

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：12701

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750153

研究課題名（和文） 高性能な光パターニング構造を形成する光連結性分子材料の開発

研究課題名（英文） Development of photoconnectable molecular materials for efficient formation of photopatterning structure

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

研究成果の概要（和文）：光によって連結し高分子化する分子を設計・合成した。合成した分子から薄膜を作製した。この薄膜に紫外光を照射すると高分子量体が生成することを確認した。フォトマスクを介して紫外光を照射すると、未露光部分の分子が露光部に移動することで、フォトマスクの形状が転写された凹凸を有する構造（表面レリーフ）が形成した。加熱することで、この表面レリーフは元の平滑な表面に戻るが、従来の表面レリーフ形成低分子材料に比べて、熱安定性が向上した。

研究成果の概要（英文）：We have designed and synthesized a series of photopolymerizable molecules. Thin films were prepared from the synthesized molecules. Solid state polymerization proceeded upon irradiation with ultra-violet light. When the film was irradiated with spatially patterned ultra-violet light, regular surface reliefs with the same period of the patterned light were produced due to the lateral mass transfer from the shaded areas to the irradiated areas. Though the produced surface relief could be erased by heating, the stability of the relief structure was improved as compared to the other surface relief forming materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光物性・光架橋・光開裂・光微細加工・レリーフ

## 1. 研究開始当初の背景

パターニングは現代の科学技術において最も重要な技術の一つであり、その応用範囲は、集積回路の製造、情報記録デバイス、ディスプレイユニット、回折格子デバイス、小型センサー、バイオチップなど多岐に渡っている。これまで、このパターニング技術は主にリソグラフィに頼ってきたが、多様なニーズに対応できる種々のパターニング方法が求められると同時に、持続可能な社会に貢献するために、環境負荷の小さい技術および材料が求められている。

アゾベンゼンを有する高分子の薄膜は、空間パターンを有する光により、ナノメートルからマイクロメートルオーダーでの横方向の物質移動に伴い、パターンに対応した凹凸構造が形成される。この表面レリーフと呼ばれる凹凸構造は、現像工程を必要とせず、光だけの一段階のプロセスで作製され、光や熱により消去・書換え可能であり、低環境負荷のパターニング技術としても注目を集めており、多方面への微細加工技術としての利用や種々の光学素子への応用が考えられている。

このように種々の応用が期待される光誘

起物質移動現象ではあるが、いまだ実用化には至っていない。その理由は、光誘起物質移動現象における「物質移動速度の遅さ」にある。動的素子として用いるにはサブ秒での移動が、工場の生産ラインに乗るためにも数秒程度での移動が要求される。

## 2. 研究の目的

本研究では、光誘起物質移動により形成される表面レリーフ構造を実用化する上で問題となっている「物質移動速度の遅さ」と「パターンニング構造の不安定性」のトレードオフの関係にある二つの弱点を同時に解決する材料を開発することを目的とする。

## 3. 研究の方法

光誘起物質移動現象の実用化のために、これまでに全く報告のない新規な光誘起物質移動材料を開発する。それは、物質移動時にはソフトで動きやすい低分子の状態でありながら、パターンニング構造形成後には、安定な高分子へと変化する二状態安定材料であり、その二状態間を光により可逆的にスイッチできる光連結性低分子化合物である。具体的には、可逆的に光連結および光開裂する官能基を、一つの分子内に二つ以上有する低分子化合物がターゲット分子であり、まず光連結性分子群を設計・合成し、光連結性分子誘導体ライブラリーを構築する。このライブラリーを用いて、有機薄膜を作製し、フォトマスクを介した紫外光照射により光パターンニング構造を形成する。光パターンニング形成効率、構造形成後の熱安定性、の観点から最適な分子を見いだす。

## 4. 研究成果

形成時にはソフトで動きやすい低分子の状態でありながら、表面レリーフ形成後には、安定な高分子へと変化する光連結性低分子化合物による表面レリーフ形成の研究を進めた。具体的には、**1** および **2** に代表される紫外光により二量化反応を起こすアントラセン部位を分子内に2つ有する5種類の光連結性ビスアントラセンを設計・合成した(図1)。また、高分子量化する**2**のモデル化合物として、二量体形成で反応が停止するモノアントラセン**3**を用いて比較検討を行った。

**1**、**2** および **3** の表面レリーフ形成能について調査したところ、365 nmの紫外光を用いたマスクを介した露光によっていずれも表面レリーフ形成が可能であることがわかった(図2)。また、未露光部から露光部への物質移動によって表面レリーフが生成することがわかった。これらの表面レリーフ形成の露光条件は、窒素雰囲気下で紫外光(365 nm, 1.2 mW cm<sup>-2</sup>)を全面に5秒間露光した後、周

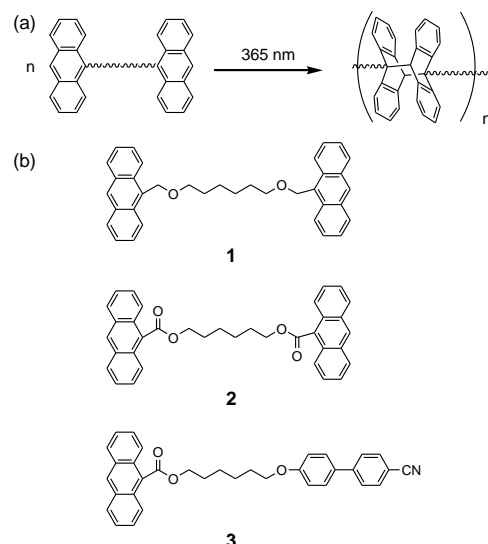


図1 (a) ビスアントラセン化合物の光連結反応 (b) ビスアントラセンおよびモデル化合物の構造

期 6 μm のパターン状のフォトマスクを介して紫外光(365 nm, 0.12 mW cm<sup>-2</sup>)を10分間照射であり、これまで報告されている表面レリーフ形成材料のアゾベンゼンやスピロオキサジン化合物系と比べても大変小さい露光エネルギーで表面レリーフが形成されることが明らかになった。つまり高感度化が達成された。

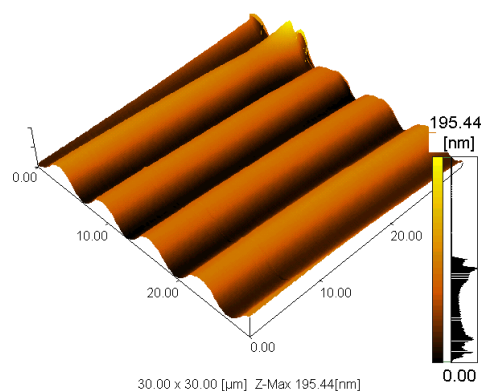


図2 ビスアントラセン**2**の表面レリーフ

**1**、**2** および **3** の露光時の薄膜表面温度依存性を検討した結果、図3に示すように最も高低差の大きくなる最適温度が存在し、その最適温度は、それぞれの化合物のガラス転移温度よりも数十℃(**1**: 45℃, **2**: 48℃, **3**: 30℃)高温領域にあることがわかった。これは、加熱による分子の運動性の向上と膜の平滑化の寄与との競合の結果であることが考えられる。

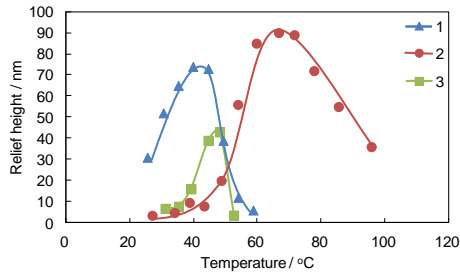


図3 表面レリーフ高低差の温度依存性

次に、1、2および3の薄膜における光反応性について調査した。光反応前後の薄膜を溶解し、ゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) を用いて解析した結果、紫外光を薄膜の全面に露光した後、1では六量体以上、2では八量体以上、3では二量体の成分が確認され(図4)、薄膜内において単量体の分子間光二量化反応が起きていることが確認された。

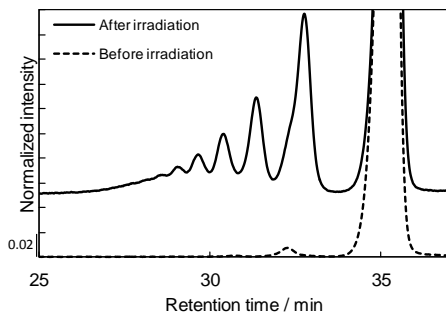


図4 紫外光照射前後の2のGPC

1および2における空気雰囲気下における表面レリーフ形成を試みたところ、1では形成する表面レリーフの高低差が減少したが、2では窒素雰囲気下と同程度の高低差の表面レリーフを得た。GPC測定の結果から、1では空気雰囲気下において分子間光二量化反応が阻害されているのに対し、2では窒素中と同様に光反応が進行していることが確認された。つまり、分子間光二量化反応による多量体化が表面レリーフ形成に重要であることが示された。

形成された表面レリーフの熱安定性を調査するために、2および3について表面レリーフ形成後、室温から昇温させた。その結果、2と3のどちらの表面レリーフも昇温に伴って表面レリーフの高低差が増加した後、表面レリーフの消失が観測された(図5)。また、表面レリーフ形成後に365 nmの紫外光を10分間照射することで(後露光)、平滑化はより高い温度で起こることがわかった。これは、後露光することによって、マスクを介した露光時の未露光部でも分子間光二量化反応が進行し、2では多量体、3では二量体になっ

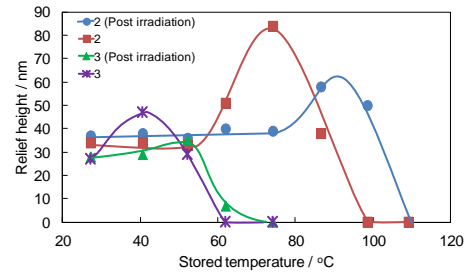


図5 表面レリーフの熱安定性

たことで分子拡散性が低下したために表面レリーフの平滑化が抑制されたためであると考えられる。また、2と3を比べると、単量体の $T_g$ はほぼ同じ温度(2: 19°C, 3: 18°C)であるにもかかわらず、形成した表面レリーフの平滑化が2の方が約35°C高いことがわかる。これは、2では多量体化が起こるために、3の二量体よりも分子拡散性が低下したためであると考えられる。以上の結果より、多量体を生成する2による表面レリーフの方が、3による表面レリーフよりも熱的に安定になることがわかった。また、形成した表面レリーフに後露光を行うことにより表面レリーフの熱安定性を更に向上させることができた。

#### 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7件)

(1) Hatsune Ogawa, Kazuya Takagi, Takashi Ubukata, Akiko Okamoto, Noriyuki Yonezawa, Stephanie Delbaere, Yasushi Yokoyama, Bisarylindenols: Fixation of Conformation Makes Basic Properties of Photochromism based on 6π-Electrocyclization Exceptional, Chem. Commun., 査読有り, 48, 2012, 11838-11840.

DOI:n10.1039/c2cc35793c

(2) Takashi Ubukata, Shintaro Yamamoto, Yusuke Moriya, Shohei Fujii, Yasushi Yokoyama, Photo-triggered Surface Relief of Polystyrene Films — Highly Photo-sensitive Formation by the Addition of a Benzophenone Derivative, J. Photopolym. Sci. Technol., 査読有り, 25, 2012, 675-678.

DOI: 10.2494/photopolymer.25.675

(3) Takashi Ubukata, Shohei Fujii, Kento Arimatsu, Yasushi Yokoyama, Phototriggered Micromanufacturing Using Photoresponsive Amorphous Spirooxazine

Films, *J. Mater. Chem.*, 査読有り, 22, 2012, 14410-14417.

DOI: 10.1039/c2jm32149a

(4) Takashi Ubukata, Yusuke Moriya, Yasushi Yokoyama, Facile One-Step Photopatterning of Polystyrene Films, *Polym. J.*, 査読有り, 44, 2012, 966-972.

(5) Kazushi Suzuki, Takashi Ubukata, Yasushi Yokoyama, Dual-Mode Fluorescence Switching of Photochromic Bisthiazolylcoumarin, *Chem. Commun.*, 査読有り, 48, 2012, 765-767.

DOI: 10.1039/c1cc166516j

(6) Shun Uehara, Yuma Hiromoto, Stela Minkovska, Kazushi Suzuki, Takashi Ubukata, Yasushi Yokoyama, Photochromic Behavior of a Bisthienylethene Bearing Cu(I)-1,10-phenanthroline Complexes, *Dyes Pigments*, 査読有り, 92, 2012, 861-867.

DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.04.003

(7) Yasushi Yokoyama, Tohomohiko Hasegawa, Takashi Ubukata, Highly Diastereoselective Photochromic Ring Closure of Bisbenzothienylethenes Possessing Dual Fluorinated Stereocontroller, *Dyes Pigments*, 査読有り, 89, 2011, 223-229.

DOI: 10.1016/j.dyepig.2010.03.008

[学会発表] (計 34 件)

① 生方 俊、局所的な光反応による表面レリーフ形成、光応答分子材料に関する 3 大学共同セミナー、2013 年 3 月 26 日、キャンパスプラザ京都

② 有松研人・藤井祥平・生方 俊、スピロオキサジン薄膜およびドロップレットの光誘起物質移動、第八回ナノテク交流シンポジウム、2013 年 3 月 6 日、横浜市立大学金沢八景キャンパス

③ Megumi Nakayama, Takashi Ubukata, Yasushi Yokoyama, Formation of Phototriggered Surface Relief on Photopolymerizable Anthracene Film, The 9th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2012), 2012 年 12 月 12 日, Kobe, Japan

④ Takashi Ubukata, Shohei Fujii, Kento Arimatsu, Phototriggered Self-micromanufacturing Using Photoresponsive Organic Films, 2012EMN Fall Meeting, 2012 年 11 月 30 日, Las Vegas, Nevada, USA

⑤ Takashi Ubukata, Shohei Fujii, Kento Arimatsu, Photo-Triggered Mass Transfer by Spatially Patterned Photo-Isomerization, ICEAN-2012: International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, 2012 年 10 月 23 日, Brisbane, Australia

⑥ 生方 俊、光物質移動によるレリーフ形成、産業技術総合研究所内講演会、2012 年 10 月 3 日、産業総合研究所つくばセンター

⑦ 生方 俊・藤井祥平・有松研人・横山 泰、光によるスピロオキサジン分子の移動に基づく表面レリーフ、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 20 日、名古屋工業大学

⑧ 有松研人・藤井祥平・生方 俊・横山 泰、スピロオキサジン薄膜の光表面レリーフ形成、第 61 回高分子討論会、2012 年 9 月 19 日、名古屋工業大学

⑨ 生方 俊、光反応による拡散制御に基づくレリーフ形成、第 2 回液晶若手シンポジウム、2012 年 9 月 8 日、芝浦工業大学芝浦キャンパス

⑩ Takashi Ubukata, Shintaro Yamamoto, Yusuke Moriya, Shohei Fujii, Kento Arimatsu, Yasushi Yokoyama, Phototriggered Surface Relief Formation of Polystyrene Films, The 29th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST29), 2012 年 6 月 29 日, Chiba, Japan

⑪ 有松研人・藤井祥平・生方 俊・横山 泰、光異性化によるスピロオキサジンドロップレットの移動、第 53 回湘北地区懇話会、2012 年 6 月 15 日、神奈川大学湘南ひらつかキャンパス

⑫ 中山 恵・生方 俊・横山 泰、光連結性アントラセン薄膜を用いた光表面レリーフ形成、第 61 回高分子年次大会、2012 年 5 月 29 日、パシフィコ横浜

⑬ 有松研人・藤井祥平・生方 俊・横山 泰、光異性化によるスピロオキサジンドロップレットの移動、第 61 回高分子年次大会、2012 年 5 月 29 日、パシフィコ横浜

⑭ 生方 俊、光を用いた分子拡散制御によるレリーフ形成、日本化学会第 92 春季年会 (2012)、2012 年 3 月 26 日、慶應義塾大学 日吉・矢上キャンパス

⑮ 生方 俊、光反応による拡散制御に基づくレリーフ創製、精密ネットワークポリマー研究会 第 5 回若手シンポジウム、2012 年 3 月 9 日、横浜国立大学

⑯ 中山 恵・生方 俊・横山 泰、ジアリールエテンアモルファス薄膜による光表面レリーフ形成、第七回ナノテク交流シンポジウム、2012 年 3 月 2 日、横浜国立大学

⑰ 生方 俊・藤井祥平・有松研人・横山 泰、スピロオキサジン薄膜の光物質移動によるレ

リーフ形成、特定領域研究「フォトクロミズムの攻究とメカニカル機能の創出」第8回公開シンポジウム、2011年11月29日、東京大学本郷キャンパス

⑱生方 俊・山本慎太郎・横山 泰、ベンゾフェノン混合ポリスチレン薄膜の光表面レリーフ、第60回高分子討論会、2011年9月9月30日、岡山大学津島

〔図書〕(計1件)

① Yasushi Yokoyama, Tsuyoshi Gushiken, Takashi Ubukata, Wiley-VCH, Molecular Switches 2, 2011, 81-95.

〔産業財産権〕

○出願状況(計1件)

名称：パターン形成方法

発明者：生方 俊、中山 恵、木原 秀元、吉田 勝

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2012-250411

出願年月日：2012年11月14日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 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