



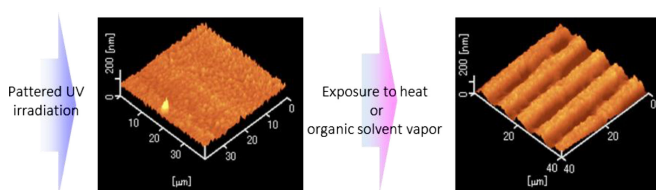
〔ノ ー ト〕

ジアセチレンの薄膜における表面レリーフの光形成

岩本 陽太*¹・生方 俊*¹

(受付 2019 年 2 月 12 日・審査終了 2019 年 4 月 3 日)

(早期公開 2019 年 6 月 13 日・DOI:10.1295/koron.2019-0019)



1 緒 言

物体表面に微細加工を施す技術は、光学デバイスや集積回路などを作製するために用いられる重要な技術である。今日では、感光性ポリマーを利用したフォトリソグラフィによる加工が主流ではあるが、種々の微細加工方法が提案されている¹⁾。一方、フォトリソグラフィ法とは異なる微細加工法とも言える表面レリーフ (Surface Relief; SR) の光による形成の方法が報告された^{2),3)}。これは薄膜に空間的にパターンを有する光照射を施す点はフォトリソグラフィ法と同様であるが、照射パターンと一致した凹凸構造が薄膜を構成している分子の自発的な移動により形成される。そのため、工程が少なく、簡易で低環境負荷の微細加工技術として実用化が期待され、その形成原理から応用まで広く研究されている^{4),5)}。

SR の光形成は、アゾベンゼンを側鎖に有するアモルファス高分子薄膜において見いだされた現象である^{2),3)}が、近年では低分子アゾベンゼン系^{6),7)}、アゾベンゼン以外のフォトクロミック化合物系^{8),9)}、汎用高分子系^{10),11)}、結晶系^{12)~14)}などにも広く展開されている。筆者らは、低分子化合物からなる薄膜では SR が高感度に形成される一方で安定性が低く、高分子化合物からなる薄膜では安定性に優れているが感度が低いという傾向があることを見だし、光照射により二量化反応が生じるアントラセンを分子内に二つ有する光連結性材料の薄膜

において、高感度に SR が形成し、かつ形成した SR が高安定となることを報告した¹⁵⁾。

このように、SR の光形成はさまざまな化合物を用いて達成されているが、そのすべての系を統一して説明できる形成メカニズムのモデルはなく、種々の化合物を用いた SR の光形成のデータの蓄積は SR の光形成のメカニズムの解明に貢献すると考えられる。また、光連結性材料の中でも結晶薄膜を用いた SR 形成の報告例はない。そこで本研究では光によりトポケミカル重合が可能な結晶薄膜を形成するジアセチレン (DA) 化合物に注目した。

DA 化合物の結晶は、紫外光照射などにより重合し、ポリ DA (PDA) 結晶となるものがあることが知られている^{16),17)}。このような DA や PDA のパターンニング形成に関する報告例もわずかではあるが存在する。Schwoererらは、DA の単結晶に 257 nm のレーザーを干渉露光することで格子の形成に成功した¹⁸⁾。彼らは、形成した格子の表面形状については報告していない。また、Sandmanらはアゾベンゼン側鎖で修飾した PDA の薄膜において SR の光形成に成功している¹⁹⁾。しかし、アゾベンゼン基を含まない DA もしくは PDA の SR 形成の報告はない。また、PDA は、熱や有機溶媒の影響により主鎖のコンフォメーション変化に伴う極大吸収波長 (λ_{\max}) のシフトが生じること^{20),21)}や導電性高分子²²⁾であることなどさまざまな特徴を有しており SR 形成に成功した際には付加価値も期待できる。そこで筆者らはアゾベンゼン基を含まない DA 化合物薄膜の SR 形成に挑戦し、いくつかの DA 化合物 (Scheme 1) において成功したので、ここで報告する。

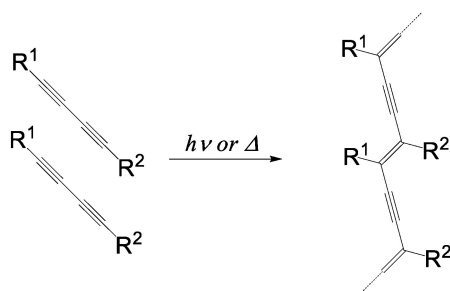
2 実 験

2.1 試料

8,10-ヘンイコサジン酸 (DA1) および 10,12-ペンタコサジン酸 (DA2) は、和光純薬工業 (株) から購入した試薬をそのまま用いた。5,7-ドデカジン-1,12-ジオール

*¹ 横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門 (〒247-0064 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

ジアセチレン薄膜の表面レリーフ



	Substituents (R ¹ , R ²)		Melting point / °C
DA1	CH ₃ (CH ₂) ₉ —	HOOC—(CH ₂) ₆ —	52.7
DA2	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ —	HOOC—(CH ₂) ₈ —	65.2
DA3	CH ₃ (CH ₂) ₃ O—C(=O)—CH ₂ —N—C(=O)—O—(CH ₂) ₄ —		75.9
DA4	CH ₃ —C ₆ H ₄ —S(=O) ₂ —O—CH ₂ —		89.8

Scheme 1. Reaction of DA compounds, chemical structures of the molecules used in this study and their melting points.

ビス [(ブトキシカルボニル) メチル] ウレタン} (DA3)²³⁾ および 2,4-ヘキサジイン-1,6-ジオールジトシラート (DA4)²⁴⁾ は、既報の方法に従い合成した。

2.2 薄膜作製

DA1-3 は酢酸エチル、DA4 はアセトンに溶解し、洗浄した石英もしくはガラス基板にミカサ (株) 製スピコーター (1H-D7) を用いて 1000 rpm で 50 秒間、続いて 3000 rpm で 2 秒間の条件でスピコートすることで DA 薄膜を作製した。作製した薄膜の膜厚は、薄膜に傷をつけ、その傷の深さをセイコーインスツル (株) 製原子間力顕微鏡 (AFM) (SPA300/SPI3700) を用いて測定することで評価した。

2.3 光照射および加熱

作製した薄膜に光照射を行った。光源として朝日分光 (株) 製キセノン光源 (LAX-C100) を用い、ミラーモジュールとフィルターを組合せて波長 254 nm の光を取り出した。フォトマスクを介した露光を行う際には、ミタニマイクロニクス (株) 製フォトマスクを薄膜に密着させ、波長 254 nm の光を照射した。加熱を施す際は、(株) 井元製作所製ホットステージ (IMC-002D) を用い、試料の表面温度は、アンリツ (株) 製熱電対温度計 (HD-1202K) を用いて、検量線を作成して評価した。

2.4 測定

試料の融点は、セイコーインスツル (株) 製示差走査熱量計 (DSC) (EXTRA 6000) を用いて 10°C/min の昇温速度で試料を加熱した時に現れる吸熱ピークより評価した。作製した薄膜は、オリンパス (株) 製光学顕微鏡 (X71S1F-3) を用いて観察を行った。薄膜の紫外可視吸収

スペクトルは、(株) 島津製作所製紫外可視分光光度計 (MultiSpec 1500) を用いて得た。形成した SR の表面形状は、セイコーインスツル (株) 製 AFM (SPA300/SPI3700) を用いて測定し、得られたデータはセイコーインスツル (株) 製 AFM (SPI3800N) の解析ソフトを用いて解析した。

3 結果と考察

3.1 薄膜と光反応

四種の DA 化合物の融点を Scheme 1 の表に示す。DA1-4 において 52.7°C から 89.8°C の範囲に融点が観察された。これらの DA 化合物を用いて得られた DA 薄膜は、DA3 薄膜を除いて、クロスニコル下で数十 μm スケールの明暗のドメイン模様が観察され、少なくとも DA1, DA2, DA4 については結晶薄膜であることが確認された。それぞれの薄膜の膜厚は DA1 が 60–100 nm, DA2 が 80–90 nm, DA3 が 60–90 nm, DA4 が 50–80 nm であり、膜厚のばらつきは大きいものの、いずれも 100 nm 弱の膜厚の薄膜が得られることがわかった。

DA1-4 薄膜に波長 254 nm の紫外光を照射すると、いずれの DA 薄膜においても 600 nm 付近に吸収極大を有する新たな吸収帯が出現し、照射時間とともにその吸光度は増加し、薄膜は青色を呈した。このことから DA 薄膜において、トポケミカル重合が進行し、PDA が生成したことが確認された。これらの薄膜を加熱すると、DA4 以外の DA1-3 薄膜において、この吸収帯の吸光度は減衰し、500 nm 付近に吸収極大を有する新たな吸収帯が出現し、加熱時間とともにその吸光度は増加し、薄

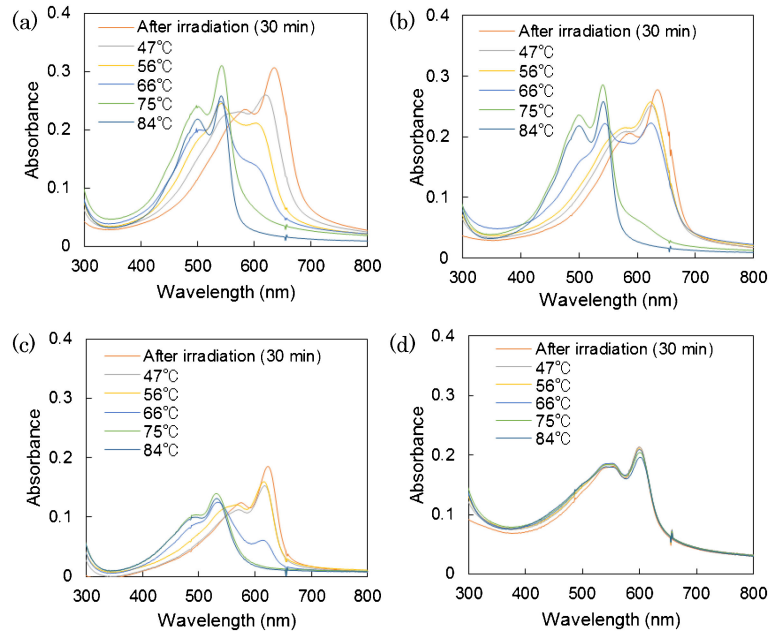


Figure 1. (Color online) Absorption spectral changes of DA (a: DA1, b: DA2, c: DA3, d: DA4) films by stepwise heating at each temperature for 10 min subsequent after UV irradiation (254 nm, 0.2 mW cm⁻²) for 30 min.

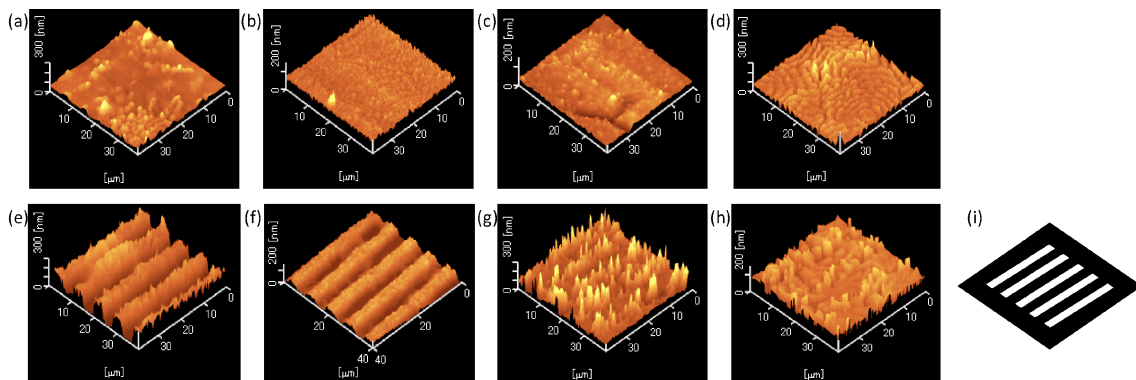


Figure 2. (Color online) AFM images of SR formed on DA (a, e: DA1, b, f: DA2, c, g: DA3, d, h: DA4) films after UV irradiation (254 nm, 0.2 mW cm⁻²) for 30 min through a periodical photomask (4-μm width irradiated, 4-μm width shaded) (a-d) and followed by stepwise heating (e: 84°C, f: 94°C, g: 75°C, h: 84°C) for 10 min and a schematic illustration of the photomask.

膜は赤色を呈した。このことから DA1-3 薄膜において、加熱により平面上に主鎖が配列したコンフォメーションをもつ PDA から、ねじれた主鎖構造のコンフォメーションをもつ PDA への変化が起こったことが示された。Figure 1 に波長 254 nm の紫外光 (0.2 mW cm⁻²) を 30 分間照射後に 47, 56, 66, 75, 84°C の各温度で段階的に 10 分間ずつ加熱を施した DA1-4 の薄膜の紫外-可視吸収スペクトルを示す。紫外光照射後、DA1-4 薄膜において、それぞれ可視域の λ_{\max} は 636, 620, 626, 600 nm に観察された。これらの薄膜を段階的に加熱したところ、DA1-3 はそれぞれ 56°C, 66°C, 66°C 以上に加熱することで、それらの吸収帯の吸光度は大きく減衰した後

に、それぞれ 542 nm, 542 nm, 533 nm に λ_{\max} を有する吸収帯の吸光度が増加した (Figure 1)。一方で、DA4 薄膜では紫外光照射により 600 nm に λ_{\max} を有する吸収帯が生じたが、その後の 84°C までの加熱において吸収帯のシフトは観察されなかった。今回の加熱条件においては、DA4 から形成された PDA のコンフォメーション変化を誘起するほどの十分な加熱ではなかったと考えられる。

3.2 表面レリーフ形成

次に、DA1-4 薄膜に周期 8 μm (透過幅 4 μm, 遮光幅 4 μm) の格子状のフォトマスク (Figure 2(h)) を介して室温下紫外露光 (254 nm, 0.2 mW cm⁻², 30 min) を施すこと

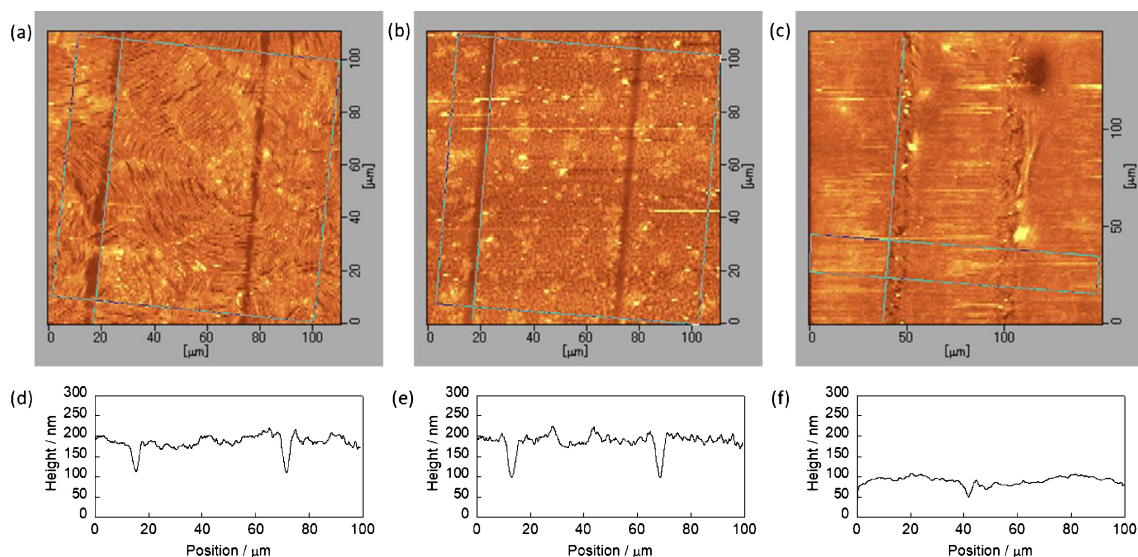


Figure 3. (Color online) AFM images (a-c) and their average cross-sections (d-f) of SR formed on DA (a, d: DA1, b, e: DA2, c, f: DA3) films after irradiation through a periodical photomask (50- μm width irradiated, 3- μm width shaded) followed by heating at 75°C for 10 min.

でSR形成を試みた。しかし、この条件においては、いずれの薄膜においても露光部が青色を呈するものの、凹凸形成は確認できなかった (Figure 2(a)-2(d))。そこで、パターン露光後に DA1-4 薄膜を 38, 47, 56, 66, 75, 84, 94°C の各温度で段階的に 10 分間ずつ加熱を施し、表面形状の観察を行った。DA1-3 薄膜は、パターン露光後の薄膜に加熱 (DA1: 56°C 以上, DA2: 66°C 以上, DA3: 66°C 以上) を施すことにより干渉色の発現とともにフォトマスクの周期と一致した SR 構造の形成が確認された (Figure 2(e)-2(g))。SR 構造が確認された DA1-3 薄膜について、透過幅 50 μm 、遮光幅 3 μm の格子状のフォトマスクを介して紫外露光 (254 nm, 0.2 mW cm⁻², 30 min) を施し 75°C で 10 分間加熱したところ、DA1, DA2 薄膜においては遮光部が凹となる形状の SR が得られ (Figure 3(d), 3(e))、遮光部に存在する未反応の DA 化合物が露光部へと移動することにより SR が形成されることがわかった。DA3 薄膜については、断面図 (Figure 3(f)) からは移動方向が不明瞭であったが、表面形状像 (Figure 3(c)) から同様に遮光部から露光部への移動の痕跡が確認された。ここで物質移動が起こる条件として、DA 化合物の融点付近まで加熱を施していることも特筆に値する。一方で、DA4 薄膜では、フォトマスクを介して紫外露光後に 84°C に加熱を施すことで干渉色の発現は確認されたものの、明確な SR 構造は観察されず (Figure 2(h))、その後さらに 150°C まで高温に加熱しても明確な SR 構造は観察されなかった。これらの薄膜の形成した SR の高低差と加熱温度との関係を Figure 4 に示す。Figure 4 に示されるように、SR の形成

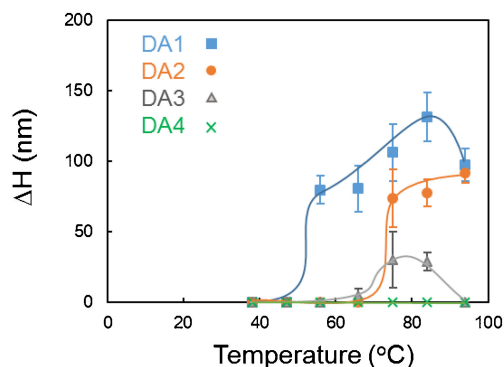


Figure 4. (Color online) SR height of DA films after UV irradiation (254 nm, 0.2 mW cm⁻²) for 30 min through a periodical photomask (4- μm width irradiated, 4- μm width shaded) and followed by stepwise heating for 10 min at each step.

が起こり始める加熱温度は、Figure 1 に示した PDA 薄膜の青膜から赤膜への色相転移温度と良い一致を示し、未露光部に存在する DA 化合物の融点とも近い。また、融点が低い DA 化合物の方がより明瞭な SR 構造が観察されている。すなわちパターン紫外露光後の DA 薄膜において、露光部に形成した平面上に主鎖が配列したコンフォメーションをもつ PDA が、ねじれた主鎖構造のコンフォメーションをもつ PDA へのコンフォメーション変化の際に、遮光部に存在する融解した流動性を有する DA 化合物が露光部へ流入することで SR が形成されることが示された。

この PDA 薄膜の色相転移には、必ずしも加熱が必要ではなく、DA1-4 薄膜への紫外露光により青色を呈する

PDA 薄膜を DA 化合物に対して溶解性を有するアセトンの蒸気に曝露することでも赤色を呈する PDA 薄膜にすることが可能であった。この場合は、DA1-3 だけでなく DA4 薄膜においてもこの色相転移が観察され、アセトン蒸気に曝露後の DA1-4 薄膜において、それぞれ可視域の λ_{\max} は 540, 540, 537, 498 nm に観察された。そこで、DA1-4 薄膜に周期 8 μm (透過幅 4 μm , 遮光幅 4 μm) の格子状のフォトマスクを介して室温下紫外露光 (254 nm, 0.2 mW cm⁻², 30 min) 後にアセトン蒸気の曝露を施したところ、DA1-4 のいずれの薄膜においても高低差 30–70 nm の SR が形成されることがわかった。また、物質移動方向を確認したところ、いずれも遮光部から露光部であることが確認された。すなわち PDA のコンフォメーション変化の際に DA 化合物の融解だけでなく、溶解によっても流動性が付与され、DA 化合物が露光部へ流入することで SR が形成されることが示された。

3.3 表面レリーフ形成感度および安定性

SR の形成感度を調べるために、膜厚 180–280 nm の DA1 薄膜に周期 8 μm (透過幅 4 μm , 遮光幅 4 μm) の格子状のフォトマスク (Figure 2(h)) を介して、室温下紫外露光 (254 nm, 0.2 mW cm⁻²) を露光時間のみ変えて施し、その後 56°C で 10 分間加熱し表面形状を観察した。Figure 5 に形成した SR の高低差の露光時間依存性を示す。DA1 薄膜において、本条件において 2 分間の照射により、高低差 100 nm 以上の SR が形成されることがわかった。この露光エネルギー量は、高感度の相転移型のアゾベンゼン高分子薄膜²⁵⁾ やビスアントラセン薄膜¹⁵⁾ の SR 形成に匹敵し、本系においても大変高感度に SR が形成されることがわかった。このような高感度化が達成された理由の一つとして、反応活性種を形成するために紫外光が用いられたが、その後は室温下の熱エネルギーにより連鎖重合が進行し PDA が形成したためと考えられる。

また、得られた SR の安定性についても評価を行い、得られた SR は室温において少なくとも 120 日間は大き

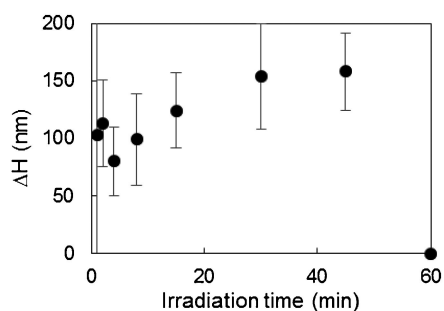


Figure 5. SR height of DA1 films as a function of irradiation time.

く変化がなく安定に存在することがわかった。さらに、200°C で 10 分間加熱しても SR の形状が維持されることがわかった。このように高感度かつ高安定な SR 形成が達成された理由として、ビスアントラセン薄膜の SR 形成¹⁵⁾ と同様に、SR 形成前は DA と低分子の状態でありながら、SR 形成後は PDA と高分子となるためと考えられる。

4 結 論

結論として、筆者らは PDA の色相転移に伴う SR の形成に成功した。また DA1 薄膜において、高感度かつ高安定な SR の形成に成功した。この発見は、将来的に光学、電磁気学などさまざまな分野へ応用されると期待される。

謝 辞 本研究は、横浜国立大学横山泰名名誉教授のご協力を頂きました。心より感謝申し上げます。また、科学研究費補助金 (JP25410089, JP26107009)、さらには稲森財団、カシオ科学振興財団、住友電工グループ社会貢献基金、高橋産業経済研究財団からの支援のもと実施されました。関係各位に心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) Z. Nie and E. Kumacheva, *Nat. Mater.*, **7**, 277 (2008).
- 2) P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 136 (1995).
- 3) D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, and J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166 (1995).
- 4) T. Seki, *Macromol. Rapid Commun.*, **35**, 271 (2014).
- 5) A. Priimagi and A. Shevchenko, *J. Polym. Sci., Part. B: Polym. Phys.*, **52**, 163 (2014).
- 6) H. Nakano, T. Takahashi, T. Kadota, and Y. Shiota, *Adv. Mater.*, **14**, 1157 (2002).
- 7) L. M. Goldenberg, L. Kulikovskiy, O. Kulikovska, J. Tomczyk, and J. Stumpe, *Langmuir*, **26**, 2214 (2010).
- 8) T. Ubukata, S. Fujii, and Y. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3373 (2009).
- 9) A. Kikuchi, Y. Harada, M. Yagi, T. Ubukata, Y. Yokoyama, and J. Abe, *Chem. Commun.*, **46**, 2262 (2010).
- 10) T. Ubukata, Y. Moriya, and Y. Yokoyama, *Polym. J.*, **44**, 966 (2012).
- 11) J. M. Katzenstein, D. W. Janes, J. D. Cushen, N. B. Hira, D. L. McGuffin, N. A. Prisco, and C. J. Ellison, *ACS Macro Lett.*, **1**, 1150 (2012).
- 12) H. Nakano, T. Tanino, and Y. Shiota, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 061910 (2005).
- 13) J. Wook, S. Nagano, S. Yoon, T. Dohi, J. Seo, T. Seki, and S. Park, *Adv. Mater.*, **26**, 1354 (2014).
- 14) M. Ito and T. Ubukata, *Chem. Lett.*, **48**, 32 (2019).
- 15) T. Ubukata, M. Nakayama, T. Sonoda, Y. Yokoyama, and H. Kihara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 21974 (2016).
- 16) G. Wegner, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, **24**, 824 (1969).
- 17) W. Neumann and H. Sixl, *Chem. Phys.*, **50**, 273 (1980).

- 18) K. H. Richter, W. Güttler, and M. Schwoerer, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **32**, 1 (1983).
- 19) M. Sukwattanasinitt, D.-C. Lee, M. Kim, X. Wang, L. Li, K. Yang, J. Kumar, S. K. Tripathy, and D. J. Sandman, *Macromolecules*, **32**, 7361 (1999).
- 20) J.-S. Filhol, J. Deschamps, S. Dutremez, B. Boury, T. Barisien, L. Legrand, and M. Schott, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6976 (2009).
- 21) X. Chen, G. Zhou, X. Peng, and J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4610 (2012).
- 22) K. Se, H. Ohnuma, and T. Kotaka, *Macromolecules*, **17**, 2126 (1984).
- 23) B. Yoon, I. S. Park, H. Shin, H. J. Park, C. W. Lee, and J.-M. Kim, *Macromol. Rapid Commun.*, **34**, 731 (2013).
- 24) W. F. J. Karstens, *PhD thesis*, University of Amsterdam, Netherlands, 78 (2000).
- 25) T. Ubukata, T. Seki, and K. Ichimura, *Adv. Mater.*, **12**, 1675 (2000).

[Notes]

Photoformation of Surface Relief in Diacetylene Thin Films

Youta IWAMOTO*¹ and Takashi UBUKATA*¹

*¹*Department of Advanced Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Yokohama National University (79-5 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan)*

Surface reliefs (SR) in crystalline diacetylene (DA) films have been investigated. Blue polydiacetylene (PDA) was locally formed by irradiation of ultraviolet light through a photomask to DA crystalline films. Exposing these films to heat or organic solvent vapor led to surface relief formation by transfer of the DA in the unexposed area to the exposed area accompanied by the PDA color transition from blue to red. A highly photosensitive SR formation was attained and stable SR in the crystalline DA films were obtained.

KEY WORDS Surface Relief / Polydiacetylene / Crystalline Film /

(Received February 12, 2019; Accepted April 3, 2019; Advance Publication June 13, 2019)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **76**, 356—361 (2019)]

©2019, The Society of Polymer Science, Japan