

機関番号：13901

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19050005

研究課題名（和文） 2次元の分子自己集合に基づく光メカニカル機能発現と応用

研究課題名（英文） Photomechanical responses in two-dimensional self-assembled systems and their applications

研究代表者

関 隆広 (Takahiro Seki)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40163084

研究成果の概要（和文）：2次元系を対象とした知見の蓄積は、ナノ構造制御に立脚した精緻で階層構造を持つ3次元メカニカル材料創出へ向かう立場からも重要なアプローチであると考えられる。2次元系での光配向、光物質移動、光形態変化に焦点をあて、光メカニカル応答現象を主軸に、関連する新たな光プロセスと機能の探索を進めることを目的として研究を進めた。具体的には、単分子膜系の光メカニカル効果に基づく、ブロック共重合体の二次元相分離構造の光制御、液晶性ブロック共重合体高分子薄膜における光配向制御とそのリアルタイム観測手法の開発、液晶系アゾベンゼン薄膜の光物質移動現象における移動メカニズムの詳細と無機系も含めた広範な材料系の開発を行なった。

研究成果の概要（英文）：Photomechanical effects are now widely studied in photochromic materials. This work deals with two-dimensional photomechanical systems that should be of great value to elucidate precise mechanisms at molecular levels. The work composed of three projects. 1) Photoresponsive block copolymers are spread on water and photoinduced morphological changes of two-dimensional microphase separation (MPS) structures are observed. 2) In liquid crystalline (LC) thin films of block copolymers, the orientation of MPS mesostructures are photoaligned and reoriented. The real time observations are feasible by use of an X-ray beam from a synchrotron radiation facility. 3) The precise understandings of transfer motions of LC azobenzene polymers thin films are obtained, and this phenomenon is applied to process inorganic materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	20,100,000	0	20,100,000
2008年度	18,200,000	0	18,200,000
2009年度	19,600,000	0	19,600,000
2010年度	12,400,000	0	12,400,000
総計	70,300,000	0	70,300,000

研究代表者の専門分野：高分子化学

科研費の分科・細目：化学・複合化学・機能物質化学

キーワード：フォトメカニカル効果、アゾベンゼン、LB膜、高分子薄膜、光誘起物質移動、原子間力顕微鏡測定

1. 研究開始当初の背景

二次元形態は物質の状態変化の詳細を観測しやすいことから、光メカニカル機構の解明を分子レベルで行うのに最適な系と考えられる。しかし、研究開始時点では体系的な研究

は遂行されていない状況であった。本研究室では、単分子膜におけるブロック共重合体の相分離構造を光で制御できる系を見出していたが (*J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8266 (2005))、偏光照射等における配向制御の実現は困難で

あった。一方、アゾベンゼンを持つ液晶性ブロック共重合体の薄膜において、光による配向化や再配向の現象は見出していたが(*Chem. Mater.*, **19**, 1540 (2007))、その再配向過程の詳細な理解は進んでいなかった。さらにアゾベンゼン系の液晶高分子薄膜の光誘起物質移動現象(*Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **10**, 241 (2006)など)についてはそのメカニズムの詳細やその応用範囲の拡大が重要な課題であった。

2. 研究の目的

単分子膜や薄膜といった2次元形態の材料は、分子レベルあるいはそれに準ずるレベルでの観測手段が多く知られており、これらにより動的現象の分子論的なメカニズムを正確に把握できるものと期待される。2次元系を対象とした知見の蓄積は、ナノ構造制御に立脚した精緻で階層構造を持つ3次元メカニカル材料創出へ向かう立場からも重要なアプローチであると考えられる。本研究では、2次元系での光配向、光物質移動、光形態変化に焦点をあて、光メカニカル応答現象を主軸に、関連する新たな光プロセスと機能の探索を進めることを目的とし、研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) 単分子膜系 Langmuir 膜天秤にて単分子膜特性の評価を行い、マイカ上に転写して膜の形態を原子間力顕微鏡 (AFM) にて観測した。

(2) ブロック共重合体薄膜系 溶媒塗布にて薄膜 (典型的な膜厚 50 nm) を形成させ、膜の表面形態を AFM により、アゾベンゼンの配向特性は分光学的に評価した。

(3) 光誘起物質移動 アゾベンゼンを含む液晶アゾベンゼン高分子およびチタニア系ハイブリッド液晶材料を合成し、光誘起物質移動特性を観測した。レリーフ形状は AFM にて評価した。

4. 研究成果

(1) 単分子膜系のブロック共重合体マイクロ相分離配向制御

アゾベンゼンを含むブロック共重合体の単分子膜にてトランス/シス光異性化で二次元マイクロ相分離構造の変化が誘起されることは特定領域研究以前から観測していたが、光照射によってその方位を制御することはできなかった。本研究にて種々の高分子をあつかったところ、ポリシロキサンを片成分とするブロック共重合体で偏光照射による面内の形態制御が初めて可能となった (図1)。紫外光照射にてシス体が蓄積された際、ミク

ロ相分離構造が一旦消失することが面内制御を可能とする要因であると考えられる。

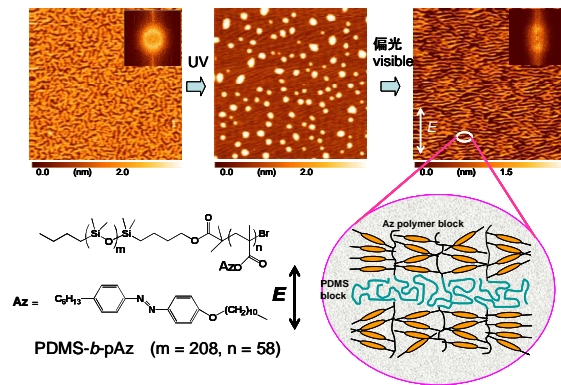


図1 ポリシロキサン-アゾベンゼンブロック共重合体の二次元形態の光制御。

(2) ブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造の動的配向制御

液晶性アゾベンゼンを有するブロック共重合体薄膜にてそのマイクロ相分離構造 (メソパターン) の光配向とスイッチングを実現している。雨宮研究室 (東大) との共同研究の結果、放射光 X 線を用いてその動的な挙動をリアルタイムで観測することに成功した。従来のポリスチレン系の高分子ではガラス転移温度が高く、リアルタイム観測は困難であったが、ポリスチレンに替えてガラス転移温度が 20°C 付近のブチルメタクリレートを用いることで初めて観測が可能となった。

配向変化に伴うスメクチック液晶構造の消失/生成にともなう散乱ピークの変化とマイクロ相分離シリンダー構造の消失/生成のそれは同期しており (図2)、階層構造の異なるこれらの二つのプロセスは強い協同性をもっていることを明らかにした。現在その過渡的な状態の考察を進めているところである。

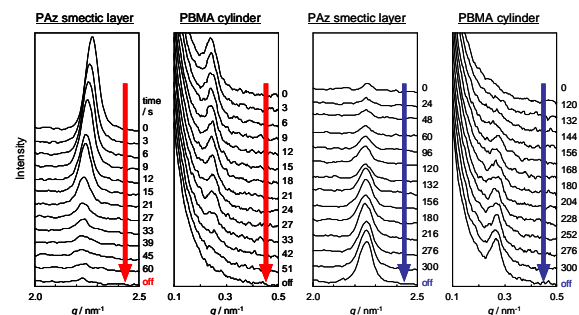


図2 ミクロ相分離シリンダー構造の配向変化のリアルタイム観測。(X線散乱ピークの経時変化)

(3) 液晶性物質の光物質移動と応用に関する新たな展開

これまで、アゾベンゼン液晶高分子薄膜に

おける光相転移が高感度な物質移動に本質的に重要な要因であるものと推定している。すなわち、トランス状態のスメクチック液晶状態とシス状態の等方相にて、膜の粘度、分子秩序度、表面張力が異なり、その境の部分で自己集合的に熱的な物質移動が誘起される。

本研究では、液晶性高分子の一連の共重合体を合成し、熱物性を系統的に変化させた。従来室温では動きにくかった膜においても、熱特性考慮して温度設定を行なえば、高感度物質移動が誘起され、これが一般的な現象であることを明らかにした。移動方向は液晶相から等方相へ動き、波長の使い分けで凹凸のネガ/ポジのつくり分けができることを示した。

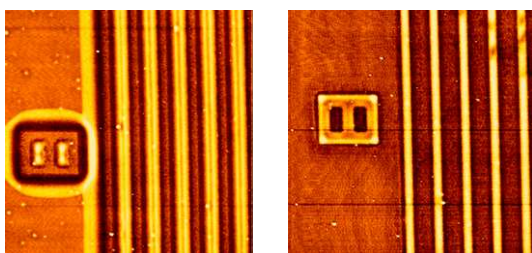


図3 アゾベンゼン高分子液晶膜の光誘起物質移動で形成されるレリーフ。同じフォトマスクを用いても、照射波長により凹凸を逆転できる。



Liquid crystalline organic-inorganic hybrid material, 6Az5COO-TiO

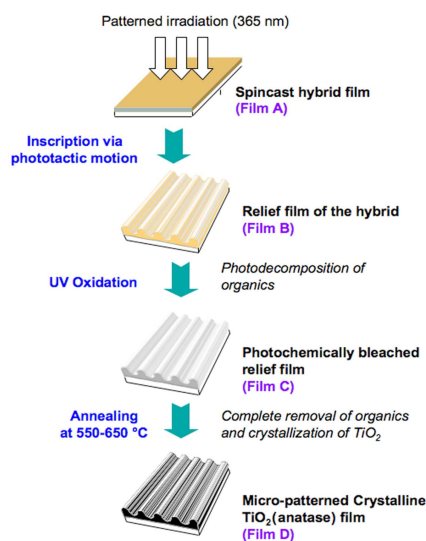


図4 チタニアを含むアゾベンゼン液晶ハイブリッド前駆体 (上) と光物質移動からパ

ターン化チタニア膜の作成への工程スキーム

チタニアとアゾベンゼンの液晶性のハイブリッド材料を開発し、僅かな光量にて表面レリーフ形成が可能であることを明らかにした。またさらに低圧水銀灯の紫外光照射による光分解と 600°C 程度の熱分解を経ることによって、ハイブリッドの形状を保持したまま、純粋の無機チタニア (アナターゼ結晶粒) のレリーフ膜が得られることを示した (図4)。すなわち、トップダウン、ボトムアップいずれの手法にも属さない面内の物質移動による酸化チタン膜レリーフの新たなパターン化手法を提案した。

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 59 件)

- ① N. Kumano, T. Seki, M. Ishii, H. Nakamura, T. Umemura, Y. Takeoka, Multicolor Polymer- Dispersed Liquid Crystal, *Adv. Mater.*, **23**(7), 884-888 (2011). (査読有)
- ② M. Hara, S. Nagano, T. Seki, π - π Interaction-induced Vertical Alignment of Silica Mesochannels Templated by a Discotic Lyotropic Liquid Crystal, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(39), 13654-13656 (2010). (査読有)
- ③ K. Aoki, T. Iwata, S. Nagano, T. Seki, Light-directed Anisotropic Reorientation of Mesopatterns in Block Copolymer Monolayer, *Macromol. Chem. Phys.*, **23**, 2484-2489 (2010). (査読有)
- ④ J. Isayama, S. Nagano, T. Seki, Photo-triggered Mass Migrating Motions in Liquid Crystalline Azobenzene Polymer Films with Systematically Varied Thermal Properties, *Macromolecules*, **43**(9), 4105-4112 (2010). (査読有)
- ⑤ 関隆広, ブロック共重合体を用いた二次元パターン形成と光制御, 日本画像学会誌, **49**(6), 499-505 (2010). (査読無)
- ⑥ 関隆広, 永野修作, 光を利用した高分子薄膜のメソ/ミクロ構造制御, 光化学, **40**(3), 188-192 (2009). (査読無)
- ⑦ 関隆広, 光化学プロセスを利用したナノ・メソ材料の構造制御, 化学工業, **60**(10), 12-16 (2009). (査読無)
- ⑧ K. Nishizawa, S. Nagano, T. Seki, Micropatterning of Titanium Oxide via Phototactic Motions, *J. Mater. Chem.*, **19**(39), 7191-7194 (2009). (査読有)
- ⑨ M. Sato, S. Nagano, T. Seki, Photoresponsive Liquid Crystal Based on

(1-Cyclohexenyl)phenyldiazene) as a Close Analogue of Azobenzene, *Chem. Commun.*, 3792-3794 (2009). (査読有)

- ⑩ W. Li, S. Nagano, T. Seki, Photo-crosslinkable liquid-crystalline azo-polymer for surface relief gratings and persistent fixation, *New J. Chem.*, **33**, 1343-1348 (2009). (査読有)
- ⑪ S. Nagano, Y. Matsushita, S. Shinma, T. Ishizone, T. Seki, Nano-dot pattern Engineering of Block Copolymer Surface Micelles on Water Surface, *Thin Solid Films*, **518**, 724-728 (2009). (査読有)
- ⑫ K. Nishizawa, S. Nagano, T. Seki, Novel Liquid Crystalline Organic-Inorganic Hybrid for Highly Sensitive Photoinscriptions, *Chem. Mater.*, **21**(13), 2624-2631 (2009). (査読有)
- ⑬ T. Uekusa, S. Nagano, T. Seki, Highly Ordered In-Plane Photoalignment Attained by the Brush Architecture of Liquid Crystalline Azobenzene Polymer, *Macromolecules*, **42**(1), 312-318 (2009). (査読有)
- ⑭ T. Seki, S. Nagano, Light-Directed Dynamic Structure Formation and Alignment in Photoresponsive Thin Films, *Chem. Lett. (Highlight Review)*, **37**(5), 484-489 (2008). (査読有)
- ⑮ M. Hara, S. Nagano, N. Kawatsuki, T. Seki, Photoalignment and Patterning of Chromonic/Silica Nanohybrid on Photocrosslinkable Polymer Thin Film, *J. Mater. Chem.*, **18**(27), 3259 - 3263 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 273 件)

- ① T. Seki, S. Nagano, "Liquid crystalline surface-tethered azobenzene polymer brushes," Pacificchem 2010, 2010/12/15-20, Honolulu, Hawaii. USA.
- ② T. Seki, S. Nagano, "Light-Directed Structuring and Alignment in Polymer Thin Films", 4th Nagoya U-U Michigan Joint Symposium, 2010/9/27-28, Michigan University USA.
- ③ T. Seki, K. Imai, T. Uekusa, S. Nagano, "Unique Molecular Orientations and Photoresponsive Properties in Surface-grafted Liquid Crystalline Azobenzene Polymer," 13th International Conference on Organized Molecular Films, 2010/7/18-21, Quebec City, Canada.
- ④ T. Seki, "Active photocontrol of nano-and mesostructures in liquid crystalline polymer thin films," 5th Italian-Japanese Workshop on Liquid Crystals (IJLC2010), 2010/7/6-9,

Italy Cetrato.

- ⑤ 関隆広、高分子薄膜の組織化デザインとスマート光応答、ナノテクノロジー・ナノサイエンス光科学セミナー、北海道大学札幌キャンパス電子研、2010/2/10 札幌。
- ⑥ 関隆広「光応答高分子の界面組織化と機能」、2010年東海シンポジウム、2010年1月14日、名古屋国際会議場
- ⑦ T. Seki, "Dynamic Meso- and Micro-fabrication and alignment in Thin Films by Photochemical Strategy," 2nd Nagoya Univ-Tsinghua Univ-Toyota Coop Joint Symposium, December 9-12, 2009, Hainan Island, China.

[図書] (計 18 件)

- ① T. Seki, Light-directed smart responses in azobenzene-containing liquid crystalline polymer thin films, Functional Polymer Films (R. Advincula and W. Knoll eds.), Vol. 2 Characterizations and Applications, Wiley-VCH, chapter 31, pp. 961-982 (2011).
- ② 永野修作, 関隆広, 高分子超薄膜とナノ構造の光配向制御, 光配向テクノロジーの開発動向 (市村國宏監修) 第3編第2章, シーエムシー出版, pp. 68-77 (2010).
- ③ 西澤かおり, 関隆広, 液晶性ハイブリッド材料の光誘起物質移動, 液晶--構造制御と機能化の最前線 (加藤隆史監修), 第8章, シーエムシー出版, pp.77-85 (2010).
- ④ T. Seki, Light-responsive 2D Motions and manipulations in Azobenzene-containing Liquid Crystalline Polymer Materials, Smart Light-Responsive Materials (Y. Zhao and T. Ikeda eds.), Wiley, chapter 8, pp. 273-302 (2009).
- ⑤ 永野修作, 関隆広, 高分子超薄膜とナノ構造の光配向制御, 光配向テクノロジーの開発動向 (市村國宏監修) 第3編第2章, シーエムシー出版, pp. 68-77 (2009).

[その他]

ホームページ等

<http://www.photochromism.jp/>

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-BS-2/sekilabo/index-j.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

関 隆 広 (SEKI TAKAHIRO)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40163084

(2)研究分担者

竹岡 敬和 (TAKEOKA YUKIKAZU)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20303084

(H19→H20のみ：研究分担者)

永野 修作 (NAGANO SHUSAKU)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40362264

(H19→H20のみ：研究分担者)

(3)連携研究者 なし