

# 光安定性と光加工性を両立する 新規プラスチック材料の微細加工技術

東京大学 総合文化研究科

助教 正井 宏

(2018 年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018240-C2)

キーワード：光加工，フォトリソグラフィー

## 1. 研究の目的と背景

光加工材料は材料をマイクロスケールで加工するための有用な技術であるものの、材料が光に不安定という本質的な問題点を抱えている。そのため紫外光によって材料が容易に変性するなど、材料を長期利用することが困難とされてきた<sup>1-3)</sup>。特に光機能材料群は微細加工によって高密度な機能化が期待されるものの、これらの光機能は光加工と同じ光吸収に基づくため、光学機能素材は光加工が不可能とされてきた(図1)。本研究ではこの本質的な問題を解決するために、光に加えて第二の刺激(X)を用いたデュアルアクティベーションに基づく光加工を行うことで、トレードオフとされてきた関係性を打開する(図2)。光に加わる第二の刺激としては、安価で温和かつ除去が容易な酸という刺激に着目した。光のみではなく、酸が共存する条件下でのみ反応が生じる特殊な分子群を高分子材料中に導入し、加工時には光ともう一つの刺激を用いたデュアルアクティベーションによって光加工を行う。一方で、加工後は片方の刺激を除去することによって、光に対する安定性を両立可能である。この手法によって形状・弾性・光物性のマイクロパターンニング制御を実現する。1つの材料に複数の光学・光物性をパターンニングしつつ、光安定な構造材料を構築する。これらは幾何的に複雑な延伸性や微細光特性を材料中に付与し、材料機能の高次元化を実現する。

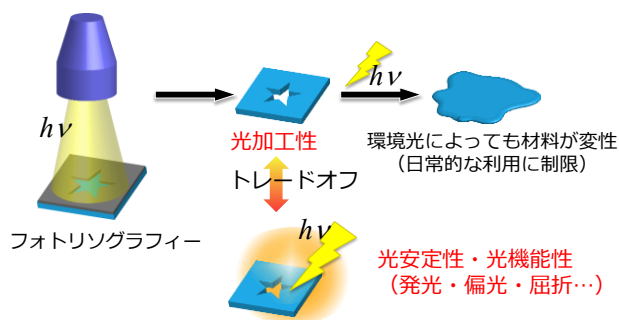


図1. 従来の光加工技術の問題点

本研究では、デュアルアクティベーション可能なポリマーネットワーク材料の実証、ならびにデュアルアクティベーションによる材料マクロ物性の制御に成功した。本材料は光安定性を有しながらも、光を用いた加工性、光成形性、

光による形状プログラム変形能、そして光機能性を示すという、相反する機能を多数有することが明らかとなった。以下、その詳細について述べる。

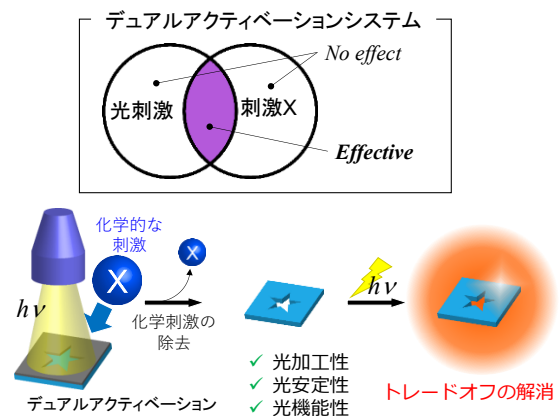


図2. デュアルアクティベーションシステムの概念図

## 2. 実験方法と結果

### 2.1 白金錯体におけるデュアルアクティベーション応答性

共役分子と遷移金属錯体を用いた研究を行う中で、白金錯体を用いた発光型 HCl ガスセンサ材料を開発した。このセンサは HCl によって白金アセチリド錯体が分解することを鍵としている。その際偶然にも、この白金アセチリド錯体分解反応が共役部位励起の光照射によって加速することを見出した。その加速効果としては、光照射なしの対照実験に比べて 2000 分の 1 の低濃度 HCl に対しても、従来の 50 倍の応答速度で反応した。すなわち白金アセチリド錯体は、光と HCl のデュアルアクティベーションで開裂する新規反応性が明らかとなった<sup>4)</sup>。

その一方で、本ユニットをポリマーネットワーク材料の架橋点として高分子材料へと導入した際に、酸単独の刺激に対する安定性が不十分であることが問題点として顕在化した。デュアルアクティベーションによる光加工を実証する上では、より定量的な解析が求められることから、材料は酸単独刺激に対する高い頑強性が要求される。そこで、酸単独刺激に対する安定性向上のために、環状構造を有する分子による立体的な保護を行った。これは過去の知見によって、材料の発光性や靱性を向上することが明らかとな

っており (図 3a)、今回この技術を酸耐性向上のために用いることとした<sup>5)</sup>。

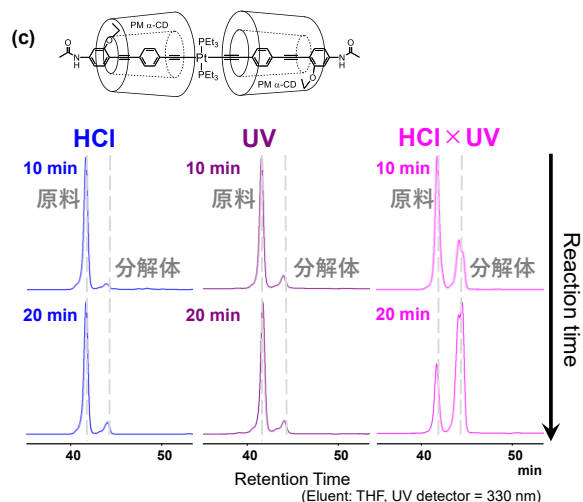
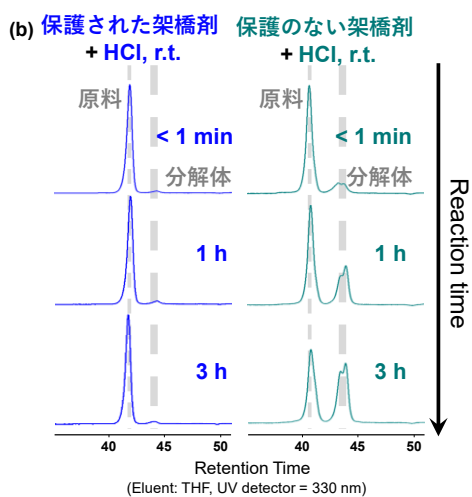
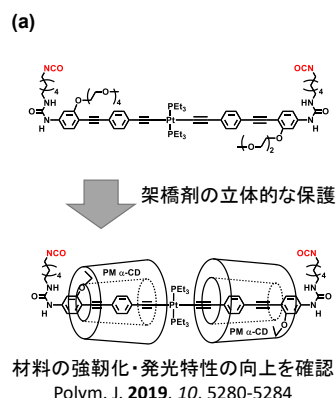


図 3. (a) 立体的な白金アセチリド錯体保護の概念図 (b) 保護の有無による酸単独刺激に対する安定性の差 (c) 架橋剤モデル化合物に対するデュアルアクティベーション効果

白金アセチリド錯体から成る架橋剤に対して、塩化水素

存在下における安定性の評価を、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を用いて行った (図 3b)。保護のない架橋剤を塩化水素に 1 時間程度作用させたところ、白金アセチリド錯体の分解に由来して小さなサイズの生成物が長保持時間領域に観測されたのに対して、環状分子で保護した架橋剤は、塩化水素存在下 3 時間以上安定に存在した。以上から、架橋剤は立体的な保護によって酸に対する安定性が向上し、酸と光を用いたデュアルアクティベーションの評価を定量的に行うことが可能となった。

実際、架橋剤のモデル化合物に対して、酸刺激のみ、光刺激(365 nm 照射)のみ、酸+光刺激の 3 つの条件における変化を、先ほどと同様に SEC によって解析したところ、酸刺激のみ、光刺激のみに対しては 20 分後も分解はほとんど生じなかったのに対して、酸+光刺激に対しては劇的な分解が観測された (図 3c)。以上のことから、本ユニットを架橋剤として、ポリマーネットワーク材料におけるデュアルアクティベーションによる加工実証を行うこととした。

## 2・2 白金錯体を用いたポリマーネットワーク材料のデュアルアクティベーション

高分子母材としてはポリメタクリル酸メチルを選択し、白金アセチリド錯体を架橋剤とするポリマーネットワーク材料の合成を行った。メタクリル酸メチルモノマーに対して、0.1 mol%の割合で白金アセチリド錯体から成る架橋剤を混合し、重合開始剤として AIBN を用いたラジカル反応によって、ゲル材料を構築した (図 4)。このように特異な物性を示す機能性ユニットを、汎用材料母材に少量添加することで、高付加価値材料を与えることが可能である。

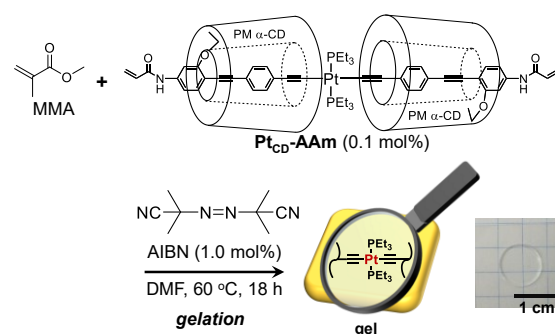


図 4. デュアルアクティベーション可能なゲルの合成スキーム

重合に伴う白金アセチリド錯体の環境変化を調べるため、<sup>31</sup>P CP/MAS NMR 測定による解析を行った。ゲルを乾固させた固体に対して、<sup>31</sup>P CP/MAS NMR スペクトルを測定したところ、カップリング値  $1J(195\text{Pt}, 31\text{P}) = 2391 \text{ Hz}$  の単一ピークが 13.00 ppm に観測され、白金アセチリド錯体がゲル中に導入されたことが示された。即ち、ラジ

カル反応を伴うゲル化反応後においても、ポリマーネットワーク中で白金アセチリド錯体はその構造を保持していることが明らかとなった。

続いて作製したゲルの刺激応答性を調べるため、酸もしくは光の単独刺激、または酸+光の二刺激を作用させ、その変化を調べた。ポリマーネットワーク材料の架橋点が切断された場合、ネットワーク網目サイズの増加に伴いゲル材料の膨潤度が上昇することが知られている。従って、評価は次式から算出される平衡膨潤度  $s$  を用いて行った。

$s = M_s/M_d$  ( $M_s$  は膨潤時の質量、 $M_d$  は乾燥時の質量を示す)

図 5a は、初期の膨潤度  $s_0$  で規格化されたゲルの規格化膨潤度  $S (= s/s_0)$  を縦軸、刺激作用時間を横軸に表す。365 nm 光を照射させた場合、20 分にわたってゲル材料の  $S$  は 1.1-1.2 の値で一定であった。同様に、塩化水素溶液中 35 °C に加熱した条件下であっても、ゲル材料の  $S$  は約 1.0 の値で一定であった。対照的に、は酸+光の二刺激を同時に作用させた場合は、10 分、20 分にわたりゲル材料の  $S$  が 1.8, 2.5 に増大した。このような膨潤挙動は、二刺激作用下においてのみ、架橋密度が低下したことを示している。

ここで膨潤度測定と同じ刺激作用時間において、ゲル材料を完全に乾燥させることにより、そのポリマーネットワークの質量を測定した (図 5b)。刺激作用前と作用後におけるポリマー質量のパーセント比としては、二刺激作用下の場合は、質量は 59% に低下した。これは、架橋部位の切断によってポリマー鎖が流出したことによる。このような変化は、架橋点切断による高分子網目サイズの増加が生じていることを支持している。

### 2・3 デュアルアクティベーションの二刺激協働効果と材料弾性率変化

デュアルアクティベーションに伴うマクロ物性の評価を、Stress-strain 曲線の測定によって行った。ゲルはマクロ物性として、ヤング率 ( $E$ ) =  $55 \pm 21$  kPa、破断点歪み ( $\epsilon$ ) =  $261 \pm 63\%$ 、破断点応力 ( $\sigma$ ) =  $70 \pm 10$  kPa、そしてタフネス ( $U$ ) =  $111 \pm 26$  kJ m<sup>-3</sup> の性質を有する。これに対して酸と光のデュアルアクティベーションを行ったところ、ゲルは  $\epsilon = 198 \pm 30\%$  を保持しながらも、 $E = 11 \pm 1$  kPa、 $\sigma = 14 \pm 5$  kPa、そして  $U = 15 \pm 7$  kJ m<sup>-3</sup> というそれぞれの物性値の統計的に有意な減少を示した。 $E$  の減少に対応して、Mooney-rivlin プロットから調べた有効架橋密度は低下していたことから、この弾性率変化は架橋密度の減少に伴うものであることが実証された。

ここで、二つの異なる刺激条件を同時に作用させるのではなく、一刺激ずつ順次行うことで、刺激が逐次的に作用しているか、協同的に作用しているかを評価した。その結果、逐次的な刺激 (光→酸、および酸→光) に対しては、ゲルは機械的特性を保持していることが明らかとなった (図 5c)。従って本材料におけるデュアルアクティベーションは、光と酸の逐次的な作用ではなく、協働的な作用

に基づくことが示された。このことは、本材料は光や酸の単独刺激に対して材料が化学的に変性せず、高い安定性を持つことを意味し、光安定性と光加工性という相反機能を実現する上で特筆すべき現象である。

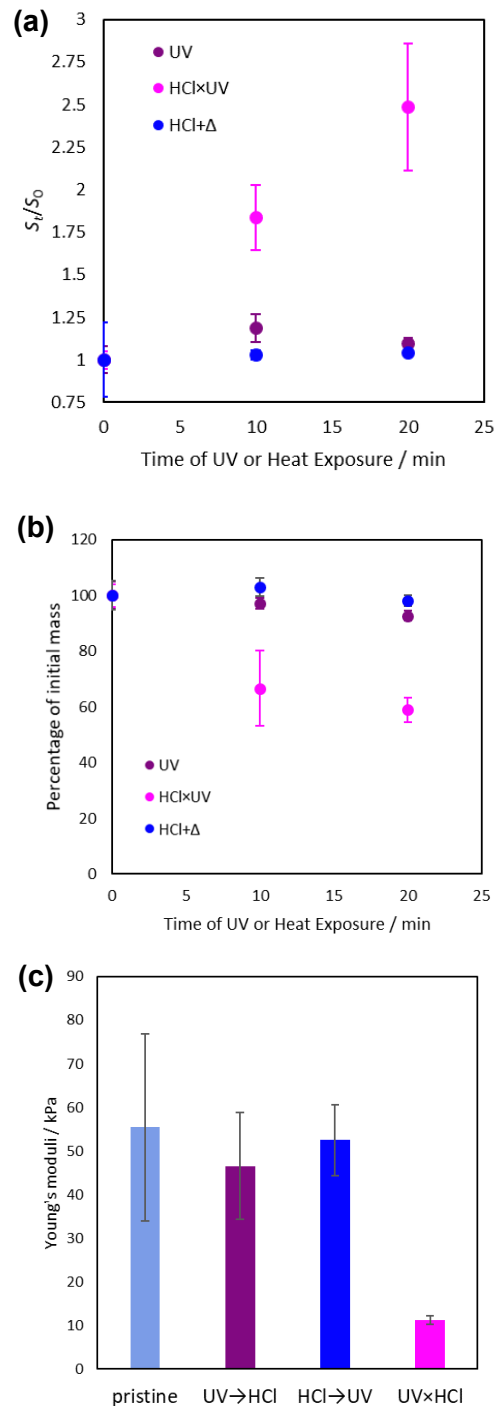


図 5. (a) 刺激下におけるゲル材料の膨潤度変化 (b) 刺激下におけるポリマーネットワークの質量変化 (c) 逐次刺激・協働刺激におけるゲル材料の弾性率変化

## 2・4 デュアルアクティベーションによる材料形状加工

上述した検討よりも長時間デュアルアクティベーション加工を行ったところ、膨潤度はさらに増加した。その一方で、一般的な光加工材料とは対照的に、光単独刺激に対しては高い安定性を持つことが明らかとなった。塩化水素存在下、平板ゲル材料の中央に対して局所的に光を照射し、デュアルアクティベーションを十分作用させたところ、架橋点の消失によるゾル化が観測された（図 6a）。また、塩化水素存在下、円盤状のゲル材料の中央部に光を照射し、デュアルアクティベーションを行ったところ、中央部の局所的な膨潤によって円盤状材料はボウル状に変形するなど、材料形状のプログラム変化に成功した（図 6b）。一方で、塩化水素非存在下では光照射下であっても変形が生じないことから、光環境下で利用可能な材料に対する高次かつ微細な形状制御手法であるといえる。

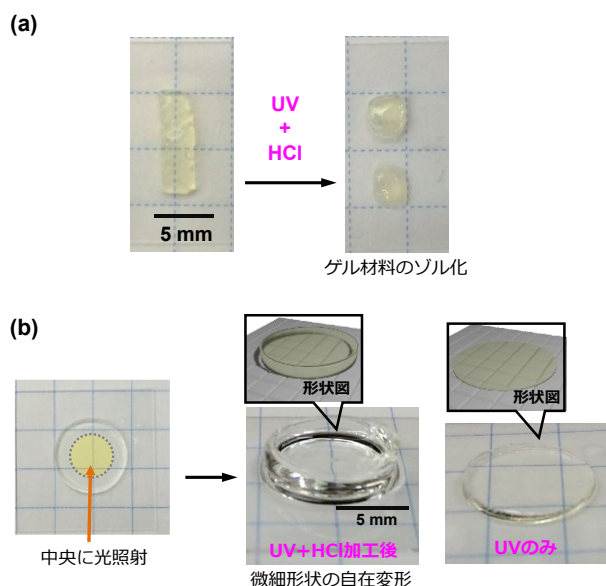


図 6. (a) デュアルアクティベーションによるゾル化 (b) デュアルアクティベーションによる材料微小形状のプログラム変形

## 2・5 デュアルアクティベーションによる材料形状加工

デュアルアクティベーションを用いた光加工は、従来トレードオフとされてきた光安定性だけでなく、光加工と同じ光吸収に基づく光機能についても、両立可能にする。例えば光機能の 1 つである発光性は、一般的な光加工材料では材料の破壊につながるため、機能として相反する関係にある。対して本材料は、光は酸存在下でのみ材料加工を引き起こすことから、加工後は安定な光機能材料として利用可能という、既存系の問題を打開する材料である。このことを実証するため、ゲル材料に対する発光性の直接的な光加工を行った。白金アセチリド錯体から成るゲル材料

は、紫外光照射下、黄色に燐光発光を示す。一方でデュアルアクティベーションによって白金架橋点を切断した場合、ユニットは青色の蛍光発光を示す。そこで T 字型のフォトマスクを作成し、部分的に光を照射することでデュアルアクティベーションを行ったところ、マスクパターンが転写され、材料が持つ発光性を直接光加工することに成功した（図 7a）。

また、光加工材料が本来両立しえない性能として、光重合性があげられる。光重合によって成形可能な材料は、遠隔からの、微細で温和な成型が可能である一方で、成型後の材料を同一波長で光加工することは原理上困難である。一方で本材料のデュアルアクティベーションは、その相反性を打開することが可能である。高分子母材のモノマーとして、ヒドロキシエチルアクリルアミドを選択し、白金アセチリド錯体から成る架橋剤と、光重合開始剤 HCPK を混合し、光照射下で重合反応を行うことで、ポリマーネットワークから成るゲル材料を得た。光重合によって合成した平板状の材料は、同一波長の光と酸のデュアルアクティベーションによって膨潤を伴う変形挙動を示した（図 7b）。光重合によって調製・成形可能な材料に対しても、同一波長の光照射に基づく光加工・光機能発現に成功した。光重合は光機能とは両立できない相反機能であり、本材料によってもたらされる新しい概念である。

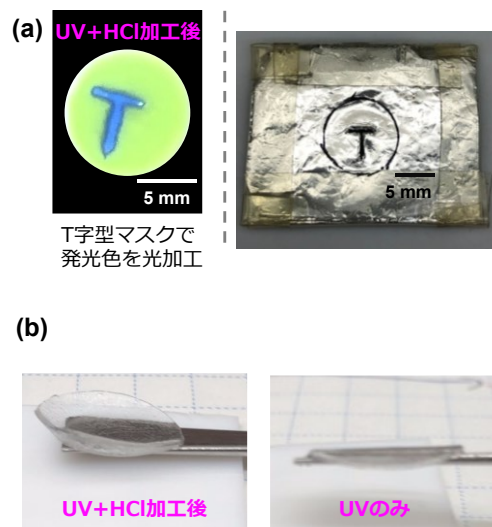


図 7. (a) デュアルアクティベーションによる発光性の光加工（左：UV 照射下における発光 右：使用したフォトマスクの形状） (b) 光重合によって得た材料に対する、デュアルアクティベーションによる光形状変化

## 謝辞

本研究は、公益財団法人天田財団の 2018 年度奨励研究助成（若手研究者）AF-2018240-C2 の支援を受けたものである。ここに特記して謝意を記す。

### 参考文献

- 1) Kloxin, A. M., Kasko, A. M., Salinas, C. N. & Anseth, K. S. Photodegradable hydrogels for dynamic tuning of physical and chemical properties. *Science* **324**, 59–63 (2009).
- 2) Lunzer, M. *et al.* A Modular Approach to Sensitized Two-Photon Patterning of Photodegradable Hydrogels. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 15122–15127 (2018).
- 3) Theis, S. *et al.* Metallo-Supramolecular Gels that are Photocleavable with Visible and Near-Infrared Irradiation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 15857–15860 (2017).
- 4) Kaneko, S. *et al.* Complementary color tuning by HCl via phosphorescence-to-fluorescence conversion on insulated metallopolymer film and its light-induced acceleration. *Polymers* **12**, 244 (2020).
- 5) Russell, G. M., Inamori, D., Masai, H., Tamaki, T. & Terao, J. Luminescent and mechanical enhancement of phosphorescent hydrogel through cyclic insulation of platinum-acetylide crosslinker. *Polym. Chem.* **10**, (2019)