

金属酸化物表面にホスホン酸 SAM を形成したい

使用製品

11-AUPA	[A517]	FHPA	[F340]
10-CDPA	[C490]	11-HUPA	[H399]
FOPA	[F329]	M-EG ₃ -UPA	[M457]
FDPA	[F330]	ODPA	[O407]

I はじめに

ホスホン酸誘導体は、Al₂O₃^{1,2)}、TiO₂³⁻⁷⁾、ZrO₂^{3,4)}、シリコン酸化膜 (SiO₂)⁸⁻¹¹⁾、マイカ¹²⁾、ステンレス (SS316L)¹³⁾、ニチノール^{14,15)}、ヒドロキシアパタイト¹⁶⁾、ZnO¹⁷⁾、ITO¹⁸⁾等の種々金属酸化物の表面処理・改質剤として、近年、注目されている。

金属酸化物の表面処理には古くからシランカップリング剤の自己組織化単分子膜 (SAM) が用いられているが、安定性が低く、試薬同士の重合が起こるなど必ずしも使い易いものではなかった。ホスホン酸誘導体はそれ自身は非常に安定な化合物であるにもかかわらず、有機シラン同様に金属酸化物表面に SAM を形成する。また、ホスホン酸誘導体はシランカップリング剤に比べ、密度が高く安定な SAM を形成すると報告されている。

ここでは、金属酸化物上のホスホン酸 SAM の特長と応用例を紹介する。

II ホスホン酸 SAM の特長

1. シランカップリング剤より試薬が安定

トリクロロシランやトリメトキシシランのようなシランカップリング剤は活性が高く、水分があると容易に加水分解する。分解すると試薬自身が重合するため、溶液で保存しておくとも分子量の増大により次第に白濁していく。これに対し、ホスホン酸誘導体は非常に安定な化合物であり、試薬が重合することは無い。またほとんどが粉末固体 (PEG 鎖を含む誘導体で液体のものもある) であり、保管も常温で取り扱い易いといった特長を有している。

2. シランカップリング剤より高密度な SAM を形成

ホスホン酸 SAM の特長の一つは形成される SAM がシランカップリング剤に比べ高密度であることである。Silverman らは TiO₂ 上に形成された SAM を QCM(Quartz Crystal Microbalance) で評価し、ホスホン酸の方が約 4 倍高密度であると報告している⁴⁾。また、Klauck らは Al₂O₃ 上でホスホン酸がトリクロロシラン誘導体よりも 2.5 倍高密度であることを XPS による表面解析で明らかにしている¹⁹⁾。

Schwartz らはホスホン酸 SAM がシランカップリング剤より高密度な SAM を形成する理由として、図 1 のようなメカニズムを提唱している⁵⁾。シランカップリング剤は存在している OH としか反応できないのに対し、ホスホン酸は基板に H⁺ を供給することにより OH を再生し、次々に反応することで高密度化すると考えられている。

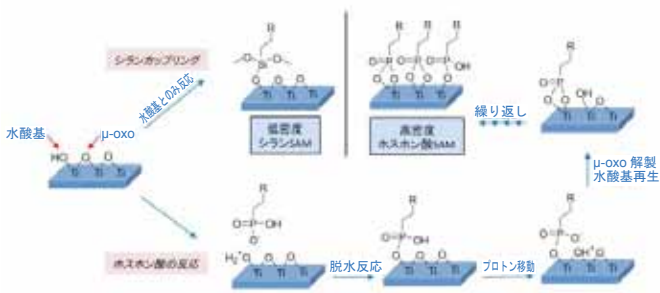


図 1 TiO₂ 上でのシラン SAM とホスホン酸 SAM 形成の模式図¹³⁾

しかしながら、金属酸化物表面でのホスホン酸 SAM 形成のメカニズムは完全に明らかになっていないわけではない。静電的な弱い結合で基板と結合し、その後に加熱処理で脱水縮合させることにより安定な結合になるという機構も提唱されている²²⁾。また、基板の種類によっても SAM 形成のメカニズムが異なる可能性もある。

3. シランカップリング剤よりも形成された SAM が安定

更に、ホスホン酸 SAM はシランカップリング剤に比べ、形成された SAM が安定であるという特長を持っている。Silverman らは TiO₂ 上に形成された SAM の末端に蛍光基を導入し、蛍光基の基板からの脱離を評価することで SAM の安定性を議論している¹²⁾。11-HUPA(品コード: H399)の SAM は pH7.5 の水中に室温、7 日浸漬しても全く蛍光基が脱離しないのに対し、APTS (アミノトリメトキシシラン) の SAM では経時的な蛍光基の脱離が観測されている。

ホスホン酸 SAM の安定性は標識する基板によって変わり、TiO₂ や Al₂O₃ 上では安定性の高い SAM が形成される。これに対し SiO₂ 上のホスホン酸 SAM は安定性が低く、SiO₂ 粒子の修飾にはホスホン酸は不適であると報告されている¹⁹⁾。Thissen らはこの安定性の低さを解決するべく、SiO₂ 上に Al₂O₃ 層を形成し、その上にホスホン酸 SAM を形成して SiO₂ 上に安定な皮膜を形成させることに成功している²⁰⁾。

III 応用例

1. ホスホン酸 SAM で修飾した ITO 基板の接触角測定

ITO 基板を各種ホスホン酸誘導体で修飾し、水の接触角を測定した例を紹介する。

< 操作 >

- 1) ITO 基板^{※1}を界面活性剤水溶液 (0.5% SDS) に浸漬し、20 分間超音波洗浄する。
- 2) 純水、アセトン、エタノールで順じ、20 分間超音波洗浄する^{※2}。
- 3) 1 mmol/l ホスホン酸誘導体のエタノール溶液に 1 時間浸漬する。
- 4) エタノールで洗浄後、窒素で風乾する。
- 5) 120℃で 1 時間加熱処理する^{※3}。
- 6) ホスホン酸修飾基板の水の接触角を測定する。

※1 ジオマテック株式会社の FLAT ITO 膜付きガラスを 20 mm x 20 mm に切断したものを使用した。

※2 基板の洗浄は、酸素 / プラズマ、UV/ オゾン処理などで代替できる。

※3 加熱処理により基板の水酸基とホスホン酸の加水分解が進み、SAM が安定化する。

< 結果 >

製品の FOPA(品コード: F329)、ODPA(品コード: O407)、M-EG₃-UPA(品コード: M457)、11-HUPA(品コード: H399)、11-PIUPA(品コード: P468)[※]、10-CDPA(品コード: C490)、及び 11-PUPA[※]、MC-PUPA[※]、DF-PUPA[※]、DC-PUPA[※]の 10 種類のホスホン酸修飾 ITO 基板のそれぞれ 2 点で接触角を測定した結果を表 1 に示した。

長鎖アルキルを有する ODPa が最も高い接触角を示した。パーフルオロアルキル鎖を有する FOpa は ODPa よりも低い接触角となった。パーフルオロアルキル鎖は分子間の相互作用が弱いため被覆率が低くなっているのかもしれない。浸漬時間を長くすることで、接触角が大きくなる可能性はある。

表 1 各種ホスホン酸誘導体で修飾した ITO 基板の水の接触角測定結果

サンプル名	測定 1	測定 2	平均
未洗浄 ITO	58.60	61.70	60.15
洗浄後 ITO	14.80	16.50	15.65
FOpa	83.50	85.40	84.45
ODPa	100.30	100.10	100.20
M-EG ₃ -UPa	67.40	66.90	67.15
11-HUPa	65.00	68.60	66.80
11-PIUPa ※	71.50	68.20	69.85
10-CDPa	66.20	65.40	65.80
11-PUPa ※	84.40	84.90	84.65
MC-PUPa ※	85.40	85.80	85.60
DF-PUPa ※	79.60	81.80	80.70
DC-PUPa ※	80.50	84.90	82.70

※本化合物は、2018 年 2 月現在、販売中止とさせて頂いております。

2. SiO₂ 基板に Al 層形成後、SAM 修飾¹¹⁾

SiO₂ へのホスホン酸 SAM の形成はシリコン酸化膜についていくつか報告されているが、TiO₂ や Al₂O₃ 上の SAM と比べると形成される SAM の安定性が低いといわれている。ここでは SiO₂ 上に Al₂O₃ 層を形成後にホスホン酸 SAM を形成することで安定な表面処理を行う方法を紹介する。

< 操作 >

- 1) シリコンウェハを Piranha 溶液（濃硫酸：30% 過酸化水素水 = 3：1）に 80℃で 30 分浸漬する。
- 2) 純水で洗浄後、1 mmol/l AlCl₃ 水溶液に数時間浸漬する。
- 3) 純水で洗浄後、1 mmol/l ODPa メタノール溶液に 12 時間浸漬する。メタノールで洗浄後、窒素で風乾する。
- 4) 上記方法で作成した基板と、AlCl₃ 水溶液浸漬を省いた基板上に落とした水滴の接触角の経時変化を測定する。

< 結果 >

図 2 に結果を示した。Al 層形成をしない場合は接触角が数十分の単位で劇的に減少するのに対し、Al 層形成を行った基板では劣化が抑えられた。このように、本手法で SiO₂ 基板上に安定なホスホン酸 SAM を形成することが可能である。

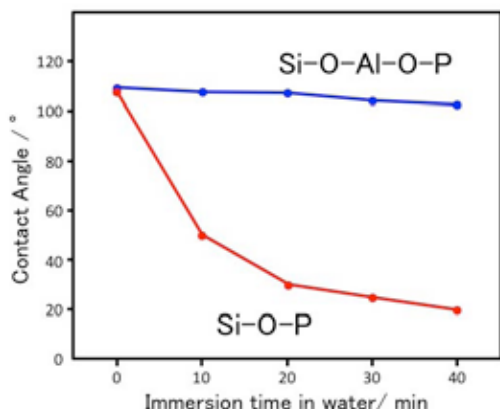
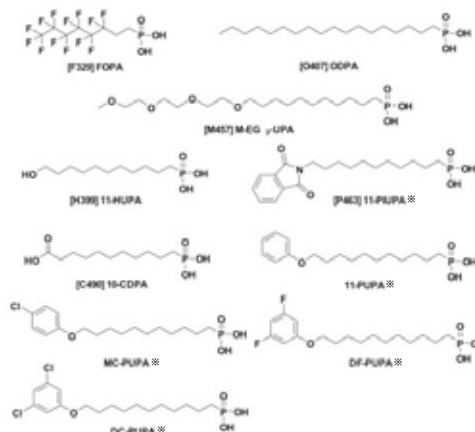


図 2 ホスホン酸 SAM で修飾した SiO₂ 基板上の水の接触角変化 Al 層形成の有無での比較



※本化合物は、2018 年 2 月現在、販売中止とさせて頂いております。

3. 有機トランジスタでの絶縁層としての利用¹⁹⁻²⁰⁾

Klauk らや Sekitani らは、Al₂O₃ 上の ODPa SAM を有機トランジスタの絶縁膜として使用し、トリクロロシラン誘導体よりも密度が高く、有用であることを示している。

< 操作 >

- 1) 基板上にアルミニウムを 20 nm 蒸着し、酸素プラズマ処理で表面を酸化する。
- 2) 酸素プラズマ処理後直ぐに 5 mmol/l の ODPa/2-プロパノール溶液に室温で 16 時間浸漬する。
- 3) 2-プロパノールで洗浄、窒素で風乾後、ホットプレート上で 60℃で加熱処理を行う。
- 4) 有機半導体を蒸着し、ソース・ドレイン電極を形成し、薄膜トランジスタとする。

< 結果 >

酸素プラズマ処理により、3.6 nm の Al₂O₃ 層が形成し、その上に ODPa SAM が 2.1 nm の厚さで形成された。XPS のデータから計算した被覆密度は 4.6 分子 /nm² であり、トリクロロシランを用いた場合の 2.5 倍以上であった。こうして作製された薄膜トランジスタは高いキャパシタンスと低いリーク電流を示し、消費電力も非常に低かった。

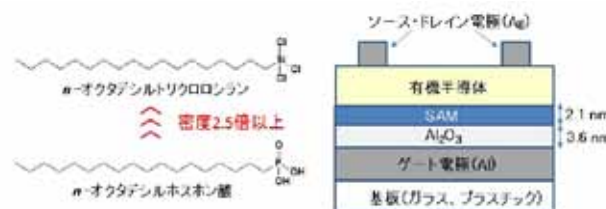


図 3 SAM を絶縁膜に利用した有機トランジスタの模式図¹⁴⁾

細胞
増殖/毒性
酸化
ストレス
分子
生物学
細胞内
蛍光プローブ
細胞
染色
ミトコンドリア
関連試薬
細菌研究用
試薬
膜タンパク質
可溶化剤
ラベル
化剤
二価性
試薬
イオン
電極
その他
機能性
有機材料

4. ITO 基板の仕事関数増加と有機 EL 素子の寿命延長¹⁸⁾

フッ化アルキル鎖を有するホスホン酸誘導体は ITO の修飾により仕事関数を増加することから、注目を集めている。Sharma らは FOPA で修飾した ITO 基板を用いた有機 EL 素子の長寿命化を報告している。

< 操作 >

- 1) ITO 基板を Triton-X の希釈溶液に浸漬し、20 分間超音波洗浄する。純水に浸漬し、20 分間超音波洗浄する。アセトンに浸漬し 20 分間、次いでエタノールに浸漬し 20 分間超音波洗浄する。
- 2) 洗浄した ITO 基板を減圧オーブンに入れ、0.01 Torr、70°C で 1 時間乾燥する。
- 3) FOPA 溶液 (1 mmol/l、クロロホルム / エタノール = 2/1) に 80 分浸漬し、次いで 120°C で 1 時間アニリングする。
- 4) Kelvin probe を用いて仕事関数を測定する。
- 5) ITO/FOPA/ α -NPD/CBP:Ir(ppy)₃/BCP/LiF/Al の素子構造を持つ有機 EL 素子を作製し、発光量と駆動電圧の経時変化を観測する。

< 結果 >

図 4 に結果を示した。ITO 基板を酸素プラズマ処理を行うと仕事関数が增大することが知られているが、FOPA 処理でも同様に ITO 基板の仕事関数が増大した。フッ素を有しない OPA では仕事関数上昇は観測されず、フッ素の効果による双極子モーメントが寄与していると考えられる。

酸素プラズマ処理によって増加した仕事関数は直ぐに低下するが、FOPA 修飾により増加した仕事関数は安定性が高く、246 時間後も低下しない。また、FOPA 修飾 ITO を用いて作製した有機 EL デバイスは発光量、駆動電圧ともにより安定で、長寿命化された。

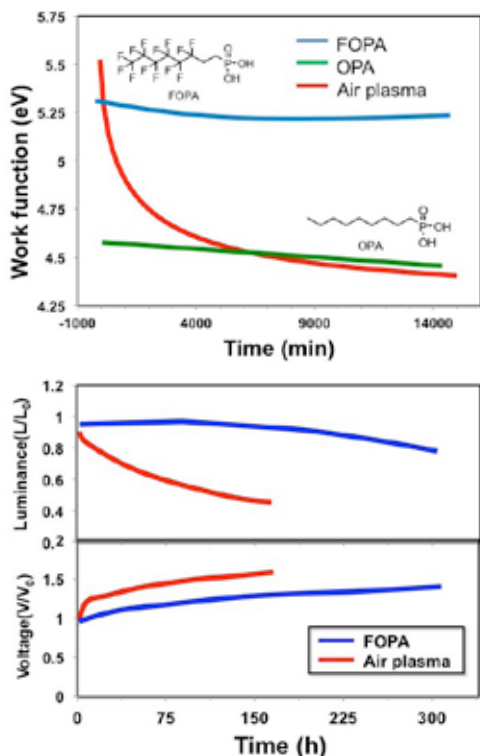


図 4 FOPA により増加した ITO の仕事関数の安定性 (上)、及び FOPA 処理 ITO を用いて作製した有機 EL デバイスの安定性 (下)

5. ホスホン酸 SAM のその他の応用例

有機デバイス以外にも最近様々な応用例が報告されている。例えば、Pulsipher らは ITO 基板に水酸基末端のアルキルホスホン酸 (11-HUPA) の SAM を形成し、酸化条件をコントロールすることで、アルデヒドとカルボン酸二種類の表面パターンを作製している²⁴⁾。

Traina らはオリゴエチレングリコール部位を有するアルキルホスホン酸で Y₂O₃ 微粒子を修飾し、水溶化することに成功している²¹⁾。

Zhang らは、ZnO 上にカルボン酸末端のアルキルホスホン酸 (10-CDPA) SAM を形成し、縮合剤を用いて抗体を固定化し、バイオセンサーへの有用性を示している¹⁷⁾。

Takahara らはゾルゲル法で作製したアルミナゲルを FDPA で修飾し、超疎水性表面の作製に成功している²⁵⁾。詳細は各論文をご参照いただきたい。

IV 参考文献

- 1) T. Hauffman, O. Blajiev, J. Snauwaert, C. van Haesendonck, A. Hubin, H. Terry, "Study of the self-assembling of n-octylphosphonic acid layers on aluminum oxide", *Langmuir*, **2008**, 24 (23), 13450.
- 2) P. Thissen, M. Valtiner, G. Grundmeier, "Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Amorphous and Single-Crystalline Aluminum Oxide Surfaces in Aqueous Solution", *Langmuir*, **2010**, 26 (1), 156.
- 3) W. Gao, L. Reven, "Solid-state NMR-studies of self-assembled monolayers", *Langmuir*, **1995**, 11 (6), 1860.
- 4) S. Marcinko, A. Y. Fadeev, "Hydrolytic Stability of Organic Monolayers Supported on TiO₂ and ZrO₂", *Langmuir*, **2004**, 20 (6), 2270
- 5) J. Schwartz, M. J. Avaltronia, M. P. Danahya, B. M. Silverman, E. L. Hansona, J. E. Schwarzbauer, K. S. Midwood, E. S. Gawalt, "Cell attachment and spreading on metal implant materials", *J. Materials Science and Engineering C*, **2003**, 23, 395.
- 6) B. M. Silverman, K. A. Wiegand, J. Schwartz, "Comparative properties of siloxane vs phosphonate monolayers on a key titanium alloy" *Langmuir*, **2005**, 21 (1), 225.
- 7) N. Adden, L. J. Gamble, D. G. Castner, A. Hoffmann, G. Gross, H. Menzel, "Phosphonic Acid Monolayers for Binding of Bioactive Molecules to Titanium Surfaces", *Langmuir*, **2006**, 22, 8197.
- 8) E. L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, M. F. Danisman, "Bonding self-assembled, compact organophosphonate monolayers to the native oxide surface of silicon", *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125 (51), 16074.
- 9) M. Dubey, T. Weidner, L. J. Gamble, D. G. Castner, "Structure and Order of Phosphonic Acid-Based Self-Assembled Monolayers on Si(100)", *Langmuir*, **2010**, 26 (18), 14747.
- 10) A. Vega, P. Thissen, Y. J. Chabal, "Environment-Controlled Tethering by Aggregation and Growth of Phosphonic Acid Monolayers on Silicon Oxide", *Langmuir*, **2012**, 28, 8046
- 11) P. Thissen, A. Vega, T. Peixoto, Y. J. Chabal, "Controlled, Low-Coverage Metal Oxide Activation of Silicon for Organic Functionalization: Unraveling the Phosphonate Bond", *Langmuir*, **2012**, 28 (50), 17494.
- 12) J. T. Woodward, A. Ulman, D. K. Schwartz, "Self-assembled monolayer growth of octadecylphosphonic acid on mica", *Langmuir*, **1996**, 12 (15), 3626.
- 13) A. Raman, M. Dubey, I. Gouzman and E. S. Gawalt, "Formation of self-assembled monolayers of alkylphosphonic acid on the native oxide surface of SS316L", *Langmuir*, **2006**, 22, 6469.
- 14) G. Zorn, R. Adadi, R. Brener, V. A. Yakovlev, I. Gotman, E. Y. Gutmanas, C. N. Sukenik, "Tailoring the Surface of NiTi Alloy Using PIRAC Nitriding Followed by Anodization and Phosphonate Monolayer Deposition", *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 5368.
- 15) R. Quinones and E. S. Gawalt, "Polystyrene formation on monolayer-modified nitinol effectively controls corrosion", *Langmuir*, **2008**, 24, 10858.
- 16) S. C. D'Andrea and Al. Y. Fadeev, "Covalent surface modification of calcium hydroxyapatite using n-alkyl- and n-fluoroalkylphosphonic acids", *Langmuir*, **2003**, 19, 7904.
- 17) B. Zhang, T. Kong, W. Xu, R. Su, Y. Gao and G. Cheng, "Surface functionalization of zinc oxide by carboxyalkylphosphonic acid self-assembled monolayers", *Langmuir*, **2010**, 26(6), 4514.

18) A. Sharma, B. Kippelen, P. J. Hotchkiss and S. R. Marder, "Stabilization of the work function of indium tin oxide using organic surface modifiers in organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 163308.

19) H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, M. Halik, "Ultralow-power organic complementary circuits", *Nature*, **2007**, *445*, 745

20) T. Sekitani, Y. Noguchi, U. Zschieschang, H. Klauk, T. Someya, "Organic transistors manufactured using inkjet technology with subfemtoliter accuracy", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2008**, *105*, 4976.

21) C. A. Traina, A. Christopher, J. Schwartz, "Surface modification of Y2O3 nanoparticles", *Langmuir*, **2007**, *23*(18), 9158.

22) E. S. Gawalt, M. J. Avaltroni, N. Koch, J. Schwartz, " Self-Assembly and Bonding of Alkanephosphonic Acids on the Native Oxide Surface of Titanium", *Langmuir*, **2001**, *17*, 5736.

23) M.-A. Neouze, U. Schubert, "Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands", *Monatsh. Chem.*, **2008**, *139*, 183.

24) A. Pulsipher, N. P. Westcott, W. Luo, M. N. Yousaf, " Rapid in Situ Generation of Two Patterned Chemoselective Surface Chemistries from a Single Hydroxy-Terminated Surface Using Controlled Microfluidic Oxidation", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 7626.

25) W. Ma, H. Wu, Y. Higaki, H. Otsuka, A. Takahara, "A "non-sticky" superhydrophobic surface prepared by self-assembly of fluoroalkyl phosphonic acid on a hierarchically micro/nanostructured alumina gel film", *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 6824.

細胞
増殖/毒性
酸化
ストレス
分子
生物学
細胞内
蛍光プローブ
細胞
染色
ミトコンドリア
関連試薬
細菌研究用
試薬
膜タンパク質
可溶化剤
ラベル
化剤
二価性
試薬
イオン
電極
その他
機能性
有機材料