基本的材料の堆積から機能材料の堆積に移行してきました。例えば最近、酸化鉄 (図 2 参照) やニッケルの ALD 堆積により、ナノ多孔質陽極アルミナ鋳型から磁気ナノチューブを作製できることが示されました^{4,5}。

ナノワイヤも、ナノ多孔質材料と同様に、ナノワイヤの ALD 堆積とそれに続く除去のための鋳型として使用できます。特殊

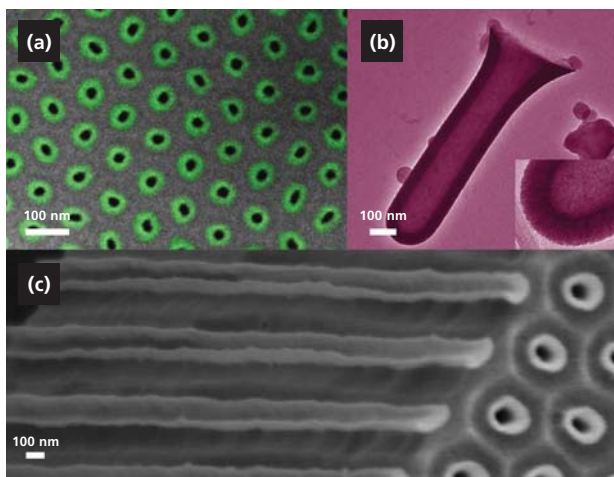


図2. 酸化鉄チューブの電子顕微鏡写真（走査型：SEM、透過型：TEM）。スケールバー：100nm。(a) アルミナ鑄型に埋め込まれた細管（ 11 ± 4 nm Fe_2O_3 、緑色の円）アレイのSEM写真、カラー化によりコントラストを強調。(b) 鑄型の溶解により隔離された1本の太く短いチューブ（ 42 ± 4 nm Fe_3O_4 ）のTEM写真、挿入写真は非常に平滑な壁の拡大図。(c) 鑄型に埋め込まれた太い $\text{ZrO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ チューブ（ $12 \pm 2/26 \pm 4/12 \pm 2$ nm）のアレイのSEM写真、亀裂部分の端面画像、チューブは長さ方向に破断されて膜の上面に現れています。画像は、許諾を得て *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9554-9555 から転載、Copyright 2007 American Chemical Society。

な環境では、固体拡散反応を誘起することによっても、ナノチューブが作製されます^{6,7}。

機能性ナノ構造の合成に向かうトレンドが認められます。最近、ALD 堆積、還元、およびレイリー不安定性の開始を組み合わせることにより、規則的なナノチェーンの配列に Cu ナノ粒子が組み込まれた TiO_2 -ナノチューブが合成されました（図3）⁸。このようなナノ構造を最適化すると、将来ナノ光学やプラズモニクスに応用される可能性があります。

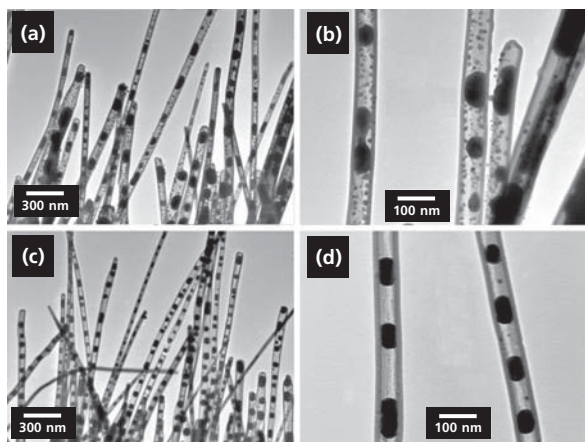


図3. 20nm の Al_2O_3 シェルを持つ CuO ナノワイヤをさまざまな温度において H_2 中で1時間還元し作製したナノ粒子チェーンのTEM画像。(a,b)は600°C、(c,d)は750°Cで作成したサンプル。写真(b)と(d)は、それぞれ写真(a)と(c)に対応する高倍率のTEM画像。画像は、許諾を得て *Nano Lett.* **2008**, 8, 114-118 から転載。Copyright 2008 American Chemical Society。

ALD で作成された先進的な光学的ナノ構造がすでに存在します。この堆積方法の利点により、高度に規則化されたナノスフェアの配列を複製することで、さまざまな材料から逆オパール構造を作製することが可能になりました。ジョージア工科大学とハーバード大学の研究グループが、この分野で非常に活発な研究を行ってきています。数多くの各種逆オパールが ALD によ

て合成され、特性が解析されました。堆積された材料には、 WN 、 TiO_2 、 Ta_3N_5 、 ZnO 、 GaAs 、 TiO_2/ZnS 多層構造などがあります⁹⁻¹²。このような構造は、例えばフォトニック結晶として非常に大きな可能性を有します。これらの構造は、この簡単な合成方法のおかげで、今後の開発が可能であり、また確実に開発されると思われます。

比較的難しい領域は、鑄型としてカーボンナノチューブ（CNT）を使用することです。カーボンナノチューブの表面はやや不活性であるため、ALD で CNT をコーティングするのは非常に困難になります。それでも CNT は、その形状と安定性から鑄型として非常に関心が持たれています。そこで、均一なコーティングを行うための方法が開発されました。さまざまな報告で、例えば NO_2 で CNT を官能化した後、 Al_2O_3 、 HfO_2 または酸化 Ru によるコーティングが実際に可能になることが示されました¹³⁻¹⁶。これらのコーティングは、CNT の物理的および/または化学的特性の改善に有益であると思われます。しかし、技術的に使用するには、今後さらに研究と開発が必要になります。

おそらく、ALD に関して最も難しいナノ規模鑄型は単一ナノ粒子です。このコーティングは容易かもしれませんが、そのような材料の取り扱い上は難しい問題がしばしば生じます。連続的な同形コーティングを得るには、ナノ粒子相互間および/またはナノ粒子と反応器壁面との接触を避けなければなりません。しかし、ここでもある程度の進歩が見られます。コロラド州ボールダーのグループは、ナノ粒子を扱って ALD 堆積中に同形性を得る方法が少なくとも2通りあることを示しました¹⁷。

領域を選択しての材料堆積

ALD の開発に関して非常に興味深い分野は、選択領域への堆積です。ALD の最も強力な用途は、全ての到達可能な表面の同形コーティングですが、表面を化学的に調整することにより、離れた領域に堆積するように指示できる可能性があります。リソグラフィで作成された構造のパターンを、選択的に親水性または疎水性に切り換えて（各種シランによってなど）、前駆体分子の吸着を指示または阻止できます¹⁸。この方法は、特定の用途に必要な材料のナノ規模パターンを得るための非常に洗練された方法です。その原理自体は、単純であるだけでなく効果的です。この方法は、電子的または光学的活性な材料を得るために、さまざまな材料を構造化された形で堆積するのに広く適用される可能性が高いと思われます。

低温 ALD 堆積

低温 ALD（LT-ALD）は、ますます重要な役割を果たしつつあります。薄膜堆積では、温度に敏感なために他の方法（CVD など）ではコーティングできない材料にコーティングする能力です。基板には、ポリマーや生物学的鑄型などがあります。

LT-ALD に関する初期の実験が1994年に行われ、室温で SiO_2 を堆積しました¹⁹。その後、 CdS 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 V_2O_5 、 HfO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、さらに金属 Pd などの材料につき、多くの LT-ALD プロセスが成功裏に開発されました^{1,20,21}。この材料リストだけでも素晴らしいものですが、より多くの利用可能なプロセス、特に金属堆積用プロセスに高い関心が持たれるであろうことに疑いの余地はありません。フレキシブルな電極を得るため、ポリマー構造体に金属電極を堆積する可能性を検討すると、LT-ALD の重要性が明確になります。この分野の開発はごく初期であり、近い将来、さらに多くの材料が LT-ALD 手

法により堆積されると予測されます。

LT-ALD の特に興味深い用途は、生物学的ナノ構造のコーティングまたは官能化の可能性です。自然界では、すでに何百万年にもわたってナノテクノロジーが応用されてきました。ハスの葉の疎水性を考えると、これはマイクロ構造またはナノ構造と関連があり、人類が自然界から学習できることがまだあることが明白になります。自然界が、容易に複製できて、ナノメートル精度での成長や製造が不要な、完全なナノ構造を用意している場合もあります。しかしながら、ここでの限定要因の1つは関連技術で、例えば ALD の場合は真空プロセスと堆積温度です。真空プロセスは不可避なので、真空中に耐える構造では堆積温度が重要です。ALD で生物学的ナノ構造やマイクロ構造をコーティングするいくつかの試みが、すでに報告されています。この種の初期の実験には、植物ウイルスとフェリチン球殻を金属酸化物でコーティングするものがありましたが、これは微小な金属酸化物ナノチューブとフェリチン分子が埋め込まれた自立膜に結果的につながりました (図 4)。

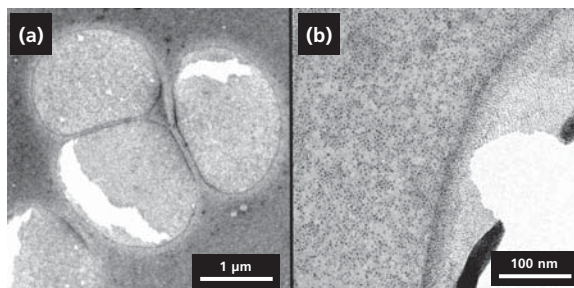


図 4. Al_2O_3 (a) および TiO_2 (b) を用いて ALD で処理したフェリチン分子の TEM (200kV) 画像。画像は、アモルファス Al_2O_3 および TiO_2 自立膜に埋め込まれたフェリチン分子を示しています。ダークグレーの部分は、TEM グリッド上の炭素膜の穴に起因するものです。画像 (b) の黒いスポットは、フェリチンの酸化鉄コアを示しています。膜には亀裂があります。画像 (b) で自立膜は端部からまくれていますが、これは TEM からの電子ビームによるものです。画像は、許諾を得て *Nano Lett.* **2006**, 6, 1172-1177 から転載。Copyright 2006 American Chemical Society。

その後の研究で、ナノ構造のチョウの羽根を Al_2O_3 でコーティングする可能性と、これによりコーティングの厚さに応じ色が変化する構造化されたサンプルを得られる可能性が示されました²²。この分野の現れ方は緩やかですが、近い将来活動が活発になり進歩が見られると予想されます。

新規プロセス

ALD の開発以後、多くの研究が新プロセスの開発に向けられました。金属酸化物を中心に、窒化物、炭化物、硫化物、リン化合物、および金属など、多くの材料で堆積が成功してきました。既知の事例には、周期表の大部分が純元素、二成分、または三成分の化合物として含まれています。

開発されたプロセスのほとんどが、エレクトロニクスや光学用途に関心の向く材料に集中しているとはいえ、他にも重要な応用分野があります。特に魅力的な新プロセスは ALD によるアパタイトの堆積で、生体適合材料の合成に広範な用途を見出す可能性があります²³。このようなプロセスが、日常的に制御できる形で応用できれば、可能性のある用途は多数あるでしょう。

ALD で堆積される材料で、もう 1 つの非常に興味深い新規グループは、ポリマーやその誘導体です。1991 年に、ポリマー ALD の原理であるいわゆる分子層堆積 (MLD) が実証されました²⁴。しかし、この研究はあまり省みられず、約 15 年後に極めて薄い高分子膜を作成する新たな試みまで注目されませんでした。以後、ALD プロセスは無機材料だけでなく有機分子の堆積も可能であるため、真に多機能な薄膜堆積ツールになりました。さらに、無機分子と有機分子が層状に積み上げられたハイブリッド材料の合成に関する研究が行われました。この ALD (MLD) の特定分野へのさらなる洞察は、本号 10 ページの S.M. George らによる論文に記載されています。

有機-無機ハイブリッド材料は、特異な特性を示し、さまざまな生物医学や環境用途で役に立つことが証明される可能性があるため、この方向でのさらなる開発に大いに興味が持たれます。

結論

ALD は、マイクロ構造またはナノ構造を含む非常に薄い層を制御しながら同形コーティングするのに最適な方法として出現しました。ALD によって多数の材料を堆積することができます。市販の反応装置の入手可能性と、市販の前駆体の数が着実に増加しているので、ALD プロセスは、この分野への新規参入者にとり特に便利で魅力的なものになっています。非常に特殊な目的のための特定プロセスや前駆体にはまだ制限がありますが、ALD の将来の応用に対する唯一の限界は、概して関係している研究者の想像力と独創力のように思われます。

謝辞

Mato Knez 博士は、ドイツ連邦教育研究省 (BMBF) の契約番号 03X5507 による財政的支援に謝意を表します。

参考文献

- (1) Knez, M.; Nielsch, K.; Niinistö, L. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3425-3438.
- (2) Elam, J. W.; Routkevich, D.; Mardilovich, P. P.; George, S. M. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3507-3517.
- (3) Biener, J.; Baumann, T. F.; Wang, Y. M.; Nelson, E. J.; Kucheyev, S. O.; Hamza, A. V.; Kemell, M.; Ritala, M.; Leskelä, M. *Nanotechnology* **2007**, 18, 055303.
- (4) Bachmann, J.; Jing, J.; Knez, M.; Barth, S.; Shen, H.; Mathur, S.; Gösele, U.; Nielsch, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9554-9555.
- (5) Daub, M.; Knez, M.; Gösele, U.; Nielsch, K. *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 091111.
- (6) Fan, H. J.; Knez, M.; Scholz, R.; Nielsch, K.; Pippel, E.; Hesse, D.; Gösele, U. *Nanotechnology* **2006**, 17, 5157-5162.
- (7) Fan, H. J.; Knez, M.; Scholz, R.; Nielsch, K.; Pippel, E.; Hesse, D.; Zacharias, M.; Gösele, U. *Nat. Mater.* **2006**, 5, 627-631.
- (8) Qin, Y.; Lee, S.-M.; Pan, A.; Gösele, U.; Knez, M. *Nano Lett.* **2008**, 8, 114-118.
- (9) Rugge, A.; Becker, J. S.; Gordon, R. G.; Tolbert, S. H. *Nano Lett.* **2003**, 3, 1293-1297.
- (10) King, J. S.; Graugnard, E.; Summers, C. J. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1010-1013.
- (11) Povey, I. M.; Whitehead, D.; Thomas, K.; Pemble, M. E.; Bardosova, M.; Renard, J. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 104103.
- (12) King, J. S.; Graugnard, E.; Summers, C. J. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 081109.
- (13) Hermann, C. F.; Fabreguette, F. H.; Finch, D. S.; Geiss, R.; George, S. M. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 123110.
- (14) Farmer, D. B.; Gordon, R. G. *Nano Lett.* **2006**, 6, 699-703.
- (15) Min, Y. S.; Bae, E. J.; Jeong, K. S.; Cho, Y. J.; Lee, J. H.; Choi, W. B.; Park, G. S. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1019-1022.
- (16) Farmer, D. B.; Gordon, R. G. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, G89.
- (17) McCormick, J. A.; Rice, K. P.; Paul, D. F.; Weimer, A. W.; George, S. M. *Chem. Vap. Deposition* **2007**, 13, 491-498.
- (18) Whitney, A. V.; Elam, J. W.; Zou, S.; Zinov, A. V.; Stair, P. C.; Schatz, G. C.; van Duyn, R. P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20522-20528.
- (19) Gasser, W.; Uchida, Y.; Matsumura, M. *Thin Solid Films* **1994**, 250, 213-218.
- (20) Knez, M.; Kadri, A.; Wege, C.; Gösele, U.; Jeske, H.; Nielsch, K. *Nano Lett.* **2006**, 6, 1172-1177.
- (21) Putkonen, M.; Niinistö, L. *Thin Solid Films* **2006**, 514, 145-149.
- (22) Huang, J.; Wang, X.; Wang, Z. L. *Nano Lett.* **2006**, 6, 2325-2331.
- (23) Putkonen, M.; Sajavaara, T.; Rahkila, P.; Xu, L.; Cheng, S.; Niinistö, L.; Whitlow, H. J. *Submitted for publication*.
- (24) Yoshimura, T.; Tatsuura, S.; Sotoyama, W. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 59, 482-484.

薄膜気相成長用材料

金属名	化合物名	純度	製品番号
Aluminum (Al)	Tris(dimethylamido)aluminum(III)	99.9999+%	469947-10G
Antimony (Sb)	Triphenylantimony(III)	99%	T81809-25G T81809-100G
	Tris(dimethylamido)antimony(III)	99.99%	553972-25ML
Arsenic (As)	Triphenylarsine	99.99%	492736-5G
Barium (Ba)	Barium bis(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionate)	99.99%	495174-5G 495174-25G
	Calcium bis(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionate)	99.9%	495158-5G 495158-25G
Cadmium (Cd)	Cadmium acetylacetonate hydrate	99.9+%	517585-50G
Gadolinium (Gd)	Tris(cyclopentadienyl)gadolinium(III)	99.9%	492566-1G
	Tris(tetramethylcyclopentadienyl)gadolinium(III)	99.9%	511366-1G
Cobalt (Co)	Bis(pentamethylcyclopentadienyl)cobalt(II)	> 97%	401781-1G
	Bis(ethylcyclopentadienyl)cobalt(II)	> 97%	510645-1G
Copper (Cu)	Copper bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)	99%	345083-1G 345083-5G
	Copper bis(6,6,7,7,8,8,8-Heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionate)	≥ 99.99%	541761-1G 541761-5G
Erbium (Er)	Erbium(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)	99.9+%	434078-1G
Europium (Eu)	Tris(tetramethylcyclopentadienyl)europium(III)	99.9%	511374-1G
Gadolinium (Gd)	Tris(cyclopentadienyl)gadolinium(III)	99.9%	492566-1G
	Tris(tetramethylcyclopentadienyl)gadolinium(III)	99.9%	511366-1G
	Tris[N,N-Bis(trimethylsilyl)amide]gadolinium(III)	98%	547824-1G
Gallium (Ga)	Tris(dimethylamido)gallium(III)	> 98%	546534-5G
Germanium (Ge)	Tetraethylgermanium	99%	401706-5G
	Tributylgermanium hydride	99%	409170-1G
Hafnium (Hf)	Hafnium(IV) tert-butoxide	99.99% (purity excludes ~2000 ppm zirconium.)	445541-5G
	Tetrakis(dimethylamido)hafnium(IV)	99.99+%	455199-25G
	Tetrakis(diethylamido)hafnium(IV)	99.99%	455202-10G 455202-25G
	Tetrakis(ethylmethylamido)hafnium(IV)	99.99+%	553123-5ML 553123-25ML
	Bis(trimethylsilyl)amidohafnium(IV) chloride	99.99+% as metals	J100005-5G
	Indium(III) acetylacetonate	99.99+%	I3300-1G I3300-5G
Iron (Fe)	Iron(II) acetylacetonate	99.95%	413402-10G
	Iron(III) acetylacetonate	99.9+%	517003-10G 517003-50G
	Iron(III) tert-butoxide	99.9%	698520-1G
	1,1'-Diethylferrocene	> 98%	517445-5ML
Lanthanum (La)	Tris(cyclopentadienyl)lanthanum(III)	99.9%	493597-1G
	Tris(tetramethylcyclopentadienyl)lanthanum(III)	99.9%	513180-1G
Manganese (Mn)	Manganese(0) carbonyl	> 98%	245267-1G 245267-10G

ALDRICH
多機能ツール
ナノ構造作製のための

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com



金属名	化合物名	純度	製品番号
Molybdenum (Mo)	Molybdenumhexacarbonyl	99.9+%	577766-5G
			577766-25G
Nickel (Ni)	Bis(ethylcyclopentadienyl)nickel(II)	> 98%	510483-5G
Phosphorous (P)	Trimethyl phosphite	99.999+% (metals basis purity)	431249-25ML
			431249-100ML
Palladium (Pd)	Palladium(II) acetylacetonate	99%	209015-1G
			209015-5G
Praseodymium (Pr)	Tris(cyclopentadienyl)praseodymium(III)	99.9%	475173-1G
Platinum (Pt)	Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV)	> 98%	645605-2G
Rhodium (Rh)	(Acetylacetonato)(1,5-cyclooctadiene)rhodium(I)	99%	335029-100MG
Ruthenium (Ru)	Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)	> 98%	648663-2G
	Triruthenium dodecacarbonyl 99%	99%	245011-1G
			245011-5G
Selenium (Se)	Dimethyl selenide	≥ 99% (GC)	41572-1ML
	Diethyl selenide	100%	550434-5G
			550434-25G
Silicon (Si)	2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxane	≥ 99.5%, ≥ 99.999% as metals	512990-25ML
	Tetramethylsilane electronic grade	99.99+%	523771-100ML
	Tris(<i>tert</i> -pentoxy)silanol	99.99+%	553441-5G
			553441-25G
	Tetraethyl orthosilicate	99.999% (Purity based on metals analysis)	333859-25ML
			333859-100ML
	Tris(<i>tert</i> -butoxy)silanol	99.999%	553468-5G
Strontium (Sr)	Strontium bis(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedionate)	99.99%	495166-25G
		99%	697524-1G
Tantalum (Ta)	Pentakis(dimethylamino)tantalum(V)	99.9%	496863-5G
	Tris(diethylamido)(ethylimido)tantalum(V)	99.99%	517836-5ML
	Tris(diethylamido)(<i>tert</i> -butylimido)tantalum(V)	99%, 99.99+% as metals	521280-5ML
	Tris(ethylmethylamido)(<i>tert</i> -butylimido)tantalum(V) electronic grade	≥ 95% (CP), 99.99+% as metals	J100043-5G
Tellurium (Te)	Tellurium tetrabromide anhydrous, powder,	99.999%	464589-5G
	Tellurium tetrachloride	≥ 99.999%	518190-5G
			518190-25G
	Tellurium tetrachloride	99%	205338-5G
			205338-25G
Terbium (Tb)	Tris(cyclopentadienyl)terbium(III)	99.9%	554006-5G
			525065-1G
	Tris(tetramethylcyclopentadienyl)terbium(III)	99.9%	525065-1G

金属名	化合物名	純度	製品番号
Thulium (Tm)	Tris(cyclopentadienyl)thulium(III)	99.9%	553980-5G
Tin (Sn)	Trimethyl(phenyl)tin	98%	366331-1G
			366331-5G
	Terakis(dimethylamido)tin		698431-1G
	Tin acetylacetonate		697478-5G
Titanium (Ti)	Titanium(IV) isopropoxide	99.999%	377996-5ML
			377996-25ML
			377996-100ML
	Titanium(IV) methoxide	99.99+%	463582-25G
	Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)	99.999%	469858-5G
			469858-25G
	Tetrakis(diethylamido)titanium(IV)	99.999%	469866-5G
			469866-25G
	Tetrakis(ethylmethylamido)titanium(IV) electronic grade	99.99+%	473537-5G
			473537-25G
	Bis(diethylamido)bis(dimethylamido)titanium(IV)	≥ 95%, 99.99+% as metals	J100026-10G
Tungsten (W)	Tungsten hexacarbonyl	99.9+%, purified by sublimation	472956-5G
			472956-25G
	Tris(diethylamido)(<i>tert</i> -butylimido)tantalum(V)	99%, 99.99+% as metals	521280-5ML
	Tungsten(0) pentacarbonyl- <i>N</i> -pentylisonitrile	99%	535567-5ML
Vanadium (V)	Vanadyl acetylacetonate	99.99%	574562-5G
			574562-25G
Ytterbium (Yt)	Tris(cyclopentadienyl)ytterbium(III)	99.9%	492434-1G
			492434-5G
Yttrium (Y)	Yttrium(III) acetylacetonate hydrate	99.99%	438790-5G
	Tris(cyclopentadienyl)yttrium(III)	99.9%	491969-1G
Zirconium (Zr)	Tetrakis(diethylamino)zirconium(IV)	99.99+%	453153-5ML
	Zirconium tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)	99.99+%	478865-5G
			478865-25G
	Tetrakis(ethylmethylamido)zirconium(IV)	≥ 99%, 99.99+% as metals	553131-5G
	Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)	99.99+%	579211-5G

13 ページの気相成長用揮発性前駆体もご覧ください。

日本国内での価格と在庫状況をご覧になるには

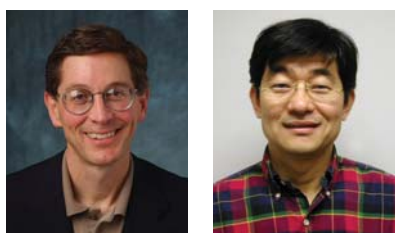
- 1) まず **sigma-aldrich.com** にアクセスして下さい。
- 2) 左上の「My Profile」をクリックして ① Web language = Japanese、② MSDS language = English、③ Country = Japan の3つを選択し、Submit して下さい。
- 3) Top ページ等の右上にある **Product Name or No.** で検索して下さい。

バルク供給／スケールアップのご相談は...

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com



有機および有機-無機ハイブリッドポリマーの分子層堆積



Steven M. George^{*1,2} and Byunghoon Yoon¹

¹Department of Chemistry and Biochemistry and

²Department of Chemical and Biological Engineering,
University of Colorado, Boulder, Colorado 80309

E-mail: Steven.George@Colorado.edu

はじめに

原子層堆積 (ALD) 手法は最近 10 年で出現し、半導体デバイスの微細化、多孔質構造体への同形コーティング、ナノ粒子のコーティングなど、さまざまなニーズを満たしてきました。ALD は、2 段階の、逐次の自己限定的表面反応に基づいています^{1,2}。表面化学反応は自己限定的であるため、ALD は高アスペクト比の構造体に非常に相似した極薄膜を堆積できます³。ALD 成長の制御は反応サイクルあたり約 1 Å で、得られる ALD 膜は連続的でピンホールがありません⁴。

ALD プロセスは、広範な無機材料について開発されてきました。ALD の反応順序は二成分の性質を持っているため、ほとんどの ALD 材料は、Al₂O₃ や TiN などの二成分化合物です。例えば、Al₂O₃ の ALD は通常、Al(CH₃)₃ (TMA) と H₂O を 2 つの反応物として実施されます^{5,6}。TiN の ALD は、TiCl₄ と NH₃ を 2 つの反応物として実施されます⁷。最も一般的な ALD 材料は、金属酸化物と金属窒化物です。いくつかのレビューで、ALD 手法を使用して堆積させた多くの無機材料に関して詳述しています^{8,9}。

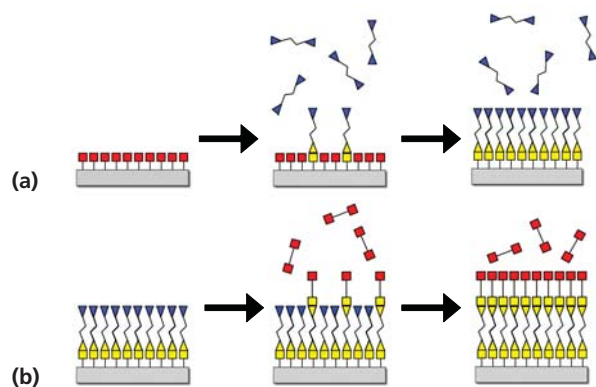


図 1. 逐次の自己限定的表面反応に基づく分子層堆積 (MLD) 法の模式図

分子層堆積 (MLD) は ALD と密接な関係があります^{10,11}。MLD もまた、逐次の自己限定的表面反応に基づいています。しかし、図 1 の模式図に示すとおり、MLD 反応中は「分子」の断片が堆積されます¹⁰。この分子の断片は有機質ですが、無機成分を含むことが可能です。純粋な有機ポリマー MLD 膜の堆積は、段階的な縮合反応を用いて実現できます。有機ポリマー MLD 膜の成長は、日本のいくつかのグループによって最初に実証されました¹¹⁻¹⁵。有機-無機ハイブリッド膜は、有機反応物と無

機反応物を混合するだけで堆積可能です。

有機ポリマーの分子層堆積

有機ポリマーの MLD に関する初期の実験は、ポリイミド¹¹ とポリアミドに集中していました¹⁴。このような初期の MLD の実験は、交互蒸着重合としても知られています¹⁴。基本的な方法は、X-A-X、Y-B-Y などの 2 つの化学的官能基を備えたホモ二官能性反応物を使用することです。ここで、「X」と「Y」は化学的な官能基、「A」と「B」は有機物の断片です。2 つのホモ二官能性反応物を使用した 2 段階の AB サイクルは次のとおりです。



ここで、アスタリスクは表面の化学種を示します。下位層の基板と堆積された膜は「S」で表しています。A の反応では、X 官能基が SBY* 化学種と反応して SB-AX* 化学種が堆積します。B の反応では、Y 官能基が SAX* 化学種と反応して、SA-BY* 化学種が堆積します。

最近の研究で、ナイロン 66 (Aldrich 製品番号 429244)¹⁰ とポリ (p-フェニレンテレフタルアミド) (PPTA) の 2 つのポリアミドを用いた MLD の実験が行われました¹⁶。ナイロン 66 の MLD の反応物は、アジポイルクロリド (ClOC-(CH₂)₄-COCl) (AC, Aldrich 製品番号 165212) と 1,6-ヘキサンジアミン (H₂N-(CH₂)₆-NH₂) (Aldrich 製品番号 H1169-6) です¹⁰。PPTA の MLD の反応物は、塩化テレフタロイル (TC, Aldrich 製品番号 120871) と p-フェニレンジアミン (PD, Aldrich 製品番号 695106) です¹⁶。どちらの場合も、酸塩化物とアミン官能基が反応してアミド結合が形成されます。ナイロン 66 の MLD では AC と HD を、PPTA の MLD では TC と PD を順次曝露させて、これらのポリアミド膜を堆積させました^{10,16}。PPTA の MLD 中の表面化学反応の模式図を図 2 に示します¹⁶。

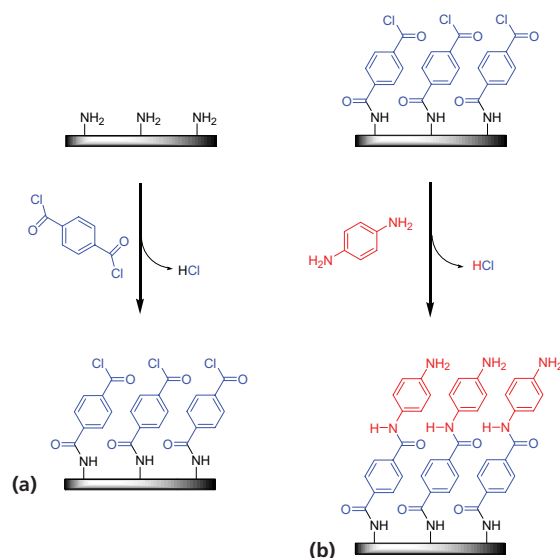


図 2. ポリ (p-フェニレンテレフタルアミド) の MLD の表面化学反応模式図。(a)は塩化テレフタロイル、(b)は p-フェニレンジアミンを、それぞれホモ二官能性反応物として使用。

ポリマーの MLD にホモ二官能性反応物を使用する場合の問題の 1 つは、ホモ二官能性反応物が表面上の 2 つの化学基と 2 回反応する可能性があることです¹⁶。このような「2 重」の反応によって、2 つの表面化学基がその後の反応から除去されます。多数の 2 重反応後、表面と反応可能な反応物の数は大幅に減少します。したがって、有機ポリマー MLD の今後の方法には、ヘテロ二官能性反応物を使用するか、官能基がマスクまたは保護された反応物を使用することが考えられます¹⁶。

ハイブリッドおよび有機-無機ポリマーへの拡張

無機反応物と有機反応物を共に用いることにより、有機-無機ハイブリッドポリマーの MLD を実現できます¹⁷。この拡張は、典型的な ALD に使用される反応物の 1 つと有機ポリマーの MLD プロセスに使用される反応物の 1 つとを組み合わせることで実現されます。例えば、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、トリメチルアルミニウム (TMA) は、 Al_2O_3 の ALD に使用する非常に一般的な反応物です^{5,6}。TMA は、酸素を含む化学種と容易に反応します。エチレングリコール ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$)、(EG, Aldrich 製品番号 324558) などのジオールは、段階的な MLD プロセスでポリエステルを堆積させるためにカルボン酸や酸塩化物と共に使用できるホモ二官能性反応物です。TMA と EG を逐次的な段階的なプロセスで共に使用すると、アルコーン (alucone) として知られる無機-有機ハイブリッドポリマーを堆積できます¹⁸。

TMA などの金属アルキルと EG などのジオールの間で、新しい一連の反応が可能です。金属アルキルとジオールの間の一般的な 2 段階 MLD 反応は、次のように記述できます¹⁷。



A の反応では、全ての SMR^* 化学種が完全に反応し、 $\text{SM-OR}'\text{OH}^*$ 化学種が生成すると反応が停止します。B の反応では、全ての $\text{SR}'\text{OH}^*$ 化学種が完全に反応し、 $\text{SR}'\text{O-MR}_{x-1}^*$ 化学種が生成すると反応が停止します。MLD 中の TMA と EG の逐次反応によって、 $(\text{Al-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$ で記述される高分子膜が得られます。この新しいポリマーはアルコーン (alucone)¹⁸ で、ポリ (アルミニウムエチレングリコール) と呼ぶことができます¹⁷。ポリ (アルミニウムエチレングリコール) の成長を表す模式図を図 3 に示します¹⁷。

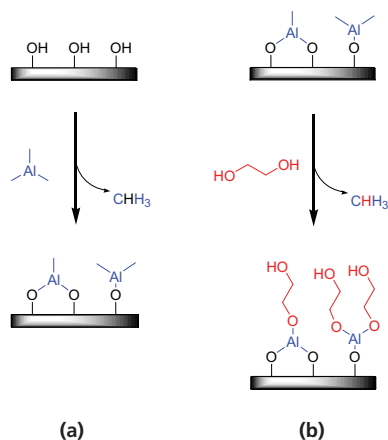


図 3. ポリ (アルミニウムエチレングリコール) の MLD の表面化学反応を表す模式図。(a) は、ホモ二官能性反応物としてトリメチルアルミニウムを使用した場合、(b) は、ホモ二官能性反応物としてエチレングリコールを使用した場合をそれぞれ示す。

以前の研究で、TMA と EG を使用したアルコーンの MLD は非常に難しいことが分かっています¹⁷。Ex situ X 線反射率 (XRR) の解析から、MLD の成長速度は温度に依存することが明らかになりました¹⁷。アルコーンの MLD 成長速度は、85℃で TMA/EG の 1 サイクルあたり 4.0Å から、175℃で TMA/EG の 1 サイクルあたり 0.4Å に減少しました。図 4 は、アルコーンの MLD が TMA/EG のサイクル数に対し非常に直線的であることを示しています¹⁷。XRR 解析により、これらのアルコーン膜の密度は、堆積温度とは独立に約 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ で一定であることも見出されました。ハイブリッド有機-無機アルコーンの MLD 膜で測定されたこの密度¹⁷ は、177℃で成長させた Al_2O_3 ALD 膜の密度約 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ よりはるかに低い値です¹⁹。

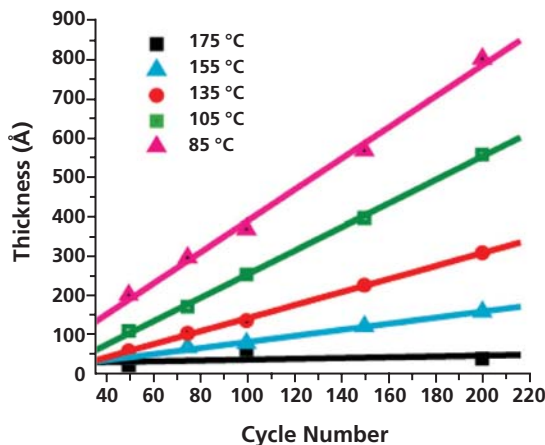


図 4. X 線反射率を測定して得られた、さまざまな成長温度でのポリ (アルミニウムエチレングリコール) MLD 膜の厚みとトリメチルアルミニウムおよびエチレングリコールのサイクル数の関係。

その他多くの有機金属前駆体を使用して、ハイブリッド有機-無機 MLD ポリマーを規定できます。例えば、 $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、ジエチル亜鉛 (DEZ) などのアルキル亜鉛は、同様の MLD プロセスで EG などのジオールと反応できます²⁰。酸素と容易に反応できるその他のさまざまなアルキル金属も、ハイブリッド有機-無機ポリマー MLD になり得る候補です。例えば、マグネシウム (Mg) およびマンガン (Mn) ベースのアルキル金属は酸素と容易に反応しますが、ジオールと反応する可能性のある候補です。Mg および Mn のアルキル金属は、 $\text{Mg}(\text{Cp})_2$ および $\text{Mn}(\text{Cp})_2$ (Aldrich 製品番号 415405) として入手できます。ここで Cp は、シクロペンタジエニル配位子です。他に可能性のあるアルキル金属は、フェロセン、 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ (Aldrich 製品番号 F408)、ニッケロセン、 $\text{Ni}(\text{Cp})_2$ (Aldrich 製品番号 N7524)、およびコバルトセン、 $\text{Co}(\text{Cp})_2$ (Aldrich 製品番号 339164) です。周期表の全ての金属を考えると、可能性はほぼ無限です。

ジオールを用いた反応によって、金属酸化物と有機成分で構成されたハイブリッド有機-無機 MLD 膜が生成されます。その他のホモ二官能性有機反応物も考えられるため、これらの反応の一般性はさらに拡大されると考えられます。例えば、ホモ二官能性有機反応物は、ジアミンまたはジチオールでも構いません。ジアミンおよびジチオールなら、ハイブリッド有機-無機 MLD 膜は金属窒化物または金属硫化物と有機成分で構成されるでしょう。

その他の有機および有機-無機ポリマーの今後の展望

MLD 反応での「2 重」反応を避けるためにヘテロ二官能性反応物を利用できます¹⁶。これらの反応物は、異なる 2 つの化学的官能基を有します。化学的官能基のうち 1 つは、表面化学種と反応可能ですが、2 つめは表面化学種と反応できません。ヘテロ二官能性反応物は、単官能的にのみ反応し、2 重反応とポリマー鎖の末端を避けることができます。

ヘテロ二官能性反応物を用いた最も単純な 2 段階の AB サイクルは、次のとおりです。



A の反応では、W 官能基 (X 官能基ではなく) が SBZ* 化学種と反応し、SB-AX* 化学種が堆積します。B の反応では、Y 官能基 (Z 官能基ではなく) が SAX* 化学種と反応し、SA-BZ* 化学種が堆積します。同一分子に対し 2 つの異なる化学反応性を示すヘテロ二官能性反応物には、さまざまな例があります。考えられる化学的官能基は、アミン、アルキル、ヒドロキシル、イソシアナート、エポキシ、コハク酸イミドエステル、マレイミド、およびチオールです。

ヘテロ二官能性反応物のほか、反応物も、反応時にのみ現れる隠れた官能性を包含することで、2 重反応を回避可能です。反応して新しいヒドロキシル (-OH)、アミン (-NH₂)、またはカルボン酸 (-COOH) を生じるさまざまな開環反応があります。例えば、エポキシ環は表面アミンと反応でき、ヒドロキシル基を生じます。2,2-ジメトキシ-1,6-ジアザ-2-シラシクロオクタンなどの環状アザシランは、表面ヒドロキシルと反応できアミン基を生じます¹⁶。炭酸エチレンなどの環状炭酸エステルは、表面アミンと反応できヒドロキシル基を生じます¹⁶。開環またはヘテロ二官能性反応物が関係するさまざまな反応の例を図 5 に示します。

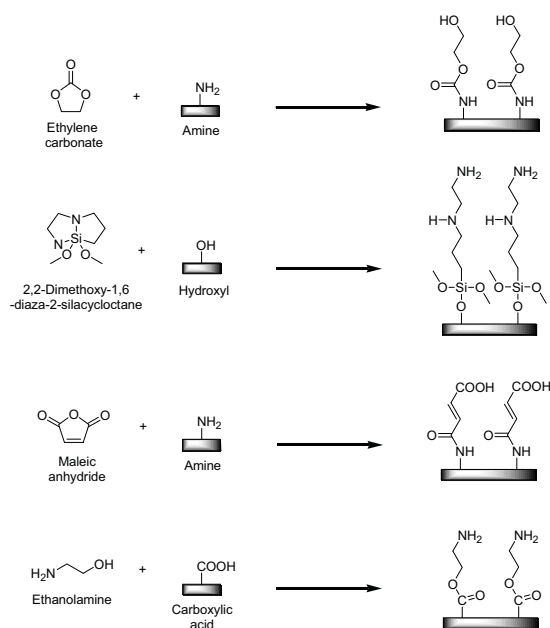


図 5. 開環またはヘテロ二官能性反応物が関係するさまざまな反応の例

有機およびハイブリッド有機-無機ポリマーの MLD は、3 段階の反応順序を用いて遂行可能です。有り得る 3 段階の ABC 反応によって MLD 反応の柔軟性が向上し、さまざまな有機組成物が含まれるようになります。さらに、3 段階の ABC 反応によって、MLD プロセスを規定するのに使用できる可能性のあるヘテロ二官能性反応物の組み合わせも増加します。3 段階 ABC 反応の一例は、TMA、エタノールアミン (EA, **Aldrich 製品番号 398136**) および無水マレイン酸 (MA, **Aldrich 製品番号 M188**) の逐次反応です²¹。この反応順序には、アルキル金属反応物、ヘテロ二官能性反応物、および開環反応物が含まれます。3 段階 ABC 反応の模式図を図 6 に示します²¹。

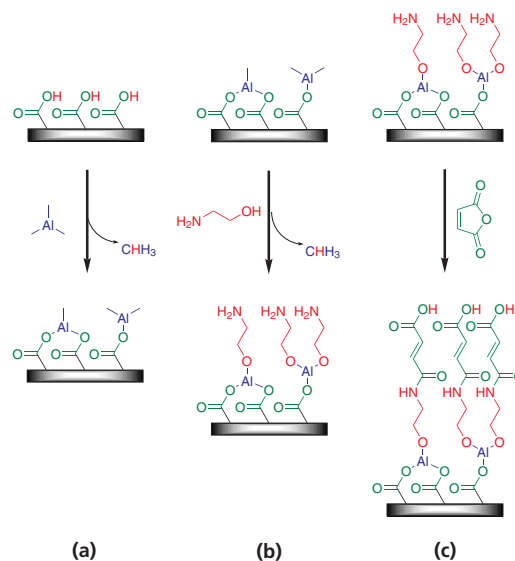


図 6. 3 段階 ABC 反応の表面化学反応の模式図。(a)は、ホモ三官能性反応物としてトリメチルアルミニウム、(b)は、ヘテロ二官能性反応物としてエタノールアミン、(c)は、開環反応物として無水マレイン酸がそれぞれ関係しています。

この 3 段階 ABC 反応順序によって 2 重反応の可能性が避けられ、非常に強固で直線的な MLD の成長につながります。最近の研究によって、この ABC アルコーン MLD 膜は 90 ~ 150℃ の温度で成長し、ABC 反応サイクルあたり 23 ~ 8Å の MLD 成長速度が得られることが示されました²¹。ヘテロ二官能性反応物、開環反応物、および官能基がマスクまたは保護された反応物を用いた、その他有り得る 3 段階 ABC 反応順序は、有機およびハイブリッド有機-無機 MLD 膜の MLD に対する広範な可能性を提供します。従来の ALD プロセスとともに、これらの新しい組み合わせによって、高精度の厚み制御によって相似的に堆積させることができる薄膜材料の範囲が大幅に拡大します。

謝辞

この研究は、米国国立科学財団の契約番号 CHE-0715552 による資金提供を受けました。追加的な支援が、米国空軍科学研究所から提供されました。また、筆者らの MLD に関する理解へのこれまでの貢献に対して、Arrelaine A. Dameron 博士、Dragos Seghete 氏、Nicole M. Adamczyk 氏、および Yijun Du 博士に感謝します。

参考文献:

(1) George, S.M.; Ott, A.W.; Klaus, J.W. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13121–13131. (2) Suntola, T. *Thin Solid Films* **1992**, *216*, 84–89. (3) Ritala, M.; Leskela, M.; Dekker, J.P.; Mutsaers, C.; Soininen, P.J.; Skarp, J. *Chem. Vapor Depos.* **1999**, *5*, 7–9. (4) Groner, M.D.; Elam, J.W.; Fabreguette, F.H.; George, S.M. *Thin Solid Films* **2002**, *413*, 186–197. (5) Dillon, A.C.; Ott, A.W.; Way, J.D.; George, S.M. *Surf. Sci.* **1995**, *322*, 230–242. (6) Ott, A.W.; Klaus, J.W.; Johnson, J.M.; George, S.M. *Thin Solid Films* **1997**, *292*, 135–144. (7) Ritala, M.; Leskela, M.; Rauhala, E.; Haussalo, P. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2731–2737. (8) Puurunen, R.L. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 121301. (9) Ritala, M.; Leskela, M., “Atomic Layer Deposition” in *Handbook of Thin Film Materials*, H.S. Nalwa, Editor. 2001, Academic Press: San Diego, CA. (10) Du, Y.; George, S.M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8509–8517. (11) Yoshimura, T.; Tatsuura, S.; Sotoyama, W. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 482–484. (12) Kubono, A.; Yuasa, N.; Shao, H.L.;

Umemoto, S.; Okui, N. *Thin Solid Films* **1996**, *289*, 107–111. (13) Nagai, A.; Shao, H.L.; Umemoto, S.; Kikutani, T.; Okui, N. *High Performance Polymers* **2001**, *13*, S169–S179. (14) Shao, H.L.; Umemoto, S.; Kikutani, T.; Okui, N. *Polymer* **1997**, *38*, 459–462. (15) Yoshimura, T.; Tatsuura, S.; Sotoyama, W.; Matsuura, A.; Hayano, T. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 268–270. (16) Adamczyk, N.M.; Dameron, A.A.; George, S.M. *Langmuir* **2008**, *24*, 2081–2089. (17) Dameron, A.A.; Seghete, D.; Burton, B.B.; Davidson, S.D.; Cavanagh, A.S.; Bertrand, J.A.; George, S.M. *Chem. Mater.* (In Press) **2008**. (18) McMahon, C.N.; Alemany, L.; Callender, R.L.; Bott, S.G.; Barron, A.R. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3181–3188. (19) Groner, M.D.; Fabreguette, F.H.; Elam, J.W.; George, S.M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 639–645. (20) O’Patches, J.; Yoon, B.; Davidson, S.D.; George, S.M. (Unpublished Results) **2008**. (21) Yoon, B.; Seghete, D.; George, S.M. (Unpublished Results) **2008**.

気相成長用揮発性前駆体

Cambridge Nano Tech 社製 ALD システム用シリンダーに充填されています。詳しくはファインケミカル事業部までお問い合わせください。

金属名	化合物名	構造	物理状態	製品番号
Hafnium (Hf)	Tetrakis(dimethylamido)hafnium(IV)	$\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	Solid, air-sensitive	666610-25G
Iron (Fe)	Iron (III) <i>tert</i> -butoxide	$\{(\text{CH}_3)_3\text{CO}\}_3\text{Fe}\}_2$	Solid, air-sensitive	698512-10G
Platinum (Pt)	Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV)	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$	Solid, low melting	697540-10G
Ruthenium (Ru)	Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5)_2$	Liquid	679798-10G
Silicon (Si)	Tris(<i>tert</i> -butoxy)silanol	$\{(\text{CH}_3)_3\text{CO}\}_3\text{SiOH}$	Solid	697281-25G
Silicon (Si)	Tris(<i>tert</i> -pentoxy)silanol	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O})_3\text{SiOH}$	Liquid	697303-25G
Silicon (Si)	Silicone tetrachloride	SiCl_4	Liquid, air-sensitive	688509-25ML
Tantalum (Ta)	Tris(diethylamido)(<i>tert</i> -butylimido)tantalum(V)	$(\text{CH}_3)_3\text{CN}=\text{Ta}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$	Liquid, air-sensitive	668990-10G
Titanium (Ti)	Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)	$\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	Liquid, air-sensitive	669008-25G
Titanium (Ti)	Titanium(IV) isopropoxide	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Liquid, air-sensitive	687502-25G
Tungsten (W)	Bis(<i>tert</i> -butylimino)bis(dimethylamino)tungsten(VI)	$\{(\text{CH}_3)_3\text{CN}\}_2\text{W}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$	Liquid, air-sensitive	668885-10G
Zirconium (Zr)	Tetrakis(dimethylamido)zirconium(IV)	$\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	Solid, air-sensitive	669016-25G
Water	Water	H_2O	Stable in air	697125-25ML

ステンレス鋼製バブラー

Sigma-Aldrich® は、当社製の超高純度有機金属前駆体を製造プロセスに供給するよう設計されたステンレス鋼製バブラーをご提供しています。当社製の全ての揮発性前駆体はこのようなバブラーにあらかじめ充填できるため、最高品質の材料をお届け

けることができます。標準サイズのほかに、お客様の仕様に合わせカスタム品の製造が可能です。カスタム品の形状については、ファインケミカル事業部へお問合せください。

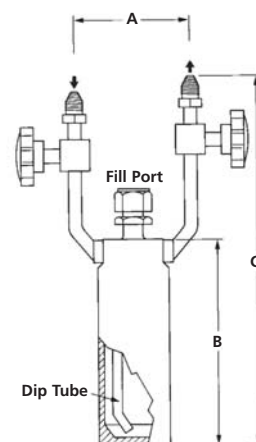
ステンレス鋼製バブラー（カタログ品）

- 縦型 2 重弁バブラー、1/2 インチフルポートおよび 1/4 インチ VCR™ 入口および出口バルブを備えています。
- 機械的欠陥や異物による化学的汚染のない電解研磨 316L ステンレス鋼です。
- クリーンルーム環境で密封されており、製品品質と完全性に万全を期しています。
- 供給時の漏出が無いよう万全を期し、空気圧試験済みです。
- 以下のサイズの製品がカタログ品として供給可能です。

サイズ	寸法(A × B × C)インチ	製品番号
300 mL	3.25 × 7.36 × 12.81	Z52,706-8
1.2 L	2.77 × 8.00 × 10.28	Z55,336-0

ステンレス鋼製バブラー（カスタム品）

- どのようなサイズでも供給可能です。
- 図に示した寸法要件（A、B、C）をご指定ください。
- 入口および出口の接続バルブを選択してください。



シリコン表面上の単分子膜



Gregory P. Lopinski* and Daniel D.M. Wayner,

Steacie Institute for Molecular Sciences, 100 Sussex Dr.,
Ottawa, Ontario, Canada

E-mail: Gregory.Lopinski@nrc-cnrc.gc.ca

はじめに

シリコン表面上に有機単分子膜を制御しながら形成することで、既存および新興のシリコンベースの材料とデバイスの機能強化が見込まれます。有機分子は合成により多様な特性を調整できるため、得られるハイブリッド有機物/シリコン構造体に期待される応用の範囲が広いことが示唆されます。最も単純なレベルでは、単分子膜は表面を安定化して、下層の基板または構造体の特性を劣化させる好ましくない反応やプロセスから保護します。しかし、これらの単分子膜は受動的な保護被膜以上のものである可能性があり、バルクまたはナノ構造材料の特性を制御可能な状態で変化させて、新たな官能性を付与します。さまざまな末端官能基を備えた単分子膜の形成を利用して、表面濡れ性を調整したり、長期的な電界効果によって基板の電子的特性を調整したりできます。生体分子や他の種類の選択的受容体を表面上に固定すると、化学結合事象の電気的、光学的、または機械的変換に基づいた新しい検知プラットフォームを開発する機会が得られます。酸化還元活性または他の種類の「分子スイッチ」分子（フォトクロミック分子、エレクトロクロミック分子など）をシリコンに付着させると、従来のシリコンベースのマイクロエレクトロニクスデバイスと統合した、分子サイズのメモリーや論理素子の作製ができるようになる可能性があります。

この論文では、シリコン表面上に単分子膜を形成する方法とメカニズム、単分子膜の特性、および分子エレクトロニクスやセンシング用途への応用に関する現在の展望について簡単にレビューします。

単分子膜の形成— 方法、メカニズム、および特性

1993年にLinfordとChidseyは、酸化物層を介在させずに、長鎖アルキル分子を直接シリコン表面に共有結合的に付着させた単分子膜の形成について報告しました¹。この方法には、過酸化ジアシルを熱分解し形成したフリーラジカルと、原子的に平坦で水素末端をもつSi(111)面（H-Si(111)）との反応が関係しています。H-Si(111)面は、フッ化アンモニウム中での直接的な湿式化学エッチング法で生成でき²、空気中と有機溶媒中である程度の操作を行うのに十分な安定性を示します。H末端シリコンの反応性について、引き続き多くの研究が行われ、有機分子をシリコン表面に共有結合的に付着させるための溶液および気相による一連の方法の開発につながりました。

現在では、広範囲に及ぶ末端機能を備えた単分子膜の形成だけでなく、連結基（Si-C、Si-O、Si-N）の性質を変えることも可能です^{3,4}。これらの化学的な性質は、Si(100)（マイクロエレクトロニクス業界で最も一般的に使用される基板）など、他の水素末端シリコン基板のほか、多孔質シリコン、ナノワイヤー、およびナノ粒子の官能化にも用いられてきました。

ペルオキシ化合物の熱分解から始まった、単分子膜の形成に関する最初の報告に続く研究により、末端アルケンは熱的条件下⁵でも、光化学的条件下⁶でも、ラジカル開始剤を必要とせずにH末端シリコンと反応することが明らかになりました。これらの反応は、図1に示すラジカル連鎖反応のメカニズムによって進行することが示されました。最初のSiラジカル（ダングリングボンド）が形成されると、Si-C共有結合が形成されて炭素-炭素2重結合が切断され、炭素中心ラジカルが形成されることにより、アルケンはこの部位で直ちに反応します。次にこのラジカルは、隣接するシリコンから水素原子を引き抜いて（実質的に[1,5]水素原子のシフト）、新しい反応性シリコンダングリングボンドを形成することができ、プロセスが持続されます。部分的に反応した表面の走査型トンネル顕微鏡写真（図1に示す）は、この反応がたしかに不規則形状の島形成（これは、連鎖反応の疑似ランダムウォーク様の進行と一致しています）により進行していることを示しています^{7,8}。

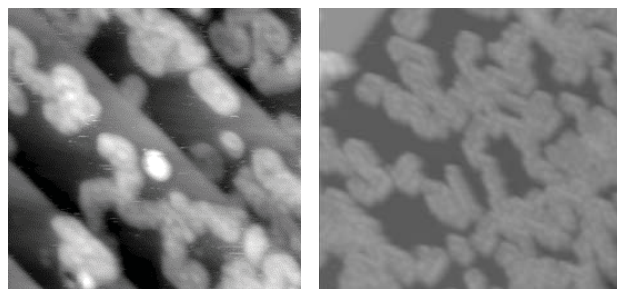
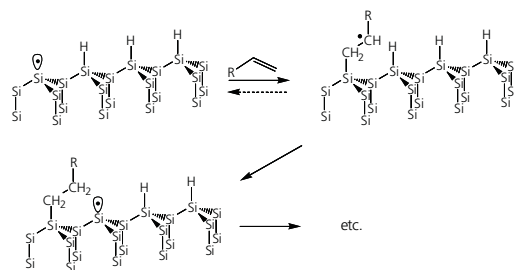


図1. アルケンとH-Si(111)との反応は、Chidseyと共同研究者が最初に示唆した⁵ラジカル連鎖反応によって進行します。この反応を上図式化しました。部分的に反応した単分子膜のSTM映像は、単分子膜の成長が、この連鎖反応の疑似ランダムウォーク進行から生じる不規則な形状の島が成長することによって進行することを示しています。同様の形態は、溶液中の反応⁸（右図、447nmを30分間照射したデセンとの反応）または気相中の反応⁹（左図、185nmを30分間照射したヘキセンとの反応）

一方、反応はラジカル連鎖反応を通して広がりますが、最初のSiラジカルの形成メカニズムは大きな議論の対象となっています。Si-H結合を光化学的または熱的な誘起によって直接切断するには、波長が160nm未満の光子か、または300℃を超える温度が必要ですが、溶液相ヒドロシリル化反応の代表的な条件では、約300nmの光子と100～160℃の範囲の温度

が関係します。アルケンと Si-H との気相光化学反応 (185nm の照射を使用) の実験では、開始化学種として、アルケンの光分解によって生成されたアルキルラジカルが関係していました⁹。熱反応の場合、微量の酸素が開始剤になっている可能性があります。分子酸素が H を引き抜きシリルラジカルが生成することは、実際に分子トリス (トリメチルシリル) シランで観察されており¹⁰、これは H-Si(111) 表面との興味深い分子レベルの類似を示しています。このプロセスの活性化障壁は、約 130kJ/mol と計算されていますが¹¹、これは、この経路によって、100℃を超える温度で観察される反応が説明できることを示しています。溶液相光化学反応 (特に可視光によって開始される反応) のメカニズムは、未解決の問題です。

アルケンと H-Si(111) との反応によって形成される単分子膜は、金の上のチオール単分子膜に例えて、しばしばシリコン表面上の「自己組織化」膜と呼ばれます。しかし、STM の画像から、シリコン上の単分子膜には、金表面上のチオールベースの単分子膜に見られる規則領域がないことが分かります。規則性がないことは、次の 3 つの要因によるものです。1) Si-C の強い共有結合により、一度表面に結合した分子の拡散が妨げられる、2) Si(111) 上の Si 原子の間隔 (0.385nm) とアルキル鎖の直径 (0.42nm) の違いから、全ての Si 原子がアルキル鎖を結合できるわけではない (代表的な $\sqrt{3}R30$ 構造では、Au(111) 上の間隔が 0.5nm であるのと比較のこと)、3) ラジカル連鎖反応の自己限定的な疑似ランダムウォーク進行。最後の要因は、ラジカル連鎖反応によって進行する改質反応に特有のものです。最初の 2 つの要因によって、アルキルグリニャール¹² やジアゾニウム化合物との反応など、他の経路で形成されるアルキル単分子膜の規則性の程度が制限されます¹³。

これらの単分子膜の密度 (飽和吸着) も、多少は議論されてきました。前述の立体規制のために、メチル基のみが、利用可能な全てのシリコン部位を占有 (すなわち完全な単分子膜を形成) 可能です。これより長いアルキル鎖 (8 ~ 18 個のメチレン基) の吸着率を実験から推定した値は、0.30 ~ 0.45ML (すなわち、最初の Si-H 結合の 30 ~ 45% がアルキル鎖と置換) となっています⁷。Si(111) 上の吸着率 0.4ML は、1 分子あたり $32\text{\AA}^2$ の面積に相当します。これは、金基板上の SAM または最密 Langmuir-Blodgett 膜で得られる約 $21\text{\AA}^2$ という密度よりかなり小さい値です。

これらの単分子膜は化学的に非常に強固で、各種溶媒 (水、クロロホルム、希塩酸など) 中での煮沸や超音波処理に耐えます。Si-C 結合によって形成された単分子膜は、一般にフッ化水素酸に浸漬したときに安定しますが、このやり方では Si-O-C 結合によって付着したアルキル鎖が除去されます。アルキル単分子膜そのものは非常に安定ですが、下層のシリコン基板の劣化については、特にシリコン表面は非常に酸化されやすいと知られていること考えると、あまり注目されていません。注意深く調製された表面でさえ、その X 線光電子分光 (XPS) スペクトルは、常に顕著な O1s 内殻準位信号を示します。これは 0.1 ~ 0.5mL の酸素に相当し⁷、Si-Si バックボンドへの酸素挿入により生じたものと考えられます。約 103eV で、Si_{2p} 内殻準位のシフトがないことは、多くの場合シリコンが酸化していないことを示すものと言われます。しかしこの特徴は、酸化の後期段階を示す SiO₂ (+4 酸化状態の Si) の形成と関連付けられます。一方、各 Si 原子が利用可能な 3 つのバックボンド中の 1 つに酸素原子 (すなわち 1mL の酸素) を挿入しても、

Si_{2p} 準位のシフトは約 1eV に過ぎず、これは、報告されているほとんどの XPS スペクトルで分解するのが難しいと考えられます。低レベルの酸化でも、電気的に活性な欠陥を生じることがあるため (以下を参照)、これらの単分子膜での酸素濃度の低減は課題として残っています。長期的な安定性の点では、アルキル末端化は、不動態化されていない H 末端表面と比較して、酸化の進行を大幅に遅らせます。ただし、特に水溶液環境ではある程度の酸化が見られます。これは、単分子膜が不規則で最密ではないことを考えると驚くべきことではありませんが、緩衝水溶液への長時間の浸漬が必要なバイオセンサー用途にこれらの単分子膜を使用したときに、問題が生じる可能性を示唆するものです。

官能性単分子膜と生体分子の固定化

メチル末端単分子膜は不動態化と化学的安定化に役立ちますが、この末端基は反応性が低いため、表面の物理的または化学的特性をさらに操作することは困難になります。より複雑な有機または生物有機構造体を界面に組み込むには、これらの分子を表面に結合させる新たな戦略が必要です。一般的な方法として、一端を表面に結合させ、もう一方の末端基をその後の反応に利用するという、二官能性分子と表面との反応があります。しかし、両方の末端基が表面と反応したり、混合末端を持つ単分子膜が形成されたりしないように注意しなければなりません。多くの場合、目的とする官能性を得るには末端基の一方を保護する必要があります。例えば、アミノ末端単分子膜は、DNA やタンパク質などの生体関連分子の結合に有用です。ただし、アミン基は特に紫外線照射下で H 末端表面と直接反応することがあるため、保護しなければなりません。一般的な保護基は *tert*-ブトキシカルボニル (*t*-Boc) で、これはトリフルオロ酢酸 (TFA、**Aldrich 製品番号 299537**) による処理で除去できます。この経路で作製されたアミノ末端単分子膜は、チオールで改質した DNA オリゴマーを、ヘテロ二官能性架橋剤を使用してシリコン表面に付着させるために使用されてきました¹⁴。

一方、アルケンのエステル、酸、およびエポキシ化合物は、最初にアルケン末端で反応するようで、末端基はその後の反応に利用可能な状態なので保護を必要としません¹⁵⁻¹⁸。ウンデシレン酸 (**Aldrich 製品番号 124672**) がアルケン末端と優先的に反応するという観察結果は、シリコンは酸素親和性で、熱力学的にはカルボン酸基と反応しやすいことから、いささか予期しなかったものでした¹⁸。アルケニル末端との優先的な反応性は、求核メカニズムではなくフリーラジカルのメカニズムと合致します。酸官能基は、*N*-ヒドロキシコハク酸イミド (NHS、**Aldrich 製品番号 130672**) で図 2 に示すように活性化でき、アミン標識分子との結合を促進します。この方法は、オリゴヌクレオチドのほか、メキシテトラエチレングリコール (TEG) (表面への生体分子の非特異的結合を阻止することが知られている化合物) を付着させるために使用されてきました¹⁸。図 2 に見られるとおり、FTIR は、この反応順序を確認するのに特に有効な探索方法となります。カルボニル伸縮モードは、NHS 活性化によって、遊離酸に特有の 1715cm^{-1} の単一吸収から、スクシンイミジルエステルに帰属する 1815cm^{-1} 、 1787cm^{-1} 、および 1744cm^{-1} のピークに特性が変化することが観察されています。(TEG) アミンと反応すると NHS ピークが消滅し、アミドのカルボニルと CHN 振動に帰属する 1650cm^{-1} と 1550cm^{-1} の新しいピークに置換することが観察されています。

生体分子や他の大きな錯体分子を付着させるには、固定しようとする分子が一般にアルキル鎖よりはるかに大きい面積を占めるため、反応部位の密度を制御する能力を備えることが有用です。これは、アルケンエステルの反応の場合に実証されており¹⁶、そこでは反応基の濃度を 1- アルケン溶液中の「活性」分子を希釈するだけで調整しました。反応基の取り込みは、2 つのアルケン比にほぼ対応することが示されましたが、これらの反応基が無秩序に分布しているのか、クラスター状なのかは未解決の問題として残っています。

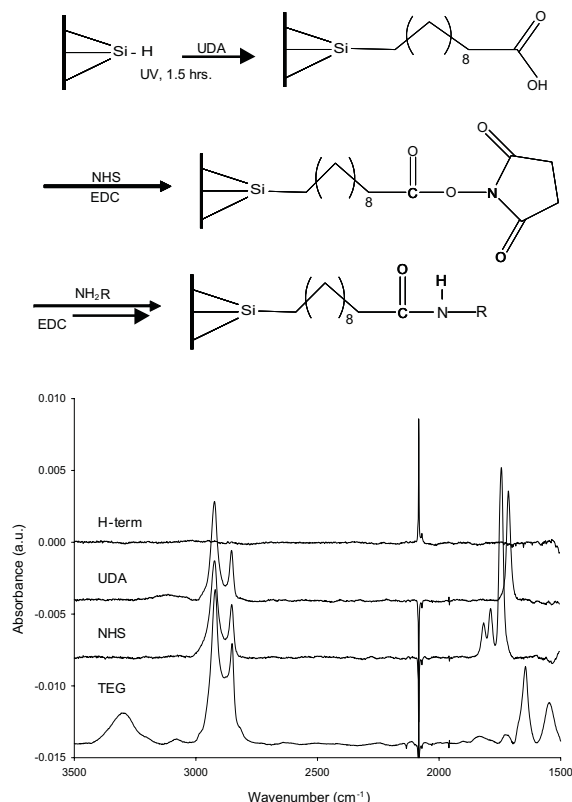


図 2. シリコン表面へのアミン標識分子の共有結合的な付着についての一般的な多段階反応スキーム¹⁸。減衰全反射 (ATR) 配置で得られた基準線補正済み FTIR スペクトルは、単分子膜がさまざまなステップ、すなわち H 末端化に続き、ウンデシレン酸 (UDA) との光化学反応、NHS 活性化、およびテトラエチレングリコール (TEG) アミンとの反応を経ると、その振動モードが変化することを示しています。

電子的特性

単分子膜形成用の基板としてシリコンを用いる主な動機には、界面での電荷再分配に関係する結合事象や、反応により誘起される長期間の電界効果を利用することがあります。この電界効果が生じるのは、金属とは対照的に、半導体中では電界がかなりの深さまで貫通し表面領域付近のエネルギー準位をシフトさせるためです。表面に荷電分子または極性分子が吸着されると、電子状態がシフトし (バンド曲がりと呼ばれるプロセス)、電界効果トランジスタ (MOSFET) の伝導度を外部電界で制御するのと同じように基板の伝導度が変化するものと考えられます。原理的には、この効果を利用して化学種や生物学種を標識無しに検出できます。水素末端化シリコン表面は、電気的活性な表面状態が低密度な界面なので、吸着および反応事象などにより誘起された電界効果を検出するには理想的な系です¹⁹。表面状態は、半導体中の通常は禁制帯である領域内に形成された許容エネルギー準位で、自由キャリアに対するトラップとして作用し、外部電界に対する基板の感受性を低下させる

ことがあります。電気検出用途に有用な単分子膜では、単分子膜作製中にこのような電気的活性な表面状態が形成されることを最小限に抑えなければなりません (すなわち、H 末端表面で観察されるこれらの状態の密度を低く保つ必要があります)。バイオセンシング用途でのもう 1 つの要件は、水性緩衝液に長時間浸漬したときにも、表面状態の密度を低く保たなければならないことです。

ケルビンプローブによる表面光起電力 (SPV) 測定は、表面電荷によるバンド曲がりを非接触で求める方法です²⁰。光により生成した電子正孔対は、バンド曲がりの原因である表面電荷を遮蔽してバンドを平坦化する (光強度が十分高い場合) 作用があり、暗所と照明下における表面電位の違いは、バンド曲がりの大きさに対応します。図 3 に見られるように、H 末端表面は一般に光起電力が低く (<20mV)、ここで用いた低ドーブ ($\sim 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$) ウエハの場合、予測どおり約 $1 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ の電気的に活性な欠陥のレベルに相当します。アルキル単分子膜が形成されると、一般に SPV が 60 ~ 100mV まですぐに上昇するのが認められます。このわずかなレベルのバンド曲がりは、 $<5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ というトラップされた電荷の密度に対応します。これは、官能化反応中の好ましくない界面酸化によって生じる可能性があります。SPV は、短時間の HF 浸漬によって最初の H 末端表面での値近くまで低減できます (このため、バックボンドへの酸素挿入による Si-O-Si 結合は切断されますが、前述のとおり、単分子膜は損なわれません)。これらの表面の安定性を精査するために、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) 溶液に浸漬させたときの SPV の上昇を調べました。図 3 の通り、SPV は PBS 溶液に 1 時間浸漬した後、かなり上昇するのが観察されます。PBS 中で電気的に活性な欠陥が増加することも、これらの表面の電気化学的インピーダンスに関する研究で注目されてきました²¹。

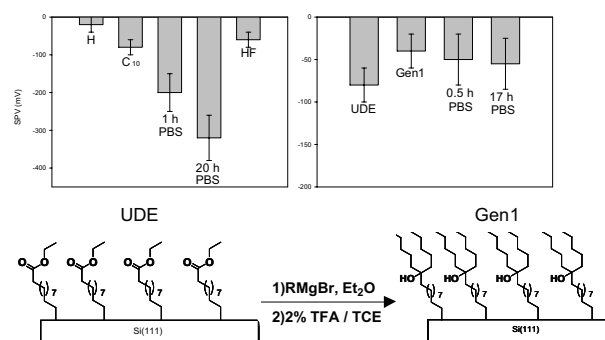


図 3. Si(111) 上のさまざまなアルキル単分子膜の表面光起電力。左上の図は、光化学反応とその後に続く PBS 緩衝液への浸漬、および HF への浸漬によってデシル単分子膜が形成されたときの SPV の変化を示しています。SPV の上昇は、界面にトラップされた電荷量の増加を示しています。一方、右の棒グラフに示したとおり、ベンチルグリニャールとウンデシレンエチルエステル単分子膜 (UDE) との反応により形成された分鎖表面 (Gen 1) は、PBS 緩衝液に長時間浸漬しても安定で低い SPV を維持していることがわかります。

これらの単分子膜が、水溶液中で電気的に活性な欠陥の密度を低く維持する能力を改善するために、筆者らは表面上のアルキル鎖の密度を分鎖反応により事実上 2 倍にする方法を開発しました。前述のとおり、シリコン上に作製された単分子膜の密度は、一般に最密アルキル単分子膜の密度のわずか 50% です。ところが、エステル末端単分子膜は、アルキルグリニャー

ルと反応して¹⁶ 図3に示す分鎖構造を形成し、約0.8mLというアルキル鎖の実効被覆率が得られます。これらの表面安定性をテストすると、PBSに長時間浸漬してもSPVは低く維持されます。

シリコン上の単分子膜の応用

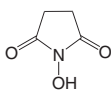
官能性単分子膜を制御形成する方法の開発、およびその結果得られるシリコン／有機物構造体の特性の理解が進んだことで、これらの単分子膜に基づくハイブリッド電子デバイスやセンサーを設計および製造する幅広い機会が開かれました。これまでに概要を述べた種々の官能化方法を用いて、現在では、広範なシリコンベースの構造体およびデバイスを改質できるようになりました。分子エレクトロニクスや化学／生体分子センシングなど多様な用途で、これらの単分子膜の有用性の実証が急速に進んでいます。例えば、シリコンに付着した酸化還元活性なポルフィリン分子の単分子膜で、分子スケールのメモリー用途に有望な電荷蓄積特性が実証されました²²。センシングの観点からは、Siマイクロカンチレバーが、溶液中のクロム酸イオンを検出するために、第四アンモニウム末端を持つ強固な単分子膜によって改質されました²³。Si(111)²⁴とシリコンナノワイヤー²⁵両方の官能化H末端表面上で、オリゴヌクレオチドのハイブリッド形成が検出され、生体分子の無標識な電気的検出用プラットフォームとしての、これらの単分子膜の可能性が示されました。

要約すると、シリコン表面、ナノ構造、およびデバイス上の単分子膜の将来は、基礎科学研究と実用的な応用の両方について、可能性に満ちていると考えられます。大きな進歩が達成されてきましたが、未解決の問題が多く残っています。この分野の研究が活発に続けられ、表面科学と有機化学が修練し潜在的な可能性が継続して実現されることを期待します。

参考文献：

- (1) Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12631.
- (2) Higashi, G.S.; Chabal, Y.J.; Trucks, G.W.; Ragavachari, K. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *12*, 656. (3) Buriak, J.M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1271. (4) Lopinski, G.P.; Wayner, D.D.M. "Molecular Monolayers On Silicon Surfaces" in Properties of Single Organic Molecules on Crystal Surfaces, eds. P. Grutter, W. Hofer, F. Rosei (Imperial College Press, 2006). (5) Linford, M.R.; Fenter, P.; Eisenberger, P.M.; Chidsey, C.E.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145. (6) Terry, J.; Linford, M.R.; Wigren, C.; Cao R.; Pianetta, P.; Chidsey, C.E.D. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1056. (7) Cicero, R.L.; Linford, M.R.; Chidsey, C.E.D. *Langmuir* **2000**, *16*, 5688. (8) Eves, B.J.; Sun, Q.Y.; Lopinski, G.P.; Zuilhof, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14319. (9) Eves, B.J.; Lopinski, G.P. *Langmuir* **2006**, *22*, 3180. (10) Zaborovskij, A.B.; Lutsyk, D.S.; Prystansky, R.E.; Kopylets, V.I.; Timokhin, V.I.; Chatgililoglu, C. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2912. (11) Woods, M.; Carlsson, S.; Hong, Q.; Patole, S.N.; Lie, L.H.; Houlton A.; Horrocks, B.R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24035. (12) Bansal, A.; Li, X.; Lauerma I.; Lewis, N.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7225. (13) Stewart, M.P.; Maya, F.; Kosynkin, D.; Dirk, S.M.; Stapleton, J.; McGuinness, C.L.; Allara, D.L.; Tour, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 370. (14) Strother, T.; Hamers, R.J.; Smith, L.M. *Nucleic Acids Res.* **2000**, *28*, 3535. (15) Sieval, A.B.; Demirel, A.L.; Nissink, J.W.M.; Linford, M.R.; van der Mass, J.H.; de Jeu, W.H.; Zuilhof, H.; Sudholter, E.J.R. *Langmuir* **1998**, *14*, 1759. (16) Boukherroub, R.; Wayner, D.D.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11513. (17) Bocking, T.; Kilian, K.; Gaus, K.; Gooding, J.J. *Langmuir* **2006**, *22*, 3494. (18) Voicu, R.; Boukherroub, R.; Bartzoka, V.; Ward, T.; Wojtyk, J.T.C.; Wayner, D.D.M. *Langmuir* **2004**, *20*, 11713. (19) Yablonovitch, E.; Allara, D.L.; Chang, C.C.; Gmitter, T.; Bright, T.B. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 249. (20) Kronik, L.; Shapira, Y. *Surf. Sci. Reports* **1999**, *37*, 1. (21) Bin, X.; Mischki, T.K.; Fan, C.; Lopinski, G.P.; Wayner, D.D.M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13547. (22) Liu, Z.; Yasserli, A.A.; Lindsey, J.S.; Bocian, D.F. *Science* **2003**, *302*, 1543. (23) Boiadjev, V.I.; Brown, G.M.; Pinnaduwa, L.A.; Gorecki, G.; Bonnesen P.V.; Thundat, T. *Langmuir* **2005**, *21*, 1139. (24) Cai, W.; Peck, J.R.; van der Weide, D.W.; Hamers, R.J. *Biosensors and Bioelectronics*, **2005**, *19* 1013. (25) Bunimovitch, Y.L.; Shin, Y.S.; Yeo, W.S.; Amori, M.; Kwong, G.; Heath, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 16323.

シリコン表面への有機膜堆積用材料

製品名	構造	製品番号
10-Undecenoic acid	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	124672-100ML
		124672-500ML
		94192-50G
		94192-250G
		94192-1KG
Methyl 10-undecenoate	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{CH}_3$	U8502-5ML
Undecylenic aldehyde	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CHO}$	132276-25G
		132276-100G
10-Undecen-1-ol	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{OH}$	U2008-25G
		U2008-100G
N-Hydroxysuccinimide		130672-5G
		130672-25G
		130672-100G
		130672-250G

単結晶基板

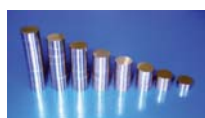
製品名	物質／組成	詳細	製品番号
Silicon wafer (single side polished)	Si	(111), diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	647101-1EA 647101-5EA
	Si	(100), diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	646687-1EA 646687-5EA
	Si	(100), diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	647535-5EA
	Si	(111), diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	647543-1EA 647543-5EA
	Si	(100), doped (n-type), diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	647802-1EA
	Si	(111), doped (n-type), diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	647810-1EA 647810-5EA
	Si	(100), doped (p-type), diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	647764-1EA 647764-5EA
	Si	(111), doped (p-type), diam. × thickness 3 in. × 0.5 mm	647772-5EA
Aluminum oxide, single crystal substrate	Al ₂ O ₃	(0001), 99.99% (crystal purity)	634875-1EA 634875-5EA
Gallium antimonide, single crystal substrate	GaSb	(100), diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	651478-1EA
Gallium arsenide, single crystal substrate	GaAs	(100), diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	651486-1EA
Gallium phosphide, single crystal substrate	GaP	(111), diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm	651494-1EA
Magnesium aluminate, single crystal substrate	MgO • Al ₂ O ₃	(111), diam. × thickness 2 in. × 0.5 mm, 99.99%	634832-1EA
	MgO • Al ₂ O ₃	(100), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.99%	635073-1EA
	MgO • Al ₂ O ₃	(110), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.99%	634840-1EA
Magnesium oxide, single crystal substrate	MgO	(100), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.9%	634646-1EA
	MgO	(110), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.9%	634700-1EA
	MgO	(111), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.9%	634697-1EA
Strontium lanthanum aluminate, single crystal substrate	SrLaAlO ₄	(110), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.9%	635111-1EA
	SrLaAlO ₄	(001), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.99%	634891-1EA
Strontium titanate, single crystal substrate	SrTiO ₃	(111), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.99%	638161-1EA
Titanium(IV) oxide, rutile, single crystal substrate	TiO ₂	(001), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.99%	635057-1EA
	TiO ₂	(100), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.99%	635049-1EA
	TiO ₂	(110), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.99%	635065-1EA
Yttrium vanadate single crystal substrate	YVO ₄	(110), 10 mm × 10 mm × 0.5 mm, 99.99%	635103-1EA

基板の全製品リストは sigma-aldrich.co.jp/aldrich/micnano をご覧ください。

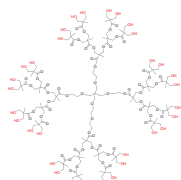
Technology Spotlights

新製品の技術的なイノベーションをご紹介します。

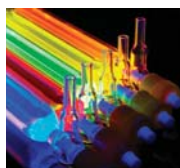
sigma-aldrich.co.jp/aldrich/mstech



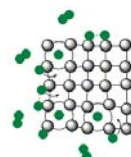
NEW! Magnetic Alloys and Intermetallics



NEW! Dendrons and Hyperbranched Polymers: Multifunctional Tools for Materials Chemistry



NEW! Core-Shell Lumidots: High-Performance CdSe/ZnS Quantum Dot Nanocrystals.



NEW! Hydrogen Storage Alloys



NEW! Materials for High and Low Refractive Index Coatings



PCT-Pro 2000 A fully automated Sieverts instrument for measuring gas sorption properties of materials.

製品に関するご質問は、弊社テクニカルサポートまでお問合せください!

E-mail: sialjpts@sial.com

グラフトポリマー層を使用した表面改質用汎用プラットフォーム



Bogdan Zdyrko,¹ Viktor Klep¹ and Igor Luzinov^{*1,2}

¹School of Materials Science and Engineering, and

²Center for Optical Materials Science and Engineering Technologies, Clemson University, Clemson, SC 29634

E-mail: luzinov@clemson.edu

はじめに

極薄（末端）グラフトポリマー層は、粘着性、潤滑性、濡れ性、摩擦、生体適合性などの、基板の表面特性に著しい影響を与えることがよく知られています。これらの層は、さまざまな材料のバルク性能を変化させることなく、表面特性を調製するためにしばしば利用されます。

この論文では、さまざまな無機および高分子基板上に化学的にグラフト化されたナノ厚みの高分子膜（ポリマーブラシ）の合成と特性解析に焦点を当てています。合成は、最近開発された高分子固着層法（macromolecular anchoring layer approach）を用いて行いました¹。疎水性、親水性、および官能性／機能性表面を作製するための、このポリマーグラフト化手法の応用例を示します。機能性材料（光学的、超疎水性など）が、高分子固着層法を用いて開発されました。

ポリマーグラフト膜の ナノファブリケーション用高分子プラットフォーム

ポリマーの化学的グラフト化は、「grafting to」法または「grafting from」法によって行うことができます²。「grafting to」手法では、末端官能性ポリマー分子が、表面に存在する相補的官能基と反応して連結鎖を形成します。「grafting from」手法では、付着した（通常は共有結合による）開始基により基板表面から開始される重合を利用します。開発されたグラフト化の方法（「to」と「from」）のほとんどは、ポリマーブラシを合成するために、（末端）官能性ポリマーまたは低分子量物質（開始剤など）を基板に付着させなければなりません。通常、結合の方法は比較的複雑で、基板／（高）分子の組み合わせごとに固有のもので

す。付着のための別法には、表面と官能性（高）分子の両者に対し活性を持つ高分子固着（単）層が関係します³⁻⁶。ポリマーは、最初の表面改質だけでなく、反応性の高い一次固着層の生成にも使用されます。基板上に堆積すると、一次層は、まず共

有結合を形成し表面と反応します（図 1）。付着した高分子の「ループ」および「末端」部分にある反応性ユニットは、表面に結合されません⁷。これらのフリーな基は、それに続く化学的改質反応のための合成能を提供し、その後の官能性（高）分子を付着させるための反応部位の役割を果たします。

筆者らの研究では（図 1b）、ポリ（メタクリル酸グリシジル）（PGMA）の高分子を使用して一次固着ポリマー層を形成しました。エポキシ基はさまざまな化学的性質を備えているため、表面に付着させるのに必要な開始剤／高分子を選択する上での柔軟性を提供します。各種表面への PGMA の付着について研究した結果、均一（図 1c）かつ均質なエポキシを含むポリマー層をディップコーティングによって表面上に堆積できることが分かりました^{1,8-13}。エポキシ含有のポリマー層は、ポリマー（PET、ポリエチレン、PP、PVDF、シリコン樹脂、ナイロン）の表面および無機（シリカ、ガラス、チタン、アルミナ、金、銀）の表面上に単分子膜として堆積できます。得られた PGMA 層は平滑かつ強固で、これは、PGMA が表面に化学的に結合していることを示唆しています。その後、「grafting to」法および「grafting from」法を用いて、PGMA プラットフォームからグラフト層を効果的に作製しました。

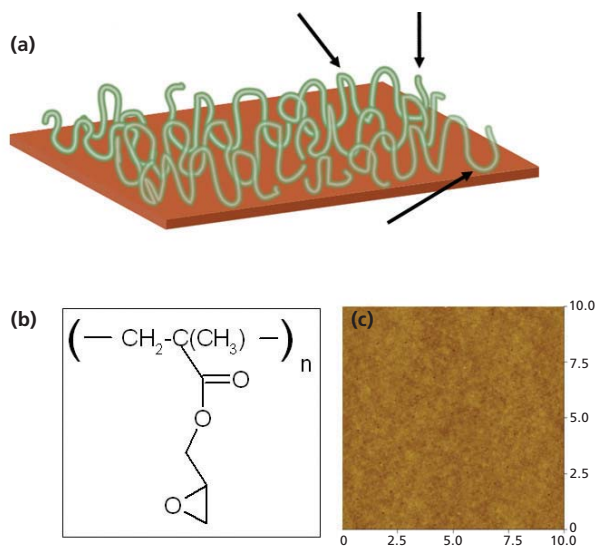


図 1. (a) 基板に付着した反応性ポリマーの模式図、(b) PGMA の化学構造、(c) ディップコーティングによってシリコンウエハ上に堆積させた PGMA 層のトポグラフィーを示す AFM 画像。サイズ：10 × 10 μm

PGMA 一次層を用いた「grafting from」法を使用して、制御された／「リビング」原子移動ラジカル重合（ATRP）のための効果的なマクロ開始剤を合成しました^{8,11,14,15}。最初の表面改質は、PGMA の薄層を用いて行いました。PGMA のエポキシ基とプロモ酢酸（BAA）のカルボキシ官能基の間の反応によって、ATRP マクロ開始剤が基板表面上に合成されました（図 2、下の行）。ポリスチレン（Aldrich 製品番号 327816）、⁴ ポリ（オリゴエチレングリコールメタクリレート）^{8,16}、ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）（Aldrich 製品番号 535311）¹⁷、およびポリ（ビニルピリジン）（PVP, Aldrich 製品番号 523356）¹⁸ のブラシが、ATRP により PGMA/BAA 修飾された基板上に合成されました。モデルのシリコン表面上への重合に続き、この手法を

グラフトポリマー層を
使用した表面改質用汎用
プラットフォーム

高分子基板上へのグラフト層の合成用に開発しました。PET¹³ および PVDF¹⁸ の表面を、ATRP で合成したポリマーブラシを用いて改質しました。

末端官能性ポリスチレン (PS) およびポリ (エチレングリコール) (PEG、Aldrich 製品番号 202371) が、PGMA 一次層を通じて溶融液から (シリコンウエハへの) 効果的に付着することも、「grafting to」法によって同様に実証されました (図 2、上の行)^{10,12,19}。さらに、このグラフト化法を用いて、ポリマーを高分子膜とファイバーに付着させました。親水性/極性 (PEG、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、PEI)¹³ および疎水性 (ポリペンタフルオロスチレン)²⁰ ポリマーを、PET、ポリエチレン、木綿、およびナイロンに付着させました。

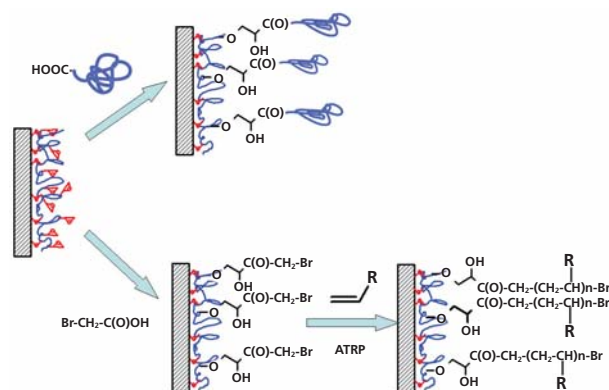


図 2. PGMA により活性化された表面からの「grafting to」(上の行) および「grafting from」(下の行) の模式図

ポリマーグラフト法の実際的な応用

超疎水性コーティングの合成

固着層法の万能性を利用し、ポリエステル繊維 (PET 繊維) の境界に化学的に固着された粗い疎水性の層を持つ布地の表面を改質しました²¹。基本的にこの改質プロセスは、2 つの主なステップで構成されています。最初のステップである表面改質では、極薄の PGMA の反応性層で被覆したシリカ粒子を繊維の表面上に堆積しました。2 番目のステップでは、疎水性ポリマー [ポリ (スチレン-*b*-(エチレン-*co*-ブチレン)-*b*-スチレン)、SEBS] を繊維表面とナノ粒子にグラフトし、繊維境界に化学的に固着された極薄で粗い疎水性層を生成しました。

PET 繊維の撥水性を、水接触角 (WCA) を測定することにより評価しました。図 3 に、元の PET 繊維 (図 3b)、SEBS を用いグラフト化した繊維 (図 3c)、および引き続き SEBS 単分子膜固着によりナノ粒子で改質した繊維 (図 3d) の濡れ性を示します。WCA の増加は明らかにグラフト層と 2 重の粗さの導入に起因しており、最初の粗さは繊維の構造自体によるもの、2 番目の粗さはナノ粒子の層に由来するものです。

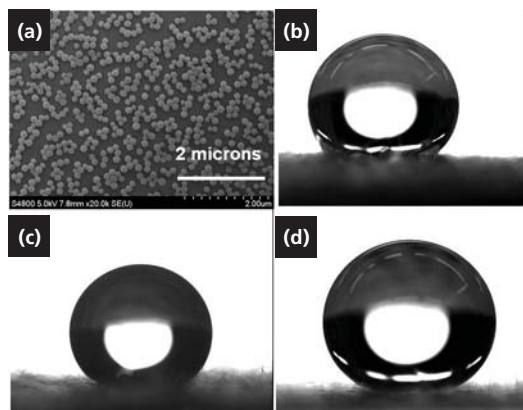


図 3. (a) PET 繊維に付着した PGMA 改質されたシリカ粒子の TEH 画像、水接触角 (WCA) 測定: (b) 繊維 (無改質)、(c) SEBS のみでグラフト化した繊維、(d) ナノ粒子改質および SEBS グラフト化

光学的に活性な銀ナノ粒子アレイ

銀ナノ粒子 (Ag NP) の鎖状埋め込みアレイを持つ光学活性なフレキシブル高分子膜を、PGMA 一次固着層を用いて作製しました²²。具体的には、平坦な基板上に堆積されパターン付けされた PVP グラフトポリマー層 (ポリマーブラシ) を「マスター」として使用し Ag NP の組織化を誘導しました。規則的に整列したナノ粒子の層を PDMS 膜に転写した後、「マスター」を再利用して次の膜を作製しました。

パターン付けされた PVP 層を平坦な基板上に作製するために、シリコンウエハの表面を PGMA 単分子膜で改質しました。次に、前述のように作製した反応性表面の一部を、毛管カリンググラフィ (CFL) を用いてポリスチレンレジスト層で保護しました。その後、非保護領域を、溶媒蒸気存在下、低温で PVP グラフト化しました。すなわち、非遮蔽 (非保護) 基板領域にカルボキシ末端 PVP を 40℃ の温度で固着しましたが、これは PS と PVP の両方のガラス転位温度 (T_g) より約 60℃ 低い温度です。グラフト化中に PS のパターンを保つために、プロセス温度を低くすることが必要でした。PGMA 層のエポキシ基の高い反応性により、PVP 鎖の付着と PS パターンの保持が可能になります。Ag NP をアレイ中にアセンブルし、透明なポリマーマトリックス中に転写しました。PVP マスターの原子間力顕微鏡 (AFM) 画像、PVP ストライプにアセンブルした Ag NP、および PDMS 透明マトリックスに埋め込まれた Ag NP 一次元構造体の紫外可視吸収スペクトルを図 4 に示します。紫外可視スペクトルの 2 つのピークは 2 種類のプラズモンモードを表し、1 つは電子の集合的な振動が構造体の向きに平行の縦モード、もう 1 つは電子の振動が構造体に垂直の横モードです。

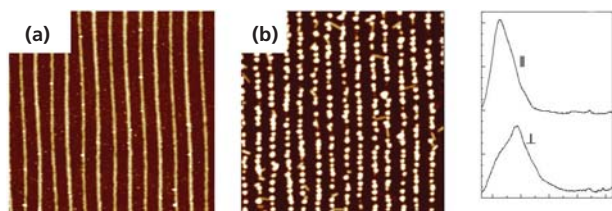


図4. Ag NP調製プロセスのAFM画像(すべて $5 \times 5 \mu\text{m}$ 、縦軸スケール 50nm)。 (a) PGMAへの溶媒を用いたグラフト化により得られたPVPストライプ、(b) PVPパターンに吸着したAg NP、(c) 2種類の偏光を用いて測定した、PDMSマトリックス中のAg NP一次元構造体の紫外可視吸収スペクトル。

BaTiO₃印刷のためのシリコン樹脂改質

一次PGMA固着層をベースに、BaTiO₃前駆体印刷用PDMSスタンプ向け親水化の手順を設計しました。簡潔には、改質手順の初期段階で、シルガード184(ダウコーニング社)製PDMS膜を低強度の高周波プラズマで処理し、活性な表面官能性を作製しました。次に、ディップコーティングにより表面上にPGMA薄膜を堆積し、アニールしました。エポキシ官能化されたPDMS膜を、「grafting to」法により親水性ポリマーで改質しました。ポリ(アクリルアミド-co-アクリル酸)を表面改質剤として使用しました。

信頼性の高い濡れ性と溶液移動のために、印刷スタンプの表面エネルギーが低いことが不可欠です。整然とした改質PDMSスタンプのAFM表面形態とBaTiO₃前駆体溶液との濡れ性を図5に示します。スタンプの濡れ性は、改質後大幅に改善されました。改質したPDMSによる試験印刷で、優れたパターン転写と耐久性が示されました。さらに、スタンプは、転写パターンが著しく劣化することなく再使用可能(少なくとも6回)であることが実証されました。印刷されたBaTiO₃前駆体のAFM画像(図6)は、エッジのシャープさとパターンの再現性が優れていることを示しています。

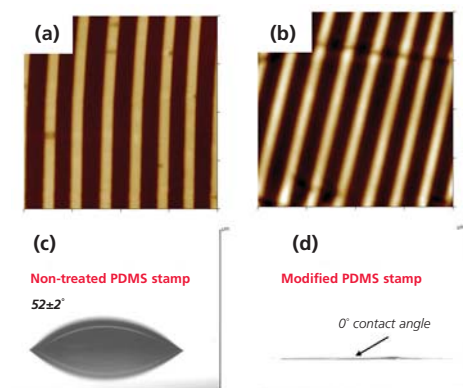


図5. (a) モデルPDMSスタンプのAFMトポグラフィ画像。(b) ポリ(アクリルアミド-co-アクリル酸)によるスタンプの親水化。縦軸(a)500nm; (b) 200nm、画像サイズ $20 \times 20\text{mm}$ 。(c, d) PDMSスタンプとBaTiO₃前駆体溶液の濡れ。

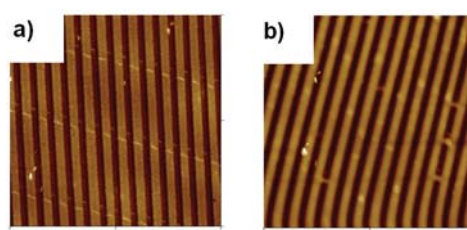


図6. 改質PDMSスタンプでSiウエハ表面上に印刷されたBaTiO₃前駆体。(a) 第1世代インプリントパターンの形態。(b) 第6世代インプリントパターンの形態。画像の縦軸スケール 200nm 、画像サイズ $20 \times 20\text{mm}$ 。

結論

高分子固着層を用いた各種表面の改質について、最近の研究結果の概要を紹介しました。この手法は、官能性ポリマー層をグラフト化するための、実質的に万能な方法として有用であることが実証されました。開発されたポリマーグラフト化手法は、平坦面、繊維、布地など、広範にわたる無機および高分子材料の表面改質に直ちに適用可能です。高分子固着層をベースにした機能材料を開発しました。具体的には、PET織物から超疎水性の布地を作成しました。PGMA層上に合成、パターン付けされた化学ブラシを用いて、光学的に活性なAg NPアレイを合成しました。最後に、BaTiO₃前駆体(誘電率の高い絶縁体)を、 $1.5 \mu\text{m}$ より高い空間分解能で表面上に印刷しました。

謝辞

本研究は、米国国立科学財団のCTS-0456550およびDMR-0602528助成金、米国国立科学財団のERCプログラム授与番号EEC-9731680、およびナショナルテキスタイルセンターを通じて米国商務省の助成金M01-CL03、C05-CL01、およびC04-CL06による支援を受けました。本研究の一部は、Aldrich®材料科学部門により支援されました。筆者らは、Viktor Balema博士およびShashi Jasty博士(シグマアルドリッチ社)のご協力に感謝します。Igor Luzinovは、彼の現在および以前の研究グループのメンバーであり、本研究の重要な部分を遂行したK. Swaminatha Iyer, Yong Liu, John Draper, Karthik Ramaratnam、およびOleksandr Burtovyyの各氏に謝意を表します。

参考文献:

- (1) Luzinov, I. A.; Swaminatha Iyer, K. L.; Klep, V. Z.; Zdyrko, B. V.; US patent 7,026,014 B2, Apr. 11, 2006.
- (2) Zhao, B.; Brittain, W. J. *Progress in Polymer Science* **2000**, 25, 677–710.
- (3) Kothe, M.; Müller, M.; Simon, F.; Komber, H.; Jacobasch, H. J.; Adler, H. J. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 154, 75–85.
- (4) Klep, V.; Luzinov, I. *Polymer Preprints* **2002**, 43, 164.
- (5) Iyer, K. S.; Klep, V.; Luzinov, I. *Polymer Preprints* **2002**, 43, 455.
- (6) Liu, Y.; Klep, V.; Luzinov, I. *Polymer Preprints* **2003**, 44, 564–565.
- (7) Fleer, G. J.; Cohen Stuart, M. A.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vincent, B. *Polymers at Interfaces*; **1993**, Chapman & Hall, New York.
- (8) Klep, V.; Zdyrko, B.; Liu, Y.; Luzinov, I. in "Polymer Brushes" Advincula, Brittain, Caster, Ruhe editors, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2004, pp.69–86.
- (9) Iyer, K. S.; Zdyrko, B.; Malz, H.; Pionteck, J.; Luzinov, I. *Macromolecules* **2003**, 36, 6519–6526.
- (10) Zdyrko, B.; Klep, V.; Luzinov, I. *Langmuir* **2003**, 19, 10179–10187.
- (11) Liu, Y.; Klep, V.; Luzinov, I. *Polymer Preprints* **2005**, 46(2), 116–117.
- (12) Zdyrko, B.; Varshney, S. K.; Luzinov, I. *Langmuir* **2004**, 20, 6727–6735.
- (13) Luzinov, I. *Nanofabrication of thin polymer films, in Nanofibers and Nanotechnology in Textiles*, Editors: Brown, P. J.; Stevens, K; Woodhead Publishing Ltd., 2007.
- (14) Liu, Y.; Klep, V.; Zdyrko, B.; Luzinov, I. *Langmuir* **2004**, 20, 6710–6718.
- (15) Liu, Y.; Klep, V.; Zdyrko, B.; Luzinov, I. *Langmuir* **2005**, 21, 11806–11813.
- (16) Tsyalkovsky, V.; Klep, V.; Ramaratnam, K.; Lupitsky, R.; Minko, S.; Luzinov, I. *Chemistry of Materials* **2008**, 20,

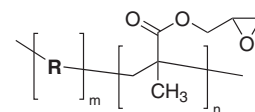
317–325. (17) Liu, Y.; Klep, V.; Luzinov, I. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 8106–8107. (18) Singh, N.; Husson, S. M.; Zdyrko, B.; Luzinov, I. *Journal of Membrane Science* **2005**, 262, 81–90. (19) Iyer, K. S.; Luzinov, I. *Macromolecules* **2004**, 37, 9538–9545. (20) Burtovyy, O.; Klep, V.; Chen, H. C.; Hu, R. K.; Lin, C. C.; Luzinov, I. *Journal of Macromolecular*

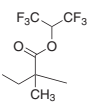
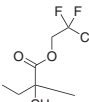
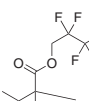
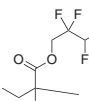
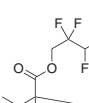
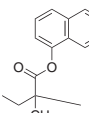
Science Part B-Physics **2007**, 46, 137–154. (21) Ramaratnam, K.; Tsyalkovsky, V.; Klep, V.; Luzinov, I. *Chemical Communications* **2007**, 4510–4512. (22) Zdyrko, B.; Kinnam, M. K.; Chumanov, G.; Luzinov, I. *Chemical Communications* **2008**, 1284–1286.

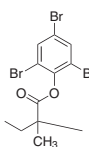
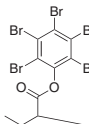
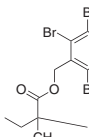
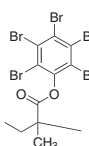
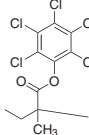
官能性グリシジル共重合体

以下のグリシジル共重合体は、強固な架橋ポリマー層で表面を官能化するために使用できます。

* ポリマーの全製品リストは、sigma-aldrich.co.jp/aldrich/polymer をご覧ください。



コモノマー(R)	グリシジル メタクリレート (mol %)	製品番号
Poly(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	10	591432
	50	591548
Poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	10	591866
	50	591750
Poly(2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	50	590894
Poly(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	10	592099
	50	592102
Poly(2,2,3,3-tetrafluoropropyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	50	591211
Poly(2,2,3,4,4,4,-hexafluorobutyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	10	591769
	50	591874
Poly(pentafluorostyrene-co-glycidyl methacrylate)		
	10	590878
	30	590975
	50	591084
Poly(tert-butyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	50	591181
Poly(1-naphthyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	10	640204

コモノマー(R)	グリシジル メタクリレート (mol %)	製品番号
Poly(2,4,6-tribromophenyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	10	640255
Poly(pentabromophenyl acrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	10	591408
	50	591505
Poly(pentabromobenzyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	10	640298
Poly(pentabromophenyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	10	591610
	50	591831
Poly(2,6-dichlorostyrene-co-glycidyl methacrylate)		
	10	640174
Poly(pentachlorophenyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	10	640026
Poly(vinyl phenyl sulfide-co-glycidyl methacrylate)		
	10	640220
Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate)		
	8	430862
Poly(ethylene-co-methyl acrylate-co-glycidyl methacrylate)		
	8	433640

金属酸化物表面上の分子自己組織化

分子自己組織化¹とは、外的要因からの制御を受けずに、分子自身で自然に組織や構造を構築することです。自己組織化は、例えば細胞を取り囲む脂質二分子膜の自己組織化のように、自然界で自発的に生じます。

最近 10 年間の分子自己組織化の研究で効果を上げ大きな注目を集めたものは、チオールやホスホン酸など、ある種の有機分子と金または酸化物の表面の間の比較的弱い分子間相互作用を利用した自己組織化膜 (SAM) の形成です。

金基盤上での分子自己組織化

金表面上でのアルキルチオールの組織化は、数種類の力が牽引します。まず、金-イオウ相互作用は約 45kcal/mol とかなり強いので、膜形成分子が表面に比較的強く結合します。

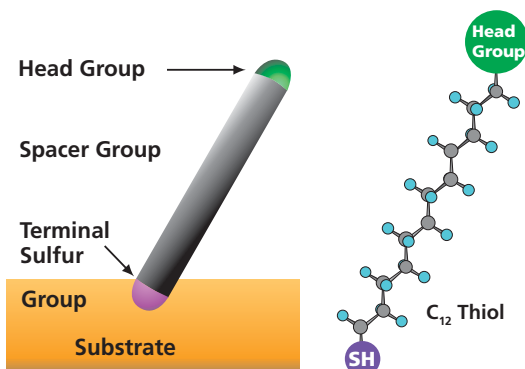


図 1. 金表面上チオール分子の模式図

さらに、アルキルチオール分子中の炭素原子と水素原子間の疎水性相互作用により、全体的な表面エネルギーが大幅に低下し、自己組織化単分子膜の形成が促進されることがあります。特にアルキル鎖に最低 10 個の炭素原子が含まれている場合が顕著です。

金属酸化物表面上の分子自己組織化

マイクロおよびナノエレクトロニクス材料分野における最近の進歩により、SAM が従来の金/チオール系を超えて広がってきました。SAM の調製に使用する基板の選択肢を拡大するために、リン酸基またはホスホン酸基を導入して膜形成分子の化学官能性を変化させることが可能です。このような極性の酸

性分子は、多種多様な金属酸化物表面 (Al_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZrO_2 など) と相互作用し、金表面上のアルキルチオール SAM の場合と同程度の秩序を持つ膜を形成できます。

SAM の用途には、ナノワイヤ、ナノトランジスター、ナノセンサーなど、多数の半導体電子産業用材料があります。

他の SAM の用途には、表面濡れ性、防汚性、電気化学、表面不動態化、タンパク質結合、DNA 組織化、耐腐食性、生物学研究用アレイ類、細胞間相互作用などがあります⁵⁻⁷。

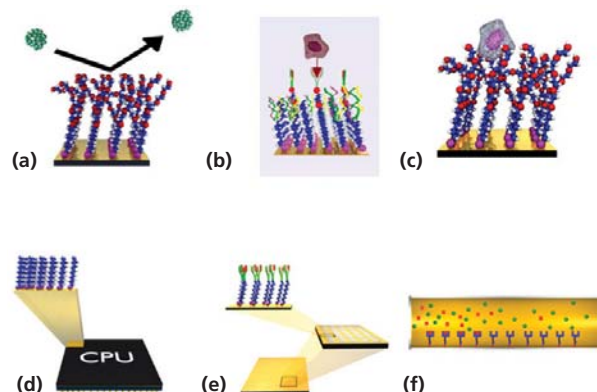


図 2. 自己組織化膜の応用例

(a) 防汚性表面 (b) 特定の結合レセプターをもつ SAM (c) 細胞をネイティブ状態で培養・実験するための細胞支持体 (d) 分子エレクトロニクス (e) マイクロアレイ (f) 分離

参考文献:

- (1) *Material Matters*TM, 2006, Vol.1, No. 2. (2) M.D. Porter et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3559. (3) C.D. Bain et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 7155. (4) G. Hahner et al. *Langmuir* 17(22):7047-7052, **2001**. (5) J.C. Love et al. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103. (6) N.K. Chaki et al. *Biosensors & Bioelectronics* **2002**, 17, 1 (7) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533.

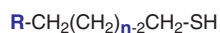
分子自己組織化用材料

製品名	構造	製品番号
酸化物表面		
3-(Acetylthio)propionic acid		687081-5G
6-Phosphonohexanoic acid		693839-1G
11-Phosphono-undecanoic acid		678031-1G
11-Mercaptoundecylphosphoric acid		674311-50MG
(12-Phosphonodecyl)phosphonic acid		685437-1G
16-Phosphono-hexadecanoic acid		685801-1G

バルク供給/スケールアップのご相談は...

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

アルカンチオール—直鎖状

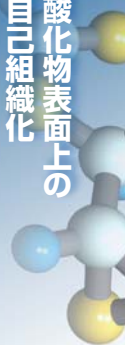


n \ 頭部基 (-R)	-H	-OH	-COOH	-SH (ジチオール)
3	P50757 (99%)	405736 (95%)	M5801 (99+%)	
4		451878 (95%)		
5	P7908 (98%)			
6	234192 (95%)	451088 (97%)	674974 (90%)	H12005 (96%)
7	H4506 (95%)			
8	471836 (98.5%), 662208 (*NanoThInks™)		675075 (96%)	O3605 (97+%), 662615 (*NanoThInks™)
9	674273 (99%), N31400 (95%)			N29805 (95%)
10	D1602 (96%)			
11	510467 (98%)	674249 (99%), 447528 (97%), 662224 (*NanoThInks™)	674427 (99%), 450561 (95%), 662925 (*NanoThInks™)	674281 (99%)
12	471364 (98+%)		675067 (96%)	
14	87193 (98+%)			
15	516295 (98%)		675091 (97%)	
16	674516 (99%), H7637 (92%)		674435 (99%), 448303 (90%), 662216 (*NanoThInks™)	674400 (99%)
18	O1858 (98%), 662194 (*NanoThInks™)			

*NanoThInks™ は高純度エタノールを溶媒としたアルカンチオールの 5 mM 溶液です。NanoThInks™ は Sigma-Aldrich Biotechnology, L.P. の商標です。

アルカンチオール—分枝鎖、フッ化物、その他の末端基をもつもの

化合物名	構造	純度 (%)	製品番号
1-Mercapto-2-propanol	$\begin{array}{c} CH_3CHCH_2SH \\ \\ OH \end{array}$	95	328375-1G 328375-5G
Methyl 3-mercaptopropionate	$H_3CO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2CH_2SH$	98	108987-5G 108987-100G 108987-500G
Butyl 3-mercaptopropionate	$C_4H_9O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_2CH_2SH$	98%	381454-100ML 381454-500ML
(3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane	$\begin{array}{c} OCH_3 \\ \\ CH_3O-Si-CH_2CH_2CH_2SH \\ \\ OCH_3 \end{array}$	95	175617-25G
1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanethiol	$CF_3(CF_2)_2CF_2-CH_2CH_2SH$	98	16494-250MG
4-(6-Mercaptohexyloxy)benzyl alcohol	$HS(H_2C)_6-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2OH$	96.5	673560-50MG
2-Ethylhexanethiol	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2SH$	96	669148-25G 669148-100G
tert-Nonyl mercaptan, mixture of isomers	$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \quad \\ CH_3-C-CH_2-C-CH_2SH \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	97	171034-250ML



化合物名	構造	純度 (%)	製品番号
tert-Dodecylmercaptan, mixture of isomers	$C_{12}H_{25}SH$	98.5	471585-100ML 471585-2L
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecanethiol	$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SH$	97	660493-25G 660493-5G
11-Amino-1-undecanethiol, hydrochloride		99	674397-50MG
11-Mercaptoundecyl phosphoric acid		99	674311-50MG
11-Mercaptoundecyl trifluoroacetate		99	674230-50MG
2,2'-(Ethylenedioxy)diethanethiol	$HSCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2SH$	95	465178-100ML 465178-500ML
11-Mercaptoundecyltri(ethylene glycol)		95	673110-250MG
(1-Mercaptoundec-11-yl)tetra(ethylene glycol)		95	674508-250MG
(1-(Methylcarbonylthio)undec-11-yl)tetra(ethylene glycol)		95	674176-250MG
(1-Mercaptoundec-11-yl)hexa(ethylene glycol)		96.5	675105-250MG
Hexa(ethyleneglycol)mono-11-(acetylthio)undecylether		95	675849-250MG
1-Adamantanethiol		95	659452-5G
Biphenyl-4,4'-dithiol		95	673099-1G
3-Mercapto-N-nonylpropionamide		95	686492-500MG
4-Cyano-1-butyl thiol	$N\equiv C-CH_2CH_2CH_2SH$	97	692581-500MG
S-(4-Cyanobutyl)thioacetate		97	694754-1G
6-Ferrocenyl-hexanethiol			682527-250MG

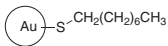
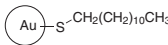
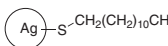
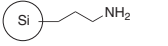
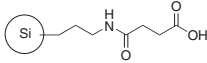
アルカンジスルフィド

化合物名	構造	純度 (%)	製品番号
Undecyl disulfide		99	674303-250MG
Hydroxyundecyl disulfide		99	674257-250MG
Carboxy undecyl disulfide		99	674451-250MG
Hexadecyl disulfide		99	674419-500MG
Hydroxyhexadecyl disulfide		99	674478-100MG
Carboxy hexadecyl disulfide		99	674443-250MG

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcjp@sial.com

自己組織化用の機能性ナノ粒子

化合物名	構造	製品番号
Octanethiol functionalized gold nanoparticles, 2 % (w/v) in toluene		660426-5ML
Dodecanethiol functionalized gold nanoparticles, 2 % (w/v) in toluene		660434-5ML
Dodecanethiol functionalized silver nanoparticles, 0.25 % (w/v) in hexane		667838-25ML
3-Aminopropyl functionalized silica nanoparticles, 3 % (w/v) in ethanol		660442-25ML
3-Aminopropyl-(3-oxobutanoic acid) functionalized silica nanoparticles, 2.5 % (w/v) in DMF		660450-25ML

自己組織化用金表面および金材料

化合物名	金膜厚／粒径	製品番号
99.999% Gold coated silicon wafer, 4"×500 μm wafer	1000 Å	643262-1EA
99.999% Gold coated microscope slide, 3"×1"×0.7 mm slide	100 Å	643203-5EA
99.999% Gold coated microscope slide, 3"×1"×0.7 mm slide	1000 Å	643246-5EA
Gold coated glass cover slip, 22 mm x 22 mm square	100 Å	643254-12EA
Gold coated glass cover slip, 15 mm diameter	100 Å	643289-24EA
Gold coated mica, 1" x 3" slide	2000 Å	643297-1EA
Gold colloid	3.5–6.5 nm	G1402-25ML
Gold colloid	8–12 nm	G1527-25ML
Gold colloid	17–23 nm	G1652-25ML
Gold, nanopowder, 99.9+%	50–130 nm	636347-1G
Gold, wire, 1.0 mm diameter, 99.999%	1.0 mm [†] (ワイヤー直径)	349305-375MG 349305-1.5G
Gold surface cleaning solution		667978-500ML

日本国内での価格と在庫状況をご覧になるには

- 1) まず sigma-aldrich.com にアクセスして下さい。
- 2) 左上の「My Profile」をクリックして ① Web language = Japanese、② MSDS language = English、③ Country = Japan の3つを選択し、Submit して下さい。
- 3) Top ページ等の右上にある **Product Name or No.** で検索して下さい。

溶液からの自己組織化に関する 実験手順ガイド



Dr. Dan Graham, Asemblon;
Dr. Sean Dingman, Sigma-Aldrich

チオールの自己組織化膜(SAMs)を作製するには、目的のチオールの希薄溶液に清浄な金基板を浸漬します。自己組織化は非常に速やかに起こりますが、配向性の高い薄膜を作るには適切な実験手順に従う必要があります。この記事ではSAMs作製に推奨されるプロトコルの概要を示します。

器具と材料

器具のチェックリストと留意事項

1. 金被覆基板(10ページの製品リストを参照)
2. チオール化合物
3. 未使用の新しい100%エタノール(または適切な溶媒)
4. 較正済みマイクロピペット
5. チオール溶液混合用容器(溶液容器)
6. サンプル取り扱い用ピンセット
7. 溶媒エタノール用専用ボトル(他の用途に使用しないこと)
8. 容器密封用パラフィルム
9. サンプル調製用容器(サンプル容器)
10. SAMsの移動用および保管用シャーレ
11. 乾燥窒素ガス
12. 分析用天秤
13. 超音波処理器
14. pH試験紙

環境：高品質のSAMを作製するには清浄な環境が重要です。低濃度でも不純物があれば、単分子膜の品質に影響することがあります。シランまたはポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)を使ったことのある部屋またはドラフトの使用は避けてください。これらの化合物は容易にさまざまな表面を交差汚染します。また、ヨウ素は金に直ちに吸着するため、近づけないようにしてください。

チオール類はすべてドラフト内で取り扱います。ほとんどのチオール類は不快な臭気があり有毒です(使用前にMSDSを確認してください)。

容器：ガラス製またはポリプロピレン製の容器が適しています(例：シンチレーションバイアル、ポリプロピレン製の試験管および遠心管など)。溶液の汚染を防ぐため、ガラス容器は完全に洗浄してください¹。

簡単に密閉できる容器の利用をお勧めします。最高品質の薄膜を得るために、組織化プロセス中はなるべく溶液が酸素に触れないようにしてください。そのためには、チオール溶液の上にできる空間を小さくし、さらに不活性ガスで置換します。各基板はそれぞれ専用の容器に入れ、相互作用によって薄膜の品質が損なわれないようにします。

¹ガラス容器洗浄方法のひとつとして、ピラニア溶液(30%過酸化水素(H₂O₂)と濃硫酸(H₂SO₄)の30:70(v/v)溶液)を利用する方法があります。ピラニア溶液を使用する際は厳重な注意が必要です。これは非常に強い酸化剤であり、有機物と激しく反応します。

容器は再利用することができますが、使用のたびに溶媒で十分にすすぎ、交差汚染を防ぐために同一のチオール専用としてください。

溶媒：ほとんどのチオールの場合、自己組織化を成功させるには純粋なエタノール(100%)が必要です。代替品としては、変性アルコール(5%以下のイソプロパノールまたはメタノールを含む)も適しています。銅による汚染の可能性があるため、溶媒の純度を確認してください。銅はチオールの組織化を阻害するため、生成するSAMの機能に影響することがあります。

サンプルスライド：金蒸着スライドは、金の層の下にクロム(Cr)またはチタン(Ti)の接着層のあるものを使用してください。この層がないと、超音波処理中に金が剥離して単分子膜が壊れてしまいます。

専用の洗浄瓶：容器や基板、SAMsのすすぎのため、専用の溶媒入り洗浄瓶を使用されることを強くお勧めします。洗浄瓶は空の状態で保管し、必要なときだけ新しいエタノールを入れます。

実験手順

この一般的な手順はほとんどのチオールに適しています。**アミン、カルボキシル基を含むチオール**の場合は**一部の手順を変更する必要があります。その箇所は緑色の字で示しています。**また、PEGチオール単分子膜の特性は自己組織化の方法に左右されます。こうした材料を使用する前には参考文献5~7を参照してください。

1. チオール溶液の必要量および濃度を決定します。

- a. 目的の数のサンプルを作製するのに必要なチオール溶液の総体積を計算します。

$$[\text{溶液の総体積 (mL)}] = [\text{サンプルの総数}] \times [\text{サンプル溶液の体積 (mL)}]$$

- b. 目的の量の溶液を調製するのに必要なチオールの総量を計算します。(C=1~5 mMの溶液)

$$[\text{チオールの質量 (g)}] = [\text{総体積 (mL)}] \times [C \times 10^{-6} \text{ mol/mL}] \times [\text{分子量 (g/mol)}]$$

チオールが液体の場合は、チオールの密度を用いて質量を体積に換算できます。液体チオールの計量および分注には較正済みのマイクロピペットを用います。

2. チオール溶液の調製

すべてのサンプルについて十分な量のチオール溶液を調製し、サンプルセット間で溶液濃度が一定となるようにします。チオール混合溶液を調製する場合は、各チオールのストック溶液を別々に調製してからこれらを適切な割合で混合し、最終のストック溶液とします。

- a. 組織化用容器の内部全体に約3~5 mLの溶媒を吹き付けて、すべての容器をすすぎます。すすぎを2~3回繰り返し、各容器の蓋を閉めます。実験に使用するすべてのビーカー、ピンセットなども溶媒ですすぎます。容器すべてにラベルを貼ります。
- b. 清浄な溶液用容器に適量の溶媒を測りとりま。
- c. 計算した質量(または体積)のチオールを溶媒に加えます。
- d. 容器を5~10分間超音波処理して、チオールを溶解させます。
- e. 溶解完了後、所定量の溶液を各サンプル用容器に分注します。

- カルボキシル基を末端にもつチオールの場合：濃HClを数滴加えて溶液のpHを2前後に調節します。その後、このストック溶液を超音波処理します。
- アミンを末端にもつチオールの場合：濃NH₄Clまたはトリエチルアミンを加えて溶液のpHを12前後に調節します。その後、このストック溶液を超音波処理します。

3. サンプルの自己組織化

- 金基板を容器中のチオール溶液に浸漬します。表面の汚染を減らすため、金基板はピンセットで扱い、空気にもなるべく触れないようにします。
- 各容器の空気を乾燥窒素ガスで置換して蓋を閉め、蓋の周りをパラフィルムで覆います。
- 24～48時間以上、サンプルを静置します。一般に、自己組織化時間が長いほど、密な単分子膜が得られる傾向があります。

4. 自己組織化の終了

(チオールの官能基によって自己組織化の終端処理が異なります。)

単純なアルカンチオールの場合：

- サンプルを清浄なピンセットで取り出し、清浄な溶媒瓶から10～15秒間溶媒を流してすすぎます。
- 乾燥窒素ガス流でサンプルを乾燥させます。

水素結合、極性基、かさ高い頭部基を有するチオールの場合：

- サンプルを清浄なピンセットで取り出し、清浄な溶媒瓶から10～15秒間溶媒を流してすすぎます。(カルボキシル基およびアミンを末端にもつチオールのSAMの場合、溶媒のpHを

調節しておく必要があります)

- 新しい溶媒を入れた容器に各サンプルを入れ、蓋を閉めます。(必要であれば、この溶媒のpHも調節してください)
- サンプルを1～3分間超音波処理します。
- サンプルをそれぞれ取り出し、10～15秒間静かにエタノールを流してすすぎます。(この段階ではpHの調節は必要ありません。純粋な溶媒を使用してください)
- 乾燥窒素ガス流でサンプルを乾燥させます。

5. サンプルの保存

- 清浄なシャーレにサンプルを入れます。
- シャーレの空気を乾燥窒素ガスで置換します。
- 長期保存する場合：乾燥窒素ガスで置換した広口容器にシャーレを入れて蓋を閉め、パラフィルムで密閉します。

単分子膜をその後の実験に用いる場合は、使用の直前にサンプルをすすぐことができるように実験計画を立ててください。SAMsは時間とともに酸化するため、作製後はなるべく早く使用することをおすすめします。

参考文献

- (1) Love, C.; Estroff, L.; Kriebel, J.; Nuzzo, R.; Whitesides, G.; *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1103–1170. (2) Arnold, R.; Azzam, W.; Terfort, A.; Woll, C.; *Langmuir*, **2002**, 18, 3980–3992. (3) Wang, H.; Chen, S. F.; Li, L. Y.; Jiang, S. Y.; *Langmuir*, **2005**, 21, 2633–2636. (4) Noh, J.; Konno, K.; Ito, E.; Hara, M.; *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2005**, 44, 1052–1054. (5) Li, L. Y.; Chen, S. F.; Zheng, J.; Ratner, B. D.; Jiang, S. Y.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2934–2941. (6) Herwerth, S.; Eck, W.; Reinhardt, S.; Grunze, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9359–9366. (7) Harder, P.; Grunze, M.; Dahint, R.; Whitesides, G. M.; Laibinis, P. E.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 426–436

Aldrich® Materials Science Catalog

Materials Science Catalog 2008-2010(英語版)好評配布中！

材料科学研究に必須の 4,000 品目を掲載

- | | |
|---------------------|----------------|
| ■ 代替エネルギー | ■ 金属及びセラミックス科学 |
| ■ マイクロ／ナノエレクトロニクス | ■ ナノ材料 |
| ■ 有機エレクトロニクス／フォトニクス | ■ 高分子化学 |
| ■ 書籍、実験器具 | |



カタログのご請求は下記アドレス、もしくは sialjpts@sial.com まで。

無料でお送りいたします！ www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/mscatalog

本カタログに掲載の製品及び情報は、2009年2月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございますので、予めご了承ください。製品のご注文に際し、価格、在庫は弊社カスタマーサービスにお問合せください。また、弊社本国サイト (sigma-aldrich.com) 上の製品検索でも価格と在庫状況をご確認いただけます。なお、掲載価格には消費税は含まれておりません。弊社の試薬は試験研究用のみとして販売されています。医薬品、家庭用その他試験研究用以外の用途には使用できません。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

E-mail: sialjpcs@sial.com

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ