

氏 名 滝 沢 守 雄

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第748号

学位授与の日付 平成16年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 シリコン表面へのOTS自己組織化単分子膜の
形成と反応機構

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 青野 重利
教授 宇理須 恆雄
助教授 永田 央
助教授 見附 孝一郎
助教授 山崎 昌一（静岡大学）

論文内容の要旨

本論文の目的は二つある。ひとつは、オクタデシルトリクロシラン(OTS)自己組織化単分子膜(SAM)の形成とその反応機構の解明である。もうひとつは、OTS-SAMの形成を制御することによって、固体基板表面上に脂質二分子膜を固定化する「アンカー分子」として機能することを実証することである。

ラングミュア-ブロジット膜(LB膜)作製法による有機単分子膜の研究は古くからなされているが、近年、この手法と異なった自己組織化現象を利用した成膜法が注目されている。特に、OTSのようなシランカップリング剤を用いたSAMはナノパターンニングやバイオセンサーなどへの応用が期待されている。OTS-SAMの形成は自己組織化反応の初期段階においてOTS分子がシラノールを形成し、分子同士、もしくは、基板と反応する。したがって、クロシランがシラノール化する過程の研究がOTS-SAMの形成メカニズム解明において重要な役割を果たすと考えられる。

LB膜作製法では脂質単分子膜や多分子膜の研究が盛んに行われている。例えば、固体表面上に支持された脂質二分子膜はバイオセンサーの部品としてや細胞膜表面現象研究のモデル細胞膜として取り扱われる。この手法で堆積する物質は脂質のような親水性部位と疎水性部位を併せ持つ両親媒性物質が用いられる。気水界面に展開した脂質はバリエーションによって圧縮することにより、親水性部位が水中に、疎水性部位が大気中になるようにせり上がり、密集して膜構造を形成する。このとき、水中から親水性表面をもつ基板を引き上げると親水性部位が基板表面に向かうようにして脂質単分子膜が堆積する。これに対し、疎水性表面を持つ基板を引き上げると、脂質の親水性部位が疎水性表面に堆積することになり、配向した単分子膜構造を形成しない。このような観点から、一つの基板表面に親水性、疎水性を併せ持つ両親媒性の表面を用いて脂質LB膜を堆積したとき、どのような構造の膜が堆積するのか興味を持たれる。

本論文では第1章で序論を述べ、第2章で本研究において主な評価手法である原子間力顕微鏡(AFM)観察とLB膜作製装置の実験技術について述べた。

第3章では基板表面の濡れ性と溶媒中の水分濃度に対するOTS-SAMの形成について論じた。基板表面の濡れ性は水接触角(WCA)測定によって比較し、異なるWCAを持つシリコン基板を用いて島状にOTSを形成し、その表面をAFMによって評価した。AFM観察からWCAが高いほどOTS-SAM形成が遅いことがわかった。この結果はシリコン基板表面の水酸基密度変化にともなって島状OTS-SAMの形成速度が変化したためと考えられる。また、溶媒中の水分濃度を制御した際、OTS-SAMの形成速度が変化した。

第4章では第3章で得られた知見から、円状に欠損した島状OTS-SAMの形成とOTS-SAM表面上に堆積したリング状OTS凝集物の形成について説明した。どちらの現象も基板表面の濡れ性や溶媒中の水に関係があると考えられる。基板を浸す前にOTS溶液を攪拌することによって、飽和量を超えた水が溶液中に分散し、小さな水泡となる。OTSがこの水泡を覆うように吸着し、リング状OTS凝集物の核形成が行われたと考えられる。

第5章では島状OTS-SAM/SiO₂基板表面への脂質DPPC単分子膜の堆積形態を調べ、島状OTS-SAMが脂質膜を固定化する分子アンカーとして機能することを実証した。湿式酸化シリコン基板と熱酸化シリコン基板の二種類の酸化基板表面に島状にOTS-SAMを形成し、これらの島状OTS-SAM/SiO₂基板表面に脂質ジパルミトイルフォスファチジルコリン(DPPC)をLB膜作製法で堆積した。露出したSiO₂表面上にはDPPC単分子膜が秩序よく堆積し、一方、島状OTS-SAM表面上では、単分子膜として堆積するはずの余分なDPPC分子が凝集して塊を形成した。DPPC凝集物の高さはおよそ5.5 nmであり、これまでに報告されたDPPC二分子膜の高さ(5.0~6.0 nm)と一致する。また、DPPC凝集物の面積が下地となっている島状OTS-SAM表面の面積の約半分であることから、DPPC凝集物はDPPCの二分子膜であると考えられる。また、表面形態のDPPC単分子

膜堆積圧力依存性を調べた。堆積圧力の増加とともに DPPC 単分子膜表面と島状 OTS-SAM 表面との高さの差が小さくなり、堆積圧力が 35mN/m のとき、その差がほとんどなくなることがわかった。

以上のことから、 SiO_2 表面の濡れ性や溶媒中の水分濃度という新しいパラメータを用いて、島状 OTS-SAM の大きさや被覆率の制御が可能となった。湿式酸化 SiO_2 基板を用いたときに形成したドット状 OTS-SAM の形成機構を新たに提案した。また、島状 OTS-SAM/ SiO_2 基板表面への DPPC 単分子膜の堆積実験から、OTS 分子のアルキル鎖と DPPC 分子のアシル鎖間に強い疎水性相互作用が働くことで、島状 OTS-SAM は DPPC 単分子膜を側面から支持し、分子アンカーとして機能することを実証した。

論文の審査結果の要旨

滝沢守雄君の学位論文は、 SiO_2 表面の Octadecyltrichlorosilane (OTS)自己組織単分子膜(SAM)の形成における制御法の確立とその脂質二重膜形成におけるアンカー作用の提案と実証を中心テーマとし、全 6 章から構成されている。

シリコン基板表面の化学修飾、特に有機自己組織単分子膜は、その分子の先端基を様々な機能を有するものに変換できることから、生体物質の固定化(immobilization)、表面保護膜形成、表面電荷制御、表面親水性の制御、超微細加工レジスト材料応用、表面 FET 素子応用、など多様な用途が期待され、近年研究が急速に活発化している材料の一つである。なかでも OTS は SiO_2 表面の SAM として最も良く知られているものである。その SAM 形成には膜形成時における SiO_2 表面の水層の存在が重要であると報告されているが、水の役割の詳細は必ずしも十分に解明されていなかった。滝沢君は、シリコンを基板としたタンパク質チップバイオセンサーの一種であるサポータードメンブレン素子の形成において、液体状の脂質二重膜を固体表面に安定に保持するために、アンカーと呼ばれるものが必要であることから、この OTS のアルキル鎖の長さが、脂質分子 DPPC(dipalmitoylphosphatidylcholine)のアシル基の長さとはほぼ等しいことに着目し、OTS を DPPC 脂質二重膜のアンカーとして用いることができるのではないかと考えた。従来、サポータードメンブレンは金基板の上に形成されており、合成された thiolipid 分子をアンカーとして利用することが提案されその効果が実証されている。しかし、シリコン基板上でしかもパタン化した SAM 膜を利用するというアイデアは報告は勿論、提案もない新しい発想である。滝沢君はこの考えを実証するため、まず、OTS-SAM を制御性よく形成するため、最も重要なパラメーターである溶媒中の水の影響について詳細に調べた。 SiO_2 をウェット法で形成すると基板表面の親水性が強かつ表面の凹凸がやや大きい(〜1nm)ため、おびただしく樹枝状に分岐した島状 SAM と小さなドット状 SAM が不規則に形成し制御性が悪いこと、一方熱酸化膜を硫酸過酸化水素水で処理し親水性を制御すると形状のそろった再現性のある島状 SAM の成長が得られることを見出した。これらの結果をもとに OTS-SAM の新しい成長機構を提案した。

さらに、この島状 OTS-SAM が形成された熱酸化 SiO_2 表面に LB 膜法により、DPPC 単分子膜を、堆積圧力を色々かえて堆積した。親水性領域(SiO_2)と疎水性領域(OTS-SAM 上)の混在した表面への LB 膜法による脂質膜の堆積の実験は初めてと考えられる。DPPC 単分子膜は SiO_2 表面のみに堆積し、堆積圧力 25mN/m 付近から、DPPC の堆積した表面と OTS 表面の高さが一致し、かつ OTS 島状 SAM 膜の存在により、島状 SAM が無い時に通常観察される(液体凝縮相と液体膨張相の混在した)ドメイン構造が消失することがわかった。これは OTS 分子と DPPC 分子との疎水性相互作用により DPPC 分子の配向が揃うためと考えられる。以上の結果より OTS-SAM がアンカーとして機能することが実証された。

以上、滝沢君の研究業績はいずれも国際水準からみて非常に高い優れたレベルで、公開発表もきちんとしており、審査委員会は出願論文が博士(理学)の授与に値すると全員一致で判断した。