

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月27日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655186

研究課題名（和文）非接触プロセスによる一軸配向反応場の創成

研究課題名（英文）Fabrication of one-dimensionally aligned reactive sites with non-contact process

研究代表者

上田 裕清 (YASUKIYO UEDA)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40116190

研究成果の概要（和文）：

非接触プロセスによる一軸配向反応場の創成を目的として、アゾ基含有ポリアミド酸の配向挙動、シリコン基板への反応場の導入、アゾベンゼン含有フルオレン誘導体の合成、及びアゾ基含有ポリアミド酸への反応場の導入について検討した。アゾ基含有ポリアミド酸にシランカップリング（3-アミノトリエトキシシラン：APTES）を導入したポリマーは偏光紫外照射によりトランス-シス異性化を伴って配向し、APTESの片末端を表層とする一軸配向反応場が形成された。

研究成果の概要（英文）：

With the aim of fabrication of one-dimensionally oriented reaction site, we studied on photo-induced orientation behavior of polyamic acid with azo-benzene moiety (Azo-PAA), introduction of reaction site into silicon substrate, synthesis of fluorene derivatives with azo-benzene moiety and introduction of reaction site into partially imidized Azo-PAA. Partially imidized Azo-PAA with 3-aminopropyl-triethoxysilane aligned one-dimensionally by irradiation of polarized UV light with trans-cis isomerization of azo-benzene moiety. Triethoxysilane groups at top surface of aligned Azo-PAA may act as reaction sites with various functional groups.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：分子配向反応場，非接触プロセス，光異性化，一軸配向，有機トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

近年、有機薄膜デバイスは軽量性、柔軟性、低コスト、分子設計の多様性などの利点から注目を集めている。有機分子のもつ構造の異方性から、有機薄膜デバイスの性能向上には膜中の分子配向制御は不可欠である。

分子配向技術の一つである光配向法は、1989年に Gibbons らによって提案された。これは基板上の膜に異方性を有する光を照

射し、光化学反応により分子配向に異方性を与える方法で、非接触プロセスであることを特徴とする。我々は、アゾ含有ポリアミド酸を光誘起配向後に熱処理して作製したアゾ含有ポリイミド配向膜の構造評価と配向機構について検討し、イミド化の過程で結晶化を伴うこと、また、ポリイミド配向膜は有機半導体分子の配向制御のテンプレートとして有効であることを報告した (*Thin Solid Films* **518** (2009) 805)。

光配向性アゾ含有ポリアミド酸に他の分子と化学反応可能な官能基を導入すれば、一軸配向構造をもつ反応場の構築が可能となり、有機薄膜デバイスの新機能発現に繋がる。

2. 研究の目的

本研究では、光配向能を有するアゾ基含有ポリアミド酸に官能基を導入し、偏向紫外光照射とその後の熱処理によるイミド化反応により、一軸配向したポリマー鎖に沿う「反応場」を創製することを目的とする。

この「反応場」に機能性分子を選択的に化学結合させる手法を探索し、一次元配列制御したナノ構造体の構築に向けた基礎的知見を取得する。

3. 研究の方法

目的達成のため、①アゾ基含有ポリアミド酸の配向挙動、②シリコン基板への反応場の導入、③アゾベンゼン含有フルオレン誘導体の合成、④アゾ基含有ポリアミド酸への反応場の導入について検討した。

(1) 液晶性アゾ基含有ポリアミド(Azo-PAA)の配向挙動の検討

Azo-PAAの1-メチル-2-ピロリドン5.0wt%溶液を、ジメチルホルムアミド(DMF)を用いて3.0wt%に希釈し、石英ガラス、シリコン基板上にスピコート法により成膜した。作製した薄膜に365nmの紫外偏光を照射し、その後250℃で加熱して脱水を伴うイミド化反応でアゾ基含有ポリアミド(Azo-PI)膜を作製した。材料の熱物性は示差走査熱量測定(DSC)で評価し、膜の構造及び分子配向は偏光紫外可視分光光度計(UV-vis)、偏光フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)、透過型電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微鏡(AFM)により評価した。

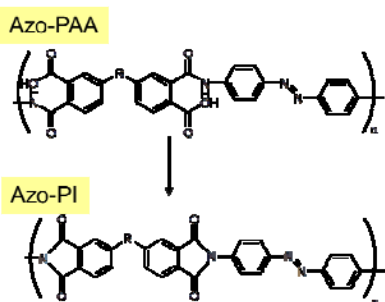


図1. Azo-PAA および、Azo-PI の化学式

(2) 新規ジアセチレン薄膜の作製と FET 特性評価

親水化した酸化膜付き高ドーピングシリコンを、加水分解のための酢酸数滴を加えたトリ

エトキシシラン末端ジアセチレン(トリエトキシシリルプロピルアミド 10,12-ペンタコサジイン酸: SiDA)のトルエン溶液に浸漬した。また、汎用の低分子シランカップリング剤(アミノプロピルトリエトキシシラン: APTES)のトルエン溶液に浸漬したシリコン基板を、ピリジンを含む塩素化 10,12-ペンタコサジイン酸(PCDA)のDMF溶液に浸漬した。浸漬後の基板を洗浄・乾燥後、接触角測定、FT-IRを測定した。また、APTES、塩素化PCDAに浸漬後の基板の上にPCDAを真空蒸着した後、FET特性を評価した。

(3) アゾベンゼン含有フルオレン誘導体の新規合成と評価

フルオレン誘導体とアゾベンゼン化合物を鈴木カップリングさせ、アゾベンゼン含有フルオレン誘導体およびそのポリマーを合成した。合成したモノマーおよびポリマーをスライドガラスあるいは石英ガラス上にスピコートして成膜し、その後紫外偏光を照射した。照射前後の薄膜の評価は、紫外可視吸収スペクトル測定、蛍光スペクトル測定により行なった。

(4) 液晶性液晶性アゾ基含有ポリアミド(Azo-PAA)薄膜への反応場の導入

(1)で用いたAzo-PAAは加熱により反応サイトとなる-COOH基がイミド化に伴いに減少する。薄膜の強度と配向性を保ちつつ反応サイトを確保するには、イミド化率の制御が必要となる。予め作製したAzo-PAAのスピコート膜に紫外偏光を照射し、光配向膜を作製した。その後、熱処理温度と時間を制御し、イミド化率の異なる部分イミド化Azo-PAA膜を作成した。この膜を触媒として1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩(EDC)を加えたアミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)1wt%のエタノール溶液に浸漬し、固-液反応によりAPTMSのAzo-PAAへの導入を試みた。浸漬前後の薄膜を、UV-vis測定、FT-IR測定を用いて評価した。

4. 研究成果

(1) 図2に液晶性Azo-PAAのDSC測定の結果を示す。

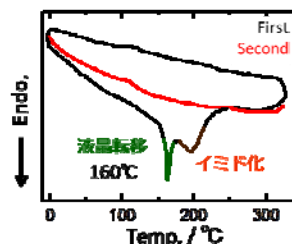


図2. Azo-PAA のDSC測定結果

168°Cおよび200°Cに吸熱ピークが見られた。偏光顕微鏡の観察もふまえ168°Cのピークは液晶転移、200°C付近のピークはイミド化時の脱水に起因するピークと決定した。

図3に紫外偏光照射後のAzo-PAA薄膜、および熱処理後のAzo-PI薄膜の偏光UV-visスペクトルを示す。

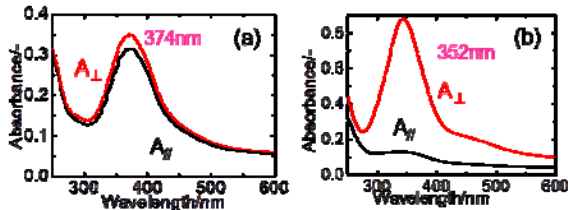


図3. (a) 紫外偏光照射後のAzo-PAA薄膜と (b) 熱処理後のAzo-PI薄膜の偏光Uv-visスペクトル

照射した紫外線の偏光方向に対して垂直方向の吸光度を A_{\perp} 、平行方向の吸光度を A_{\parallel} と示している。374nmのアゾベンゼントランス体の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づくピークが観察された。熱処理によるイミド化後、ピークは344nmにシフトした。液晶転移温度以上での熱処理によりAzo-PI薄膜のピークトップの吸光度における二色比(A_{\perp}/A_{\parallel})は6.5となり、液晶性を持たない先行研究のAzo-PI薄膜に比べて4倍の値を示した。図4に熱処理前後の電子回折像を示す。熱処理前は微弱な回折リングが見られたが、熱処理イミド化にともない結晶性が向上し、回折斑点の広がりも狭くなり高度に一軸配向した。

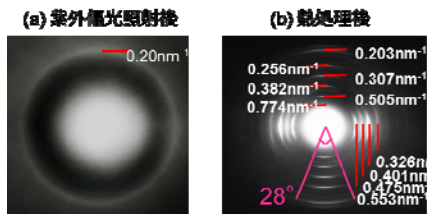


図4. (a) 紫外偏光照射後のAzo-PAA薄膜と (b) 熱処理後のAzo-PI薄膜の電子回折像

(2) SiDAのエタノール溶液に浸漬したSi基板のAFM像には離散したSiDAの凝集体が観察され、均一な膜の形成には至らなかった。

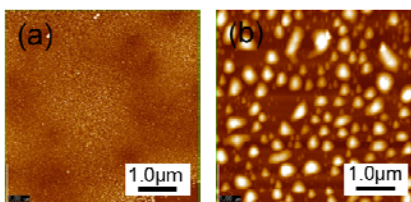


図5. (a) APTESに浸漬後と(b)塩素化PCDA溶液に浸漬後のシリコン基板のAFM像

図5にAPTESのトルエン溶液浸漬後、およびさらに塩素化PCDAのDMF溶液に浸漬後のシリコン基板のAFM像を示す。基板上に数10から数100nm構造体が観察され、SiとAPTES、さらにAPTESとPCDAが結合したナノ構造体が形成された。APTES/PCDA修飾Si基板にPCDAを蒸着した積層膜を実装した有機薄膜トランジスタ(OFET)は、移動度 $5.12 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、ON/OFF比 6.40×10^2 の特性を示した。PCDAは高い移動度を示すが(下記成果欄の雑誌論文(1))、耐久性に課題があった。今回作製したOFETは繰り返し耐久性に優れ、Si界面からの有機層の剥離による劣化が著しく改善された。

(3) 図6に新規合成したアゾベンゼン含有フルオレン分子の構造を示す。

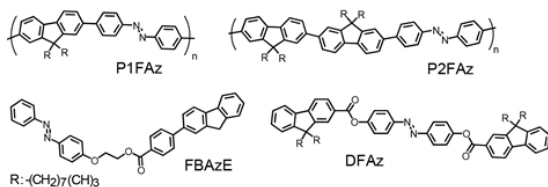


図6. 新規合成したアゾベンゼン含有フルオレンの分子構造

P1FAzのスピコート膜の吸収スペクトルには、423 nmに $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく吸収ピークが認められた。紫外偏光を照射すると、偏光の電界ベクトルと平行方向のピークの吸光度(A_{\parallel})は減少し、垂直方向の吸光度(A_{\perp})が増加した。吸収の二色比(A_{\perp}/A_{\parallel})は約5.3を示し、アゾベンゼンの光異性化による配向誘起が認められた。一方、発光に関しては、P1FAzは溶液でも薄膜でも強度が弱く、P2FAzについても同様の結果であった。アゾベンゼンとフルオレンが共役した主鎖構造をもつP1FAzとP2FAzでは、フルオレンで発光した光がアゾベンゼンでクエンチされ、無放射失活を経て基底状態に戻ると考えられる。これらの知見を基に、フルオレン部位とアゾ基の間に Spacerを導入したFBAzEとDFAzを合成した。図7にDFAzのクロロホルム溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す。

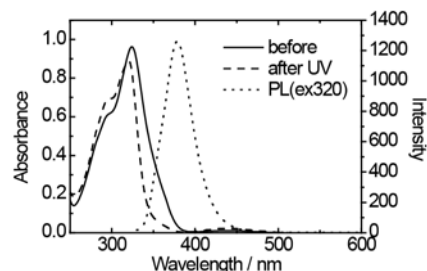


図7. DFAz クロロホルム溶液の吸収および蛍光スペクトル

360nmの光を照射するとアゾ基の π - π^* 遷移に起因する吸収強度が減少し良好なフォトクロミズムを示した。また、320 nmで励起すると379 nmに極大ピークを持つ蛍光が観測された。FBAzEにおいても同様の結果が得られ、スペーサーを導入することで溶液中での発光特性を改善することができた。薄膜では溶液中での挙動を再現できなかったが、スペーサーの選択による分子設計により、薄膜での光配向と偏光発光の実現、即ち非接触プロセスによる発光性有機薄膜の配向制御に関する基礎的知見が得られた。

(4) 反応場の導入に向けて Azo-PAA 薄膜のイミド化条件を検討した。図 8 に 170°C に加熱し、加熱時間を変えたときの Azo-PAA 薄膜の FT-IR スペクトルを示す。

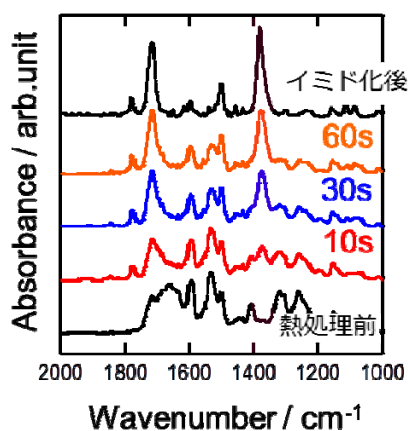


図 8. Azo-PAA 薄膜の熱処理温度における FT-IR スペクトル変化 (170°C)

熱処理時間の増加に伴い 1378cm^{-1} の C-N (tert-amine) および 1717cm^{-1} の C=O のピーク強度が増加した。これらの吸収ピークはイミド基の形成に伴うもので、加熱によりイミド化が進行することがわかる。250°C の熱処理では急速にイミド化が進行するが、液晶相転移温度付近の 170°C での熱処理では、イミド化の程度を制御することが可能であった。また異なる加熱温度における Azo-PAA 薄膜の吸収強度の時間変化から、反応の活性化エネルギーは 176 kJ/mol と見積もられた。

Azo-PAA 膜に紫外偏光を照射して光配向させ、最適条件で部分イミド化させた後に APTMS 1wt% のエタノール溶液に浸漬した。図 9 に浸漬時間の増加に伴う FT-IR スペクトルの変化を示す。APTMS 分子中の Si-O 伸縮振動に起因する 1080cm^{-1} のピーク強度が浸漬時間に伴い増加していることから、部分イミド化 Azo-PAA 中の -COOH 基と APTMS の NH_2 基が反応して、-Si(OEt) 基が表層に導入されたことがわかる。

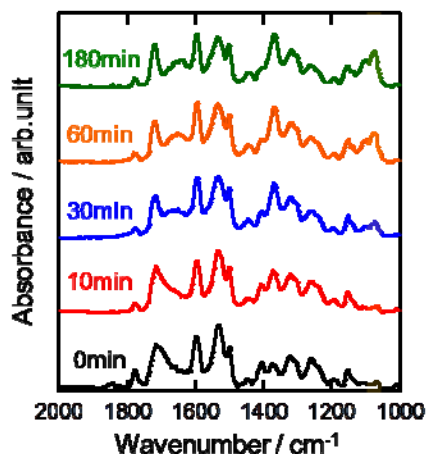


図 9. 一部イミド化後 Azo-PAA 薄膜の APTMS 溶液浸漬時間における FT-IR スペクトル変化

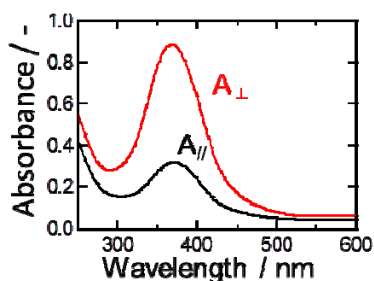


図 10. APTMS 溶液 180 分浸漬後の薄膜の偏光 UV-Vis スペクトル

図 10 に APTMS 溶液に 180 分浸漬後の薄膜の偏光 UV-Vis スペクトルを示す。

照射した紫外光の偏光方向に対して垂直方向の吸光度 A_{\perp} は平行方向の吸光度 A_{\parallel} に比べて大きく、二色比は浸漬前とほぼ同じであった。APTES 溶液に浸漬後も光配向による主鎖の配向は保持されていた。

図 11 に APTMS 溶液に浸漬前後の薄膜の AFM 像を示す。浸漬後の薄膜にはフィブリル状につながった形態が観察された。詳細に観察するとフィブリルの方向は約 30° の角度をなし、これは図 4 の配向分布と等しく、非接触プロセスによる -Si(OEt) 修飾 Azo-PAA 膜が形成したことを示している。表層の -Si(OEt) 基はさらなる分子との反応場となり、3 次元積層構造体の作製も可能となる。

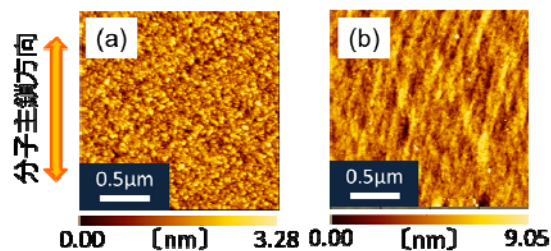


図 11. APTMS 溶液浸漬前 (a)、180 分浸漬後 (b) の薄膜の AFM 像

(5)まとめ

非接触プロセスによる一軸配向反応場の創成を目的として、アゾ基含有ポリアミド酸の配向挙動、シリコン基板への反応場の導入、アゾベンゼン含有フルオレン誘導体の合成、及びアゾ基含有ポリアミド酸への反応場の導入について検討した。まず、PCDAとAPTESとの化学結合を試み、得られた膜はp型駆動で変調するFET特性を示し、繰り返し耐久性にも優れることを明らかにした。次に光配向する主鎖型の配向発光材料の創成にも取り組み、発光を担うフルオレンユニットと光配向を担うアゾ基の選択により発光能を有する新規光配向ポリマーの創成にも成功した。さらに、液晶性のアゾ基含有ポリアミド酸(Azo-PAA)の配向挙動の詳細な検討をもとに、主鎖中の-COOH基とAPTMS末端の-NH₂基との結合による反応場の導入に成功した。

以上のように本研究では配向反応場創成に向けた多様な検討を行い、有機薄膜デバイスの新機能発現への基礎的知見を得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

(1) H. Saeki, O.Kurimoto, M. Misaki, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Ueda, Thermal Conversion Behaviour and Morphology Control of Benzoporphycene from a Nobel Soluble Precursor, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 6, 2013, 03560 1-3, DOI: 10.7567/APEX.6.035601

(2) K. Sasaki, T. Yamanari, S. Takano, Y. Yoshida, Y. Ueda, Enhanced Photovoltaic Performance of Polymer Solar Device by Inserting Nanocrystal Titanium Oxide Interlayer, Japanese Journal of Applied Physics, Rapid Communications, 査読有, vol. 51, 2012, 90203, DOI: 10.1143/JJAP.51.090203

(3) Y.Kuroda, Y.Koshiba, M.Misaki, S.Horie, K.Ishida, Y.Ueda, Structural and Ferroelectric Characterization of Uniaxially Oriented Vinylidene Fluoride Oligomer Thin Films, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 51, 2012, 203305 1-3, DOI: 10.1143/JJAP.51.04DK05,

(4) K. Kinashi, Yuki Kambe, M. Misaki, Y. Koshiba, K. Ishida, Y. Ueda, Synthesis, Characterization, Photo-induced Alignment, and Surface Orientation of Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-azobenzene)s, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 査読有,

Vol. 50, 2012, 5107-5114, DOI: 10.1002/pola.26338

(5) Y. Murai, M. Misaki, K.Ishida, Y. Ueda, Pillarlike Crystals of Pentacene Prepared from Soluble Precursor, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 4, 2011, 121603-1-3, DOI: 10.1143/APEX.4.121603

(6) T. Kato, M. Yasumatsu, C. Origuchi, K. Tsutsui, Y. Ueda, C. Adachi, High Carrier Mobility of 3.8 cm² V⁻¹ s⁻¹ in Polydiacetylene Thin-Films, Applied Physics Express, 査読有, Vol.4, 2011, 191601-3, DOI: 10.1143/APEX.4.091601

[学会発表] (計9件)

(1)羽垂沙美, 東條雄気, 三崎雅裕, 石田謙司, 上田裕清, 鳥居昌史, 加藤拓司, 安達千波矢, シランカップリング反応を利用したポリジアセチレン薄膜の作製と評価, 第58回高分子研究発表会(神戸), 2013.7.13(発表確定), 神戸市

(2)太田良平,三崎雅裕,石田謙司,上田裕清, ジアセチレンLB膜の異方的重合と構造評価, 第58回高分子研究発表会(神戸), 2013.7.13(発表確定), 神戸市

(3)坂田佳史, 小柴康子, 三崎雅裕, 石田謙司, 上田裕清, アゾ基含有ポリアミック酸への反応場導入, 2013年第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.29, 厚木市

⑧ M. MORIMOTO, Y. SAKAKI, Y. KOSHIBA, M. MISAKI, K. ISHIDA, Y. UEDA, Electrical Properties of Ferroelectric Liquid Crystals on Thermal Phase Transition, M&BE7, 2013.3.19, Fukuoka, Japan

(4)大坪拓哉, 三崎雅裕, 石田謙司, 上田裕清, 加藤拓司, 鳥居昌史, 筒井恭治, 松本章一, 安達千波矢, 摩擦転写膜をテンプレートとするポリジアセチレンの分子配向制御とFETへの応用, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012.3.17, 東京

(5)東條雄気, 三崎雅裕, 石田謙司, 上田裕清, 加藤拓司, 鳥居昌史, 筒井恭治, 安達千波矢, 光アシスト蒸着によるポリジアセチレン薄膜の作製と評価, 第59回応用物理学関係連合講演会, 2012.3.17, 東京

(6)大坪拓哉, 三崎雅裕, 石田謙司, 上田裕清, 加藤拓司, 鳥居昌史, 筒井恭治, 松本章一,

安達千波矢, ウレタン基を導入したポリジアセチレンの一軸配向膜, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011.8.29, 山形市

(7)坂田佳史, 小柴康子, 三崎雅裕, 堀江聡, 石田謙司, 上田裕清, 液晶性を有するアゾ基含有ポリイミドの光配向挙動, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011.8.29, 山形市

(8)上田裕清, 有機薄膜デバイス配向制御と構造評価, 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会 (招待講演), 2011.6.25, 神戸市

[その他]

ホームページ等

<http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-cx1/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

上田裕清 (YASUKIYO UEDA)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 40116190

(2)研究分担者

三崎雅裕 (MASAHIRO MISAKI)

神戸大学・自然科学研究科・助教

研究者番号: 00462862

小柴康子 (YASUKO KOSHIBA)

神戸大学・大学院工学研究科・助手

研究者番号: 70243326