

光で動くポリマー



研究ノート

石 飛 秀 和*

Light-driven polymer

Key Words : light-induced mass transport, cis-trans photoisomerization, radial polarization, optical gradient force, anisotropic photofluidic force

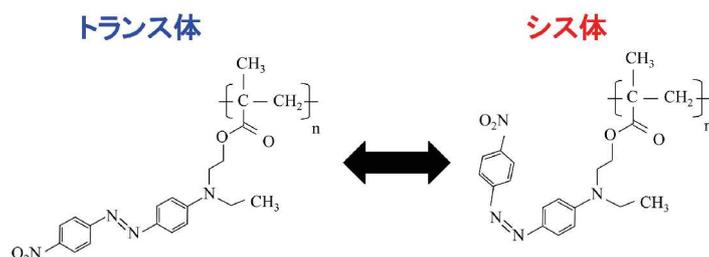


図1 アゾ系ポリマーの光異性化反応

1. はじめに

光異性化分子であるアゾベンゼン誘導体を側鎖に有するポリマー（アゾ系ポリマー）に光を照射すると、アゾベンゼンの光異性化（図1）に伴い、入射光強度分布及び偏光状態に応じてポリマーの移動が誘起され、ポリマー表面に凹凸が刻み込まれる。光によってポリマーを直接変形できるので、従来の光硬化性樹脂を用いた光リソグラフィとは異なり、現像処理などのウェットプロセスの必要ないダイレクトな光加工が可能である。また偏光依存性を利用し、回折効率の高い偏光ホログラムへの応用も試みられている。記録された凹凸は光学的に消去可能なので、光スイッチング、光メカニカル（光駆動）デバイスにも利用できる。また光の回折限界によって観察することのできないナノ構造体周囲の近接場光分布をポリマー表面の凹凸として転写することでナ

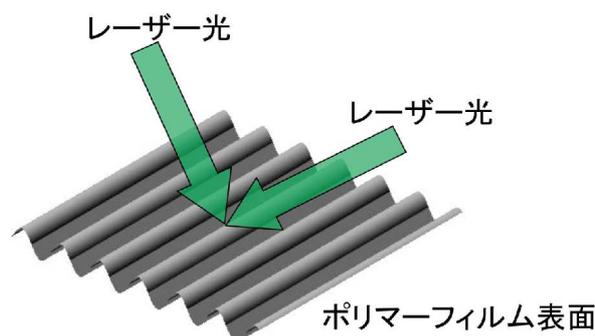


図2 表面レリーフグレーティング

ノイメージングすることも可能である。

これまで光誘起ポリマー移動機構に関する研究は、ホログラム応用を目指し2光束干渉光照射によってグレーティング構造をポリマー表面に記録する表面レリーフグレーティングに焦点が置かれてきた（図2）。その強い偏光依存性から、光誘起ポリマー移動にはアゾベンゼンの光異性化（トランス⇄シス）とそれに伴う分子の配向現象が深く関与していることが分かっているが、その詳細なメカニズムは未だ分かっていない。アゾベンゼンに直線偏光を照射すると、入射偏光と平行な遷移双極子モーメントを持つ分子が優先的に励起され、光異性化に伴いその分子は回転する。光異性化を繰り返すことで偏光方向に遷移双極子モーメントを持つ分子数が減少し、最終



* Hidekazu ISHITOBI

1975年2月生
大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻 博士後期課程 (2002年)
現在、大阪大学大学院生命機能研究科 准教授 博士(工学) 分子ナノフォトニクス
TEL : 06-6879-4617
FAX : 06-6879-4619
E-mail : h-ishito@fbs.osaka-u.ac.jp

的に偏光方向に対して垂直な方向に遷移双極子モーメントを持つ分子が増加する。つまり入射偏光に対して分子の遷移双極子モーメントは垂直に配向する。この分子配向現象による分子間ポテンシャルの変化によって、分子の配向方向に対し垂直な方向（入射偏光方向）にポリマーの流動性が高まる（光誘起異方流動性）。この状態で、トリガーフォースとして、光異性化に伴う分子周囲の自由空間体積変化による内圧によってポリマーが移動すると考えられている。定性的には、光誘起異方流動性によって、ポリマーは入射した偏光方向へ且つ光強度の強い領域から弱い領域に移動することが分かっている。

著者はこれまでに、高開口数の対物レンズによる単一集光スポットを用いてポリマー移動のインパルス応答を調べることで、ポリマーの光軸方向への移動に光勾配力が重要な働きをしていることを発見し、光誘起ポリマー移動のメカニズムの一端を解明してきた [1-3]。また金属チップ増強近接場光による単一ナノ光スポット照射によってポリマー移動を誘起した結果、光軸方向に増強された電場成分 (E_z) による光勾配力によってポリマーはチップ先端に引き上げられ、回折限界を超えた分解能 (~ 47 nm) で隆起状の構造物を作製することに成功した [3,4]。

本稿では、直線偏光による集光では打ち消し合うことで創り出せないポリマーフィルムに対して垂直な偏光成分 (E_z) を有する単一光スポットを用いた光誘起物質移動について紹介したい。

2. E_z 偏光による光誘起物質移動

サンプルとして、アゾ基を側鎖に持つメタクリレート系ポリマーである poly (Disperse Red 1 Methacrylate) を用い、カバーガラス上にスピコートすることでフィルムを成膜した。励起光として、サンプルフィルムの吸収バンド内の波長 532 nm の半導体レーザーを用いた。このレーザー光をフィルム下方（カバーガラス側）から照射し、高開口数 (N.A. = 1.4) の対物レンズでフィルム表面に集光した。放射偏光と輪帯照明法を用いることで、 E_z 偏光成分を主成分とする単一の集光スポットを創成した [5]。誘起されたフィルム表面形状変化を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて測定した。

図3に異なるフィルム膜厚 ((a) 24 nm, (b) 60 nm) を用いた場合の表面形状変化像 (AFM 像) を示す [6]。

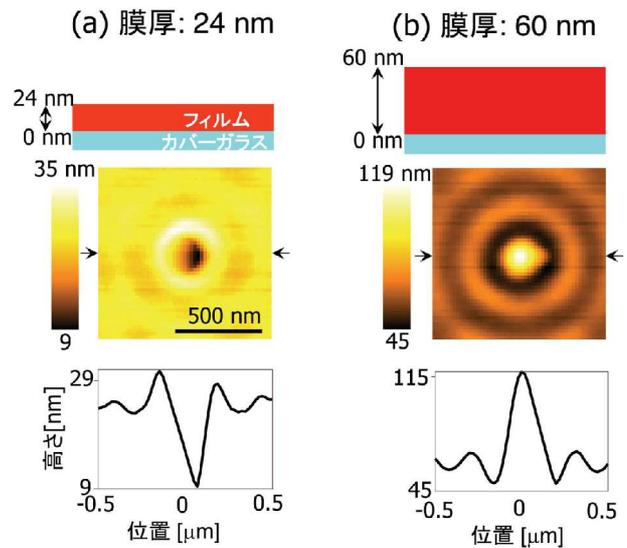


図3 E_z 偏光によるポリマー移動の膜厚依存性

また、中心部のラインプロットも同時に示す。フィルム膜厚が薄い場合（図3(a)）、中心部が凹み、その周囲がドーナツ状に盛り上がっている事が分かる。 E_z 偏光により中心部を押し込む方向にポリマーが移動したと考えられる。フィルム膜厚が厚い場合（図3(b)）、薄い場合（図3(a)）とは全く反対に、中心部が盛り上がっている事が分かる。 E_z により中心部が押し上げる方向にポリマーが移動したと考えられる。このようにポリマーの移動方向に強いフィルム膜厚依存性があることを発見した。またこの膜厚依存性は、フィルム面内に平行な偏光 (E_x, y) によるポリマー移動にフィルム膜厚依存性がないことから、 E_z 偏光によるポリマー移動特有のものであることが分かった。

フィルム上部層の屈折率を操作することで、フィルム内部の光強度勾配を制御し、フィルム膜厚依存性を調べた。グリセリン ($n = 1.47$) をフィルム表面に滴下した後に光を照射した場合と、滴下しないで光を照射した場合（空気層、 $n = 1.0$ ）、それぞれでフィルム膜厚依存性を調べた（図4）。グリセリンをフィルム表面に滴下しない場合、図3の実験結果同様、フィルム膜厚が薄い場合（18 nm）では凹形状になるのに対し、フィルム膜厚が厚い場合（60 nm）では凸形状になる。グリセリンを滴下した後にポリマー移動を誘起すると、フィルム膜厚が薄い場合（18 nm）、凹形状から凸形状に変化し、フィルム膜厚が厚い場合（60 nm）、凸形状の高さが増幅

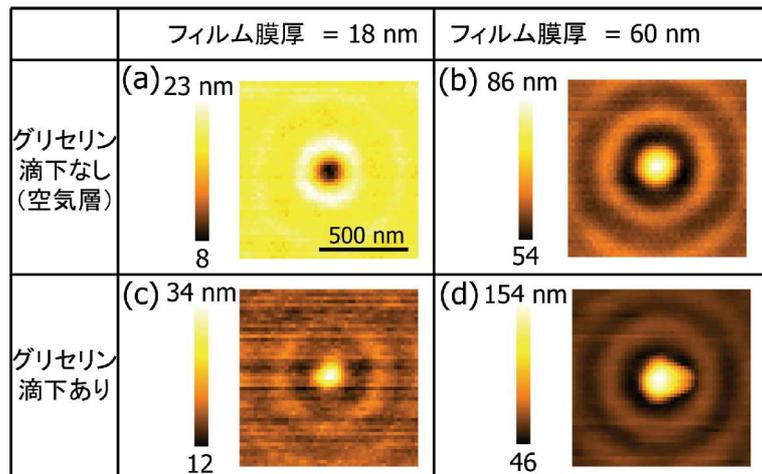


図4 フィルム上部層の屈折率操作によるポリマー移動のフィルム膜厚依存性

(32 nm → 108 nm) されることが分かった。

膜厚の違い、または上部の屈折率の違いで、ポリマーの移動方向が反転するという実験結果から、二つの相反する力（ポリマーを盛り上げる力と凹ませる力）がポリマーに作用していると考えられる。それらは光誘起異方流動性と光勾配力であると考えられる。光誘起異方流動性は、ポリマーを偏光方向（今回の場合、Z軸方向）に且つ光強度の強い領域から弱い領域へ移動する力である。また、光勾配力は、物質を光強度の弱い領域から強い領域へ移動する力である。ポリマーフィルム下方から光を照射していることから、ポリマーの吸収によって、光軸方向の光強度はポリマー下方から上方に向かって減衰する。このことから、光誘起異方流動性はポリマーを盛り上げる力、光勾配力は凹ませる力であると考えられる。この二つの力のバランスによって最終的なフィルム表面形状（隆起 vs 凹み）が決定する。またこのバランスがフィルム膜厚に依存すると考えられる。

フィルム中での光強度勾配を調べるために、カバーガラス/フィルム/空気 (or グリセリン) の3層構造による集光スポットの電場強度分布を計算した (図5)。計算では、入射光の二つの界面 (カバーガラス/フィルム、フィルム/空気 (or グリセリン)) での反射・屈折・多重反射及びフィルムの吸収など、すべての光学現象を考慮に入れた。実験結果から、フィルム膜厚が薄い場合 (18 nm) でグリセリン滴下前 (図4(a)) では、フィルムの中心部は凹形状になっていることから、光勾配力が光誘起移動流動性による力より強く、グリセリンを滴下後

(図4(c)) では、フィルムの中心部は凸形状になっているので、光誘起移動流動性による力が光勾配力より強くなったと考えられる。光勾配力は光強度勾配の一次に比例する力である。計算結果から、光強度勾配はグリセリンを滴下することで約半分 (4.31 → 1.95) になっていることから、光勾配力も半分になったと考えられる。仮に光誘起移動流動性による力も、光強度勾配の一次に比例する力であると仮定すると、光誘起移動流動性による力も半分になり、二つの力の大小関係は変わらず、凹凸が反転することはない。このことから、光誘起移動流動性による力は、光強度勾配の一次以下に比例していると考えられる。つまり、ある光強度勾配を境に、光強度勾配が低いと、(光誘起移動流動性による力) > (光勾配力) によって中心部は凹み、光強度勾配が大きいと、(光勾配力) > (光誘起移動流動性による力) によって中心部は盛り上がりと考えられる。フィルム膜厚が厚い場合 (60 nm) でグリセリン滴下前 (図5(b)) では、膜厚が薄い場合 (18 nm) でグリセリン滴下後 (図5(c)) と比べ、光強度勾配は小さくなることがわかった (1.95 → 1.70)。よって、光誘起異方流動性による力が光勾配力より強い領域なので、フィルムの中心部は凸形状になったと考えられる。グリセリンを滴下すると (図5(d))、光強度勾配はさらに小さくなる (1.70 → 1.18) ので、光誘起異方流動性による力がさらに光勾配力より強くなり、凸形状の高さが増幅されたと考えられる。

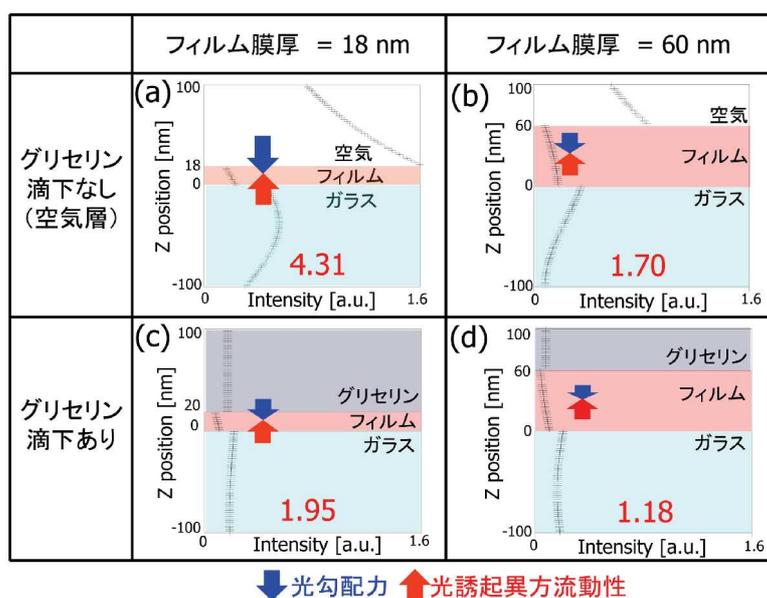


図5 カバーガラス/フィルム/空気 (or グリセリン) の3層構造による集光スポットの電場強度分布 (E_z) の計算結果。図中中央の数字は光強度勾配の値。

3. まとめ

通常の集光では打ち消し合うことで創り出すことのできない E_z 偏光成分を有する単一光スポットを用いて光誘起物質移動のインパルス応答を調べた結果、 E_z 偏光特有なフィルム膜厚依存性を発見した。メカニズムとして、フィルム内部の光強度勾配に依存した光誘起異方流動性と光勾配力が駆動力として考えられ、光誘起物質移動機構の解明に一步近づくことができた。

参考文献

- 1) H. Ishitobi, M. Tanabe, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Opt. Express* **15**, 652 (2007)
- 2) H. Ishitobi, S. Shoji, T. Hiramatsu, H.-B. Sun, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Opt. Express* **16**, 14106 (2008)
- 3) 石飛秀和、光配向テクノロジーの開発動向、39、シーエムシー出版 (2010)
- 4) H. Ishitobi, M. Tanabe, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 091911 (2007)
- 5) H. Ishitobi, I. Nakamura, N. Hayazawa, Z. Sekkat, and S. Kawata, *J. Phys. Chem. B* **114**, 2565 (2010)
- 6) H. Ishitobi, I. Nakamura, T. Kobayashi, N. Hayazawa, Z. Sekkat, S. Kawata, and Y. Inouye, *ACS Photonics* **1**, 190 (2014)

