

自己組織化を利用した表面での分子配列制御

國 武 雅 司

熊本大学工学部物質生命化学科 〒860 8555 熊本県熊本市黒髪 2 39 1

(2003年10月14日受理)

Two Dimensional Molecular Arrangements Prepared by Adsorption-induced Self-organization

Masashi KUNITAKE

Applied Chemistry & Biochemistry, Faculty of Engineering, Kumamoto University
2 39 1 Kurokami, Kumamoto 860 8555

(Received October 14, 2003)

Adsorption-induced self-organization is a new concept for “wet process” techniques for preparing highly ordered molecular adlayers by spontaneous adsorption in aqueous solution. The essential step is a thermodynamically controlled “mild” adsorption, which makes possible rapid surface diffusion and adsorption / desorption equilibrium. 2D-supramolecular structures of various molecules were possible to be constructed by choosing a proper substrate and an electrode potential, that is controlled adsorption STM visualization of highly ordered molecules provides fundamental data on intermolecular interactions.

1. 緒 言

現代社会を支える半導体技術では100 nm以下の描画パターンが既に実用化され、数十 nmスケールでのパターン形成が今後の研究の焦点になっている。その一方、従来型リソグラフィ技術の延長が限界に近づきつつあることは間違いない。そこで全く新たなナノスケールでのパターン構築法が求められており、描画を必要としない自発的構造パターン形成や分子デバイスの初步的モデルと考えられる超分子構造に注目が集まっている。生体系では水素結合などの非共有結合性の相互作用に誘起され、様々な高次構造が自発的に組織化し様々な機能を発現している。同様に人工系においても自発的な組織化（自己組織化）を利用して高次構造をつくりだそうとする研究が、盛んに行われている。生命系の緻密さ、リソグラフィの自由度には遠く及ばないにしても、将来のナノサイエンスを支える基盤となる理論・技術としてこれらの研究は重要であろう。自発的構造形成（広義の自己組織化）は、古典的な結晶成長から非平衡開放系での散逸構造まで多岐な現象が現在では知られている。こうした現

象の解明において、原子分子の直接その場観察を可能とするプローブ顕微鏡は欠くべからざる方法論となっている。特に、電気化学トンネル顕微鏡（STM）を用いて有機分子を溶液中で高解像度観察する技術が、板谷固液界面プロジェクト（ERATO-JST）等の成果¹⁾により、現在では確立されている。これにより固体表面での分子の吸着構造にとどまらず、動的過程の観察を通して、界面での分子の自己組織化現象を“目で見る”形で解明することが可能となってきた^{1~16)}（Fig. 1）。このような自己組織化・または自己集積挙動の分子スケールでの解明は、基本的な精密分子配列制御技術の確立へつながっている。ここでは溶液から固体基板上への吸着制御による分子配列制御に関する研究を紹介する。

2. エピ膜と吸着自己組織膜

有機分子の吸着構造は、界面（固体表面）からのエピタキシャルな相互作用と吸着分子間相互作用との両方の相互作用のバランス（綱引き）で決定されている。ここでは単結晶表面への吸着系において、前者の寄与の強い系をエピ膜、後者が支配的な系を吸着自己組織化膜と定義する（Fig. 2）。極端にいえば、エピ膜は速度論的制御を強く受けた化学吸着的な非可逆吸着系であるのに対し

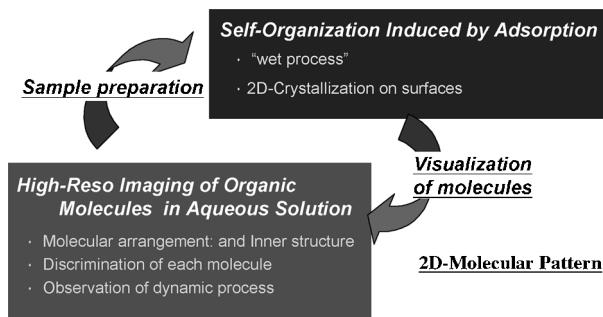


Fig. 1. Self-organization of 2D-molecular patterns as a bottom up Nanotechnology.

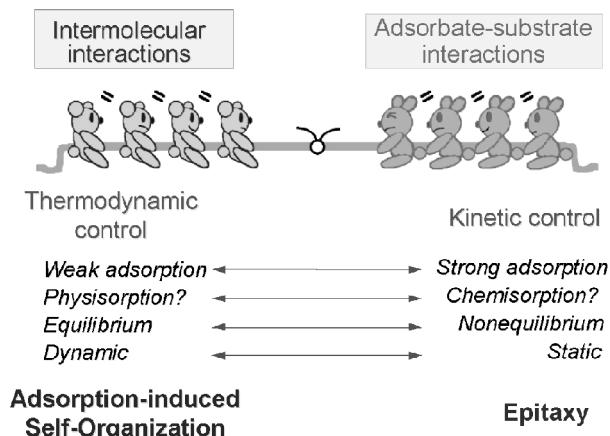


Fig. 2. Adsorption states vs. strength of adsorption.

て、吸着自己組織化膜は物理吸着的な吸着平衡系である。実際には、吸着自己組織化膜とエピ膜の間に明確な境目は存在しない。基板からの規制（エピタキシー）と分子同士の規制（自己組織化）の綱引きにより、ある時はどちらかの傾向が強く反映され、ある時は両方の性質が同時に観察される。

基板から強く規制された吸着膜（エピ膜）は、触媒化学や表面化学の分野において古くから連続と研究されており、プローブ顕微鏡だけではなく様々な超高真空系表面分析手法を駆使した研究が広く行われている。また有機超薄膜作成法の一つとして、近年広く普及したセルフアッセンブル膜（SAM）も、S原子と金表面の特異的な化学吸着を利用してあり、基板からの寄与が大きい化学吸着膜であるといえる。金などの単結晶表面でのSAMでは、エピタキシャルな吸着構造を示すことが確認されている。現在では、アルカンチオールだけではなく、芳香族分子を含む様々なS原子を含む分子の吸着薄膜が研究されている。

一方、基板との相互作用が比較的弱い系では、基板表面での分子の自由度（表面拡散や吸脱着平衡）が高まり、

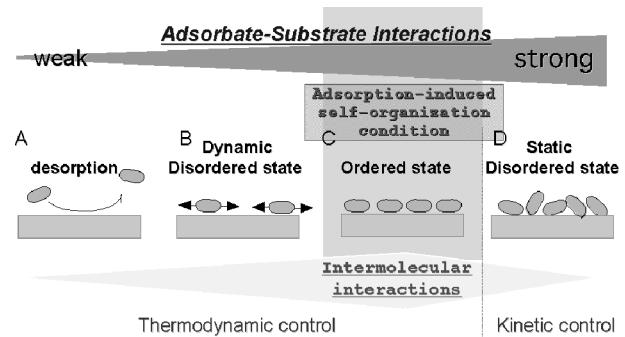


Fig. 3. Balance of interactions on adsorption.

分子間相互作用の影響が吸着膜の構造に大きく反映する。また吸着平衡系であるため、平衡に影響する濃度・温度・塩強度など溶液相の条件にも、吸着挙動は比較的大きく影響される。このような系では、基板からの規制よりも分子 基板間相互作用を駆動力により二次元的に自己組織化する現象が観察される。我々は、このような現象を吸着自己組織化（Adsorption-induced self-organization）と名付け⁶⁾、古典的なエピ膜やSAMと区別している。比較的分子との相互作用の弱い基板上の蒸着膜では、基板と分子膜の格子間隔が大きくなっていても二次元配列した分子膜を形成することができる事が、真空蒸着系においてファンデルワールス・エピタキシーとして知られており、吸着自己組織化と類似した概念といえる¹⁷⁾。

吸着自己組織化は、強すぎない弱すぎない吸着系において現れる。Fig. 3に基板と分子の相互作用の強さから、吸着状態の違いをAからDの4つの状態に簡略化して示した。AからCは、熱力学的平衡条件下での吸着である。前述したように基板からの相互作用の寄与だけでなく、溶液相と表面相との分配（平衡）に影響する溶液条件の影響を強く受ける。

Aは、実質的に吸着がほとんど起こらない系で基板との相互作用が極端に弱く、また溶液相側に平衡が傾いている状態にある。やや相互作用が強くなった（吸脱着平衡がやや表面相側に傾いた）系（B）では、分子は表面上に引き寄せられるが、速い吸脱着平衡状態にあり、表面に固定されてはいない。スペクトル的平均情報では存在が確認できるが、通常のプローブ顕微鏡では確認できない。BとDの間に当たるCの条件が、吸着自己組織化に相当する条件である。吸着後の孤立分子の側方拡散や吸脱着平衡が維持されており、分子 基板間相互作用より分子間相互作用が大きく反映される。これらの現象は、吸着により引き起こされた表面での自己組織化であるので、吸着自己組織化と呼んでいる。実際に、有機分子と

基板の吸着の強さを制御することにより、単なるエピタキシーではなく、分子間相互作用により二次元結晶化した分子膜を作製することができる。Dは分子 基板間相互作用が非常に強い場合で分子は強く基板に固定される吸着系である。強い吸着系では、吸脱着平衡が非常に遅く、吸着後の再配列も困難なため、ランダムで不均一な吸着状態をとりやすく、速度論的制御が重要となる。

溶液からの自発的吸着に基づいて自己組織化を誘起するためには、強すぎず弱すぎない適度な吸着条件を探す必要がある。その際、基板の選択がます重要である。基板の選択によって自己組織化を誘起させた典型的な例として、ヨウ素修飾金(111)面上に形成されたポルフィリンやクリスタルバイオレットなどの比較的大きな芳香族有機分子の二次元配向膜(Fig. 4)がある^{1~5)}。未修飾金表面への吸着では、アトランダムな吸着膜しか得られないが、ヨウ素修飾金属単結晶表面では非常に高度に配列した二次元配向分子膜を生成する。ポルフィリンのような比較的大きく複雑な分子では、基板との相互作用が強く複雑になりやすく、ランダム吸着に陥りやすい。ヨウ素を修飾した金属表面では、分子 基板間相互作用が比較的弱いので吸着した分子は表面を動き回ることができ、最終的に分子間の相互作用で二次元的に自己組織化する。Fig. 5には、配列過程で観察されたポルフィリン分子のひも状一次元会合体を示した。このようなひも状の会合体が動き回しながら、二次元配列に変化していく様子や二次元配列ドメインが成長していく様子など、実

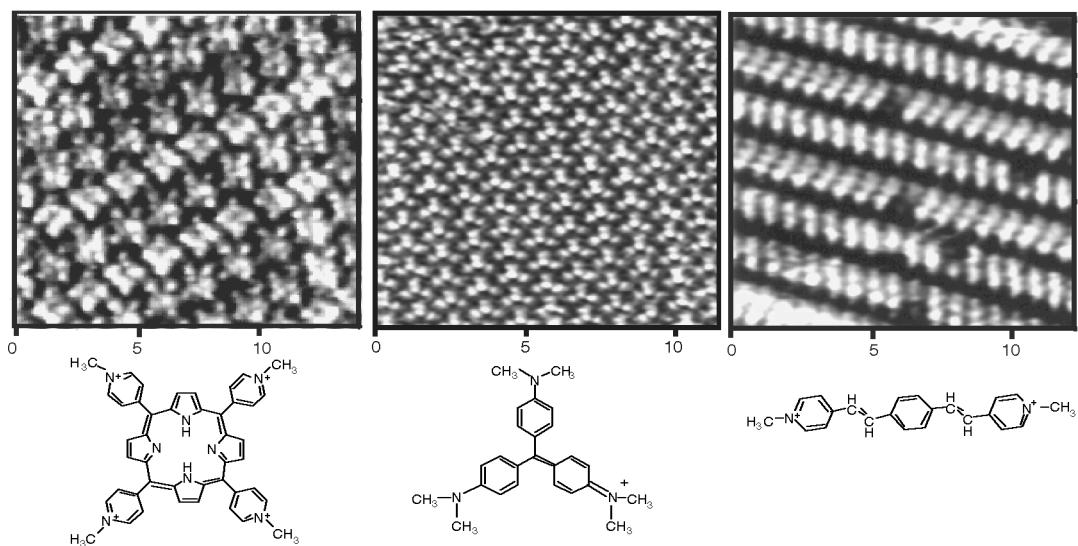


Fig. 4. In-situ STM images of various organic molecules on iodine-modified Au(111) surfaces.

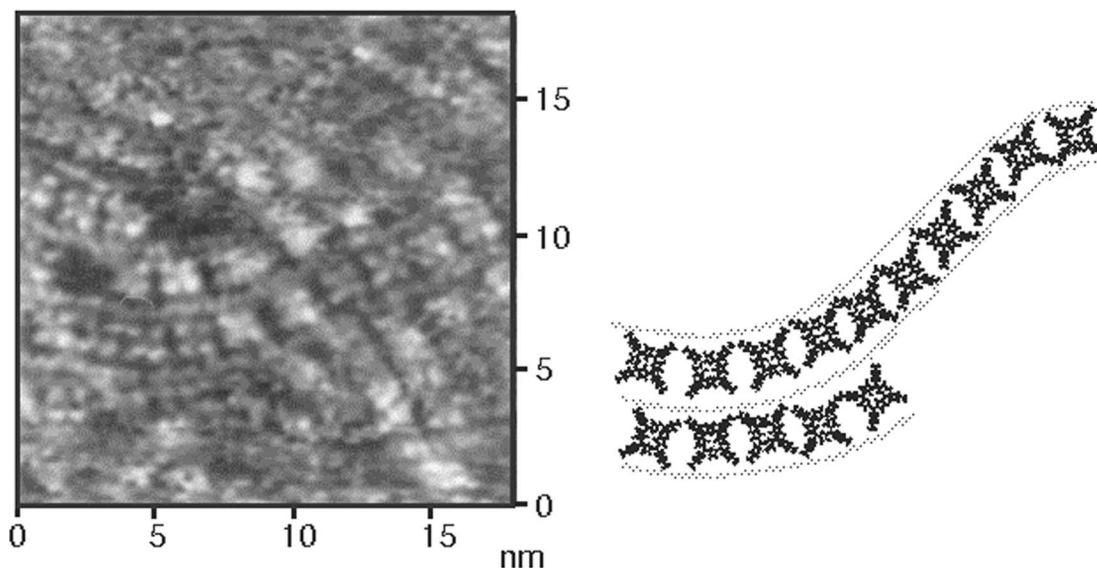


Fig. 5. 1D-self-ordered strings of porphyrine molecules at very early stages of adsorption.

際に表面で分子が動き回りながら自己組織化（二次元結晶化）する様子が観察されている。吸着自己組織化条件では、ほとんどの場合、孤立した分子は固定されておらず、表面を動き回っている。二次元結晶化（自己組織化）してはじめて、表面に固定され、STMで分子像を捉えることができる。この表面での側方拡散の自由度が、分子間に拠る自己組織化を可能としているといえる。

3. 電位制御を利用した吸着自己組織化の誘起

吸着自己組織化に適した適当な吸着系の設定には、基板の選択のみならず電位の制御も大変有効である。電極電位により吸着挙動が大きく変化することは古くからよく知られている。基板の選択などと異なり、電位制御では容易に吸着の強さを mV 単位で精密且つ連続的に変化させることができるという利点を持っている。ホスト・ゲスト化学のみならず分子認識素子や超分子を形成するパートとして、近年、超分子化学において注目を集めているシクロデキストリン（CyD）の Au(111) 面への吸着の電位依存性を Fig. 6 にまとめた⁶⁻⁸⁾。CyD 分子は、電位により脱離・吸着自己組織化・ランダム吸着の 3 つの吸着挙動を可逆的に示す。電位制御していない Au(111) 表面には、CyD 分子は強くランダムに吸着する。金属基板への中性分子吸着系の多くは、電位を pzc (point of zero charge) から負にかけていくことで吸着を連続的に弱めることができる。実際、ある程度以上負の電位に設定すると、CyD 分子の脱離が観察される。吸着が強すぎず弱すぎない適当な電位領域に、分子間相互作用により分子が自発的に自己組織化する条件が存在する。ポリマーの包接により生成するナノチューブ構造（ポリロタキサン）が広く知られているが、吸着自己組織化条件

では、吸着により表面に濃縮された CyD 分子が一級、二級水酸基同士の水素結合を駆動力として一次元的に配列し、ナノチューブ状構造を形成する。このようなナノチューブ構造の形成は、分子自身の自己組織化による分子膜形成であることを証明している。Fig. 7 に示したように、グルコースの数が異なる 3 種類の CyD のどれも同様にナノチューブ構造を形成するが、自己組織化に適した電位領域は分子ごとに異なっていた。 α -CyD よりもより大きな β 、 γ -CyD は、基板分子相互作用がより強く、 α -CyD よりもより負に電位を設定することで基板分子間の相互作用を弱めなければ自己組織化できなかった。

ナノチューブ構造を比較すると、 α -CyD ナノチューブは、 $\sqrt{3}$ 方向に配列していることがわかる。しかし β 、 γ -CyD ナノチューブは、より長いナノチューブが形成され、その配列方向は基板からの規制を受けていないよう見える。

実は、電位制御を切ると CyD ナノチューブ構造は壊れてしまい、ランダム吸着の状態に戻ってしまう。これらの結果は、吸着自己組織化によって誘起された分子膜構造が、吸着（基板分子相互作用）と自己組織化（分子間相互作用）の微妙な熱力学的バランスのうえに成り立っていることを証明している。

4. 吸着自己組織化による二次元トリメシン酸ネットワーク構造の発現⁹⁾

CyD の系で明らかなように吸着自己組織化では、自由度を残したまま分子を表面に濃縮することで分子間相互作用を引き出し、固液界面での二次元結晶化を可能にする。分子間結合部位を複数導入した分子（分子レゴ）

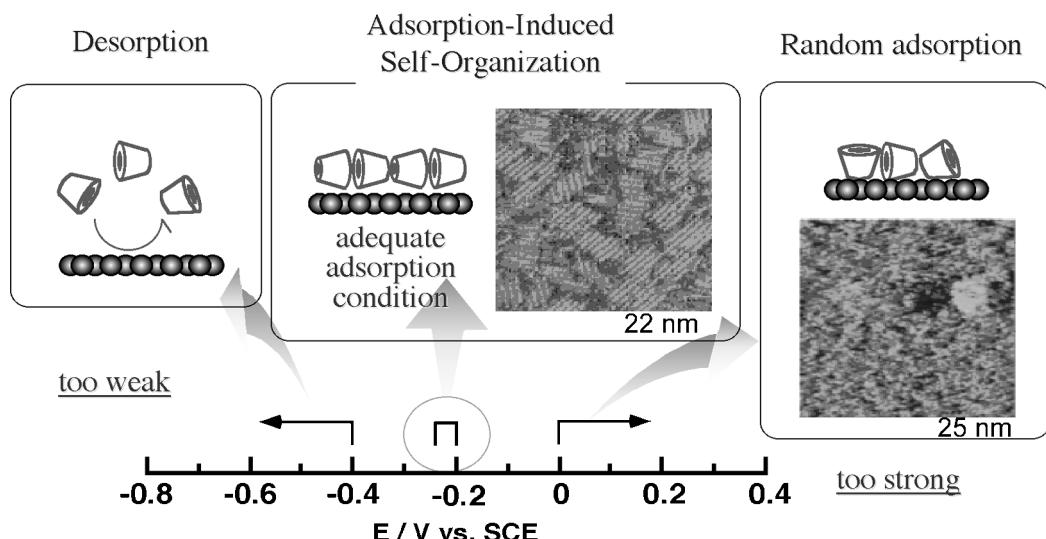


Fig. 6. Typical potential dependence for adsorption states of cyclodextrin.

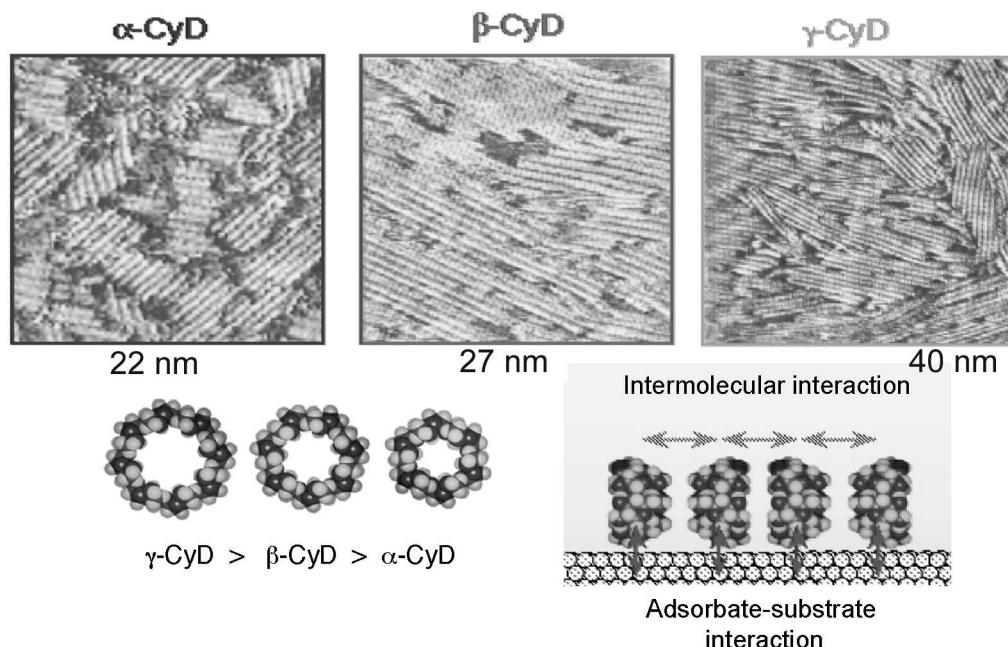


Fig. 7. Comparison of CyD-nanotubes prepared by adsorption-induced self-organization.

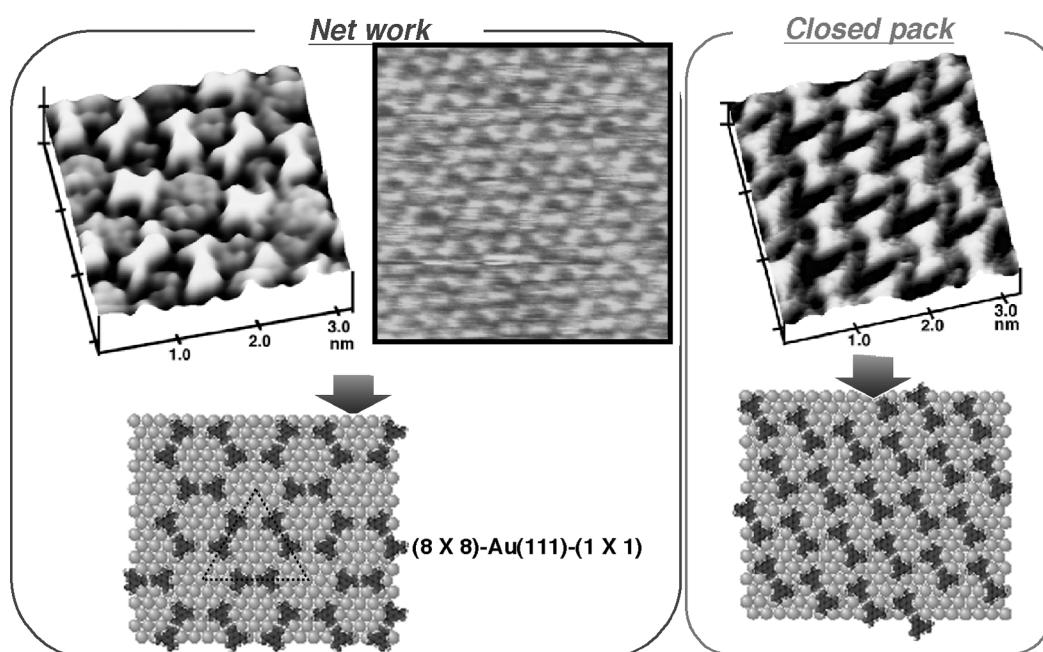


Fig. 8. Supramolecular arrangements of trimesic acid prepared by adsorption-induced self-organization.

を吸着自己組織化に応用することで、積み木細工かパズルのように二次元超分子構造を構築することも可能となる。Fig. 8 に電位制御により吸着自己組織化させたトリメシン酸の STM 像を示した。トリメシン酸のカルボン酸基同士が向き合いあうことで、水素結合による二次元ネットワーク構造を構築している。実は、この系は自己組織化膜であると同時に $(8 \times 8)\text{-Au}(111)$ 構造を持つエピ膜である。エピタキシー（集積）と自己組織化が同

時に発現した系であり、分けて考え得る概念ではないことを示している。この結果は、分子レゴを用いた設計可能な多彩な二次元分子パターンの自己形成への道を開くものとして期待される。

さらに興味深いことに、この系では “order to order” 相転移が観察された。電位により吸着を制御していくと、未吸着状態と飽和未配向吸着の間にネットワーク構造だけでなく、カルボン酸基間の結合によらない、より表面

密度の高いヘキサゴナル構造がより吸着の強い領域に現れる。このことは、電位制御による吸着は表面濃度の制御であり、表面濃度により熱力学的安定構造が変化することを示している。分子機械につながるナノ分子集合構造の電気化学を用いた動的制御としても興味深い。

吸着自己組織化において、電位制御は必要条件ではない。溶液相と吸着相との吸・脱着平衡を動かすことで、電位制御なしでの自己組織化を誘起することは可能である。例えば、試料や電解質濃度を上げることや温度を下げるとは、吸脱着平衡を吸着側に動かすことになり、電位制御と同様に表面濃度を熱力学的に制御することになる。しかし電位制御による吸着の制御は、吸着の強さを緻密かつ連続的にそして自由に変化させることができたため、吸着現象を界面の相変化として解明し理解することに大いに役立つ^{10, 11)}。

以上のように、これらの吸着系は、表面上の特定サイトへの集積として捉えるより、界面という場に濃縮された分子の動的な自己組織化として、溶液中の分子集合体形成と類似の現象として理解することによりその本質が明らかになる。

Self-Assembly と Self-Organization の定義は混迷しており、現在でも必ずしも明確となっていない^{18, 19)}。一つの定義として、表面などのテンプレート上に分子が配列、あるいは積層する場合を Self-Assembly とし、構成要素自身の自己集合能力によって「テンプレート」なしに構築される場合を Self-Organization としている。この定義に従うと、吸着系はすべて Self-Assembly であるという解釈も成り立つが、溶液中の分子集合体形成に近い動的な現象であるという意味で、一般的な SAM 膜やエビ膜と区別し、あえて吸着自己組織化と呼んでいる。

5. さ い ご に

本報告では、吸着平衡系の熱力学的精密制御により引き出される分子の自己組織化、吸着自己組織化現象に関する研究を紹介した。より基板からの影響の大きなエビ膜に関しても、ここで紹介したような電位を用いた精密制御は、速度論的吸着制御として有効である。蒸着を用いないウエットプロセスでのフラー^{12~16)}などのエビ膜作成が検討されており、分子線エピタキシーなどの洗練された蒸着技術に相当する高品質エビ膜の作成が可能となっている。吸着自己組織化などの溶液から基板表面への分子組織化法は簡便であるだけでなく、室温、水溶液からという極めて穏やかな条件での製膜であるため、ドライプロセスでは困難な高分子量かつ化学的に不安定な蛋白質などの生体分子への展開も可能であろう。ここでは、STM を用いた低分子吸着系の成果を紹介したが、

AFM を用いた高分子の組織化研究も進んでいる。剛直な高分子の絡み合いを適切に制御することで、メソスケールの構造制御の可能性が明らかになってきている^{20, 21)}。

分子デバイスという概念が提案されて 20 年以上になるが、未だにその明確な方向性が見えていない。しかし、ここに一部を紹介したウエットプロセスによる界面での分子配列制御技術は、超分子化学（分子組織化学）と表面化学の融合であり、有機化学からナノテクノロジーへの架け橋となる可能性を秘めている。二次元パターンの自発的形成・多成分系での面内分子配列制御に関する研究が 次世代のナノテクノロジー基盤技術として発展し、やがては分子デバイスへつながっていくことを期待したい。

謝 辞

板谷固液界面プロジェクト (ERATO-JST) で行った研究と、藤木らせん協調高分子プロジェクト (CREST-JST) 熊本大学グループでさらに展開した研究から紹介しました。プロジェクトリーダーであった板谷謹悟教授(東北大)，藤木道也教授(奈良先端大)，そして板谷プロジェクト同僚、多くの学生を含む藤木プロジェクトでの共同研究者ならびに熊本大においてご支援いただいた平山忠一教授、谷口 功教授、坂田眞砂代博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) M. Kunitake, N. Batina and K. Itaya: *Langmuir* **11**, 2337 (1995).
- 2) N. Batina, M. Kunitake and K. Itaya: *J. Electroanal. Chem.* **405**, 245 (1996).
- 3) K. Ogaki, N. Batina, M. Kunitake and K. Itaya: *J. Phys. Chem.* **100**, 7185 (1996).
- 4) K. Itaya, N. Batina, M. Kunitake, K. Ogaki, Y.-G. Kim, L.J. Wan and T. Yamada: *ACS Monography in Electron Spectroscopy and STM / AFM Analysis of the Solid-liquid Interface* **656**, 171 (1997); A. Wieckowski, Eds.: "ACS Symposium Series 656, Chapter 13" (Solid-Liquid Electrochemical Interface, 1997).
- 5) M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina and K. Itaya: *Langmuir* **13**, 1607 (1997).
- 6) A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi and C. Hirayama: *J. Electroanal. Chem.* **472**, 163 (1999).
- 7) A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi and C. Hirayama: *Colloid Surf. A: Physico-chem. Eng. Aspects* **169**, 27 (2000).
- 8) A. Ohira, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama, M. Kunitake: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5057 (2003).

- 9) Y. Ishikawa, A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake: *Chem. Comm.* **22**, 2652 (2002).
- 10) T. Sakai, A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake: *Chem. Lett.* 782 (2001).
- 11) A. Ohira, M. Sakata, C. Hirayama and M. Kunitake: *Organic & Biomolecular Chemistry* **1**, 251 (2003).
- 12) S. Uemura, A. Ohira, T. Ishizaki, M. Sakata, M. Kunitake, I. Taniguchi and C. Hirayama: *Chem. Lett.* 279 (1999); Correction, 536 (1999).
- 13) S. Uemura, M. Sakata, I. Taniguchi, M. Kunitake and C. Hirayama: *Langmuir* **17**, 5 (2001).
- 14) M. Kunitake, S. Uemura, O. Ito, K. Fujiwara, Y. Murata and K. Komatsu: *Angewandte Chemie* **41**, 969 (2002).
- 15) S. Uemura, P. Samor, M. Kunitake, C. Hirayama and J. P. Rabe: *J. Mater. Chem.* **12**, 3366 (2002).
- 16) S. Uemura, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama and M. Kunitake: *Thin Solid Films* **409**, 206 (2002).
- 17) 小間 篤・八木克道・塚田 捷・青野正和編著: “表面科学入門”(丸善出版, 1994).
- 18) 山口智彦: 化学と工業 **54**, 1363 (2001).
- 19) 君塚信夫: 「特集 高分子の組織化と新機能」高分子 **51** (4), (2002).
- 20) T. Imase, A. Ohira, K. Okoshi, N. Sano, S. Kawauchi, J. Watanabe and M. Kunitake: *Macromolecules* **36**, 1865 (2003).
- 21) N. Yamada, T. Komatsu, H. Yoshinaga, S. Edo and M. Kunitake: *Angewandte Chemie Int. Ed.* **42**, 5496 (2003).