

※課題番号 : F-12-WS-0027
※支援課題名 (日本語) : Si 基板への有機ホスホン酸の選択的固定化
※Program Title (in English) : Selective immobilization of organophosphonic acids on Si substrates
※利用者名 (日本語) : 仲田 篤史
※Username (in English) : Atsushi Nakata
※所属名 (日本語) : 早稲田大学 先進理工学研究科 応用化学専攻
※Affiliation (in English) : Department of Applied Chemistry, School of Advanced Science and Engineering, Waseda University.

※概要 (Summary) :

基板への表面修飾剤の固定化は、親水性、生体親和性、耐食性等の基板表面の物理的、化学的性質を制御可能である事や、電子デバイスへの応用展開から幅広く研究が行われている¹⁾。Si の半導体材料としての有用性から、Si 基板への表面修飾剤の固定化の研究は特に盛んである。代表的な表面修飾剤には、シラン系表面修飾剤、リン系表面修飾剤、カルボン酸系表面修飾剤等が挙げられる。その中でもリン系表面修飾剤は表面修飾剤同士の縮合が起こりにくいという利点を持つ²⁾。Si 基板表面へのリン系表面修飾剤の固定化の研究も進められており、Si 基板表面への有機ホスホン酸化合物の固定化等が報告されている³⁾。一方で、表面修飾剤を基板表面に局所的に固定化する研究も盛んに行われている。この手法は基板に作製された表面修飾剤のパターン上に粒子、金属を選択的に堆積させる等の微細構造の作製技術に応用が期待されている。Si 基板はリソグラフィ等を行う事により、同一基板上に OH 終端部と H 終端部を作製する事が可能である。従って、OH 終端部と H 終端部の反応性の違いを利用して、リン系表面修飾剤を局所的に基板上に固定化できる事が予想される。

そこで本研究では、まずリン系表面修飾剤を Si 基板上に局所的に固定化する知見を得るために、リン系表面修飾剤であるフェニルホスホン酸 (phenylphosphonic acid : PPA) と OH 終端 Si 基板および H 終端 Si 基板の反応性を調査した。その知見を基に、フォトリソグラフィにより作製した同一基板上に OH 終端部と H 終端部を有する Si 基板上に PPA を局所的に固定化する事を試みた。

※実験 (Experimental) :

フォトリソグラフィには、UV 露光装置として SUSS 社製 MA6 を用いた。試料は X 線光電子分光分析 (X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)、水との接触角測定によって分析した。XPS スペクトルは ULVAC-PHI VersaProbe WS により測定した。基板の均一性を調査するため、XPS では同一基板上の約 3 mm 離れた 3 点を測定した。X 線の直径は 100 μ m に設定した。水との接触角測定は、光学顕微鏡に Shimadzu moticam 2000、ソフトウェアに Shimadzu Motic Image Plus を用いて測定した。

具体的にはまず表面に SiO₂ 層が約 200 nm 存在する 1 cm \times 1 cm の Si(100)基板を実験に用いた。80 °C の H₂SO₄、H₂O₂ 混合溶液に 10 min 浸漬し表面を洗浄した基板を OH 終端 Si 基板とした。また、OH 終端 Si 基板を 16 % NH₄HF₂ 水溶液に 10 min 浸漬し SiO₂ 層を除去した基板を H 終端 Si 基板とした。また、フォトリソグラフィにより基板の半分が OH 終端部、残りの半分が H 終端部である基板を作製し、この基板を OH / H 基板とした。オートクレーブ中に OH 終端 Si 基板、H 末端 Si 基板、または OH / H 基板を加えた後、5mM PPA クロロベンゼン溶液となるように PPA、クロロベンゼンを加え、135 °C、2h 反応させた。反応後、基板はクロロベンゼン中で超音波洗浄を 2 min 行った。試料名は OH 終端 Si 基板を用いた試料を OH_PPA、H 終端 Si 基板を用いた試料を H_PPA、OH / H 基板を用いた試料を OH / H_PPA とした。

※結果と考察 (Results and Discussion) :

OH_PPA の XPS スペクトルにおいて、191.9 eV 付近に PPA の P2s 由来のピークが観測された。OH_PPA の水との接触角は 79.5°であった。OH 終端 Si 基板の

水との接触角は 53.0°であり、PPA との反応により基板の疎水化が見られた。これらの結果から、OH 終端 Si 基板と PPA の反応が進行したと考えられる。

H_PPA の XPS スペクトルにおいて、PPA の P2s 由来のピークは観測されなかった。H_PPA の水との接触角は 89.3°であった。H 終端 Si 基板の水との接触角は 89.2°であり、反応前後で接触角に違いは見られなかった。これらの結果から、H 終端 Si 基板と PPA の反応は進行していないと考えられる。

Fig. 1 に OH / H_PPA の (a) OH 終端部、(b)H 終端部および(c)PPA 粉末の XPS P2s スペクトルを示す。OH / H_PPA の XPS スペクトルにおいて、OH 終端部では 191.9 eV 付近に PPA の P2s 由来のピークが観測された。H 終端部では PPA の P2s 由来のピークは観測されなかった。これらの結果から、OH 終端部では PPA との反応が進行し、H 終端部と PPA は反応しなかったと考えられる。以上の結果より、OH 終端部と H 終端部の反応性を利用した、PPA の選択的な固定化に成功したと考えられる。

フォトリソグラフィにより作製した同一基板上に OH 終端部と H 終端部を有する Si 基板と PPA を、溶媒としてクロロベンゼンを用いて反応させる事により、OH 終端部のみに選択的に PPA を固定化した。

※その他・特記事項 (Others) :

・参考文献 :

- 1) M. Dubey *et al.*, *Langmuir*, **26**, 14747 (2010).
- 2) P. H. Mutin *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3761 (2005).
- 3) E. L. Hanson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16074 (2003).

・用語説明 :

X 線光電子分光分析(XPS) : 高真空中で試料に X 線を照射し、放出される光電子を検出する分析。放出される光電子は、対象となる原子の内殻電子に起因するものであり、そのエネルギーは元素ごとに定まる事から、エネルギー値を知る事で定性分析を行う事ができる。

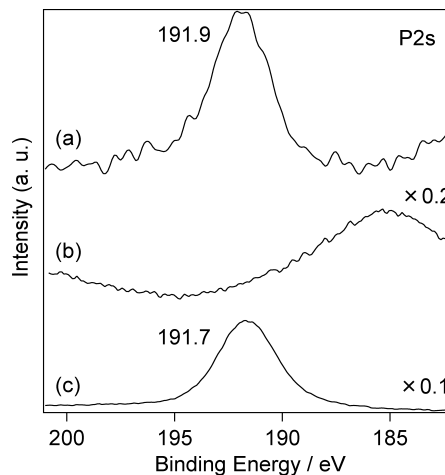


Fig. 1 XPS spectra of (a) OH-terminated section of OH / H_PPA, (b) H-terminated section of OH / H_PPA and (c) PPA_bulk.

共同研究者等 (Coauthor) :

なし。

論文・学会発表

(Publication/Presentation) :

- [1] 仲田篤史, 菅原義之 : 「Si 基板への有機ホスホン酸の選択的固定化」、第 51 回セラミックス基礎討論会 (口頭発表)、仙台国際センター(2013 年 1 月 9 日)

関連特許 (Patent) :

なし。