

第一章 緒論

自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM)とは、分子が自発的に材料表面上に均一かつ高密度に配列することで形成された単一分子層の膜のことである。材料の濡れ性、ゼータ電位、密着性、仕事関数などの多くの性質はその表面数〜数十 nm が大きく影響するため、SAM はダイナミックに表面特性を変化させることができる。SAM を形成する代表的な材料としては、古くから使われているシランカップリング剤、チオール誘導体、そして最近使われはじめたホスホン酸誘導体がある[1]。近年では、光を用いて任意の領域を求める性質に変化させるフォトリソグラフィ技術においても SAM が注目されるようになり、エレクトロニクスやバイオロジ分野において使用例が報告されるようになった。一般的に SAM の分解には短波長 UV が必要になるため、露光条件の制限やポストパターンニングに不向きな点があった。そのような背景から、近紫外露光で分解する 2-ニトロベンジル基によって表面修飾剤の官能基を保護した光分解性表面修飾剤が合成され、UV 露光によって基板上に露出した官能基の物性（濡れ性や電荷）や化学反応（共有結合、配位結合、重合）を利用したパターンニング技術への展開がなされてきた。我々はこれまでに撥水性のペルフルオロアルキル鎖を有する 2-ニトロベンジル基から構成された光分解性シランカップリング剤を合成し、フォトマスクを通した露光によってミクロン領域において濡れ性の差を制御することで導電性銀ナノ粒子インクの高解像度（線幅 5 μm ）パターンニングに成功した[2]。この成果は導電体や半導体インクを選択的に塗布することを目的としたプリンタブルエレクトロニクス分野の発展に大きな役割をもつ。しかしながら、ペルフルオロアルキル基は近年、環境負荷が大きいことを理由に規制が厳しくなっており、代替材料の開発が求められてきた。そこで本論文では撥水性部位として POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) を有する新しい光分解性シランカップリング剤を合成することで、代替材料としての検討を行った。(二章)

さらに我々は近年のデバイス発達を牽引している Al_2O_3 基板や ITO (Indium Tin Oxide)基板などの金属酸化物に対して優れた SAM を形成するホスホン酸誘導体に着目した。光分解性シランカップリング剤やチオール誘導体は多くの研究者がこれまでに多様な材料を報告しているが、光分解性ホスホン酸誘導体に関しては比較的新しい修飾剤ということもありその報告例は非常に限られている。例えば、2008 年および 2012 年に Bardecker らが報告した安息香酸を 2-ニトロベンジル基で保護した光分解性ホスホン酸がある。それらを用いて酸化ハフニウム上への SAM の形成とパターン露光を行うことで、濡れ性の違いを利用した単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 分散溶液の堆積に成功しており、光分解性ホスホン酸誘導体 SAM の高いポテンシャルを示した[3,4]。しかしながら、光分解性ホスホン酸誘導体の合成例はこの安息香酸を保護した材料だけであり、上記の通り官能基を反応の足場として多くの分野に展開する場合、多様な官能基を基板上に導入可能な新しい材料の開発が必要である。本論文では、露光後にアミノ基、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基を導入可能な光分解性ホスホン酸誘導体の合成を行い、それぞれの SAM の評価を行った(第三章、四章)。さらに、これまでなかった新しいコンセプトとして、一度の露光によって位置選択的なアミノ基とカルボキシ基領域を作製可能な光分解性ホスホン酸誘導体についても検討を行った(第五章)。

第二章 POSS を有する光分解性シランカップリング剤による表面改質と

銀ナノ粒子インクのパターンニング

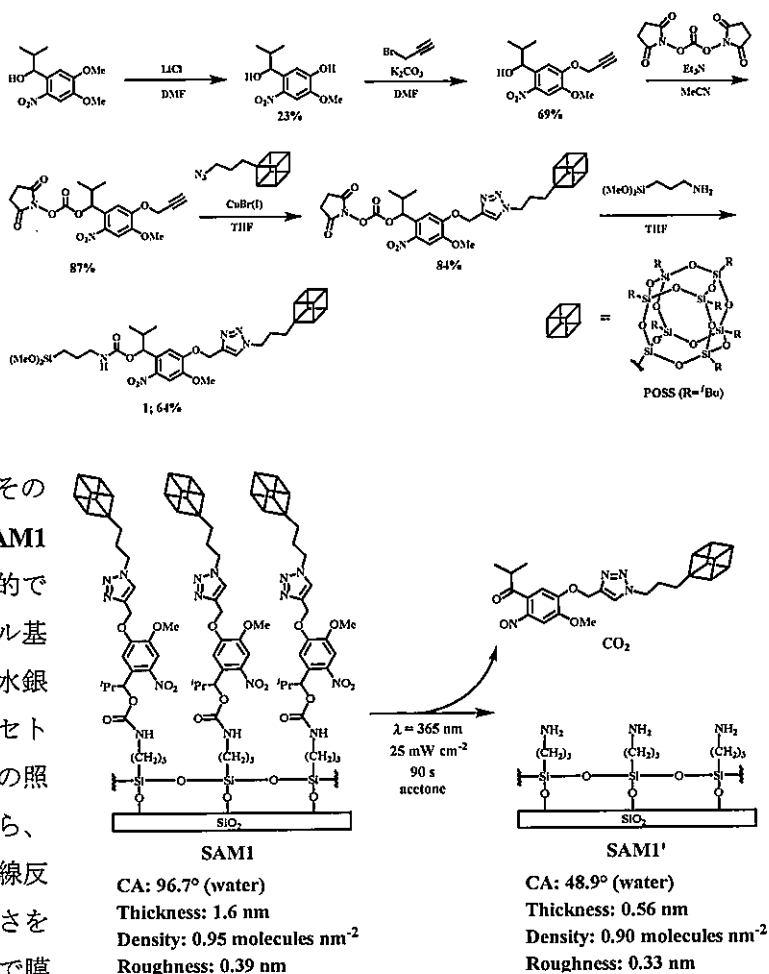
基板表面上における親水-撥水領域のナノ〜ミクロンレベルでの制御は濡れ性の差を利用した導電性インク

の選択的塗布からなる金属配線形成において非常に重要である。我々は第一章で記した通り、ペルフルオロアルキル基を撥水性部位として有する光分解性 SAM を用いた手法を提案したが、フッ素系材料を用いることから代替材料の開発が求められてきた。そこで、撥水性部位として POSS 誘導体に注目した。POSS は有機・無機ハイブリッド材料として知られ、様々な誘導体の合成およびその応用が報告されている。その中で、アルキル鎖を置換基として持つ POSS を有する材料によって形成された Langmuir-Blodgett 膜やポリマー薄膜は高い撥水性を示すことが知られている[5,6]。本研究では、その高い撥水性に期待してイソブチル基を有する POSS 誘導体を含む光分解性表面修飾剤 1 の合成、SAM の光分解前後評価および銀ナノ粒子インクのパターンニングを行った。

Scheme 1 に 1 の合成経路を示す。2-ニトロベンジルアルコール誘導体を出発原料として、5 位の脱メチル化、アルキン導入、活性エステル基の導入、ヒュスゲン環化付加反応による POSS の導入を行い、最後に (3-aminopropyl)trimethoxysilane との反応により POSS 部位を有する光分解性シランカップリング剤 1 を合成した。

熱酸化膜付きシリコンウェハに 1 を用いて SAM1 の調製を行った。超音波洗浄および UV/O₃ 処理によって表面処理した基板を 1 の 0.1 mM トルエン溶液中に 24 時間浸漬、その後、クロロホルムで超音波洗浄することで SAM1 を得た。SAM1 の水の接触角は 96.7°と撥水的であり、これは、POSS から分岐したイソブチル基の影響であると考えられる。光照射は超高圧水銀灯を用いて波長 365 nm、照度 25 mW/cm²、アセトン中で行い SAM1' を得た。90 秒間 (2.3 J) の照射で水の接触角は 48.9°まで低下したことから、迅速に分解することが分かった。さらに、X 線反射率法 (XRR) によって膜厚、膜密度、膜粗さを測定した結果、露光後に膜厚は低下した一方で膜密度や膜粗さにほとんど変化はなかった (Figure 1)。続いて 10 μm 幅の格子状のフォトマスクを通して同条件で光照射を行い、導電性銀ナノ粒子インクをスピコートによって塗布した。その結果、露光部分にのみインクが堆積したことから、POSS 誘導体が撥水性部位としての役割を担うことが分かった。

Scheme 1. Synthetic route of 1



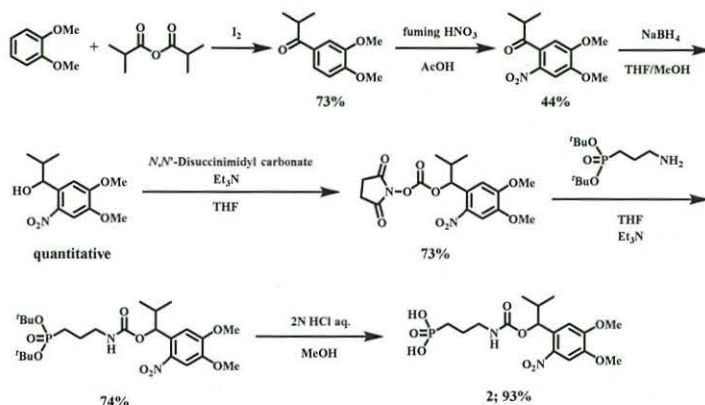
第三章 2-ニトロベンジルカルバマートを有するホスホン酸誘導体によって形成された光分解性自己組織化単分子膜の調製と評価

ホスホン酸誘導体は Al₂O₃、TiO₂ あるいは ITO などの金属酸化物基板上に安定で、高密度な SAM を形成する。その性質を利用して有機薄膜太陽電池、有機薄膜トランジスタあるいは有機発光ダイオードなどのデバイス作製や性能向上に使われている[7]。このように、ホスホン酸 SAM は一般的に様々なデバイス作製や性

能向上を狙った用途として広く研究が行われている。その一方で、第一章で記した通り光分解性 SAM としての利用は限られている。そこで本章では、光分解によってアミノ基を生じる 2-ニトロベンジルカルバマートを含む新たな光分解性ホスホン酸誘導体 **2** の合成を行い、**2** によって調製された **SAM2** の性質に関して評価した。

Scheme 2 に 2-ニトロベンジルカルバマートを有するホスホン酸誘導体 **2** の合成経路を示す。Veratrole と isobutyric anhydride を出発原料としてアシル化、ニトロ化、還元、活性エステル基の導入、di-*tert*-butyl (3-aminopropyl)phosphonate との縮合、*tert*-Bu 基の脱保護によって目的物 **2** を得た。

Scheme 2. Synthetic route of **2**



ITO 基板に **2** を用いて **SAM2** の調製を行った。超音波洗浄および UV/O₃ 処理によって表面処理した基板を **2** の 1 mM エタノール溶液中に 24 時間浸漬、その後、100 °C で 3 時間アニー

リングを行った。最後に超音波洗浄することで **SAM2** を得た。水の静的接触角測定を行った結果、光照射前の接触角は 72.1 ° に対して照射後 ($\lambda = 365$ nm, 25 mW cm⁻², 90 s, air) は 45.7° となり、約 25 ° 接触角が減少した。このことから、90 秒間の光照射により光分解性保護基である 2-ニトロベンジル基が脱離し、親水性のアミノ基が表面に露出したことを示唆する結果が得られた。また、XPS 測定により N1s ピークの変化を確認したところ、407 eV 付近に生じるニトロ基のピークが光照射後で消失していることから、光照射による 2-ニトロベンジル基の脱離を支持する結果が得られた。フォトマスクを使ったパターンニングではアミノ基に対して選択的に堆積する蛍光微粒子が露光部分に付着していることが蛍光顕微鏡により確認されたことから、アミノ基の導入を証明した (Figure 2)。基板上的アミノ基はその反応性の高さから、基板改質における反応の起点として最も用いられている官能基の一つであり、この修飾剤が広い分野で使用されることが期待される。

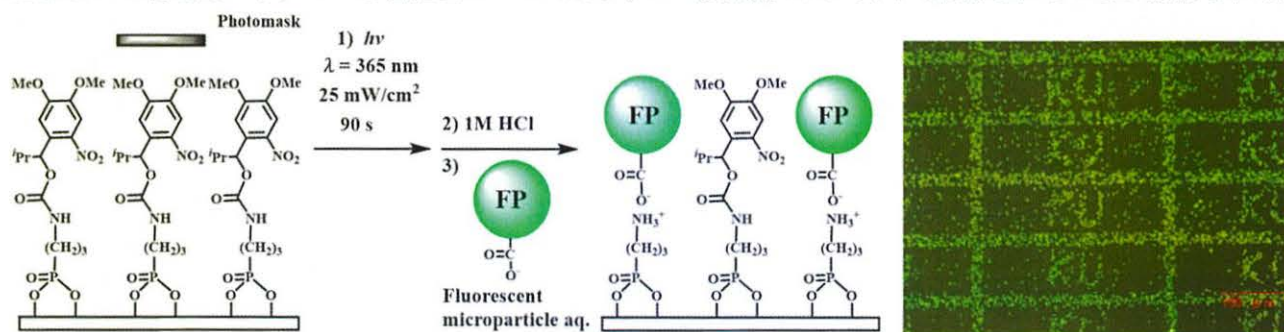


Figure 2. Experimental procedure of selective deposition of fluorescein particles onto generated amino groups and the fluorescence microscope image.

第四章 様々な官能基を表面上に導入することを可能にする新規光分解性ホスホン酸誘導体の合成及び金ナノ粒子インクのパターンニングへの応用

第二章で記した通り金属ナノ粒子インクを選択的堆積において、濡れ性の差を利用した手法が一般的によく用いられている。しかしながら、インクの濡れ広がり制御が難しいことから、高転写かつ広範囲なパターンニング達成は依然として難しい問題である。そこで金属ナノ粒子の電荷（ゼータ電位）と光照射後に露出する官能基に着目して、濡れ性の差ではなく金属ナノ粒子と基板との静電相互作用を利用した選択的塗布を提案する。このようなパターンニングは通常、粒子分散溶液に基板を浸漬することにより行われるため[8]、イ

シートの塗布によるパターン形成に関してほとんど報告がない。本研究では、官能基の種類によるパターンニングへの影響を明確に調べるために第三章に引き続き 2-ニトロベンジル基で官能基（アルコール、チオール、カルボン酸）を保護した光分解性ホスホン酸誘導体 **3-5** の合成を行った。さらに **2-5** によって調製された **SAM2-5** の性質に関して評価、金ナノ粒子インク（25 wt%, 密度: 1.31 g mL⁻¹, ゼータ電位; マイナス）のパターンニングに与える影響を調べた (Figure 3)。

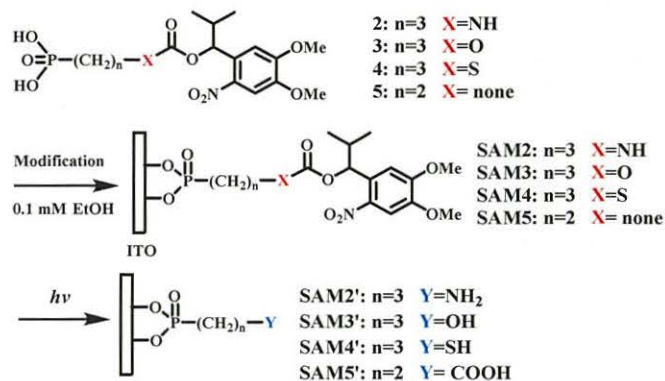
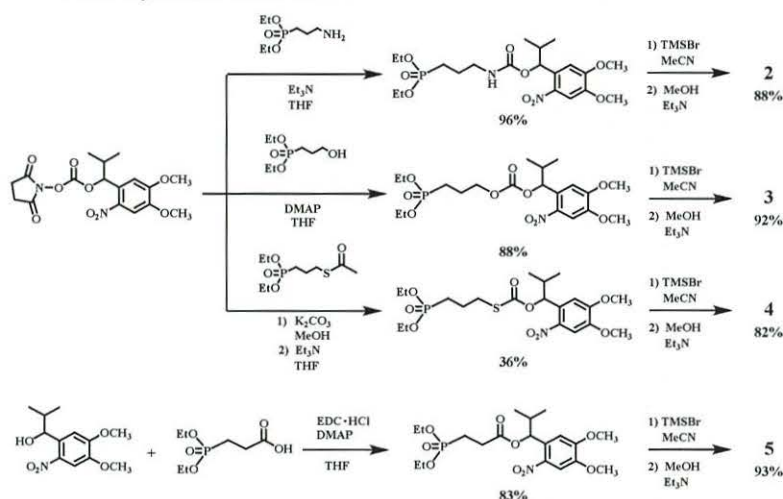


Figure 3. Formation and photolysis of SAM2-5 formed with photodegradable phosphonic acids (**2-5**) on ITO substrate.

Scheme 3 に光分解性ホスホン酸誘導体 **2-5** の合成経路を示す。光分解性ホスホン酸誘導体 **2-4** は第三章で合成した活性エステル基を有する 2-ニトロベンジル誘導体と末端にそれぞれアミノ基、ヒドロキシ基、チオール基を有するホスホン酸エチルエステルとの縮合反応、続いて bromotrimethylsilane (TMSBr) によるシリルエステル化とアルコール分解によってホスホン酸に変換することで得た。**2** に関しては二章ですでに 'Bu 基をホスホン酸エステルとして用いた経路によって合成したが、こちらの経路でも合成出来ることが分かった。**5** は末端カルボキシ基もつホスホン酸エステルと 2-ニトロベンジルアルコール誘導体との脱水縮合、脱保護によって得た。

Scheme 3. Synthetic route of **2-5**



SAM2-5 の光照射前後 ($\lambda = 365$ nm, 25 mW cm⁻², アセトン中) の評価は、水の静的接触角、XPS、XRR 測定によって行った。光照射前の **SAM2-5** に関して、水の接触角はおよそ 60° 程度を示し、かつ XPS および XRR 測定において大きな差異は見られないことから、SAM の質はほとんど同じであることが分かった。露光後は水の接触角の低下、ニトロ基由来のピークの減少、膜厚の低下が生じたことから、光分解を確認した。パターンニングは線幅 5 μ m のフォトマスクを被せて光照射を行った後、金ナノ粒子インクをスピコート法によって塗布することで行った。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果、アミノ基が露出する **SAM2** のみ広範囲で正確なパターンが得られ、その他の **SAM3-5** に対しては粒子の堆積は確認できなかった。**SAM2** には露光後における濡れ性の差が **SAM2-5** と比較して特別大きい値ではないので、これは、正のゼータ電位を示すアミノ化基板と負の電荷を有する金ナノ粒子との静電相互作用が粒子の堆積に影響したためだと考えられ

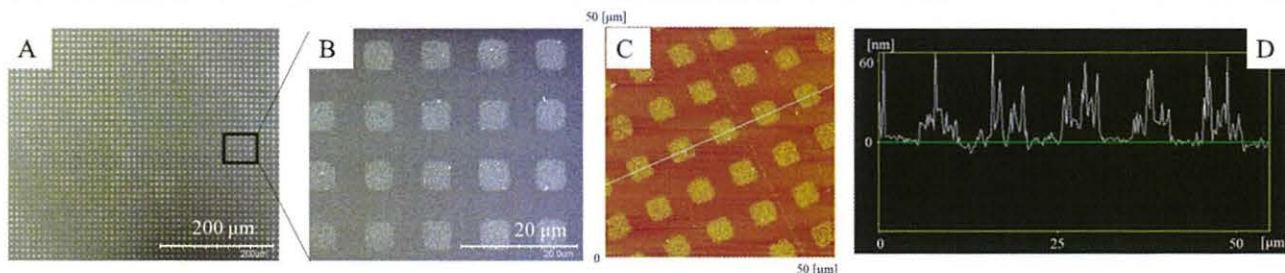


Figure 3. (A) SEM image of 5 μ m dot pattern formed by spin-coating of Au nano-particulate ink. (B) Magnification image of (A). (C) AFM image. (D) cross-sectional AFM image of (C).

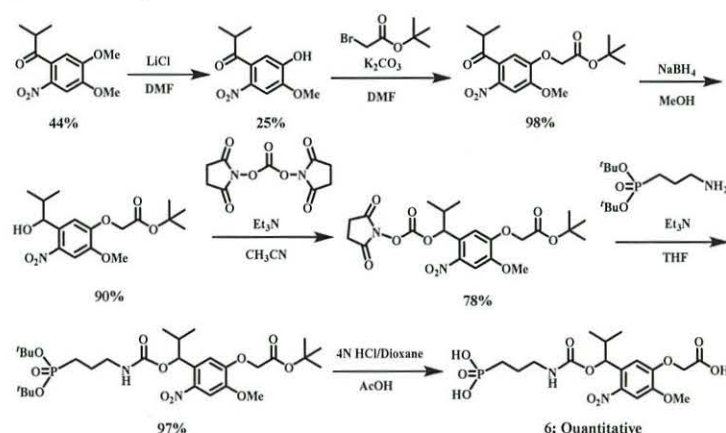
る。この結果は濡れ性を利用したパターンニングではなく静電相互作用を利用したことで達成したことを実証した。得られたパターンは広範囲かつ高い転写性を示したが、粒子間の電荷の反発のため粒子同士の密着性は乏しかった (Figure 3)。

第五章 光分解性ホスホン酸誘導体を使った位置選択的アミノ-カルボキシ化表面の作製と応用

これまで述べてきた通り、基板上に官能基導入することは、さらなる表面機能化のための反応の足場として利用される。一般的に一つの官能基を選択的に導入する技術は SAM とフォトリソグラフィーの組み合わせによる手法やマイクロコンタクトプリンティングなどによって容易に行うことができる。しかしながら、二つ以上の官能基を選択的に導入するためには先ほどの手法を組み合わせるなど複数のプロセスを必要とするため、そのステップ数は多くなる[9,10]。そのようなことから、出来る限り単純で少ないステップによる複数の官能基導入技術が求められている。本研究では 2-ニトロベンジルカルバマートを介して両末端にカルボン酸と表面修飾部としてホスホン酸を有する新たな光分解性表面修飾剤 **6** の合成を行った。ホスホン酸は加水分解を起こすシランカップリング剤とは異なり、カルボン酸との共存が可能であることから、このような修飾剤の設計が可能である。この材料によって形成された **SAM6** は、露光前ではカルボキシ化表面の特徴を有し、露光により 2-ニトロベンジル基が脱離することでアミノ基が生じる。すなわち、一度の光パターンニングによって選択的にアミノ-カルボキシ化表面の作製ができることが期待される。

Scheme 4 に光分解性ホスホン酸誘導体 **6** の合成経路を示す。1-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-methylpropan-1-one を出発原料としてニトロ化、5 位の脱メチル化、カルボン酸エステルの導入、還元、活性カーボネート化、di-*tert*-butyl (3-aminopropyl)phosphonate との縮合、ホスホン酸 *t*-Bu エステルおよびカルボン酸 *t*-Bu エステルの脱保護によって修飾剤 **6** を合成した。

Scheme 4. Synthetic route of **6**



ITO 基板に調製した **SAM6** がパターン露光

によってアミノ-カルボキシ化基板が実際に作製出来ているかを確認するため、カルボキシ基に対して静電相互作用で吸着するアミノ基を有する蛍光微粒子によるパターンニング並びに、アミノ基に対して静電相互作用によって吸着するカルボン酸を有する蛍光微粒子によるパターンニングを行った。Figure 4A のフォトマスクの画像の黄色部分は光が透過している領域を、黒い部分は遮光している領域を示している。カルボキシ基のパターンニングにおいては、遮光領域に蛍光微粒子が堆積することが予想され、実際に蛍光顕微鏡によって遮光領域に主に粒子が堆積していることを確認できた (Figure 4B)。反対に、アミノ基のパターンニングにおいては、

露光領域に粒子の堆積が観察された(Figure 4C)。これらの結果から、この SAM は一度の露光によってアミノ-カルボキシ化基板を作製できることを明らかにした。さらに、静電相互作用を利用した銀ナノ粒子インクのパターンニングも成功した。

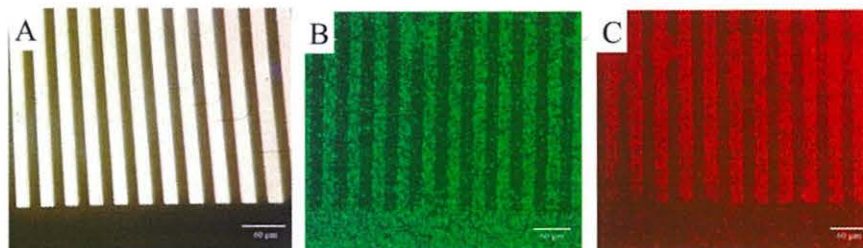


Figure 4. (A) Photomask with a 20 μm line-and-space pattern. (B and C) fluorescence microscope images of the site-selectively functionalized surface stained with amine-modified (B) or carboxylate-modified (C) fluorescent microparticles.

References

- 1) S. P. Pujari, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6322.
- 2) T. Konishi, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 424.
- 3) J. A. Bardecker, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7226.
- 4) J. A. Bardecker, *et al.*, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2017.
- 5) J. Paczesny, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 27007.
- 6) C. Tong, *et al.*, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1313.
- 7) S. A. Paniagua, *et al.*, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7117.
- 8) E. M. See, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 13114.
- 9) D. Kisailus, *et al.*, *PNAS*, **2006**, *103*, 5652.
- 10) C. Wendeln, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5880.

Original Paper

- 1) 2-Nitrobenzylcarbamate-bearing Alkylphosphonic Acid Derivative Forms Photodegradable Self-assembled Monolayer That Enables Fabrication of a Patterned Amine Surface
T. Igari, K. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1220–1222.
- 2) Synthesis of Photodegradable Surface Modifiers Based on Phosphonic Acid for Introducing Functional Groups onto a Substrate and Application for Patterned Deposition of Gold Nano-Particulate Ink
T. Igari, K. Imamura, K. Yasumura, T. Iwasa, K. Sakakibara, K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 952–960.

International Conference and Meeting

- 1) Site-selective Deposition onto Photodegradable Self-assembled Monolayers Modified Indium Tin Oxide Substrate by Chemisorption Printing
Exchanges Symposium for Kanagawa University - National Taiwan University 2018 (2018, March 14, Hiratsuka, Japan)
- 2) Selective deposition of metal nano-particulate ink using photodegradable self-assembled monolayers
The 12th SPSJ International Polymer Conference (2018, December 4-7, Hiroshima, Japan)

Other Conference and Meeting

- 1) ターピリジン金属錯体と光分解性リンカーによって構成されたマルチ刺激応答性トリブロックコポリマーの合成、構造解析及びその特性
猪狩 拓真¹, 杜 宗翰², 楊 家威², 山口 和夫^{1,3}, チャン 益慈² ¹神奈川大理、²国立台湾大理、³神奈川大光材料研
公益社団法人 高分子学会 第66回高分子討論会（愛媛）（2017年9月21～23日）
- 2) 光応答性 2-ニトロベンジル誘導体を含むアルキルホスホン酸誘導体によるパターン化された官能基表面の作製
猪狩 拓真¹, 今村 香菜¹, 山口 和夫^{1,2} ¹神奈川大理、²神奈川大光材料研
公益社団法人 高分子学会 第26回ポリマー材料フォーラム（大阪）（2017年11月17～18日）
- 3) 有機官能基を選択的に導入可能な新規光分解性表面修飾剤の合成とその応用
猪狩 拓真, 山口 和夫 神奈川大院理
公益社団法人 高分子学会関東支部 公益財団法人 相模中央化学研究所 主催 第65回湘北地区懇話会 第13回相模ケイ素・材料フォーラム（横浜）（2018年6月29日）
- 4) 導電性金属ナノインクの選択的塗布に適した光分解性表面修飾剤の合成と評価
猪狩 拓真¹, 山口 和夫^{1,2} ¹神奈川大理、²神奈川大光材料研
公益社団法人 高分子学会 第67回高分子討論会（札幌）（2018年9月13～15日）
- 5) 位置選択的アミノ-カルボキシ化表面の作製にむけた光応答性表面修飾剤の合成と評価
猪狩 拓真¹, 山口 和夫^{1,2} ¹神奈川大理、²神奈川大光材料研
公益社団法人 高分子学会 第68回高分子年次大会（大阪）（2019年5月29～31日）
- 6) POSS 部位を有する光分解性シランカップリング剤による表面改質技術の開発
猪狩 拓真¹, 重田 康平¹, 山口 和夫^{1,2} ¹神奈川大理、²神奈川大光材料研
公益社団法人 高分子学会 第68回高分子討論会（福井）（2019年9月26～28日）