

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 8 日現在

機関番号：20106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K04867

研究課題名(和文) 棒状高分子のス멕チック相におけるサイズ特異的な相分離とその応用に関する研究

研究課題名(英文) Study on size-specific phase separation in smectic phases of rod-shaped polymers and its application

研究代表者

大越 研人 (Okoshi, Kento)

公立千歳科学技術大学・理工学部・教授

研究者番号：60500139

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：分子量を非常に狭く調整した剛直棒状高分子であるポリシランに、球状分子であるテトラアルキルシランを混合すると、ポリシランの形成するス멕チック相の層間にテトラアルキルシランが選択的に挿入される。このとき挿入の起こる球状分子の直径は、ポリシランの円筒直径とほぼ等しくなっていることを分子モデリングにより見出し、高圧下で促進されることからこの選択的挿入が詰め込みのエントロピーの利得を駆動力として発現していることを明らかにした。また、この混合系をシリコン基板上に展開し、テトラアルキルシランのみを溶媒洗浄で除去し、プラズマエッチングを行ったところ、ス멕チック相の層構造を基板に転写することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

様々な分野でナノテクノロジーに関する研究が行われているが、従来技術の延長線上にある電子線リソグラフィでは100nmを超える領域での限界が見え、ナノデバイス開発において実際に今後の技術開発の基盤となるような材料は少ない。これまでのところ自己組織化を利用してブレイクスルーが図られようとしているが、ナノ構造を配向制御できる技術は殆ど存在しない。本研究成果は、配向膜により配向制御可能なス멕チック液晶構造をテンプレートに利用してナノ構造を構築する技術を開発するものであり、その自己組織化のメカニズムを解明し、材料開発指針にエントロピー駆動という新しいモードを付け加えることに成功したものである。

研究成果の概要(英文)：The binary mixture of the polysilane, which is a rigid rod-like helical polymer with very narrow molecular weight distribution, and the tetraalkylsilane, which is a spherical molecule, shows the segregation of the tetraalkylsilane between the smectic layers of the polysilane. We revealed that the spherical diameter of the tetraalkylsilane is almost equal to the cylindrical diameter of the polysilane by molecular modeling, and that the high pressure promotes the segregation by X-ray studies, showing that the segregation occurs due to an entropic effect driven by steric repulsion between the rod-like and sphere-like molecules. Furthermore, the layer structure of the segregated smectic phase developed on a Si substrate could be successfully transferred to the substrate by removing the tetraalkylsilane by washing with good solvent followed by a plasma etching using the remained polysilane as a template.

研究分野：高分子化学

キーワード：液晶 ス멕チック相 枯渇作用 配向 高圧 小角X線散乱 エントロピー ナノパターニング

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

凝縮系物理学では、棒状の粒子を箱の中に閉じ込めてその数密度を上げていくと、ネマチック相、スメクチック相、カラムナー相と呼ばれる典型的な液晶相系列が再現することが、計算モデルを用いたシミュレーションによって予測されている (図 1)。また、発現するスメクチック相と呼ばれる層状の液晶相に今度は球状粒子を混合すると、混合した球状粒子は棒状粒子のスメクチックレイヤーの間に選択的に分離してスメクチック相を安定化することが、同様な理論的研究により予測されている (図 1)。

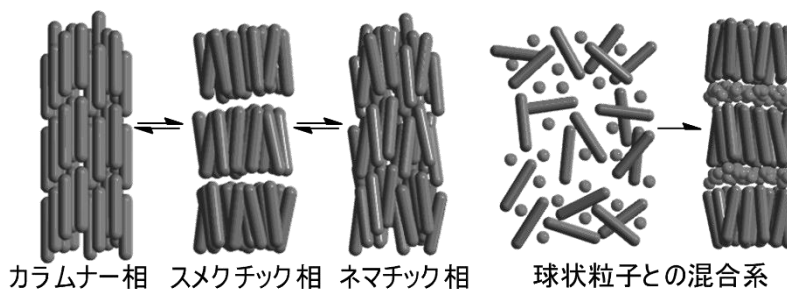


図 1 棒状粒子の示す液晶相

このような理論予測に用いられたモデルはエントロピーのみが考慮に入れているのに対して、現実の系では当然の事ながら各種の分子間相互作用が働いており、適当な実験系が存在しないために、これまでに理論的予測を実証する実験的研究は殆ど行われてこなかった。そこで、我々は非常に分子量分布を狭く調製したポリシラン (図 2) を合成し、理論的予測の実験的検証を試みた。

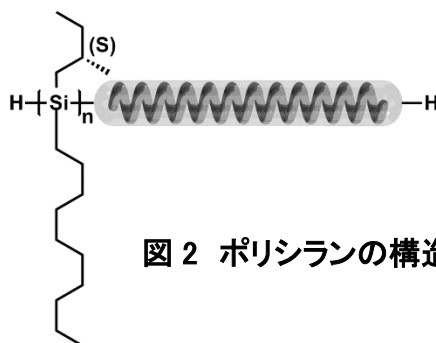


図 2 ポリシランの構造

合成したポリシランは、 β 位で分岐した光学活性側鎖の立体障害により一方向巻きの剛直ならせん構造を形成し、ケイ素、炭素、水素のみからなる完全に無極性の構造であるためにファンデルワールス力以外の静電的分子間相互作用が働かず、理論的予測を実証する理想的な実験系となりうる。そして実際にこのポリシランにおいて、理論的に予測された液晶相系列が実験的にも再現すること、近似的に球状と見なせるテトラアルキルシランとの混合系において理論的に予測されたスメクチックレイヤー間への相分離が発現することを見出した。

2. 研究の目的

(1) 剛直な無極性分子で起こるこのような構造形成は、詰め込みのエントロピーの利得が混合のエントロピーの損失を上回る、エントロピー駆動型であると考えられる。このような構造形成のメカニズムを解明することによって、殆どの場合エンタルピックな分子間相互作用を駆動力として設計されてきたボトムアップ型 (自己組織化) のナノテクノロジーに、新しい材料設計指針を導入することができる。

(2) ポリシランはディスプレイデバイスの製造に用いられるポリイミド配向膜によって大面積に渡って高度に配向することが可能であり¹⁾、100 nm ピッチのスメクチック相の相分離構造をテンプレートとして用いて金属ナノ細線の作製技術に応用することにより、可視光ワイヤードリッド偏光子の新しい製造技術として応用できる可能性がある。本研究は、以上の二つの点を目的に行った。

3. 研究の方法

(1) 構造形成メカニズムの解明に当たっては、分子動力学計算により混合系を構成するポリシラン (棒状分子) とテトラアルキルシラン (球状分子) の構成成分の慣性半径を算出し、定量的なスメクチックレイヤー間へのテトラアルキルシランの相分離が起こる系での棒状分子、球状分子の相対的な大きさを見積もった。次いで、この系の高圧下での相分離構造の変化を、高圧 X線回折セルを用いた高圧下での X線回折実験により調べた。

(2) 可視光ワイヤードリッド偏光子の製造技術への応用に当たっては、まず、ラビングしたポ

リイミド配向膜上でのポリシランの配向挙動を、側鎖光学活性基がS体/R体（主鎖らせん構造が左巻/右巻）それぞれについてその膜厚依存性を調べた。また、シリコン基板上に展開したポリシランとテトラアルキルシラン混合系を溶媒で洗浄することによってテトラアルキルシランのみを選択的に除去し、残ったポリシランのスメクチック相をマスクとして用いて、プラズマエッチングにより層構造の基板への転写を検討した。

4. 研究成果

(1) ポリシラン（棒状分子）とテトラアルキルシラン（球状分子）の互いの相対的な大きさを見積もるために、富士通株式会社製の計算化学シミュレーションソフトウェアである SCIGRESS ver2.7 を用いて、それぞれアルキル鎖長の異なる構造について分子モデリングを行った。ポリシランについては、広角 X 線回折実験によって観測される主鎖シリコンユニットのらせん軸投影長 (unit height) と主鎖らせん 1 回転当たりの併進距離 (turn layer line)、および主鎖らせん対称性 (7/3 らせん) から、主鎖 Si-Si 結合の結合角、結合距離、二面角の関係式を導き²⁾、分子力場計算により広角 X 線回折実験結果を満たす最も安定な構造を決定し、これを分子動力学計算の初期構造とした。テトラアルキルシランについてはオールトランス構造を初期構造とした。ケイ素の座標を固定し、NVT アンサンブルにおける周期境界条件下での 10 psec の分子動力学計算を行い、構造が平衡状態に達した 7-10 psec におけるポリシランとテトラアルキルシランの平均構造から慣性半径を算出した (図 3)。

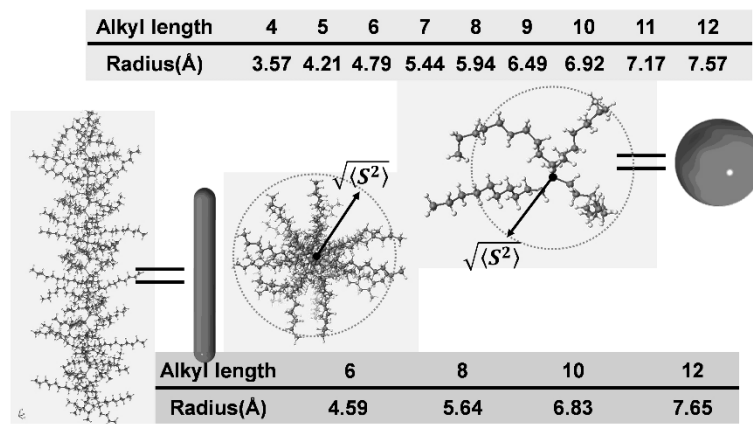


図 3 ポリシラン、テトラアルキルシランの慣性半径

側鎖アルキル鎖長が 6 のポリシラン (P6MS) の慣性半径はテトラペンチルシラン (C=5) とテトラヘキシルシラン (C=6) の慣性半径の中間であり、側鎖アルキル鎖長が 8 のポリシラン (P8MS) の慣性半径はテトラヘプチルシラン (C=7) とテトラオクチルシラン (C=8) の慣性半径の中間であり、側鎖アルキル鎖長が 10 のポリシラン (P10MS) の慣性半径はテトラデシルシラン (C=10) の慣性半径とほぼ一致しており、側鎖アルキル鎖長が 12 のポリシラン (P12MS) の慣性半径はテトラドデシルシラン (C=12) の慣性半径とほぼ一致していた。

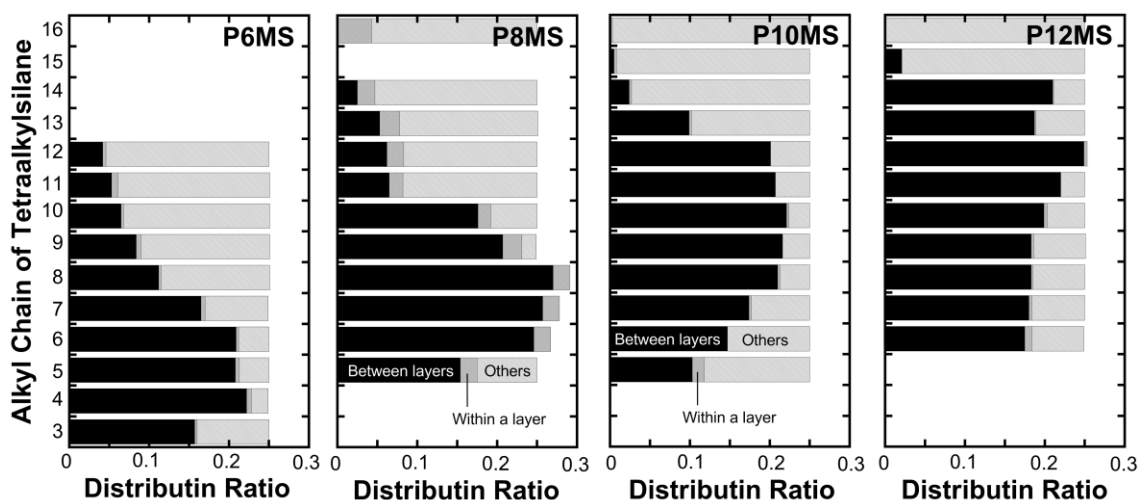


図 4 混合系中のテトラアルキルシラン(25%)の存在する場所

図 4 は小角および広角 X 線回折実験により求めた、ポリシランとテトラアルキルシランの混合系においてテトラアルキルシランがスメクチックレイヤー間 (層間)、スメクチックレイヤー

内（分子間）、その他（分離）の何れに存在するのかを、それぞれアルキル鎖長別にまとめたものである。P6MS ではスメクチックレイヤー間に挿入される割合がテトラブチル（C=4）、シランテトラペンチルシラン（C=5）とテトラヘキシルシラン（C=6）で極大になっており、P8MS ではテトラオクチルシラン（C=8）、P10MS ではテトラデシルシラン（C=10）、P12MS ではテトラドデシルシラン（C=12）でそれぞれ極大になっている。つまり棒状分子の円筒近似慣性半径と大体等しい慣性半径の球状分子がスメクチックレイヤー間に選択的に収納されると言うことが分かった。

そこで、スメクチックレイヤー間に球状分子が選択的に収納される組み合わせである、P10MS / テトラデシルシラン（C=10）（20wt%）混合系の高圧下（200 MPa）での相分離構造の変化を、高圧 X 線セルを用いた高圧下での X 線回折実験により調べた。図 5 は常圧（0 MPa）および高圧（200 MPa）での小角（左側）および広角（右側）X 線回折プロファイルをもとめたものである。広角 X 線回折プロファイルで観測されるポリシランの二次元格子の面積は、高圧下で 6.3% 減少しており、これはより広角側で観測される turn layer line から見積もられるポリシランの分子軸方向の圧縮率と一致しており、分子は高圧下で全体に収縮している。それにも関わらず、小角 X 線回折プロファイルで観測されるスメクチック相のレイヤーリフレクションは僅かに小角シフトしており、面間隔が広がっている。これはとりもなおさず、高圧下でスメクチックレイヤー間への球状分子の選択的分離が促進されていることを示している。分子間距離の短くなる高圧下で促進されると言う事は、この構造形成の起源がエントロピーにあることを示している。

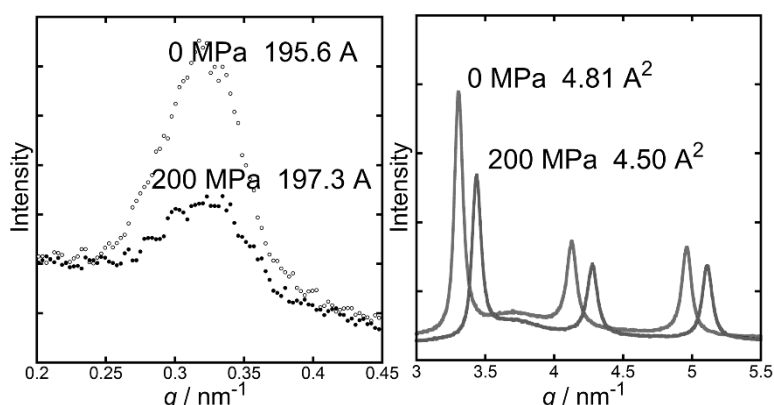


図 5 混合系(テトラアルキルシラン 20%)の高圧 X 線回折実験

(2) ラビングしたポリイミド配向膜上でのポリシラン（P10MS）の配向挙動を、側鎖光学活性基が S 体/R 体（主鎖らせん構造が左巻/右巻）それぞれについて膜厚を変化させて配向膜上に製膜し、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて調べた（図 6）。膜厚が 100 nm よりも薄い場合は、観察されるスメクチックレイヤーはラビング方向に直交して観察され、ポリシランの主鎖はラビング方向に配向しているが、膜厚が増加するにしたがって、側鎖光学活性基が S 体（主鎖らせん構造が左巻）の場合はスメクチックレイヤーが時計方向に回転して観察され、R 体（主鎖らせん構造が右巻）の場合はスメクチックレイヤーが反時計方向に回転して観察された。つまり、主鎖らせん構造に依存してスメクチック構造が回転しており、これは層構造を持つにも関わらず基板法線方向にらせん軸を持ったらせん構造を形成していることを示している。

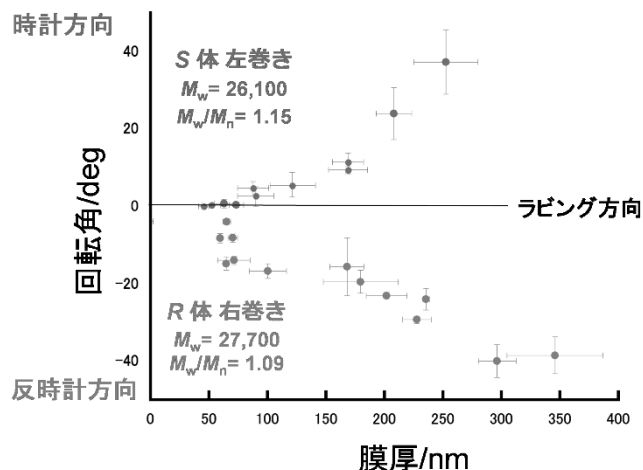


図 6 ポリイミド配向膜上でのポリシランの配向挙動の膜厚依存性

また、シリコン基板上に展開したポリシランとテトラアルキルシラン混合系を溶媒で洗浄することによってテトラアルキルシランのみを選択的に除去できることを見出した。図 7 はポリシランの貧溶媒でありテトラアルキルシランの良溶媒であるメチルエチルケトン (MEK) で洗浄した前後の基板上的薄膜の AFM 像とその断面プロファイルである。洗浄前の基板上で暗く観察された部分は洗浄後は明るくなっており、洗浄によりテトラアルキルシランが除去され、弾性率の低い下地基板が観察されている様子が分かる。基板表面の断面プロファイルも、洗浄後はスメクチックレイヤー間の谷が深くなっており、層間のテトラアルキルシランが目論見どおり除去されている様子を観察することができた。

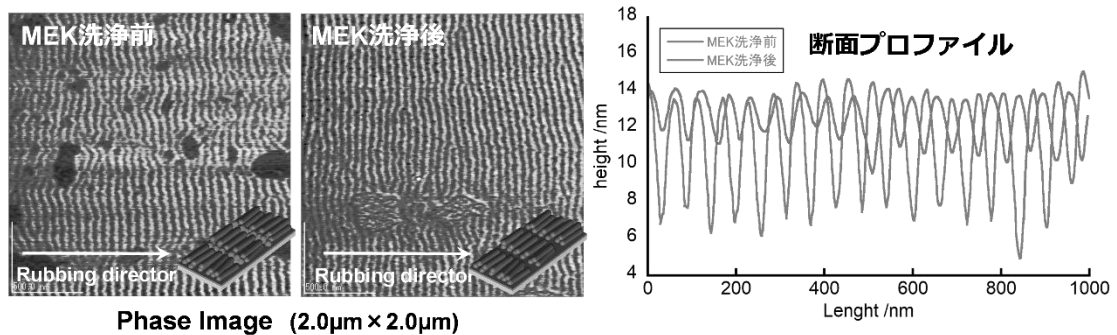


図 7 混合系中のテトラアルキルシランの溶媒洗浄による選択的除去

次に、シリコン基板上に残ったポリシランのスメクチック相をマスクとして用いて、プラズマエッチングにより層構造の基板への転写を検討した。基板表面を AFM 観察した後、CF₄ プラズマエッチング処理を行い、クロロホルム中での超音波洗浄処理により基板上的有機物を全て除去し、電子顕微鏡観察を行った (図 8)。スメクチック相の層構造がシリコン基板上に転写されており、その深さは 7-8 nm 程度であった。また、下地基板上に白金スパッタ膜、アルミニウム蒸着膜を製膜し同様な処理を行ったところ、層構造の転写が出来ることが分かった。他に銅板上に混合物を展開し電気鋳造法によるニッケルの電気鋳造、およびスメクチック相上にアルミニウム蒸着膜を 20nm 蒸着しリフトオフを試みたが、何れも良好な層構造の転写は観察されなかった。

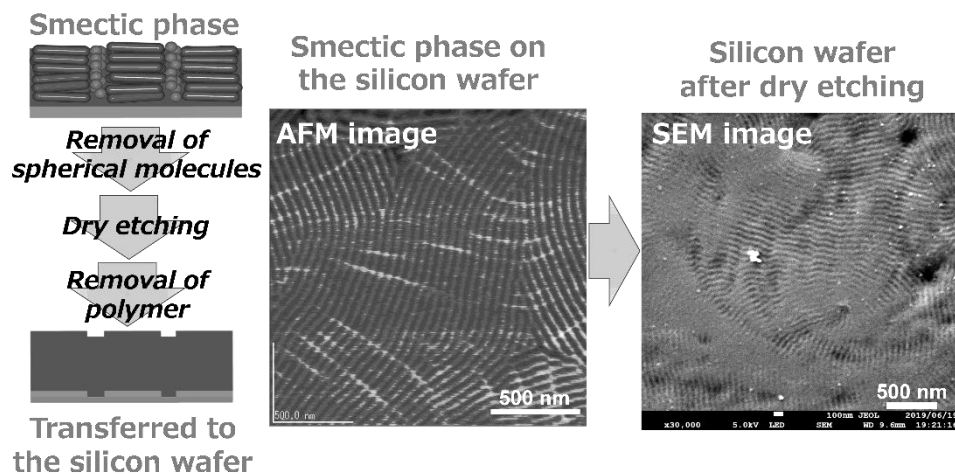


図 8 スメクチック相のドライエッチングによる基板上への転写

参考文献

- 1) K. Okoshi, M. Fujiki, J. Watanabe, *Langmuir*, 28, 4811-4814 (2012).
- 2) T. Miyazawa, *Journal of Polymer Science*, 55, 161, 215 (1961).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Itsuki Kato, Katsuhiko Sunahara, Kento Okoshi	4. 巻 52
2. 論文標題 Smectic-Smectic Phase Segregation Occurring in Binary Mixtures of Long and Short Rigid-Rod Helical Polysilanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 1134-1139
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b02462	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takuya Tanaka, Itsuki Kato, Kento Okoshi	4. 巻 7
2. 論文標題 Effect of Side Chain Length on Segregation of Squalane between Smectic Layers Formed by Rod-Like Polysilanes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Res. Update Polym.	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.6000/1929-5995.2018.07.01.1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yutaka Kawabe, Kento Okoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Discrimination of photo-induced isomerization and molecular reorientation processes in azobenzene derivative doped in a polymer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Opt. Mater. Exp.	6. 最初と最後の頁 332-341
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) DOI:10.1364/ome.8.000332	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Takuya, Kato Itsuki, Okoshi Kento	4. 巻 7
2. 論文標題 Effect of Side Chain Length on Segregation of Squalane between Smectic Layers Formed by Rod-Like Polysilanes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Research Updates in Polymer Science	6. 最初と最後の頁 1~6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.6000/1929-5995.2018.07.01.1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kawabe Yutaka, Okoshi Kento	4. 巻 8
2. 論文標題 Discrimination of photo-induced isomerization and molecular reorientation processes in azobenzene derivative doped in a polymer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Optical Materials Express	6. 最初と最後の頁 332 ~ 332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1364/OME.8.000332	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Itsuki Kato, Kento Okoshi
2. 発表標題 Smectic Smectic Phases Segregation Formed in Binary mixtures of Rod-Like Helical Polysilanes with Different Molecular Weights
3. 学会等名 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大越研人
2. 発表標題 棒状らせんポリシランの二成分混合系におけるスメクチック-スメクチック相分離
3. 学会等名 2018年液晶討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤樹、大越研人
2. 発表標題 分子量の異なる棒状高分子の二成分混合系におけるスメクチック-スメクチック相分離
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木龍司、加藤樹、大越研人
2. 発表標題 コイル-ロッド-コイルブロック共重合体が形成するスメクチック相
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤樹、大越研人
2. 発表標題 長さの異なる棒状高分子の二成分混合系におけるスメクチック - スメクチック相分離
3. 学会等名 第53回高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中汰久治、大越研人
2. 発表標題 コイル-ロッド-コイルブロック共重合体が形成するスメクチック相
3. 学会等名 2017年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 砂原克彦、加藤樹、田中汰久治、大越研人
2. 発表標題 分子量の異なる棒状高分子の二成分混合系で発現するスメクチック-スメクチック相分離のSNOM観察
3. 学会等名 2017年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yutaka Kawabe, Yuki Suzuki, Takuya Tanaka, Kento Okoshi
2. 発表標題 Induced circular dichroism and laser action of hemicyanine dyes coupled to DNA and DNA-complex
3. 学会等名 SPIE Security + Defence 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yutaka Kawabe, Kento Okoshi
2. 発表標題 Spectroscopic studies of hemicyanine dyes coupled to DNA and DNA-complex
3. 学会等名 CIF18, Chitose International Forum on Photonics Science & Technology (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Itsuki Kato, Katsuhiko Sunahara, Kento Okoshi
2. 発表標題 A facile synthesis route to decyl-(R)-2-methylbutyl-dichlorosilane as a monomer of rigid-rod helical polysilane
3. 学会等名 CIF18, Chitose International Forum on Photonics Science & Technology (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takuya Tanaka, Kento Okoshi
2. 発表標題 Smectic liquid crystalline structures of coil-rod-coil block copolymers
3. 学会等名 CIF18, Chitose International Forum on Photonics Science & Technology (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Katsuhiko Sunahara, Itsuki Kato, Takuya Tanaka, Kento Okoshi
2. 発表標題 SNOM observation of smectic-smectic phase segregation formed in binary mixture of rod-like helical polysilanes with different molecular weights
3. 学会等名 CIF18, Chitose International Forum on Photonics Science & Technology (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Katsuhiko Sunahara, Itsuki Kato, Takuya Tanaka, Kento Okoshi
2. 発表標題 Smectic Smectic Phase Separation Formed in Binary mixture of Rod-Like Helical Polysilanes with Different Molecular Weights
3. 学会等名 17th Chitose International Forum on Photonics Science and Technology (CIF17) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Itsuki Kato, Takuya Tanaka, Kento Okoshi
2. 発表標題 Segregation of smectic phases in the binary mixture of rod-like polymers with different diameters
3. 学会等名 17th Chitose International Forum on Photonics Science and Technology (CIF17) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Takuya Tanaka, Miki Yamashita, Kento Okoshi
2. 発表標題 End Modification of Polysilane and SNOM observation of Its Smectic Phase
3. 学会等名 17th Chitose International Forum on Photonics Science and Technology (CIF17) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 田中汰久治、加藤樹、大越研人
2. 発表標題 棒状らせん高分子のスメクチック液晶相を用いた枯濁作用による相分離構造
3. 学会等名 51th高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 砂原克彦、田中汰久治、加藤樹、大越研人
2. 発表標題 分子量の異なる棒状高分子の二成分混合系で発現するスメクチック-スメクチック相の相分離
3. 学会等名 51th高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 加藤樹、田中汰久治、大越研人
2. 発表標題 太さの異なる棒状高分子の二成分混合系におけるスメクチック相 - スメクチック相分離
3. 学会等名 51th高分子学会北海道支部研究発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Kento Okoshi	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Central West Publishing	5. 総ページ数 284
3. 書名 Liquid Crystalline Polymers: Synthesis, Properties and Applications	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----