

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

2015

小西 翼

神奈川大学大学院理学研究科化学専攻

## 論文目次

### 第1章 緒論

- 1.1 はじめに
- 1.2 自己組織化単分子膜
- 1.3 シランカップリング剤
- 1.4 有機薄膜トランジスタへの SAM の応用
- 1.5 SAM の光パターンニング技術
- 1.6 本研究の目的と概要

### 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

- 2.1 緒言
- 2.2 実験項
- 2.3 結果と考察
- 2.4 結論

### 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を選択的塗布

- 3.1 緒言
- 3.2 実験項
- 3.3 結果と考察
- 3.4 結論

### 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

- 4.1 緒言
- 4.2 実験項
- 4.3 結果と考察
- 4.4 結論

### 第5章 総括

## 論文目録

## 謝辞

## 第1章 緒論

### 1.1 はじめに

有機分子の自己集合によって形成される数 nm オーダーの薄膜である自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)を用いた表面改質は分野を問わず様々な技術やデバイスの開発に応用され、その有用性を示してきた。さらに近年、SAM とリソグラフィ技術を組み合わせたパターンニング技術が開発され、位置選択的な表面機能化が可能になったことで、その応用価値はより一層高まった。本章では自己組織化単分子膜とその応用について、また本研究の研究目的と概要について述べる。

### 1.2 自己組織化単分子膜

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高い配向性を持った有機単分子膜である。SAM を形成する方法として、シランカップリング剤やチオール誘導体、ホスホン酸誘導体などの表面修飾化合物を用いて表面を直接被覆する方法と、両親媒性の分子を水面上に展開し、これを圧縮することで分子層を形成した後に、水面を通過して基板を上下させ、単分子膜をその基板の上に次々と移し取るラングミュア・プロジェクト(Langmuir-Blogett: LB)法 [1] がよく知られている。シランカップリング剤は主にシリコン [2] や酸化シリコン [3]、ガラス [4] などの無機表面、チオール誘導体は金 [5]、銀 [6]、銅 [7]、白金 [8] などの貴金属表面、ホスホン酸誘導体はアルミナ [9]、酸化チタン [10]、インジウムスズ酸化物 [11] など金属酸化物表面を修飾できる。LB 膜は特に基材を選ばず表面を単分子膜で覆うことができるが、熱力学的に不安定という問題もある。基板表面の修飾方法は、基板の種類や目的、用途によって使い分けることが重要となる。

### 1.3 シランカップリング剤

シランカップリング剤を用いた SAM の形成は、1980 年に Sagiv によって報告された [12]。シランカップリング剤の基本構造は、加水分解性基であるシリル基、スペーサーとなるアルキル鎖、有機官能基の 3 つの部分からなる(Figure 1)。シリル基はアルコキシシリル基やクロロシリル基などがあり、加水分解して生成するシラノール基が基板表面に存在する水酸基と脱水縮合し、表面に固定化される。アルキル鎖はファンデルワールス力により、表面に固定化された分子膜の配向性に寄与する。シランカップリング剤の末端基にはアルキル基、パーフルオロアルキル基、フェニル基、ビニル基、エポキシ基、アミノ基などがあり、様々なタイプのシランカップリング剤が開発されている。

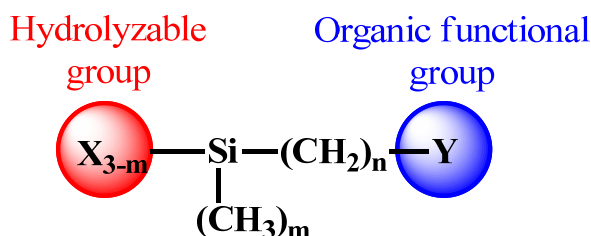


Figure 1. The basic structure of silane coupling agents

シランカップリング剤を用いた表面修飾方法は、大きく分けて 2 種類ある。1 つはシランカップリング剤を溶解した溶媒に基板を浸漬させるウェットプロセスで、溶液中に基板を静置させておくだけで SAM の形成が可能であり、特殊な装置を必要としないため大面積の表面修飾が容易にできるといった利点がある。もう 1 つは化学蒸着 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法などを用いたドライプロセスによる SAM の形成である。成膜速度が速く、溶媒を用いないため環境負荷が小さいなどの利点があり、また、溶媒に浸すことのできないプラスチック [13] や紙 [14] などの表面にも SAM の形成が可能といった利点がある。ここでは本論文で記述した研究において主に用いているウェットプロセスによる SAM の形成について詳しく述べる。SAM の形成過程を Figure 2 に示す。使用する基板はあらかじめ UV-O<sub>3</sub> 処理や濃硫酸と過酸化水素水の混合溶液からなるピラニア溶液を用いた処理、酸素プラズマ処理などを行い、基板表面の有機物の洗浄や表面の水酸基末端化を行う。基板をシランカップリング剤の溶液に浸漬させると、溶液中で加水分解したシランカップリング剤が基板表面の水酸基と水素結合を介して接近し、脱水縮合することで表面に固定化される。シランカップリング剤は時間が経過するにつれて次々と基板表面の水酸基と反応し、表面を覆っていく。固定化された分子はアルキル鎖同士のファンデルワールス力や疎水性相互作用、また、芳香環を持っている場合には  $\pi$  電子相互作用が働き、分子が密に配向した単分子膜を形成する。隙間のない密な単分子膜で表面が覆われると基板表面の反応サイトである水酸基と反応できなくなり、膜の成長は自動的に止まるため、基板を溶液に浸しておくだけで膜厚が数 nm の薄膜を形成することが可能である。しかし、厳密な意味での単分子膜の形成には条件検討が必要となる。シランカップリング剤は多くの場合、複数の加水分解性基を有しており、分子同士でも縮合反応を起こすため縮合体の形成や多層膜化してしまうことがあるためである。そのため SAM の形成の際はシランカップリング剤の持つ加水分解性基の数や有機官能基の種類、溶媒、温度、湿度、pH、膜形成後の洗浄などに注意する必要がある。

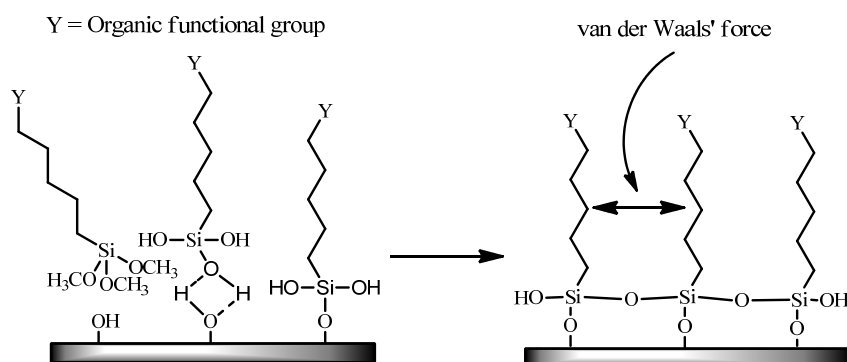


Figure 2. Formation process of self-assembled monolayer

#### 1.4 有機薄膜トランジスタへの SAM の応用

SAM で覆われた最表面は基板と、反応する反応性基のもう片末端の有機官能基や置換基で末端化される。そのため、末端の官能基や置換基を選ぶことで表面に様々な機能を持たせることができる。近年、有機薄膜トランジスタの性能向上のためにも SAM が用いられるようになった。Figure 3 に有機薄膜トランジスタ (Organic Thin Film Transistor: OTFT) の基本構造と主な有機半導体を示す。OTFT は半導

体活性層として有機半導体を用いた電界効果トランジスタのことで、一般的に用いられているシリコン半導体にはない有機材料の利点を活かしたフレキシブルなデバイスの作製や印刷工程によるデバイスの作製が期待されており、注目を集めている。有機半導体として用いられる分子は拡張された $\pi$ 共役系を持った分子であり、イソプロピルシリル基やアルキル基の導入によって溶媒への溶解性を向上させた分子が開発されている [15, 16]。

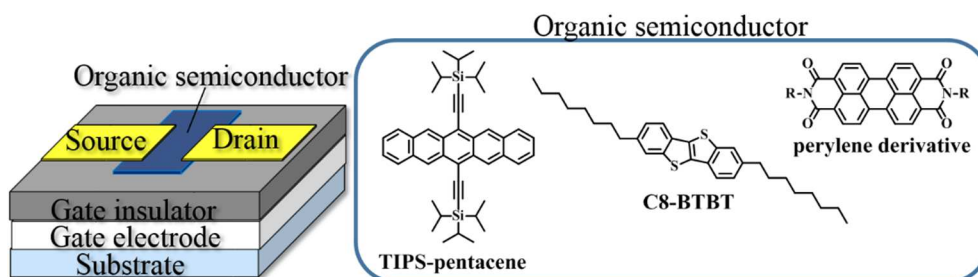


Figure 3. The basic structure of OTFT and organic semiconductor.

有機薄膜トランジスタの特性を支配する要因として特に影響が大きいのが有機半導体層とゲート絶縁膜界面の状態であり、この界面を制御することが OTFT の性能を向上させる上で重要とされている [17]。このゲート絶縁膜の改質のためにシランカップリング剤やホスホン酸誘導体の SAM が用いられている [18, 19]。その目的は① 電荷のトラップ原因となる絶縁膜表面に存在する水酸基のキャッピング、② 表面エネルギーの調整、③ 有機半導体の配向性制御などである (Figure 4)。また最近では、SAM そのものを有機半導体層 [20, 21] や絶縁膜 [22] として用いる研究もされている。SAM を有機半導体層として用いた電界効果トランジスタは SAMFET (Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistor) と呼ばれ、有機半導体層が化学的に基板表面に固定されているため折り曲げても剥離することがないためプラスチックなどのフレキシブルな基板に適応できる。

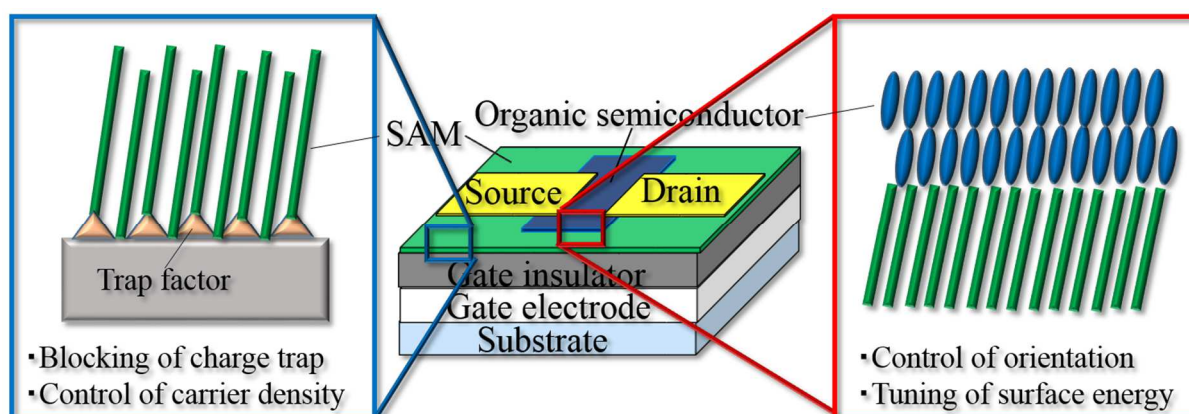


Figure 4. Schematic illustration of an OTFT and roles of SAM.

### 1.5 SAM の光パターンニング技術

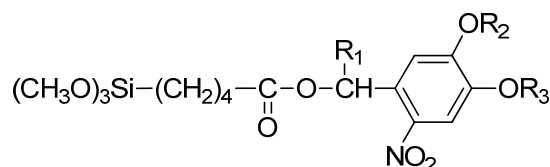
半導体の製造工程では一般的にフォトリソグが用いられ、フォトリソグラフィによる微細加工が行われているが近年、SAM をレジスト材料の代替物として利用する研究が進められている。Sugimura

らはオクタデシルトリメトキシシランの SAM を用いてシリコン酸化膜の位置選択的なエッチングやニッケルめっきの析出を制御している [23]。またオクタデシルトリクロロシランの SAM を用いて低圧水銀灯の波長 254 nm と 185 nm を用いて露後部の SAM を除去することで表面のぬれ性を制御し、ディップコートにより、銀ナノ粒子インクのパターンニングが行われている [24]。さらに、3-アミノプロピルトリメトキシシラン SAM をフレキシブルな PET 基板上に CVD により形成し、エキシマランプを用いて短波長 UV( $\lambda = 172$  nm)をパターン照射後、無電解銅めっきを行うことで、めっきパターンが得られている [13]。同様の研究が長波長 UV を用いた SAM のパターンニングにより行われている。我々は 2-ニトロベンジルスルホネートを含むシランカップリング剤を用いて形成した SAM に対して波長 350 nm 以上の光を照射することで撥水性基をもつニトロベンジル基を分解し、スルホン酸を基板表面に導入することで親水部と撥水部を形成し、この表面に PEDOT・PSS をスピコートすることで電極パターンを得ることに成功している [25]。また 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を用いて露後部にカルボン酸を導入し、電気化学堆積法による銅のパターンニングを行っている [26]。

上記したように SAM の光パターンニングは露光波長によって 2 つに大別できる。短波長 UV( $\lambda < 254$  nm)を用いて SAM を分解・除去する方法と、長波長 UV( $\lambda > 300$  nm)を用いて末端に光分解性基を有するシランカップリング剤で形成した SAM を脱保護する方法である。光分解性保護基としては 2-ニトロベンジル誘導体やニトロフェネチル誘導体、クマリニルメチル誘導体、キノリニルメチル誘導体のような様々なタイプの光分解性保護基があるが [27]、長波長 UV を用いた SAM のパターンニング方法の多くはニトロベンジル誘導体の光脱保護に基づいており、ヒドロキシ基やアミノ基またはカルボキシ基などを露光表面に露出させることができる。どちらの方法においても、高解像度のパターン化された SAM を得ることができるが、短波長 UV を用いる方法では真空下などの光照射条件の制限や露光された材料へのダメージが問題となる。長波長 UV を用いた SAM の光パターンニングは短波長 UV を用いた方法と比べて従来型のリソグラフィとの適合性や生体適合性などが高く、応用可能範囲が広い。

## 1.6 本研究の目的と概要

我々は 2000 年にカルボン酸の光分解性保護基として 2-ニトロベンジルを含むシランカップリング剤を報告して以来、細胞パターンニングや導電性材料のパターンニングなど光応答性表面の特徴を活かした応用研究を行ってきた。また他のグループでもバイオテクノロジーやエレクトロニクスへの応用を目指した研究が盛んに行われており、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-ニトロベンジル基には大きな欠点がある。それは、従来から用いられているフォトレジストなどの光応答性材料と比較すると光に対する感度が低いことである。2-ニトロベンジル基を有するシランカップリング剤をより多くの分野で用いるためには光感度の向上は必須である。そこで我々は光感度の向上した光応答性 SAM の開発を目指して Figure 5 に示すような 2-ニトロベンジル基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た。また、光分解前後の親水-撥水性の差を大きくし、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た。これらの SAM は様々な分析手法を用いて多角的に解析された。第 2 章で研究成果について述べる。



<b>1a</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1b</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>
<b>1c</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>
<b>1d</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CF <sub>3</sub>
<b>1e</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CF <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1f</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1g</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>
<b>1h</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>
<b>1i</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1j</b>	R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1k</b>	R <sub>1</sub> = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1l</b>	R <sub>1</sub> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1m</b>	R <sub>1</sub> = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>
<b>1n</b>	R <sub>1</sub> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>

Figure 5. Synthesized photosensitive silane coupling agents **1a** – **1n**.

我々はさらに光に対して高感度な 2-ニトロベンジル基がカルバマートで結合された光応答性シランカップリング剤を合成し、露光前後のぬれ性の差による銀ナノ粒子インクを選択的塗布に利用した (Figure 6)。我々は以前にもスルホネートタイプの光応答性シランカップリング剤を用いて導電性ポリマーである、PEDOT・PSS の線幅 20  $\mu\text{m}$  のパターンニングに成功しているが、光分解に必要な露光量が 25  $\text{J}/\text{cm}^2$  と感度が低く、より高感度な SAM が求められていた。また、高い移動度を有する実用的な有機薄膜トランジスタの開発には有機半導体と絶縁膜界面の状態を制御する必要があった。そこで我々は導電性インクを選択的塗布のためのぬれ性制御と有機半導体に適合する絶縁膜表面への改質の両方に寄与するパターンニング技術を開発した。第 3 章で研究成果について述べる。

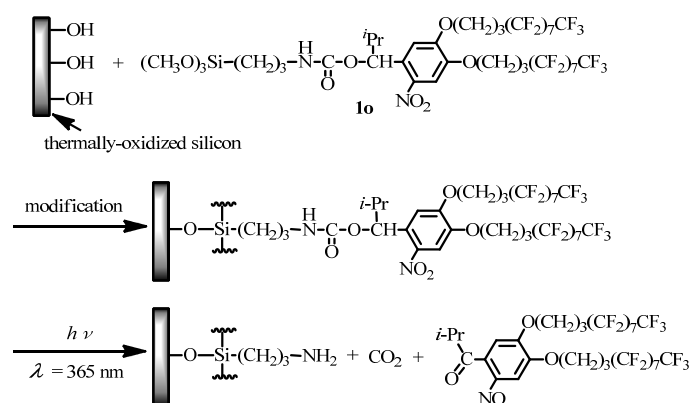
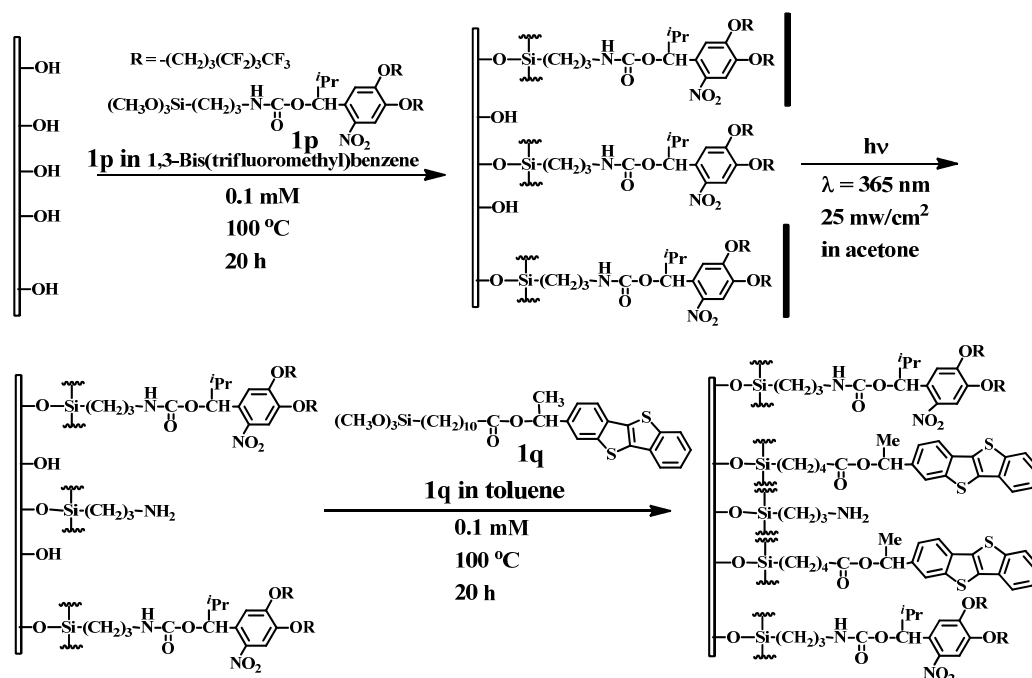


Figure 6 Formation of SAM using a synthesized silane coupling agent **10** and photodeprotection by soft UV irradiation.

また、多官能基化表面形成のための光応答性シランカップリング剤を用いた新たなパターンニング方法を開発した。表面の多官能基化はバイオアッセイや化学センサーなど様々な技術に応用することができ、新たなデバイスの開発に役立つことが期待できる。しかし、多官能基化表面の作製に成功したという報告は数少なく、そのプロセスは複雑なものが多い。なぜならば、お互いを排除することのない共存できる官能基化の方法が必要となるからである。そこで我々は光応答性シランカップリング剤を用いて形成した SAM を露光分解後に別のシランカップリング剤で露後部を修飾する、より簡便な位置選択的表面機能化方法を開発した(Scheme 1)。光応答性シランカップリング剤で表面を覆っている状態では新たにシランカップリング剤で表面を修飾することができないが、末端の嵩高い2-ニトロベンジル基を光によって脱離させると基板表面に存在するシラノール基が表面に露出するため、再びシランカップリング剤で表面修飾可能になる。このパターンニング方法を用いて表面の繰り返し修飾や位置選択的有機官能基の導入による2官能性表面の形成、有機半導体構造をもつシランカップリング剤による選択的表面修飾と有機半導体のパターンニングを行った。第4章で研究成果について述べる。また、第5章では本研究の総括を述べる。



Scheme 1. Site-selective modification of irradiated area of SAM **1p** using **1q**.

#### -参考文献-

- 1) Z. Wei, Y. Cao, W. Ma, C. Wang, W. Xu, X. Guo, W. Hu, D. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 033304.
- 2) B. G. Bush, F. W. DelRio, J. Opatkiewicz, R. Maboudian, C. Carraro, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 12339.
- 3) R. Tian, O. Seitz, M. Li, W. Hu, Y. J. Chabal, J. Gao, *Langmuir* **2010**, *26*, 4563.
- 4) J. Chen, K. N. Struk, A. B. Brennan, *Langmuir* **2011**, *27*, 13754.
- 5) S. Rittikulsittichai, A. C. Jamison, T. R. Lee, *Langmuir* **2011**, *27*, 9920.
- 6) P. Fenter, P. Eisenberger, J. Li, N. Camillone, S. Bernasek, G. Scoles, T. A. Rammanarayanan, K. S. Liang, *Langmuir*, 1991, *7*, 2013. 銀

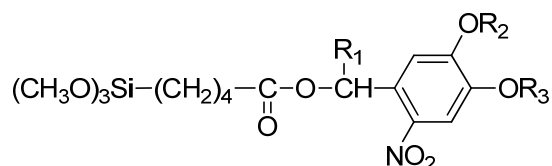


- 7) D. Taneichi, R. Hanada, K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 2001, 43, 1589.銅
- 8) D. Y. Petrovykh, H. Kimura-Suda, A. Opdahl, L. J. Richter, M. J. Tarlov, L. J. Whitman, *Langmuir* **2006**, 22, 2578.
- 9) P. Thissen, M. Valtiner, G. Grundmeier, *Langmuir* **2010**, 26, 156.
- 10) V. Zoulalian, S. Z€urcher, S. Tosatti, M. Textor, S. Monge, J. Robin, *Langmuir* **2010**, 26, 74.
- 11) K. Jo, H. Yub, H. Yanga, *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 4828.
- 12) J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 92.
- 13) J. Cao, Z. Wu, J. Yang, S. Li, H. Tang, G. Xie, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2012**, 415, 374.
- 14) H.G. Lim, G.Y. Cho, J. Kim, K.S. Kang, *Sensors and Actuators A* **2009**, 153, 131.
- 15) J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 15.
- 16) H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Yui, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15732.
- 17) H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 6158.
- 18) S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, Y. Iwasa, *Nature Materials* **2004**, 3, 317.
- 19) U. Zschieschang, F. Ante, M. Schlörholz, M. Schmidt, K. Kern, H. Klauk, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4489.
- 20) A. Ringk, W.S. C. Roelofs, E. C.P. Smits, C. van der Marel, I. Salzmann, A. Neuhold, G. H. Gelinck, R. Resel, D. M. de Leeuw, P. Strohriegl, *Organic Electronics* **2013**, 14,1297.
- 21) T. Schmaltz, A. Y. Amin, A. Khassanov, T. M.-Friedrichsen, H. Steinrück, A. Magerl, J. J. Segura, K. Voitchovsky, F. Stellacci, M. Halik, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4511.
- 22) O. Acton, G. Ting, H. Ma, D. Hutchins, Y. Wang, B. Purushothaman, J. E. Anthony, A. K.-Y. Jen, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 7929.
- 23) H. Sugimura, T. Hanji, O. Takai, T. Masuda, H. Misawa, *Electrochimica Acta* **2001**, 47, 103.
- 24) S. Park, Y. Kim, J. Han, *Organic Electronics* **2009**, 10, 1102.
- 25) T. Arai, N. Sato, K. Yamaguchi, M. Kawasaki, M. Fujimori, T. Shiba, M. Ando, K. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, 46, 2700.
- 26) P. Prompinit, A. S. Achalkumar, A. S. Walton, R. J. Bushby, C. Wältid and S. D. Evans, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 5916.
- 27) G. Mayer, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4900.

## 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

### 2.1 緒言

2-ニトロベンジル基は UV によって中性条件で脱離できる保護基であり、Patchornik らによって開発された [1]。これまでに研究されてきた多くの光分解性基のなかで 2-nitrobenzyl 誘導体は生物学的分野やその他の領域で特に大きな注目を得ている [2]。我々は 2000 年にカルボン酸の光分解性保護基として 2-ニトロベンジルを含むシランカップリング剤を報告し、露光部へのカルボン酸の導入を可能とした [3]。また、細胞のパターニングに用いるために上記のような 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を使った [4,5]。さらにプラスチック基板上の有機薄膜トランジスタのための電極形成に長鎖フッ化アルキル基を有する 2-ニトロベンジルスルホネートを含むシランカップリング剤を利用した [6]。他のグループでは 2-ニトロベンジルを介して長鎖のアルキル基やフッ化アルキル基を有する化合物から得られた光応答性 SAM によって、マイクロ流路デバイスのパターン形成が試みられている [7, 8]。このように、2-ニトロベンジル基を含む SAM は様々な分野への応用が可能であり、非常に魅力的な材料であるが、感光性材料としてはフォトレジストを用いる従来のリソグラフィと比較すると光に対する感度が十分ではない。そこで我々は 2-ニトロベンジル基のベンジル位の置換基が光に対する感度に与える影響を調べるために Figure 1 に示すような 2-ニトロベンジル基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た。また、光分解前の撥水性表面から光分解後の親水性表面への変化を利用した、親水-撥水パターンニングへの応用を目指して芳香環の 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、SAM 表面のぬれ性や光応答性を評価した。



<b>1a</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1b</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>
<b>1c</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>
<b>1d</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CF <sub>3</sub>
<b>1e</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CF <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1f</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1g</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>
<b>1h</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>
<b>1i</b>	R <sub>1</sub> = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1j</b>	R <sub>1</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1k</b>	R <sub>1</sub> = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1l</b>	R <sub>1</sub> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = CH <sub>3</sub>
<b>1m</b>	R <sub>1</sub> = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>
<b>1n</b>	R <sub>1</sub> = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	R <sub>3</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>

Figure 1. Synthesized photosensitive silane coupling agents **1a** – **1n**.

## 2.2 実験項

### 2.2.1 試薬・溶媒および使用装置等

本論文に記載した試薬及び溶媒は特に記載がない限り Wako, TCI または Sigma-Aldrich より購入した。基板は自然酸化膜シリコンウェハ (エナテック)、石英ガラス (光学技研)、熱酸化膜(150 nm)付シリコンウェハ (山中セミコンダクター) を使用した。

### 2.2.2 1-(2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl)ethyl 5-(trimethoxysilyl)pentanoate (**1g**)

1-(2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl)ethyl 4-pentenoate (**2g**) (3.00 g, 3.74 mmol) を dry THF (2 mL) に溶解し、トリメトキシシラン (4.57 g, 37.4 mmol) と Karstedt's 触媒 (10 滴) をこの溶液に加え、窒素雰囲気下、室温で 4 時間攪拌した。その後、溶液を濃縮し、粗生成物を 中圧カラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ヘキサン : 酢酸エチル : テトラメトキシシラン = 6 : 1 : 0.07) によって単離精製した。溶媒を濃縮、真空乾燥することで淡黄色固体 **1g** を 2.25 g (2.43 mmol, 65%) 得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.56 (s, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.45 (q,  $J = 6.5$  Hz, 1H), 4.20–4.10 (m, 4H), 3.57 (s, 9H), 2.42–2.26 (m, 6H), 2.22–2.12 (m, 4H), 1.65 (q,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 1.60 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H), 1.47–1.39 (m, 2H), 0.660–0.620 (m, 2H). Anal. Calculated for  $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{F}_{18}\text{NO}_9\text{Si}$ : C, 39.01; H, 3.82; N, 1.52. Found: C, 38.98; H, 3.37; N, 1.53.

**1b–1f** と **1h–1l** は **1g** の合成と同じ方法によって合成した。

### 2.2.3 1-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)ethyl 5-trimethoxysilyl-pentanoate (**1a**)

yield: 65%,  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.58 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 6.47 (q,  $J = 6.4$  Hz, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 3.55 (s, 9H), 2.39–2.32 (m, 2H), 1.70–1.60 (m, 5H), 1.48–1.40 (m, 2H), 0.66–0.62 (m, 2H). Anal. Calculated for  $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{F}_{18}\text{NO}_9\text{Si}$ : C, 50.10; H, 6.77; N, 3.25. Found: C, 49.98; H, 6.77; N, 3.27.

### 2.2.4 1-(2-Nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl)-2-methylpropyl 5-(trimethoxysilyl)pentanoate (**1m**)

yield: 67%,  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.57 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.30 (q,  $J = 5.8$  Hz, 1H), 4.17–4.08 (m, 4H), 3.55 (s, 9H), 2.39–2.26 (m, 6H), 2.21–2.12 (m, 5H), 1.66 (q,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 1.47–1.39 (m, 2H), 0.99 and 0.97 (dd,  $J = 6.8$  Hz, 6H), 0.67–0.61 (m, 2H). Anal. Calculated for  $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{F}_{18}\text{NO}_9\text{Si}$ : C, 40.38; H, 4.13; N, 1.47. Found: C, 40.45; H, 3.86; N, 1.50.

### 2.2.5 1-(2-Nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl)-2,2-dimethylpropyl 5-(trimethoxysilyl)pentanoate (**1n**)

yield: 67%,  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.54 (s, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.63 (s, 1H), 4.13–4.10 (m, 4H), 3.55 (s, 9H), 2.41–2.23 (m, 6H), 2.21–2.14 (m, 4H), 1.68 (q,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 1.49–1.42 (m, 2H), 0.96 (s, 9H), 0.66–0.62 (m, 2H). Anal. Calculated for  $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{F}_{18}\text{NO}_9\text{Si}$ : C, 41.04; H, 4.28; N, 1.45.

Found: C, 40.74; H, 4.07; N, 1.40.

### 2.2.6 1-(2-Nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl)ethyl 4-pentenoate (**2g**)

窒素雰囲気下、二口ナスフラスコに EDC·HCl 1.62 g (8.44 mmol)、THF 10 mL を入れて、0°C で 10 分間攪拌した。1-[2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl]ethan-1-ol 1.31 g (2.21 mmol)、4-pentenoic acid 0.37 g (3.70 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン 0.27 g (2.21 mmol) を dry-THF 6 mL に溶かし、滴下した。その後、室温で終夜攪拌した。反応溶液を濃縮し、その残渣に純水 40 mL、2M HCl 10 mL を加え、酢酸エチル (40 mL × 2) で抽出、5% NaHCO<sub>3</sub> (50 mL × 3) で洗浄を行った。有機層を無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、ろ過、濃縮、真空乾燥を行い黄色固体 **2g** を 1.28 g (1.60 mmol, 88%) 得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (s, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.45 (q, J = 6.4 Hz, 1H), 5.83–5.76 (m, 4H), 5.07–4.98 (m, 2H), 4.20–4.10 (m, 4H), 2.51–2.28 (m, 8H), 2.22–2.13 (m, 4H), 1.60 (d, J = 6.5 Hz, 3H). **2a–2f** と **2h–2n** は **2g** の合成と同じ方法で合成された。

### 2.2.7 1-[2-Nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl]ethan-1-ol (**3g**)

ナスフラスコに 2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)acetophenone 1.37 (1.91 mmol)、THF 6 mL、メタノール 2 mL を入れ、0°C で NaBH<sub>4</sub> 0.14 g (3.70 mmol) を少しずつ加え 20 分間攪拌した。その後、室温で 3.5 時間攪拌した。反応溶液を濃縮し、純水 60 mL、2 M HCl 10 mL、クロロホルム (40 mL × 2) で抽出、有機層を無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥した。これをろ過、濃縮、真空乾燥し、黄色固体 **3g** を 1.31 g (1.82 mmol, 95%) 得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.57 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 55.7 (q, J = 6.2 Hz, 1H), 4.24–4.08 (m, 4H), 2.39–2.29 (m, 4H), 2.23–2.12 (m, 5H), 1.55 (d, J = 6.2 Hz, 3H).

**3a–3f** と **3h–3n** は **3g** の合成と同じ方法で合成された。

### 2.2.8 2-Nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)acetophenone (**4g**)

ナスフラスコに 3,4-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)acetophenone 2.14 g (3.18 mmol) を入れジエチルエーテル 10 mL で溶解し、0°C で 70% HNO<sub>3</sub> 15 mL を少しずつ加え、5 時間攪拌した。その後、冷水 100 mL に反応溶液を注ぎ、酢酸エチル (40 mL × 2) で抽出、5% NaHCO<sub>3</sub> (50 mL × 3) で洗浄を行った。有機層を anhydrous MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、ろ過、濃縮、再結晶(エタノール)を行い、黄色針状結晶 **4g** を 1.38 g (1.92 mmol, 60%) 得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.60 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 4.14 (t, 2H), 4.13 (t, 2H), 2.50 (s, 3H), 2.33–2.27 (m, 4H), 2.22–2.17 (m, 4H).

**4h** は **4g** の合成と同じ方法で合成された。

### 2.2.9 3,4-Di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)acetophenone (**5g**)

二口ナスフラスコに 1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-methylpropanone 0.59 g (3.88 mmol)、dry DMF 5 mL、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.08 g (7.81 mmol) を入れ、室温で 5 時間攪拌した。その後、1-iodo-1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptane 3.10 g (7.76 mmol) に dry DMF 5 mL を加え、滴下し、60°C で終夜攪拌した。反応溶液を減圧留去し、純水 60 mL、2M HCl 10 mL を加え、クロロホルム (40 mL × 3) で抽出、飽和食塩水

(100 mL×2)で洗浄を行った。有機層を無水 MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、ろ過、濃縮、真空乾燥を行い、白色固体 **5g** を 2.14 g (3.18 mmol, 82%)得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (dd, J = 2.0, 8.4 Hz, 1H), 7.52 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.14 (t, 2H), 4.13 (t, 2H), 2.56 (s, 3H), 2.34–2.32 (m, 4H), 2.19–2.15 (m, 4H).

**4b–4f**, **5h**, **5m**, **5n** は **5g** の合成と同じ方法で合成された。

### 2.2.10 5-Hydroxy-4-methoxy-2-nitroacetophenone (**5e**)

5-Benzyloxy-4-methoxy-2-nitroacetophenone 1.23 g (4.09 mmol) にトリフルオロ酢酸 (12 mL) を加え、室温で 21 時間攪拌した。これを濃縮し、1M NaOH (21 mL) と 1M HCl (3 mL) を加えクロロホルム (40 mL×4) で抽出、5% NaHCO<sub>3</sub> (50 mL×3) で洗浄した。有機層を無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥、ろ過、濃縮、再結晶 (酢酸エチルとヘキサン) を行い、暗黄色固体 **5e** を 0.70 g (3.31 mmol, 81%) 得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.65 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 6.28 (s, 1H), 4.03 (s, 3H), 2.50 (s, 3H).

化合物 **2a**, **3a**, **3i**, **3j**, **3k**, **3l**, **4a**, **4i**, **4j**, **4k**, **4l**, **5j**, **5k**, **5l**, **5h**, **7m**, **7n** は既知の方法に従って合成した。

### 2.2.11 SAM の調製と光分解

SAM の調製と光分解は Figure 2 に示すように行った。すべての基板は SAM 形成前にメタノール、純水、アセトン中でそれぞれ 5 分間超音波洗浄した後に、UV オゾンクリーナー (UV253、Filgen) を用いて洗浄と末端水酸化した。この基板をシランカップリング剤の 1 mM トルエン溶液に 100°C で 3 時間浸漬させた。溶液から基板を取り出し、メタノールで洗い流し、メタノール中およびクロロホルム中でそれぞれ超音波洗浄 10 分間行った。その後、窒素気流により乾燥させた。光照射は超高压水銀灯ランプ (USH-500SH、USHIO) を用いて、パイレックスガラス (λ > 300 nm) および水フィルター (赤外線をカット) または硫酸銅水溶液フィルター (λ > 320 nm) を介して行った。照度は 50 mW/cm<sup>2</sup> に調整し、UVD-365PD を備えた紫外線照度計 (UIT-201、USHIO) により照度を確認した。光照射後の全ての基板はクロロホルムで洗い流した後、クロロホルム中で 10 分間超音波洗浄し、窒素気流で乾燥させた。

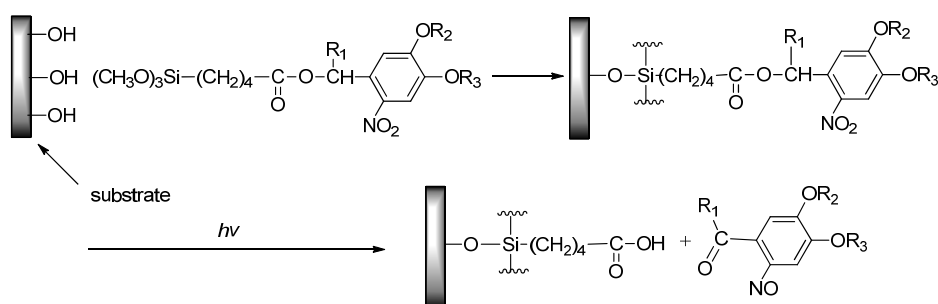


Figure 2. The formation of SAM on substrate using silane coupling agent containing 2-nitrobenzyl ester, and photodeprotection of SAM using UV irradiation to generate carboxy functionalized SAMs.

### 2.2.12 接触角測定

接触角の測定は接触角計 (Dropmaster700、協和界面科学) を用いて室温で行った。表面に純水の水滴を落とし CCD カメラによりモニターした。得られた画像は解析ソフトウェア (FAMAS、協和界面科学) により解析し、接触角を求めた。接触角は表面上の異なる場所において得られた 3 つ以上の測定データの平均値とした。

### 2.2.13 UV 測定

UV 測定は UV-Vis (JASCO、V-570) を用いて行なった。この測定では基板として石英ガラスを用いた。SAM の表面密度は  $\Gamma = 1/2[A_\lambda \epsilon_\lambda^{-1} N_A] \times 10^{-3}$  の式を用いて UV 吸収から求めることができ  $A_\lambda$  は決められた波長での表面層の吸光度、 $\epsilon_\lambda$  は前駆体の 0.1 mM エタノール溶液中のモル吸光係数、 $N_A$  はアボガドロ数 ( $6.022 \times 10^{23}$  molecules) である [9]。

### 2.2.14 XRR 測定

膜厚の測定は試料水平型多目的 X 線回折装置 (UltimaIV、Rigaku) を用いて行った。X 線源は単色化した  $\text{CuK}\alpha$  を用い 40 kV、40 mA で測定した。解析は globalfit (Rigaku) を用いて行い、シェミレートモデルは有機膜 / 酸化 Si 層 / Si 基板とした。

### 2.2.15 XPS 測定

XPS 測定は JPS-9010MC (JEOL) を用いて行った。X 線源は単色化した  $\text{MgK}\alpha$  を用い 10kV、10 mA で測定した。測定条件は Step(eV)0.1、Dwell(ms)1000、Pass(eV)30 とした。

### 2.2.16 SAM の酸塩基応答性の評価

1m で修飾したシリコンウェハに光照射し、5%  $\text{NaHCO}_3$  水溶液と 2M HCl に交互に浸漬させ、ぬれ性の変化を水の接触角により調べた。

### 2.2.17 酸性溶液中での SAM の光分解評価

調製した 1m の SAM と塩酸 0.1 M の 2-プロパノール溶液を石英セルに入れ、光照射した。この修飾基板について水の接触角測定や XPS 測定により評価した。

### 2.2.18 石英ガラスおよび熱酸化膜付シリコンウェハ上での SAM 調製と光分解評価

石英ガラスおよび熱酸化膜付シリコンウェハ上に 1m の SAM を形成し、評価を行い、自然酸化膜を有するシリコンウェハ上の SAM と比較した。

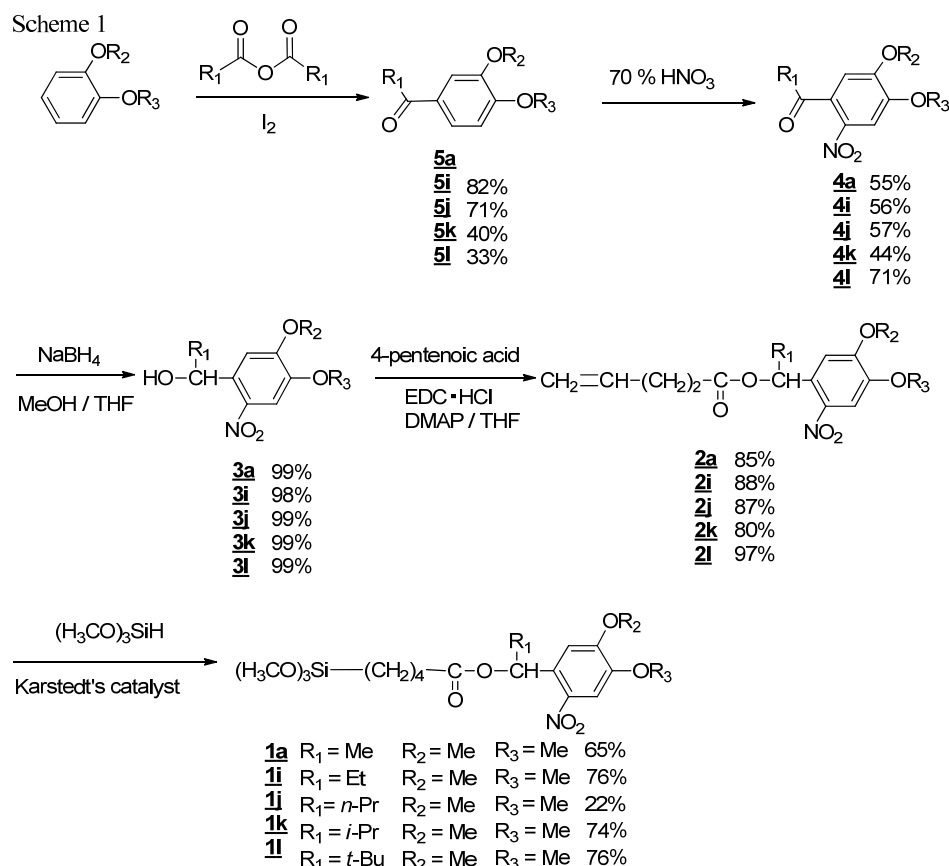
### 2.2.19 SAM のパターンニング

1a の SAM に対し、空气中で石英ガラスの Cr パターンフォトマスクを介して光照射(照度 50mW/cm<sup>2</sup>, 照射時間 120s, 露光量 6 J/cm<sup>2</sup>)した。パターン露光後の基板を 5%  $\text{NaHCO}_3$  水溶液に 1 時間浸漬させ、その後、アミンで修飾された微粒子(Thermo Fisher Scientific)の水溶液に 1 時間浸漬させた。その基板の表面を蛍光顕微鏡(BX-FLA, OLYMPUS)で観察した。

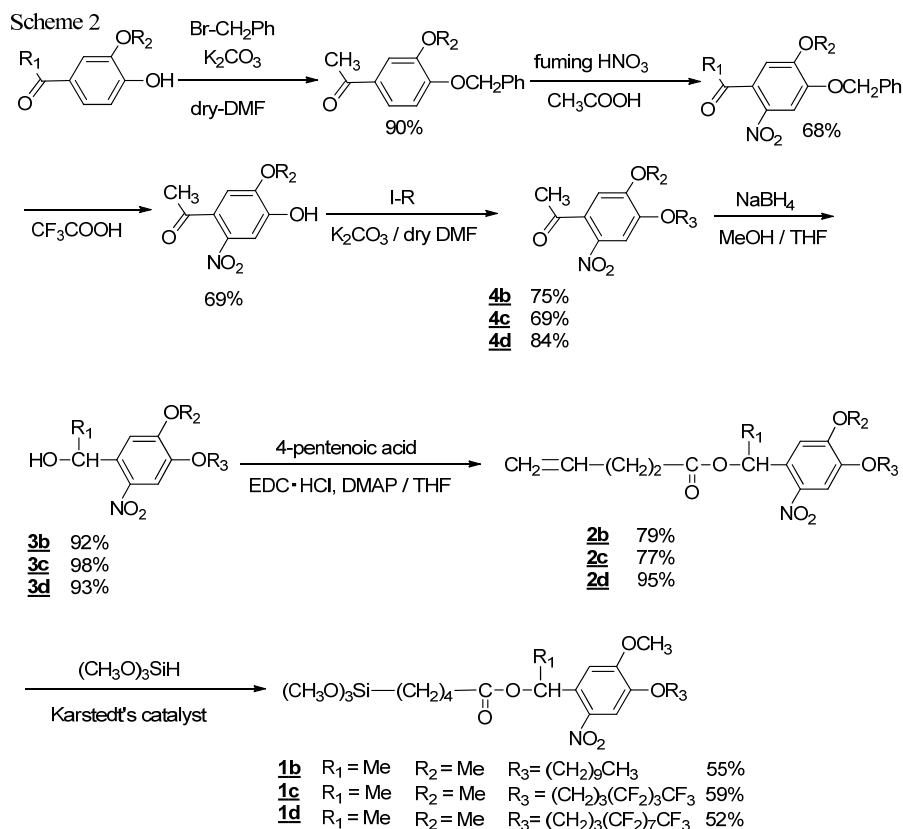
## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 合成

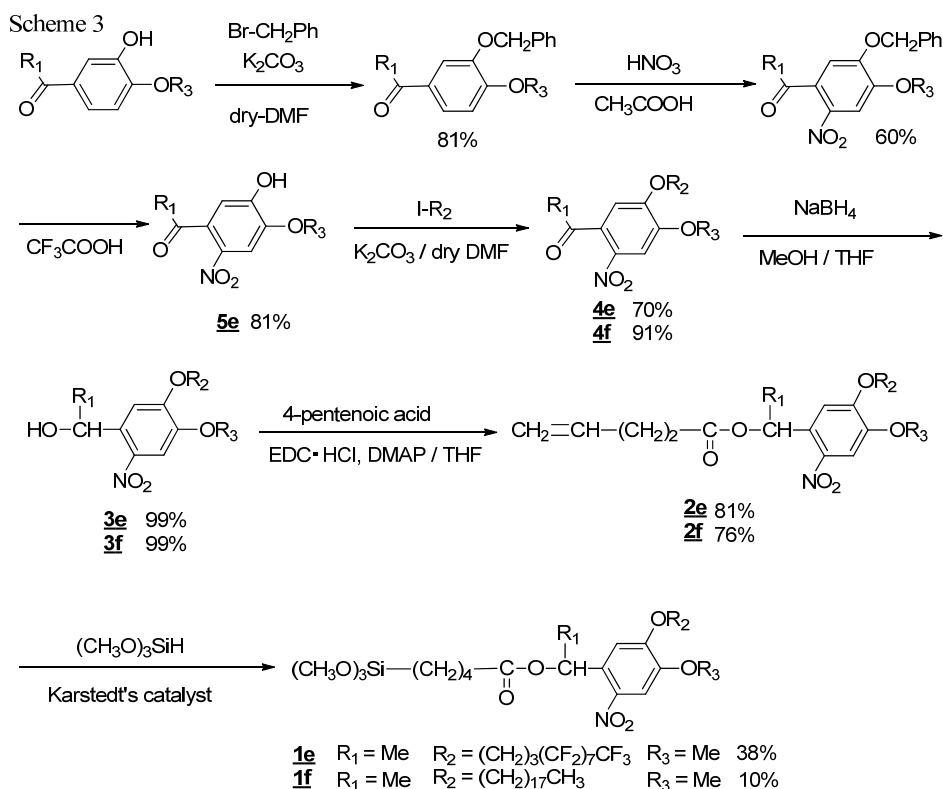
**1a**, **1i**, **1j**, **1k**, **1l**の合成経路をScheme 1に示す。1,2-Dimethoxybenzeneはヨウ素を用いた酸無水物との反応によりアシル化した。市販されている**5a**と得られた**5i**, **5j**, **5k**, **5l**はニトロ化合物**4a**, **4i**, **4j**, **4k**, **4l**を得るために70% HNO<sub>3</sub>によりニトロ化し、アルコール**3a**, **3i**, **3j**, **3k**, **3l**を得るためにNaBH<sub>4</sub>によりこれらを還元した。得られたアルコールはエステル**2a**, **2i**, **2j**, **2k**, **2l**を得るために1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide/hydrochlorideと4-dimethylaminopyridineの存在下で4-pentenoic acidと縮合を行った。



**1b**, **1c**, **1d** についての合成経路をScheme 2に示す。4-Hydroxy-3-methoxyacetophenoneはK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の存在下でbenzyl bromideを用いてベンジル化を行い、酢酸中で発煙HNO<sub>3</sub>を用いてニトロ化、trifluoroacetic acidを用いて脱ベンジル化を行い、ニトロケトンを得た。ケトンはいエーテルを得るためにDMF中K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>存在下でヨウ素化合物との反応を行い、アルコール**4b**, **4c**, **4d**を得るためにNaBH<sub>4</sub>により還元した。最終生成物**1b**, **1c**, **1d**を得るためのエステル化とヒドロシリル化はScheme 1と同様に行った。

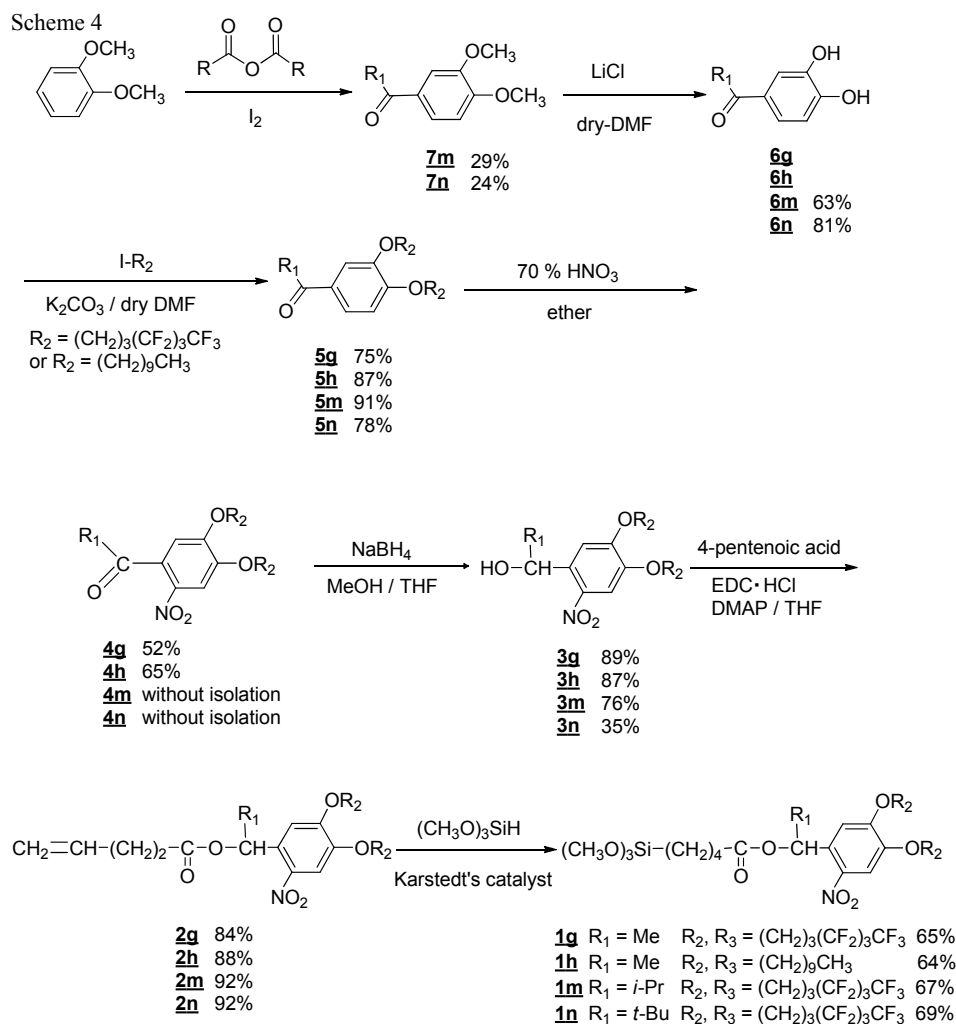


**1e, 1f** についての合成経路は Scheme 3 に示す。Scheme 2 の 4-hydroxy-3-methoxyacetophenone の代わりに 3-hydroxy-4-methoxyacetophenone を出発物質として用い、同じような過程でアルコール **4e, 4f** を得た。最終生成物 **1e, 1f** を得るためのエステル化とヒドロシリル化は Scheme 1 と同様に行った。





**1g**, **1h**, **1m**, **1n** の合成経路は Scheme 4 に示す。1,2-dimethoxybenzene のアシル化は Scheme 1 の **5i**–**5l** の合成と同様に I<sub>2</sub> と酸無水物を用いて行われ、4-acyl-1,2-dihydroxybenzenes を得るために DMF 中で LiCl を用いて脱メチル化を行った。この反応は LiCl を 20 eq. 用い 170°C で終夜攪拌することで目的の化合物を得ることができるが、4 位のメトキシ基だけが脱メチル化された化合物も生成される。そのため反応が十分に進んでいない場合、目的物の収率は低下する。ジヒドロキシ化合物はヨウ素化物を用いてエーテル化を行い、70% HNO<sub>3</sub> によりニトロ化、還元を行い、アルコール **3g**, **3h**, **3m**, and **3n** を得た。最終生成物 **1g**, **1h**, **1m**, **1n** **1e**, **1f** を得るためのエステル化とヒドロシル化は Scheme 1 と同様に行った。



K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用いたエーテル合成の収率は 69–91%であった。フッ化アルコキシ化合物のニトロ化ではエーテルを溶媒として用いた。ニトロ化の収率は約 50%であった。これは恐らく脱アシル化のような副反応のためであろう。4-pentenoic acid を用いたアルコールの縮合は望んだエステルを高い収率で得た。ヒドロシル化の収率は 22–76%となった。副反応である出発物質の水素化により、収率が低下した。さらに、反応により得た目的の生成物のトリメトキシシリル基とカラムクロマトグラフィーでのシリカゲルとの固定化を防ぐために少量の tetramethoxysilane をカラムクロマトグラフィーの溶媒に加えたがトリメトキシシリル基の加水分解およびシリカゲルとの反応を十分に避けることができず、結果的に収率が低下した [10]。

### 2.3.2 水の接触角測定による撥水性と光感度の比較

**1a** – **1n** により調製したシリコンウェハ上の光応答性 SAM の光照射前後の接触角測定結果と、接触角が最も低くなるのに要した露光量を、Table 1 に示す。**1a** – **1n** から得られた SAM の接触角は 67 – 108° となり、**1a** – **1n** の置換基に依存して互いに異なる値となった。もし光反応が完全に起こり、カルボン酸が定量的に生成するならば光照射後の接触角は同じ値になるはずである。しかしながら、接触角は大体 50 – 60° となった。これは光反応が不完全で、副反応が起きているかまたは分解物が表面上に残存しているためと考えられる。**1b** や **1d** のように 2-ニトロベンジル基の 4 位のアルコキシ基とフッ化アルコキシ基の長さが増すと光応答性 SAM の水の接触角は増加したが、光照射により接触角が下がりきるまでに要した露光量は増加し、光に対する感度は低下した。2-ニトロベンジル基の 5 位にアルコキシ基またはフッ化アルコキシ基を導入したもの (**1e**, **1f**) では光感度が改善した。接触角の値から、長鎖フッ化アルコキシ基を有する **1d** から得られた SAM の撥水性はアルコキシ鎖をもつ **1b**, **1f** の SAM に比べ高かった。4 位と 5 位に 2 本のフッ化アルコキシ基またはアルコキシ基を有する化合物 **1g** と **1h** は同等の撥水性を保持したまま光に対する感度を改善した。またベンジル位の置換基が SAM の光に対する感度に影響することが分かってきた。芳香環に二つのメトキシ基を有し、エチル基で置換された化合物 (**1i**) は SAM のベンジルエステルの分解に要した露光量が **1a** から得られた SAM よりも大きかった。プロピル基で置換された **1j** の SAM は **1a** の SAM よりも光に対する感度が高かった。i-Pr 基で置換された **1k** は感度の高い SAM を形成することがわかった。また t-Bu 基で置換された **1l** は **1a** と同等の感度であった。二つのフッ化アルコキシ基で置換され、ベンジル位に i-Pr 基または t-Bu 基を有するシランカップリング剤 **1m**, **1n** では撥水性 SAM (接触角約 100°) が得られ、Me 基で置換された化合物 **1g** の 4 倍の感度を示した。

上記の結果から光応答性 SAM の撥水性向上のためにはフッ化アルコキシ基と 2-ニトロベンジル基の 4 位と 5 位の 2 置換体はアルコキシ鎖や 4 位または 5 位の一方が置換されたものよりも好ましく、光に対する感度に関しては芳香環の 4 位と 5 位の置換基の鎖長は短くし、ベンジル位にかき高い置換基がある方が望ましいことがわかった。

### 2.3.3 膜厚と表面密度の比較

**1a**, **1g**, **1k** – **1n** について、XRR と UV によって測定した光照射前後のシリコンウェハ上の光応答性 SAM の膜厚と石英ガラス上の SAM の表面密度を Table 2 に示す。**1a**, **1k**, **1l** で調製した SAM の膜厚は 1.2 nm となり、ChemBioDraw Ultra 12.0 から求めた計算値の 1.5 nm と同程度の値であった。一方で、**1g**, **1m**, **1n** から得られた 2 本のフッ化アルコキシ基を有する SAM の測定された膜厚は **1a**, **1k**, **1l** と同等の値であり、計算値の半分ほどの値であった。**1a**, **1k**, **1l** から得られた SAM では垂直に近い配向した SAM を形成していることが推測される。一方で **1g**, **1m**, **1n** から得られた SAM は配向性

**Table 1. Contact angle of water on SAMs with **1a** ~ **1n** before and after photoirradiation, and the UV dose for completing photolysis of SAMs**

Compound	Contact angle (Degree)		Exposure dose (J / cm <sup>2</sup> )
	Modified	Irradiated	
<b>1a</b>	67	51	12
<b>1b</b>	93	61	540
<b>1c</b>	85	73	180
<b>1d</b>	108	61	360
<b>1e</b>	89	55	24
<b>1f</b>	81	56	12
<b>1g</b>	108	57	60
<b>1h</b>	97	58	36
<b>1i</b>	66	50	16
<b>1j</b>	75	53	9
<b>1k</b>	73	54	7.5
<b>1l</b>	71	51	12
<b>1m</b>	98	52	15
<b>1n</b>	100	52	15

が乏しく、密度が低いいため計算値よりも小さい膜厚になったと思われる。これを支持する事実として石英ガラス上の **1a**, **1k**, **1l** の SAM の密度は 2-ニトロベンジル体由来の UV 吸収から計算され、約  $3 \times 10^{14}$  molecules/cm<sup>2</sup> となり、**1g**, **1m**, **1n** の SAM ではその半分に近かった。

Table 2. Results of XRR measurement and surface density of SAMs

Compound	Thickness / nm				Surface density (Molecules / cm <sup>2</sup> )
	Modified		Irradiated		
	Found	Calcd	Found	Calcd	
<b>1a</b>	1.2	1.5	1.1	0.8	$2.9 \times 10^{14}$
<b>1k</b>	1.2	1.5	1.1	0.8	$2.7 \times 10^{14}$
<b>1l</b>	1.2	1.5	0.83	0.8	$3.0 \times 10^{14}$
<b>1g</b>	1.1	2.1	0.83	0.8	$1.9 \times 10^{14}$
<b>1m</b>	1.1	2.1	0.91	0.8	$1.9 \times 10^{14}$
<b>1n</b>	1.3	2.1	0.92	0.8	$1.7 \times 10^{14}$

### 2.3.4 XPS 測定による表面分析

**1g**, **1m**, **1n** を用いて修飾したシリコンウェハの光照射前後の XPS を測定し、その C 1s, N 1s, F 1s の元素比を Si 2p<sub>3/2</sub> の 99 eV の Si-Si 結合で規格化した値から求めた (Table 3)。ニトロ基由来の N 1s のピークと F 1s が検出されたことから基板が **1g**, **1m**, **1n** によって修飾されていることが確認できた。光照射後の基板に F 1s の残存ピークと N 1s のニトロ基の他のもう一方のピークがあるのはエステル結合が切断することがないニトロ基がアミンになるような副反応が起きているためか [11]、XPS 測定の際の X 線の影響 [12] と思われる。

Table 3. Normalized XPS peak area of the C 1s, N 1s, F 1s spectra to the Si 2p (Si-Si) peak, of SAMs before and after UV Irradiation

	C 1s		N 1s (NO <sub>2</sub> )		F 1s		Si 2p (Si-Si)	
	Mod.	Irr.	Mod.	Irr.	Mod.	Irr.	Mod.	Irr.
<b>1g</b>	0.50	0.39	0.018 (0.0077)	0.0084 (0.0)	0.47	0.037	1	1
<b>1m</b>	0.58	0.44	0.016 (0.0066)	0.0087 (0.0)	0.54	0.043	1	1
<b>1n</b>	0.75	0.73	0.021 (0.0090)	0.0075 (0.0)	0.66	0.016	1	1

Figure 3 に光照射前(a)と光照射後(b)の SAM の C 1s XPS スペクトルを示す。フルオロアルキルやエーテル、カルボニル、アルキル基由来のピークを Figure 3 に示すように帰属することができ、UV 照射後ではニトロベンジル基の脱離により、フッ化アルキル基のピークが大幅に減少することも確認した。

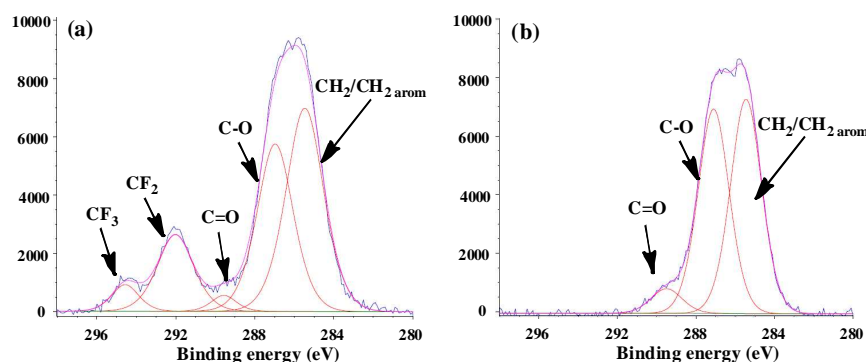


Figure 3. C 1s XPS spectra of the SAM (**1m**) before (a) and after (b) photoirradiation.

### 2.3.5 可逆的な水の接触角変化

光照射によって形成した SAM 表面のカルボン酸の酸塩基応答は、Figure 4 に示すように表面の接触角測定によって調べた。光照射後の基板の 51°の接触角は 5% NaHCO<sub>3</sub> 水溶液に基板を浸漬させることにより 21°に下がり、2M HCl に浸漬させることで 39°に戻った。この反応が繰り返し観察できることから **1m** から得られた SAM の光照射によりカルボン酸が生成したことが確認できる。

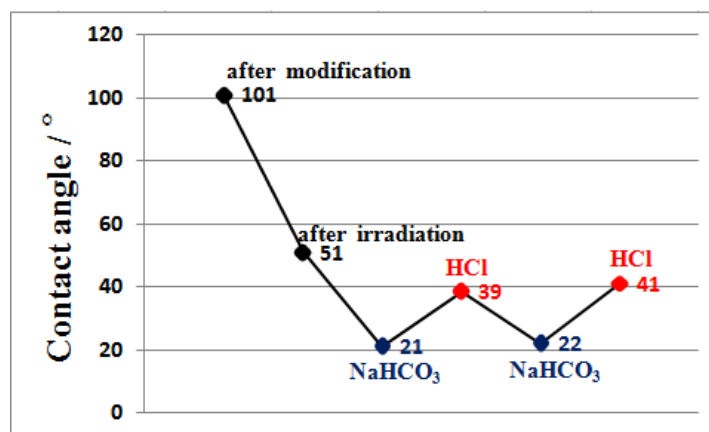


Figure 4. Change of contact angle of water on SAMs (**1m**) by Acid-base response.

### 2.3.6 酸性溶液中での光分解

空気中と酸溶液中での **1m** から得られた SAM の光照射は Table 4 に示すように行った。接触角が一定になるまでに必要とした露光量は酸溶液中の場合では空気中の場合の半分であった。

Table 4. Change of contact angle of water on SAMs (**1m**) by irradiation in air and HCl 0.1M 2-propanol solution

	Contact angle (Degree)		Exposure dose (J / cm <sup>2</sup> )
	Modified	Irradiated	
In air	98	51	18
In solution	101	48	9

これは Table 5 に示したように Si2p3/2 (Si-Si)で規格化した **1m** から得られた SAM の基板の N1s と

F1s の XPS スペクトルにより決定された元素比からも支持することができる。酸性溶液中で照射後の N1s と F1s の元素比は空气中で照射したものよりも明らかに減少した。これはニトロ基がアミノ基に還元されるような副反応を抑制したためであり、文献の結果と一致した [11]。

Table 5. Normalized XPS peak area of the C 1s, N 1s, F 1s spectra to the Si peak, of SAMs (1m) before and after UV Irradiation in air or HCl 0.1M 2-propanol solution

	C 1s	N 1s	F 1s	Si 2p	
				Si-O	Si-Si
Before irradiation	0.58	0.016	0.54	0.38	1
Irradiation in air	0.44	0.0087	0.043	0.39	1
Irradiation in solution	0.46	0.0059	0.014	0.42	1

### 2.3.7 異なる基板上に形成した光応答性 SAM の光分解

自然酸化膜付シリコンウェハ、熱酸化膜付シリコンウェハ、石英ガラスなどの異なる基板上の **1m** から得られた SAM の照射前後の接触角を Table 6 に示す。熱酸化膜付シリコンウェハと石英ガラス上の **1m** から得られた SAM は自然酸化膜付シリコンウェハ上のものよりも非常に速く光分解した (Figure 5)。

Table 6. Contact angle measurement for SAMs (**1m**) on different substrate

Substrate	Contact angle (Degree)		Exposure dose (J / cm <sup>2</sup> )
	Modified	Irradiated	
Naturally oxidized Si	98	51	15.0
Thermally oxidized Si	98	56	1.5
Quartz glass	100	53	2.5

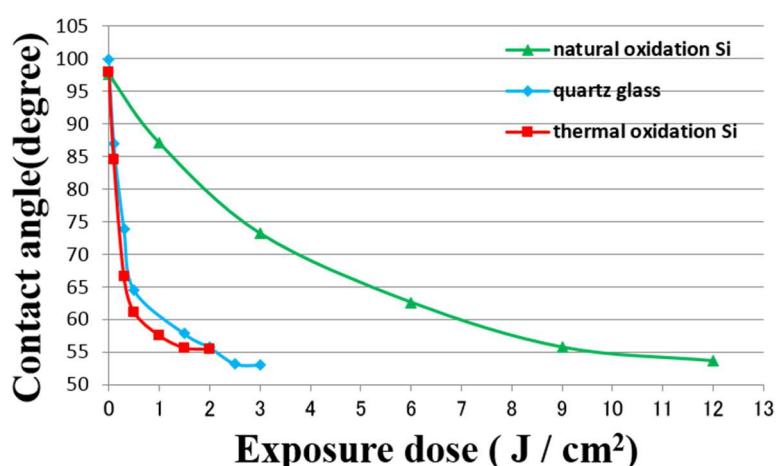


Figure 5. Change of contact angle of water on irradiated SAM (**1m**) on naturally oxidized silicon, thermally oxidized silicon and quartz glass.

### 2.3.8 パターニング

Figure 6(a)に示すようにフォトマスク(Figure 6(b))を介した **1a** の SAM の光照射は amino-FluoSphere を用いた染色によって基板表面に生じたカルボン酸のパターンを形成するために行った。カルボン酸が生じた 20  $\mu\text{m}$  の線幅の露光部分への amino-FluoSphere の固定化は蛍光顕微鏡と SEM によって観察された(Figure 6 (c) and (d))。

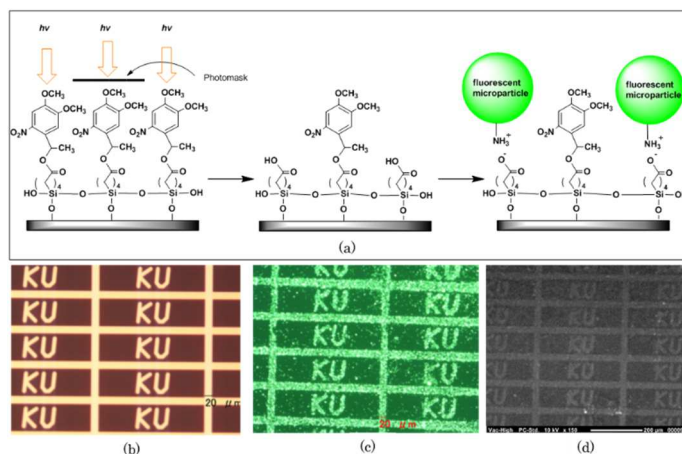


Figure 6. (a) The procedures of photopatterning of SAM; (b) Photomask; (c) Fluorescence microscope image of patterned SAM with amine-modified fluorescent microspheres; (d) SEM image of patterned SAM with amine-modified fluorescent microspheres.

### 2.4 結論

2-ニトロベンジルを含みベンジル位にアルキル置換基と芳香環の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シランカップリング剤を合成した。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ベンジル位や芳香環の置換基、SAM の密度、環境、基板によって影響される。芳香環にメトキシ基、ベンジル位にイソプロピル基をもつ **1k** が最も高感度であった。SAM の撥水性に関してはフッ化アルコキシ基はアルコキシ基よりも良く、2本鎖は1本鎖よりも良い。光照射によって表面に生じたカルボン酸は塩基性の水溶液によってナトリウム塩を形成し、酸性水溶液と塩基性水溶液に交互に加えることによって接触角の可逆的な変化を示した。副反応は酸性溶液中での SAM の光分解では抑えられ、光に対する感度は空気中の2倍となった。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。最後に、我々はパターン露光により生じたカルボン酸表面にアミンで修飾された蛍光微粒子を選択的に固定化させることで表面への位置選択的なカルボン酸の導入が可能であることを実証した。

### —引用文献—

- 1) A. Patchornik, B. Amit, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6333.
- 2) H. Zhao, E. S. Sterner, E. B. Coughlin, P. Theato, *Macromolecules* **2012**, 45, 1723.
- 3) K. Yamaguchi, T. Kitabatake, M. Izawa, T. Fujiwara, H. Nishimura, T. Futami, *Chem. Lett.* **2000**, 3, 228.
- 4) J. Nakanishi, Y. Kikuchi, T. Takarada, H. Nakayama, K. Yamaguchi, M. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16314.

- 5) J. Nakanishi, Y. Kikuchi, S. Inoue, K. Yamaguchi, T. Takarada, M. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6694.
- 6) T. Arai, N. Sato, K. Yamaguchi, M. Kawasaki, M. Fujimori, T. Shiba, M. Ando, K. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, 2700.
- 7) B. Zhao, J. S. Moore, D. J. Beebe, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 4259.
- 8) E. Besson, A. Gue, J. Sudor, H. Korri-Youssoufi, N. Jaffrezic, J. Tardy, *Langmuir* **2006**, *22*, 8346.
- 9) P. Stegmaier, J. M. Alonso, A. D. Campo, *Langmuir* **2008**, *24*, 11872.
- 10) Y. Barness, O. Gershevitz, M. Sekar, C. N. Sukenik, *Langmuir* **2000**, *16*, 247.
- 11) P. Prompinit, A. S. Achalkumar, X. Han, R. J. Bushby, C. Wa'lti, S. D. Evans, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21642.
- 12) P. Iqbal, K. Critchley, D. Attwood, D. Tunnicliffe, S. D. Evans, J. A. Preece, *Langmuir* **2008**, *24*, 13969.





40 N/m、共振周波数300 k/Hzのカンチレバー(MPP-11100-10)を用いた。X線光電子分光法(XPS)による測定は単色化Al光源を備えたアルバック・ファイのPHI 5000 VersaProbe IIを用いて行った。膜厚は15°、45°、90°の3つの異なる角度から測定したXPSデータをPHI MultiPak XPS分析ソフトウェアを用いて解析することで算出した。

### 3.2.2 3,4-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroundecyloxy)phenyl-2-methylpropanone (5o).

100 mL ニロナスフラスコに 1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-methylpropanone 1.10 g (6.13 mmol)、dry DMF 25 mL、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.70 g (12.5 mmol: 2eq)を入れ室温で 1.5 時間攪拌した。その後、1-iodo-1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroundecane 7.21 g (12.3 mmol: 2 eq)を加え、60°Cで 18 時間攪拌した。反応溶液を減圧留去(70°C)し、H<sub>2</sub>O 40 mL、2N HCl 10 mLを加え、ethyl acetate (50 mL × 3)で抽出、sat. NaCl (50 mL × 3)で洗浄を行った。有機層を無水 MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、ろ過、濃縮を行った。カラムクロマトグラフィー(クロロホルム)により単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い白色固体(5.66 g, 5.15 mmol, 84%)を得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.59 (dd, *J* = 2.0, 8.4 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.14 (t, 2H), 4.13 (t, 2H), 3.52 (sep, *J* = 6.9 Hz, 3H), 2.41–2.28 (m, 4H), 2.20–2.15 (m, 4H), 1.21 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H).

### 3.2.3 1-(2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroundecyloxy)phenyl)-2-methylpropanone (4o).

100 mL ナスフラスコに 5o 0.500 g (0.454 mmol)を入れ酢酸エチル 10 mLで溶解し、氷浴中で 70% HNO<sub>3</sub> 10 mLを少しずつ加え、氷浴中で 1 時間攪拌し、室温で 4 時間攪拌した。その後、冷水 100 mLに反応溶液を注ぎ、酢酸エチル(30 mL × 3)で抽出、5% NaHCO<sub>3</sub> (50 mL × 5)、飽和食塩水(50 mL × 1)で洗浄を行った。有機層を無水 MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、ろ過、濃縮、真空乾燥を行い、粗生成物である白黄色固体(0.506 g)を得た。これを精製せずに次の反応に用いた。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.64 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 4.19–4.14 (m, 4H), 2.93–2.85 (m, 1H), 2.41–2.28 (m, 4H), 2.23–2.17 (m, 4H), 1.21 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H).

### 3.2.4 1-(2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroundecyloxy)phenyl)-2-methylpropan-1-ol (3o).

200 mL ナスフラスコに 4o (未精製) 0.506 g、THF 24 mL、methanol 16 mLを入れ、氷浴中で NaBH<sub>4</sub> 0.0334 g (0.884 mmol: 2eq)を少しずつ加え 30 分間攪拌し、室温で 30 分間攪拌した。反応溶液を濃縮し、H<sub>2</sub>O 30 mL、2 N HCl 5 mL、ethyl acetate(30 mL × 3)で抽出、有機層を無水 MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、ろ過、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(hexane: ethyl acetate = 9: 1)により単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い白黄色固体 0.232 g (0.202 mmol, 44%)を得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.55 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 5.27 (t, *J* = 4.6 Hz, 1H), 4.23–4.08 (m, 4H), 2.41–2.28 (m, 4H), 2.21–2.14 (m, 5H), 2.05–1.97 (m, 1H), 0.96 and 0.94 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H).

### 3.2.5 1-(2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroundecyloxy)phenyl)-2-methylpropyl *N*-succinimidyl carbonate (2o).

窒素雰囲気下、100 mL ニロナスフラスコに 3o 0.602 g (0.525 mmol)、dry-THF 10 mL、dry-アセトニトリル 10 mL、トリエチルアミン 0.159 g (1.57 mmol)、di(*N*-succinimidyl)carbonate 0.206 g (0.804 mmol)を入れ、室温で 72 時間攪拌した。その後、反応溶液を濃縮し、H<sub>2</sub>O 30 mL、2M HCl 5 mLを加

え、ethyl acetate (30 mL × 3)で抽出、sat. NaCl aq. (30 mL × 2)で洗浄を行った。有機層を無水 MgSO<sub>4</sub>で乾燥し、ろ過、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(hexane : ethyl acetate = 4 : 1)で単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い薄黄色固体 0.278 g (0.216 mmol, 41%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.65 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.38 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 4.37–4.12 (m, 4H), 2.79 (s, 4H), 2.39–2.14 (m, 9H), 1.07 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 168.4, 153.1, 151.1, 147.6, 140.2, 129.4, 109.5, 109.4, 83.4, 77.2, 67.7, 67.5, 33.4, 25.4, 20.5, 19.4, 16.5.

### 3.2.6 1-(2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroundecyloxy)phenyl)-2-methylpropyl N-(3-(trimethoxysilyl)-propyl)carbamate (**1o**).

100 mL ニロナスフラスコに **2o** 0.229 g (0.178 mmol)、dry THF を 10 mL、3-aminopropyltrimethoxysilane 0.0351 g (0.196 mmol)を加え、室温で 2 時間攪拌した。反応溶液を濃縮し、中圧カラムクロマトグラフィー(hexane : ethyl acetate : tetramethoxysilane = 3 : 1 : 0.04)で単離し、濃縮、真空乾燥(45°C)をして、黄色固体 0.166 g (0.123 mmol, 69%)を得た。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.20 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 4.96 (t, *J* = 5.8 Hz, 1H), 4.15–4.10 (m, 4H), 3.56 (s, 9H), 3.18–3.08 (m, 2H), 2.42–2.26 (m, 4H), 2.20–2.10 (m, 5H), 1.61–1.55 (m, 2H), 0.98 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H), 0.62–0.58 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 155.7, 152.3, 147.0, 140.8, 132.5, 110.4, 109.4, 77.2, 75.7, 67.5, 67.4, 50.6, 43.4, 33.3, 27.8, 27.7, 23.1, 20.5, 19.4, 17.2, 6.3. anal found: C, 34.53; H, 2.95; N, 2.04%. calcd for C<sub>39</sub>H<sub>38</sub>F<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Si: C, 34.63; H, 2.83; N, 2.07%.

### 3.2.7 SAM の調製

基板として 150 nm の熱酸化膜付きシリコンウェハを用いた。基板は水、メタノール、アセトン中でそれぞれ 5 分間超音波洗浄し、窒素気流で乾燥した。その後基板を UV オゾンクリーナーを用いて 1.5 時間前処理した。この基板を光応答性シランカップリング剤 **1o** のトルエンまたは HFX 溶液に窒素下で浸漬させた。基板を取り出しクロロホルムで洗い、クロロホルム中で超音波洗浄(5 分)を行った。その後、表面を窒素で乾燥させた。

### 3.2.8 基板上の 2-ニトロベンジル基の脱保護

調製した SAM に対して超高圧水銀灯(USH-500SH, Ushio)を用いてバンドパスフィルターを介して波長 365 nm、照度 25 mW/cm<sup>2</sup> の光を照射した。照度は UVD-365PD を備えた照度計 UIT-201 (Ushio)を用いて計測した。その後、基板をクロロホルム中で 3 分間超音波洗浄し、窒素気流により乾燥させた。

### 3.2.9 SAM の光パターンニング

SAM に対してフォトマスクを介してアセトン中で光照射 (波長 365 nm、照度 25 mW/cm<sup>2</sup>、露光量 2 J/cm<sup>2</sup> (80 s))した。その後、基板をクロロホルム中で 3 分間超音波洗浄し、窒素気流により乾燥させた。

### 3.2.10 銀ナノ粒子インクの選択的塗布

銀ナノ粒子インクをパターン露光後の SAM の上のにせ、300 rpm で 3 秒間、3000 rpm で 30 秒間スピンドコートした。この表面をデジタル顕微鏡 VH-Z500R (KEYENCE)で観察した。

### 3.2.11 位置選択的化学修飾

パターン化した SAM を 5-(and-6)-carboxytetramethylrhodamine succinimidyl ester (5(6)-TAMRA) 0.1 mg/mL の DMSO 溶液に室温で 20 時間浸漬させた。この基板をクロロホルムでリンスし、窒素気流で乾燥させ、表面を蛍光顕微鏡 BX-FLA(OLYMPUS)を用いて観察した。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 合成

シランカップリング剤 **1o** は 1, 2-dimethoxybenzene から 7 ステップで合成された(Figure 2)。 **4o**, **5o** と異なるフッ化アルコキシ基を有する **1o-3o** の合成は以前報告された方法に従って行った [19]。 **2o** は di(N-succinimidyl)carbonate と **3o** のヒドロキシ官能性の反応によって合成された。その 41%の比較的低い収率は **3o** のベンジル位の立体障害のためであろう。合成された **2o** は **1o** を得るために 3-aminopropyltrimethoxysilane と反応させた。シリカゲルへの吸着を避けるために 1% v/v のテトラメトキシシランをカラムクロマトグラフィーの溶媒に加えた [20]。

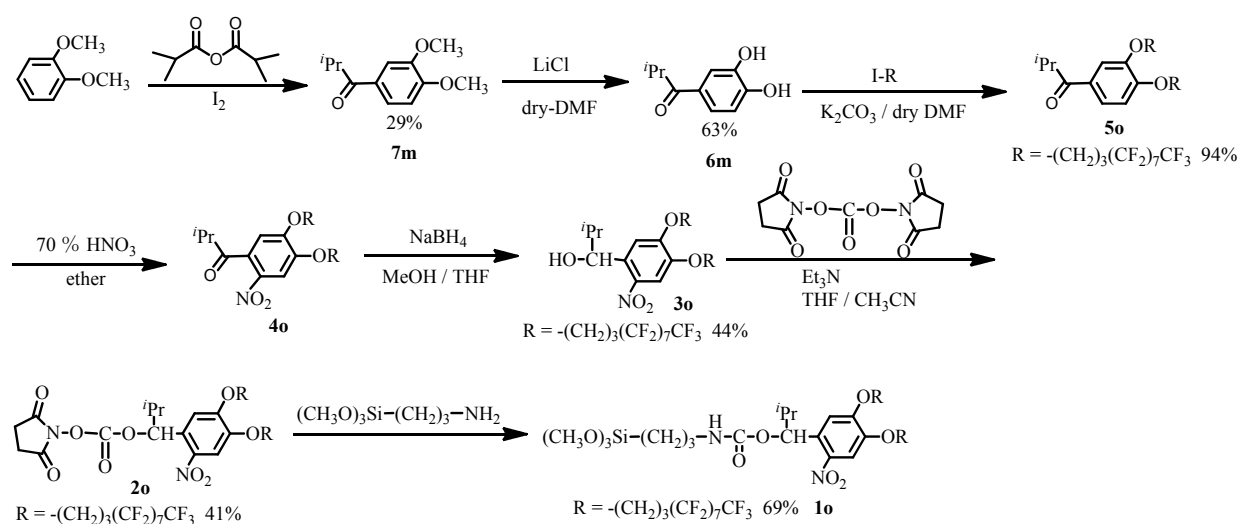


Figure 2. Synthesis of silane coupling agent **1o**.

### 3.3.2 SAM の調製条件検討と評価

基板はスムーズなシラン化表面を調製するために溶媒、濃度、浸漬時間に関する様々な条件下で修飾した。Table 1 にシラン化した表面上の水接触角を示し、そして Figure 3 に AFM により求めた表面平均粗さ Ra を示す。濃度 1 mM、温度 100°C でトルエン溶液中に 1 時間(Entry 1)の条件で修飾した表面の表面平均粗さは 6.5 nm と非常に粗い表面であった。高濃度ではシランカップリング剤は凝集体を形成する可能性がある。表面は非常に粗いが、水の接触角は 97° と低かったのは浸漬時間が短かったためだと考えられる。凝集体の形成を抑制するために濃度を 0.1 mM とし (Entry2)、修飾時間 24 時間後では基板表面は完全に被覆された。その水の接触角は最も高くなり(115°)、表面粗さも Entry1 より小さかった(Ra = 1.5 nm)。それでもなお、その表面はまだ単分子膜としては粗いものであった。溶媒として HFX を用いた場合には Table 1 に示すように水の接触角が 108° で平均粗さは 0.13 nm と 3 つの条件の中で最も低かった。溶液中でのシランカップリング剤の凝集はフッ化アルコキシ基を含むシランカップリング剤の溶解性がフッ素原子を含む HFX に対して高かったため抑制できた。

Table 1. Water contact angle and average roughness (Ra) on silanized surface formed under various conditions.

Entry	Solvent	Concentration (mM)	Temperature (°C)	Immersion time (h)	Contact angle (degree)	Ra (nm)
1	Toluene	1	100	1	97±1	6.5
2	Toluene	0.1	100	24	115±1	1.5
3	HFX	0.1	100	24	108±1	0.13

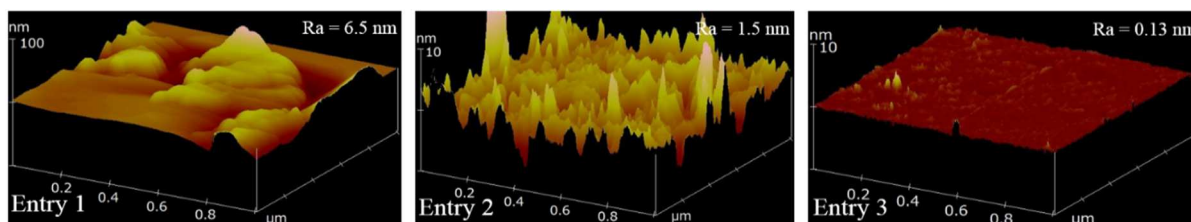


Figure 3. AFM images and average roughness (Ra) of silanized surface obtained under various conditions.

この SAM は X 線の入射角度を変えた XPS によって測定された。Figure 4 に C1s 領域の XPS スペクトルを示す。295 eV と 293 eV のピークはそれぞれ CF<sub>3</sub> と CF<sub>2</sub> として帰属できる [21]。287 eV のピークは -C-O, CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>/CH<sub>arom</sub> と帰属できる [22]。低い入射 X 線角度では CF<sub>3</sub> と CF<sub>2</sub> のピーク強度は 287 eV の炭化水素由来のピークと比較して増加した。この結果は最表面にフッ化アルコキシ基が存在することを示唆している。Figure 4 の 3 つの異なる角度の XPS データから膜厚は 2.9 nm と算出され、ChemBioDraw Ultra 12.0 から求めた分子長(2.5 nm)と概ね一致していた。

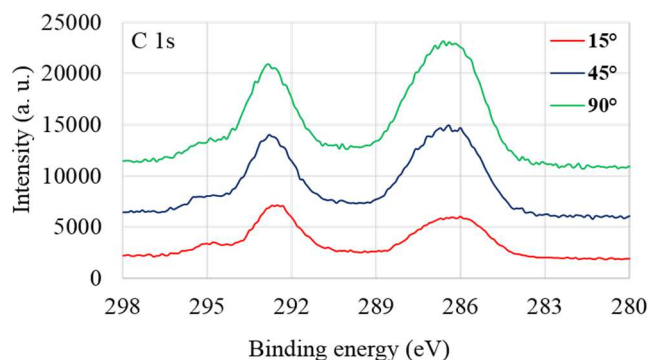


Figure 4. C 1s XPS spectra of SAM (Entry 3) measured at three different angles.

### 3.3.3 光応答性の評価

光応答性の評価やパターンニングは Entry3 の条件により調製した SAM で行った。Figure 5 に各時間露光後の SAM について測定した XPS の F1s スペクトルを示す。F1s ピークの強度は UV 照射時間に伴って減少し、UV 照射による表面からの 2-nitrobenzyl 基の脱離を示唆した。未分解 SAM の残存率は Figure 5 の F1s スペクトルのピーク面積から求められた。

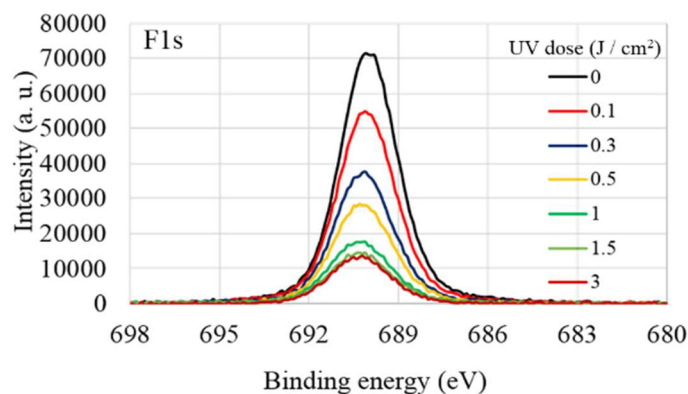


Figure 5. F 1s XPS spectra of the surface after UV irradiation at various doses.

Figure 6 に未分解 SAM の残存率と光照射による水の接触角の変化を示す。SAM の未分解率は接触角と対応して減少した。しかしながら、 $1.5 \text{ J/cm}^2$  の露光後は両方とも UV に対する変化がなくなった。露光後 SAM の F1s ピークはまだ残っており、その残存率は 17% であり、水の接触角 ( $58^\circ$ ) はアミノプロピルトリエトキシシランにより形成された SAM 表面上の水の接触角 ( $37^\circ$ ) [16] と比較して大きかった。脱離したニトロソ化合物が再結合する可能性がある [23]。

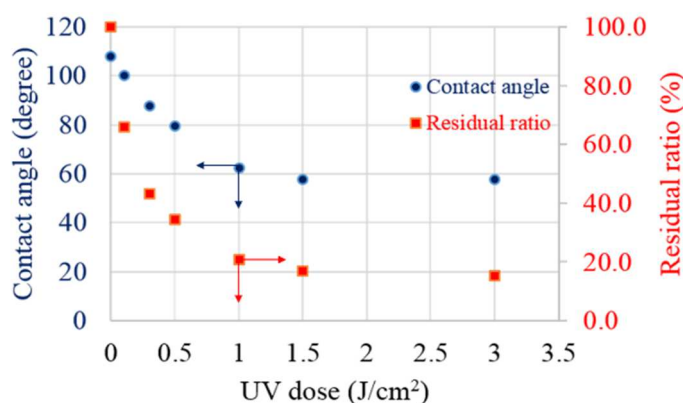


Figure 6. Water contact angle and residual ratio of the F 1s peak of the surface after UV irradiation at various doses.

そのため、多段階での  $1.5 \text{ J/cm}^2$  の露光について検討した。 $0.5 \text{ J/cm}^2$  の UV 照射とクロロホルム中での 3 分間の超音波洗浄をそれぞれ 3 回行った (Table 2)。空気中での UV 照射と比較して、多段階で照射した SAM の未分解率と水の接触角は同じ露光量で一段階の UV 照射よりも低かった。さらに、 $1.5 \text{ J/cm}^2$  の露光量でのいくつかの溶媒中における脱保護も行った。SAM の光分解効率は多段階での光照射と同様に向上した。特に THF とアセトンで効率よく分解が進行しており、未分解率は 3% であった。溶媒の違いによる光分解効率の違いは分解した化合物の溶媒への溶解性によるものであろう。表面上に残った分解物はおそらく再結合している。したがって、表面からの速やかな分解物の除去によって SAM の高い分解効率が得られる。不完全なニトロベンジル基の脱保護はすでに報告されている [24、25]。我々の研究結果が SAM におけるその問題解決の助けになることを期待する。

Table 2. Water contact angle and residual ratio of F 1s peak calculated from normalized F 1s peak areas on the UV-irradiated surface in various solvents.

Irradiation medium (1.5 J/cm <sup>2</sup> )	Water contact angle (degree)	Normalized F1s peak areas	Residual ratio (%)
air	58±1	0.54	17
air (0.5 J/cm <sup>2</sup> × 3)	52±1	0.31	10
water	51±2	0.28	9
2-propanol	46±3	0.18	6
THF	41±1	0.11	3
acetone	39±1	0.11	3

### 3.3.4 Ag ナノ粒子インクの選択的塗布

Ag インクを上記の結果に基づいてアセトン中でフォトマスクを介して露光した SAM 上にスピンドットした。Figure 7 にパターン化した Ag インクの顕微鏡画像を示す。アセトン中での露光において得られた 108° から 39° への水の接触角の大きな変化によって親水領域上に線幅 5 μm の銀ナノ粒子インクの完全に分離したパターンが確認できた。Ag インクの線幅が用いたフォトマスクの線幅より狭いのは線の内側と外側で表面エネルギーの勾配があるためであろう。より精細なパターンングのためにはインク粘度や表面エネルギー、コーティング方法などの更なる検討が必要である。

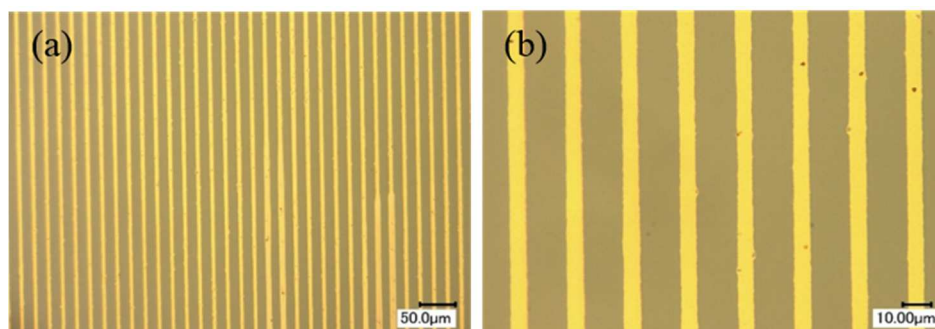


Figure 7. (a) Optical micrograph of 5 μm line pattern formed by spin-coating of Ag nanoparticle ink; (b) magnified image of (a).

### 3.3.5 露光表面の選択的染色

光で脱保護した表面の選択的な表面修飾をスクシンイミジルエステルを有する蛍光化合物によって行った。蛍光化合物は光照射後の末端アミノ基分子に反応させた。フォトパターンニングはアセトン中でフォトマスクを介した UV (365 nm, 2 J/cm<sup>2</sup>) 照射によって行った。Figure 8(a) と (b) に蛍光化合物を反応させた後のパターン化した SAM の蛍光顕微鏡画像を示す。蛍光化合物に対応した赤い領域が光照射した領域上だけに確認された。Figure 8(c) と (d) に蛍光化合物と反応後のパターン化した Ag インク表面の蛍光顕微鏡画像を示す。黒い領域はパターン化した Ag インクに対応しており、赤い領域は露光領域において反応した蛍光化合物に対応している。パターン化した Ag インクを溶液に浸したことによるダメージは見られなかった。

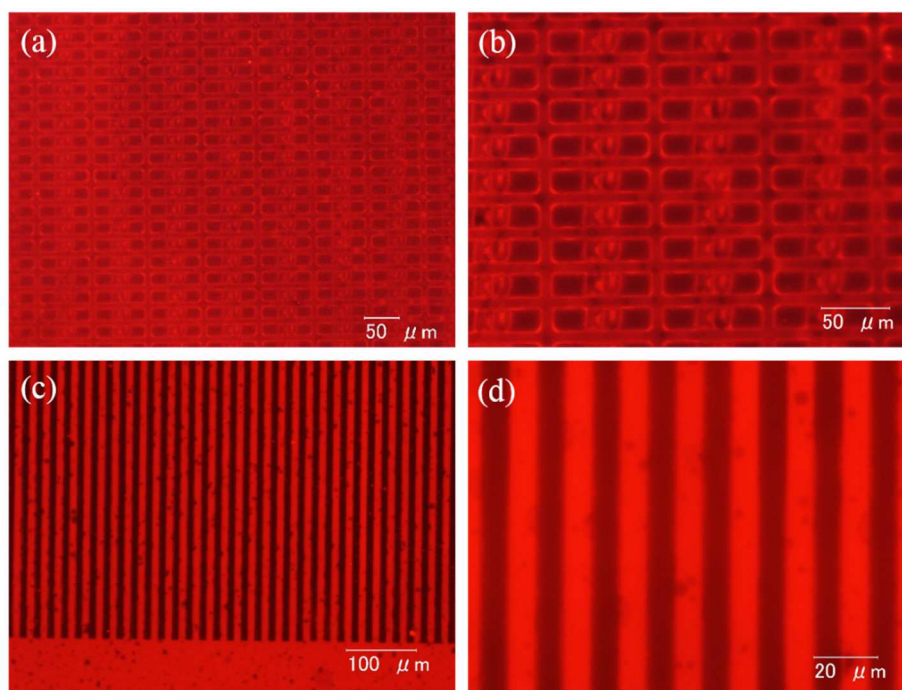


Figure 8. (a) Fluorescence microscope images of photo-patterned surface after reaction with fluorescent dye; (b) magnified image of (a); (c) Fluorescence microscope images of line pattern obtained by spin-coating with Ag nanoparticulate ink, followed by reaction with fluorescent dye; (d) magnified image of (c).

### 3.4.1 結論

高光感度、高撥水性 SAM を形成する 2-ニトロベンジルカルバマート型シランカップリング剤を合成した。溶媒として HFX を用いることで平滑な SAM が得られた。SAM の光分解効率は多段階での照射や溶媒中での照射によって向上した。SAM のパターンニングはフォトマスクを介したアセトン中での長波長 UV (365 nm) の 80 秒 ( $2 \text{ J/cm}^2$ ) の照射により行った。パターン化した Ag インクはパターン露光した SAM 上でのスピンドットによって達成した。脱保護した表面の選択的な修飾はスクシンイミジルエステルを有する蛍光化合物とアミノ基末端化した表面との反応により行った。本研究で開発した長波長 UV を用いた簡単なパターンニング技術はプリンテッドエレクトロニクスに大きく貢献することが期待できる。

#### —引用文献—

- 1) K. Baeg, D. Khim, J. Kim, B. Yang, M. Kang, S. Jung, I. You, D. Kim, Y. Noh, *Adv. Funct. Mater* **2012**, *22*, 2915–2926.
- 2) E. Diaz, E. Ramon, J. Carrabina, *Langmuir* **2013**, *29*, 12608–12614.
- 3) J. Willmann, D. Stocker, E. Dörsam, *Organic Electronics* **2014**, *15*, 1631–1640.
- 4) J. Yeo, G. Kim, S. Hong, M. S. Kim, D. Kim, J. Lee, H. B. Lee, J. Kwon, Y. D. Suh, H. W. Kang, H. J. Sung, J. Choi, W. Hong, J. M. Ko, S. Lee, S. Choa, S. H. Ko., *Journal of Power Sources* **2014**, *246*, 562–568.
- 5) K. Baeg, D. Khim, D. Kim, S. Jung, J. B. Koo, I. You, H. Yan, A. Facchetti, Y. Noh, *Journal of Polymer Science:*

*Part B: Polymer Physics* **2011**, *49*, 62–67.

- 6) J. Chang, X. Zhang, T. Ge, J. Zhou, *Organic Electronics* **2014**, *15*, 701–710.
- 7) S. Chung, S. O. Kim, S. Kwon, C. Lee, Y. Hong, *IEEE Electron Device Letters* **2011**, *32*, 1134–1136.
- 8) T. Minari, Y. Kanehara, C. Liu, K. Sakamoto, T. Yasuda, A. Yaguchi, S. Tsukada, K. Kashizaki, M. Kanehara, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4886–4892.
- 9) P. Ihalainen, A. Määttänen, J. Järnström, D. Tobjörk, R. Österbacka, J. Peltonen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 6025–6036.
- 10) P. Q. M. Nguyen, L. Yeo, B. Lok, Y. Lam, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 4011–4016
- 11) S. Park, Y. Kim, J. Han, *Organic Electronics*, **2009**, *10*, 1102–1108.
- 12) M. L. Chabinyk, W. S. Wong, A. Salleo, K. E. Paul, R. A. Street, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 4260–4262.
- 13) S. Kim, K. Ryu, S. W. Chang, *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 566–569.
- 14) M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, C. Dehm, M. Schuetz, S. Maisch, F. Effenberger, M. Brunnbauer, F. Stellacci, *Nature* **2004**, *431*, 963–966.
- 15) C. Celle, C. Suspène, J. Simonato, S. Lenfant, M. Ternisien, D. Vuillaume, *Organic Electronics* **2009**, *10*, 119–126.
- 16) S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, Y. Iwasa, *Nature Materials* **2004**, *3*, 317–322.
- 17) T. Sekitani, Y. Noguchi, U. Zschieschang, H. Klauk, T. Someya, *PNAS* **2008**, *105*, 4979–4980.
- 18) O. Acton, D. Hutchins, L. Árnadóttir, T. Weidner, N. Cernetic, G. G. Ting, T. Kim, D. G. Castner, H. Ma, A. K. Y. Jen, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1899–1902.
- 19) T. Konishi, K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- 20) Y. Barness, O. Gershevitz, M. Sekar, C. N. Sukenik, *Langmuir* **2000**, *16*, 247.
- 21) S. Ohnishi, T. Ishida, V. V. Yaminsky, H. K. Christenson, *Langmuir* **2000**, *16*, 2722–2730.
- 22) K. Critchley, L. Zhang, H. Fukushima, M. Ishida, T. Shimoda, R. J. Bushby, S. D. Evans, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17167–17174.
- 23) Y. M. Wu, L. Y. Hu, C. H. Cheng, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 392–394.
- 24) D. Ryan, B. A. Parviz, V. Linder, V. Semetey, S. K. Sia, J. Su, M. Mrksich, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2004**, *20*, 9080–9088.
- 25) A. del Campo, D. Boos, H. W. Spiess, U. Jonas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4707–4712.



## 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

### 4.1 緒言

表面の機能化とパターンニングは、新しい技術やデバイス開発のための重要なテクニックである。シランカップリング剤により形成した自己組織化単分子膜 (SAM) を用いたフォトリソグラフィ [1-4] や、電子酸化リソグラフィ [5]、ナノインプリント [6-8] は、非常に有効な技術として研究されてきた。しかしながら、多官能基化表面の作製に成功したという報告は数少なく、そのプロセスは複雑なものが多い [9-12]。なぜなら、お互いを排除することなく共存できる官能基化の方法が、多官能基化表面を形成するために用いられなければならないからである。

そこで光応答性シランカップリング剤を用いた、より簡便な位置選択的表面機能化方法を提案する。本研究で用いたシランカップリング剤 (**1p**, **1m**, **1q**) と有機半導体 (C8-BTBT) を Figure 1 に示す。光によって分解し、アミノ基を生じる光応答性シランカップリング剤 **1p** と、カルボン酸を生じる光応答性シランカップリング剤 **1m** そして、末端に有機半導体構造を有する **1q** を合成した。シランカップリング剤はシリコンウェハやガラスなどの表面のシラノール基と反応し、SAM を形成するが、**1p** のような末端が嵩高いシランカップリング剤で表面を修飾した場合、その密度が低いため基板表面にはまだ多くのシラノール基が残っている。この未反応のシラノール基に着目し、2-ニトロベンジル基を持つシランカップリング剤を用いて形成した SAM を、脱保護後に別のシランカップリング剤で再び修飾することで位置選択的な表面機能化を実現した。このパターンニング技術はこれまでに報告されていた SAM を用いた位置選択的な機能化技術にはない特徴を持っている。これらの特徴は **1p** を用いて形成した SAM に対する露光と **1p** による露光表面修飾の繰り返しや、**1p** と **1m** を用いた位置選択的な有機官能基の導入、有機半導体構造をもつシランカップリング剤 **1q** で局所的に修飾した表面への有機半導体の位置選択的の堆積により実証した。

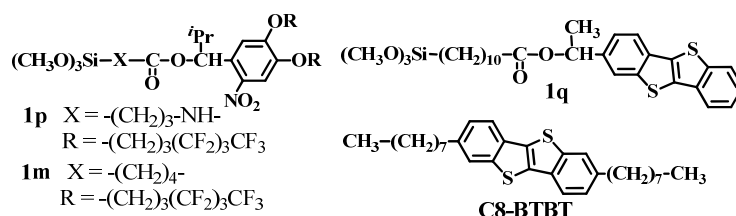


Figure 1. Structure of synthesized silane coupling agents (**1p**, **1m**, **1q**) and C8-BTBT.

### 4.2 実験項

#### 4.2.1 試薬・溶媒および使用装置等

試薬や溶媒は Wako、TCl、Sigma-Aldrich から購入したものをを用いた。150 nm の熱酸化膜付シリコンウェハは松崎製作所から購入した。NMR は JNM-ECA または JNM-ECS 400 MHz spectrometer (JEOL) を用いて測定した。基板上の水の静的接触角は協和界面科学の接触角測定装置 DropMaster 700 を用いて室温で測定した。基板上に滴下した純水をカメラでモニターし、協和界面科学の解析ソフト FAMAS を用いて解析した。原子間力顕微鏡 (AFM) による表面観察と平均粗さ Ra の算出は Nanoscope IIIa (Bruker) を用いて行った。カンチレバーは MPP-11100-10 を用いた。X 線光電子分光法 (XPS) による測定は単色化 Al 光源を備えたアルバック・ファイの PHI 5000 VersaProbe II を用いて行った。膜厚は 15°、45°、90° の

3つの異なる角度から測定した XPS データを PHI MultiPak XPS 分析ソフトウェアを用いて解析することで算出した。

#### 4.2.2 3,4-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl-2-methylpropanone (5m)

100 mL ニロナスフラスコに 1-(3,4-dihydroxyphenyl)-2-methylpropanone 1.02 g (5.67 mmol)、dry DMF 15 mL、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.57 g (11.3 mmol: 2eq)を入れ室温で 2 時間攪拌した。その後、1-iodo-1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptane 4.64 g (12.0 mmol: 2.1eq)に dry DMF 7 mL を加え、滴下し、60°C で 14 時間攪拌した。反応溶液を減圧留去し、H<sub>2</sub>O 60 mL、2N HCl 20 mL を加え、ethyl acetate (60 mL × 4)で抽出、sat. NaCl (60 mL × 5)で洗浄を行った。有機層を anhydrous MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、ろ過、濃縮、真空乾燥を行い、橙色固体 3.62 g (5.17 mmol, 91%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (dd, *J* = 2.0, 8.4 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.14 (t, 2H), 4.13 (t, 2H), 3.53 (sep, *J* = 6.9 Hz, 3H), 2.34–2.32 (m, 4H), 2.19–2.15 (m, 4H), 1.21 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H).

#### 4.2.3 1-(2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl)-2-methylpropanone (5m)

200 mL ナスフラスコに **5p** 3.04 g (4.34 mmol)を入れ diethyl ether 18 mL で溶解し、氷浴中で 70% HNO<sub>3</sub> 30 mL を少しずつ加え、氷浴中で 1 時間攪拌した。その後、氷に反応溶液を注ぎ、H<sub>2</sub>O 120 mL、ethyl acetate (60 mL × 3)で抽出、5% NaHCO<sub>3</sub> (50 mL × 6)で洗浄を行った。有機層を anhydrous MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、ろ過、濃縮、真空乾燥を行い、黄色固体 2.96 g を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.64 (s, 1H), 6.67 (s, 1H), 4.17 and 4.16 (t, t, 4H), 2.89 (sep, 1H), 2.34–2.27 (m, 4H), 2.23–2.15 (m, 4H), 1.21 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H).

#### 4.2.4 1-(2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl)-2-methylpropan-1-ol (3m)

100 mL ナスフラスコに **4p** の粗成生物 2.96 g (3.97 mmol)、THF 12 mL、methanol 8 mL を入れ、氷浴中で NaBH<sub>4</sub> 0.300 g (7.94 mmol: 2eq)を少しずつ加え 90 分間攪拌した。その後、室温で 30 分間攪拌した。反応溶液を濃縮し、H<sub>2</sub>O 60 mL、2 N HCl 20 mL、ethyl acetate (50 mL × 3)で抽出、有機層を anhydrous MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、ろ過、濃縮した。Column chromatography (hexane : ethyl acetate = 6 : 1)により単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い黄色粘体 2.17 g (2.90 mmol, 76%)を得た。

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.55 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 5.27 (t, *J* = 4.8 Hz, 1H), 4.23–4.08 (m, 4H), 2.40–2.27 (m, 4H), 2.21–2.14 (m, 5H), 2.03–1.97 (m, 1H), 0.96 and 0.94 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H).

#### 4.2.5 1-(2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl)-2-methylpropyl N-succinimidyl carbonate (2p)

窒素雰囲気下、100 mL ニロナスフラスコに **3m** 1.43 g (1.91 mmol: 1 eq.)、triethylamine 0.580 g (5.73 mmol: 3 eq.)、dry-acetonitrile 20 mL、di(N-succinimidyl)carbonate 0.735 g (2.87 mmol: 1.5 eq.)を入れ、室温で 40 時間攪拌した。その後、反応溶液を濃縮し、H<sub>2</sub>O 30 mL、2N HCl 5 mL を加え、ethyl acetate (30 mL × 3)で抽出、5% NaCl aq. (30 mL × 3)で洗浄を行った。有機層を無水 MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、ろ過、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(hexane : ethyl acetate = 3 : 1)で単離精製し、

濃縮、真空乾燥を行い黄色粘体 1.55 g (1.74 mmol, 91%)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.65 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.38 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1H), 4.37–4.12 (m, 4H), 2.79 (s, 4H), 2.40–2.05 (m, 9H), 1.11 and 1.03 (d,d,  $J = 7.2$  Hz, 6H).

#### 4.2.6 1-(2-nitro-4,5-di(1H,1H,2H,2H,3H,3H-perfluoroheptyloxy)phenyl)-2-methylpropyl 3-(trimethoxysilyl)-*N*-propylcarbamate (1p)

30 mL ニロナスフラスコに **2p** 0.603 g (0.680 mmol)、dry THF を 10 mL、3-aminopropyltrimethoxysilane 0.136 g (0.759 mmol: 1.1eq)を加え、室温で 3.5 時間攪拌した。反応溶液を濃縮し、中圧カラムクロマトグラフィー(hexane : ethyl acetate : tetramethoxysilane = 3 : 1 : 0.04)で単離し、濃縮、真空乾燥をして、淡黄色固体 0.451 g (0.473 mmol, 70 %)を得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.57 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.20 (d,  $J = 5.6$  Hz, 1H), 5.00 (t,  $J = 5.8$  Hz, 1H), 4.15–4.10 (m, 4H), 3.56 (s, 9H), 3.16–3.09 (m, 2H), 2.41–2.26 (m, 4H), 2.20–2.10 (m, 5H), 1.63–1.56 (m, 2H), 1.00 and 0.96 (d,d,  $J = 6.8$  Hz, 6H), 0.62–0.58 (m, 2H). anal found: C, 38.87; H, 3.81; N, 2.89%. calcd for  $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{F}_{34}\text{N}_2\text{O}_9\text{Si}$ : C, 39.08; H, 4.02; N, 2.94%.

#### 4.2.7 1-(benzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophen-2-yl)ethyl undec-10-enoate (2q)

100 mL ニロナスフラスコに EDC-HCl 0.359 g (1.87 mmol: 1.5 eq)、dry-THF を 20 mL を加え、窒素雰囲気下、氷浴中で 10 分間攪拌した。これに dry-THF 10 mL で溶解した [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothien-2-yl)ethan-1-ol (**3c**) 0.370 g (1.30 mmol: 1 eq)、10-Undecenoic acid 0.460 g (2.50 mmol: 2 eq)、DMAP 0.194 g (1.59 mmol: 1.2 eq)を滴下した。滴下後 10 分間攪拌し、氷浴をはずして室温で 17 時間攪拌した。反応溶液を濃縮し、酢酸エチル 30 mL に溶解、 $\text{H}_2\text{O}$  30 mL、2N HCl 5 mL を加え、水層と有機層に分離した。さらに水層を酢酸エチル(30 mL  $\times$  2)で抽出し、有機層を 5% 炭酸水素ナトリウム水溶液 (30 mL  $\times$  2)、飽和食塩水 30 mL で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン : 酢酸エチル=4 : 1)で単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い白色固体 **2c** を 0.563 g (1.25 mmol, 96 %)得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.93–7.85 (m, 4H), 7.49–7.39 (m, 3H), 6.04 (q,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 5.84–5.73 (m, 1H), 5.00–4.90 (m, 2H), 2.35 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 2.01 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 1.65–1.62 (m, 5H), 1.34–1.25 (m, 10H).

$^{13}\text{C NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.1, 142.5, 142.3, 139.2, 139.0, 133.8, 133.1, 132.7, 125.1, 124.9, 124.0, 123.4, 121.63, 121.61, 121.60, 114.1, 72.0, 34.6, 33.8, 29.3, 29.2, 29.1, 29.0, 28.9, 25.0, 22.4.

#### 4.2.8 1-(benzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophen-2-yl)ethyl 11-(trimethoxysilyl)undecanoate (1q)

30 mL ニロナスフラスコに **2q** 0.197 g (0.437 mmol: 1 eq)、dry-THF を 1 mL を加え、dry-THF 1mL に溶解した trimethoxysilane 0.542 g (4.44 mmol: 10 eq)と karstedt's catalyst 5 滴を滴下し、窒素雰囲気下、室温で 1.5 時間攪拌した。反応溶液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(ヘキサン : 酢酸エチル : テトラメトキシシラン=9 : 1 : 0.01)で単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い白色固体 **1q** を 0.157 g (0.274 mmol, 63 %)得た。

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.93–7.84 (m, 4H), 7.48–7.39 (m, 3H), 6.04 (q,  $J = 6.7$  Hz, 1H), 3.56 (s, 9H), 2.35 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 1.65–1.62 (m, 5H), 1.39–1.24 (m, 14H), 0.65–0.61 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  155.7, 152.7, 147.0, 140.8, 132.5, 110.4, 109.4, 77.2, 75.7, 67.49, 67.45,

50.6, 43.4, 33.3, 27.8, 27.7, 23.1, 20.5, 19.4, 17.2, 6.3.

#### 4.2.9 1p を用いた表面修飾と光による脱保護

基板として 150 nm の熱酸化膜付きシリコンウェハを用いた。基板は水、メタノール、アセトン中でそれぞれ 5 分間超音波洗浄し、窒素気流で乾燥した。その後、基板を UV オゾンクリーナーを用いて 1.5 時間前処理した。光応答性シランカップリング剤(0.1 mM) の HFX 溶液に前処理済みの基板を浸漬させ、窒素下(100°C)で 20 時間浸漬させた。基板を取り出しクロロホルムで洗い、クロロホルム中で超音波洗浄(5分)を行った。その後、表面を窒素で乾燥させた。調製した SAM に対して超高圧水銀灯を用いてバンドパスフィルターを介して波長 365 nm、照度 25 mW/cm<sup>2</sup> の光を 3 J/cm<sup>2</sup> 照射した。その後、基板をクロロホルム中で 3 分間超音波洗浄し、窒素気流により乾燥させた。多段階修飾は光応答性シランカップリング剤(0.1 mM) の HFX 溶液への浸漬と光照射の操作を交互に繰り返すことで行った。

#### 4.2.10 1p と 1m のパターン化混合 SAM の調製と蛍光微粒子の選択的堆積

熱酸化膜付きシリコンウェハ上に形成した 1p の SAM にフォトマスクを介してアセトン中で光照射 (波長 365 nm、照度 25 mW/cm<sup>2</sup>、露光量 1 J/cm<sup>2</sup>)した。その後、基板をクロロホルム中で 3 分間超音波洗浄し、窒素気流により乾燥させた。この基板を 1m の 0.1 mM トルエン溶液に 100 °C で 20 時間浸漬させた。その後、基板をクロロホルム中で 3 分間超音波洗浄し、窒素気流により乾燥させた。このパターン化混合 SAM に対してアセトン中で全面に光照射 (波長 365 nm、照度 25 mW/cm<sup>2</sup>、露光量 1 J/cm<sup>2</sup>)し、基板をクロロホルム中で 3 分間超音波洗浄し、窒素気流により乾燥させた。この基板を純水 10 mL に蛍光微粒子を 1 滴添加した溶液に 5 時間浸漬させた。基板を水でリンスし、窒素気流で乾燥させた後、蛍光顕微鏡で表面を観察した。

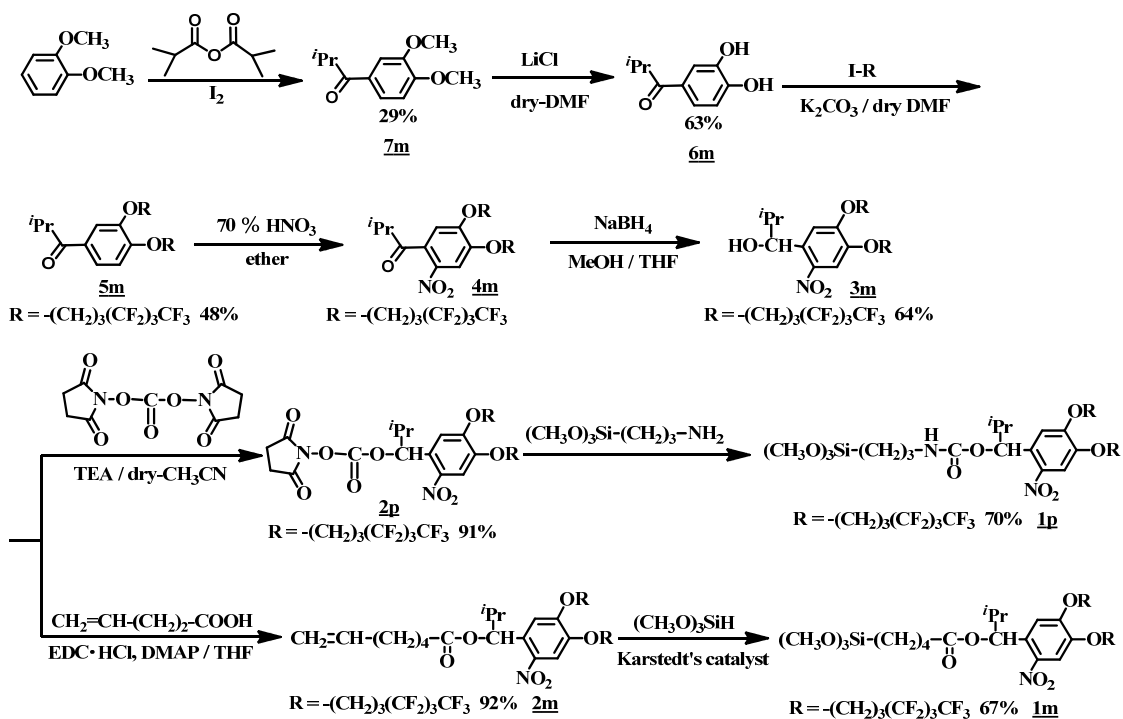
#### 4.2.11 1q の選択的導入と有機半導体溶液のパターニング

1p の SAM に対してフォトマスクを介してアセトン中で光照射 (波長 365 nm、照度 25 mW/cm<sup>2</sup>、露光量 1 J/cm<sup>2</sup>)した。その後、基板をクロロホルム中で 3 分間超音波洗浄し、窒素気流により乾燥させた。この基板を 1q の 0.1 mM トルエン溶液に 100 °C で 20 時間浸漬させた。その後、基板をクロロホルム中で 3 分間超音波洗浄し、窒素気流により乾燥させた。その後、基板表面を蛍光顕微鏡を用いて観察した。

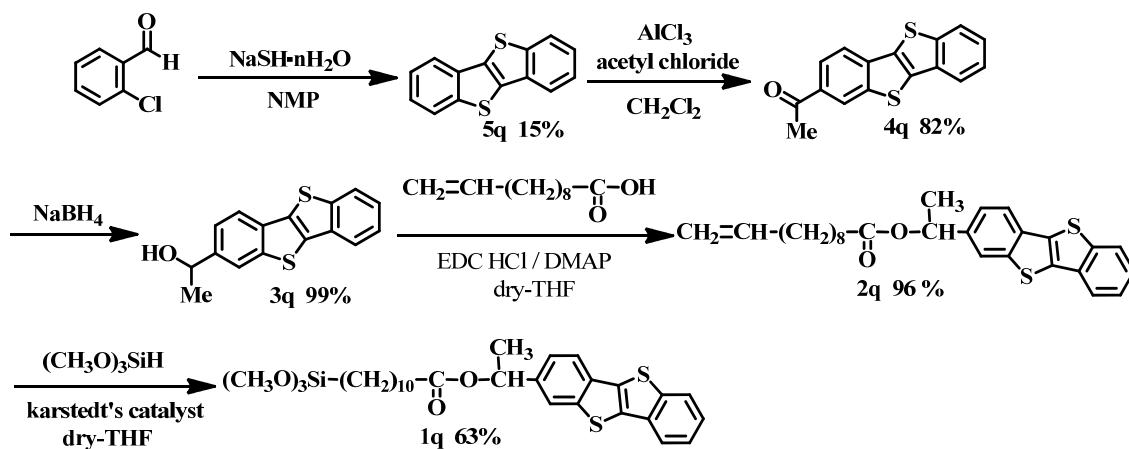
### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 合成

Scheme 1 に 1p および 1m の合成スキームを示し、Scheme 2 に 1q の合成スキームを示す。1p と 1m の合成は以前報告した文献に従って行った [13, 14]。5c および 4c もすでに報告されている方法で合成した [15, 16]。3q は NaBH<sub>4</sub> を用いた 4q の還元により 99% の高収率で得た。得られた 3q は 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide/hydrochloride と 4-dimethylaminopyridine の存在下で 10-undecenoic acid との縮合により 2q を収率 96% で得た。1q は白金触媒とトリメトキシシランを用いたヒドロシリル化により合成し、収率 63% で得た。ヒドロシリル化の収率の低下はカラムクロマトグラフィの際にトリメトキシシリル基をもつ 1q がシリカゲルへ吸着してしまったためだと思われる。



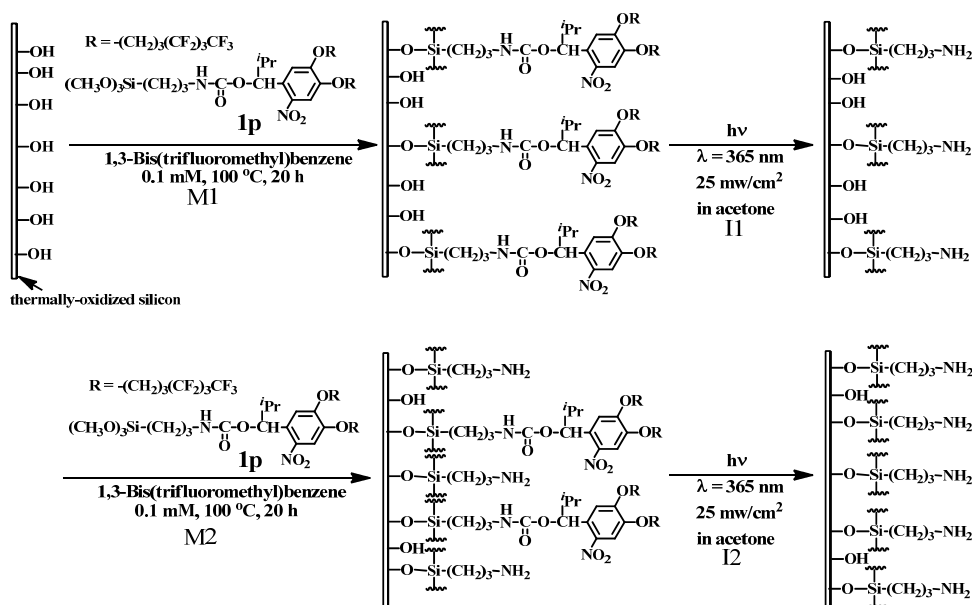
Scheme 1. Synthetic scheme of **1p** and **1m**.



Scheme 2. Synthetic scheme of **1q**.

#### 4.3.2 1a を用いた多段階表面修飾と評価

UV スペクトルを用いて **1p** の SAM 表面密度を算出した。**1p** の SAM 表面密度は別の 2-ニトロベンジル基を有するシランカップリング剤の SAM の表面密度よりも小さい値であり、表面上には表面修飾後もまだ多くのシラノール基が存在することがこの結果から予想できる。Scheme 3 に示すように光応答性シランカップリング剤 **1p** による熱酸化膜付きシリコンウェハの表面修飾と光照射 ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) による脱保護を繰り返し行った。



Scheme 3. Repeated surface modification using the **1p** and photodeprotection by UV irradiation on the substrate.

Figure 2 に **1p** のカップリング剤による表面修飾と、アセトン中で光照射（波長 365 nm、照度 25 mW/cm<sup>2</sup>、露光量 3 J/cm<sup>2</sup>）を繰り返しおこなったときの水の接触角、および、XPS により求めた膜厚を示す。**1p** の化合物により表面修飾後の水の接触角 101.9° から、光照射後の水の接触角 33.6° と下がったことは、ニトロベンジルの脱離によるアミノ基表面への変換を示唆する。この表面に再び **1p** による表面修飾を行ったところ、接触角は 100.6° となり、**1p** のフッ化アルコキシ基由来と思われる高い撥水性を示した。その後も露光と表面修飾を繰り返すことにより、接触角は減少と増加を繰り返し、可逆的な表面改質が可能であることがわかった。光応答性シランカップリング剤として **1p** の代わりにカルボン酸を生じる **1m** の化合物を用いても、同じように可逆的な接触角の変化が見られたことから、露光後に生じる官能基に関係無く、共有結合により表面に固定化されているものと推測できる。露光と表面修飾を繰り返すことにより、接触角は減少と増加を繰り返し表面修飾が可能だが、回数が増すごとに表面修飾後の接触角は減少し、露光後の接触角は 1 回目と 2 回目以降では増加した。

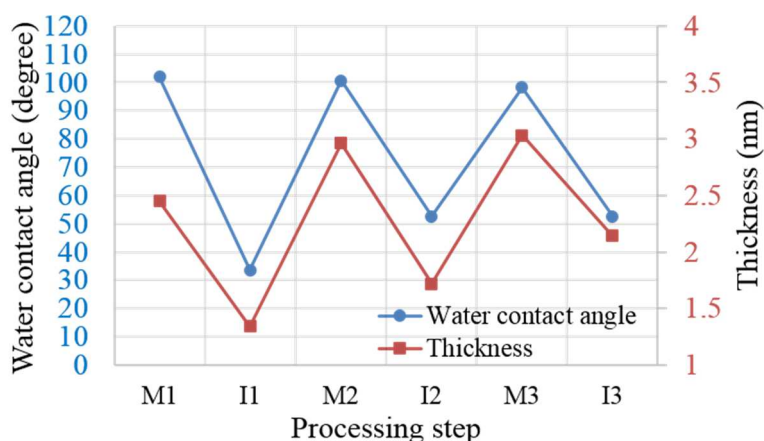


Figure 2. Water contact angle and film thickness calculated by XPS spectra on surface of each steps.

表面修飾 1 回目(M1)、2 回目(M2)、3 回目(M3)の XPS スペクトルを Figure 3 上側に示す。フッ化アルキル由来の F1s のピークや、C1s の CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub> のピークは、表面修飾の回数が増すごとに減少しており、接触角の傾向と一致した。表面修飾の回数が増すごとに SAM の密度が低下するのは、基板表面のシラノールが減少しているためと推測できる。一方で N1s のアミン由来のピークや、C1s の C-C 結合由来のピークは、表面修飾の回数が増すごとに増加する傾向にあった。露光後にも基板表面に残るアミンやアルキルスペーサー由来のピークであると思われる。Figure 3 下側に示す露光後 1 回目(I1)、2 回目(I2)、3 回目(I3)の XPS スペクトルからも、同様の理由でアミンやアルキル由来のピークの増加が確認できた。F1s ピークの増加は露光後でも未分解の SAM が残存している、もしくは 3 章でも述べたように分解物の再結合などの理由が考えられ、接触角の増加はそのためだと思われる。

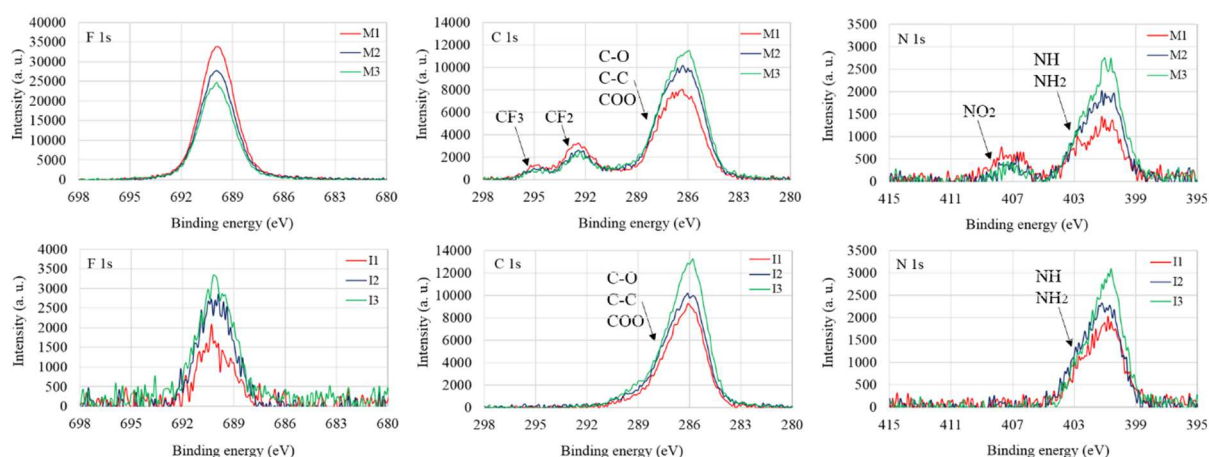


Figure 3. XPS spectra of each steps after modification (M1-M3) and XPS spectra of each steps after irradiation (I1-I3).

それぞれの段階での表面について、AFM により表面を観察した(Figure 4)。平均粗さ Ra は M1 では非常に平滑な表面(Ra = 0.22)であったが、段階が増すごとに増加する傾向が認められた。露光前後では Ra にほとんど変化はなかった。2 回目以降の表面修飾では、シランカップリング剤が基板表面のシラノールだけでなく、すでに基板表面に結合しているシランカップリング剤のシラノールとも結合するためと推測できる。

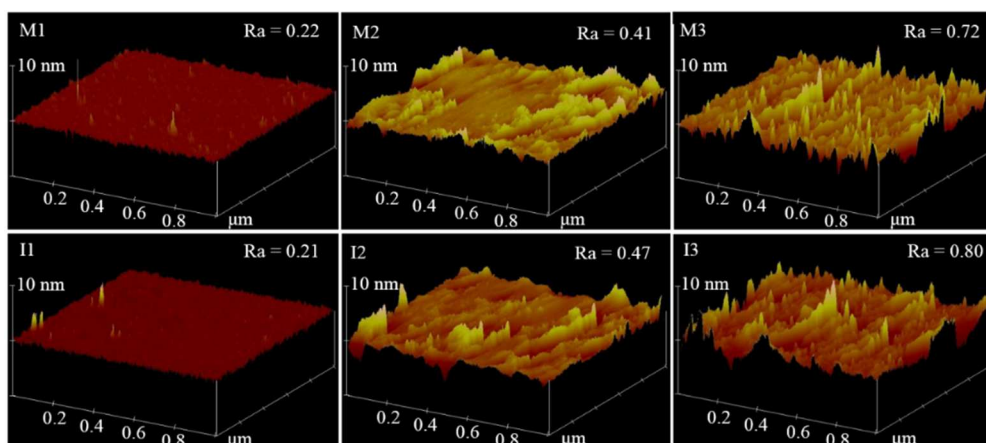
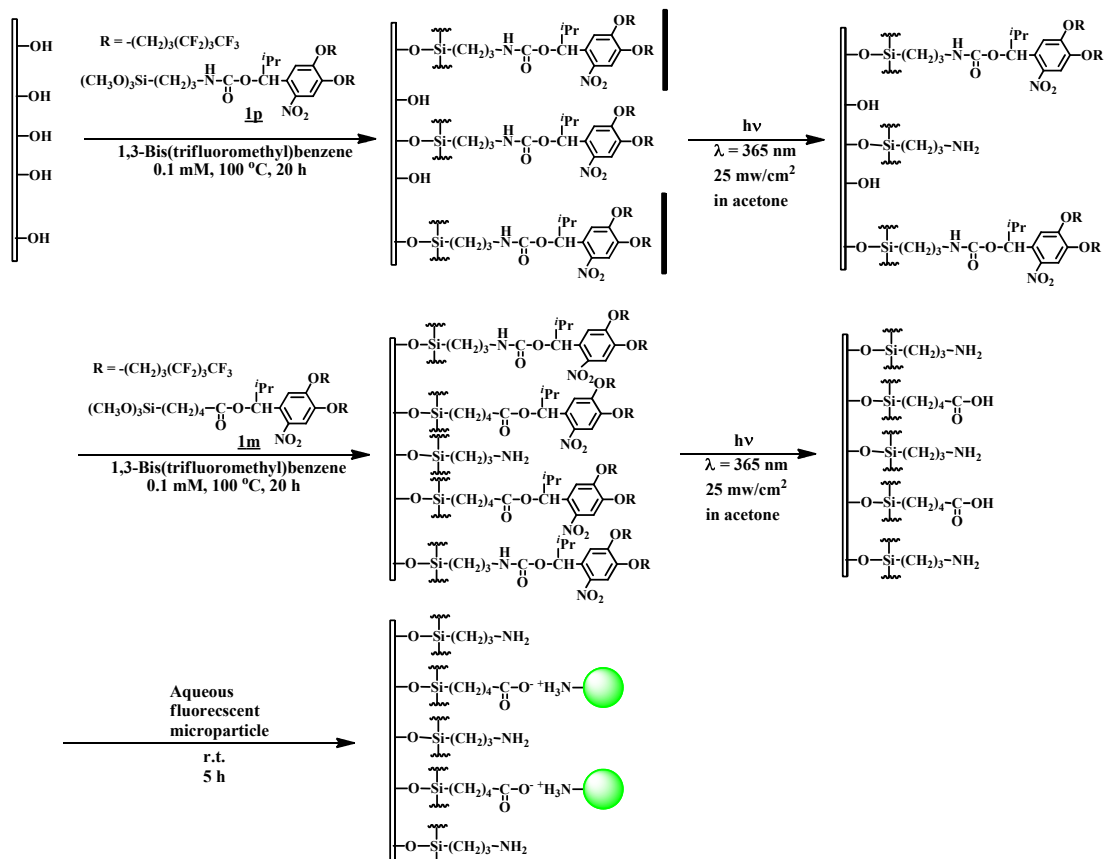


Figure 4. AFM images and average roughness (Ra) of M1-M3 (top) and I1-I3 (bottom) surfaces.

### 4.3.3 有機官能基の選択的導入

Scheme 4 に示すようにアミンとカルボン酸末端の混合表面を、**1p** とエステルタイプのシランカップリング剤 **1m** により形成し、パターン化したカルボン酸表面を形成した。露後部に選択的にカルボン酸を導入できていることを確認するために、カルボン酸に対してイオン結合により接着するアミノ基を有する蛍光微粒子で染色した。Figure 5 にその表面の蛍光顕微鏡画像を示す。画像より約  $10\ \mu\text{m}$  幅のパターンの形成が確認でき、カルボン酸の選択的導入を実証した。



Scheme 4. Site-selective functionalization using the **1p** and **1m**, and stain of the generated carboxylic acid with a amine modified fluorescent microparticle.

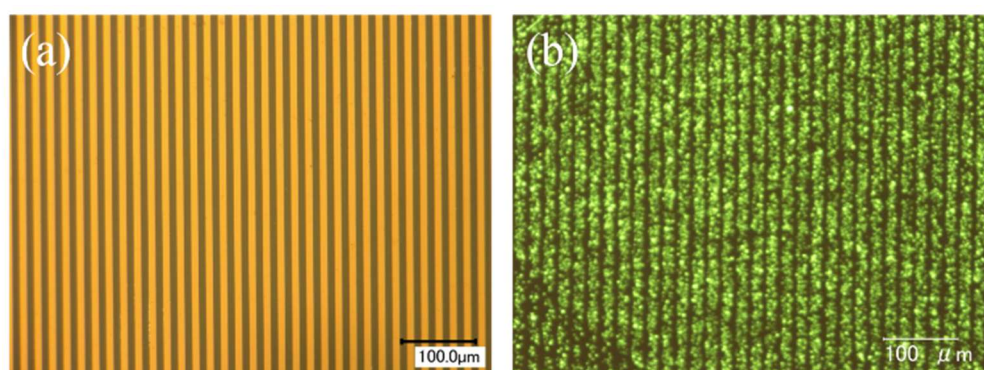


Figure 5. (a) Photomask with a  $10\ \mu\text{m}$  line and space pattern. (b) A fluorescence microscope image of stained site-selective functionalization surface with a amine modified fluorescent microparticle.



#### 4.3.4 分子サイズによる選択性

露光後の表面に選択的な修飾が可能か調べるために、露光前の SAM と露光後の SAM を(3-Bromopropyl)trimethoxysilane、または **1q** のトルエン溶液に浸漬させた。それぞれの SAM の XPS スペクトルを Figure 6 に示す。(3-Bromopropyl)trimethoxysilane のトルエン溶液に露光前後の SAM を浸漬させたところ、どちらの基板でも XPS により Br のピークを確認することができ、選択的な修飾はできなかった。一方で **1q** の溶液に浸漬させた場合では、BTBT 骨格に由来する S のピークが露光前の SAM 基板では確認できず、露光後の SAM 基板でのみ確認することができた。これは分子の大きさが表面修飾に影響することを示唆する結果であり、大きい分子では露光後の表面にのみ選択的に導入可能であることがわかった。

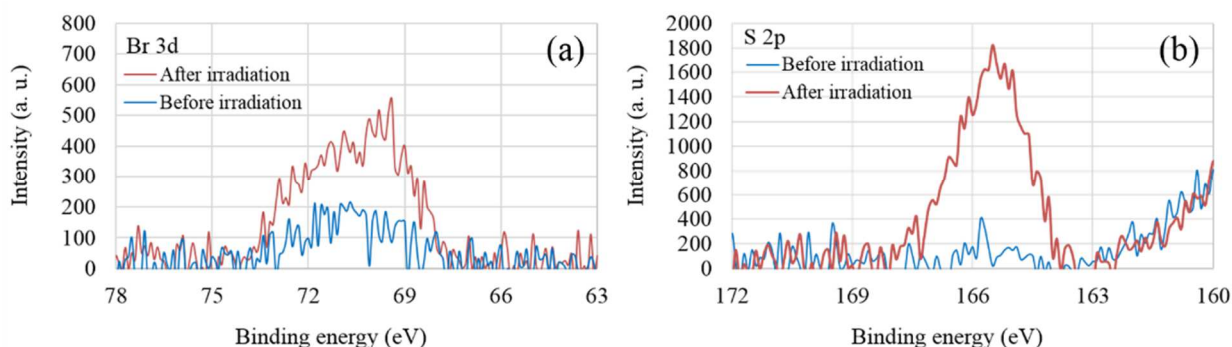


Figure 6. (a) Br 3d XPS spectra of SAM **1p** modified by 3-(3-Bromopropyl)trimethoxysilane. (b) S 2p XPS spectra of SAM **1p** modified by **1q**.

#### 4.3.5 有機半導体のパターニング

フォトマスク (Figure 7a) を介してパターン露光した SAM を、**1q** で露光部分のみ選択的に修飾し、その上に C8-BTBT の 0.5 wt% クロロベンゼン溶液をスピコートした。Figure 7b にスピコート後の基板表面の光学顕微鏡画像を示す。フォトマスクと同じ  $50 \times 50 \mu\text{m}$  のドットパターンの形成が確認できた。露光前の接触角と BTBT 末端表面の接触角差と分子間相互作用を利用することでこのような有機半導体のパターニングが可能であり、有機半導体との適合性の高い表面を形成できた。

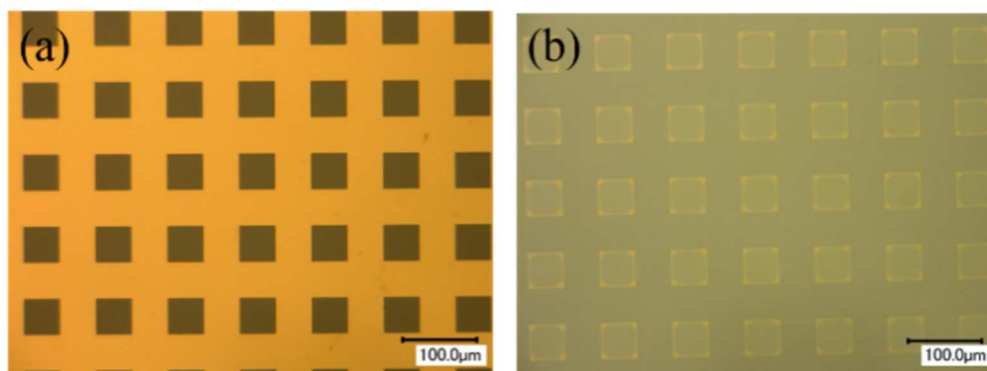


Figure 7. (a) Photomask with a  $50 \times 50 \mu\text{m}$  square pattern. (b) Optical micrograph of C8-BTBT pattern formed by spin-coating on patterned BTBT-like surface.

#### 4.4.1 まとめ

光応答性 SAM を露光後の表面を光応答性シランカップリング剤で修飾することで、可逆的な表面改質ができることを示した。蛍光微粒子によるパターンの染色によって、露光部に選択的にシランカップリング剤を導入できることを示した。選択的なシランカップリング剤の導入は分子の大きさに依存することが示唆され、分子サイズが大きいほど露光部に選択的に導入される。末端に BTBT 骨格を有するシランカップリング剤をパターン露光後の SAM に導入し、この表面に C8-BTBT 溶液をスピコートすることで、有機半導体の局所的な配置が可能であることを実証した。本研究で示した表面の選択的機能化技術は末端官能基の密度制御やさまざまな有機官能基の位置選択的導入、潜在的にパターン化された SAM の形成が可能であり、より高度な技術やデバイスの開発のための非常に有用なツールとなるだろう。

#### —引用文献—

- 1) M. Li, Y. Wang, V. Piñon III, Marcus Weck, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2802.
- 2) H. Sugimura, T. Hanji, O. Takai, T. Masuda, H. Misawa, *Electrochimica Acta* **2001**, *47*, 103.
- 3) X. Mu, A. Gao, D. Wang and P. Yang, *Langmuir* **2015**, *31*, 2922.
- 4) S. K. Park, Y. Kim and J. Han, *Organic Electronics* **2009**, *10* 1102.
- 5) D. Meroni, S. Ardizzone, U. S. Schubert and S. Hoepfner, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4376.
- 6) G. Jung, Z. Li, W. Wu, Y. Chen, D. L. Olynick, S. Wang, W. M. Tong and R. S. Williams, *Langmuir* **2005**, *21*, 1158.
- 7) C. Wu, Y. Shen, S. Chuanga and C.S. Wei, *Sensors and Actuators A* **2007**, *139*, 145.
- 8) W. Lee, B. G. Park and K. B. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 1833.
- 9) N. Herzer, C. Haensch, S. Hoepfner and U. S. Schubert, *Langmuir* **2010**, *26*, 8358.
- 10) N. Herzer, S. Hoepfner and U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5634.
- 11) D. Ryan, B. A. Parviz, V. Linder, V. Semetey, S. K. Sia, J. Su, M. Mrksich and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **2004**, *20*, 9080.
- 12) A. del Campo, D. Boos, H. W. Spiess and U. Jonas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4707.
- 13) T. Konishi, T. Hashimoto, N. Sato, K. Nakajima and K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- 14) T. Konishi, K. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- 15) M. Saito, I. Osaka, E. Miyazaki, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, *Tetrahedron Letters*, **2011**, *52*, 285.
- 16) B. Kosata, V. Kozmic and J. Svoboda, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2002**, *67*, 645.

## 第5章 総括

第2章では、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ベンジル位や芳香環の置換基、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が高く、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。最後に、我々はパターン露光したカルボン酸表面にアミンで修飾された蛍光微粒子を選択的に固定化させることで位置選択的なカルボン酸の導入を示した。

3章では、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を合成し、露光前後のぬれ性の差を利用した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を形成しやすく、均一な表面修飾が難しいが、溶媒として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 $\mu\text{m}$ の線幅のパターンニングに達成した。脱保護に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、選択的な修飾を行うことで、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、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事実に基づいて、位置選択的な表面修飾による多機能表面作製のための新たなパターンニング技術を開発した。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SAMを形成した場合、その表面密度が低くなるのが第2章の研究によりわかっている。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、露光と同じ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 $\mu\text{m}$ 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後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有機半導体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。

## 論文目録

### 主要論文

- 1) Tsubasa Konishi, Teppei Hashimoto, Naoya Sato, Kazuki Nakajima, and Kazuo Yamaguchi  
“Substituent effects at the benzyl position and aromatic ring of silane coupling agents containing 2-nitrobenzyl esters on photosensitivity and hydrophobic surface of the self-assembled monolayer (SAM)”  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 125–134. -第2章 引用-
- 2) Tsubasa Konishi and Kazuo Yamaguchi  
“Surface Control of a Photoresponsive Self-Assembled Monolayer and Selective Deposition of Ag Nanoparticulate Ink”  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2016, in press. -第3章 引用-
- 3) Tsubasa Konishi and Kazuo Yamaguchi  
“Fabrication of bifunctional surface from patterned SAM of silane coupling agent containing 2-nitrobenzyl carbamate”  
*Chem. Lett.* 2016, submitted. -第4章 引用-

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました本学 山口和夫教授に甚大なる感謝の意を表します。

本論文の審査に際しまして、貴重な御意見を頂きました本学 加部義夫教授、木原伸浩教授、菅原正教授に心より御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、御指導、御鞭撻を賜りました神奈川大学光機能性材料研究所 中浜精一教授、本学 力石紀子助教に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、適切なお指導、ご協力を頂きました神奈川大学光機能性材料研究所 伊藤 倫子 博士に深く感謝致します。

研究生活において多大なお協力を頂いた本学 博士後期課程3年 山本 翔太氏に深く感謝いたします。

研究を進めるにあたり、必要な装置を貸して頂きました、菅原研究室の皆様に深く感謝いたします。

研究中、多大なお協力を頂きました。神奈川大学大学院理学研究科化学専攻 入江花風 氏、斉藤佑典 氏、栃木秀美 氏、山田智也 氏、上田優一朗 氏、小栗あずさ 氏、上村航平 氏、長堂一仁 氏、岡村直道 氏、山崎周哉 氏、新井大樹 氏、猪狩拓真 氏、池上皓稀 氏に深く感謝致します。

これまでの学生生活において、ご理解と経済的な協力を頂きました両親に深く感謝致します。

小西翼