

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05595

研究課題名（和文）光応答脱濡れで実現する超高速マイクロ表面レリーフ形成の動的制御

研究課題名（英文）Dynamic control of ultra-fast micro surface relief formation realized by photoresponsive dewetting

研究代表者

生方 俊（Ubukata, Takashi）

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：00344028

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：基板表面から薄膜が剥離する脱濡れ現象を空間的に制御することで、これまでに類のない高速物質移動に基づいた表面レリーフ形成システムを構築することを目的として、表面修飾剤による光連結性表面基板の開発、光応答性の分子量変換材料の開発を進め、これらを用いることで脱濡れを利用した超高速マイクロ表面レリーフ形成を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

薄膜の脱濡れ現象は、ミクロな構造形成を阻む不安定要因であり、産業界において忌嫌われる現象であった。しかし、本研究成果により、脱濡れ現象を制御する方法論が提示され、これを積極的に活用することで、物質移動に伴う光誘起表面レリーフ形成の高速化が達成されることが示された。

研究成果の概要（英文）：The objective of this project was to construct an unprecedented surface relief formation system based on high-speed mass transfer by spatially controlling the phenomenon of dewetting, in which a thin film is detached from the substrate surface. We have developed photoconnective surface substrates and molecular weight conversion materials, and by using these materials, we have achieved ultra-fast micro surface relief formation using dewetting.

研究分野：光機能化学

キーワード：表面レリーフ 光物質移動 アントラセン 光二量化 脱濡れ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

アゾベンゼンを含む高分子の薄膜に、空間的な強度または電場の変調を有する光照射を施すことで、その光パターンに応じて μm スケールの凹凸構造(表面レリーフ)が形成されることが1995年にNatansohnとTripathyのグループから発表された。その後の多くの研究者による様々なアゾベンゼンを含む薄膜の研究により、表面レリーフ形成はアゾベンゼンの偏光に依存した動きと関連した薄膜構成物質の移動によるものと考えられているが、いまだ詳細な形成メカニズムは明らかになっていない。また、この表面レリーフは、溶解度の差に基づく微細加工方法であるフォトリソグラフィ法とは異なり、光や熱により消去可能であり、可逆的に表面レリーフを再形成できることより、動的に制御可能な、回折光子や波長プログラマブルレーザなどの光学素子を中心に様々な応用が提案されている。

研究代表者は、「表面レリーフ形成がアゾベンゼンを含む薄膜に特有の現象なのか?」という基礎科学的な疑問と、可視波長域の利用可能な光学素子創製に向けて、アゾベンゼンを含まない無色透明な有機薄膜による表面レリーフ形成の研究に着手してきてきた。その結果、空間的な強度変調を有する光照射を施し薄膜の面内において物性の変化を誘起すること、および、薄膜に加熱などを施し流動性を付与することで、薄膜構成物質の移動に伴う表面レリーフが形成されることを見だしてきている。特に最近では、物質移動時には流動性に富む低分子の状態となる一方、表面レリーフ形成後には、安定な固体状態へと変化する光分子量変換材料を開発、これを用いて高感度かつ高安定な表面レリーフ形成に成功している。しかも、この材料は可視域に吸収帯を持たず無色であり、本材料からなる表面レリーフは、光学素子への応用も強く期待される。

界面エネルギーが大きな役割を演じる μm の空間スケールにおいて、濡れ性の光制御を通じた物質移動制御は効率的と考えられるが、当然ながら流動性のある液体にしか適用できない。この原理を、光固-液変換可能な新材料を用いて固体材料に適用し、これまででない動的構造制御技術が確立できるか見極めることが、本研究課題の核心である。

2. 研究の目的

光誘起表面レリーフ形成は、形成速度やアスペクト比、書き換え性などを、高い水準で達成した例がなく、実用化を阻む要因となってきた。これまでの研究より、従来原理に基づく手法において高速なレリーフ形成を誘起するためには、物質の流動性が高まる高温条件で物質移動を誘起すれば良いことがわかっている。しかし、高温での物質移動誘起では、表面レリーフ形成材料が基板から剥離してしまう脱濡れ現象が起こってしまうため、厳密な温度コントロールが必要とされてきた。そこで本研究では、その脱濡れ現象を逆手に用いて、未露光部では脱濡れが生じるが、露光部では脱濡れが生じないように、基板側にも光二量化的仕組みを組み込み、 μm スケールで界面エネルギーをも制御、高温条件で物質移動を誘起させることで、物質移動の高速化を図る。

3. 研究の方法

まず、光二量化残基を表面に組み込んだ基板を調製するために、アントラセン基を有するシランカップリング剤を創製する。これらをガラス表面に作用させることで、アントラセン基を組み込む。この時、目的に適したアントラセン修飾ガラス基板を創製するために、様々な条件で検討を行い、調製条件の最適化を図る。

次に、このアントラセン修飾ガラス基板上に、これまで合成してきた分子量変換材料であるビスアントラセン分子、もしくは新規に開発するビスアントラセン分子を用いて成膜を行う。これらの薄膜を用いてフォトリソマスクを介したパターン紫外露光を行うことで、露光部においては光高分子量化が誘起されるとともに、脱濡れを抑制すべく、ガラス基板表面に修飾したアントラセンとの光二量化反応を進行させる。その一方で未露光部では二量化反応は進行せず、分子量及び基材との親和性は保持される。そこで系を昇温させると、未露光部の分子の流動が許容されると共に、基板面内で脱濡れ・濡れに空間分布が生じ、その結果、高速物質移動が誘起され、未露光部では基板が露出した高コントラストな表面レリーフを形成させる。

4. 研究成果

基板表面から薄膜が剥離する脱濡れ現象を空間的に制御することで、これまでに類のない高速物質移動に基づいたレリーフ形成システムを構築することを目的として、(1)光連結性表面基板の開発、(2)分子量変換材料の開発、(3)脱濡れを利用した表面レリーフ形成、の3つの課題の実実施計画を設定し、研究を進めた。

(1) 光連結性表面基板の開発

アントラセン基の9位および2位で接続したシランカップリング剤 SC-A1、SC-A2 (図1)を合成し、ガラス基板への吸着膜作製条件の検討を行った。アントラセン基を有するシランカップリン

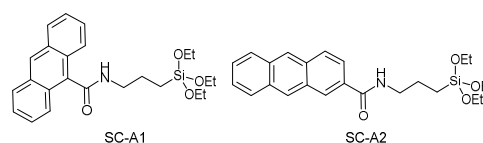


図1 アントラセン基含有表面修飾剤

グ剤のクロロホルム溶液を洗浄したガラス基板にスピンコートさせた後、110 °Cにて一定時間の加熱し、クロロホルム溶液に浸漬し 10 分間超音波洗浄することで表面修飾基板を作製した。図 2 に SC-A1 を各加熱時間で反応させた表面修飾基板の紫外可視吸収スペクトルのアントラセンに起因する 366 nm の吸光度の加熱時間依存性を示す。加熱時間の増加とともにアントラセンに起因する紫外域の吸光度は増加し、約 2 時間の加熱により約 0.004 に達することがわかった。また、SC-A1 のクロロホルム溶液の 366 nm におけるモル吸光係数が単分子膜においても同じと仮定し、モル吸光係数と吸光度から修飾分子密度を算出した結果、その飽和修飾量は $3.0 \text{ molecule} \cdot \text{nm}^{-2}$ に相当することがわかり、SC-A1 の分子の大きさを考慮すると単分子的な吸着層が形成していることの妥当性が示された。また、加熱反応時間を変化させることで、ガラス基板上に吸着するアントラセンの密度を制御できることも見いだされ、表面修飾密度が制御された光連結性表面基板の開発に成功した。

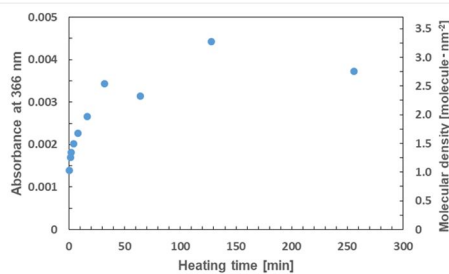


図 2 表面修飾密度の加熱時間依存性

(2) 分子量変換材料の開発

計画前から合成していた BA1 に加えて、新たに 3 つの新規ビスアントラセン BA2-BA4 を合成し (図 3) 溶液中および薄膜中における光反応性を調査し、BA1 との比較を行った。この結果、アントラセン基とスペーサの接続がエステル結合の BA1 に比べて、エーテル結合の BA3 においては薄膜中における光二量化反応速度が減少し、より低温の温和な条件で熱解離反応が進行することが確認され、アントラセン基の接続官能基によって光連結性、および熱解離性が大幅に異なることを見いだした。また、アントラセン基の接続官能基は変えずにスペーサ部位を高くした BA4 においては、薄膜中において高感度な光応答性を示す BA1 と同様な光応答性を示しつつ、より安定な薄膜を形成しうるビスアントラセンとなることが明らかになった。

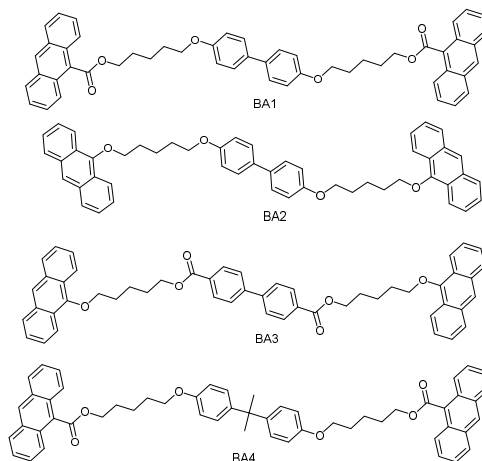


図 3 分子量変換材料

(3) 脱濡れを利用した表面レリーフ形成

上記 (1) の方法により異なる 3 種類の表面修飾密度 ($1.5, 2.2, 3.0 \text{ molecule} \cdot \text{nm}^{-2}$) を有する SC-A1 による表面修飾基板を作製した。これらの表面修飾基板に 365 nm 光を照射しても紫外可視吸収スペクトルにおいて変化はほとんど観察されず、いずれの表面修飾密度に関わらず、修飾されたアントラセン基間において光二量化反応はほとんど起こらないことを確認した。

次に、修飾基板上に BA1 薄膜を作製し、25 °Cにて 365 nm 光を 10 分間照射して SC-A1 と BA1 間のアントラセン二量化を誘起した。その後、この試料をクロロホルムに浸漬させ 10 分間超音波洗浄することで SC-A1 と二量体を形成しなかった BA1 を除去し、150 °Cの加熱により脱二量化を起こすことで SC-A1 と BA1 の間でアントラセンの二量化が起きているかを調査した。150 °C加熱後にアントラセンに起因する吸光度が増加したことから、アントラセン二量体の脱二量化が見られ、SC-A1 と BA1 の間で光二量化が起きていることが示唆された。また 35-95 °Cの各温度で同様に光照射、洗浄、150 °Cの加熱を行い、照射時の温度に対するアントラセンに起因する吸光度の増加率を調査した。その結果、照射時の温度の上昇に伴い増加率も増大したことから、照射時の温度が高いほど SC-A1 と BA1 の間で光二量化が進行することが示唆される。

次に、修飾基板上の厚さ約 100 nm の BA1 薄膜に対して、フォトマスクを介して 25 °Cにて 365 nm 光を 10 分間照射して、部分的に光二量化反応を誘起した後に、120 °Cにて加熱し BA1 薄膜の脱濡れを誘起した。その結果、表面修飾密度に関わらず、フォトマスク周期 8-24 μm において 200 nm 以上の高低差の表面レリーフを形成した。しかし、フォトマスク周期 8 μm の原子間力顕微鏡 (AFM) 像 (図 4) が示すように、表面修飾密度 $1.5 \text{ molecule} \cdot \text{nm}^{-2}$ では露光部においても脱濡れが進行することにより形成した表面レリーフが破壊されている部分が見られた。このことから、表面修飾密度 $1.5 \text{ molecule} \cdot \text{nm}^{-2}$ では、他の表面修飾密度と比べて脱濡れを抑制する力が弱いことがわかった。また、表面修飾密度 $2.2 \text{ molecule} \cdot \text{nm}^{-2}$ において最も格子状パターンに近い表面レリーフを形成することが明らかになった。

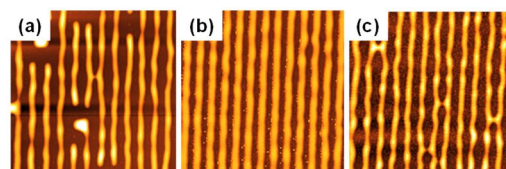


図 4 修飾基板上の BA1 薄膜に形成する表面レリーフの AFM 像 (表面修飾密度: (a) 1.5 , (b) 2.2 , (c) $3.0 \text{ molecule} \cdot \text{nm}^{-2}$)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 IWAMOTO Youta, UBUKATA Takashi	4. 巻 76
2. 論文標題 Photoformation of Surface Relief in Diacetylene Thin Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 KOBUNSHI RONBUNSHU	6. 最初と最後の頁 356 ~ 361
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1295/koron.2019-0019	査読の有無 有
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 Ichimura Kunihiro, Sonoda Taishi, Ubukata Takashi	4. 巻 -
2. 論文標題 UV-Vis Higher-Order Derivative Spectra Disclose the Involvement of Two Processes in the Solid-State 4+4 Photocycloaddition of an Amorphous Bisanthracene	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20220082	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 Zhang Dongyu, Liu Danqing, Ubukata Takashi, Seki Takahiro	4. 巻 95
2. 論文標題 Unconventional Approaches to Light-Promoted Dynamic Surface Morphing on Polymer Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 138 ~ 162
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210348	査読の有無 有
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 該当する

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 青木 脩・丸本康太・中川哲也・生方 俊
2. 発表標題 表面修飾基板上のビスアントラセン薄膜における脱濡れを利用した表面レリーフ形成
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 生方 俊
2. 発表標題 有機フォトクロミック化合物 - 光誘起表面レリーフ形成材料への展開
3. 学会等名 20-2 フォトニクスポリマー研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 嶋田勇生・丸本康太・横倉梨乃・中川哲也・生方 俊
2. 発表標題 ビスアントラセンを用いた表面レリーフの光形成
3. 学会等名 第2回神奈川地区講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋田勇生・丸本康太・横倉梨乃・中川哲也・生方 俊
2. 発表標題 ビスアントラセンを用いた表面レリーフの光形成
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋田勇生・丸本康太・横倉梨乃・中川哲也・生方 俊
2. 発表標題 ビスアントラセン薄膜の表面レリーフ光形成
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大村翔馬・中川哲也・生方 俊
2. 発表標題 スチリルピレン誘導体の光反応
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 生方 俊
2. 発表標題 光反応誘起物質移動によるマイクロレリーフ形成
3. 学会等名 高分子表面研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林真緒・横倉梨乃・中川哲也・生方 俊
2. 発表標題 ピナフチル骨格を持つピスアントラセン化合物群の光反応性及びキラルドーパント特性
3. 学会等名 第15回ナノテク交流シンポ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤 洸・中川哲也・生方 俊
2. 発表標題 ピナフチル骨格により架橋したピススチリルピレンの光反応
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuya Miyoshi, Shu Aoki, Kota Marumoto, Taishi Sonoda, Takashi Ubukata
2. 発表標題 Influence of the connecting functional group of bisanthracene on photoinduced surface relief
3. 学会等名 RadTech Asia 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤 洸・中川 哲也・生方 俊
2. 発表標題 ピナフチル骨格により架橋したビスピレニルスチレンの光反応とコレステリック液晶反射色のマルチカラー制御
3. 学会等名 2021年Web光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 了・中川 哲也・生方 俊
2. 発表標題 ピナフチル骨格により架橋したビスピレニルアクリル酸エステルの光反応と液晶配向の光制御への応用
3. 学会等名 2021年Web光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 生方俊・二宮功太・三次佑弥・中川侑空・青木脩・嶋田勇生・丸本康太・井村紗知子・園田泰史・中山恵
2. 発表標題 無色透明材料の可逆表面レリーフの光形成
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 市村國宏監修、生方 俊（分担執筆）	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 333
3. 書名 光機能性有機・高分子材料における新たな息吹	

1. 著者名 横山 泰、石原 晋次、生方 俊、川村 出	4. 発行年 2022年
2. 出版社 東京化学同人	5. 総ページ数 194
3. 書名 有機スペクトル解析入門	

〔産業財産権〕

〔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
研究 分 担 者	須丸 公雄 (Sumaru Kimio) (40344436)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・生命工学領域・研究 グループ長 (82626)	

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
---------	---------