

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550221

研究課題名(和文) 光二量化反応に基づいた有機化合物の可逆的な相構造制御とその応用に関する研究

研究課題名(英文) Reversible Phase Change of Organic Compounds Based on Photodimerization Reaction and its Practical Application

研究代表者

木原 秀元 (Kihara, Hideyuki)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究グループ長

研究者番号：60282597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：アントラセンカルボン酸に置換基を導入して得られたさまざまな化合物は室温において結晶相を示した。この化合物を加熱溶解した状態で紫外光を照射してアントラセンの光二量化反応を進行させたところ、得られた光二量体は結晶相を示すものと、アモルファス固体相を示すものがあった。さまざまな測定および計算シミュレーションの結果、アモルファス固体相を示す要因は、光二量体に構造異性体が存在すること、および熔融状態での拡散速度が遅いことが示唆された。また、光二量体は高温に加熱すると熱逆反応により元のモノマーに戻り結晶相を示すことが分かった。この現象を利用して書き換え可能な光パターニングの作成に成功した。

研究成果の概要(英文)：New anthracene compounds were synthesized by esterification from anthracenecarboxylic acid and various functional groups. They showed crystalline phase at room temperature. UV irradiation of the compounds in their molten state resulted in photodimerization of the anthracene moiety. We found that some of the resulting anthracene dimers showed solid-state amorphous phase at room temperature, while the other dimers exhibited crystalline phase during photoirradiation. Various experimental analyses and computer simulation suggested that the mechanism of solid-state amorphous phase formation is associated with the existing of regio-isomers in the photodimers and their slow diffusion in the molten state. The anthracene photodimers also showed thermal back reaction and thus returned to the corresponding monomers showing the crystalline phase. Using the photodimerization and thermal back reaction of the anthracene compounds, we successfully demonstrated rewritable photopatterning.

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：機能性有機材料 相変化材料 光化学 光パターニング 光記録材料 アントラセン

1. 研究開始当初の背景

合成化学的手法で物性のチューニングが可能な有機化合物は、様々な応用分野を支える基盤的材料である。さらに、有機分子の持つ固有の性能を効率的に引き出し、実際のデバイス化を考慮した際には、それら分子のミクロな集合構造、およびマクロな形態・形状を制御することが、非常に重要な鍵となる。例えば、近年注目されている有機半導体では、適切な分子設計に基づく分子レベルでの電子物性の向上に加えて、欠陥の無い薄膜結晶構造を実現することで、電荷移動度や電荷密度が向上することが知られている (K. Takimiya, et al. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 903.)。一方、有機EL分野では、発光効率向上のため、結晶状態よりも失活過程が抑制されるアモルファス薄膜状態が望まれる (Y. Shirota, et al. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2177.)。また、半導体リソグラフィ分野で、次世代フォトレジスト材料として期待されている分子レジストにおいても、高解像度達成のためには、室温で透明なアモルファス薄膜状態が要求される (A. M. Knoll, et al. *Nature* **2010**, *328*, 732.)。このように、デバイスの種類によって「結晶 (配向状態) もしくはアモルファス (無配向) 状態を選択的に誘起すること」が極めて重要であるが、有機分子のマクロな相構造を自在に制御する手法については、未だ有効な基盤的技術が存在せず、多くの検討の余地が残っている。

そのような過去の検討の一例として、液晶配向構造を持った有機薄膜の特定部位のみを光によってアモルファス相に転移させることができるアゾベンゼン含有液晶が報告されている (T. Ikeda and O. Tsutsumi, *Science* **1995**, *268*, 1873.)。この系では、アゾベンゼンの「トランス→シス」光異性化に伴い、材料の「液晶配向状態→アモルファス状態」の相転移を誘起させているが、一般的にアゾベンゼンのシス体の熱安定性は乏しく、また可視光によって逆反応のシス→トランス異性化とそれに伴う液晶配向化が進行するため、アモルファス相を安定に保持するためには、急冷によるガラス化処理などを施す必要がある。

他方、多環式芳香族化合物であるアントラセンは、紫外光照射による二量化と熱的な解離を可逆的に起こすことが知られた古典的分子である (H. Bouas-Lauren, et al. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 248.)。最近我々は、簡単な合成スキームから得られるアントラセン誘導体において、モノマー状態では室温で結晶相を示すが、光二量化後にはアモルファス相を発現する一連の化合物を初めて見出した (特開 2010-006712)。これらのアントラセンの光反応から得られる二量体は、可視光照射や室温～100 °C付近の加熱に対して安定であるため、発現するアモルファス相も通常的环境下では非常に安定である。一方、200 °C付近の

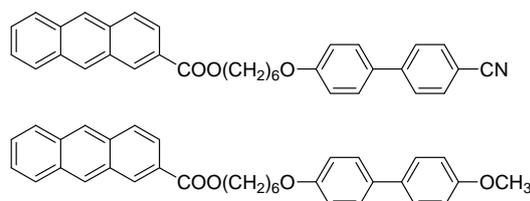


図1. 紫外光の照射によりアモルファス相を発現する光二量体が得られるアントラセン化合物。

高温加熱によって二量体から元のモノマーを再生することができるため、この「結晶相→アモルファス相」の相変化は、可逆的にオンデマンド制御することが可能である。実際に我々が設計・合成したアントラセン誘導体を用いて、その相状態を光と熱的作用により精密に制御して作製した光パターンを図2に示す (H. Kihara, et al. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1561.)。この像は、偏光下でのみ明瞭に観察可能であり、明部と暗部は、それぞれ結晶相 (あるいは液晶相) とアモルファス相に相当する。この材料とフォトマスクを用いて微細なパターンの作製や、照射光強度を制御することにより、階調パターンの作製も可能である。さらに、高温にすることでパターン消去も可能であることから、ある条件 (偏光+室温) 下でのみの読取りと、読取り後の消去 (高温) が可能な、新しいセキュリティー記録材料と考えることができる。

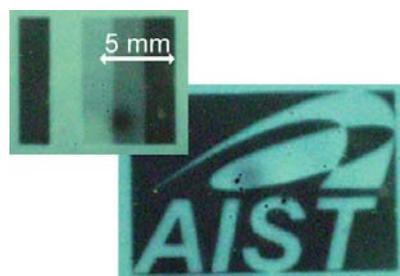


図2. アントラセン誘導体を用いて作製した光パターンの偏光観察写真。

2. 研究の目的

前述したように、有機分子のミクロな集合構造やマクロな形態・形状は、その分子の機能発現やデバイス化において極めて重要な鍵となる。そこで、本研究においては、従来の研究成果をさらに深化・発展させて、アモルファス相発現のメカニズムを明らかにする。さらにアントラセンに機能性置換基を導入するという手法により新規化合物を合成し、室温における安定なアモルファス相の発現が要求される有機機能性材料 (有機ELや分子レジストなど) を開発する。これにより、アントラセンが有機機能性材料の開発において、オンデマンドな固体構造制御のための汎用なプラットフォームになり得るかどうかが検討する。

3. 研究の方法

本研究では、まず、1) 光二量化によりア

モルファス相を発現するアントラセン誘導体において、バルク物性としてのアモルファス相発現のメカニズムを明らかにする。そのために、アントラセンモノマーの化学構造、光照射条件、さらに得られる光二量体の構造（異性体の種類と組成比を含めて）と、その光二量体が室温で示す相状態（結晶相、アモルファス相など）の相関関係を系統的に詳しく検討する。次に、2) 得られるメカニズムに関する知見を基に、様々な機能性置換基（蛍光発光部位、光脱保護部位など）をアントラセンに導入して新規化合物を合成する。得られた化合物の光二量化により、アモルファス相の発現が制御可能かを確認する。並行して、アモルファス相状態におけるそれぞれの機能の詳しいキャラクタリゼーションを行い、応用面での物性最適化の検討も行う。

4. 研究成果

まず、我々が以前報告したビスアントラセン液晶分子を元に種々のアントラセンモノマーを合成した。その構造を図3に示す。

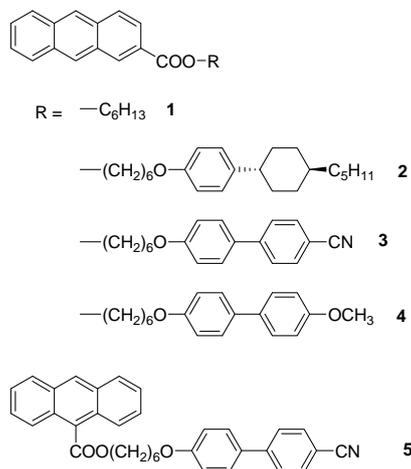


図3. 本研究で用いたアントラセンモノマーの構造。

1~5はすべて室温で結晶相を示した。これらの化合物をホットステージ上で融点より5℃程度高い温度に加熱し、紫外光(365 nm, 5 mW/cm²)を照射した。その結果、全ての化合物はアントラセンの[4+4]付加環化反応により二量体を形成するが、**3, 4**から得られた光二量体はアモルファス固体相を示し、**1, 2, 5**は光二量体は結晶相を発現することが分かった。2 gの**3**をガラス基板に挟み155℃に加熱して薄膜状とし、一定時間紫外光を照射したときに得られるサンプルのGPC測定の結果を図4に示す。照射時間が長いほど光二量体の割合が増え、30分の照射でほぼ全量のモノマーが二量体に転化していることがわかる。**3**以外の他のモノマーも30分以内の紫外光照射でほぼ定量的に光二量化反応が完了していることが確認できた。**3, 4**では熔融状態での紫外光照射中、サンプルの外観は透明のまま変化せず、紫外光照射後に室温に戻したところアモルファス固体相が得られた

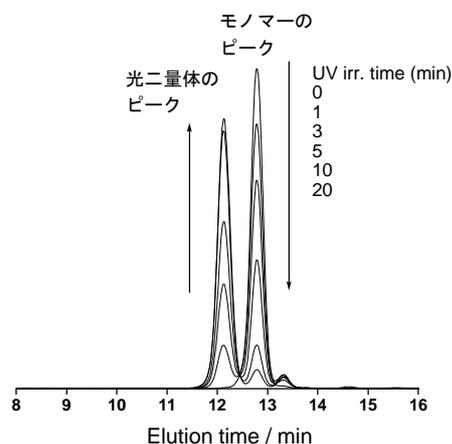


図4. **3**の熔融状態で紫外光を照射したときに得られるサンプルのGPCチャート。



図5. **3**の薄膜サンプルの結晶相(左)と熔融状態で紫外光を照射したときに得られるアモルファス固体相(右)。

(図5)。一方、**1, 2, 5**では熔融状態での紫外光照射中に結晶相が成長してくることが分かった。例として**5**の熔融紫外光照射中の結晶成長の様子を図6に示す。このことは**1, 2, 5**から得られる光二量体がモノマーよりも高い融点を持つことを示している。

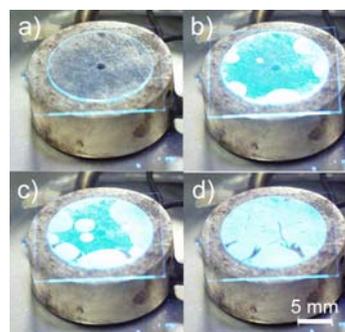


図6. **5**の薄膜サンプルの熔融状態で紫外光を照射したときに成長してくる光二量体の結晶相。光照射時間：a):0分、b):8分、c):10分、d):15分。

つぎに紫外光照射の条件が光二量体の形成、および得られる光二量体の物性に及ぼす影響を調べるために**3**の結晶相に紫外光を照射した。その結果、光二量体は形成するが、得られた光二量体は結晶相を保ったままであることが分かった。このように紫外光照射を行う条件(相)によって得られる光二量体の発現する相が異なる要因を明らかにするために、**3**の熔融状態および結晶相で光照射したサンプルのHPLC測定を行った。その結果を図7に示す。結晶相から得られた光二量体には1成分しか存在しないが、熔融状態から得られた光二量体には3成分存在することが分かった。一般に2位置換アントラセンか

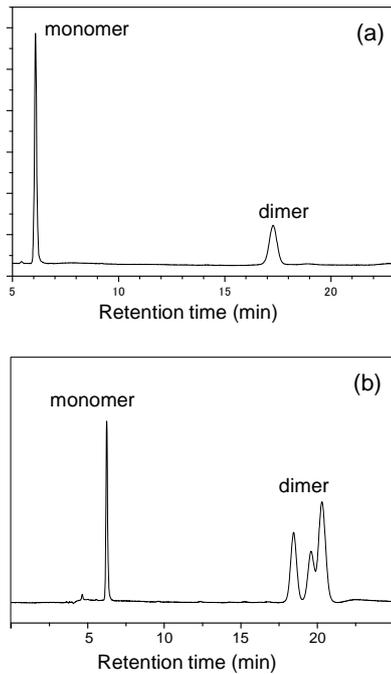


図 7. 3 の結晶相 (a) および熔融状態において紫外光を照射したときに得られるサンプルの HPLC チャート

らは 4 種類の位置異性体 (レジオアイソマー) が生成することが考えられる (図 8)。モノマーの結晶相では 2 つの分子の配置が規定されているため、選択的にただ 1 つの立体構造を持つ光二量体が形成したと考えられる。一方、熔融状態では溶液中の状態に近く、2 つの分子のさまざまな配置が可能となり 3 種類の位置異性体から成る二量体が形成したものと考えられる。このように紫外光照射によって得られる光二量体に位置異性体が存在することが、アモルファス固体相発現に必要な条件であることが分かった。

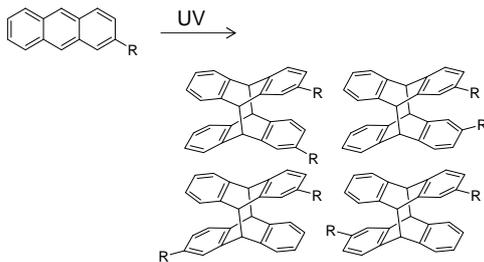


図 8. 2 位置換アントラセンから得られる可能性がある光二量体の 4 つのレジオアイソマー (位置異性体)。

しかし、熔融状態で紫外光照射したときに光二量体の結晶相が成長してくるモノマー **1**, **2**, **5** に関しても、得られる光二量体にはそれぞれ 3 種類の位置異性体が存在することが HPLC 測定により明らかになった。すなわち、アントラセンモノマーに紫外光を照射したときに得られる光二量体がアモルファス固体相を発現する要因として、位置異性体が存在することは必要条件ではあるが十分条件ではないことが示唆された。

そこでアモルファス固体相発現の別の要

因を探るために、光二量体の熔融状態での物性を分子動力学法による計算機シミュレーションにより解析した。その結果、結晶相を発現する光二量体よりも、固体アモルファス相を発現する光二量体の方が拡散速度が遅い傾向があることが分かった (図 9)。このことは、熔融状態で拡散速度が速いアントラセン光二量体は安定な構造に辿り着いて結晶相へ転移することができるが、拡散速度が遅いものは安定な構造に辿り着く前にガラス化するということを示唆している。

自己拡散係数 D ($10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) @500K

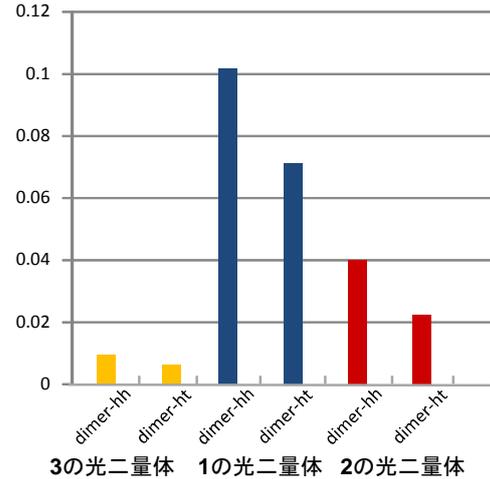


図 9. 分子動力学計算により得られたアントラセン光二量体の熔融状態での拡散係数 (位置異性体 head-to-head と head-to-tail は別々に計算した)。

以上より、アントラセンの光二量体が固体アモルファス相を発現する要因は、位置異性体が存在することおよび熔融状態での拡散速度が遅いことが考えられる。

アントラセンの光二量体を高温に加熱すると熱逆反応によりモノマーに戻ることが古くから知られていた。そこで本研究で得られたアントラセン光二量体も高温 (約 200°C) に加熱したところ、熱逆反応によりモノマーが再生することが分かった。図 10 に **3** の光二量体 (2 g) をさまざまな温度で 5 分間加熱したときの GPC 測定の結果を示す。

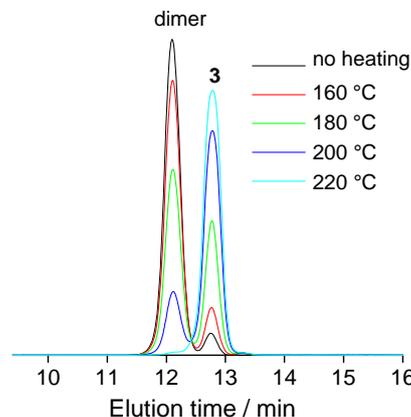


図 10. 3 の光二量体を所定温度で 5 分間加熱したサンプルの GPC チャート。

加熱する温度が高いほど熱逆反応の速度が速くなり、220 °Cでほぼ定量的にモノマーに戻っていることが分かる。NMR による化学構造の解析によっても高温加熱によりアントラセン骨格が再生していることが確認できた (図 11)。さらに興味深いことにアモルファス固体相を示していた**3**の光二量体の薄膜サンプルは高温加熱によるモノマーの再生で結晶相を発現することが分かった。

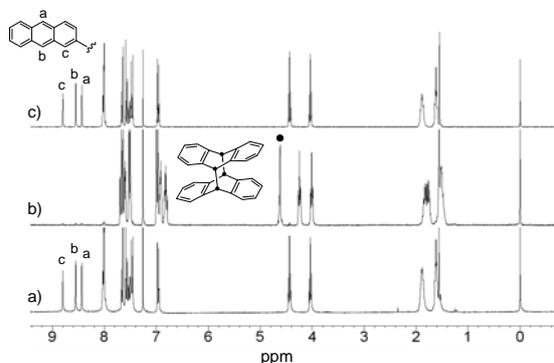


図 11. ^1H NMR スペクトル、a) **3**、b) **3** の融融状態で紫外光を照射して得られた光二量体、c) 光二量体を 220 °C で 5 分間加熱して得られたサンプル。

以上のようにアントラセン化合物**3**において、光と熱的作用により選択的に結晶相、アモルファス固体相を発現させることができたので**3**を用いた書き換え可能な光パターンニングを試みた。2枚のガラス基板に挟んで加熱溶解した薄膜サンプルにフォトマスクを介して紫外光を照射した (図 12)。得られた

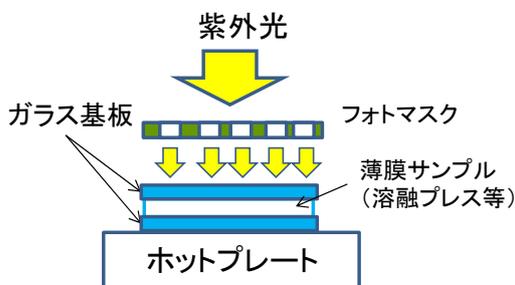


図 12. フォトマスクを用いて**3**の薄膜サンプルに光パターンニングを施すプロセスの模式図。

サンプルを自然光で観察すると、紫外光が当たったところは透明になり、当たらなかったところは白濁し、フォトマスクの形状を反映したパターンになっていることが分かった。透明な部分は光二量体を形成してアモルファス固体相になっており、一方、白濁部分はアントラセンモノマーの微結晶が光を散乱している。偏光方向が直行した2枚の偏光板に挟んで透過光で観察すると、アモルファス固体相部分は暗部に、結晶相部分は明部になりより明確に観察できた (図 13)。次にこのパターンニングを施したサンプルを 220 °C で 2 分間加熱すると熱逆反応によりモノマーが再生してサンプル全体が白濁 (偏光板による観察では全体が明るくなる) することが分か

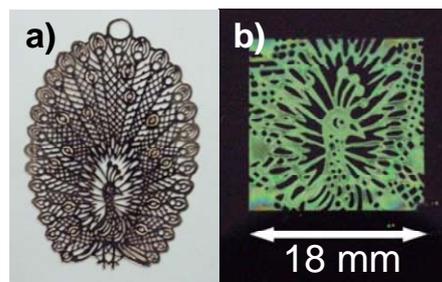


図 13. (a) 光パターンニングに用いたフォトマスク (金属製のしおり)、(b) 偏光で観察したパターンニングを施したサンプル。

った (図 14(a))。さらに、この再生したサンプルに再度光パターンニングを施すことができた (図 14(b))。この光パターンニング→加熱消去というプロセスは数回繰り返し可能であったが、化合物の分解が徐々に起こることが分かった。

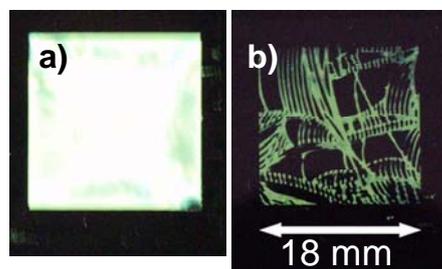


図 14. (a) 光パターンニングを施したサンプルを 220 °C に加熱してパターンを消去したところ、(b) 消去後のサンプルに再度別のフォトマスクで光パターンニングを施したサンプル。

以上のように、本研究ではアントラセン化合物の光二量化反応によるアモルファス固体相発現のメカニズムがある程度明らかになった。また適切な置換基を有するアントラセン化合物を用いることにより書き換え可能な光パターンニングにも成功した。今後、相変化のメカニズムに関するより詳細な知見を得るために、実験および計算シミュレーションを組み合わせた検討を行っていく予定である。また、光パターンニングの繰り返し特性を向上させるために、化合物の構造の最適化、およびサンプル調製やプロセスの工夫も行っていく予定である。

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 5 件)

- ① Hideyuki Kihara, Masaru Yoshida, Reversible Bulk-Phase Change of Anthroyl Compounds for Photopatterning Based on Photodimerization in the Molten State and Thermal Back Reaction, ACS Applied Materials and Interfaces, 査読有, Vol. 5, 2013, 2650-2657.
- ② Hideyuki Kihara, Masaru Yoshida,

Reversible phase change of new anthracene compounds triggered by the action of light and heat, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 査読有 (proceedings), Vol. 54, 2014, 012020, DOI:10.1088/1757-899X/54/1/12020

- ③ 木原 秀元、吉田 勝、新しい相変化型リライタブル光記録材料、0 plus E、査読無、Vol. 33, No. 7, 2011, 751-754.
- ④ 木原 秀元、光二量化反応を利用した機能性有機材料の開発、化学工業、査読無、Vol. 64, No. 5, 2013, 321-326.
- ⑤ 木原 秀元、有機系の相変化光記録材料の開発、機能材料、査読無、Vol. 33, No. 9, 2013, 60-64.

[学会発表] (計 7 件)

- ① 木原 秀元、アントラセン光二量化反応に基づいた選択的かつ可逆的な「結晶-アモルファス」相変化を示す新規光パターンニング材料の開発、第 60 回高分子討論会、2011 年 9 月 28 日、岡山大学.
- ② 木原 秀元、ケイ皮酸およびアントラセンの光二量化反応を利用した機能性有機材料の開発、春季第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 15 日、早稲田大学.
- ③ 木原 秀元、光と熱の作用により双安定状態を形成するアントラセン化合物の開発、第 2 回 Phoenix 国際シンポジウム、2012 年 3 月 6 日、熊本大学.
- ④ 木原 秀元、光と熱の作用により双安定状態を形成するアントラセン化合物、第 16 回液晶化学研究会シンポジウム、2012 年 5 月 18 日、横浜国立大学.
- ⑤ 木原 秀元、Reversible Phase Change of New Anthracene Compounds Triggered by the Action of Light and Heat、International Workshop on Science and Patents (IWP) 2013、2013 年 9 月 6 日、筑波大学.
- ⑥ 木原 秀元、光による状態変化を利用した機能性有機材料の開発、第 96 回複合材料懇話会、2013 年 12 月 6 日、群馬大学.
- ⑦ 木原 秀元、Phase-Change Organic Material for Rewritable Photopatterning Based on Photodimerization and Thermal Back Reaction of Anthracene Moiety、12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials、2013 年 12 月 9 日、ニュージーランド・オークランド大学.

[その他]

ホームページ等

<https://unit.aist.go.jp/nri/smartmg/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木原 秀元 (KIHARA, Hideyuki)
産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究グループ長
研究者番号：60282597

(2) 研究分担者

吉田 勝 (YOSHIDA, Masaru)
産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・企画室長
研究者番号：40344147