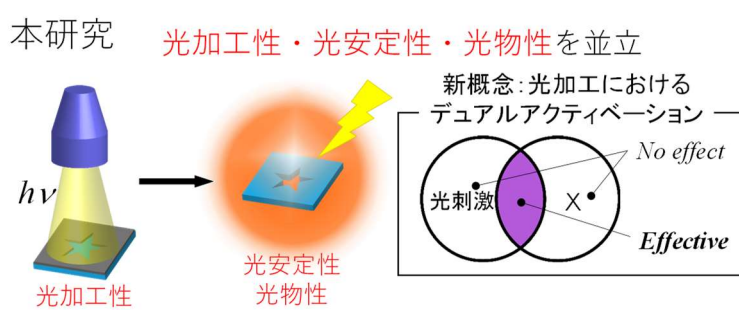
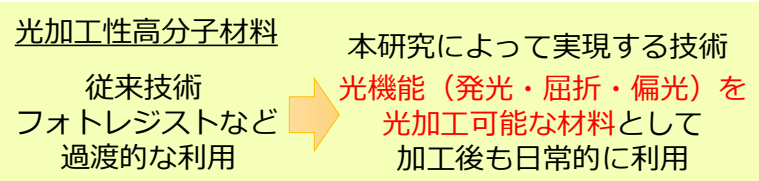


| | |
|---|--|
| 1. 氏名 | 正井 宏 |
| 2. 所属機関 | 東京大学大学院 総合文化研究科 |
| 3. 研究題目 | 発光・屈折・液晶材料に対する直接的な光微細加工技術の創出 |
| 4. 研究の目的: | <p>光加工可能な材料はマイクロスケールで材料を加工するための有用な技術であるものの、材料が光に不安定という本質的な問題点を抱えている。そのため紫外光によって材料が容易に変性するなど、材料を長期利用することが困難とされてきた。本研究ではこの問題を解決するために、光のみではなく第二の刺激が共存する条件下でのみ開裂する分子を高分子中に導入する。加工時には光ともう一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いつつ、加工後は片方の刺激を除去することによって、環境光に対する安定性や光物性を並立可能である。特に本研究においては、光機能性の中でも発光性・屈折性・液晶性に着目し、光物性を後天的にマイクロスケールでパターンニングしつつ、光に対して安定な材料を構築する。これらは幾何的に複雑な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。</p> |
| 5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。): | <p>光加工性と光機能性の相反性を打開するために、本研究では光に加えて、第二の刺激(X)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する。その材料に対してデュアルアクティベーションに基づく光加工(右図)を行うことで、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。これは加工後に刺激を除去することで、材料は高い光安定性と機能性を実現し、トレードオフとされてきた関係性を打開する。本研究ではその第二の刺激として、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、酸の共存下でのみ開裂する分子を高分子中に導入する。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いつつ、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。このような分子として、申請者は自身の研究の中で偶然発見した、共役骨格を有する金属錯体に注目した。この有機金属錯体は申請者の研究によって、紫外線(UV)照射と塩化水素という2つの刺激存在下においてのみ、その結合開裂が劇的に加速するという効果が明らかとなった。本研究では、この金属錯体の特殊な反応性を、汎用性の高分子材料の中に取り入れることで、先述したトレードオフ関係を解消する新規材料を開発した。</p> |



6. 研究の成果と結論、今後の課題：

高分子母材としてはポリメタクリル酸メチルを選択し、金属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。このように、特異な物性を示す架橋剤を、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。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。ここで、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。デュアルアクティベーション加工を行ったところ、膨潤度の増加が確認された。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部分的なゾル化が観測された(図1)。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。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、本手法は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。

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。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。金属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錯体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2)。

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、アクリルアミド誘導体を選択し、金属錯体から成る架橋剤と、光重合開始剤を混合し、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。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。

従って、本研究では金属錯体を架橋剤としたポリマーネットワーク材料において、光照射に対して安定な材料でありながらも、第二の刺激存在下では光加工性を示し、材料のマクロ物性を制御するデュアルアクティベーションを実証した。本材料は光安定性を有しながらも、光を用いた光成形性や光機能性を示すという、光物性に対する直接的な光微細加工性を有することが明らかとなった。今後は本研究結果を元に、液晶や屈折をはじめとする他の光機能群にも着目し、従来の相反性を打開した高機能材料の創成を目指す。

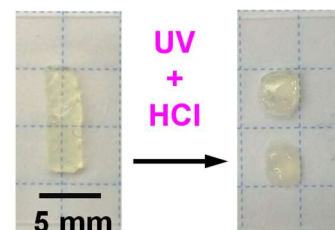


図1 刺激によるゲル材料の部分的なゾル化

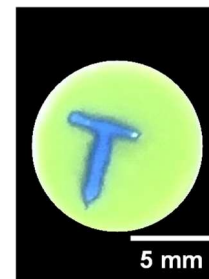


図2 T字型マスクを用いた発光性の微細光加工(紫外光照射下)

7. 成果の価値

7.1_学術的価値: 本研究の目的は、従来トレードオフであった光加工性と光物性を両立する素材を開発することである。プラスチックなどの高分子材料は、安価・軽量かつ多彩な物性を示すことから、様々な分野で利用されている。本研究で目的とする、素材の特定の位置に発光・屈折・偏光といった光機能を後天的にコントロールする技術の開発は、1つの材料に対して複数の物性をマイクロスケールで持たせることが可能となり、光物性を1つの材料中で複雑にパターンニングできるなど、材料光機能の高次元化につながる。従来材料における本質的なトレードオフを解消する本研究は、材料化学や加工プロセスにおける新規概念の創出につながる。加えて本概念は光機能をはじめとする多様な機能性材料に対しても、リソグラフィーを用いた後天的な機能性制御という新技术を産業界に提供し、革新的な材料創出につながることを期待される。

7.2_社会的価値: 上記のようなトレードオフの関係を解消するためには、2つの異なる刺激の両存在下によってのみ開裂する光反応が不可欠である。しかし、このような反応は従来例がなく、光によって開裂反応するは光のみによって進行するため、従来反応では光に対する不安定性が問題とされてきた。一方申請者は金属錯体が光を含む2つの刺激存在下でのみ進行するという、従来とは全く異なる反応を見出しており、その新規概念は学術的にも他に類を見ない独創的なものである。本研究申請において、申請者はこの特殊な反応性を反応化学の枠に捕らわれず、高分子材料化学へと展開することを提案した。これは本現象の汎用性と有用性を示すと同時に、既存材料とは一線を画した材料を創成することで、合成化学の観点からの新しい設計を材料化学領域へ提唱することから、既存概念の刷新をもたらすと期待される。

7.3_研究成果:

・「研究論文(原著)」

Zihao Liu, Xingxing Li, Hiroshi Masai, Xinyi Huang, Susumu Tsuda, Jun Terao, Jinlong Yang, Xuefeng Guo
"A Single-Molecule Electrical Approach for Amino Acid Detection and Chirality Recognition"
Science Advance, 7, abe4365 (2020 年度).

Saqua Ishino, Soutaro Shimada, Hiroshi Masai, Jun Terao
"Change in the Rate of pseudo[1]rotaxane Formation by Elongating the Alkyl-chain-substituted Diphenylethynylene Linked to Permethyl α -cyclodextrin"
Tetrahedron Lett., 61, 152061 (2020 年度).

Hiromichi V. Miyagishi, Hiroshi Masai, Jun Terao
"Suppression of Undesirable Isomerization and Intermolecular Reactions of Double Bonds by a Linked Rotaxane Structure"
Chem. Asian J., 15, 1890-1895 (2020 年度).

Takashi Tamaki, Keigo Minode, Yuichi Numai, Tatsuhiko Ohto, Ryo Yamada, Hiroshi Masai, Hirokazu Tada, Jun Terao
"Mechanical Switching of Current-voltage Characteristics in Spiropyran Single-molecule Junctions"
Nanoscale, 12, 7527-7531 (2020 年度).

・「受賞」

正井 宏、シクロデキストリン学会 奨励賞、シクロデキストリン学会、2020 年度