

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410089

研究課題名(和文) 動的光パターニング分子材料の開発と機能化

研究課題名(英文) Development and Functionalization of Dynamic Photopatterning Molecular Materials

研究代表者

生方 俊 (UBUKATA, Takashi)

横浜国立大学・工学(系)研究科(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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：分子の両末端にアントラセン基を有するビスアントラセンを設計・合成した。ビスアントラセン薄膜に紫外光を照射すると異なる分子のアントラセン間の光二量化により分子量が増加し、オリゴマーが生成した。ビスアントラセン薄膜にフォトマスクを介した紫外光を照射すると未露光部のビスアントラセン化合物の移動に基づき、光表面レリーフが形成されることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have designed and synthesized a series of photopolymerizable bisanthracene molecules in which two anthracene moieties are connected with a spacer. Thin films of bisanthracenes showed solid state polymerization due to the intermolecular dimerization 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.

研究分野：光機能化学

キーワード：光物性 光架橋 光微細加工 表面レリーフ

## 1. 研究開始当初の背景

パターン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、このパターン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ン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。

アゾベンゼンを含むアモルファス高分子薄膜に、光異性化が誘起される波長の光を用いて、干渉露光やフォトマスクを介した露光を施すことで、その空間パターンに応じて薄膜構成物質が移動し、凹凸を持つ微細パターン（光表面レリーフ）が形成される現象が1995年にはじめて報告された。この現象は、光の空間パターンに応じて薄膜構成物質が移動することによるため、現像工程を必要としないこと、さらに一度形成した微細パターンを消去・書き換え可能であるなどの特長を有する。したがって低環境負荷のパターンニング技術として注目され、能動的に制御可能な光学素子などへの応用が期待される。この光表面レリーフ形成には、アゾベンゼン分子の繰り返しの光異性化、および偏光にตอบสนองした光再配向挙動が鍵と考えられているが、いまだ形成メカニズムについては統一の見解が得られていない。

以上のような背景の中、我々は、光表面レリーフの実用化およびメカニズム解明を目標にして、アゾベンゼンを含まない有機薄膜による光表面レリーフ形成の研究に着手してきた。その中で、アゾベンゼンと同様に光異性化を示すスピロオキサジン薄膜において、物質移動に伴う可逆的な光表面レリーフ形成を達成した。また、光照射条件さえ適切に選択することで、汎用高分子であるポリスチレン薄膜においても光表面レリーフ形成が可能であることを見いだしてきた。しかし、前者においては、薄膜構成物質が低分子化合物であるため、光に対する応答速度は高いものの、形成された光表面レリーフは機械的にも熱的にも安定性に欠けた。また、後者においては、薄膜構成物質が光応答性基のない高分子であるため、物質移動の感度において難があった。

## 2. 研究の目的

本研究で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、光表面レリーフ形成後には、安定な高分子へと変化する動的な光パターンニング分子材料を開発し、光表面レリーフ形成材料としての可能性を評価する。

## 3. 研究の方法

光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連結性液晶分子を開発する。具体的には、可逆的に光連結および光開裂するアントラセン基二つを、メソゲン基およびスペーサで接続した光連結性液晶分子であり、これを設計・合成し、光連結性液晶分子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、空間パターンを有する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、構造消去のための光照射に対する応答性、空間分解能などの観点から、最高のパフォーマンスを持つ分子を見いだす。最終的には、この光パターンニング構造を用いて、動的制御可能な光学素子への適用だけでなく、様々なニーズに対応できる有機デバイスへの可能性を検証する。

## 4. 研究成果

分子量光変換材料として紫外光により二量化反応を起こすことが知られているアントラセン部位を分子内に2つ有するビスアントラセン **1**, **2** を設計した (図1)。ビスアントラセンは、異なる分子のアントラセン環同士で光二量化反応が進行することで分子量は二倍になり、その反応が繰り返し起こることで高分子量化することが期待される (図1(a))。また、**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。

ビスアントラセン **1** を、9-アントラセンカルボン酸と1,6-ジブromoヘキサンとの二段階の反応で収率50%で得た。また、ビスアントラセン **2** を、9-アントラセンカルボン酸と1,5-ジブromoペンタンおよび4,4'-ビフェニルジオールとの二段階の反応によりトータル収率41%で得た。

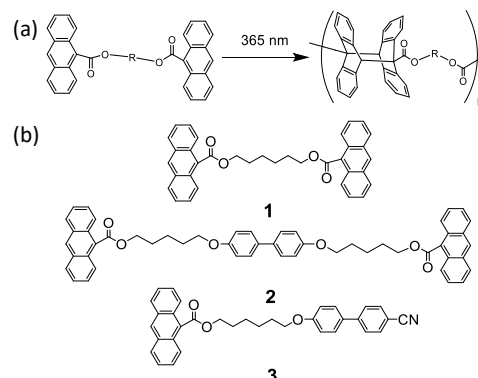


図1 (a)ビスアントラセン化合物の光高分子量化 (b)本研究で使用したアントラセン化合物

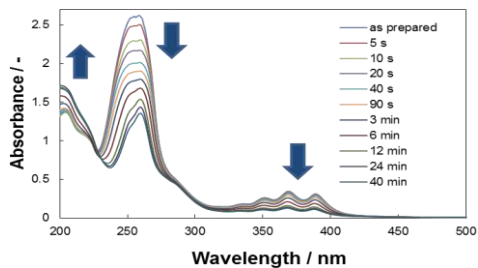


図 2 薄膜 2 の紫外光照射下における吸収スペクトル変化

合成した化合物の熱物性を示差走査熱量測定 (DSC) を用いて評価した。2 は初回の昇温過程において 153 °C に結晶融解の吸熱ピークが観測されたが、それ以降の昇温-降温過程では結晶化とその融解を示すピークは観測されず、昇温過程において 31 °C にガラス転移によるベースラインシフトのみが観測された。一方、1 はガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 19 °C に観察される以外に、昇温-降温過程において発熱および吸熱のピークが観察され、結晶化とその融解が起きていることが示唆された。これより、2 は 1 に比べて安定なアモルファス薄膜を形成することが示唆された。

1 および 2 のクロロホルム溶液 (濃度 1.1 wt%) を調製し、ガラス基板上にスピコートすることで無色透明なアモルファス薄膜を得た (膜厚 0.1  $\mu\text{m}$ )。1 の薄膜は、製膜後室温下数時間後の内に薄膜の端より結晶化が起これ白濁してくるのに対して、2 の薄膜は、4 週間後においても薄膜は無色透明であることが観察され、2 の薄膜の方が安定なアモルファス薄膜を形成することを確認した。

次に、これらの薄膜に紫外光 (365 nm) を照射し、薄膜中におけるアントラセン部分の光反応性について評価した。薄膜 2 に窒素雰囲気下、照射強度 (1.5  $\text{mW cm}^{-2}$ ) の紫外光照射したときの吸収スペクトル変化を図 2 に示す。アントラセン発色団に起因する 300-400 nm の吸光度の減少が観察され、薄膜中においてアントラセン基が光反応を示すことが明らかになった。

次に、光照射前後の薄膜をクロロホルムに溶解し、ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を用いて光反応前後の分子量分布を評価し

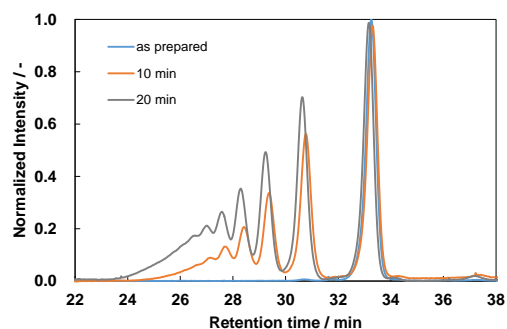


図 3 紫外光照射前後における薄膜 2 の GPC チャート

た。図 3 には、薄膜 2 に紫外光を 10 分間および 20 分間照射して調製した試料とともに紫外光照射前の試料の 369 nm を検出光とした GPC チャートを示す。ここで光照射条件 (365 nm, 0.15  $\text{mW cm}^{-2}$ , 75 °C) は、後述する光表面レリーフ形成条件に合わせている。紫外光照射前 (as prepared) においては保持時間 33 分の元々のビスアントラセン 2 に起因するピークのみが観察されたが、紫外光照射後においてはより短い保持時間においていくつかのピークが観察された。これらのピークは保持時間の長いものから順に 2, 3, 4, 5, 6 量体に起因するピークであり、紫外光照射によりオリゴマー化が進行していることを明らかにした。また、照射時間を 10 分から 20 分に増加させることで、高分子量体のピーク面積比は増加し、紫外光照射に伴い高分子量化が進行することを確認した。薄膜 1 においても同様な光反応性を確認し、合成したビスアントラセン化合物は紫外光照射により、異なる分子のアントラセン間で光二量化反応が起こり、オリゴマー化が進行することを明らかにした。

ビスアントラセン薄膜を用いて光表面レリーフ形成能の検討を行った。薄膜 1、薄膜 2 共に、温度制御下、適切な照射強度の紫外光をフォトマスクを介して照射することで、薄膜表面に規則的な凹凸構造が形成されることを確認した。図 4 は温度 75 °C、周期 6  $\mu\text{m}$  のフォトマスクを用いて、照射強度 0.15  $\text{mW cm}^{-2}$ 、照射時間 10 分の条件で紫外光を照射した薄膜 2 を示す。照射後には周期構造による干渉色が観察され (図 4(a))、原子間力顕

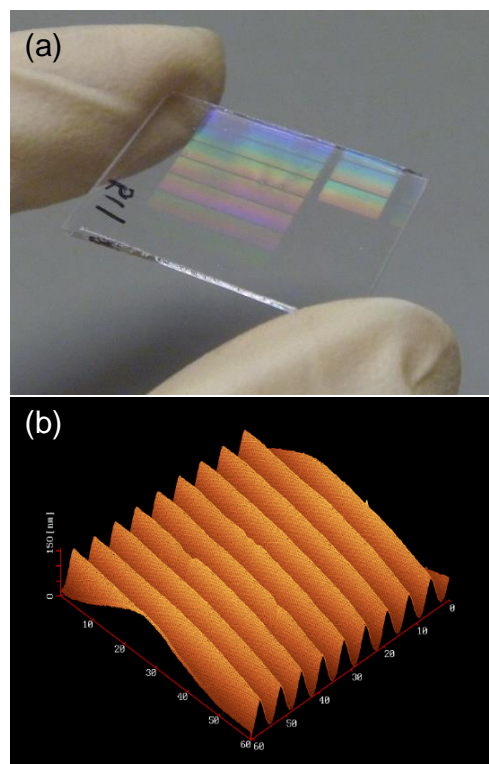


図 4 薄膜 2 に形成した光表面レリーフ (a)概観 (b)AFM 画像

微鏡 (AFM) により高低差約 100 nm、周期 6  $\mu\text{m}$  の規則的な凹凸構造を観察した (図 4(b))。また、スリット状のフォトマスクを介して露光を行った薄膜の AFM の断面形状より、薄膜 1、薄膜 2 共に、この凹凸形成は未露光部から露光部への未反応のビスアントラセン化合物の移動によることがわかった。この光表面レリーフ形成に必要な露光エネルギーは  $0.1 \text{ J cm}^{-2}$  以下であり、高感度なフォトレジスト材料にも匹敵し、大変高感度に光表面レリーフが形成されることがわかった。

また、光表面レリーフを形成させるには露光と同時にいずれにおいても  $T_g$  以上の加熱が必要であることがわかった。図 5 に形成したレリーフの高低差の温度依存性を示す。薄膜 1、薄膜 2 において、それぞれの  $T_g$  より約 40-50  $^{\circ}\text{C}$  高い温度においてレリーフ形成能が最大となることがわかった。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。また、アントラセン基を一つしか持たないモノアントラセン化合物 3 ( $T_g$ : 18  $^{\circ}\text{C}$ ) の薄膜においては、最適温度においてもレリーフ高低差 50 nm にも達せず、高分子量体を形成しうるビスアントラセン薄膜の方がより大きな高低差の光表面レリーフが形成されることがわかった。以上より、光照射部における高分子量体の生成が光表面レリーフの形成能向上に重要であることが示唆された。

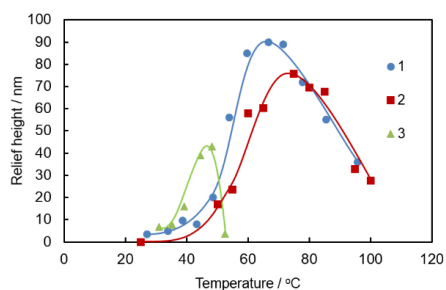


図 5 レリーフの高低差の温度依存性

## 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)

(1) Yasushi Yokoyama, Yuma Hiromoto, Kazuya Takagi, Katsuhiko Ishii, Stéphanie Delbaere, Yuta Watanobe, Takashi Ubukata, Solubility Control of Organic Acid-Base Salts by Photochromism, Dyes Pigments, 査読有り, 2015, 114, 1-7. DOI:10.1016/j.dyepig.2014.10.015

(2) Mai Fukagawa, Izuru Kawamura, Takashi Ubukata, Yasushi Yokoyama, Enantioselective Photochromism of Diarylethenes in Human Serum Albumin, Chem. Eur. J., 査読有り, 19, 2013,

9434-9437.

DOI: 10.1002/chem.201301459

[学会発表] (計 35 件)

①伊藤 傑・山田 武士・田口 智啓・生方 俊・山口 佳隆・浅見 真年、日本化学会第 96 春季年会 2016、2016 年 3 月 25 日、同志社大学京田辺キャンパス

②井村紗知子・生方 俊、トリアントラセン薄膜による表面レリーフの光形成、第 11 回ナノテク交流シンポジウム、2016 年 3 月 2 日、横浜国立大学

③黒田康義・生方 俊、酸化ジアリールエテンを用いた放射線センサーへの応用、第 11 回ナノテク交流シンポジウム、2016 年 3 月 2 日、横浜国立大学

④横倉梨乃・生方 俊、ビナフチル基を含む環状ジアリールエテンの合成、第 11 回ナノテク交流シンポジウム、2016 年 3 月 2 日、横浜国立大学

⑤ Taishi Sonoda, Megumi Nakayama, Hideyuki Kihara, Takashi Ubukata, Photoformation of Surface Relief Grating on Photopolymerizable Bisanthracene Films, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PAC CHEM<sup>TM</sup>), 2015 年 12 月 17 日, Honolulu, Hawaii, USA

⑥ Takashi Ubukata, Moemi Samata, Ryuji Kato, Yoshiyuki Takei, Yasushi Yokoyama, Chiral Molecular Photoswitches Containing a Binaphthyl Unit, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PAC CHEM<sup>TM</sup>), 2015 年 12 月 17 日, Honolulu, Hawaii, USA

⑦ Takashi Ubukata, Photoformation of surface relief using photopolymerizable materials, Mini-symposium on Macromolecules, 2015 年 10 月 28 日, Yokohama, JAPAN

⑧岩本陽太・生方 俊、ジアセチレン薄膜における光と蒸気を用いた表面レリーフ形成、2015 年光化学討論会、2015 年 9 月 10 日、大阪市立大学

⑨伊藤茉莉子・生方 俊、有機塩・スピロオキサジン混合薄膜における光表面レリーフ形成、2015 年光化学討論会、2015 年 9 月 10 日、大阪市立大学

⑩岩本陽太・生方 俊、ジアセチレン誘導体薄膜における表面レリーフ形成、第 64 回高分子年次大会、2015 年 5 月 27 日、札幌コンベンションセンター

⑪楠本紗良・高木和也・廣本祐馬・渡部裕太・栗村嘉彦・中川哲也・生方 俊・横山 泰、フェナントロリン基を有するジアリールエテンのフォトクロミック挙動の酸による制御、第 69 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム 2015 年 5 月 16 日、横浜国立大学

⑫竹本龍平・生方 俊、ヒドロキシプロピルセルロース液晶の選択反射色制御、第 10 回

ナノテク交流シンポジウム、2015年3月6日、横浜市立大学

⑬佐俣萌実・生方 俊、2位接続ジチエニルシクロペンテンの二官能基化とキラルドーパントへの応用、第10回ナノテク交流シンポジウム、2015年3月6日、横浜市立大学

⑭伊藤茉莉子・生方 俊、四級アンモニウム塩/スピロオキサジン混合薄膜による光表面レリーフ形成、第10回ナノテク交流シンポジウム、2015年3月6日、横浜市立大学

⑮岩本陽太・生方 俊、ジアセチレン誘導体薄膜の表面レリーフ形成第10回ナノテク交流シンポジウム、2015年3月6日、横浜市立大学

⑯ Taishi Sonoda, Megumi Nakayama, Hideyuki Kihara, Takashi Ubukata, Photoformation of Surface Relief Using Photopolymerizable Anthracene Film, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), 2014年12月3日, Tsukuba, Japan

⑰園田泰史・中山 恵・木原秀元・生方 俊、ビスアントラセン薄膜による表面レリーフの光形成、第4回CSJ化学フェスタ2014、2014年10月15日、タワーホール船堀

⑱豊田雅人・生方 俊、ビスチミンの光二量化による光表面レリーフ形成、2014年光化学討論会、2014年10月11日、北海道大学

⑲伊藤茉莉子・生方 俊、有機酸-スピロオキサジン混合薄膜の可視光による表面レリーフ形成、2014年光化学討論会、2014年10月11日、北海道大学

⑳園田泰史・中山 恵・木原秀元・生方 俊、ビスアントラセン薄膜の光反応誘起表面レリーフ形成、第63回高分子討論会、2014年9月24日、長崎大学

㉑ Yasushi Yokoyama, Kazuya Takagi, Yuma Hiromoto, Stéphanie Delbaere, Katsuhiko Ishii, Takashi Ubukata, The XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry, 2014年7月15日, Bordeaux, France

㉒園田泰史・中山 恵・木原秀元・生方 俊、光連結性アントラセン薄膜による光表面レリーフ形成、第63回高分子年次大会、2014年5月28日、名古屋国際会議場

㉓高木和也・廣本祐馬・生方 俊・横山 泰、含窒素芳香環をペンダントしたビスチエニルエテンの酸塩基反応とフォトクロミズム、日本化学会第94春季年会(2014)、2014年3月29日、名古屋大学東山キャンパス

㉔加藤竜二・生方 俊・横山 泰、ビナフチル誘導体の合成と6 $\pi$ 電子環状反応に基づくフォトクロミズム、日本化学会第94春季年会(2014)、2014年3月29日、名古屋大学東山キャンパス

㉕園田泰史・中山 恵・生方 俊、ビスアントラセン誘導体薄膜の光表面レリーフ形成、第九回ナノテク交流シンポジウム、2014年3月7日、横浜国立大学

㉖豊田雅人・生方 俊、ビスチミン誘導体薄膜の光二量化による表面レリーフ形成、第九回ナノテク交流シンポジウム、2014年3月7日、横浜国立大学

㉗伊藤茉莉子・生方 俊、有機酸/スピロオキサジン混合薄膜の可視光による表面レリーフ形成、第九回ナノテク交流シンポジウム、2014年3月7日、横浜国立大学

㉘ Takashi Ubukata, Megumi Nakayama, Hideyuki Kihara, Photoformation of Surface Relief Using Photopolymerizable Anthracene Film, 12th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (12th ICFPAM), 2013年12月11日, Auckland, New Zealand

㉙生方 俊・有松研人・藤井祥平・横山 泰、スピロオキサジン薄膜の局所的な光異性化反応に基づく表面レリーフ形成、2013年光化学討論会、2013年9月13日、愛媛大学

㉚秋間美緒・川村 出・生方 俊・横山 泰、DNAに取り込まれたカチオン性ジアリールエテンのエナンチオ選択的フォトクロミズム、2013年光化学討論会、2013年9月12日、愛媛大学

㉛佐俣萌実・生方 俊・横山 泰、カルボン酸部位を有するジアリールエテンの蛍光スイッチング、2013年光化学討論会、2013年9月12日、愛媛大学

㉜高木和也・廣本祐馬・石井勝弘・生方 俊・横山 泰、含窒素配位子を有するジアリールエテンのフォトクロミズムと錯形成挙動、2013年光化学討論会、2013年9月11日、愛媛大学

㉝佐俣萌実・生方 俊、超分子形成により機能する光応答性キラルドーパントの創生、第17回液晶化学研究会シンポジウム、2013年6月13日、産業技術総合研究所

㉞ 生方 俊、Facile One-step Photopatterning of Polystyrene Films、第62回高分子年次大会、2013年5月30日、京都国際会議場

㉟ Samata Moemi, Takashi Ubukata, Control of Fluorescence Using Photochromic Diarylethene Having Two Carboxylic Acid Groups, Japan-France Bilateral Symposium on Photoresponsive Materials 2013 (JF-SYMPHONIA2013), 2013年4月26日, Aoyama Gakuin University, Japan)

[その他]  
研究者詳細  
[http://er-web.jmk.ynu.ac.jp/html/UBUKATA\\_Takashi/ja.html](http://er-web.jmk.ynu.ac.jp/html/UBUKATA_Takashi/ja.html)

## 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