

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05222

研究課題名(和文)有機薄膜トランジスタ作製のための感光性ホスホン酸誘導体の開発

研究課題名(英文)Development of photosensitive phosphonic acid derivatives for organic thin film transistor

研究代表者

山口 和夫 (YAMAGUCHI, KAZUO)

神奈川大学・理学部・教授

研究者番号：20114902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：光分解性の2-ニトロベンジル誘導体で保護した4つの官能基(アミン、アルコール、チオール、カルボン酸)をホスホン酸のアルキル鎖末端に導入した感光性ホスホン酸1を合成した。また、2-ニトロベンジルカルバマートでアミンを保護した1の末端にエーテル結合を介してカルボン酸を導入した感光性ホスホン酸6を合成した。両タイプのホスホン酸誘導体でITO基板表面を修飾し、自己組織化単分子膜を調製後、フォトマスクを用いた紫外線照射を行った。1の単分子膜からは、上記4つの官能基パターン形成に成功した。6の単分子膜からは、一度の紫外線照射によりアミンとカルボン酸の2つの官能基を同時にパターン形成させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来ほとんど報告されていない2-ニトロベンジル誘導体として官能基を保護した感光性ホスホン酸の開発に成功した。シランカップリング剤と異なり、ホスホン酸は、アミンやカルボン酸などの求核試薬と共存することができる。この特徴を生かして、カルボン酸とホスホン酸を2-ニトロベンジルカルバマートで連結した新規化合物の合成にも成功した。これを用いると2つの官能基の同時パターン形成が可能になることを明らかにした。これらの感光性ホスホン酸と従来の感光性シランカップリング剤の特徴を組み合わせることによって、有機薄膜トランジスタなどの有機エレクトロニクス材料の基盤技術として、今後大いに期待される。

研究成果の概要(英文)：Photosensitive phosphonic acids 1 containing four functional groups such as amine, alcohol, thiol, carboxylic acid protected by photocleavable 2-nitrobenzyl groups at the alkyl chain end were synthesized. In addition, photosensitive phosphonic acid 6 bearing carboxylic acid connected with aromatic ring of the 2-nitrobenzyl moiety through ether bond was synthesized. Indium tin oxide (ITO) substrate was modified with both types of the phosphonic acids to prepare self-assembled monolayer (SAM) at the surface followed by UV irradiation through a photomask. Photopatterning of four functional groups mentioned above was successfully obtained from SAM of 1. From SAM of 6, pattern of both amine and carboxylic acid was successfully generated at the same time by photoirradiation through photomask.

研究分野：高分子化学、生物有機化学

キーワード：感光性ホスホン酸 自己組織化単分子膜 有機薄膜トランジスタ 2-ニトロベンジル誘導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

シリコン半導体の製造には、真空成膜とフォトリソグラフィーによる工程が含まれている。しかしこの方法は大規模な設備・投資額が必要であり、成膜作製に用いられるフォトレジストはすべて除去される、いわゆるトップダウン型の製造方法である。これに対し、ボトムアップ型の製造工程で作成できる、機能性有機材料を用いた電子デバイスである有機エレクトロニクスが、将来有望な分野として注目されている。有機材料の特徴は、軽く、薄く、柔軟性に富むために、曲げることができるデバイスを作ることが可能である。また、塗布や印刷によってデバイス形成ができ、低価格かつ大面積化が可能になる。具体的用途としては、有機 EL、有機半導体、有機太陽電池等があげられる。有機 EL の世界市場規模は、2012 年に 6 億円であったのが、2020 年には 3.9 兆円、2030 年には 7.2 兆円になると予測されている。また、有機半導体、有機太陽電池の世界市場は、2012 年には皆無であったのが、2030 年にはそれぞれ 220 億円、180 億円になると予測されている。

有機エレクトロニクス分野の成長のカギを握る基盤技術として、本研究の塗布や印刷によるデバイス作製法がある。

2. 研究の目的

我々が開発した感光性シランカップリング剤を用いて形成した自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, 以下 SAM) は、光照射により細胞接着性や表面のぬれ性など様々な性質の変換を可能としている。しかしながら、シランカップリング剤だけでは修飾可能な材料に限られており、また化合物自体の安定性が乏しいため、新規修飾剤の開発が望まれていた。本研究では、修飾する材料の多様化や感光性 SAM の高機能化を図るために、種々の金属酸化物上に SAM 形成が可能であり、シランカップリング剤から得られる SAM よりも高密度で安定性の高い SAM の形成が期待できる感光性ホスホン酸誘導体を開発し、新規のエレクトロニクス材料として有機薄膜トランジスタの作製へ応用するための感光性 SAM の調製法、評価を検討することを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) 本研究申請前に、感光性ホスホン酸誘導体として、光照射によりアミンを発生する 2-ニトロベンジルカルバマート構造を持つ **1a** (図 1) の合成に成功し、これを用いた感光性 SAM を透明電極基板である ITO 基板上に調製し、フォトマスクを用いた UV 照射により基板上にアミノ基のパターンを形成させ、カルボキシ基を持つ蛍光微粒子により染色させ確認していた¹⁾。
- (2) **1a** の合成と類似の方法を用いて、光照射によりそれぞれアルコール、チオール、カルボン酸を発生する 2-ニトロベンジルカーボナート誘導体 **1b**、2-ニトロベンジルチオカーボナート誘導体 **1c**、2-ニトロベンジルエステル誘導体 **1d** を合成した。それらの構造と合成法を図 1 に示す。いずれの化合物も、¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR スペクトルと ESI-MS によって同定した。
- (3) **1d** の 1 つのメトキシ基の代わりに、カルボキシメチルオキシ基を持つ **6**、**1a** の 1 つのメトキシ基の代わりに、3-アミノプロピルオキシ基を持つ **7** の構造と合成法をそれぞれ図 2 に示す。**1a - 1d** の合成では、出発物としてホスホン酸ジエチルエステルを用いていたが、ここでは、ホスホン酸 *t*-ブチルエステルを用いることにより、合成ステップを短縮することができた。
- (4) 上記の感光性ホスホン酸誘導体を用いて SAM を作製した。前処理した ITO 基板をホスホン酸誘導体の 1 mM エタノール溶液に 24 時間浸漬させ、エタノールで洗浄後、100°C、3 時間アニリングを行った。最後にエタノール中で 3 分間超音波洗浄、窒素気流中で乾燥させることにより SAM を調製した。超高圧水銀灯を光源として用いフィルターを通して照度

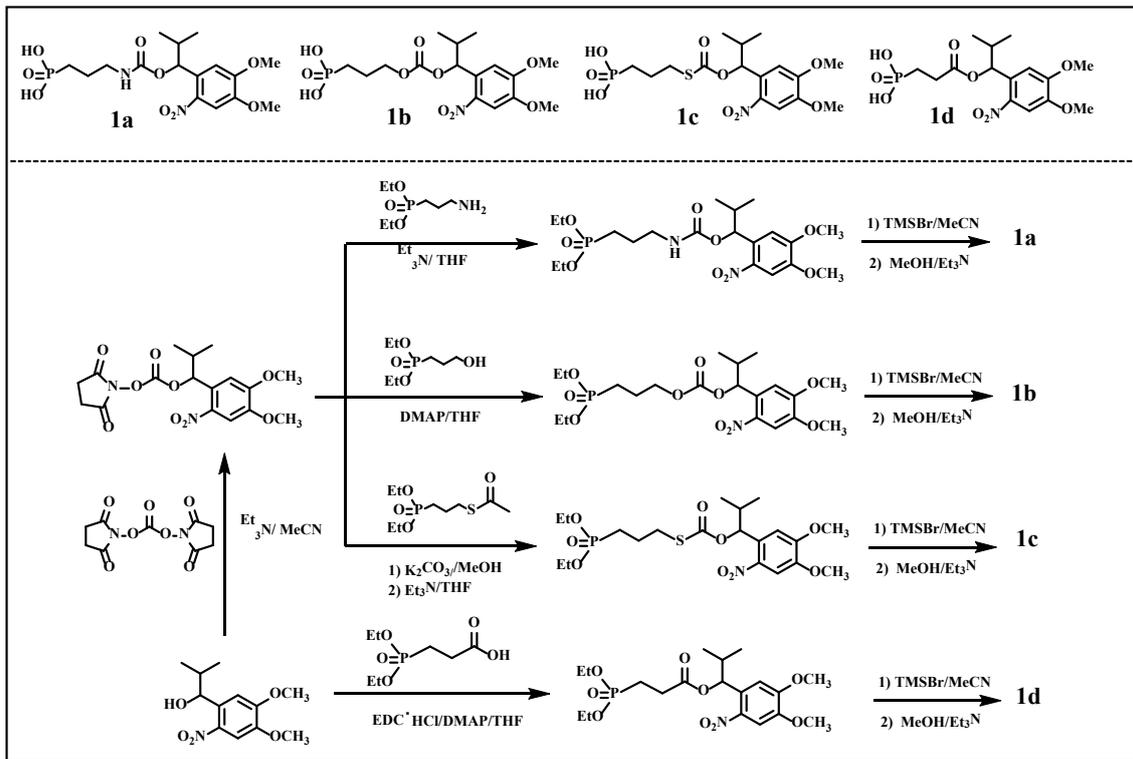


図 1. **1a - 1d** の構造式と合成法

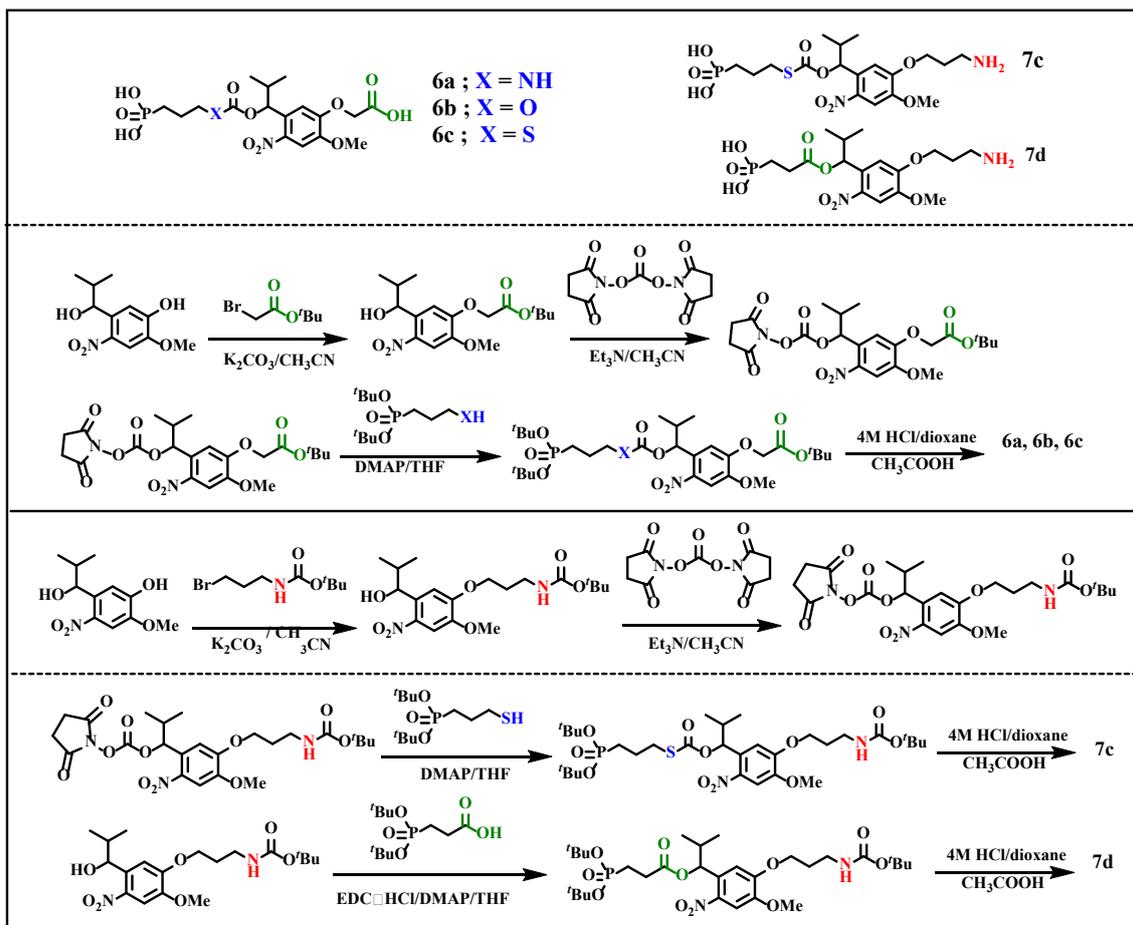


図 2. **6a - 6c, 7c, 7d** の構造式と合成法

25 mWcm⁻² ($\lambda=365$ nm) の光を **SAM 1a - 1d** に照射し 2-ニトロソケトンと炭酸ガス (1d を除く) の副生を伴って、対応する官能基を生成させた(図 3)。UV 照射前後の SAM の評価を、水の接触角の測定と X線光電子分光法(XPS)によって行った。

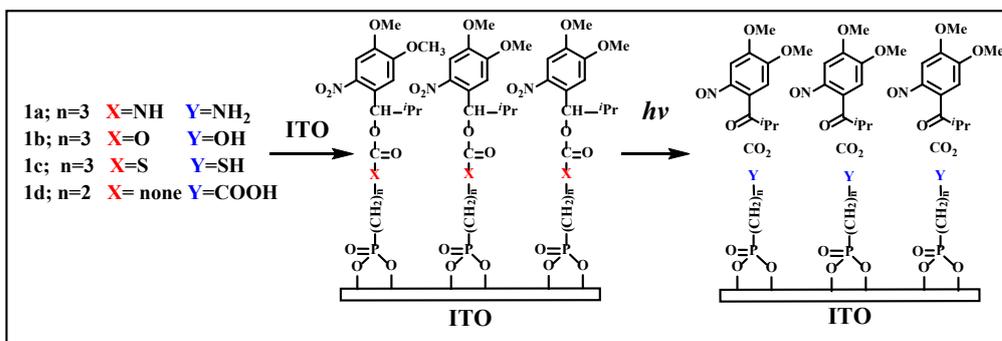


図 3. SAM **1a** - **1d** の調製と光照射

4. 研究成果

(1) 図 1、2 に示すようにして得られた感光性ホスホン酸 **1a** - **1d**, **6a** - **6c**, **7c**, **7d** 用いて ITO 基板上に SAM を調製した。得られた SAM の水の接触角と XPS の測定結果を表 1 に示す。末端にカルボキシ基を持つ SAM **6a** - **6c** や、アミノ基を持つ SAM **7c**, **7d** の接触角も、SAM **1a** - **1d** のものとそれほど違いはなかった。54 秒光照射後（露光量 $13.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）には、SAM **1a** - **1d** の接触角は、それぞれ $38.3 \pm 0.3^\circ$, $32.6 \pm 1.9^\circ$, $46.3 \pm 1.9^\circ$, $25.2 \pm 2.8^\circ$ と大きく減少した。SAM **6a** - **6c**, **7c**, **7d** の接触角も同様の傾向で減少したが、生成する官能基が同じものでも、その値は一致しなかった。照射前の SAM の密度が異なるためと考えられる。XPS では、いずれの SAM においてもホスホン酸とニトロ基に由来する P_{2p} (134eV) と N_{1s} (407eV) のピークが検出され、イオウを含有している **1c**, **6c**, **7c** の SAM では S_{2p} のピークも検出された。光照射によって、ニトロ基由来のピークは大きく減少したが、完全には消失しない場合もあった。リンとイオウのピークは保持されたままであった。以上の結果から、2-ニトロベンジル骨格は光切断され、ほぼ完全に除去されたと考えられる。

表 1. SAM **1a** - **1d**, **6a** - **6c**, **7c**, **7d** の水の接触角と XPS データ

SAM	Contact angle of water / °	XPS ^a		
		N_{1s} (407eV)	P_{2p} (134eV)	S_{2p} (165eV)
1a	61.3 ± 1.0	3.0	4.0	ND
1b	58.8 ± 1.0	2.7	3.8	ND
1c	63.4 ± 1.4	2.9	3.9	2.1
1d	59.5 ± 0.3	2.9	4.1	ND
6a	59.4 ± 1.9	1.8	3.8	ND
6b	61.0 ± 0.9	1.8	2.6	ND
6c	57.0 ± 0.8	2.9	6.0	4.7
7c	57.7 ± 0.1	3.4	3.6	2.1
7d	54.3 ± 2.3	3.3	2.9	ND

^a $\text{In}_{3d_{3/2}}$ (445eV) のピーク面積を 100 とした時の、各元素の規格化面積値

SAM **1a** の疎水性を上げる目的で、末端のメチルエーテルの代わりにかご型ポリシロキサン (POSS, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) を 1 つ導入したシランカップリング剤 **4** とホスホン酸 **5** を **1a** と同様の方法により合成した (図 4)。**4**, **5** の SAM の水の接触角は、 $94.7 \pm 0.6^\circ$ 、 $98.6 \pm 2.5^\circ$ であった。これらの SAM も SAM **1a** と同様に光切断されていることも接触角

と XPS のデータから明らかになった。

(2) SAM **1a** の光パターニングは、
 蛍光微粒子の塗布によって確認され
 ているが、別の方法として金ナ
 ノ粒子の塗布によってアミノ基の
 線幅 $5\ \mu\text{m}$ のドットパターン形成
 を走査型顕微鏡で観察
 した結果を、図 5 に示す。

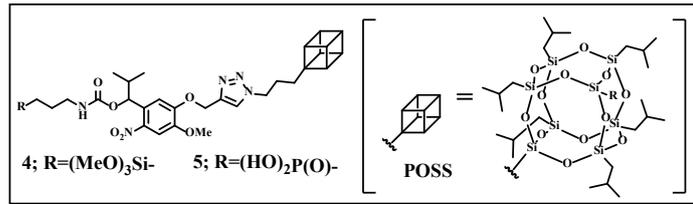


図 4. POSS を導入したシランカップリング剤 **4** とホスホン酸 **5**

(3) 最後に 2 種類の官能基の光パターニングの結果を
 図 6 に示す。その後、カルボキシ基を持つ蛍光微粒子 (赤
 色) とアミノ基を持つ蛍光微粒子 (緑色) を塗布、洗浄
 した後の蛍光顕微鏡写真を示す。露光部分に緑色の微粒
 子、未露光部分に赤色の微粒子が付着しているのが観察
 される。以上のことから、このホスホン酸誘導体 **6a** の
 SAM を用いると、フォトマスクを用いた一度光照射によ
 り、アミノ基とカルボキシ基の二つの官能基のパターニ
 ングできることがわかった。

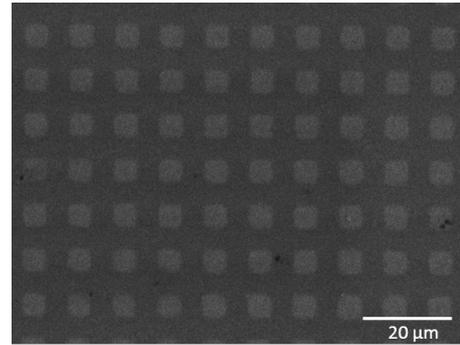


図 5. ドットパターンのフォトマスクを用いた SAM**1a** の光照射により形成されたアミノ基パターン上に堆積した金ナノ粒子の走査型電子顕微鏡写真

ここでは示していないが、末端にアミノ基を持ち 2-
 ニトロベンジルエステルで連結されている **7d** の SAM か
 らでも、同じ二つの官能基のパターニングができること
 を確認した。

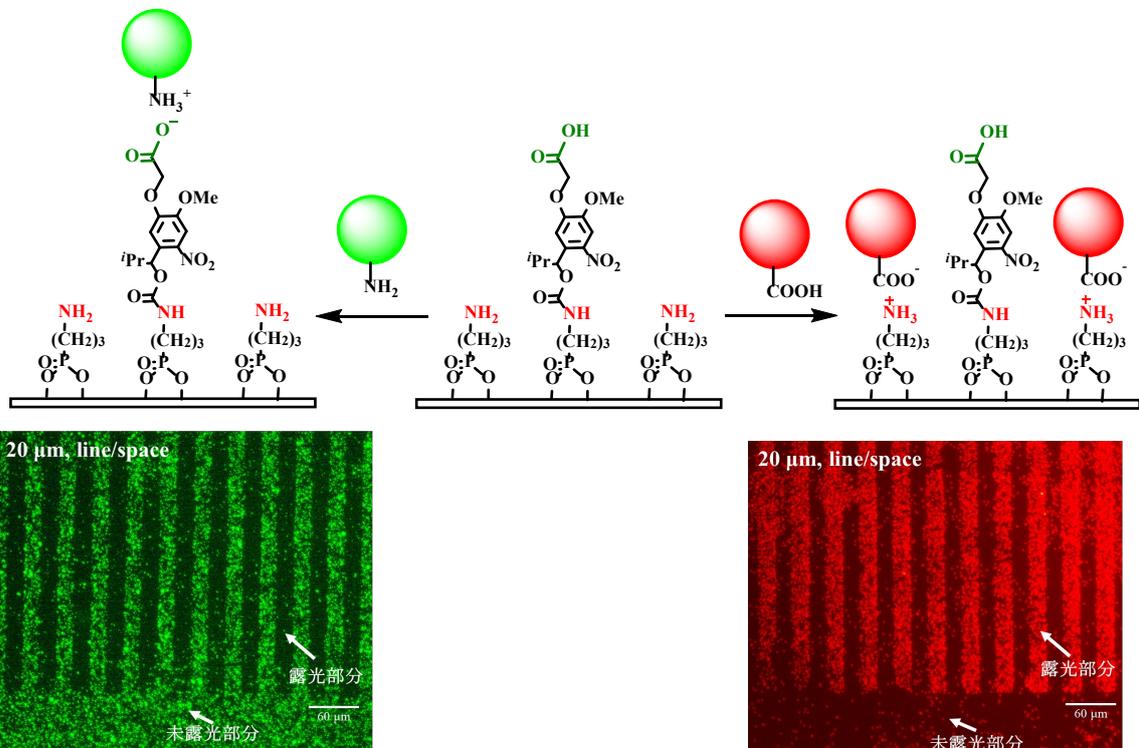


図 6. SAM **6a** に対してライン&スペースのフォトマスクを用いたアミノ基とカルボキシ基の同時光パターニングの蛍光顕微鏡写真

<引用文献>

- ① Takuma Igari, Kazuo Yamaguchi, Chem. Lett. 2017, 46 (8), 1220 - 1222.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takuma Igari, Yuta Ono, Kohei Shigeta, Takahiro Ueta, Noriko Chikaraishi Kasuga, Kazuo Yamaguchi	4. 巻 277
2. 論文標題 Photodegradable self-assembled monolayers bearing polyhedral oligosilsesquioxanes on metal oxides for the patterned deposition of silver nanoparticle ink and organic semiconductor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 125467 ~ 125467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2021.125467	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuo Yamaguchi	4. 巻 2020
2. 論文標題 Development of photosensitive phosphonic acid derivatives for the fabrication of organic thin film transistors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Impact	6. 最初と最後の頁 57-59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.21820/23987073.2020.1.57	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takuma Igari, Kana Imamura, Kenta Yasumura, Tomoki Iwasa, Kazuki Sakakibara, Kazuo Yamaguchi	4. 巻 92
2. 論文標題 Synthesis of Photodegradable Surface Modifiers Based on Phosphonic Acid for Introducing Functional Groups onto a Substrate and Application for Patterned Deposition of Gold Nanoparticulate Ink	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 952-960
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180391	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 山口和夫、猪狩拓真	4. 巻 82
2. 論文標題 プリンテッドエレクトロニクスのための2-ニトロベンジル基を含む光応答性表面修飾剤の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本写真学会誌	6. 最初と最後の頁 13-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11454/photogrst.82.13	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 猪狩 拓真, 山口 和夫
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会（大阪）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 猪狩拓真、重田康平、山口和夫
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第68回高分子討論会（福井）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 猪狩 拓真, 山口 和夫
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山口 和夫
2. 発表標題 感光性表面修飾剤の開発と親水-疎水パターン形成への応用
3. 学会等名 日本写真学会アンビエント技術セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuma Igari, Kazuo Yamaguchi
2. 発表標題 Selective deposition of metal nano-particulate ink using photodegradable self-assembled monolayers
3. 学会等名 IPC 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 化合物、表面処理剤及び表面処理方法	発明者 山口和夫、猪狩拓真	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-011976	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関