

氏名	小西翼
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第207号
学位授与の日付	2016年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文の題目	光応答性シランカップリング剤を用いた表面制御技術の開発
論文審査委員	主査 神奈川大学 教授 山口和夫 副査 神奈川大学 教授 加部義夫 副査 神奈川大学 教授 木原伸浩 副査 神奈川大学 教授 菅原正

【論文内容の要旨】

本論文は、シランカップリング剤の有機官能基を 2-ニトロベンジル基で保護した近紫外光に対して高感度な光応答性シランカップリング剤の開発とその応用技術について述べている。本論文は以下に示す5つの章から構成されている。

第1章 緒論

自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)は様々な固体表面上で有機分子が分子間相互作用などにより、自発的に集合して形成する有機単分子膜であり、シランカップリング剤はSAMを形成する代表的な化合物として無機材料表面の改質に用いられてきた。SAMとフォトリソグラフィを組み合わせたパターンニング技術は新たなパターン化表面の作製方法として近年注目を集めている。我々はこのシランカップリング剤の有機官能基を 2-ニトロベンジル基により保護した光応答性シランカップリング剤を開発し、長波長 UV による光脱保護によって表面への位置選択的な有機官能基の導入を可能とした。光応答性シランカップリング剤を用いて形成したSAMのエレクトロニクスやバイオテクノロジー分野への応用はすでに多くのグループにより報告されており、2-ニトロベンジル基を含む光応答性表面による幅広い応用の可能性が示されている。しかしながら、2-ニトロベンジル基は光応答性材料としては半導体製造工程などで従来から用いられているフォトレジストなどと比較すると光に対する感度が低いことが欠点となっている。2-ニトロベンジル基を有するシランカップリング剤がより実用的な材料として用いられるためには光感度の向上が必須である。本研究では、光に対する感度の向上した光応答性SAMの開発と光応答性SAMの特徴を活かした有機薄膜トランジスタへの応用、また多機能表面作製のための新たなパターンニング技術の開発を行った。

第2章 自己組織化単分子膜の光応答性と親水-撥水差に対する2-ニトロベンジルエステルを含むシランカップリング剤のベンジル位と芳香環置換基の影響

本章では、光応答性シランカップリング剤の光に対する感度に影響する要因について、また親水性と撥水性のパターン形成に応用するため撥水性 SAM を形成するための分子構造について述べている。光分解後にカルボン酸を生じる 2-ニトロベンジルエステルのベンジル位に様々なアルキル置換基を有するシランカップリング剤を合成し、光に対して高感度な SAM の形成を目指した。また、親水-撥水パターンニングに応用するために芳香環の 4 位と 5 位にアルコキシ基またはフッ化アルコキシ基を有する 2-ニトロベンジル基を含むシランカップリング剤を合成し、光分解前後の親水-撥水性の差の大きい SAM を形成した。光応答性シランカップリング剤から得られる SAM の光に対する感度は 2-ニトロベンジルエステルのベンジル位の置換基や芳香環の置換基、露光環境、修飾している基板に影響されることがわかった。ベンジル位にイソプロピル基をもつシランカップリング剤が最も高感度であった。酸性溶液中での SAM の光分解では副反応の進行が抑えられ、光に対する感度は空気中での照射の 2 倍となった。また、石英ガラスや熱酸化膜付シリコンウェハ上に形成した SAM は自然酸化膜付シリコンウェハ上の SAM と比較して光に対する感度が大きく改善されることを示した。SAM の撥水性に関してはアルコキシ基よりもフッ化アルコキシ基のほうが撥水性は高く、1 本鎖よりも 2 本鎖のフッ化アルコキシ基を持つほうが高感度な SAM を形成することがわかった。

第3章 光応答性自己組織化単分子膜を用いた表面制御による銀ナノ粒子インクの選択的塗布

本章ではプリンテッドエレクトロニクスへの応用を目指した光応答性 SAM の開発について述べている。本章で合成した光分解後にアミノ基を生じる 2-ニトロベンジルカルバマートを含む光応答性シランカップリング剤は第2章で得られた知見に基づいて、高感度化のためにベンジル位にイソプロピル基を持ち、撥水性向上のため 2-ニトロベンジル基の芳香環に長鎖のフッ化アルコキシ基を 2 本もつ。フッ化アルコキシ基を持つシランカップリング剤は一般的に凝集しやすく、平滑な膜形成が難しいが、溶媒として $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -hexafluoro-*m*-xylene (HFX) を用い、カップリング剤を溶媒に均一に分散させることで、非常に平滑な SAM が得られた。SAM の光分解効率は空気中での連続照射では低下することが XPS 測定により明らかとなり、照射によって脱離した分解物が表面のアミノ基と再結合していることが示唆された。分解物を基板表面から速やかに除去するために、同じ露光量でも小刻みに露光と洗浄を繰り返すことや溶媒中で照射することによって分解効率が向上することがわかった。フォトマスクを介した露光によりアミノ基が露出した親水部と未露光の撥水部のパターンを形成し、この表面に銀ナノ粒子インクをスピコートすることによって親水部にのみインクが塗布された、線幅 5 μm の電極パターン形成に成功した。また、脱保護によって生じるアミノ基表面に対し、スクシンイミジルエステルを有する蛍光化合物を反応させ、選択的修飾を行うことで、有機半導体の塗布領域の改質も可能であることを示した。

第4章 2-ニトロベンジルカルバマートを含むシランカップリング剤を用いた多機能表面の作製

本章では 2-ニトロベンジルカルバマートを含む光応答性シランカップリング剤から形成された SAM を用いた、多機能表面作製のための新たなパターンニング方法について述べている。末端に嵩高い 2-ニトロベンジル基をもつ光応答性シランカップリング剤を用いて形成した SAM は光により脱保護することで、脱保護した表面を再び別のシランカップリング剤で修飾できるということを本研究により明らかとした。この結果はシランカップリング剤により修飾した表面にはまだ多くの未反応の水酸基が存在することを示している。この事実に基づいて露光部を選択的にシランカップリング剤で修飾する表面の位置選択的機能化を行った。露光後にアミノ基を生じる光応答性シランカッ

プリング剤で形成した SAM に対して、光照射による脱保護と光応答性シランカップリング剤による表面修飾を繰り返すことで可逆的な表面性質の変換と表面有機官能基の密度制御が可能になったことがわかった。また、光応答性 SAM に対してフォトマスクを介してパターン露光後の表面にカルボン酸を生じる光応答性シランカップリング剤で修飾することで、位置選択的にカルボン酸を導入した二官能性表面の作製を行った。パターン化されたカルボン酸表面は蛍光微粒子によって可視化され、約 10 μm の線幅のパターンが蛍光顕微鏡により観察された。新たに合成した末端に有機半導体構造を有するシランカップリング剤を用いて露光部を位置選択的に表面修飾し、この表面にシランカップリング剤と同様の構造をもつ有機半導体の溶液をスピコートすることで有機半導体のパターンニングに成功した。

第 5 章 総括

第 5 章では本研究における成果をまとめて論述している。

【論文審査の結果の要旨】

本論文は、光に対して高感度な SAM を形成する光応答性シランカップリング剤の開発とこれを用いた有機薄膜トランジスタ作製プロセスへの応用および新たな多官能基化表面作製技術への応用について論じている。第 2 章では、光脱保護によってカルボン酸を生じるエステル結合を含む光応答性シランカップリング剤の 2-ニトロベンジル基のベンジル位や芳香環置換基の光感度および表面のぬれ性に対する影響を調査し、分子設計における指針を提示した。また、光応答性 SAM の光感度は分子構造だけでなく、露光環境や修飾する基板によっても大きく影響を受けることを明らかとし、光応答性 SAM の高感度化に対する多くの知見を示している。第 3 章では、第 2 章で得られた分子設計指針に基づいて、光に対して高感度かつ高撥水な SAM の形成が可能な光脱保護によってアミノ基を生じる光応答性シランカップリング剤を合成しており、光応答性シランカップリング剤を用いた簡便かつ高性能な有機薄膜トランジスタ作製プロセスを提案している。露光前後の撥水性表面から親水性表面への光スイッチングにより親水領域と撥水領域のパターンを作製し、位置選択的な導電性インクの塗布に成功している。また、露光後に生じるアミノ基はスクシンイミジル基を持つ化合物と反応させることで位置選択的に表面改質ができることを蛍光化合物による染色によって確認しており、有機薄膜トランジスタにおける電荷移動度向上のための結晶配向性制御に応用可能なことを示している。第 4 章では、光応答性シランカップリング剤を利用した新規の多機能表面形成のためのパターンニング技術について論じており、光応答性シランカップリング剤の持つ 2-ニトロベンジル基の嵩高さを利用したユニークなパターンニング手法を提案している。このパターンニング技術を用いて表面の可逆的な性質変換、末端有機官能基の密度制御、二官能性表面の作製、有機半導体のパターンニングを実証している。以上、本論文で得られた多くの知見は光応答性 SAM の様々な分野への実用化に大きく貢献することが見込まれ、これまで実現が困難であった高度な表面制御を要する新たな技術やデバイスの開発が期待できる。よって本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値のあるものと認められる。