

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

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

2. 研究代表者

大越 研人（東京工業大学 大学院理工学研究科 特任准教授）

3. 研究シーズ探索成果の概要

本研究は、①分子量分布の非常に狭い棒状らせん高分子の形成するスメクチック相をテンプレートに用いた、スメクチック層間へのナノ相分離構造形成における自発的な構造形成のメカニズムを解明し、②発現する 10–50 nm のメソ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、基板上に高度に配向を制御して展開、テンプレートとして用いて、可視光ワイヤーグリッド偏光子への応用を検討することを目的として実施した。

まず、①を目的として、スメクチック液晶相の層間に混合した物質が分離するメカニズムを探るため系統的な混合実験を行った。その結果、混合する物質の分子量が小さいと全体に分散するが、分子量が大きくなるにつれて枯渇作用が働いてスメクチック層間への選択的な分離が起こり、さらに大きくなると巨視的な相分離が起こる事を明らかにした。

次に、②を目的として、棒状らせん高分子を液晶配向膜付きガラス基板に展開し、スメクチック液晶相が高分子のらせんの溝をラビング方向に直交させて高度に配向することを明らかにした。さらに金ナノ粒子のスメクチック相への混合実験を行ったが、高分子の分子量、金表面の保護剤、分散方法等、種々の点について検討したにもかかわらず、スメクチック層間への選択的分離は達成できず、マクロな凝集のみが起こった。これは、合成可能な微粒子が 2–5nm 程度の大きさで、①の結果に鑑みて大きすぎるためであると結論した。しかし、①の検討過程で、ある種の高級脂肪酸がほぼ完全にスメクチック層間に分離し、基板上で高度に配向することを見出しており、カルボン酸がニッケル無電解めっきの触媒であるパラジウムと強い錯形成能があることから、より安価簡便なニッケル無電解めっきプロセスを用いたナノラインパターンニングに方針を変更して検討を継続している。

4. 研究シーズ探索のねらい

本研究は、研究代表者らが独自に見出した分子量分布の非常に狭い棒状らせん高分子の形成するスメクチック相において、単純に混合した低分子化合物が、このスメクチック相の層間に選択的に分離してナノ相分離構造を形成する現象から着想を得ている。

研究目的は、①この自発的な構造形成の、メカニズムを明らかにすること、②発現する 10–50 nm のメソスコピック領域の間隔を有する層状構造を、基板上に高度に配向を制御して展開、テンプレートとして用いて、可視光ワイヤーグリッド偏光子への応用を検討することである。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

①自発的構造形成のメカニズム解明

棒状らせん高分子である光学活性ポリシランの形成するスメクチック相をテンプレートに、どのような化合物を混合すればスメクチック層間に分離するのかを調べ、効率よくスメクチック層間に分離する混合物を設計する指針とする。但し、商品開発を目的とする訳ではないため、焦点は最

適化にある訳ではなく、構造形成の裏側にある何らかの学理にある。

検討指針として、理論的にも予測されている通り、このような構造形成が枯渇作用の様なエントロピー的なドライビングフォースによって起こるのであれば、構造形成は棒状高分子および添加する化合物の大きさ、すなわち分子量に影響されるはずであり、かつ／もしくは、構造による極性等の差によっても影響を受けるはずである。これらの作業仮説に基づいて、分取HPLCによって分子量分布を狭く調製した棒状らせん高分子に対する添加実験を行い、X線回折実験、AFM観察によって添加した化合物がどこに存在しているのか検証する作業を積み上げる。ポリシラン自体の構造検討を含めた最適化は、時間とマンパワーが限られるため結果的に除外した。

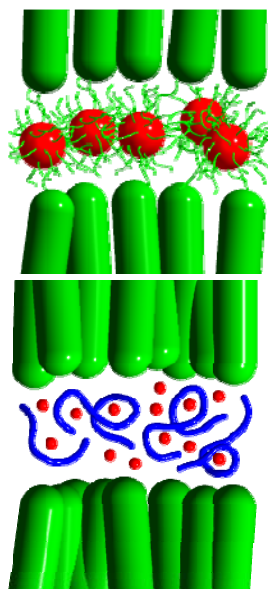
②可視光ワイヤーグリッド偏光子への応用の検討

a) 可視光ワイヤーグリッド偏光子等の光学デバイスへの応用を考えるには、形成されたスメクチック相構造を基板上に配向方向を制御して配列する必要がある。研究計画にも書いた通り、確かに用いるポリシランは、高磁場中で分子長軸を磁場方向に向けて配向させることが可能であるが、大面積に展開する場合の簡便さやコストの面からは、ポリイミド液晶配向膜をラビングして配向制御に用いることができれば一番好都合である。ただ、棒状らせん高分子の液晶配向膜による配向制御の検討はこれまで報告例がない。

b) また、ワイヤーグリッド偏光子に必要な、配向方向を制御して配列されたスメクチック構造の金属ナノ細線化については、以下の二つのアイデアに絞って検討を行うことにした。

i) アルカン側鎖を持つポリシランとマクロに分離する事を回避するために表面をアルカンチオールで被覆した、ポリシランの直径とほぼ同等な 3 nm 程度の直径の金ナノ粒子(右図)を混合、層間に選択的に分離させ、試料の超薄切片の TEM 観察により分離状態の評価を行う。この混合物を基板上に展開し、金増感試薬法(GoldEnhance EM)による金ナノ細線化を検討する。

ii) 金属イオンへの配位能を有する官能基を組み込んだ化合物を金属イオンに配位させて層間に選択的に分離させ、これを還元することにより金属を析出させ(右図)、i)と同様な金属エンハンスメント法によるナノ細線化を検討する。



5. 2 成果

①自発的構造形成のメカニズム解明

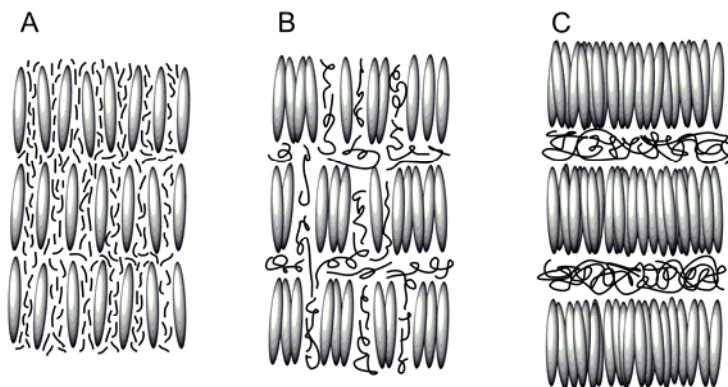
棒状高分子の形成するスメクチック相に関する系統的研究は研究代表者のものしか存在せず、ましてやスメクチック相の層間に混合した化合物が選択的に分離するなどという報告は、近いものを含めても全く存在しない。つまり、全く指針となるものが存在しない中で唯一の手掛かりが、棒と球の混合系の剛体モデルを用いた理論的研究において、枯渇作用と呼ばれるエントロピー的なドライビングフォースによって同様な相分離構造が発現するという報告である。そうであれば、構造形成は添加する球の大きさ、すなわち分子量に影響されるはずである。この作業仮説に基づいて、分子量分布を狭く調製したポリシランに対し、分子量を系統的に変えたアルカン(炭化水素)を添加して、X線回折実験、AFM観察によって添加した化合物がどこに存在しているのかを調べた。

下図は炭素数 22 のアルカンを 30wt%添加したポリシランの小角(SAXS)および広角 X線回折プロファイルの温度依存性を示している。このアルカンは 46°Cに結晶融点を持つことから、結晶融解と同時にスメクチック層間および分子間にアルカンが入り込む事が分かる。

すなわち、炭素数の異なるアルカンそれぞれの結晶融点以上での、相分離構造の温度依存性を調べる必要がある。上図は、分子量を系統的に変えたアルカンを 30wt%それぞれ添加したポ

リシランにおいて、観測されたスメクチック相のレイヤースペーシングおよび分子間のラテラルスペーシングを、室温でのポリシラン単独の値で規格化して、温度に対してプロットしたものである。

この図から次の様な事が分かる。すなわち、混合するアルカンの分子量が小さいと全体に均一に分散するが(下図 A)、分子量が大きくなるにつれて枯渇作用が働いてスメクチック層間への選択的な分離が起こり(同 B)、これは炭素数 26 程度で最大となる(同 C)。さらに分子量が大きくなると再びレイヤースペーシングは小さくなるが、分子間のラテラルスペーシングに入る訳ではなく、巨視的な相分離が起こる。



②可視光ワイヤーグリッド偏光子への応用の検討

a) ラビング処理したポリイミド液晶配向膜によるスメクチック相の配向制御

実験計画書に記した通り、水平磁場中で基板上に展開したアルキルポリシランは高温から序冷することで高度に配向する事を確認しているが、液晶ディスプレイデバイスに用いられるラビング法を用いて配向する事が出来れば、より簡便に大面積にわたる均一配向を達成できる可能性がある。

そこで、ラビングしたポリイミド配向膜付きガラス基板にポリシラン(側鎖S体キラル)をスピンコートし、液晶温度でアニールした後、偏光顕微鏡観察を行った。その結果、ポリシランは配向膜上で非常によく配向する事が分かったが、意外な事に偏光顕微鏡下での消光位がラビング軸から時計回りに約33度ずれていた。この33度という値は、ポリシランの側鎖が形成するらせんが、らせん軸に対してなす角度と一致している。この事から、棒状らせんのネジ山の凹凸がラビング方向に並んでいるという仮説が成り立つ。もしそうであれば、ポリシランのスメクチックレイヤーの法線方向(分子の長軸方向)は、側鎖の反時計回りのらせん構造(用いたポリシランが溶液中で正のシングルCDを示すため)から、ラビング軸から反時計回りに60度ずれるはずである。そこで、配向したポリシランフィルムのAFM観察を行ったところ、意外な事にスメクチックレイヤーの法線方向は、ラビング軸から時計回りに約30度ずれていた。この事は「棒状らせんのネジ山の凹凸がラビング方向に並んでいる」のではなく、「棒状らせんのネジ山の凹凸がラビング方向に直角に並んでいる」という事を示している。

平面基板上での方位軸からの傾きは鏡映面を消すため、系はキラルである。すなわち、逆のキラリティを持つポリシランを用いれば、消光位がラビング方向から反時計回りに約33度傾くはずである。(問題はキラル側鎖の原料がS体しか市販されていない事であったが、S体のポリシランのサンプルを奈良先端大の藤木道也先生に分けて頂いた。)ラビングしたポリイミド配向膜付きガラス基板上で配向したR体薄膜を偏光顕微鏡観察すると、ずれる方向はS体のポリマーと逆の反時計回りで、逆方向にずれることを確認した。

さらに興味深い事に、アキラルなポリマーを用いると、時計回りに約33度傾くブロックと反時計回りに約33度傾くブロックが等量、分離して現れる事も見出した。(アキラルなポリマーは右巻きらせんと左巻きらせんの等量混合物だからであろう。)

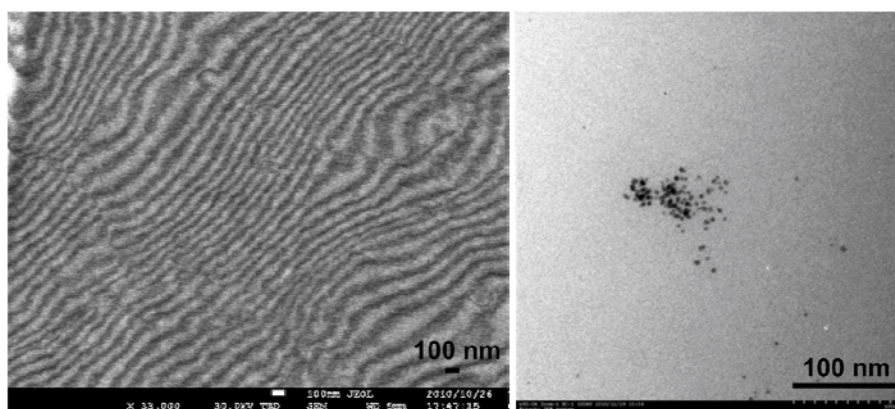
b) スメクチック相をテンプレートに用いた金属ナノ細線作製

i) 表面をアルカンチオールで被覆した金ナノ粒子のスメクチック層間への選択的分離

アルキルチオール被覆金ナノ粒子の作製条件は、塩化金酸(Tetrachloroaurate(III)hydrate)を乾燥 THF 中でドデカンチオール(1-Dodecanethiol)と室温1時間攪拌後、水素化トリエチルホウ素リチウム(Lithium triethylborohydride) THF 溶液に滴下し2時間攪拌後、エタノール中に投入し遠心分離で濃縮する操作を3回繰り返してサンプルを得た。得られた溶液を支持膜付き Cu グリッド上に展開し、走査型電子顕微鏡(TEM)での観察を行ったところ、2-5 nm 程度の粒径の粒子が観察され、熱重量分析から金ナノ粒子1個に約 500 程度のチオールが付いている事を確認した。

このようにして作製したドデカンチオール被覆金ナノ粒子をスメクチック相を形成するポリシラン中に混合して、その分離状態の評価を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。以下の写真は、1wt/wt%のアルキルチオール被覆金ナノ粒子を添加したポリシランの TEM 写真である。左の写真は超薄切片を四酸化ルテニウムで染色した試料の TEM 写真であるが、粒子の添加によって阻害されることなくスメクチック相の層状構造が観察される。右の写真は同じサンプルの染色しない場合の TEM 写真である。この場合はスメクチック相の層状構造は観察できないが、その代わり金ナノ粒子の分散状態を観察することができる。その結果、金ナノ粒子はスメクチック相の層の存在には無関係にランダムに凝集している事が分かった。

このようなランダムな凝集は、表面保護剤のアルキル炭素数を 18 にしても(1-Octadecanethiol)、0.5 - 5.0 wt/wt%の範囲で添加濃度を変化させても同様に観察され、用いるポリシランの分子量、分散する溶媒、アニール条件等、種々の検討を行ったがスメクチック相の層間に偏在して観察されることはなかった。これは、合成可能な微粒子が 2-5nm 程度の大きさで、「①自発的構造形成のメカニズム解明」の検討結果に鑑みて大きすぎるためであると結論した。



ii) 金属イオンを配位能した官能基を組み込んだ化合物のスメクチック層間への選択的分離

①の検討過程で網羅的な添加実験を行い、ある種の高級脂肪酸がほぼ完全にスメクチック層間に分離し、基板上で高度に配向することを見出した。カルボン酸はニッケル無電解めっきの触媒であるパラジウムと強い錯形成能があり、工業的にもプラスチックのメッキには表面を酸化してカルボン酸を生成させる方法が採られている。

金属ナノ粒子を用いた自己組織化から、より安価簡便なニッケル無電解めっきプロセスを用いたナノラインパターニングに方針を変更して検討を継続している。

6. 自己評価

棒状高分子の形成するスメクチック相の層間に、混合した化合物が選択的に分離するなどという報告はこれまで全くなく、**な**により、そのようなスメクチック相に関する研究は研究代表者のものしか存在しないため、ほとんど手掛かりがない中でいろいろ試行錯誤しながら進めたが、学生の献身的な努力もあり、最後の段階で、構造形成のメカニズムについてある程度理解をすることができた。

可視光ワイヤーグリッド偏光子への応用の検討については、液晶配向技術を利用してかなり均一に構造を並べることができることを示すことができたが、金属のナノ粒子と組み合わせて自己組

繊維化させ、これを足場に金属ナノ細線を構築するというアイデアは、現在入手可能な材料では困難である事が分かった。しかし、検討の過程でより簡便な既存のニッケル無電解めっきプロセスを利用したナノラインパターンニングの方法を見出しており、その検証を現在行っている。残念ながら、1年間のプログラム期間中では結論に至らなかったが、大学は学生の修了の都合上11月位から2月位が研究が進む書入れ時であり、急激に研究が進展している最中に終了報告書を書かなくてはならないのは痛恨の極みである。

7. PO の見解

液晶の部分規則化状態(スメクチック)のすき間に他の物質を自己組織化することを目指すというアイデアの実現研究であった。結果は時間切れの感があるが、アイデアそのものはまだ否定されているわけではないので、安心して継続研究がなされることが望ましい。元々液晶側を整列させることは、工業的に実施されているものであり、心配ないが、3次元液晶構造の中に別物質をきれいに揃った状態で貫入させるのは、自明でなくそれほど簡単なものではない。しかし本アイデアが実現した場合はさまざまな用途が考えられるので、応用への道筋は結構近いかもしれない。そのためには、もう少し研究が進んだ段階で、応用の観点からの協働研究者を得ることである。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

著者: Kento Okoshi, Junji Watanabe

発表論文名: Alternating Thick and Thin Layers Observed in the Smectic Phase of Binary Mixtures of Rigid-Rod Helical Polysilanes with Different Molecular Lengths

掲載誌: Macromolecules **2010**, 43, 5177-5179.

(2)特許出願

(3)口頭発表

①学会 国内 2 件, 海外 3 件

国内

第 59 回高分子学会年次大会 5 月 28 日 横浜 (ポスター発表)

「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」

千歳光科学国際フォーラム 10 月 15 日 千歳 (招待講演)

「Entropy-Driven Various Smectic Liquid Crystalline Phases Observed in Rigid-Rod Helical Polymers and their Optical Applications」

海外

International Liquid Crystal Conference 2010 7 月 15 日 ポーランド (ポスター発表)

「Entropy-Driven Formation of Various Smectic Phases in Binary Mixtures of Rigid-Rod Helical Polysilanes with Different Molecular Lengths」

環太平洋国際化学会議(Pacificchem2010) 12 月 20 日 米国 (口頭発表)

「Entropy Driven Various Smectic Liquid Crystalline Phases in Binary Mixtures of Rigid-Rod helical polysilanes with Different Molecular length」

②その他 国内 0 件, 海外 1 件

University of Pannonia 7 月 9 日 ハンガリー (招待講演)

「Entropy driven formation of various smectic phases in rigid-rod helical polymers」