

分子量変換材料による光表面レリーフの高性能化

所属：横浜国立大学大学院工学研究院

助成対象者：生方 俊

概要

光表面レリーフとは、光応答性材料で形成された薄膜にパターン状の光照射を施すことで、薄膜を形成する物質の自発的な移動により微細な凹凸構造である。本研究では、光表面レリーフ形成材料として、光照射により高分子量化しうる光分子量変換材料に注目した。実際には、ビスアントラセン系およびジアセチレン系の化合物を用いて検討を進めた。このような材料による光表面レリーフ形成においては、光照射前は低分子材料であるため、物質移動効率が高く、わずかな露光量でレリーフが形成され、レリーフ形成後には、高分子化するために形成した表面レリーフ構造の安定化が達成された。

abstract

Research on photofunctional soft organic materials is an increasingly important area in photonic device systems because of their processability and flexibility. Photoformations of surface relief due to mass transfer have received much attention because of its basic phenomenological interest and attractive technological applications. In this research, we report on surface reliefs formed on thin films of photopolymerizable compounds such as bisanthracenes and diacetylenes.

研究内容

1. 背景

光表面レリーフとは、光応答性材料で形成された薄膜にパターン状の光照射を施すことで、薄膜を形成する物質の自発的な移動により微細な凹凸構造である。アゾベンゼン含有高分子アモルファス薄膜系を中心に研究され、その形成メカニズムやデバイスへの応用が注目されている。当研究室では、低分子フォトクロミック材料であるスピロオキサジン[1]や汎用高分子であるポリスチレン[2]などのアゾベンゼン以外のアモルファス薄膜において、光表面レリーフの形成を報告している。そして、低分子の薄膜では光表面レリーフが高感度に形成されるが安定性が低く、高分子の薄膜では安定性に優れているが感度が低いという傾向を見いだした。そこで我々は、光照射により高分子量化する光分子量変換材料に注目をして研究を進めた。このような材料による光表面レリーフ形成においては、光照射前は低分子材料であるため、物質移動効率が高く、わずかな露光量でレリーフが形成され、レリーフ形成後には、高分子化するために形成した表面レリーフ構造の安定化が期待される。

2. 結果

(1) ビスアントラセン系

光分子量変換材料として、光架橋性部位としてアントラセン基を二つ有し、スペーサー部位に剛直なビフェニル基を有する分子材料 **BA** を合成した(図 1)。アントラセンは、紫外光により二量化し、二量化体は深紫外光もしくは加熱

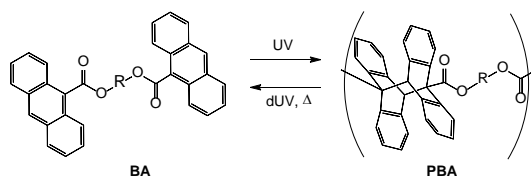


図 1 BA の可逆的分子量変換

により開裂し、元のアントラセンに戻る。一つの分子内に二つのアントラセン基をもつ分子が異なる分子のアントラセン同士で光二量化を起こすと分子量が 2 倍になり、この反応が連続して起こると高分子量体となる。一方、その二量体の開裂が起こることで元の分子量に戻る。

BA はガラス転移温度 (T_g) を、 31°C に有し、室温において安定なアモルファス薄膜を形成した。**BA** 薄膜に T_g よりも数十 $^\circ\text{C}$ 高温下に制御しながら 365 nm 光をフォトマスクを介して照射することによって光表面レリーフが形成した。図 2 は 75°C に制御

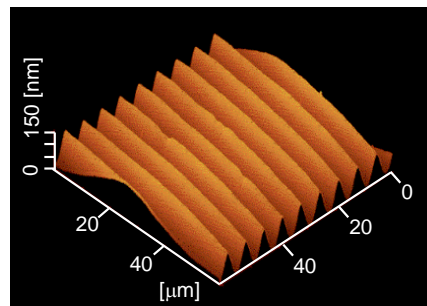


図 2 BA 膜の光表面レリーフ

下、周期 6 μm のフォトマスクを用いて、照射強度 0.15 mW cm^{-2} 、照射時間 10 分間の条件で作製した BA 薄膜上の光表面レリーフを示す。フォトマスクの周期と一致した高低差約 80 nm の光表面レリーフが形成された。また、スリット状のフォトマスクを介して露光を行った薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) の断面形状より、この光表面レリーフ形成は未露光部から露光部への未反応の BA の移動によることがわかった。上記では、パターン露光と加熱を同時に行っているが、室温下でパターン露光後に、加熱を施しても条件によっては、同程度の高低差の光表面レリーフを形成させることができることも見いだした。また、形成した光表面レリーフに適宜加熱を施し、その表面形状を観察した結果、元々の T_g よりも 40°C 以上高温の 75°C で加熱を施してもその形状が保たれ、高分子化により光表面レリーフ構造の安定性が向上したことがわかった。

(2) ポリジアセチレン結晶系

光分子量変換材料として、ジアセチレン化合物についても検討を進めた。いくつかのジアセチレン化合物の結晶は紫外光照射などによりトポケミカル重合が起こることが知られている (図 3)。また、ポリジアセチレン (PDA) は、熱や有機溶媒の影響により主鎖のコンフォメーション変化に伴う極大吸収波長 (λ_{max}) のシフトが生じることや導電性高分子であることなど様々な特徴を有している。

ジアセチレン DA としては、市販の 8,10-ヘンイコサジイン酸をそのまま使用した。DA は 53°C に融点を有する結晶薄膜を形成することを偏光顕微鏡観察により確認した。DA 薄膜も BA 薄膜同様に温度制御下パターン露光を施すことで光表面レリーフの形成を試みたが、明確な光表面レリーフの形成条件を見いだすことがで

きななかった。おそらく露光部における重合反応の進行度に対して加熱による薄膜全体の重合反応の進行度が無視できない程に大きく、露光部と未露光部の重合反応度のコントラストを確保できなかったためと考えている。そこで DA 薄膜に室温下において周期 8 μm のフォトマスクを用いて、照射強度 0.2 mW cm^{-2} 、照射時間 30 分間の条件でパターン露光を施した後に、加熱を施した。パターン露光を施すだけでは光表面レリーフ形成が確認できな

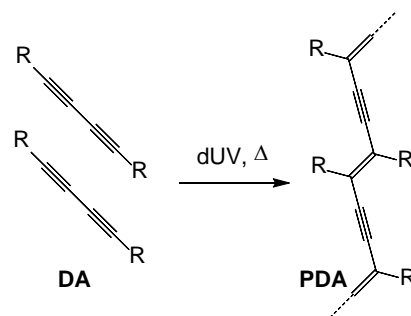


図 3 DA の分子量変換

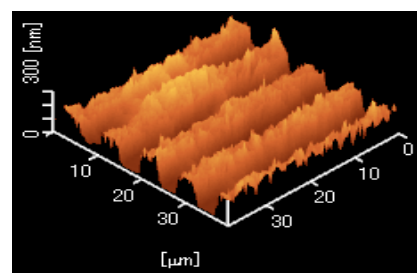


図 4 DA 膜の光表面レリーフ

かったが、パターン露光後に 56°C にて 10 分間加熱することで光表面レリーフの形成を確認し、さらに 84°C にて 10 分間加熱することで高低差約 130 nm の光表面レリーフを確認した (図 4)。また、形成した光表面レリーフは、室温下で少なくとも 120 日間、180°C にて少なくとも 10 分間では、その形状は変化せず、光表面レリーフの安定性を確認した。

引用文献

- [1] a) T. Ubukata, S. Fujii, Y. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3373 (2009).
b) T. Ubukata, S. Fujii, K. Arimatsu, Y. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, **22**, 14410 (2012).
- [2] a) T. Ubukata, Y. Moriya, Y. Yokoyama, *Polym. J.*, **44**, 966 (2012).
b) T. Ubukata, S. Yamamoto, Y. Moriya, S. Fujii, Y. Yokoyama, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **25**, 675 (2012).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

1. “Highly Sensitive Formation of Stable Surface Relief Structures in Bisanthracene Films with Spatially Patterned Photopolymerization,” Takashi Ubukata, Megumi Nakayama, Taishi Sonoda, Yasushi Yokoyama, Hideyuki Kihara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (34), 21974-21978.

[口頭発表]

1. “Photoformation of Surface Relief Using Photopolymerizable Bisanthracene,” (IL31-J), Takashi Ubukata, 12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), (Oct 14–19, 2016, Changsha, China) (招待講演)
2. “Photoformation of Surface Relief Grating Using Photopolymerizable Compounds Having Multi-Anthracene Units,” (02-07, p.49), Taishi Sonoda, Sachiko Imura, Megumi Nakayama, Takashi Ubukata, 2nd International Conference on Photoalignment & Photopatterning in Soft Materials (PhoSM), (Nov 24–27, 2016, Nagoya, Japan)
3. “フォトクロミズム-メカニカル機能への展開,” 生方 俊, 色材セミナー2017「機能性色素の最新開発動向と応用事例」(2017年3月10日, 名古屋市工業研究所) (招待講演)
4. “フォトクロミック化合物を用いた表面レリーフ形成,” 生方 俊, 東京理科大学 平成28年度界面科学研究部門シンポジウム (2017年3月15日, 東京理科大学神楽坂キャンパス) (招待講演)

5. “ジアセチレン薄膜における表面レリーフの光形成,” (1G20), 生方 俊, 岩本陽太, 第 66 回高分子年次大会 (2017 年 5 月 29 日 - 31 日, 幕張メッセ)
6. “Highly Sensitive Formation of Stable Surface Relief Structures in Multi-Anthracene Films,” (MIM-OR-22), Sachiko Imura, Taishi Sonoda, Megumi Nakayama, Takashi Ubukata, 28th International Conference on Photochemistry (ICP 2017), (Jul 16 - 21, 2017, Strasbourg, France)
7. “局所的な光高分子量反応に基づく表面レリーフ形成,” (2Z07), 生方 俊, 井村紗知子, 園田泰史, 中山 恵, 岩本陽太, 第 67 回高分子討論会 (2017 年 9 月 20 日 - 22 日, 愛媛大学城北キャンパス)
[ポスター発表]
1. “Photoformation of Surface Relief in Diacetylene Derivative Films,” (P-9, p. 65), Youta Iwamoto, Takashi Ubukata, 2nd International Conference on Photoalignment & Photopatterning in Soft Materials (PhoSM), (Nov 24 - 27, 2016, Nagoya, Japan)
2. “Photofomation of Surface Relief Gratings on Diacetylene Derivative Film,” (16P-G4-161a), Youta Iwamoto, Takashi Ubukata, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016) (Dec 13 - Dec 16, 2016, Fukuoka International Congress Center, Japan)
3. “アントラセン薄膜による分子間光二量反応を利用した表面レリーフ形成,” (3Pb058), 井村紗知子, 園田 泰史, 中山 恵, 生方 俊, 第 66 回高分子年次大会 (2017 年 5 月 29 日 - 31 日, 幕張メッセ)
4. “高分子薄膜中におけるビスアントラセン化合物の光反応と表面レリーフ形成,” (1Pa089), 丸本康太, 園田泰史, 生方 俊, 第 67 回高分子討論会 (2017 年 9 月 20 日 - 22 日, 愛媛大学城北キャンパス)
5. “ビスロフィン誘導体含有薄膜における表面レリーフの光形成,” (1Pc097), 畑瀬真幸, 豊田雅人, 生方 俊, 第 67 回高分子討論会 (2017 年 9 月 20 日 - 22 日, 愛媛大学城北キャンパス)
[その他]
1. “Stimuli-Responsive Thin Films Composed of Photochromic Compounds to Construct Surface Relief”, Takashi Ubukata, Stimuli-Responsive Interfaces - Fabrication and Application, Eds.: T. Kawai, M. Hashizume, Springer, Singapore, **2016**, 281-296.