

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 17 日現在

機関番号：30118

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550108

研究課題名（和文） 棒状高分子の示すスメクチック液晶相をテンプレートに用いたナノ構造構築と機能の解明

研究課題名（英文） Research on Depletion-effect-driven Formation of Micro-segregated Smectic Liquid Crystalline Phases and Their Applications

研究代表者

大越 研人 (OKOSHI KENTO)

千歳科学技術大学・総合光科学部 バイオ・マテリアル学科 准教授

研究者番号：60500139

研究成果の概要（和文）：棒状粒子に球状粒子を混合すると、枯渇作用によって球状粒子が棒状粒子のスメクチック相の層間に分離してスメクチック相を安定化することが理論的に予測されている。このような予測を実証する実験的研究はこれまで報告がなかったが、分子量分布を非常に狭く調製した剛直な棒状高分子であるポリシランと、球状とみなせる多分岐アルカンの混合系において、予測された分離構造が発現することを見出し、この構造形成が分子量 422（炭素数 30）のアルカンで最も顕著に起こる事を見出した。液晶配向膜を用いてこの構造を一方に配向させ、これをテンプレートに用いて無電解めっきを施す事により金属ナノワイヤーを製作し、可視光ワイヤーグリッド偏光子に応用することを目的に検討を行ったが、層間部分に選択的な金属めっきが起こる構成を完成するには至らなかった。

研究成果の概要（英文）：The numerical experiments and computer simulations predicted the entropy driven assembly of the spheres segregated into the interstitial regions between the smectic layers formed by the rods in a rod-sphere mixture due to the depletion effect. In this study, the smectic liquid crystal supramolecular assembly of the mixtures of a sphere-like saturated branched alkane and rod-like polymers, poly[n-decyl-(S)-2-methyl butylsilane]s with narrow molecular weight distributions, were investigated by small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements and atomic force microscopy (AFM) observations. It was revealed that the smectic layer spacings were proportionally increased with the amount of mixed alkane, which indisputably indicated that the additives were selectively inserted into the interstitial region of a pair of smectic layers of PDMS, and this trend was evident with the molecular weights of alkane at around 420. Making use of the aligned layer structure developed on the rubbed polyimide surface, the application for the wire grid polarizer has been studied, although successful procedure has not been achieved at the moment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学、高分子化学

キーワード：自己組織化高分子、スメクチック相、無電解めっき、ワイヤーグリッド偏光子

1. 研究開始当初の背景

凝縮系物理学の分野では、単純な棒状粒子がその濃厚相において、ネマチック相からスメクチック相さらにはカラムナー柱状相といった高次液晶相へ、段階的な逐次相転移（図1）を示す事が計算モデルを用いた理論的研究により予測されている。

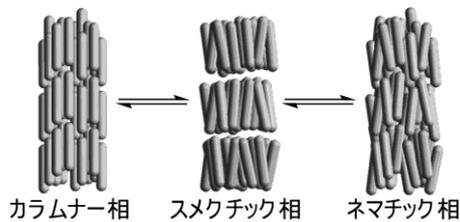


図1 棒状分子の示す液晶相転移

さらに、この系に球状粒子を混合すると、枯渴作用 (Depletion effect) によって球状粒子が層間に分離してスメクチック相を安定化する（図2）と考えられている。

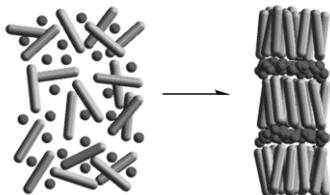


図2 棒状粒子と球状粒子の形成するスメクチック相

このような理論的取り扱いは今でも非常に活発に行われており、未検証の理論的予測が数多く存在するが、これらの予測の多くは、剛体斥力 (エントロピー) のみが考慮に入れられており、構造に特異的な分子間相互作用が支配的な現実の系では適当な実験系が存在しなかったため、その実験的検証は殆ど行われてこなかった。

研究代表者は、非常に剛直かつ無極性の棒状らせん高分子 (ポリシラン (図3)) を合成し、その分子量分布を非常に狭く調製する事によって理論的に予測された液晶相系列が発現することを発見し、さらにこの系に低分子化合物を混合すると、理論的予測に従ってスメクチック相の層間に相分離して長周期構造を形成することを見出した。



図3 ポリシランの構造

2. 研究の目的

以上の発見に基づき本研究は、(1) 棒状らせん高分子 (ポリシラン) のスメクチック相をテンプレートにした低分子化合物のナノ相分離構造の自発的な構造形成メカニズムの解明。(2) 発現する 10–50 nm のメゾスコピック領域の層間隔を有する巨大スメクチック相を基板上に展開し、これをテンプレートとして用いた高度に配向が制御された長相関のナノ構造の構築およびその機能の解明、の2点を目的にスタートした。

しかし、研究を進めるうち(3) この構造をテンプレートに用いて無電解めっき法によりディスプレイデバイスに応用可能な大面積可視光ワイヤーグリッド偏光フィルターを製造する技術を開発することを発想するに至り、結果として上記3点を目標として研究を展開した。

ワイヤーグリッド偏光フィルターとは細い金属線を規則正しく並べたもので、ワイヤーに平行な偏光成分は反射し、垂直な成分は透過する性質を持っており（図4）、現在液晶ディスプレイに用いられている吸収型偏光子と比較して、光の利用効率が非常に高い。

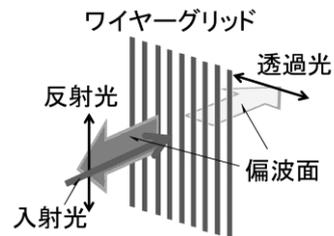


図4 ワイヤーグリッド偏光フィルター

しかし、偏光子として十分な性能を達成するためには、理論的に波長の $1/4$ 以下のグリッド間隔が必要で、現状、グリッド間隔 200 nm の赤外光用偏光フィルターが上市されているが、ナノインプリントや蒸着といった高度な加工技術を必要とすることから加工サイズが小さなものに限定されてしまう上に高コストであり (A4 サイズで数万~数十万円)、液晶ディスプレイに応用できるような製品は存在していない。本研究で取り扱う枯渴作用によるスメクチック相の相分離構造を液晶配向膜によって基板上に配向させれば、液晶ディスプレイに応用可能な 10~50 nm 程度のグリッド間隔の大面積可視光ワイヤーグリッド偏光フィルターの製造にテンプレートとして応用できる可能性があり、工業的にも価値の高い成果が期待できる。

3. 研究の方法

(1) ナノ構造形成メカニズムの解明

棒状らせん高分子（ポリシラン）のスメクチック相の層間に分離することが明らかになっている、低分子量のアルカンを混合したときの液晶相の構造を、小角X線散乱(実験室設備 (Nano-viewer RIGAKU)、放射光共同利用施設(KEK-PF-BL10C 課題番号 2011G633))、透過型電子顕微鏡 (TEM、STEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、分子量、混合比、温度の関数として系統的に調べ、理論的予測に従って定量的にスメクチック層間に分離する要因について検討した。

(2) ナノ構造の基板上的への展開

メゾスコピック領域の層間隔を有するこのスメクチック相の層構造を基板上に展開し、ディスプレイデバイスの製造に用いられる液晶配向膜による配向制御の可能性について、偏光顕微鏡 (POM)、AFMを用いて検討した。

(3) ナノ構造をテンプレートに用いた無電解めっき法による金属ナノ細線の作製

この層状の相分離構造を液晶配向膜によって基板上に配向展開し、無電解めっきプロセスを利用してナノラインパターンニングを行う。無電解めっきとは、自動車のドアノブなどのプラスチックやセラミクスのような不導体へのめっき法で、ポリビニルピリジンなどのアミン系化合物が、無電解ニッケルめっきプロセスの触媒成分であるパラジウムの錯化剤として有効に機能することが知られている。すなわち、アミン系化合物のパターンニングが出来ればニッケルめっき皮膜のパターンニングができるはずであり、実際にポリビニルピリジンを基板上にパターンニングし、錯化したパラジウムイオンを還元し、表面に析出した0価パラジウムを触媒核にめっき処理をすることで、金属皮膜のパターンニングが報告されている (図5)。

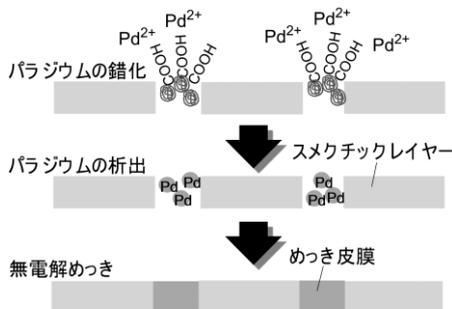


図5 無電解めっきによるパターンニング

このことから、混合するアルカンにアミノ基を導入し、スメクチック相の層間に相分離させ基板上に配向展開し、これを潜像として無電解めっきにより金属ナノ細線に変換し、ディスプレイデバイスに応用可能な大面積可視光ワイヤーグリッド偏光フィルターの製

造技術への応用可能性を検討した。

4. 研究成果

(1) ナノ構造形成メカニズムの解明

混合するアルカン（直鎖飽和炭化水素）をペンタデカン（炭素数 15）からテトラテトラコンタン（炭素数 44）まで分子量を変化させて、30wt%混合した時に発現するスメクチック相の層間隔を温度の関数として系統的に調べた (図6)。

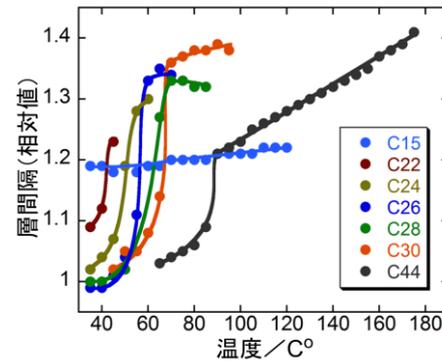


図6 混合するアルカンの分子量と層間隔

その結果、混合するアルカンの分子量が420（トリアコンタン（炭素数 30））のとき最も選択的に層間に分離し、それより少ないと系の均一な希釈が起こり、大きいとマクロな相分離が起こること、この依存性はポリシランの分子量の影響を受けないことが明らかとなった。

これらの直鎖アルカンは（ペンタデカンを除いて）結晶融点を室温以上に持っているため、室温ではマクロに分離した結晶として存在している（図6で層間隔が急激に減少している温度が結晶融点）。そこで、室温で液体の多分岐飽和アルカンであるスクワラン（炭素数 30）を混合して基板上に展開し、AFM観察を行ったところ、層間に選択的に分離している様子を観察することができた (図7)。

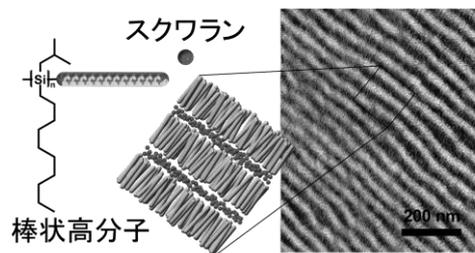


図7 スメクチック層間に相分離したスクワラン

検討したアルカンの自乗平均回転半径を見積もると、ポリシランの直径(2 nm)と同程度であるときに層間への選択的な分離が最もよく起こり、それ以上でも以下でも選択性が悪くなることから、相対的なサイズが重要な因子であることが分かった。

(2) ナノ構造の基板上への展開

ポリシランの溶液を、ラビングしたポリイミド液晶配向膜をつけたガラス基板上にスピコートし、配向制御の可能性を検討した。その結果、長距離にわたる良好な配向を達成する事が可能であり、この時の配向方向は、常にラビング方向に対して時計回りに33°傾いていて、検討の結果らせん状に配置された側鎖が、ラビング方向に直交方向に配向している事が分かった。この結果は、逆巻きのらせん状に配置された側鎖を持つ側鎖R体のポリシランが、反時計回りに33°傾いて配向する事からも支持された(図8)。

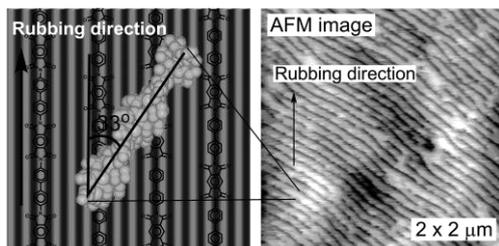


図8 液晶配向膜によるポリシランの配向

加えて、アキラル体のポリシランは右巻きと左巻きのらせん構造の動的な混合物である事が知られているが、同様にポリイミド液晶配向膜をつけたガラス基板上にスピコートすると、時計回りと反時計回りに33°傾いたドメインが相分離して観察される事を見出した。この様なコンフォメーション異性体のキラル分晶は、高分子では初めての例であるのみならず、このような「分子の形」による、分子と基板表面との相互作用による構造形成は他には報告がなく、本研究によって初めて明らかになった研究成果である。

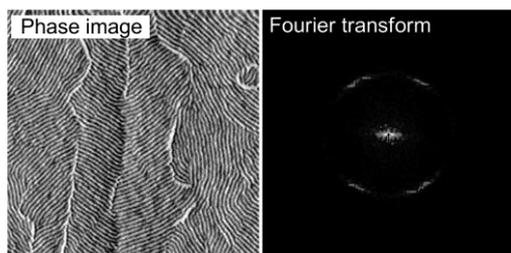


図9 液晶配向膜によるアキラル体ポリシランの配向

(3) ナノ構造をテンプレートに用いた無電解めっき法による金属ナノ細線の作製

ほぼ定量的にスメクチック相の層間に分離し、基板上に展開してもその構造をAFMによって確認する事ができるスクワランに、無電解ニッケルめっきプロセスの触媒成分であるパラジウムの錯化剤としての機能を付与するために、スクワランへのヒドロボレーション反応を利用して水酸基、アミノ基、ボロン酸基の導入を行い(図10)、スクワランと同様にスメクチック相の層間への選択的な相分離が起こるかどうか確認した。

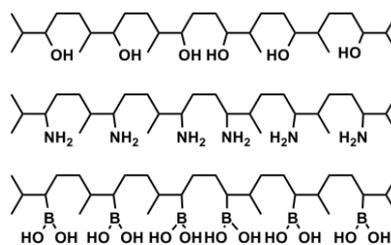


図10 合成したスクワラン誘導体

その結果、官能基化によって溶解性パラメーターが変わり、エンタルピックなマクロ相分離を引き起こす事が分かった。これを補償する手段として、ポリシランの末端を同様の官能基を含む置換基によって修飾して層間への分離を促進する検討を現在行っている(図11)。

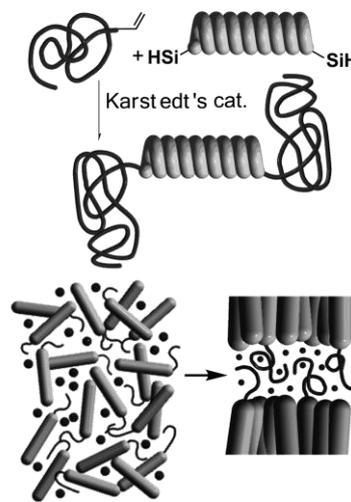


図11 末端化学修飾による分離の促進

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① 大越研人、方円の器に従わず、高分子、査読有、62巻、2013、9-10.
- ② 大越研人、棒状高分子が形成する多彩な液晶相、液晶、査読有、16巻、2012、172-180.
- ③ K. Okoshi, M. Fujiki, J. Watanabe, Asymmetrically Tilted Alignment of Rigid-Rod Helical Polysilanes on a Rubbed Polyimide Surface, *Langmuir* 2012, 28, 4811-4814 査読有.
- ④ 大越研人、渡辺順次、棒状高分子のスメクチック液晶、高分子、査読有、60巻、2011、34-39.
- ⑤ K. Okoshi, J. Watanabe, Alternating Thick and Thin Layers Observed in the

Smectic Phase of Binary Mixtures of Rigid-Rod Helical Polysilanes with Different Molecular Lengths, *Macromolecules* **2010**, 43, 5177-5179 査読有.

- ⑥ K. Okoshi, T. Hagihara, M. Fujiki, J. Watanabe, Anomalous Thermotropic Liquid Crystalline Phase Behavior in Poly[*n*-decyl-(*RS*)-2-methylbutylsilane]s with Narrow Molecular Weight Distributions, *Liquid Crystals* **2010**, 37, 1183-1190 査読有.

〔学会発表〕(計 6 件)

- ① 大越 研人、棒状高分子の形成するスメクチック相とその応用、高分子学会北海道支部 2012 年度北海道高分子若手研究会、2012 年 9 月 1 日、札幌
- ② 大越 研人、棒状の高分子が形成する超構造スメクチック液晶、日本液晶学会ソフトマターフォーラム講演会、2011 年 8 月 11 日、福岡
- ③ K. Okoshi, Entropy Driven Various Smectic Liquid Crystalline Phases in Binary Mixtures of Rigid-Rod helical polysilanes with Different Molecular length, Pacificchem2010, 2010 年 12 月 20 日, Honolulu, USA.
- ④ K. Okoshi, Entropy-Driven Various Smectic Liquid Crystalline Phases Observed in Rigid-Rod Helical Polymers and their Optical Applications, Chitose International Forum 11, 2010 年 10 月 15 日, Chitose, Japan.
- ⑤ K. Okoshi, Entropy-Driven Formation of Various Smectic Phases in Binary Mixtures of Rigid-Rod Helical Polysilanes with Different Molecular Lengths, International Liquid Crystal Conference 2010, 2010 年 7 月 15 日, Krakow, Poland.
- ⑥ 大越 研人、剛直棒状ポリシランを含む二成分混合系の示す特異なスメクチック相、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 28 日、横浜

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大越 研人 (OKOSHI KENTO)

千歳科学技術大学・総合光科学部・准教授

研究者番号：60500139