

液晶の長距離規則性に基づく高規則性マイクロ相分離構造の形成過程の解明 Highly ordered microphase-segregated nanostructure based on the long-range order in the liquid crystalline segment of amphiphilic diblock copolymer

浅岡定幸^{1*}, 櫻井伸一²京都工芸繊維大学¹材料化学系,²繊維学系

〒606-8585 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町 1

Sadayuki Asaoka^{1,*} and Shinichi SAKURAI²Kyoto Institute of Technology, ¹Faculty of Material Science and Technology, ²Faculty of Fiber Science and Engineering,

1 Matsugasaki Hashigami-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

1 はじめに

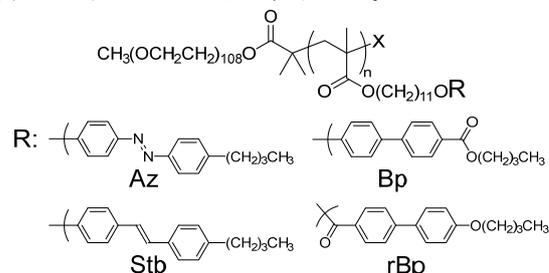
我々が開発した側鎖型液晶疎水性高分子と親水性ポリエチレンオキシドから成る両親媒性液晶ブロック共重合体 (lBC) は、薄膜中で孔径が均一な垂直貫通次元チャンネルを、高密度かつ高アスペクト比で集積化した、他に類を見ない高い規則性を有するシリンダー型のマイクロ相分離構造を形成することを明らかとしており、これまでに高規則性ナノ構造形成のためのテンプレートや、高いサイズ選択性を有する透過・分離膜、シリンダー部を反応場とする触媒膜、有機薄膜太陽電池など、様々な応用展開の可能性を示してきた。

本 lBC は、液晶部の等方相転移点よりも十分高い温度で熱処理を施し、その冷却過程において高規則性シリンダー型のマイクロ相分離構造を与える。親水鎖の体積分率が疎水性液晶鎖よりも大幅に小さいため、等方相転移点以上の液体状態では Matsen の相図 (Matsen, M. W., *Macromolecules* **2012**, *45*, 2161-2165) に従ってスフィア型のマイクロ相分離構造を与える。そこから等方相転移点まで冷却されると、液晶鎖がスメクチック相を呈するが、このとき各液晶メソゲンには尾部のブチル基が空気界面に対して垂直になるように配列する。薄膜は基板側よりも空気界面側の方が早く冷却されることから、表面側から膜内部に向かって液晶が配列する。Sm 相では液晶メソゲンは層状に配列しており、分子の長手方向に向かって直線的な秩序を有している。この温度域では親水鎖は液体状態であることから、疎水鎖との界面の曲率を合わせるようにスフィア型からシリンダー型への構造転移が同時に起こるものと考えられている。従って、lBC 膜中でのシリンダー構造の規則性に対して液晶相の長距離規則性が主たる影響を及ぼしているものと考えられるが、その相関については未だ解明されていない。本研究では、種々のアゾベンゼン類縁体およびビフェニルを液晶メソゲンとして有する一連の lBC を合成し、等方相転移点以上の高温域から室温に至る冷却過程において、液晶相転

移の挙動と薄膜中でのナノ構造の形成過程における構造規則性の変化を斜入射 X 線散乱法により追跡し、膜厚方向のみならず膜面方向にも高いナノ構造規則性を有する lBC 材料の設計指針の確立を目指した。

2 実験

アゾベンゼン (Az)、スチルベン (Stb)、ビフェニル (Bp, rBp) をメソゲンとしてもつ四種の lBC をシリコン基板上にスピコートした薄膜試料を調製した。汎用 GI ステージの上に雰囲気制御型温度可変ステージを装着し、薄膜試料を GISAXS/WAXS 同時測定により評価した。同様にマイカ基板上に成膜した薄膜について、透過電子顕微鏡 (TEM) により薄膜内部のナノ構造を観察した。



3 結果および考察

各 lBC 薄膜の室温での GISAXS および WAXS の 2D パターンを図 1 に示す。すべての薄膜の SAXS において、面内方向の小角側にヘキサゴナルに配列した構造に起因するピーク群 (1, 3^{1/2}, 4^{1/2}) が観測され、面外方向にはラメラ構造に起因するピーク群 (1, 2, 3) が観測されたことから、いずれも膜面に対して垂直に配向したシリンダー型のマイクロ相分離構造を形成しており、液晶部はメソゲンが層状に配列したスメクチック相を呈していることが判る。一方 WAXS では、Az では 14 nm⁻¹ 付近を中心とした幅広い円環状のパターンを与えたのに対して、rBp ではメソゲンの短軸方向のスタックに起因する狭い円環状のパターンが観測された。これに対して Stb では円環状の広がり観測されず、ほぼ垂直に広がる

パターンが観測された。このことから、Az および rBp ではメソゲンが膜面に対してチルト角を有しており、Stb についてはほぼ垂直に配列しているものと考えられ、Az に比べて rBp と Stb ではメソゲンの重心位置が揃った、より規則性の高い配列を有していることが判る。さらに Bp ではヘリンボーン配列の(110)、(200)面に対応する2つのピークが観測され、メソゲンが結晶に準ずる高い規則性を有していることが示唆された。

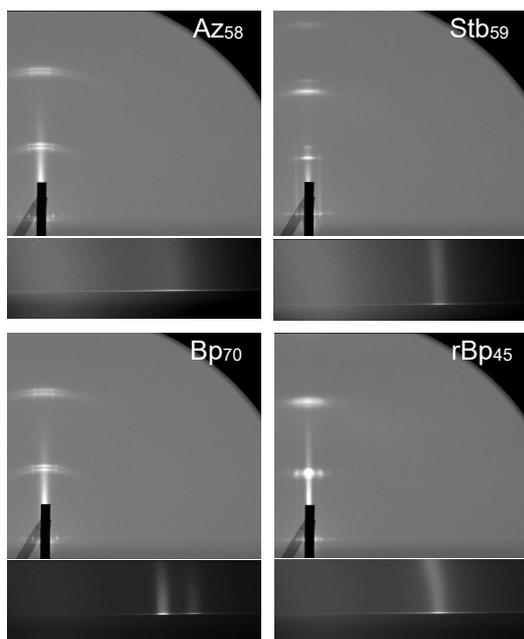


図 1 ℓ BC 薄膜の GISAXS (上段) および WAXS (下段) の 2D パターン

薄膜を加熱し、昇温過程における GISAXS および WAXS パターンの変化から、各温度域での液晶相の帰属を試みた (図 2)。併せて、GISAXS において観測されたシリンダー間距離の変化を図 3 に示す。高温域ではすべての ℓ BC でメソゲンにチルト角を持たない SmA 相を呈するものの、Az および rBp では降温するに連れてチルト角を有する SmC 相へと転移することが判った。一方、シリンダー間距離については、Az および rBp では温度による変動が小さいのに対して、Stb と Bp では大幅な膨張・収縮が起きていることが判った。

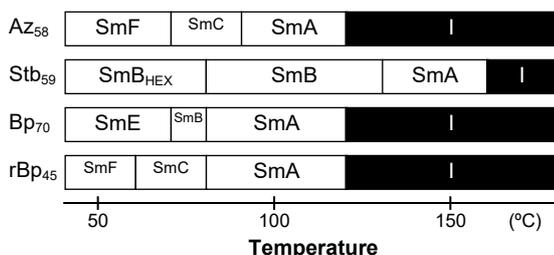


図 2 温度可変 GISAXS および WAXS 測定により帰属された ℓ BC の相図

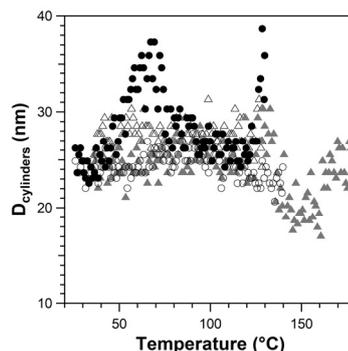


図 3 GISAXS における面内方向のピークから算出されたシリンダー間距離の温度変化 (△: Az, ▲: Stb, ●: Bp, ○: rBp)

薄膜の TEM 像を図 4 に示した。各図の右上に像全体の FFT 像を示す。いずれも六方に配列したドットパターンが観測され、膜面に対して垂直に貫通したシリンダー構造が形成されていることが判る。FFT 像によれば、rBp は 1 μ m 四方の範囲でほぼモノドメインであり、Az では複数のドメインは存在するものの、シリンダー間距離が揃った規則構造が形成されていることが判る。これらと比較して Bp や Stb ではドメイン境界が多く存在し、やや不鮮明な FFT 像が観測された。しかし Bp と Stb では各シリンダーは真円に近いドットとして観測されることから、膜面に対して完全に垂直に配向しているのに対して、rBp と Az では各シリンダーがドメイン内方向を揃えてややチルトしており、液晶メソゲンのチルト角との相関が認められた。

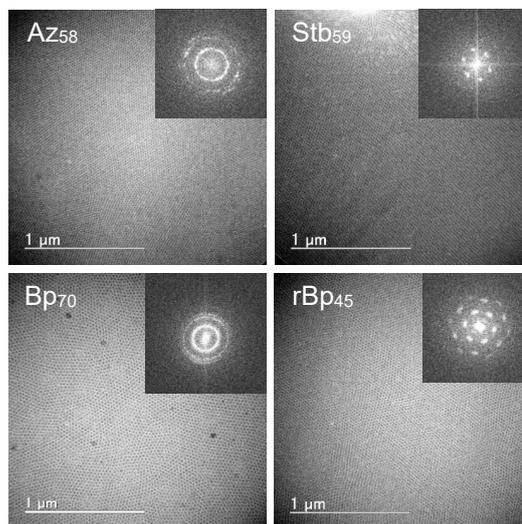


図 4 ℓ BC 薄膜の TEM 像 (RuO₄により染色)

4 まとめ

温度可変 GISAXS, WAXS 同時測定により、 ℓ BC の液晶相転移とマイクロ相分離構造形成過程を追跡し、チルト角を含むメソゲンの配列と相転移に伴う体積変化が、薄膜内部のナノ構造の規則性に影響を及ぼすことを明らかにした。

* sada@kit.ac.jp