

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4328862号
(P4328862)

(45) 発行日 平成21年9月9日(2009.9.9)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl. F 1
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/004 521
G03F 7/26 (2006.01) G03F 7/26 521

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-323846 (P2005-323846)	(73) 特許権者	504139662 国立大学法人名古屋大学
(22) 出願日	平成17年11月8日(2005.11.8)		愛知県名古屋市千種区不老町1番
(65) 公開番号	特開2007-133020 (P2007-133020A)	(74) 代理人	110000017 特許業務法人アイテック国際特許事務所
(43) 公開日	平成19年5月31日(2007.5.31)	(72) 発明者	永野 修作 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大 学法人名古屋大学内
審査請求日	平成20年11月4日(2008.11.4)	(72) 発明者	関 隆広 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大 学法人名古屋大学内
早期審査対象出願		審査官	前田 佳与子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成体及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光照射したときの露光部と非露光部との水濡れ性の相違を利用してパターン形成可能なパターン形成体であって、

ハイドロゲルと、

光照射によって会合状態が変化する疎水性の光応答性物質を前記ハイドロゲルの表面に化学結合させてなる表面修飾部と、

を備え、

前記表面修飾部は、水と接触させた状態では、前記疎水性の光応答性物質が互いに弱く会合しているときに前記ハイドロゲルによって覆われて親水性となり、前記疎水性の光応答性物質が互いに強く会合しているときに該疎水性の光応答性物質に覆われて疎水性となり、

前記疎水性の光応答性物質は、光照射によってシス体とトランス体とが変化するアゾベンゼン構造を含み、第1の波長範囲の光を照射すると前記アゾベンゼン構造が前記シス体となって互いに弱く会合し、第2の波長範囲の光を照射すると前記アゾベンゼン構造が前記トランス体となって互いに強く会合する物質である、

パターン形成体。

【請求項2】

前記表面修飾部は、エステル結合、ウレタン結合、エーテル結合、アミド結合、アミノ結合及びカーボネート結合のうちいずれかの化学結合によって前記疎水性の光応答性物質

を前記ハイドロゲルの表面に化学結合させてなる、

請求項 1 に記載のパターン形成体。

【請求項 3】

前記疎水性の光応答性物質は、炭素数 2 ~ 12 の直鎖アルキレン鎖、1 ~ 3 個のエチレンオキサイドによって構成されるエチレンオキサイドユニット又はその組み合わせからなるスペース構造を介して前記ハイドロゲルに化学結合している、

請求項 1 又は 2 に記載のパターン形成体。

【請求項 4】

光照射したときの露光部と非露光部との水濡れ性の相違を利用してパターン形成が可能なパターン形成方法であって、

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のパターン形成体に対し、一部に光照射することによって露光部と非露光部とを設けたのち疎水性物質又は親水性物質を吸着させることによりパターンを形成するか、全体に疎水性物質又は親水性物質を吸着させたのち一部に光照射することによって露光部に吸着した疎水性物質又は親水性物質を脱着することによりパターンを形成するか、又は前記第 1 及び前記第 2 の波長範囲の光のうち一方の光を全体に照射したのち疎水性物質又は親水性物質を吸着させてから前記第 1 及び前記第 2 の波長範囲の光のうち他方の光を一部に照射することによって露光部と非露光部とを設けたのち露光部に吸着した疎水性物質又は親水性物質を脱着することによりパターンを形成する、

パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なパターン形成体及びパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、温度や熱を利用して表面の水濡れ性を疎水性から親水性又は親水性から疎水性に変える材料が知られている。この材料として、例えば、N - イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) とアゾベンゼン誘導体との共重合体が提案されている (例えば、非特許文献 1)。この共重合体によれば、温度が 29.2 のときには共重合体の表面は親水性であるのに対し、31 のときにはその表面が疎水性に変化する。また、温度が 31 の状態で共重合体の表面に紫外光を 5 分間照射すると、その表面の水濡れ性が疎水性から親水性へと変化する。このように、共重合体の温度を変えたり光照射することによって共重合体の表面の水濡れ性を変えることができる。また、表面の水濡れ性を変更可能な他の材料として、温度応答性高分子である NIPAM ポリマーからなるリフトオフ型の細胞培養支持体が提案されている (例えば、特許文献 1)。この NIPAM ポリマーは、37 で疎水性になり 32 以下で親水性になる。したがって、NIPAM ポリマーの表面に細胞を接着して 37 で増殖させたときには、細胞は NIPAM ポリマーに付着した状態となる。一方、NIPAM ポリマーを 32 以下にすると、それまで付着していた細胞は NIPAM ポリマーから脱離する。このように、温度によって NIPAM ポリマーの表面の水濡れ性を疎水性から親水性に変化させることにより、培養細胞を破壊することなく容易に剥離することができる。

【非特許文献 1】Analytical Chemistry, Vol. 71, No. 6, 1125 (1999)

【特許文献 1】WO 01 / 068799

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ところで、上述の非特許文献 1 や特許文献 1 の材料は、材料そのものの水濡れ性を変えることによって表面の水濡れ性を変えるものである。この水濡れ性の変化をパターン形成体に応用しようとしても、材料の表面に明瞭なパターンが形成され難い。また、従来、パ

10

20

30

40

50

ターン形成体としてハイドロゲルを用いたものは知られていない。

【0004】

本発明は、上述した課題に鑑みなされたものであり、明瞭なパターン形成が可能な新規なパターン形成体及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、明瞭なパターン形成が可能なパターン形成体を創製するにあたり、ハイドロゲルの水濡れ性や柔軟性といった特性に着目し、疎水性であって光照射により立体構造が変化するアゾベンゼン構造を有する化合物又は架橋を作る光架橋性基を有する化合物をハイドロゲル表面に化学修飾した結果、ハイドロゲルやこれらの光応答性の化合物自体の水濡れ性を変えるのではなく、ハイドロゲルや光応答性の化合物の挙動の変化によりパターン形成体の表面の水濡れ性を露光部と非露光部とで大きく相違させることができた。そこで、この事実を新たなパターン形成体材料を設計するためのコンセプトとして本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明のパターン形成体は、光照射したときの露光部と非露光部との水濡れ性の相違を利用してパターン形成可能なパターン形成体であって、ハイドロゲルと、光照射によって会合状態が変化するか又は架橋形成状態が変化する疎水性の光応答性物質を前記ハイドロゲルの表面に化学結合させてなる表面修飾部と、を備え、前記表面修飾部は、水と接触させた状態では、前記疎水性の光応答性物質が互いに弱く会合しているとき又は架橋が形成されていないときに前記ハイドロゲルによって覆われて親水性となり、前記疎水性の光応答性物質が互いに強く会合しているとき又は架橋が形成されているときに該疎水性の光応答性物質に覆われて疎水性となるものである。

【0007】

このパターン形成体は、表面に光照射すると、ハイドロゲルの表面に化学結合している疎水性の光応答性物質のうち、露光部で光応答性物質の会合状態が変化するか又は架橋形成状態が変化する。つまり、光照射により光応答性物質が互いに弱く会合したり強く会合したりするか、又は架橋を形成したり架橋を切断したりする。光応答性物質が互いに弱く会合しているとき又は架橋が形成されていないときには、光応答性物質はハイドロゲルの表面でその動きが許容される。このため、パターン形成体の表面修飾部を水に接触させると、ハイドロゲルが疎水性の光応答性物質をハイドロゲルの内部に取り込んでその表面を水中に露出する。この結果、パターン形成体の表面は親水性となる。一方、光応答性物質が互いに強く会合しているとき又は架橋が形成されているときには、光応答性物質はハイドロゲルの表面でその動きが抑制される。このため、パターン形成体の表面修飾部を水に接触させると、ハイドロゲルの表面は疎水性の光応答性物質によって覆われたままとなる。この結果、パターン形成体の表面は疎水性となる。このように、パターン形成体の表面に光照射したときに、その露光部と非露光部とでパターン形成体の表面の親水性と疎水性とをドラスティックに変化させることができる。この結果、パターン形成体の表面に疎水性物質又は親水性物質を吸着又は脱着させたときに明瞭なパターン形成を行うことができる。なお、「互いに弱く会合しているとき」は非会合の状態を含む。

【0008】

本発明のパターン形成方法は、光照射したときの露光部と非露光部との水濡れ性の相違を利用してパターン形成可能なパターン形成方法であって、上述のパターン形成体に対し、一部に光照射することによって露光部と非露光部とを設けたのち疎水性物質又は親水性物質を吸着させることによりパターンを形成するか、全体に疎水性物質又は親水性物質を吸着させたのちに一部に光照射することによって露光部に吸着した疎水性物質又は親水性物質を剥がすことによりパターンを形成するか、又は前記第1及び前記第2の波長範囲の光のうち一方の光を全体に照射したのち疎水性物質又は親水性物質を吸着させてから前記第1及び前記第2の波長範囲の光のうち他方の光を一部に照射することによって露光部と非露光部とを設けたのち露光部に吸着した疎水性物質又は親水性物質を剥がすことにより

10

20

30

40

50

パターンを形成するものである。

【0009】

このパターン形成方法によれば、上述のパターン形成体の表面に光照射したときに、その露光部と非露光部とでパターン形成体の表面の親水性と疎水性とがドラスティックに変化するため、パターン形成体の表面に疎水性物質又は親水性物質を吸着又は脱着させたときに明瞭なパターンを形成することができる。ここで、第1の波長範囲と第2の波長範囲とは、光応答性物質の種類に応じて異なるが、例えば、第1の波長範囲を紫外光の波長範囲とし第2の波長範囲を可視光の波長範囲としてもよいし、第1の波長範囲を可視光の波長範囲とし第2の波長範囲を紫外光の波長範囲としてもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のパターン形成体は、光照射したときの露光部と非露光部との水濡れ性の相違を利用してパターン形成可能なパターン形成体であって、ハイドロゲルと、光照射によって会合状態が変化するか又は架橋形成状態が変化する疎水性の光応答性物質を前記ハイドロゲルの表面に化学結合させてなる表面修飾部と、を備え、前記表面修飾部は、水と接触させた状態では、前記疎水性の光応答性物質が互いに弱く会合しているとき又は架橋が形成されていないときに前記ハイドロゲルによって覆われて親水性となり、前記疎水性の光応答性物質が互いに強く会合しているとき又は架橋が形成されているときに該疎水性の光応答性物質に覆われて疎水性となるものである。

【0011】

ここで、ハイドロゲルは、水や水/水溶性有機溶媒などの水系の溶媒を分散媒とするゲルであればゲルの種類、架橋基の構造など特に限定されるものではなく、天然ゲルと合成ゲルとのどちらであってもよいし、物理ゲルと化学ゲルとのどちらであってもよい。このハイドロゲルは、その表面で光応答性物質を化学結合させるため、ハイドロゲル中にヒドロキシル基、アミノ基又はカルボキシル基を有しているものが好ましい。また、ハイドロゲルを作製するのに使用する基板の材質は特に限定されるものではないが、例えば、金属、セラミックス、ガラス、石英及びプラスチックからなる群より選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。この基板の形状は、特に限定されるものではないが、例えば、シート状やブロック状などが挙げられる。ハイドロゲルの膜厚は、本発明のパターン形成体はハイドロゲルの表面にパターンニングされるため特に限定されるものではなく、用途等に応じて適宜選択すればよい。

【0012】

光応答性物質は、光照射によって会合状態が変化するか又は架橋形成状態が変化する疎水性の物質としてもよい。この疎水性の光応答性物質の種類は、特に限定されるものではないが、例えば、光照射によってシス体とトランス体とが変化する構造を含み、第1の波長範囲の光を照射すると前記シス体となって互いに弱く会合し、第2の波長範囲の光を照射すると前記トランス体となって互いに強く会合するものとしてもよく、具体的には、アゾベンゼン構造を含むものが挙げられる。このアゾベンゼン構造は、第1の波長範囲の光を照射するとシス体となって互いに弱く会合し、第2の波長範囲の光を照射するとトランス体となって互いに強く会合するものであり、例えば、下記式(1)で表される構造を有するものが挙げられる。ここで、下記式(1)中のRは、特に限定されるものではないが、炭素数1~11のアルキル基、アルコキシル基、ハロゲン化アルキル基及びハロゲン化アルコキシル基並びにシアノ基が好ましい。このうち、炭素数1~11のアルキル基、アルコキシル基、ハロゲン化アルキル基及びハロゲン化アルコキシル基は立体障害による弊害(例えば、感光性を阻害するなど)が生じにくく光応答性物質の疎水性を高める観点から好ましく、シアノ基は立体障害による弊害が生じにくくアゾベンゼン構造のシス-トランスの光異性を促進させる観点から好ましい。このアゾベンゼン構造は、通常、熱的に安定なトランス体であり、棒状分子であるために会合状態となっている。この会合状態のアゾベンゼン構造に紫外光(例えば、365nm)を照射すると、アゾベンゼン構造がトランス体からシス体に変化し、分子構造や極性、双極子の向きが変化する。その結果、光

10

20

30

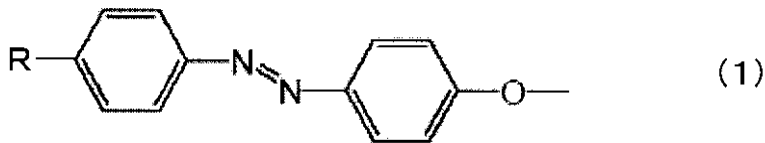
40

50

応答性物質が互いに非会合の状態になる。一方、非会合状態のアゾベンゼン構造に可視光（例えば、436 nm）を照射すると、アゾベンゼン構造がシス体からトランス体に変化する。その結果、光応答性物質は棒状分子となり互いに強く会合する。また、アゾベンゼン構造のシス体は、その分子構造により窒素原子の非共有電子対がむき出しとなり、極性基のように振る舞う。このため、アゾベンゼン構造のシス体では親水性が増すことになる。あるいは、疎水性の光応答性物質は、光照射によって架橋を形成していない状態から架橋を形成した状態に変化する構造を含み、所定の波長範囲の光を照射する前は架橋を形成せず、所定の波長範囲の光を照射した後は架橋を形成するとしてもよい。具体的には、シンナマート構造、スチリルピリジン構造、クマリン構造及びカルコン構造からなる群より選ばれた1種を含むものが挙げられる。ここで、シンナマート構造、スチリルピリジン構造、クマリン構造及びカルコン構造は、それぞれ下記式(2)~(7)で表される構造である。光応答性物質がこれらの光架橋性基を含んでいれば、光照射により（例えば、シンナマート構造で313 nm）、光応答性物質を架橋を形成していない状態から分子間で架橋を形成した状態に変化させることができる。光応答性物質としては、シンナマート構造、スチリルピリジン構造、クマリン構造及びカルコン構造は光照射によって一旦架橋が形成されると架橋が形成されていない元の構造に戻すことが困難であることから、光照射によって良好な可逆反応を示すアゾベンゼン構造がより好ましい。

【0013】

【化1】

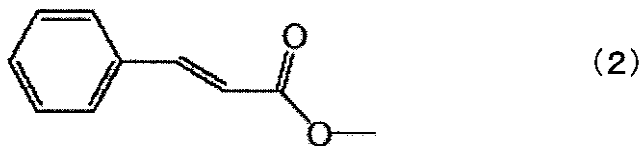


【0014】

（但し、Rは炭素数1~11のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基及びハロゲン化アルコキシ基並びにシアノ基からなる群より選ばれた1種である）

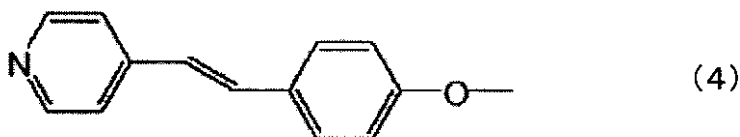
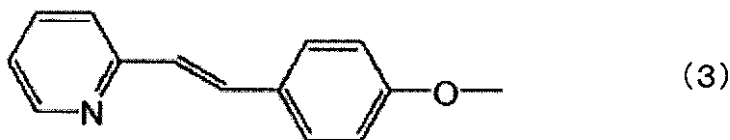
【0015】

【化2】



【0016】

【化3】



【0017】

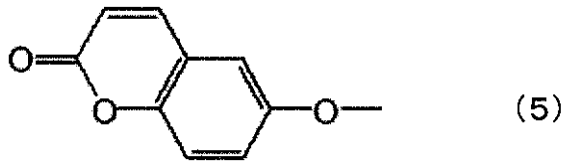
10

20

30

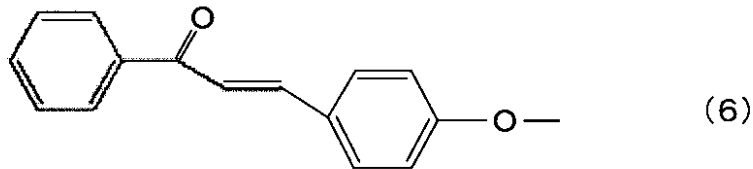
40

【化4】

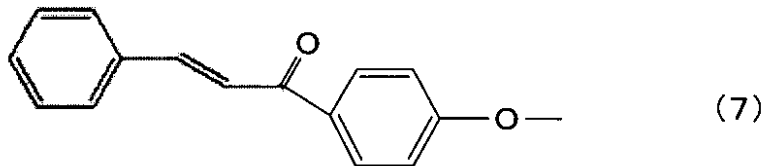


【0018】

【化5】



10



20

【0019】

本発明のパターン形成体において、光応答性物質はハイドロゲルに化学結合しているが、この化学結合の種類は特に限定されるものではない。例えば、エステル結合、ウレタン結合、エーテル結合、アミド結合、アミノ結合又はカーボネート結合などが挙げられる。具体的には、カルボン酸クロライド構造、イソシアネート構造及びエポキシ構造のうちいずれかとヒドロキシル基とを反応させて光応答性物質とハイドロゲルとを化学結合させたり、ハロゲン原子及びカルボキシル基のうちいずれかとアミノ基とを反応させて光応答性物質とハイドロゲルとを化学結合させたり、アミノ基とカルボキシル基とを反応させて光応答性物質とハイドロゲルとを化学結合させたりする。

30

【0020】

本発明のパターン形成体において、光応答性物質は、上述の式(1)~(7)のいずれかがハイドロゲルに直接結合していてもよいが、パターン形成体の表面の水濡れ性を大きく変化させるには光応答性物質の分子の長さを長くするスペーサ構造を介してハイドロゲルに化学結合していることが好ましい。このスペーサ構造としては、特に限定されるものではないが、合成原料の汎用性から直鎖アルキレン鎖、エチレンオキシドによって構成されるエチレンオキシドユニット又はその組み合わせからなる構造であることが好ましい。このうち、炭素数2未満の直鎖アルキレン鎖は光応答性物質の長さを長くする効果が低く炭素数13以上の直鎖アルキレン鎖は高価であることから炭素数2~12の直鎖アルキレン鎖が好ましい。また、合成材料の汎用性から1~3個のエチレンオキシドによって構成されるエチレンオキシドユニット又はこのエチレンオキシドユニットと炭素数2~12の直鎖アルキレン鎖との組み合わせからなるものが好ましい。

40

【0021】

本発明のパターン形成体を作製する際、光応答性物質を化学結合させるゲル媒体の種類は、最終的にハイドロゲルの表面が光応答性物質によって修飾されれば特に限定されるものではなく、ハイドロゲルであってもよいし、キセロゲルであってもよいし、ハイドロゲルに水を含む前のハイドロゲルプレカーサであってもよい。このうち、溶媒を含んでおらずまた多孔質構造でないことから、光応答性物質と表面近傍のみに反応させるのが

50

比較的容易であるハイドロプレカーサが好ましい。

【実施例 1】

【0022】

(1) ハイドロゲルプレカーサ薄膜の作製

2 - ヒドロキシルエチルメチルメタクリレート (HEMA) 2 g、オリゴエチレンオキシドメチルエーテルアクリレート (日本油脂製、商品名 プレンマー PME - 200) 2.8 g、エチレングリコールジメタクリレート (EGDM) 0.024 g、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン 0.024 g を混合し、光重合性モノマー混合液を調製した。ガラス基板 (30 mm × 30 mm, t = 1) 上にこの混合液をキャストし、窒素気流下、UV35 ガラスフィルター (東芝ガラス製) を介した水銀キセノンランプ (SAN-EI 製、SUPER CURE - 203S) の光を約 $2 \text{ J} / \text{cm}^2$ ($40 \text{ mW} / \text{cm}^2$) で 50 秒間室温にて照射して光重合を行った。その後、未反応のモノマーをアセトンで洗浄し、ハイドロゲルプレカーサ薄膜を得た。このハイドロゲルプレカーサ薄膜にスパチュラにてガラス基板まで傷を付け、その断面における膜厚を原子間力顕微鏡 (セイコーインスツルメンツ社製、Nanopics 2100) にて測定したところ、その膜厚は約 $1 \mu\text{m}$ であった。

10

【0023】

(2) 11 - { 4 - [(4 - ヘキシルフェニル) アゾ] フェノキシ } ウンデカン酸クロライドの合成

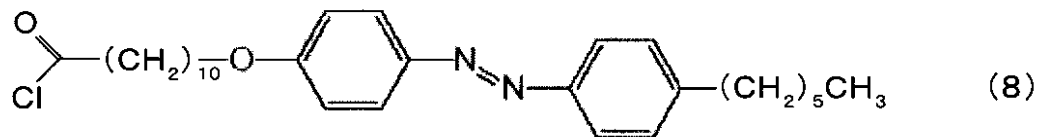
ヘキシルアニリンとフェノールからアゾカップリングにより 4 - [(ヘキシル) アゾ] フェノールを合成した。また、11 - プロモウンデカン酸を 3, 4 - ジヒドロ - 2H - ピランにて保護し、4 - [(ヘキシル) アゾ] フェノールと N, N - ジメチルホルムアミド中炭酸カリウムにてウィリアムソンエーテル合成を行った。反応物をジエチルエーテルにて抽出したのちに水で洗浄し、テトラヒドロフラン (THF) 中にて塩酸で脱保護反応を行った。濃縮後再びエーテルで抽出し、水で洗浄した後に無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。その後、溶媒を除去し、ベンゼン - クロロホルム混合溶媒にて再結晶を行い、11 - { 4 - [(4 - ヘキシルフェニル) アゾ] フェノキシ } ウンデカン酸を得た。この 11 - { 4 - [(4 - ヘキシルフェニル) アゾ] フェノキシ } ウンデカン酸と塩化チオニルとを反応させたのち未反応の塩化チオニルを減圧留去し、11 - { 4 - [(4 - ヘキシルフェニル) アゾ] フェノキシ } ウンデカン酸クロライド (下記式の化合物 (8) 参照) を得た。

20

30

【0024】

【化 6】



【0025】

(3) ハイドロゲルプレカーサ薄膜の表面修飾によるパターン形成体の作製

合成した 11 - { 4 - [(4 - ヘキシルフェニル) アゾ] フェノキシ } ウンデカン酸クロライド (化合物 (8)) 40 mg、トリエチルアミン 11.9 mg、4 - ジメチルアミノピリジン (DMAPI) 1 mg を乾燥トルエン 3 ml 中で溶かした。先に作製したハイドロゲルプレカーサ薄膜をこの溶液中に 4 時間浸漬し、ハイドロゲルプレカーサ薄膜の表面のヒドロキシル基に化合物 (8) をエステル化により化学結合させ、ハイドロゲルプレカーサ薄膜を化合物 (8) により表面修飾した。その後、トルエン及び THF にて洗浄し、化合物 (8) によって表面修飾されたハイドロゲルプレカーサ薄膜 (パターン形成体) を得た。ハイドロゲルプレカーサ薄膜が化合物 (8) によって表面修飾されているか否かを確認するためにこの薄膜の吸収スペクトルをダイオードアレイ紫外可視吸収スペクトル分光器 (ヒューレットパッカード社製、製品番号 8452) にて調べたところ、アゾベンゼ

40

50

ンのトランス体由来する約350 nmでの吸光度は約0.1~0.15であった。文献(T. Sekiら, Phys. Chem. B, 102, 5313-5321 (1998))によると、使用したアゾベンゼンとほぼ同様の電子状態を持つ高分子の単分子膜の示す吸光度は0.015でありその分子長が約2 nmである。このことから概算すると、作製されたパターン形成体は、ハイドロゲルプレカーサ薄膜の表面から20~40 nmの領域でアゾベンゼンが表面処理されていることが推察される。

【0026】

(4) 表面修飾されていることの確認

上述の(1)~(3)の方法によりハイドロゲルプレカーサ薄膜の表面が化合物(8)によってアゾベンゼン処理されていることを確認するために、直径約0.5 mmの半球状のハイドロゲルプレカーサを作製し、このハイドロゲルプレカーサを上述の(1)~(3)と同様の方法を用いてアゾベンゼン処理した。処理したハイドロゲルプレカーサを輪切りにし、これを疎水性蛍光色素である1,1'-ジオクタデシル-3,3,3',3'-テトラメチルインドールジカルボシアニンパークロライド(Aldrich社製)の0.5%アセトン溶液に30分浸漬し、アセトンにて洗浄した。その後、ハイドロゲルプレカーサを水に浸漬し、蛍光顕微鏡(オリンパス社製、BX51)を用いて水中にてハイドロゲルプレカーサの断面を観察したところ、表層部において蛍光を示した。これは、化合物(8)によりハイドロゲルプレカーサの表面に疎水部が形成されているためと考えられ、ハイドロゲルプレカーサの表面にアゾベンゼンが修飾されていることが確認された。

【0027】

(5) 蛍光微粒子によるフォトパターニング

化合物(8)によって表面修飾されたハイドロゲルプレカーサ薄膜、つまりパターン形成体を精製水に約30分浸漬した後、約0.01重量%のアミン表面ポリスチレン蛍光微粒子水溶液(モレキュラーブロー製、商品名FluoroSphere F-8765、粒径約1 μm)に30分~1時間浸漬した。続いて、蒸留水中にて5~15分間超音波洗浄し、蛍光顕微鏡(オリンパス社製、BX51)を用いて倍率10倍でパターン形成体の表面の様子を観察した。このときの様子を撮影した顕微鏡写真を図1に示す。なお、このとき、パターン形成体に光照射していない。図1に示すように、パターン形成体の表面全体は蛍光を発しており、パターン形成体の表面全体にアミン表面ポリスチレン蛍光微粒子が吸着していることが確認された。このように、蛍光微粒子がパターン形成体の表面全体に吸着したのは、比較的疎水的である蛍光微粒子のアミノ末端とパターン形成体の表面との間で疎水-疎水相互作用が生じたことによるものと推察される。このことから、パターン形成体の表面全体は疎水性であることが示唆される。次に、この蛍光微粒子が吸着した状態のパターン形成体に等間隔のスリットを有するフォトマスクと色ガラスフィルター(東芝ガラス製、UV-35及びUV D-36)とを介して水銀キセノンランプ光(紫外光、波長365 nm)を約1 J/cm²(20 mW, 50秒)の露光量でパターン露光した。パターン露光した後、パターン形成体を蒸留水に浸漬して軽く洗浄し、蛍光顕微鏡により倍率10倍でパターン形成体の表面の様子を観察した。このときの様子を撮影した顕微鏡写真を図2に示す。図2に示すように、パターン形成体の表面にはフォトマスクと同様のフォトパターンが形成され、露光部から蛍光微粒子が脱離したことが確認された。これにより、紫外光を照射した部分は疎水性から親水性に変化したことが示唆される。次に、このフォトパターンが形成されたパターン形成体に色ガラスフィルター(東芝ガラス製、UV-35及びUV D-36)を介して水銀キセノンランプ光(紫外光、波長365 nm)を約1 J/cm²(20 mW, 50秒)の露光量で全面照射した。照射後、パターン形成体を蒸留水に浸漬して軽く洗浄し、蛍光顕微鏡により倍率10倍でパターン形成体の表面の様子を観察した。このときの様子を撮影した顕微鏡写真を図3に示す。図3に示すように、パターン形成体の表面には蛍光像を確認することができなかった。これは、紫外光の照射によりパターン形成体の表面が親水性となったことに起因して蛍光微粒子がパターン形成体から脱離したためと考えられる。更に、この蛍光微粒子が吸着していないパターン形成体に色ガラスフィルター(東芝ガラス製、Y-43及びV-44)を介して水銀

10

20

30

40

50

キセノンランプ光（可視光、波長436nm）を約1J/cm²（5mW, 200秒）の露光量で全面照射した。照射後、パターン形成体を精製水に約30分浸漬し、約0.01重量%のアミン表面ポリスチレン蛍光微粒子に30分～1時間浸漬した。続いて、蒸留水中にて5～15分間超音波洗浄し、蛍光顕微鏡を用いて倍率10倍でパターン形成体の表面の様子を観察した。このときの様子を撮影した顕微鏡写真を図4に示す。図4に示すように、パターン形成体の表面に可視光を全面照射すると、図1と同様、パターン形成体の全面に蛍光微粒子が吸着した。このことから、パターン形成体への可視光の照射によってパターン形成体の表面が疎水性になったことが示唆される。また、この一連の操作を繰り返し行ったところ、全ての場合において、可視光が照射された露光部では蛍光微粒子が吸着し、紫外光が照射された露光部では蛍光微粒子が脱着した。

10

【0028】

(6) アゾベンゼンの立体構造の確認

パターン形成体の表面に紫外光を露光したときと可視光を露光したときとのアゾベンゼンの立体構造を確認するために、パターン形成体の全面にそれぞれの光を照射したときの吸収スペクトルを調べた。その結果を図5に示す。図5に示すように、パターン形成体を作製したのち光照射していない場合及び可視光が照射された場合には、336nmを最大吸収波長とした幅広い吸収スペクトルが得られた。このスペクトルは、アゾベンゼンの^{*}励起に伴う光異性体が溶液状態にて示す350nmに帰属するものと考えられる（M. Shimomura, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, 1134 (1983), M. Kasha, Spectroscopy of Excited States p. 337 (Plenum press, 1976)等）。このことから、パターン形成体を作製したのち光照射していない場合及び可視光が照射された場合には、アゾベンゼンがトランス体であることが確認された。また、この結果と上述の(5)の蛍光微粒子によるフォトパターニングの結果とから、アゾベンゼンがトランス体のときにパターン形成体の表面が疎水性になることが確認された。なお、パターン形成体において最大吸収波長が350nmよりもわずかに短波長側にシフトしているのは分子間で会合するためであり、この波長付近で幅広い吸収を示すのは様々な会合状態が混在するためと推測される。一方、パターン形成体に紫外光が照射された場合には、450nmに幅広い吸収を示すスペクトルが得られた。このスペクトルは、アゾベンゼンの平面型であるn-^{*}状態に帰属するものと考えられる（Z. Sekkat, W. Knoll, Photoreactive Organic Thin Films, p. 3 (Academic Press, 2002)等）。このことから、パターン形成体に紫外光が照射された場合には、アゾベンゼンはシス体になることが確認された。また、この結果と上述の(5)の蛍光微粒子によるフォトパターニングの結果とから、アゾベンゼンがシス体のときにパターン形成体の表面が親水性になることが確認された。

20

30

【実施例2】

【0029】

実施例2では、上述の実施例1と同様にしてハイドロプレカーサ薄膜を作製し、以下の方法で合成した11-{4-[(4-ヘキシルフェニル)アゾ]フェノキシ}ウンデカンイソシアネート（下記式の化合物(9)参照）40mgとジブチルスズジラウレート0.1mlとを乾燥トルエン3ml中に溶かし、60度に加熱したホットプレート上でハイドロプレカーサ薄膜をこの溶液中に3～5分間浸漬した。浸漬後、トルエン次いでTHFで洗浄した。これにより、化合物(9)によって表面修飾されたハイドロゲルプレカーサ薄膜であるパターン形成体を得た。ここで、化合物(9)は次のように合成した。つまり、乾燥ベンゼン中にて、上述の実施例1と同様にして合成した11-{4-[(4-ヘキシルフェニル)アゾ]フェノキシ}ウンデカン酸とジフェニルホスホリルアジドとトリエチルアミンとを加熱・環流し、原料のカルボン酸が薄層クロマトグラフィーで消失するまで反応を行った。反応後、溶液を減圧濃縮し、カラムクロマトグラフィーにより化合物(8)の11-{4-[(4-ヘキシルフェニル)アゾ]フェノキシ}ウンデカンイソシアネートを得た。パターン形成体を用いて上述の実施例1の(5)と同様にして蛍光微粒子に

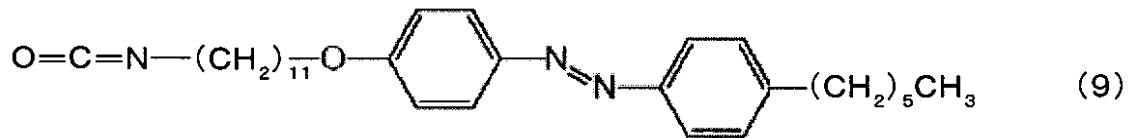
40

50

よるフォトパターニングを行ったところ、実施例 1 と同様のパターン形成及び繰り返し特性が得られた。

【 0 0 3 0 】

【 化 7 】



【 実施例 3 】

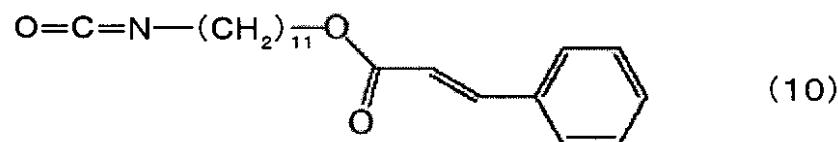
【 0 0 3 1 】

(1) パターン形成体の作製

実施例 3 では、上述の実施例 1 と同様にしてハイドロプレカーサ薄膜を作製し、以下の方法で合成した 11 - シンナモイルオキシウンデカンイソシアネート (下記式の化合物 (10) 参照) 40 mg とジブチルスズジラウレート 0 . 1 ml とを乾燥トルエン中に溶かし、遮光下にて 60 度に加熱したホットプレート上でハイドロプレカーサ薄膜をこの溶液中に 3 ~ 5 分間浸漬した。浸漬後、トルエン次いで THF で洗浄した。これにより、11 - シンナモイルオキシウンデカンイソシアネートによって表面修飾されたハイドロゲルプレカーサ薄膜であるパターン形成体を得た。ここで、化合物 (10) は次のようにして合成した。つまり、まず、シンナモイルクロライド (Aldrich 社製) と二等量以上の 1, 12 - ドデカンジオール (東京化成製) を THF 中塩基性下にて反応させ、反応溶液を濃縮、酢酸エチル - クロロホルム混合溶媒にて再結晶し、12 - シンナモイルオキシドデカ - 1 - オールを得た。これを THF - アセトン混合溶媒に溶解し、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液を少量加え、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジノオキシ (東京化成製) と臭化ナトリウムとを加えて攪拌した。この水溶液を氷浴し、上述の 12 - シンナモイルオキシドデカ - 1 - オールを徐々に滴下した。これを氷浴中で数時間攪拌した後さらに室温で数時間攪拌し、溶媒を留去した後、塩酸を加え酢酸エチルにて抽出した。この抽出物を水、食塩水にて洗浄し、ヘキサン - 酢酸エチル混合溶媒にて再結晶することにより、11 - シンナモイルオキシウンデカン酸を得た。この 11 - シンナモイルオキシウンデカン酸とジフェニルホスホリルアジドとトリエチルアミンとを乾燥ベンゼン中で加熱・環流し、原料のカルボン酸が薄層クロマトグラフィーで消失するまで反応を行った。反応後、溶液を減圧濃縮し、カラムクロマトグラフィーにより化合物 (10) の 11 - シンナモイルオキシウンデカンイソシアネートを得た。

【 0 0 3 2 】

【 化 8 】



【 0 0 3 3 】

(2) 蛍光微粒子によるフォトパターニング

作製したパターン形成体を精製水に 30 分ほど浸漬した後、パターン形成体の表面に等間隔のスリットを有するフォトマスクと色ガラスフィルター (東芝ガラス製、UV - 29) とを介して水銀キセノンランプ光 (紫外光、波長 313 nm) を約 3 J / cm² (30 mW, 100 秒) の露光量でパターン露光した。照射後、パターン形成体を約 0 . 01 重量 % のアミン表面ポリスチレン蛍光微粒子水溶液 (モレキュラープロップ製、商品名 FluoroSphere F - 8765、粒径約 1 μm) に 30 分 ~ 1 時間浸漬した。その後、蒸留水中にて 5 ~ 15 分間超音波洗浄し、蛍光顕微鏡 (オリンパス社製、BX51) を用いて倍率 10 倍でパターン形成体の表面の様子を観察した。このときの様子を撮影し

10

20

30

40

50

た顕微鏡写真を図6に示す。図6に示すように、パターン形成体の表面にはフォトマスクに対してネガティブなフォトパターンが形成され、露光部に蛍光微粒子が吸着したことが確認された。これにより、紫外光を照射した露光部は疎水性であり、非露光部は親水性であることが確認された。

【0034】

(3) 架橋の形成の確認

パターン形成体の全面に紫外光を照射したときの吸収スペクトルを調べた。その結果を図7に示す。図7に示すように、パターン形成体を作製したのち光照射していない場合には、274nmを最大吸収波長とする吸収スペクトルが得られた。このスペクトルは、シンナモイル基の吸収に帰属するものと考えられる(Guptaら, Macromolecules, 37, 9211(2004)等)。このことから、パターン形成体を作製したのち光照射していない場合には、パターン形成体中にシンナモイル基が存在していることが確認された。また、この結果と上述の(2)の蛍光微粒子によるフォトパターニングの結果とから、光応答性物質としての化合物(10)で架橋を形成していない状態のときにパターン形成体の表面が親水性になることが確認された。一方、パターン形成体に紫外光を照射した場合には、シンナモイル基に帰属する274nmでの吸収がほとんど認められなかった。このことから、パターン形成体に紫外光を照射した場合には、シンナモイル基はほとんど消失し、良好に光架橋化が進行したことが確認された。また、この結果と上述の(2)の蛍光微粒子によるフォトパターニングの結果とから、光応答性物質としての化合物(10)で架橋を形成した状態のときにパターン形成体の表面が疎水性になることが

【0035】

[比較例1]

実施例1~3のパターン形成体において、光照射によるパターン形成体表面の水濡れ性の変化にハイドロゲルが関与しているか否かを確認するために、アゾベンゼンを有するがゲル状態ではないポリマーとして、共重合比約1:1の10-{4-[(4'-ヘキシルフェニル)アゾ]フェノキシ}デシルアクリレートとPME-200とのランダムコポリマーをラジカル重合によって合成し、このポリマーをトルエンを溶媒としてガラス基板上にスピコートすることにより薄膜を形成した。この薄膜を実施例1の(5)と同様にして蛍光微粒子を含む溶液に浸漬し、蛍光顕微鏡を用いて倍率10倍でこの薄膜の表面を観察した。しかし、薄膜に蛍光微粒子は吸着されなかった。また、この薄膜にフォトマスクを介して紫外光を照射したのち蛍光微粒子を含む溶液に浸漬し、蛍光顕微鏡を用いて倍率10倍でパターン形成体の表面を観察した。この様子を図8に示す。図8に示すように、紫外光を照射しても薄膜の表面にパターンを確認することができなかった。これらのことから、実施例1~3のパターン形成体の表面の水濡れ性の変化にはハイドロゲルが重要な役割を果たしていることが推察される。

【0036】

[比較例2]

比較例1と同様の趣旨から、ポリ10-{4-[(4'-ペンチルフェニル)アゾ]フェノキシ}デシルメタクリレートをラジカル重合によって合成し、このポリマーをトルエンを溶媒としてガラス基板上にスピコートすることにより薄膜を形成した。この薄膜を比較例1と同様にして蛍光微粒子によるパターニングを行ったところ、比較例1と同様、薄膜の表面にはパターンを確認することができなかった。

【0037】

なお、本発明は上述の実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の技術的範囲に属する限り、種々の態様で実施できることはいうまでもない。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】化合物(8)が表面修飾されたパターン形成体の表面を蛍光顕微鏡で観察した説明図(図面代用写真)である。

10

20

30

40

50

【図2】化合物(8)が表面修飾されたパターン形成体にフォトパターンを介して紫外光を照射した様子を蛍光顕微鏡で観察した説明図(図面代用写真)である。

【図3】化合物(8)が表面修飾されたパターン形成体の全面に紫外光を照射した様子を蛍光顕微鏡で観察した説明図(図面代用写真)である。

【図4】化合物(8)が表面修飾されたパターン形成体の全面に可視光を照射した様子を蛍光顕微鏡で観察した説明図(図面代用写真)である。

【図5】化合物(8)が表面修飾されたパターン形成体の吸収スペクトルの説明図である。

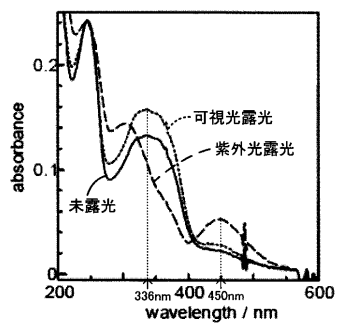
【図6】化合物(10)が表面修飾されたパターン形成体の表面を蛍光顕微鏡で観察した説明図(図面代用写真)である。

【図7】化合物(10)が表面修飾されたパターン形成体の吸収スペクトルの説明図である。

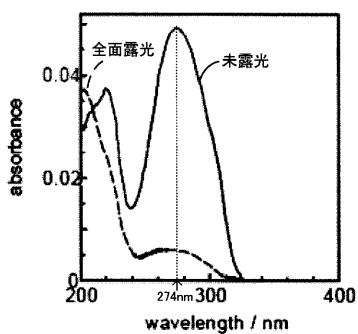
【図8】薄膜の表面を蛍光顕微鏡で観察した説明図(図面代用写真)である。

10

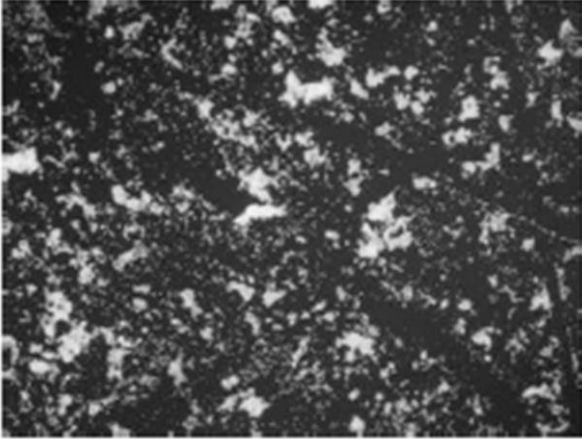
【図5】



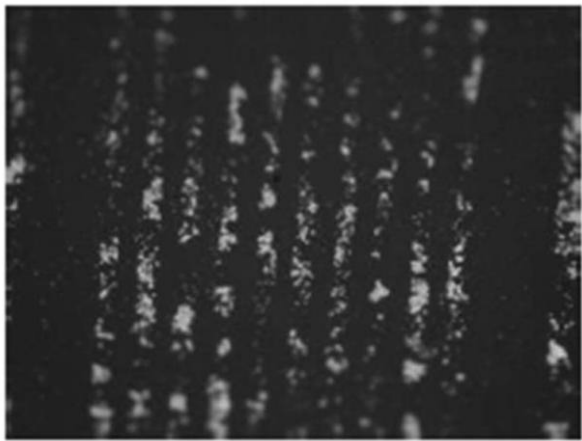
【図7】



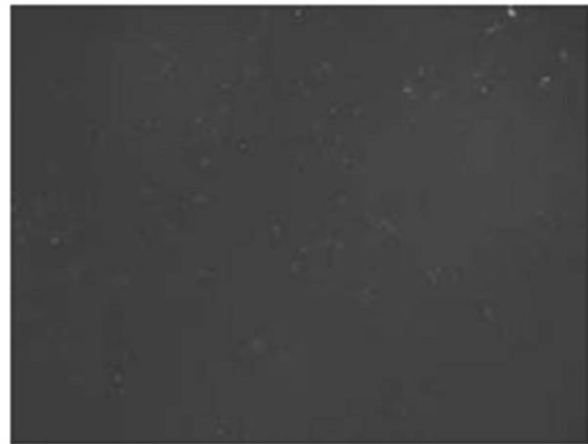
【 図 1 】



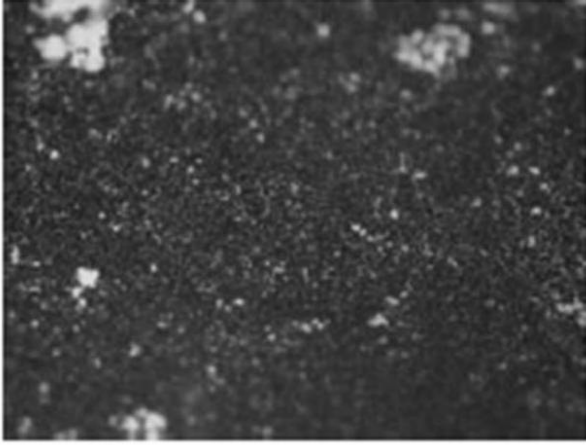
【 図 2 】



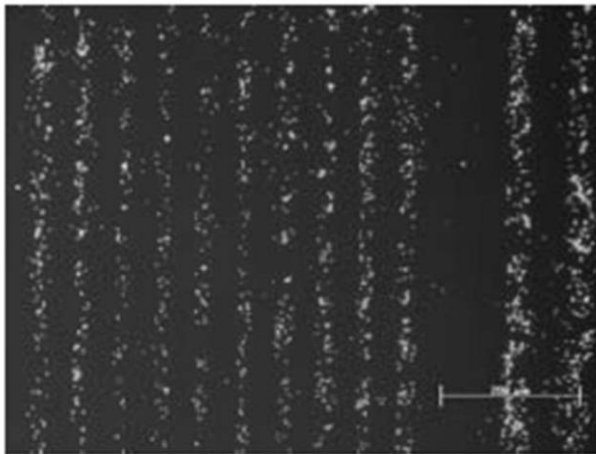
【 図 3 】



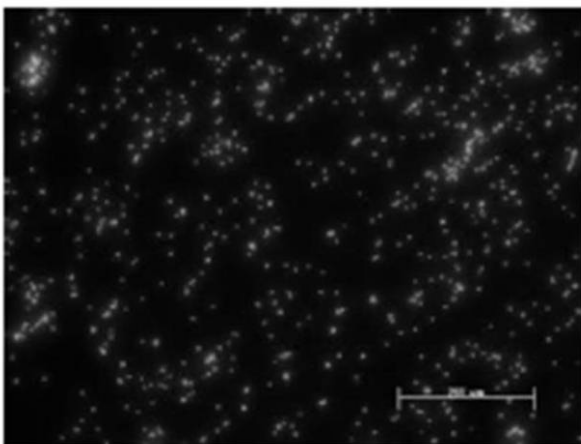
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2002-506690(JP,A)
特表2003-517049(JP,A)
特開昭63-101844(JP,A)
特開平10-114888(JP,A)
特開2005-115361(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-7/42