

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550139

研究課題名(和文) 表面トポグラフィーの増幅制御とポリマー物性の可逆変換

研究課題名(英文) Amplified control of surface topography and reversible control of surface properties

研究代表者

佐藤 絵理子 (Sato, Eriko)

大阪市立大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：30422075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：非晶性高分子の熱膨張や架橋に伴う硬化収縮など体積変化を積極的に利用する表面トポグラフィー(表面微細構造)の構築と制御、および濡れ性など表面物性制御への応用に関する研究を行った。架橋部位の光パターニングによる表面微細構造形成と共有結合形成時の表面自由エネルギー変化を相乗的に利用することで効果的に濡れ性を制御可能であること、および加熱、放冷に伴う高分子の体積変化をトリガーとして微細構造をポリマー薄膜に増幅転写可能であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：The surface topography (surface microstructure) was formed using volume changes of amorphous polymers such as a thermal expansion and a volume shrinkage associated with cross-linking, and the specific wettability was induced by the controlled surface topography. It was found that the surface topography formed by the photo-patterned cross-linking and the surface free energy changes induced by the formation of the covalent bonds synergistically changed surface wettability, and a microstructure was amplified and transferred to polymer thin films using a thermal expansion of a base polymer.

研究分野：高分子合成

キーワード：濡れ性 表面トポグラフィー 高分子薄膜

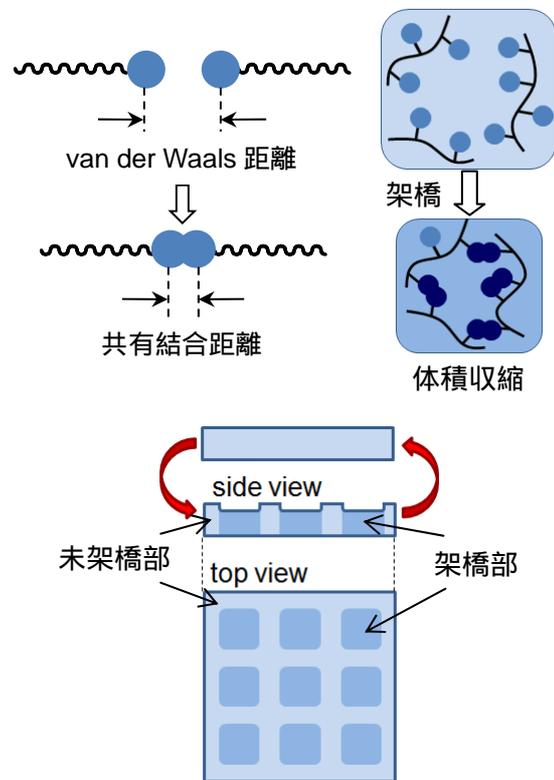
1. 研究開始当初の背景

ナノメートルからマイクロメートルスケールの微細な表面トポグラフィーは、物質の表面物性に強く影響する。例えば、蓮の葉の超撥水性は、ロータス効果として知られる表面の超階層構造と蓮の葉表面を覆う物質の自由エネルギーの低さが相乗的に作用して達成される。また、モスアイ構造と呼ばれるナノメートルスケールの微細な突起を表面に配することによって、屈折率を連続的に変化させ反射率を著しく低下させることが可能である。この事実は古くから認識されていたが [Nature, 244, 281 (1973)]、近年ボトムアップ型の表面加工技術が開発されたことによって初めて無反射フィルムとして実用化された [Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 2011064794 (2011)]。以上のように、表面トポグラフィー制御は、化学的な分子設計だけでは達成できない高機能の発現を可能にする。近年、自然界に存在する微細構造および機能の模倣 (バイオミメティクス) に関する研究が盛んに行われている。微細構造およびそれに由来する高度な機能の発現機構に関する研究は、顕微鏡を始めとする種々の高感度・高分解能分析技術の進歩によって飛躍的に進んでいるが、高度な機能発現に成功した例は未だ限られている [例えば、Nature Materials, 2, 461 (2003)]。

申請者は、表面物性の制御を行うことを目的とし、易分解性部位を有する分岐コポリマー薄膜のモルフォロジー制御や易分解性ブロックコポリマーを利用する構造制御されたナノ多孔質膜の構築に関する研究に取り組んできた [Macromol. Rapid Commun., 29, 1950 (2008)]。さらに近年、共有結合が形成される際 van der Waals 距離にあった分子が共有結合距離に近づくため体積収縮が起こることに注目し、架橋性基もつポリマー薄膜の光パターンニングによって表面トポグラフィーおよび表面物性変換が可能になると着想し、表面トポグラフィーおよび濡れ性変換に関する研究を開始した (Scheme 1)。

2. 研究の目的

本研究は、高分子薄膜の表面トポグラフィーの制御による物性変換を目的とする。非晶性ポリマーの架橋反応は体積収縮をともし、反応部位のパターンニングによる表面トポグラフィー制御と共有結合形成時の表面自由エネルギー変化を相乗的に利用し、濡れ性などの物性変換可能な高分子材料設計を行う。さらに、架橋と脱架橋による可逆的な物性変換、体積および表面自由エネルギー変化をトリガーとする表面トポグラフィーの増幅制御、高分子薄膜の体積変化をプローブとする高分子界面の分子運動性評価に関する基礎研究を行う。



Scheme 1. 体積収縮と架橋部位のパターンニングによる表面トポグラフィー変化の模式図

3. 研究の方法

非晶性ポリマーの側鎖に可逆的な光二量化部位を導入し、ガラス転移温度や弾性率と二量化 (架橋)・逆反応 (脱架橋) 挙動、体積変化率、表面トポグラフィーと表面自由エネルギー変化の可逆性に関する系統的知見を得る。効率的な物性変換を目指し、高分子反応の高効率化および体積と表面自由エネルギー変化の相乗効果に特に注目して研究を進める。これらの成果に基づき物性の可逆変換に関する研究を進めると同時に、体積変化に伴う内部応力や濡れ性などの表面物性変化を二次的に利用する表面トポグラフィーの増幅制御に関しても検討を行う。具体的には以下の3点に重点をおき、研究を進める。

- (1) 収縮性ポリマー薄膜を利用する効率的な濡れ性変換および濡れの異方性発現
- (2) 熱膨張と収縮を利用する表面トポグラフィー制御
- (3) 表面トポグラフィーの転写と増幅制御

4. 研究成果

(1) 架橋が起こる際、van der Waals距離にあった分子や官能基が共有結合距離に近づくことにより体積収縮 (硬化収縮) が起こることを利用し、光架橋性高分子薄膜表面への微細な凹凸のパターンニングと濡れ性変換について検討した。

効率的に体積収縮させることを目的とし、

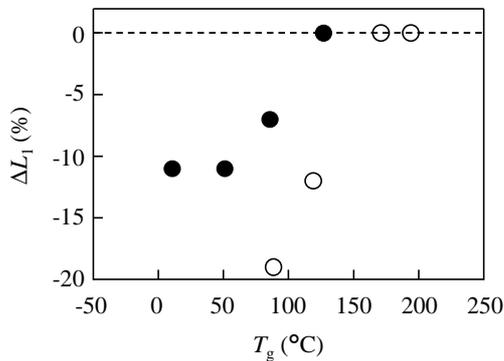


Figure 1. クマリン誘導体部位含有ホモポリマー(○)および共重合体(●)のガラス転移温度(T_g)と膜厚減少率(ΔL_1)の関係。

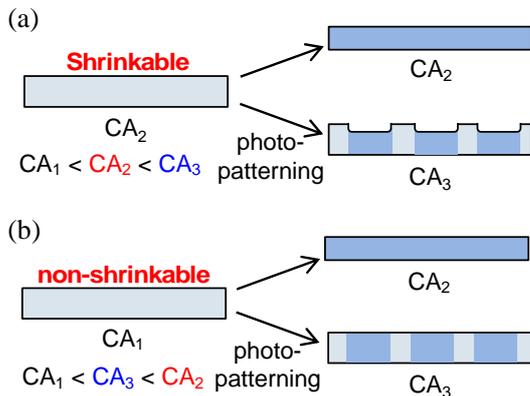


Figure 2. 収縮性ポリマー(a)および非収縮性ポリマー(b)の光照射前後の薄膜断面の模式図と水に対する接触角(CA)変化。

薄膜状態での光架橋速度、膜厚減少率について詳しく検討した結果、光架橋にともなう高分子薄膜の膜厚変化率はバルク状態でのガラス転移温度に依存し、ガラス転移温度が低いほど膜厚減少率が大きくなることが明らかになった (Figure 1)。光架橋により体積収縮する収縮性ポリマー薄膜にフォトマスクを通して光照射を行うと、露光部のみで架橋および膜厚減少が起こり、薄膜表面にフォトマスク由来の凹凸を形成することに成功した。全面露光した薄膜とフォトパターニングした薄膜の光架橋前後の濡れ性変化を比較すると、フォトパターニングした薄膜の方がより大きな濡れ性変化を示した (Figure 2(a))。一方、光架橋が進行しても体積収縮が起こらない非収縮性ポリマーでは、全面露光した方が大きな濡れ性変化を示した (Figure 2(b))。以上より、光架橋に伴う濡れ性変化には化学構造変化によるポリマー薄膜の表面張力変化が寄与し、表面張力の異なる微細な凹凸が形成される場合、より効果的な濡れ性変換を達成できることが明らかとなった。光架橋した薄膜の脱架橋とアニーリングにより膜厚および濡れ性の回復が可能であることも明らかにした。

以上の成果を踏まえ、光二量化により効率的に体積収縮および表面自由エネルギーが低下するポリマーを用い、光パターニングの形状およびサイズが濡れ性に与える影響を評価した。等方的な光パターニングを行った場合は濡れ性の異方性が見られないのに対し、ストライプ状など異方的な光パターニングを行うことにより、濡れ性に異方性が発現することを明らかにした。パターンサイズの効果についても検討を行った。さらに、共重合による濡れ性制御範囲の拡大、表面の再配向と固定化が可能なることも明らかにした。

(2) 熱膨張と収縮を利用する表面トポグラフィ制御

架橋ポリマーなどの弾性体表面に密着した弾性率の高い金属薄膜に圧縮応力が加わると座屈変形が起こり、マイクロメートルスケールのしわ(マイクロリンク)が形成されることが報告されている。また、表面に微細な凹凸がある場合、凹凸の形状に応じた異方性を示すマイクロリンクが形成されることも示されているが、材料への応用を考慮すると、弾性体のマクロな形状がマイクロリンクの異方性に与える影響を明らかにすることは重要な課題である。そこで、弾性体のマクロな形状がマイクロリンクの異方性に与える影響を明らかにし、さらに濡れ性などの表面物性に与える効果を明らかにした。

二官能性モノマーのラジカル重合により合成した種々の形状の弾性体上に金薄膜を蒸着し、蒸着時の弾性体の熱膨張を利用することによりマイクロリンク形成を行った。弾性体のマクロな形状がマイクロリンク形成に影響を与えることを見出し、マクロな形状とマイクロリンクの異方性の関係を明らかにした。また、マイクロリンクの形成過程の観察にも成功した。これらの実験結果に基づき、金薄膜の臨界座屈応力および弾性体の放冷時に加わる圧縮応力の異方性の観点から、異方性発現メカニズムを考察した。可逆的なマイクロリンク形成および濡れ性制御についても検討を行った。また、異方的な熱膨張および収縮率をもつ弾性体を利用すると、マクロな形状に関係なく一方向に配向したマイクロリンクを形成可能なことを明らかにし、広範囲で異方的な濡れ性を示す表面設計が可能であることを明らかにした。

(3) 表面トポグラフィの転写と増幅制御

熱膨張と収縮を利用する表面トポグラフィ制御に関連し、表面微細構造の転写および増幅制御に関する検討をおこなった。金属薄膜上にポリマー薄膜をスピンコートした後マイクロリンク形成を行うことにより、ポリマー薄膜にマイクロリンクが異方性を保持したまま転写され、濡れの異

方性も保持されることを見出した。さらに、ポリマー薄膜の膜厚によって転写されるマイクロリンクルの波長を制御することが可能であり、波長を10倍以上に増幅させることも可能であることを明らかにした。

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 2件)

E. Sato, Y. Masuda, J. Kadota, T. Nishiyama, H. Horibe, “Dual Stimuli-Responsive Homopolymers: Thermo- and Photo-responsive Properties of Coumarin-Containing Polymers in Organic Solvents”, *Eur. Polym. J.*, 査読有り, in press <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.05.010>

E. Sato, S. Nagai, and A. Matsumoto, “Reversible thickness control of polymer thin films containing photoreactive coumarin derivative units”, *Prog. Org. Coat.*, 査読有り, **76**(12), 1747-1751 (2013)
doi:10.1016/j.porgcoat.2013.05.010

[学会発表](計 24件)

2015.1.23 Bio Medical Forum 2015, 大阪府立大学(大阪府・堺市)
“共重合と光反応による一官能二重刺激応答性ポリマーの温度応答性制御”
中西諒太、佐藤絵理子、西山 聖、堀邊英夫

2014.11.7 プラスチック成形加工学会関西支部第3回若手セミナー, 大阪市立大学(大阪府・大阪市)
“弾性体の熱膨張を利用する自発的なマイクロリンクル形成と異方性および濡れ性の評価”
的場 智加、佐藤 絵理子、西山 聖、松本章一、堀邊 英夫

2014.11.7 プラスチック成形加工学会関西支部第3回若手セミナー, 大阪市立大学(大阪府・大阪市)
“共重合と光反応による一官能二重刺激応答性ポリマーの温度応答性制御”
中西 諒太、佐藤 絵理子、西山 聖、堀邊 英夫

2014.9.24-26 第63回高分子討論会, 長崎大学(長崎県・長崎市)
“弾性体の熱膨張を利用するマイクロリンクル形成と濡れ性制御への応用”
的場 智加、佐藤 絵理子、西山 聖、松本章一、堀邊 英夫

2014.9.7-11 5th World Congress on

Adhesion and Related Phenomena (WCARP-V) (Nara, Japan), “Microwrinkle Formation Using Thermal Expansion of Polymers and Evaluation of Anisotropy and Wettability”, Chika Matoba, Eriko Sato, Akikazu Matsumoto, Hideo Horibe

2014.7.23 第294回電気材料技術懇談会 若手研究発表会, 大阪大学中之島センター(大阪府・大阪市)
“ポリマーの熱膨張を利用するマイクロリンクル形成と異方性および濡れ性の評価”
的場 智加、佐藤 絵理子、松本章一、堀邊 英夫

2014.5.28-30 第63回高分子年次大会, 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)
“ポリマーの熱膨張を利用するマイクロリンクル形成と異方性および濡れ性の評価”
的場 智加、佐藤 絵理子、松本章一、堀邊 英夫

2014.5.28-30 第63回高分子年次大会, 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)
“クマリン誘導体部位を含むアクリル系ポリマーの有機溶媒中での温度応答性”
佐藤 絵理子、増田 有紀、堀邊 英夫

2014.2.14 「バイオインターフェース先端マテリアルの創生」第4回シンポジウム, 大阪市立大学(大阪府・大阪市)
“側鎖にクマリン誘導体を有するポリマーの有機溶媒中での温度応答性”
増田 有紀、佐藤 絵理子、堀邊 英夫

2014.2.14 「バイオインターフェース先端マテリアルの創生」第4回シンポジウム, 大阪市立大学(大阪府・大阪市)
“光架橋性ポリマー薄膜の濡れ性制御”
鈴木 文哉、永井 佐世子、佐藤 絵理子、堀邊 英夫

2014.2.14 「バイオインターフェース先端マテリアルの創生」第4回シンポジウム, 大阪市立大学(大阪府・大阪市)
“ポリマーの熱膨張を利用するマイクロリンクル形成と異方性の評価”
的場 智加、佐藤 絵理子、松本章一、堀邊 英夫

2014.2.14 「バイオインターフェース先端マテリアルの創生」第4回シンポジウム, 大阪市立大学(大阪府・大阪市)
“光架橋性ポリマーを用いる界面物性の制御”
佐藤 絵理子、坂井 悠介、鈴木 文哉、増田 有紀、堀邊 英夫

依頼講演

“物性変換可能な高分子材料設計:界面の機能化”、第 146 回東海高分子研究会講演会「高分子の材料設計および構造解析における最近の展開」(高分子学会東海支部)、佐藤 絵理子、名古屋大学(愛知県・名古屋市) 2013 年 12 月 7 日

2013.11.17-22 The 13th Pacific Polymer Conference (Kaohsiung, Taiwan), “Microwrinkle Formation Using Thermal Expansion of Polymers and Evaluation of Anisotropy”, Chika Matoba, 佐藤 絵理子, Akikazu Matsumoto

2013.9.11-13 第 62 回高分子討論会,金沢大(石川県・金沢市)
“ポリマーの熱膨張を利用するマイクロリンクル形成と異方性の評価”
的場 智加、佐藤 絵理子、松本 章一

2013.9.11-13 第 62 回高分子討論会,金沢大(石川県・金沢市)
“新規温度応答性ポリマーの合成と相転移挙動の評価”
佐藤 絵理子、増田 有紀

2013.9.6 第 9 回日本接着学会関西支部若手の会(神戸大学統合研究拠点コンベンションホール、兵庫県・神戸市)
“自発的なマイクロリンクル形成と異方性の評価”
的場 智加、佐藤 絵理子、松本 章一

2013.9.6 第 9 回日本接着学会関西支部若手の会(神戸大学統合研究拠点コンベンションホール、兵庫県・神戸市)
“(メタ)アクリル系ポリマーの有機溶媒中での温度応答性”
増田 有紀、佐藤 絵理子

依頼講演

“反応性ポリマーを利用する物性変換可能な高分子材料設計”、奈良先端未来開拓コロキウム 2013~明日をつくる分子・人材ネットワーク、佐藤 絵理子、奈良先端科学技術大学院大学(奈良県・生駒市) 2013 年 8 月 9 日

2013.7.12 第 59 回高分子研究発表会[神戸],兵庫県民会館(兵庫県・神戸市)
“自発的なマイクロリンクル形成と異方性の評価”
的場 智加、佐藤 絵理子、松本 章一

②12013.6.20-21 第 51 回日本接着学会年次大会,明治大学(東京都・千代田区)
“座屈変形による自発的なマイクロリンクル形成と異方性の評価”
佐藤 絵理子、的場 智加、松本 章一

②2013.5.29-31 第 62 回高分子学会年次大会,京都国際会議場(京都府・京都市)
“架橋ポリマーを用いる自発的なマイクロリンクル形成”
的場 智加、佐藤 絵理子、松本 章一

③ 依頼講演

“「硬化収縮を利用する可逆的な濡れ性変換」と「関西支部若手の会の紹介」”、第 11 回産官学接着若手フォーラム(日本接着学会中部支部)、佐藤 絵理子、愛知工大(愛知県・豊田市) 2012 年 12 月 7 日

④ 依頼講演

“ポリマー薄膜の光反応と可逆的な物性変換”、佐藤 絵理子、日本接着学会関西 H&I 研究会第 33 回例会、大阪市立大学梅田サテライト文化交流センター(大阪府・大阪市) 2012 年 7 月 31 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 絵理子 (SATO, Eriko)
大阪市立大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号: 30422075