

論文題目

『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』

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がすでにいくつか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の幅広い応用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大きな問題となっている。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。

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

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

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

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

第 5 章 総括

第 1 章では、本研究の背景と目的について詳しく述べる。

第 2 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のために高い撥水性を示す SAM 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は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撥水 SAM を形成した。

第 3 章では有機薄膜トランジスタへの応用を目指した光応答性 SAM の応用について述べている。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により形成した SAM を用いて形成した SAM の光分解前後の表面のぬれ性の差を利用して電極形成のための銀ナノ粒子インクの選択的塗布を行った。第 3 章で合成した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凝集しやすく、均一な表面修飾が難しいが、溶媒として $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -hexafluoro-*m*-xylene (HFX) を用い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し、間に洗浄を挟んだ多段階での照射や溶媒中での照射によって向上することがわかった。パターン露光した SAM 上に銀ナノ粒子インクをスピコートすることによって 5 μm の線幅の電極パターンの形成に成功した。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た。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がわかった。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。我々はこの事実に基づいて末端に嵩高い 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 SAM を形成し、露光部を選択的にシランカップリング剤で修飾することで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、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化を示すことがわかった。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を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 章では総括として以上の結果をまとめている。