

報告番号	甲 第 13579 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Photoinduced micro-fabrications of polymer films driven by the actions of topmost surface**
(高分子膜の最表面操作に基づく光誘起表面造形法の創出)

氏 名 北村 一晟

論 文 内 容 の 要 旨

【第一章】緒言

高分子材料の表面や界面は、学術・産業上有用な、濡れ性や接着、摩擦、生体適合性など様々な性能を発揮する。表面や界面は材料内部と比較して、構造や物性が大きく異なる特徴を持つため、材料表面の機能をさらに高度に引き出すためには、高分子表面・界面に特有のダイナミクスを正確に理解し、構造設計技術に活かすことが不可欠である。従来の高分子表面・界面の研究は、固体基板上へのスピコート膜やその積層膜など二次元的な(平面)界面にて精力的に行われてきた。

本論文では、これまでのスピコート膜や積層膜での二次元的な高分子界面とは異なり、高分子薄膜上にナノサイズの三次元高分子プリンティングが可能な超微細インクジェット法や三次元的な凹凸構造に着目し、新たな高分子表面・界面研究手法を提案する。超微細インクジェット法を用いて作製した三次元異種高分子界面(ヘテロ高分子界面)にて、濡れや配向、形状変化の直接観察を可能とする新たな高分子界面の研究モチーフの提案を出発点に、高分子膜表面を起点とする三次元機能の創出の新たな指針を示す。

【第二章】超微細インクジェット描画を起点とする光誘起マランゴニ流

光相転移を示すアゾベンゼン液晶高分子(PAz)膜の表面に、PAzと比較して表面張力の小さい異種の高分子(Poly(buthylmethacrylate)-*block*-PAz, PBMA-*b*-PAz)をインクジェット法で細線状に塗布して、光照射しながら高分子細線の広がりを観測したところ、塗布した部分が僅か数十秒で大きく側方に物質移動して、膜表面が大きく掘れる興味深い現象を見出

した。この物質移動後、細線の高分子の分布を評価すると、塗布した細線の位置を中心に濡れ広がり、大きく溝が形成されていることがわかった。この物質移動は、表面張力の小さい高分子細線から細線周辺の表面張力の大きい領域への移動であることから、照射下での膜表面での表面張力の勾配に起因する流動によって誘起されることが明らかとなった（光誘起マランゴニ流の提案）。本光誘起マランゴニ流は、PAzの光相転移による桁違いな粘度の低下とともに発生し、照射を止めると、停止することがわかった。この凹凸形成手法は、マランゴニ流を光で制御し、動的な凹凸構造を形成できることから、単なる印刷や微細加工技術ではなく、時間軸を含めた4Dプリンティングとも呼ぶうる今までにない微細加工プロセスと言える。

【第三章】光応答表面スキン層による光誘起物質移動

--光誘起物質移動における薄膜表面の影響--

第二章で述べたインクジェット描画を起点とする物質移動の特徴は、表面張力の差（マランゴニ効果）によって引き起こされる点にある。アゾベンゼンを含む高分子薄膜にパターン露光を行うと、膜材料が側方に物質移動し、三次元的な凹凸構造: Surface Relief Gratings (SRGs) が形成されることが報告されている。SRGs形成機構に関しては、光勾配力、圧力勾配、異方的な拡散、分子間相互作用の変化など様々に議論されており、最近では、マランゴニ効果の寄与が指摘されている。第三章では、高分子薄膜の光誘起マランゴニ流を積極的にSRGs形成に適用した新たな光応答システムの構築を行った結果を述べる。光に反応性を持たないネマチック液晶高分子膜の表面に、Langmuir-Schaefer法にて極めて厚みの薄い光応答性PAzのスキン層を導入することで、膜最表面のみの光応答層によって膜全体を巻き込んだSRGsの誘起を試みた。膜最表面にPAzを有する二層構造膜に対して、紫外光のパターン露光を行ったところ、未露光部(trans体領域)から露光部(cis体領域)へ物質移動が生じ、SRGs構造が形成された。本物質移動は、表面張力の小さいtrans体領域から表面張力の大きいcis体領域への光誘起マランゴニ流によって誘起されるものと理解できる。膜表面のPAzスキン層の厚みの約10倍の厚みに相当するネマチック液晶高分子膜の移動が誘起され、PAzスキン層の厚みの増加に伴い、レリーフ構造の凹凸が大きくなることがわかった。これまでのPAz膜でのSRGs形成に関する研究は、いずれの場合も膜全体にアゾベン分子が存在する系にて観察されてきた。本結果は、膜表面にのみ光応答高分子層を設けることで膜全体の物質移動が誘起でき、表面の光応答が光誘起物質移動を決定することを実証した。

【第四章】光応答表面スキン層を有するポリスチレン膜での光誘起物質移動現象

第四章では、PAzスキン層から伝播する三次元的なSRGs形成を汎用的なアモルファス高分子であるポリスチレン(PS, $M_n=1.0 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^3$)へと展開した。第三章と同様の手法にて、PS($M_n=1.0 \times 10^3$)膜の表面に、極めて厚みの薄い光応答性PAzのスキン層を導入し、

紫外光のパターン露光を行ったところ、高効率に物質移動が生じ、SRGs が形成されることが明らかとなった。したがって、光に反応しない汎用的な PS 膜であっても、簡便に表面凹凸パターンニングできることから、膜最表面の PAz スキン層から伝播する物質移動の一般性を示すことができた。高効率な物質移動現象が液晶高分子系に限られるものではなく、汎用ポリマー膜においても観測される意義は大きい。従来の SRGs 研究では、PAz 由来の強い吸収が、光学的応用の妨げとなっていたが、本手法では、極めて厚みの薄い PAz スキン層しか必要としないため、ほとんど無色透明な SRGs 構造形成が可能である。本手法は、SRGs 構造を記録媒体や回折格子材料など光学的応用へ展開する技術と位置付けることができる。

【第五章】 結言

本論文では、ナノサイズの三次元造形が可能な超微細インクジェット装置を活用することで、インクジェット描画部を起点に光誘起マランゴニ流が生じ、物質移動が引き起こされることを初めて見出した。マランゴニ流は塗装分野において、膜はじきの原因となり、技術的に厄介な現象であるが、本研究はそれを逆手にとり、産業的に有用な表面加工技術応用へと利用する道を切り拓くものである。さらに、インクジェット法を用いた研究にて得られた知見をもとに、パターン露光による PAz 膜の三次元的な表面加工である SRGs 形成に展開した。SRGs 研究の分野では、最初の現象の報告から約 25 年経つ現在も、未だに膜物質が移動する明確なメカニズムの統一的解釈に至っていない。本研究では、光反応しない高分子膜にて、膜最表面の PAz スキン層から伝播する新たな SRGs 形成手法を開発するとともに、膜最表面の効果に着目することで、SRGs 形成のメカニズムとしてマランゴニ効果の寄与が極めて大きいことを、実験的に初めて示した。本研究の高分子膜の表面造形手法は、汎用的な種々の光不活性高分子材料へ展開可能であるため、SRGs の工学的応用を広げる技術として期待できる。本論文は、これまでの平面的な研究とは異なり、高分子界面に三次元的なアプローチを導入したことによる新たな高分子表面・界面研究を提案するものである。

本論文を構成する学術論文

[1] [Issei Kitamura](#), Kazuaki Oishi, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, “Photoinitiated Marangoni flow morphing in a liquid crystalline polymer film directed by superinkjet printing patterns”, *Scientific Reports*, **9**, 2256 (2019). (第 2 章)

[2] [Issei Kitamura](#), Keisuke Kato, Rafael Benjamin Berk, Takashi Nakai, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, “Photo-triggered large mass transport driven only by a photoresponsive surface skin layer”, *Scientific Reports*, **10**, 12664 (2020). (第 3 章)

[3] [Issei Kitamura](#), Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Takahiro Seki, “Photo-triggered surface relief formation of polystyrene films based on the Marangoni flow driven by a surface photoresponsive skin layer”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, in press. (第 4 章)