

有機バイオ単分子薄膜の周期構造の解析
**Analysis of periodic structure of organic monomolecular thin films
for binding of biomolecules on glass substrate**

酒井 千尋, 湊 淳一

Chihiro Sakai, Junichi Minato

日本板硝子テクノロジー株式会社

NSG Techno-Research Co.,Ltd.

SPring-8 の BL19B2 ビームラインのすれすれ入射 X 線回折の測定によって、ガラス基板上に成膜されたヨードシランとアミノシランのバイオ単分子薄膜の単分子鎖の周期構造の測定と解析を行った。この結果、バイオ単分子薄膜のみの単分子鎖が形成する充填構造を示す回折線を得ることができ、3.15Å 付近に単分子鎖が形成した周期構造を明確に見出すことができた。この周期構造を示す回折線の強度はサンプルの状態や条件によって変化した。

キーワード：ヨードシラン、アミノシラン、有機単分子薄膜、すれすれ入射 X 線回折、周期構造

背景と研究目的：

ガラス基板を用いた薄膜製品の開発では、高機能、高付加価値、コストダウンなどの多方面のニーズに対応するために、10nm 以下の極薄膜化、有機材料の薄膜化、無機と有機材料のハイブリッド化、また表面ナノ構造の付加など技術的な向上が著しい。このような研究開発の流れの中で、エネルギー、バイオなどの商品開発も進んでいる。

ガラス基板上の有機修飾基を持つ機能商品に対しても、アミノシランやヨードシランの単分子膜は官能基が化学的に活性であることからバイオ分子を基板上に固定化することができるために興味を持たれている。これらの単分子鎖の配向や集合体が構成する構造的な特徴は製品の性能を左右する場合が多い。フルオロアルキル基よりも分子鎖の短いヨードシランの分子鎖の配向性を評価に対しては、ラボの X 線回折装置を用いてすれすれ入射 X 線回折を行っているが、照射ビームは輝度が低く平行性が良くない、また回折 X 線のバックグランドが高いことによって、十分な結果が得られていない。既に報告されたアミノシラン単分子薄膜に関する評価技術としても、Metwalli[1]や Kowalczyk[2]には分子鎖のモデルが示されているが、X 線回折によってこれらの単分子鎖が詳細に調査された例は見出せなかった。

そのために、SPring-8 の高輝度放射光を用いてこの測定技術の改善と構築を行う必要がある。すれ

すれ入射 X 線回折法がバイオ単分子薄膜の分析にも応用できれば、X 線回折の測定技術の応用性が向上し、製品開発を含めた技術開発に大きく貢献できる試験評価技術となる。

実験：

BL19B2 の多軸 X 線回折装置を用いたすれすれ入射 X 線回折は、ガラス基板の上にコートされたヨードシランとアミノシランの単分子鎖が形成する薄膜に対して、10keV ($\lambda = 1.2398\text{\AA}$) の X 線を用いて、検出器をサンプル面内で水平に走査する測定方法で行われた。X 線の入射角度は 0.12° に設定した。この入射角度は数 nm 以下の単分子薄膜のみに照射される角度である。ゴニオメーターは $2\theta = 20 \sim 27^\circ$ の範囲でスキャンされ、 0.1° ステップに対して 60sec のカウントで測定された。

結果および考察：

図 1 は、ヨードシランの単分子薄膜のすれすれ入射 X 線回折の測定結果を示した。サンプル A から D はそれぞれ異なる成膜条件で作製したものである。これらの測定結果から、ヨードシランの単分子鎖は約 3.15\AA 付近に充填構造から由来する周期構造を持っていることがわかる。また、 2.7\AA 付近にも強度の低い回折線を確認でき、主構造に伴って分子鎖の配向の周期構造が存在することが示された。

これらの単分子鎖が形成する 3.15\AA の周期構造は、ヨードシラン単分子薄膜の性能に大きく関係する可能性が考えられるので、図 1 のような解析を今後も継続することの重要性を確認した。

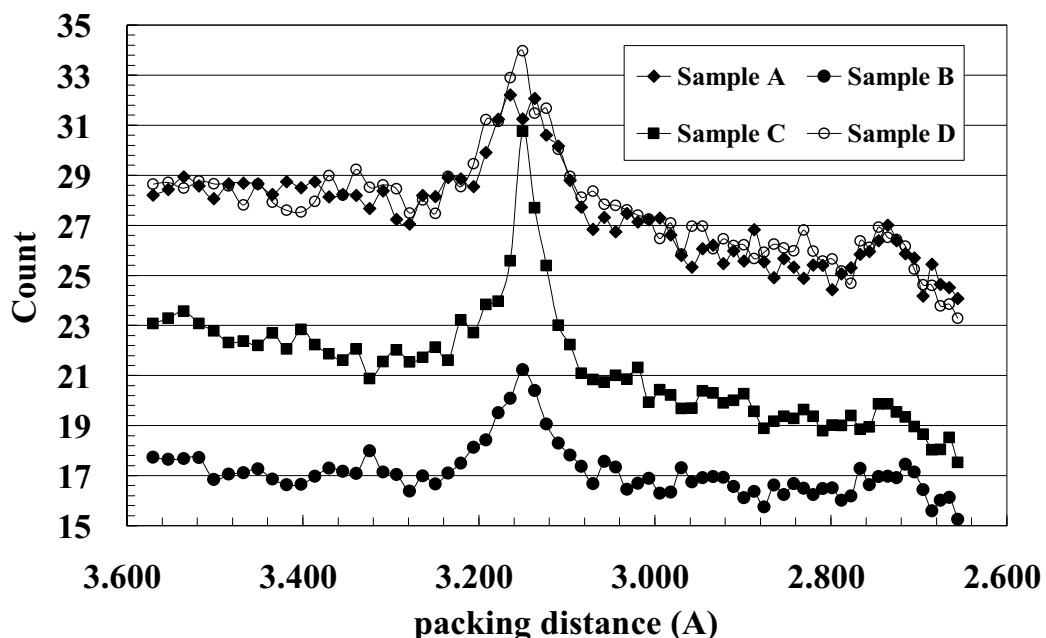


図 1. BL19B2 でのすれすれ入射 X 線回折の結果 (3 サンプル比較：入射角 0.12°)

図2は、ラボの X 線回折装置 (45kV-200mA : 9kW) で測定したヨードシラン単分子薄膜のすれすれ入射 X 線回折の測定結果である。測定したサンプルは図1に示した Sample-D と同じものである。SPring-8 での測定後に X 線の入射角度を調節して ($\omega = 0.14^\circ$)、スキャン速度を 1.5 倍 (90sec) とし測定した結果、3.15Å と 2.7Å の回折線を確認できるようになった (測定は He ガス雰囲気中で行った)。ただし、照射ビームの平行性が SPring-8 よりも劣ることや、スリット周辺での真空引きなどが無いこともありバックグラウンドが高くなっている。汎用的にはサンプル間の比較は可能と思われるが、詳細な解析に対しては今回測定した BL19B2 での測定が最も適していると考えられる。

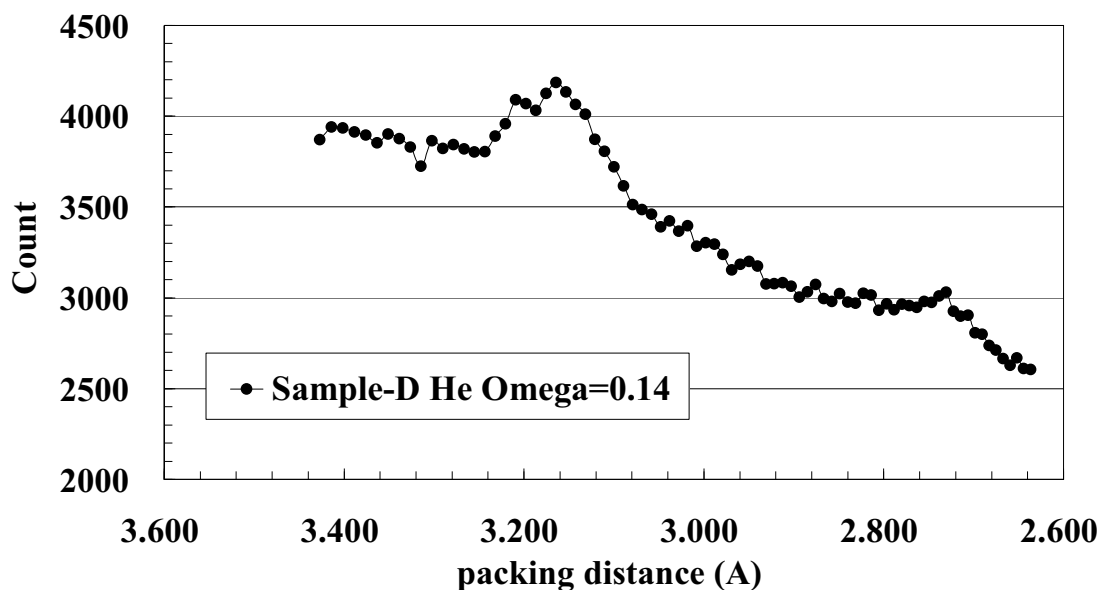


図2. ラボの X 線回折装置によるヨードシラン単分子薄膜のすれすれ入射 X 線回折の測定結果
X 線入射角度 $\omega = 0.14^\circ$ 、回折線に対する強度の角度補正を実施した。

図3は、BL19B2 でのアミノシランの単分子薄膜のすれすれ入射 X 線回折の測定結果を示している。ヨードシランよりも原子番号の小さな元素から構成されたアミノシランでは、SPring-8 での X 線回折によっても 3.15Å 付近に単分子鎖の周期構造の存在を示す回折線の存在を確認できなかった。図3に示した測定では、X 線の入射角度を $\omega = 0.10^\circ$ から 0.16° まで連続的に変化させたが、どちらの X 線入射角度に対しても回折線は確認できなかった。

これらの原因としては、①アミノシランの単分子鎖は周期構造を作らない、あるいは②測定条件の更なる最適化などが必要、などが考えられる。今後も、X 線反射率測定による密度分布やすれすれ入射 X 線回折の最適な測定条件の調査なども並行して進めていかねばならない。

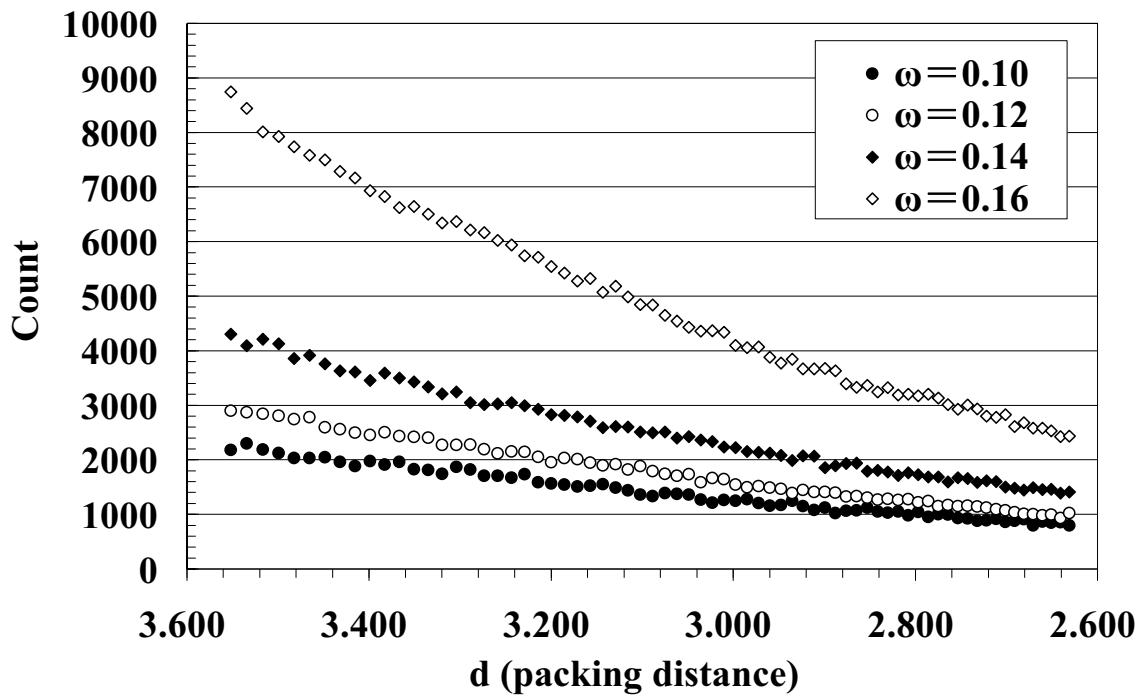


図3. 単分子鎖の短いフルオロアルキルシランのすれすれ入射 X 線回折の結果 (入射角 0.12°)

今後の課題：

今回の SPring-8 の BL19B2 ビームラインでの X 線回折において、ヨードシラン単分子薄膜を構成する単分子鎖の充填構造を示す回折線を検出することができた。この結果は、すれすれ入射 X 線回折を用いたバイオ単分子薄膜の評価技術に対しては初めての分析例と思われる。ただし、末端構造にヨウ素を含まないアミノシランの単分子薄膜に対しては周期構造を検出することが出来なかった。これらの測定方法の改善と条件の最適化は今後進めなくてはならない。

参考文献：

[1] Metwalli,E., Haines,D., Becker,O., Conzone,S. and Pantanoa,C.G.

“Surface characterizations of mono-, di-, and tri-aminosilane treated glass substrates”

Journal of Colloid and Interface Science, **298**, 825–831, (2006)。

[2] Kowalczyk,D., Slomkowski,S., Chehimi, M.M. and Delamar,M.

“Adsorption of aminopropyltriethoxy silane on quartz: an XPS and contact angle measurements study”

Int. J. Adhesion Adhesives, **16**, 4, 227-232, (1996)。