

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 3 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26790009

研究課題名(和文)無機ナノロッドおよび液晶高分子に基づく動的ハイブリッド材料創成

研究課題名(英文)Development of dynamic hybrid materials comprising inorganic nanorods and liquid crystalline polymers

研究代表者

久保 祥一(KUBO, Shoichi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20514863

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：無機ナノロッドの動的配向制御を実現するため、その駆動力となる液晶高分子の組織構造を効果的に動的制御する材料設計をおこなった。ネマチック液晶高分子の側鎖に非液晶性のアルキル鎖を導入することで、機能性分子を受容し側鎖メソゲンとの相互作用の効果を高められることを見出した。またサブ100nmの液晶高分子薄膜における光配向挙動、低分子液晶による構造形成促進などを明らかにし、ナノロッド配向の動的制御に必要な要素技術を展開した。

研究成果の概要(英文)：Liquid crystalline (LC) polymer materials were designed to realize the effective control of their organized structures for dynamic alignment of inorganic nanorods. It was revealed that the introduction of non-LC alkyl side-chains into nematic LC polymers promotes the interaction of functional small molecules with side-chain LC mesogens by improving the affinity of the molecules with the LC polymers. It was also demonstrated that the photo-responsive behaviors of the side-chain mesogens in sub-100nm-thick thin films could be promoted by the assistance of small LC molecules. The results led to the underlying technologies of the dynamic alignment control of inorganic nanorods.

研究分野：機能材料化学

キーワード：ナノ材料 ネマチック液晶 高分子

1. 研究開始当初の背景

無機ナノロッドは、異方光学特性やトランジスタ・圧電素子としての性能に基づき、ナノスケールでの次世代フォトニクス・エレクトロニクスデバイスの重要な構成要素として期待されている。偏光発光は、単一粒子からの発光観測の他、局所的に配向形成したナノロッドによっても示されている。トランジスタに関わる物性は、電極上に偶然付着したナノロッド一本からの信号検出に頼っている。異方的ナノ構造に由来する特性を効果的に引き出し、先進デバイスを実現する道を拓くためには、個々のナノロッドを基板上に配向させて配置する必要がある。しかし、現状では大面積にわたる配向形成は実現されていない。有機金属気相成長法、パルスレーザー堆積、化学液相成長などの方法で、酸化亜鉛、シリコンなどのナノロッドを基板から垂直に成長させる方法は報告されている。これらは、材料・方法により基板材料が制約されること、垂直以外に配向できないことが課題である。これを解決するアプローチとして、あらかじめ合成したナノロッドのボトムアップによる組織化が考えられる。電場印加、自己組織化、高分子との複合化、配向能力を有する液晶材料との複合化などが提案されているが、依然として局所的な配向形成に留まっている。

研究代表者は、分子と比べると非常にサイズが大きいナノロッドを配向させるためには、トルクを発生する有効な手法が必要であると考えた。ネマチック液晶高分子に着目し、ZnO ナノロッド (直径 10 nm、長さ 50 nm) の配向制御を試みた結果、「逐次の修飾による高分子重合開始基の密度制御」「ネマチック液晶高分子のグラフト」「ネマチック液晶低分子との混合」により、液晶配向膜上でナノロッドを一軸配向できることを見出した。グラフトした液晶高分子と液晶低分子との分子協調的相互作用により、液晶配向膜 → 液晶低分子 → 液晶高分子 → ナノロッド と配向が階層的に伝播したと考えている。しかし配向を導く詳細なメカニズムや、配向能力を最大限に引き出す材料設計が、必要な課題として残されていた。

2. 研究の目的

ナノエレクトロニクスやナノフォトニクス分野の先進ナノデバイスを構築するビルディングブロックとしての期待が高い無機ナノロッドの機能を十分に引き出すために、ナノロッドを基板上あるいは電極構造上で任意に配向させる必要がある。このため、基板からの誘導や光情報により配向制御し得る、ナノロッド/液晶高分子・低分子からなる動的ハイブリッド材料の創成を目指す。液晶分子の組織化能力を最大限に活用するための液晶高分子材料設計、および、光応答性官能基の活用による動的配向制御の実現可能性を探索し、ナノデバイス構築への展開に

資する構造形成制御を実現し得る、動的ハイブリッド材料の創成を目指す。

3. 研究の方法

(1) ネマチック液晶高分子に基づく構造形成、およびその動的制御を実現するため、機能性分子の側鎖メソゲンへの相互作用および高次構造形成を示す指標として、キラル分子による液晶相の変調を用い、側鎖メソゲンに対して低分子液晶や機能性分子が効果的に相互作用し、メソゲンの配向を柔軟に制御しうる材料を設計する。

(2) 動的ハイブリッド材料の基礎となるネマチック液晶高分子の光配向運動を検討する。光応答性を有する側鎖メソゲン含有液晶高分子薄膜に対し紫外光を照射し、光反応の追跡および配向度の変化から、配向運動を追跡する。

(3) 高次構造形成および外部刺激応答性について低分子液晶材料による運動促進効果を検証し、その効果を高めるための材料設計を行う。

4. 研究成果

(1) 液晶高分子に基づく高次組織構造形成および動的制御を実現するため、機能性分子のモデルとしてキラル分子を用い、これが側鎖メソゲンと相互作用することによる液晶相への影響を調べた。ネマチック液晶性を示す液晶高分子として、フェニルベンゾエート基を側鎖メソゲンとするポリメタクリレート、原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法により合成した。キラル分子として、構造が類似するフェニルベンゾエート誘導体からなる S-811 (Merck)、および、イソソルビド骨格からなる ISO-(60BA)₂ の 2 種類を用いた。

示差走査熱量測定 (DSC) および偏光顕微鏡観察から、いずれのキラル分子も液晶高分子と相溶して均一な液晶相を形成すること、さらに螺旋誘起力 (HCP) の大きい ISO-(60BA)₂ の場合には、液晶高分子に対して 10wt% 混合することによりネマチック相からキラルネマチック相へ変化することが分かった。

機能性分子との相互作用を向上させる材料設計として、液晶高分子に非液晶性側鎖をランダムに導入して機能性分子を受容する空間として働かせることを検討した。非液晶性部位としてヘキシル基を約 10% の割合で導入したネマチック液晶性ランダムコポリマーを合成したところ、ヘキシル基を導入しないホモポリマーと比べてキラル分子との相溶性が向上した。また、ホモポリマーをキラルネマチック相に変化させるためには 10wt% のキラル分子の添加が必要であったのに対し、ヘキシル基を含むランダムコポリマーでは、より少ない 5wt% の添加でキラルネマチック相が発現した。

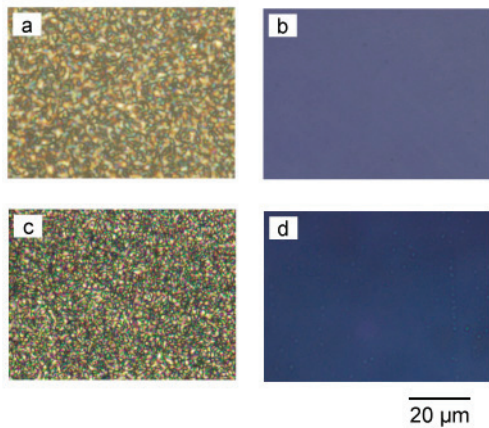


図1. 偏光顕微鏡像 (a, b)ネマチック液晶高分子, (c, d)非液晶性アルキル鎖を導入したネマチック液晶高分子.

キラル分子 ISO-(60BA)₂含有量: (a, c)0wt%, (b)10 wt%, (d) 5wt%.

円二色性(CD) スペクトルによる側鎖メソゲンのねじれ構造の評価を併せ、ヘキシル鎖の導入が、キラル分子を受け入れ液晶メソゲンとの相互作用を促す効果をもたらすことを見出した。

(2) 動的ハイブリッド材料を構成する基礎として、光応答性液晶高分子の配向制御性を調べた。フェニルベンゾエート基を側鎖メソゲンとする液晶高分子が、偏光紫外光照射による軸選択的光 Fries 転位により光配向することが示されている。本研究で扱う材料系では、液晶高分子層は 50nm 以下と既報と比べて極めて薄く、厚膜の場合と同様の配向挙動を示すかどうかは明らかではなかった。そこで膜厚約 30nm の薄膜を調製し、膜厚 100nm 以上の場合との光応答性の違いを検討した。

薄膜に対する紫外光照射による吸収スペクトルの変化から、フェニルベンゾエート部位由来の吸収の減少および Fries 転位生成物由来の吸収の出現が観察され、サブ 100nm の薄膜でも光 Fries 転位反応が進行することを確認した。次に、薄膜に偏光紫外光を照射し、その後アニール処理を施すことによる、メソゲンの配向状態の変化を追跡した。図 2 に、3mJ/cm² の偏光紫外光照射後に、ネマチック液晶相温度 75°C でアニール処理した場合の、偏光吸収スペクトルの変化を示す。アニール処理によって、照射光の偏光に対して垂直方向の吸光度 (A_{\perp}) が増加し、平行方向の吸光度 (A_{\parallel}) が減少した二色性が現れたことから、30nm の薄膜においてメソゲンが照射光の偏光に対して垂直に配向したことが分かった。この時、 $S=(A_{\perp}-A_{\parallel})/(A_{\perp}+2A_{\parallel})$ により計算される配向秩序度 S は 0.27 であった。一方、膜厚 100nm の薄膜に対して同条件で紫外光照射・アニール処理を行った場合の S は 0.44 となった。膜厚 30nm の薄膜は配向秩序度が低く、基板界面にメソゲンが束縛されるアンカリング効果の影響を強く受けることが示

唆された。

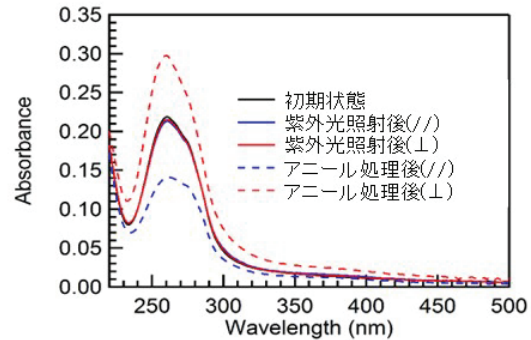


図 2. フェニルベンゾエート基を側鎖とするネマチック液晶高分子薄膜(膜厚約 30nm)の、直線偏光照射およびアニール処理による偏光吸収スペクトル変化

(3) 液晶高分子の運動性向上と、それによる高次構造形成の促進を目指し、液晶性高分子への低分子液晶添加が光配向挙動に与える効果を調べた。液晶高分子の側鎖と化学構造が類似する低分子液晶を候補とし、DSC 測定に基づき親和性の高い低分子液晶を選択した。液晶高分子と低分子液晶を重量比 4:1 で混合して膜厚約 30nm の薄膜を成膜し、光応答性を調べた。直線偏光紫外光照射およびアニール処理の条件を調整することで、配向秩序度は 0.34 に上昇し、またアニール処理に要する時間は低分子を添加する前の 1 時間から添加後は 30 分と短縮した。さらに、高分子液晶の側鎖にヘキシル基をランダムに導入し、低分子液晶とともに成膜することで、配向形成に要する時間がさらに短縮した。以上の結果から、無機ナノロッドの動的配向制御に必要な液晶光配向挙動、および、その応答速度の向上と高次構造形成促進を実現する材料設計に成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Takumi Sodemura, Shoichi Kubo, Hiroki Higuchi, Hirotugu Kikuchi, Masaru Nakagawa, “Unimodal Nematic Liquid Crystalline Random Copolymers Designed for Accepting Chiral Dopants”, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 査読有 Vol. 90, pp.216-222 (2017)
DOI:10.1246/bcsj.20160343

[学会発表] (計 8 件)

- ① Takumi Sodemura, Shoichi Kubo, Hiroki Higuchi, Hirotugu Kikuchi, Masaru Nakagawa, “Liquid crystalline property of a unimodal nematic liquid crystalline polymer with a chiral dopant”, International Symposium on Integrated Molecular/Materials Science

and Engineering、2014年11月2日、南京（中国）

- ② 袖村巧、久保祥一、樋口博紀、菊池裕嗣、中川勝、「単峰性ネマチック液晶高分子へのキラル添加剤の相溶性」、第24回日本MRS年次大会、2014年12月10日、横浜情報文化センター（神奈川県・横浜市）
- ③ 袖村巧、久保祥一、樋口博紀、菊池裕嗣、中川勝、「非液晶性部位をランダムに導入した単峰性ネマチック液晶高分子に対するキラル分子の相溶性」、第64回高分子学会年次大会、2015年5月28日、札幌コンベンションセンター（北海道・札幌市）
- ④ Shoichi Kubo, “Micro/nano fabrication by utilizing grafted polymer layers”、Tsukuba nanoMA2015:Nanomaterials and Nanoarchitectures、2015年7月15日、つくば国際会議場（茨城県・つくば市）
- ⑤ 熊谷真莉、久保祥一、川月喜弘、中川勝、「膜厚サブ50nmのネマチック液晶高分子薄膜での光Fries転移によるメソゲンの光配向挙動」、第65回高分子学会年次大会、2016年5月26日、神戸国際会議場・展示場（兵庫県・神戸市）
- ⑥ Mari Kumagai, Shoichi Kubo, Nobuhiro Kawatsuki, Masaru Nakagawa, “Photo-induced reorientation of mesogens of nematic liquid crystalline polymers by photo-Fries rearrangement at polymer/substrate interface”、2nd International Conference on Photoalignment & Photopatterning、2016年11月25日、名古屋大学（愛知県・名古屋市）
- ⑦ Shoichi Kubo, Masaru Nakagawa, “Unidirectional orientation of nanostructures comprising nematic liquid crystalline polymers”、2nd International Conference on Photoalignment & Photopatterning、2016年11月24日、名古屋大学（愛知県・名古屋市）
- ⑧ 久保祥一、「液晶材料の協調的相互作用による無機ナノロッド材料の一軸配向」、グリーンプロセスインキュベーションコンソーシアム(GIC)28年度第49回研修セミナー、2016年12月9日、産業技術総合研究所東北センター（宮城県・仙台市）

[その他]

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/KUBO_Shoichi-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保 祥一 (KUBO SHOICHI)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20514863