

基板上に展開した高分子液晶をテンプレートにした無電解めっきによるナノパターニング

株式会社 日本アレフ 鏡 好晴, 熊倉 祐一郎
千歳科学技術大学 大越 研人



(左から) 株式会社 日本アレフ 鏡 好晴, 千歳科学技術大学 大越 研人



1. はじめに

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コ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[1][2]。さらに、この系に球状粒子を混合すると、枯渇作用(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[3]。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。

筆者らは、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を再現し、さらにそれを液晶配向膜を用いて基板上に配向展開することによって、無電解めっきによるナノパターニングのテンプレートに利用することを考え、このアイ

デアの実験的検証を行った。

本件研究は、千歳市産業振興部の仲立ちで、大学に埋もれる技術シーズと地域企業の開発ニーズを結びつける産学共同研究の一環として、ノーステック財団イノベーション創出研究支援事業の支援を受けて事業化を目的として行われたものであり、実験は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業を利用して、千歳科学技術大学の高性能X線小角(高角)散乱装置(リガク/Nano Viewer)(図4)、走査型プローブ顕微鏡(日本電子/JSPM-5200)(図5)などを利用して行った。



2. 理論的に予測されたスメクチック相の再現

図6は、分子量分布を狭く調製したポリシランの、広角および小角X線散乱パターンである(ポリシランは垂直配向に配向してある)。広角X線回折パターンには高分子のラテラル方向の分子間距離に由来する赤道線方向の反射が高次反射を伴って観察され、これに直交して、小角X線散乱パターンにスメクチック相のレイヤーフレクションが現れており、明瞭にスメクチックA相の形成を指し示している[4]。

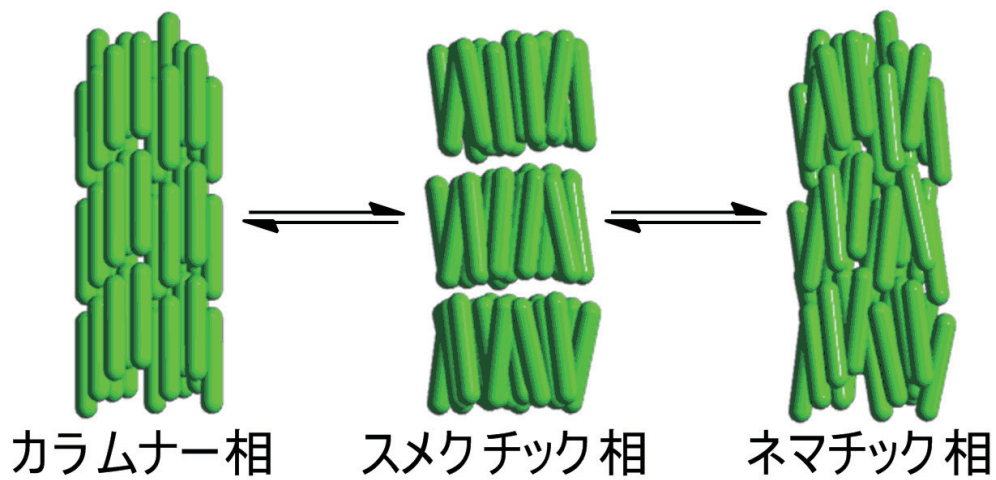


図1 棒状分子の示す液晶相転移

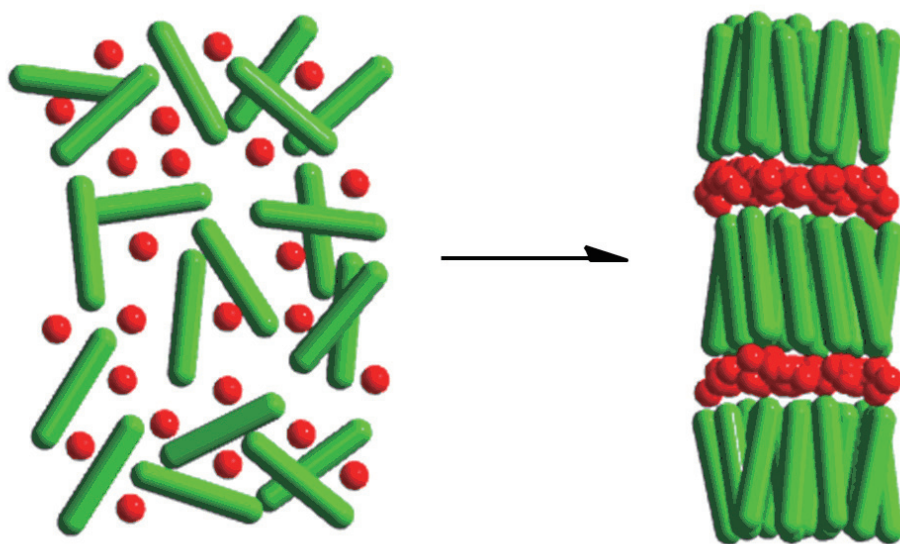


図2 棒状粒子と球状粒子の形成するスメクチック相

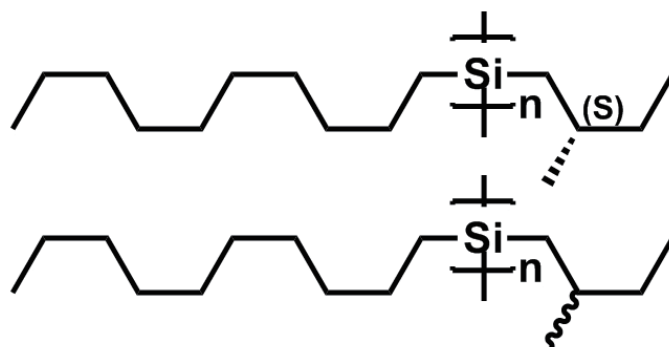


図3 ポリシランの構造

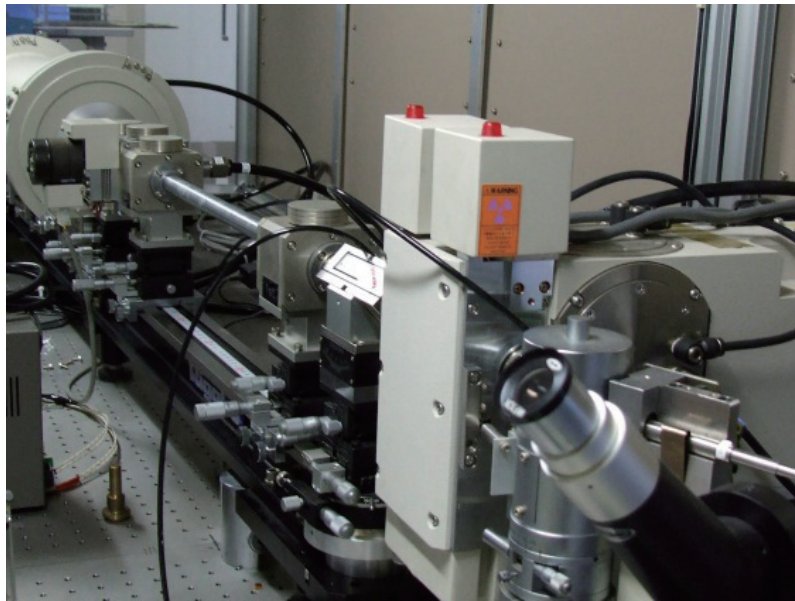


図4 高性能X線小角(広角)散乱装置(リガク/NanoViewer)

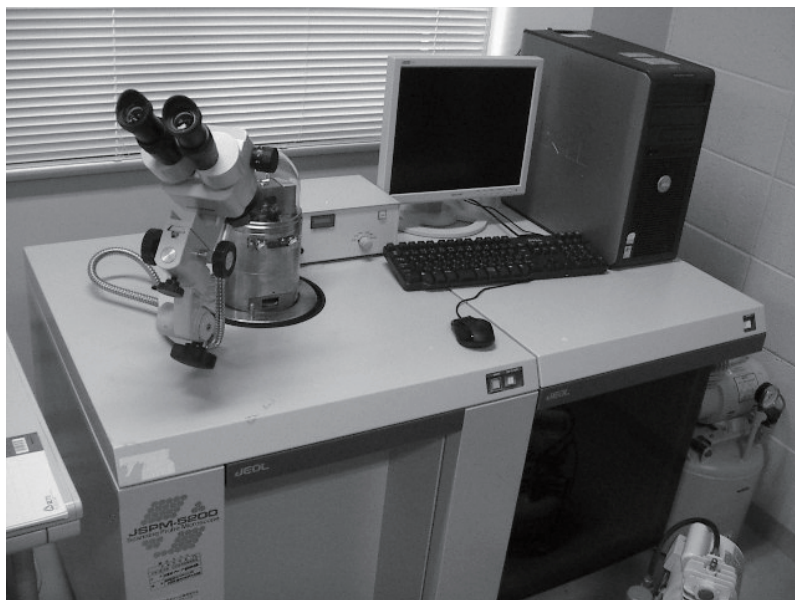


図5 走査型プローブ顕微鏡(日本電子/JSPM-5200)

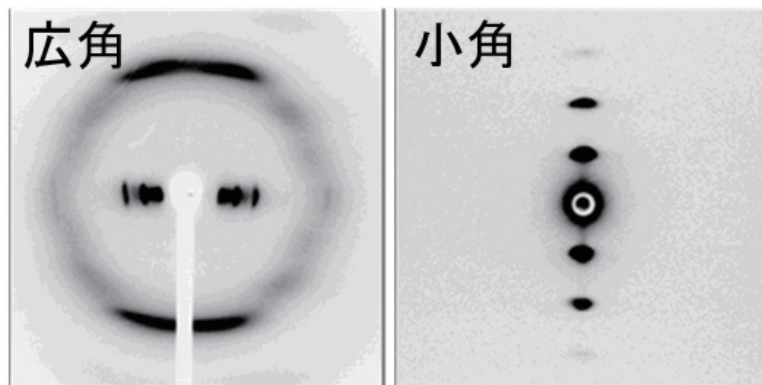


図6 ポリシランの広角および小角X線散乱パターン



3. 発見したスメクチック相の液晶配向膜による基板上への配向展開

また、図7は液晶配向膜付きガラス基板上に展開したポリシランのスピコートフィルムを、良溶媒で溶媒アニールした後に観察したAFM像（位相像）である[5]. 長距離にわたって良好に配向した規則的な層状構造が、AFMの最大視野である10 μmをはるか超えた相関長で観察された. 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°傾いており、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確かめられた.



4. 低分子量ポリシランが層間に分離したスメクチック相の発見

図8は、分子量の大きなポリシラン（分子量：18.1万）

（左図）に分子量の小さなポリシラン（分子量：5.76万）を25%混合した混合サンプル(右図)のAFM像である[6]. 分子量の小さなポリシランは分子量の大きなポリシランのスメクチックレイヤーの間に入り込み、交互に積層した構造をとっている. 球状の粒子ではないが、より小さな分子を層間に分離してスメクチック相を安定化するという理論的予測を再現することができた.



5. 今後の展開

本研究では、これらの長距離の相関長を持つ縞状の構造を大面積に配向して、無電解めっきのテンプレートとして用いることにより、ナノパターンニングを行うことを目的としている.



6. 参考文献

[1] M. Hoshino, N. Nakano and H. Kimura "Phase Transition in the Systems of Identical Rigid Molecules

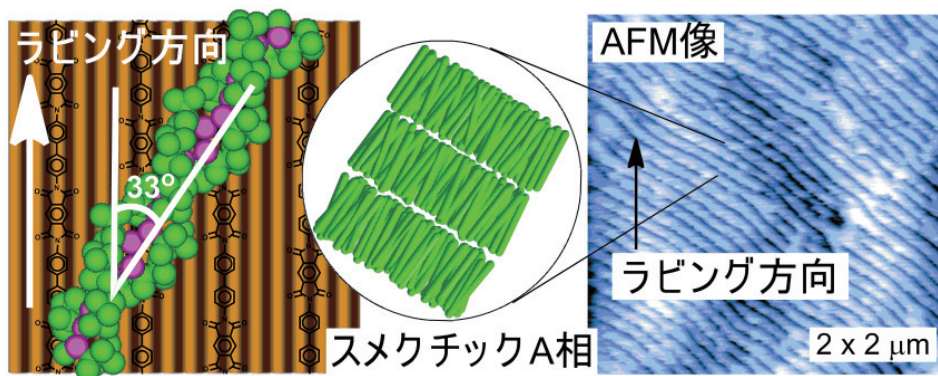


図7 液晶配向膜によるポリシランの配向のAFM像 [5]

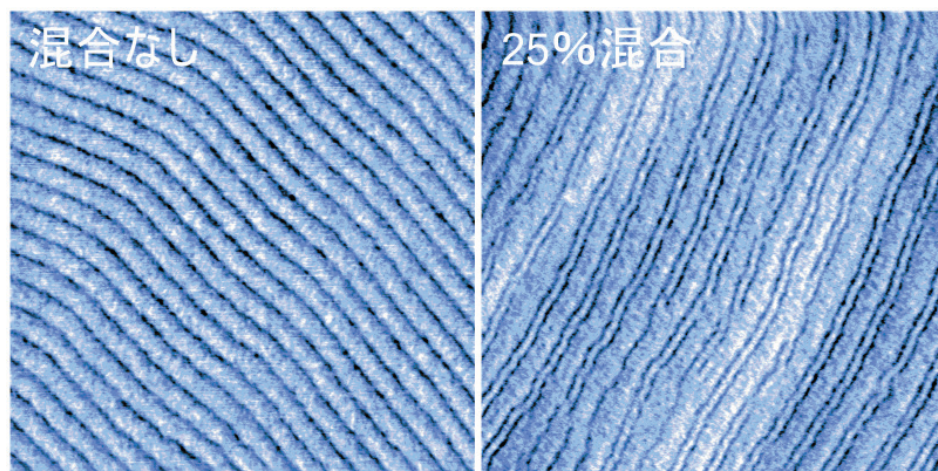


図8 低分子量ポリシランが層間に分離したスメクチック相のAFM像

- in Perfect Alignment-Relations of the Smectic A and Columnar Orderings in Liquid Crystals and the Crystalline Ordering to the Molecular Shape", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 741-748 (1982)
- [2] A. Stroobants, H.N. W. Lekkerkerker and D. Frenkel "Evidence for One-, Two-, and Three-Dimensional Order in a System of Hard Parallel Spherocylinder", *Phys. Rev. A*, **36**, 2929-2945 (1987)
- [3] T. Koda, M. Numajiri, S. Ikeda "Smectic-A Phase of a Bidisperse System of Parallel Hard Rods and Hard Spheres", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 11, 3551-3556 (1996)
- [4] K. Okoshi, T. Hagihara, M. Fujiki and J. Watanabe "Anomalous Thermotropic Liquid Crystalline Phase Behavior in Poly[n-decyl-(RS)-2-methylbutylsilane] s with Narrow Molecular Weight Distributions", *Liq. Cryst.*, **37**, 1183-1190(2010)
- [5] K. Okoshi, M. Fujiki and J. Watanabe "Asymmetrically Tilted Alignment of Rigid-Rod Helical Polysilanes on a Rubbed Polyimide Surface", *Langmuir*, **28**, 4811-4814 (2012)
- [6] 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 Length", *Macromolecules*, **43**, 5177-5179 (2010)
- (千歳科学技術大学 大越 研人)



【お問い合わせ】

分子・物質合成プラットフォーム
 千歳科学技術大学 フォトニクス研究所
 ☎ 0123-27-6003
 E-mail kenkyu@guppy.chitose.ac.jp

ホームページ
<http://www.chitose.ac.jp/~nanotec/>