

## 表層の光反応のみで高分子膜全体が動く —光によるレリーフ構造形成法の新提案—

名古屋大学大学院工学研究科の北村 一晟 博士後期課程大学院生、関 隆広 教授、原 光生 助教、永野 修作 立教大学理学部教授らの研究グループは、光に反応しない高分子膜でも表層のみの分子膜の光反応で、フォトパターン通りに膜全体が大きく動き、表面レリーフ構造<sup>\*1</sup>ができる現象を見出しました。

1995年に光に反応（トランス-シス光異性化反応）するアゾベンゼン<sup>\*2</sup>の高分子膜へのパターン露光で、物質移動がもたらされ、表面レリーフ構造が形成される現象が発見され、既に化学と物理の両面から現象の理解や応用へ向けて多く研究されています。これまでは膜内全体にアゾベンゼンが存在する高分子膜で実験が進められてきました。また、なぜ光を当てると物質移動が起こるかについても多くの議論があり、現在でも明確に説明されていません。

本研究では、光に反応しない液晶高分子膜（膜厚：数 100 nm）の表面に数 nm レベルのアゾベンゼン高分子膜をのせました。これまでの常識に反して、膜内にアゾベンゼンが存在しなくても、表面層の光反応だけで効率的に表面レリーフが形成されることを見出しました。表面だけの作用であることから、この液晶高分子系での物質移動は従来ほとんど考慮されなかった表面張力差によるマランゴニ効果<sup>\*3</sup>で起こることを明らかにしました。この手法では、光に反応しない高分子膜素材も光物質移動の対象になり、可視域に光吸収を持たない透過型回折格子<sup>\*4</sup>やマイクロレンズアレイ<sup>\*5</sup>等の光学素子の簡便な作製などへの応用が期待されます。

この研究は、2020年7月29日付（日本時間18時）英国科学誌「Scientific Reports」の電子版に掲載されました。

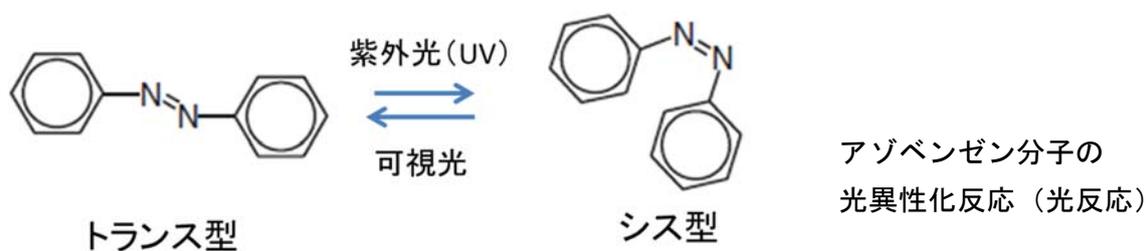
この研究成果は、日本学術振興会・科学研究費補助金基盤研究 S（16H06355）と基盤研究 B（19H02774）の支援を受けて行われたものです。

## 【ポイント】

- これまでの常識に反して、表面のみに光反応性のアゾベンゼンを設けるだけで、光に応答しない液晶高分子膜でも、膜全体に及ぶ大きな光物質移動現象が起こることを見出しました。
- 高感度に動くアゾベンゼン液晶高分子膜の光物質移動現象の原因は、これまでほとんど考慮されなかったマランゴニ対流（効果）であることを、実験的に初めて明らかにしました。
- この方法では、光を吸収せず光に反応しない高分子膜でもレリーフを作製できる道を拓くもので、光レリーフ形成の適用範囲を広げることができます。

## 【研究背景と内容】

1995年にカナダと米国のグループによって、アゾベンゼン高分子膜表面にレーザー干渉光を照射することで、平滑な膜から物質の移動が起こり、表面レリーフが形成される現象が発表されました。一方、当グループでは2000年にアゾベンゼン液晶高分子膜を使うことで、2~3ケタ少ない光量で、高感度で同様な物質移動が起こる現象を発表しています。光物質移動は現象の不思議さに加え、光リソグラフィ法<sup>\*6</sup>では溶媒で現像してレリーフ構造を作成しますが、この手法では光照射を行うだけでパターン通りのレリーフ構造が“自然に”できるため、現像不要で環境負荷の少ない新たな表面加工法としての期待から大いに注目されてきました。これまで米国、ヨーロッパ、日本を中心とする多くの研究者がこの現象の解明と応用展開に取り組んできました。光物質移動現象はアゾベンゼン分子のトランス-シス異性化反応（下図）が関連していることは間違いありませんが、具体的な物質移動の機構については、いまだに明確な説明がなされていません。



今回の研究では、当グループの最近の研究から得た着想で、高感度に動く液晶高分子の光物質移動の現象は表面からの作用が重要であると仮定し、光に応答しない液晶高分子膜を用いて、その表面だけに光に反応するアゾベンゼン高分子膜をのせて光を当てる実験を行いました（図1）。表面膜の膜厚を分子レベルで正確に制御するために、光に反応しないPCPBz膜（図1右の青い膜）の上にラングミュア-シェファー（LS）法<sup>\*7</sup>でPAzの単分子膜（膜厚2nm）を一層ずつ丁寧に表面へ転写し（図1右の黄色い表面膜）、その後フォトマスクを介して、適切な温度条件で紫外光を照射しました（図1）。



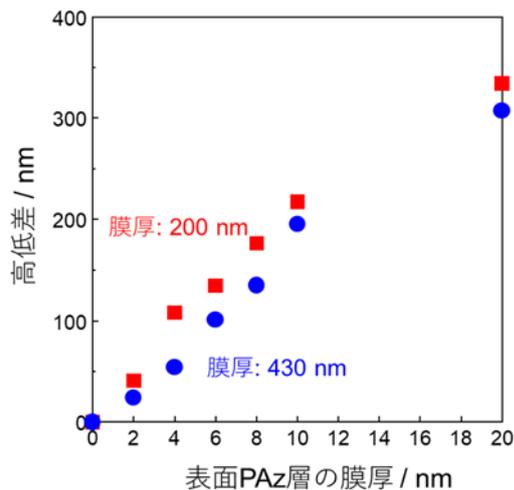


図3 表面のPAz層の膜厚と形成されるPCPBz膜の光レリーフ構造の高低差の関係。下地の膜厚には関係せず、表面PAz層の20倍ほどの高低差ができる。

図4には、PAz単独膜で作成した表面レリーフ構造とPAz膜(5%)を表面に析出させたPCPBz膜のレリーフ構造を比較しています(左)。左図の上は目視の膜の写真であり、下は白色干渉顕微鏡<sup>9</sup>で観測した表面形状を示しています。5%のPAz表面膜があるPCPBzで、PAz単独膜と同様なレリーフ構造ができています。右図は紫外可視吸収スペクトルですが、5%のPAz表面膜があるPCPBzは純粋なPCPBz膜とほぼ同じ光吸収特性を示しており、強い光吸収がないことから、実質的に無色透明のレリーフ膜ができます。通常アゾベンゼン高分子膜は黄色に着色しており透過型回折格子などの光学素子に応用しにくいことが欠点ですが、本研究で簡便に無色透明のレリーフ膜を作ることに成功しました。図4ではレリーフの構造が分かりにくいので、PAz:PCPBz(5:95)混合膜の同じデータの立体図を図5に示します。

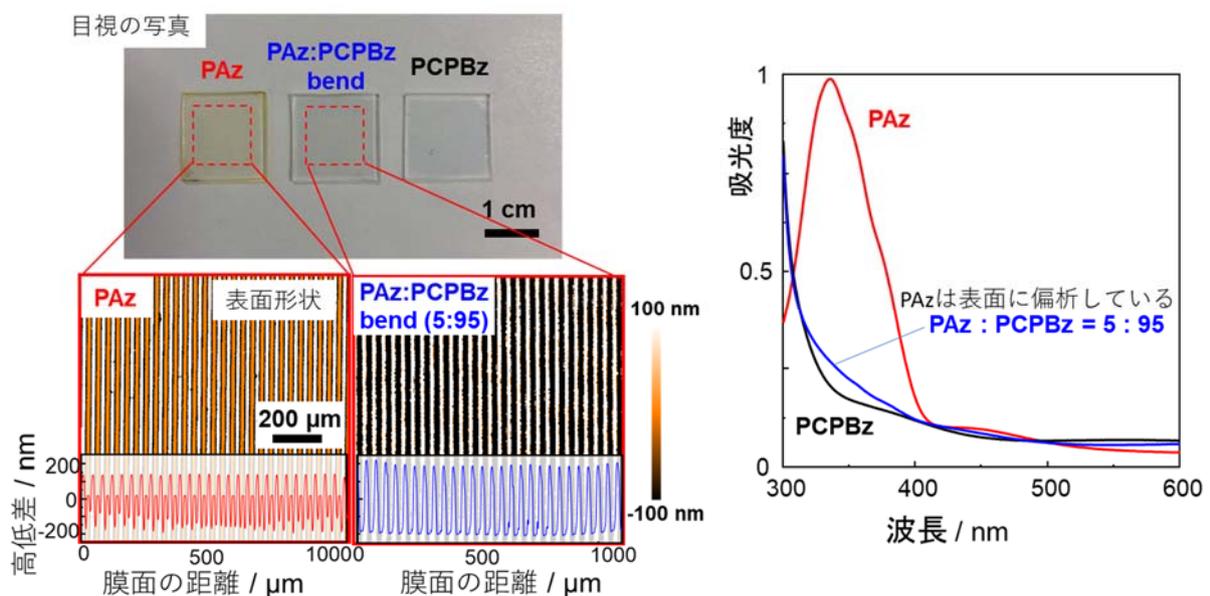
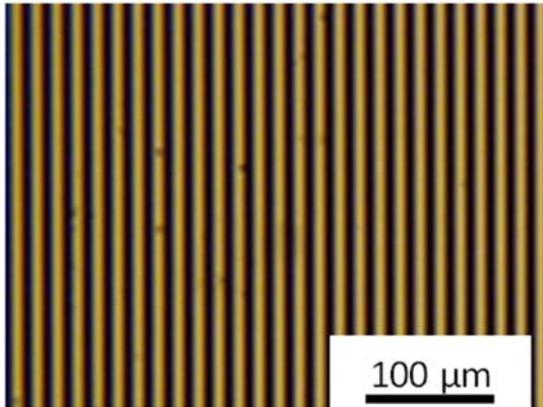


図4 PAz単独膜とPAz:PCPBz(5:95)の混合膜の表面レリーフ膜の目視写真と白色干渉顕微鏡で評価した表面形状(左)、および膜の光吸収スペクトル(右)。PAz:PCPBz(5:95)の混合膜(PAzは表面偏析している)の吸収特性はPCPBzの単独膜とほとんど変わらず、PAz単独膜のような強い光吸収は無い。

## フォトマスク



## 形成されるレリーフ構造

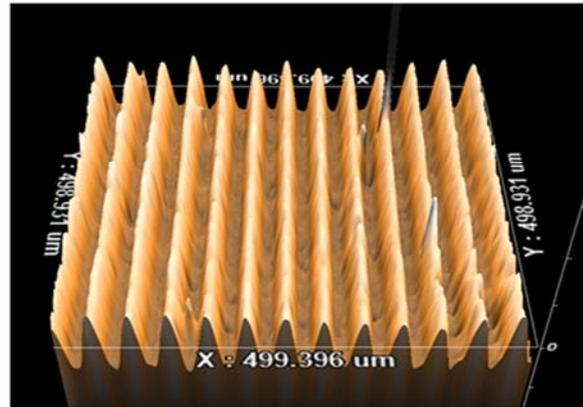


図5 フォトマスク (20 μm ピッチ) とそのパターン通りに形成された PAz:PCPBz (5:95) の混合膜 (PAz が表面に存在している) のレリーフ構造の立体画像 (白色干渉顕微鏡像)

表面だけの作用で大きな物質移動が起こることから、この現象はマランゴニ効果によるものと考えられます。動く方向は紫外光が当たっていない部分から紫外光露光部分です。これは膜表面でトランス型からシス型へのアゾベンゼンの光異性化が起こったため、表面張力がより大きな露光部へのマランゴニ対流が発生したものと説明できます。移動方向が偏光の方向に依存しないことから、マランゴニ効果が移動の原因であることを裏付けます。

さらに逆の実験ですが、光表面レリーフが効率的に形成される PAz の膜の表面に 2 nm 厚の長鎖アルキル高分子の単分子膜を LS 法で 1 層覆うだけで、物質移動がほとんど起こらなくなることわかりました。これは、膜内部のアゾベンゼン高分子が光異性化しても、分子レベルでも紫外光照射で表面張力が変わらない素材で覆われるために移動現象が起こらなくなるためと考えられます。この事実は、マランゴニ効果が主要な物質移動の原因であり、2 nm という無視できるレベルの僅かな最表面の膜だけで極めて大きな効果が得られることを示しています。

### 【成果の意義】

- 1995 年のアゾベンゼン高分子膜で起こる光表面レリーフ現象は、最初の発見以来、物質が動く原因について多くの提案がなされてきましたが、物質が移動するメカニズムは明確には示されてきませんでした。ごく最近マランゴニ対流に基づく解釈が提案され始めたが、当グループで扱っている液晶高分子膜系では、このマランゴニ対流の発生が物質移動の主要な原因となることを、初めて実験的に明らかにしました。
- 液晶配向では、配向膜と呼ばれる基板表面あるいは空気側表面に存在する僅かな分子層もつ情報が増幅されて、液晶全体に影響が及びます (コマンド表面、液晶ディスプレイの液晶配向制御ではこのプロセスを利用しています)。本研究では、レリーフが形成される物質移動現象においても、こうした微量の表面分子層の情報が増幅されるいわゆるコマンド表面現象と捉えることができます。
- アゾベンゼン高分子膜は着色しており、これが応用上の妨げとなってきました。本手法では、実質上無色透明な高分子膜の表面に自在にレリーフ構造を作ることができ、特に光学素子を

想定した際の応用範囲が大きく広がります。

## 【用語説明】

- 1) 光表面レリーフ（構造）形成：1995年にアゾベンゼン高分子膜にレーザー干渉光を当てるだけで膜物質が横方向に移動して、干渉縞通りの表面形状ができることが発見された。光リソグラフィー（注6を参照）は露光後に溶媒現像を通して表面形状を作製するのに対して、光表面レリーフ形成法は、パターン露光だけでレリーフが形成される溶媒現像が不要である（ただし、光リソグラフィーのような高い解像度は得られない）。この研究で用いている液晶高分子では感度が高く、実験用ランプの紫外光をマスク越しに露光するだけで、その形状通りのレリーフ構造が形成される。ここでは光物質移動の言葉も同じ意味で用いている。
- 2) アゾベンゼン： 代表的なフォトクロミック分子で、2個のベンゼン環が-N=N-で結合した構造を持つ。トランス型（棒状）とシス型（屈曲状）の2つの状態をとり、紫外光を照射されると光異性化を起し、安定状態であるトランス型からシス型へ変化する。シス型では極性構造となるために表面張力が大きくなる。
- 3) マランゴニ効果： 流体の表面張力が場所によって異なる場合、表面張力の小さい部分から大きい部分へと流体が動いて対流がおこる効果。水のような低い粘度のものでは対流で表面形状は変化しにくいですが、高分子膜のような高粘度な膜になると、表面形状が変化する。塗装の際に表面に汚れがあると、そこを起点として塗装膜に凹凸ができてしまう原因であり、通常、技術上は厄介な現象である。本研究では、一般的に厄介な現象を有用な技術として利用する意図がある。
- 4) 透過型回折格子： 光を透過させてスリットを一定間隔に配置して干渉させる型の回折格子。
- 5) マイクロレンズアレイ： レンズを多数並列的に配列し像を重ね合わせて全体で一個の像を形成する光学系。通常のレンズと比較して物像間距離を小さくできる特長があり、複写機、プリンター等で使用されている。
- 6) 光リソグラフィー法： 半導体集積回路や液晶ディスプレイなどの製造において、光レジスト（感光性の物質）を塗布した材料の表面をパターン状に露光し、露光部と未露光部での溶媒への溶解度の違いを利用してどちらかを洗い流して微細なパターンを形成する技術。
- 7) ラングミュア-シェファー（LS）法： 薄膜を分子1層（単分子膜）ずつ高精度で作製する手法。水面に形成された単分子膜（1分子の厚みの膜）をガラス板などへの基板上に垂直に動かしながら引き上げる方法をラングミュア-プロジェクト法、基板を水平にして転写する方法をラングミュア-シェファー法と呼んでいる。本研究は後者を用いている。操作の回数に従って膜厚を分子レベルで制御できる。

8) 原子間力顕微鏡： 微小な探針を膜表面に接触・走査して表面形状や表面特性を評価し、画像化する顕微鏡。

9) 白色干渉顕微鏡： 光の干渉を利用して非接触で表面形状を膜厚方向 0.1 nm 以下のレベルの高精度で観測できる顕微鏡。膜厚方向は 0.1 nm 以下のレベルで観測できる。

### 【論文情報】

雑誌名： Scientific Reports (2020年7月29日付けの電子版)

論文タイトル： Photo-triggered large mass transport driven only by a photoresponsive surface skin layer

著者： 北村 一晟 (名大院工博士後期課程学生)、加藤 圭祐 (名大院工修了生)、Rafael Benjamin Berk (ミュンヘン工科大, NUPACE 学生)、仲井 崇 (名大院工修了生)、原 光生 (名大院工・助教)、永野 修作 (立教大理・教授)、関 隆広 (名大院工・教授)

DOI : [10.1038/s41598-020-69605-8](https://doi.org/10.1038/s41598-020-69605-8)