

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：17501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620062

研究課題名(和文)光誘起表面レリーフ形成機構の根本的な解明への挑戦

研究課題名(英文)Approach to elucidation of nature of photoinduced surface relief grating formation

研究代表者

守山 雅也(Moriyama, Masaya)

大分大学・工学部・准教授

研究者番号：90334317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、フォトクロミック化合物のアモルファス薄膜にパターン露光することで、物質が自発的に移動して膜表面に凹凸構造(表面レリーフグレーティング：SRG)が形成されることに関するものである。光でのみ反応するフォトクロミックナフタセンキノンドリマーを使って、これまでに報告されているアゾベンゼン系のSRGとは異なり、露光後、暗所でレリーフが徐々に成長する場合があることをつきとめた。これまで有力とされてきた形成機構ではなく、物質の濃度差を光反応で作り出すことで膜の硬さなどの物性が変化し、SRGが形成されることが分かった。

研究成果の概要(英文)：SRG(surface relief grating) is sequential relief structures formed on an amorphous thin film of photochromic compounds. The SRG is produced on patterned-photoirradiated films by spontaneous mass transport. Naphthacenequinone dendrimers synthesized in this study exhibit photochromism based on reversible para-ana photoisomerization in an amorphous state as well as in solution. This photochromism proceeds only by light. We found that the SRG could be produced on the amorphous thin films of the naphthacenequinone dendrimers by stripe-patterned photoirradiation. This SRG gradually grew in the dark at room temperature, which is different from the SRG formation of azobenzene materials. Consequently, we succeeded in suggestion on new mechanism of the SRG formation.

研究分野：有機材料化学

キーワード：表面レリーフ フォトクロミズム アモルファス 薄膜 ナフタセンキノン

### 1. 研究開始当初の背景

フォトクロミック化合物のアゾベンゼン基を有するポリマー薄膜にパターン露光を行うだけで形成する規則的な凹凸構造(表面レリーフグレーティング(SRG))について、1995年の発見(Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 136; Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 1166.)以来、国内外を問わず、様々な報告がなされてきた。SRG形成には、光照射中に起こるアゾベンゼン基の *trans-cis* 異性化の繰り返しが必要で、光の電場や磁場から受ける力が物質(分子)移動に関与しているとする説が有力である。しかしながら、最近、アゾベンゼン基を持たない材料でもSRG形成が報告され、これらを含む包括的な形成機構の解明には至っていない。

研究代表者はアリールオキシナフタセンキノン誘導体のフォトクロミズム研究の過程で、アモルファスを形成する化合物を開発した。そのアモルファス薄膜に試験的にパターン露光を行い、図1(AFM画像)のようにSRGが形成することを見出した。これは、光照射直後の観察で形成確認されたものではなく、形成失敗と思いきや暗所で数週間保管していた試料を再確認したことで

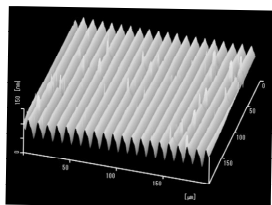


図1 SRGのAFM画像。

形成が確認されたものである。光照射中に繰り返し起こるアゾベンゼンの *trans-cis* 異性化による物質移動とはその機構が明らかに異なることが示唆された。それは、アリールオキシナフタセンキノン誘導体のフォトクロミック反応が、これまでのほとんどのSRG研究で使用されているアゾベンゼンやスピロピランとは異なり、光でのみ進行するものだからである。つまり、今回のように暗所でSRGが形成される過程(=物質が移動する過程)では、反応そのものとSRG形成との間に関係がないことを示している。

このような光にのみ可逆的に反応するアリールオキシナフタセンキノン誘導体を用いれば、光反応後の状態を暗所で安定に保持できるため、照射部と未照射部の膜の硬さや密度、 $T_g$ の違い、膜の硬さとSRG形成時間の関係などを的確に評価可能であると考え、本研究を行うに至った。

### 2. 研究の目的

本研究は、国内外の研究者がいくつかの形成機構を提案しているものの、総合的な結論には至っていない表面レリーフグレーティング(SRG)形成に関して、根本的な機構解明を目指すものである。アモルファス状態を形成し、光にのみ反応するフォトクロミック化合物のアリールオキシナフタセンキノンを用いて、光反応前後での膜の硬さなどの膜物性を的確に評価し、膜の状態とSRG形成の

様子(構造、形成速度)との関係を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

まず、アモルファス状態をとり、光にのみ反応する dendritic (樹状) 型のフォトクロミックナフタセンキノン複数を高純度で合成した。それらの熱物性を示差走査熱量測定(DSC)とアモルファス固体状態でのフォトクロミック挙動を紫外可視吸収スペクトル、NMR測定および液体クロマトグラフィ分析により調べた。

ナフタセンキノン dendritic の数百ナノメートル~1マイクロメートル程度の厚さのアモルファス固体薄膜を石英基板上にスピコートで作製した。この薄膜に5マイクロメートル間隔のライン&スペースのフォトマスクを介して紫外光(波長365nm)をパターン照射、または一度薄膜全面に紫外光照射した後に可視光(波長436nm)をパターン照射した。レリーフの形成の確認は目視での干渉色の観察、原子間力顕微鏡(AFM)観察、白色干渉顕微鏡観察、赤色レーザー光の一次回折光強度測定を併用して行った。基板温度のSRGの成長に及ぼす効果については光照射した薄膜を暗所中、ホットプレート上でアニリングし、上記測定方法でSRG形成を評価した。

### 4. 研究成果

図2に示す世代の異なる2種類のナフタセンキノン dendritic (G0とG1)を高純度で合成した。これらは、室温で安定なアモルファス固体を形成した。熱物性測定等から、G1は70付近で一部がアモルファスから結晶に転移することが分かった。

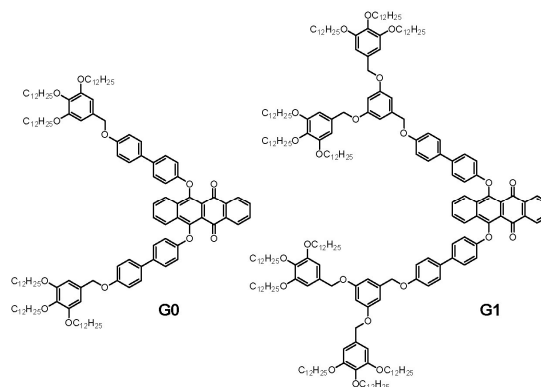


図2 ナフタセンキノン dendritic, G0とG1の分子構造(両方とも *para* 体)。

ナフタセンキノン dendritic は、溶液中、紫外光照射で *para* 体から *meta* 体に、可視光照射で *meta* 体から *para* 体に効率よく可逆的に光異性化することが分かっている。今回、アモルファス薄膜中で調べた結果、G1の場合、紫外光照射で40%程度 *para* 体から *meta* 体に異性化することが分かった。

このG1のアモルファス薄膜に、室温で紫

外光をパターン照射したところ、照射部分の色が変化し反応が進行していたが、レリーフは形成していなかった。このサンプルを暗所で40, 50, 55, 60 でアニーリングし、時間経過に対するレーザーの一次回折光強度の変化を追跡した。その結果を図3に示す。40では、ほとんど回折光強度は増加せず、200時間経ったサンプルのAFM観察でも深さ2 nmほどのレリーフが形成されているだけであった(図3a)。一方、50, 55, 60 でアニーリングしたサンプルは、時間経過とともに回折光強度の増加が観察された(図3b, c, d)。特に50では200時間経過したあたりから著しく増加し、55ではアニーリング直後から指数関数的に一樣に増加した。レリーフの深さは50が400時間で20 nm, 55が100時間で40 nmまでに成長することが分かった。60では、アニーリング直後、急激に回折光強度が増加したが、その後減少に転じること

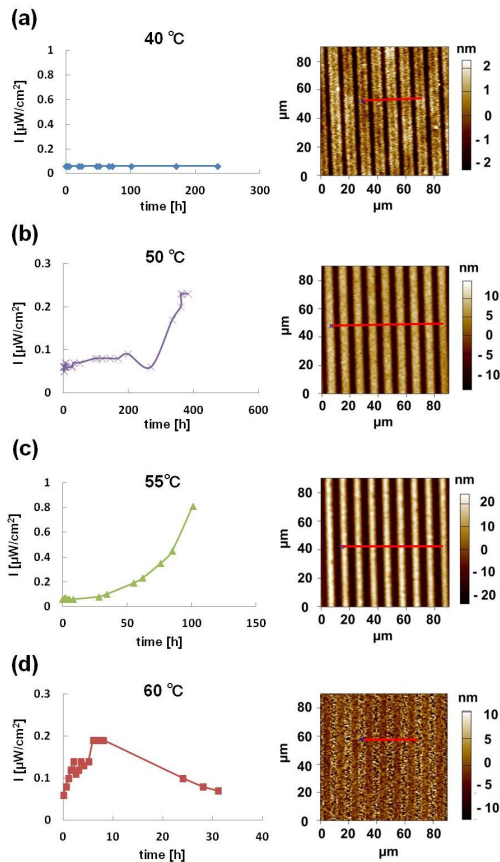


図3 パターン照射したG1薄膜のアニーリングのSRG形成に及ぼす効果。左はレーザー回折光強度の時間変化、右は最終段階でのAFM画像。アニーリング温度：(a)40, (b)50, (c)55, (d)60。

も分かった。いずれにせよ、この結果は、光反応した部分が一度作られると、その後の暗所放置で徐々にSRGが成長することをはっきりと示しており、従来のアゾベンゼン系で言われている照射中に繰り返される異性化反応によってSRGが形成されるとするメカニズムは、少なくとも本系では当てはまらない。本研究結果の原因は熱物性による薄膜の

硬さ(=流動性)だと考え、AFMを使って、薄膜のヤング率(55)を見積もった。その結果、紫外光未照射部(para体)が2.48 MPaであったのに対し、紫外光照射部(ana体)は1.98 MPaとなり、照射部がわずかに軟らかいことが判明した。

SRG形成における物質移動の方向をAFMおよび白色干渉顕微鏡観察で調べた結果、図4に示すように、紫外光照射部(ana体)が凹んでいることから、紫外光照射部から紫外光未照射部(para体)に移動していることが分かった。一方、薄膜全面に紫外光照射した(=ana体にした)後に可視光パターン照射した(para体に戻した)サンプルでは、可視光照射部が凸になった。つまり、本系では、ana体が多い領域からpara体の領域に物質移動が起こることを示しており、先のヤング率の結果を考え合わせると、軟らかい部分から硬い部分に物質移動が起こっているとも考えられる。

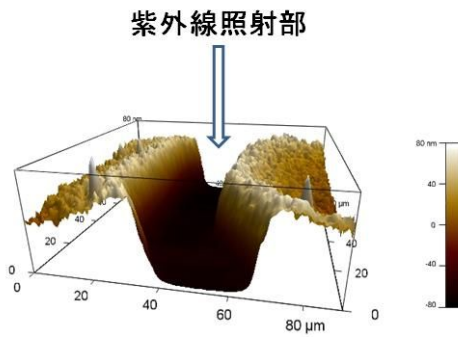


図4 G1薄膜での物質移動後のAFM画像。

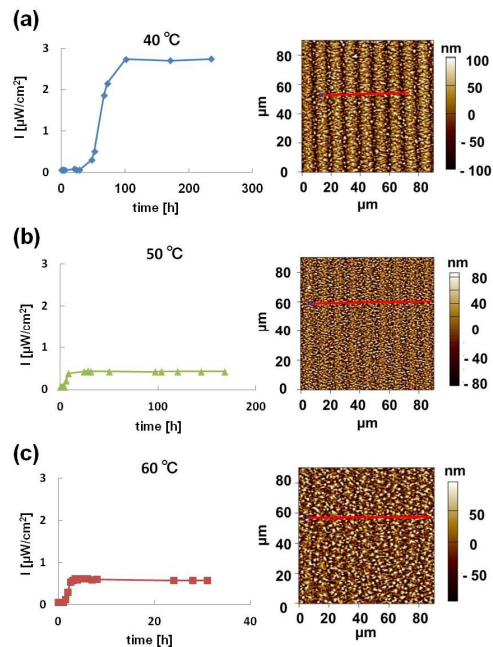


図5 パターン照射したG0薄膜のアニーリングのSRG形成に及ぼす効果。左はレーザー回折光強度の時間変化、右は最終段階でのAFM画像。アニーリング温度：(a)40, (b)50, (c)60。

同様にG0の薄膜のSRG形成についても調べると、暗所でレリーフが成長すること、その成長はアモルファスが結晶化することで停止することが新たに分かった(図5)。図5のAFM画像中の細かな粒は結晶である。結晶化して硬くなることで物質移動が起こらなくなると考えることができる。

また、G1薄膜の厚さを変えて、紫外光でのパターン露光、60°でのアニーリングを経てSRG形成を試みた結果、膜が薄い場合は、アニーリング後もレリーフ形成は起こらず、逆に厚い場合はアニーリング前にわずかにレリーフ形成が起こるものの、アニーリングによりレリーフが消失することが分かった。これは、膜厚によりレリーフが形成する表層部(空気との界面)部の硬さが異なるものと考えている。

以上、本研究は、光照射中の化学反応がSRG形成に重要との従来の定説に一石を投じる結果となった。物質の濃度差を光反応で一度作り出せば、その部分的な硬さなどの物性が変化し、物質移動が起こり、SRGが形成されるものと考えられる。室温でも熱による異性化が起こるために本研究と同じ観点では詳細に調べられていないが、SRG研究では最も広く用いられているアゾベンゼン系でも、膜の硬さの光誘起変化がレリーフ形成の本当の駆動力である可能性があるものと考えている。本系では、物質移動可能な膜の硬さにするためにアニーリングが必要であったが、アゾベンゼン系の場合、室温でも十分に移動可能な硬さであると推察される。

#### 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)

[学会発表](計7件)

守山雅也、植島智美、内田裕也、河野尚洋、ナフタセンキノンコアを有する樹状型高分子のフォトクロミズム、第62回高分子年次大会、2013年5月30日、京都国際会館(京都府京都市)。

植島智美、河野尚洋、内田裕也、永野修作、関隆広、守山雅也、フォトクロミックナフタセンキノンデンドリマー薄膜の光誘起表面レリーフ形成、第62回高分子討論会、2013年9月12日、金沢大学(石川県金沢市)。

秦隼人、阿部康成、植島智美、河野尚洋、内田裕也、守山雅也、ナフタセンキノンオリゴマーのフォトクロミズム、日本化学会第94春季年会、2014年3月28日、名古屋大学(愛知県名古屋市)。

守山雅也、植島智美、河野尚洋、甲斐秀平、武島隆宏、永野修作、関隆広、ナフタセンキノンデンドリマーのフォトクロミズムによる表面レリーフ形成、第63回高分子

討論会、2014年9月26日、長崎大学(長崎県長崎市)。

甲斐秀平、植島智美、河野尚洋、武島隆宏、向井孝次、永野修作、関隆広、守山雅也、フォトクロミックナフタセンキノンデンドリマー薄膜における光誘起SRG形成、第19回液晶化学研究会シンポジウム、2015年5月15日、名古屋大学(愛知県名古屋市)。

甲斐秀平、植島智美、河野尚洋、武島隆宏、永野修作、関隆広、守山雅也、フォトクロミックナフタセンキノンデンドリマーの光誘起物質移動、第52回化学関連支部合同九州大会、2015年6月27日(発表決定)、北九州国際会議場(福岡県北九州市)。

Masaya Moriyama, Shuhei Kai, Tomomi Ueshima, Naohiro Kawano, Asami Takagaki, Yasunari Abe, Hayato Shin, Takahiro Takeshima, Koji Mukai, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, Photochromism and photoinduced mass transport of naphthacenequinone compounds, 2015年12月17日(発表決定), Pacificchem2015, ハワイ・ホノルル(アメリカ合衆国)。

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

守山 雅也 (MORIYAMA Masaya)

大分大学・工学部・准教授

研究者番号：90334317

##### (2)連携研究者

永野 修作 (NAGANO Shusaku)

名古屋大学・VBL・准教授

研究者番号：40362264