

| | |
|----------|-----------|
| ディビジョン番号 | 15 |
| ディビジョン名 | コロイド・界面化学 |

| | |
|-----|-------------|
| 大項目 | 4. 組織化膜 |
| 中項目 | 4-2. 自己組織化膜 |
| 小項目 | 4-2-2. SAM膜 |

概要（200字以内）

固体表面と化学結合し、分子間の引力相互作用（例えばアルキル鎖間のファンデルワース力）により自発的に高い配向性をもって形成される単分子層を自己組織化（自己集合）単分子層（膜）（Self-Assembled Monolayer : SAM 膜）という。SAM 膜は結合性官能基を持った分子を含む溶液中に基板を浸漬するだけで簡単に作製でき、高い配向性と安定性をもち、しかも末端官能基に種々の機能が導入可能であること事から、固体表面構造の制御と機能付与という観点でボトムアップ方式のナノテクノロジーの基盤技術として期待されている。

現状と最前線

固体表面と化学結合し、分子間の引力相互作用（例えばアルキル鎖間のファンデルワース力）により自発的に高い配向性をもって形成される単分子層を自己組織化（自己集合）単分子層（膜）（Self-Assembled Monolayer : SAM 膜）という。トリメトキシシリル基やトリクロロシリル基をもった長鎖アルキル化合物と固体表面の水酸基との反応により形成された SAM 膜がガラス表面やシリコン酸化膜のコーティング剤として比較的古くから知られていたが、アルキルチオールが金と反応して Au-S 結合を形成するとともにアルキル鎖間の相互作用によって配向性の高い SAM 膜を形成することが見出され、導電性基板上への高配向性分子層が可能となり SAM 膜の可能性が大きく広がった。現在では結合性官能基もチオール基に限らず、セレノール基、ジスルフィド基、イソシアニド基など非常に多様化しており、また固体基板も金の他、白金、銀、銅などの金属に加えて、GaAs、CdS、In₂O₃などの半導体にも拡張されている。さらに Si、Ge、ダイヤモンドなどの基板表面原子とアルケンなどを反応させ、共有結合で有機分子を固定し、安定な分子層を形成する事も実現されている。現在の SAM 膜の研究は構造制御と機能付与と

いう2点に集約される。

SAM 膜の構造や形成過程については走査型トンネル顕微鏡をはじめ多くの測定法を活用して厳密に調べられている。特に Au(111)単結晶基板上的アルキルチオール SAM 膜については詳細に調べられ、その飽和吸着構造は、分子の配列方向が基板の金の格子に対して 30°傾き、基本格子長が金のその $\sqrt{3}$ 倍となった $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造である事が分かっている。現在は金以外の基板上、および異種金属を電析させた基板上的 SAM 膜の構造解析や、異種分子による混合 SAM 膜やかさ高い機能性官能基を末端にもつ SAM 膜の構造解析による、二次元面内の構造制御や欠陥密度の低下を目指した研究が盛んに行われている。これらの技術は、ボトムアップ方式のナノテクノロジーの基盤技術として注目されており、構造制御技術の早期確立が強く望まれている。

固体基板上に機能性分子の SAM 膜を形成する事によって、固体表面の特性を制御できるため、機能付与という観点からの研究も活発に行われている。絶縁膜、親水性/疎水性制御、電子移動・酸化還元反応、触媒作用、光誘起電子移動、電気化学的発光、イオン・分子の認識など多様な応用を意識した研究が行われてきた。これらの基礎研究は最近では生体試料や金属・半導体微粒子、機能性高分子などの表面への固定化や機能性多層膜構築へと展開している。さらに、機能性 SAM 膜は単一分子計測や分子間相互作用研究のモデル試料としてナノサイエンス分野においても幅広く利用されつつある。また、光合成反応や各種生体触媒反応による生体機能を模倣したバイオセンサ、バイオ分子デバイスや燃料電池といった実用的な分子デバイスへの展開、ナノファブリケーション技術を利用したリソグラフィへの応用やシリコン等半導体基板上 SAM 膜を利用した分子デバイス構築など、ナノテクノロジー分野でのアプローチも急速に進んでいる。

参考文献：A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", Academic Press, New York, 1991.; H. O. Finklea, *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard and I. Rubinstein Eds., Marcel Dekker, New York, 19, 109 (1996).; 近藤敏啓, 山田亮, 魚崎浩平, ナノテク入門シリーズ第2巻, ナノテクのための化学・材料入門, 共立出版, 2007 in press.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

金属・半導体微粒子のコーティング剤としての実用化、機能性 SAM 膜の設計・構築法とそのための機能性分子合成法の確立、SAM 膜修飾基板を下地とした自己組織化多層膜構築法の確立、SAM 膜を利用したリソグラフィ技術の確立

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

分子デバイス/バイオ分子デバイスへの応用およびその実用化、ナノテクノロジーにおける基盤技術としての確立

キーワード

自己組織化、分子デバイス、バイオセンサ、ナノファブリケーション、ナノテクノロジー

(執筆者：魚崎浩平、近藤敏啓)