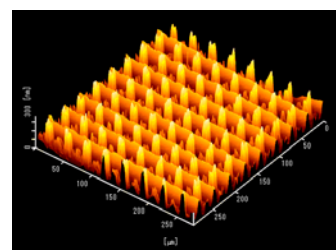


ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	2. 光化学の応用展開
中項目	2-4. 光機能材料
小項目	2-4-7. 光形態変化、光レリーフ

概要（200字以内）

光重合やフォトクロミック反応によって種々の材料形態やパターンが変化する現象が知られている。ここではフォトクロミック分子を用いた光応答薄膜系における光形態変化および光誘起レリーフ形成に焦点を絞って紹介する。これらは現像過程を要しない新たな造型技術や動的で、非接触に機能する光応



答システム創出への展開が期待される。種々の機能材料系との複合化、ナノ～巨視サイズにわたるシームレスな制御プロセスの創出も今後の重要な課題である。

2 段照射で得たアゾベンゼン液晶高分子薄膜の物質移動による光レリーフ形成の例

現状と最前線

1. 光照射によるレリーフ形成

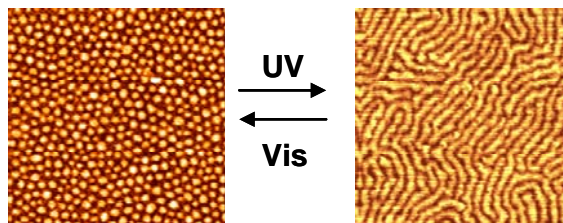
アゾベンゼン高分子膜に比較的弱いレーザー干渉光を照射することで、膜物質の移動が誘起され、表面レリーフが形成される現象が、1995年にカナダ Natansohn/Rochon グループと米国 Tripathy/Kumar のグループによってほぼ同時に報告された。この報告は光反応高分子の研究に大きなインパクトを与え、物質移動現象の理解へ向けた基礎研究から現像不要かつ書き換え可能な表面レリーフが形成される技術的観点から大きな研究の盛り上がりを見せた。膜への遠隔操作による光-力学エネルギー変換系とみなすこともできる。

一般的にはプッシュプル型でシス体が不安定なアゾベンゼンをもつ非晶性の高分子薄膜が用いられる。このような膜では、光照射により可塑化された膜に光と膜物質で働く光の電場ベクトルに依存した電磁気学的な力により移動すると解釈されている（photo-induced mass transfer）[1]。一方、シス体が安定で柔軟な液晶膜系では、液晶相⇌等方相の光相転移に伴った自己集合化に基づく全く別の機構での物質移動が観測される。この場合は移動そのものに光電場は関係しないため、移動方向に偏光依存性は無く、移動効率は照射光量が3桁ほど少ない高感度な系を与える（photo-triggered mass transfer）[2]。これらの物質移動機構について多くの論文が報告されかなり理解が進みつつあるが、いまだに完全に解明されているわけではない。今後も多くの議論がなされていくであろう。

最近では操作型顕微鏡のプロープを用いた極微領域や微粒子近接場を用いたレリーフ形成など、精緻で多様なアプローチも展開されていることに注目したい。

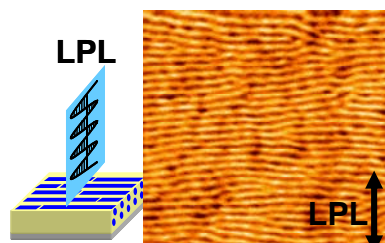
2. ナノパターンの形態と配向の光制御

光により種々の 2 次元材料のパターンやその配向を制御できることがわかってきた[3]。アゾベンゼン分子を含む高分子の水面単分子膜に光照射を施すことで、伸縮現象が誘起される。大きいもので約3倍もの伸縮が観測される。こうした光応答高分子単分子膜を、ブロック鎖のひとつに有するブロック共重合体の単分子膜では、光照射によりブロックの占有面積分率が変化するために2次元マイクロ相分離構造のナノ組織の光制御が実現される。こうしたナノパターンの光制御を高精度に実現できれば、これを鋳型に用いて各種機能材料を光で自由にパターン化する技術創出へ発展することが期待される。



アゾベンゼンを含むブロック共重合体の水面単分子膜における光誘起ナノ相分離構造の変化

通常、ブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造は表面にそのまま露出するとは限らないが、液晶性のブロック鎖を利用すると、表面までそのまま相分離構造が露出しやすくなる。液晶の強い配向協同性を利用すると、偏光を用いてマイクロ相分離のナノ組織を巨視的にそろえることも可能であることもわかってきた。ナノ構造を光レリーフ構造に階層的に組み込むこともできる。



直線偏光 (LPL) を利用したナノ構造の巨視的配向化

[1] 茨田・福田・伊藤, 高分子, **56**(7), 49 (2007),

[2] 生方・是津・関, 液晶, **8**(2), 94 (2004).

[3] T. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (Account), in press (2007).

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

光誘起物質移動によるレリーフ形成の正確な理解

アゾベンゼン以外の光反応分子を用いた光レリーフ形成や光形態変化の観測

ブロック共重合体ナノパターンの光による巨視的およびパターンニング制御の確立

レリーフ及び光誘起パターンを利用したテンプレートプロセスの実現

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

無機/有機各種機能材料との複合化による光機能化

現像不要な光レリーフ形成を用いた実用的なシステムの実現

光応答パターンを利用した実用的なナノ構築プロセス実現

キーワード

フォトクロミック反応、光配向、単分子膜、液晶、ブロック共重合体

(執筆者：関 隆広)