

## 液晶ブロック共重合体が形成する階層構造の光再配向過程の 斜入射 X 線散乱小中角同時測定

### Simultaneous Measurement of Photoreorientation Motions for Liquid Crystalline and Microphase Separated Structures in a Liquid Crystalline Block copolymer Thin Film by Grazing Incidence X-ray Small- and Medium Angle Scattering

佐野誠実<sup>1</sup>, 永野修作<sup>2,\*</sup>, 原光生<sup>1</sup>, 篠原佑也<sup>3</sup>, 雨宮慶喜<sup>3</sup>, 関隆広<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名古屋大大学院工学研究科, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

<sup>2</sup>名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリー, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町

<sup>2</sup>東京大学大学院新領域創成科学研究科, 〒277-8561 柏市柏の葉 5-1-5

Masami Sano<sup>1</sup>, Shusaku Nagano<sup>1,\*</sup>, Hara Mitsuo<sup>1,2</sup>, and Takahiro Seki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nagoya University Venture Business Laboratory, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan

<sup>3</sup>Graduate School of Frontier Science, the University of Tokyo, 5-1-5, Kashiwanoha, Kashiwa, 277-8561, Japan

#### 1 はじめに

ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造は、光の回折限界を超えた周期構造を形成し、配向制御によりナノリソグラフィやナノテンプレートなどへの応用が期待されている。当研究グループでは、液晶性アゾベンゼンブロック共重合体(P5Az10MA-*b*-PBMA, Figure 1)薄膜のマイクロ相分離シリンダー構造が、液晶温度下の偏光照射にて、何度でも繰り返し面内一軸配向を制御できるアクティブ光配向制御を提案している<sup>1)</sup>。この動的な光配向は、スケールの異なる液晶相とシリンダー構造の2つの構造(階層構造)が協同的に動くことで、これらの再配向が誘起されると考えられる。本研究は、このアクティブ光配向の動的なメカニズムを解析するため、偏光照射下の斜入射 X 線散乱測定により、これら2つの階層構造の動きを同時測定する光学系の構築とその観測を行った。

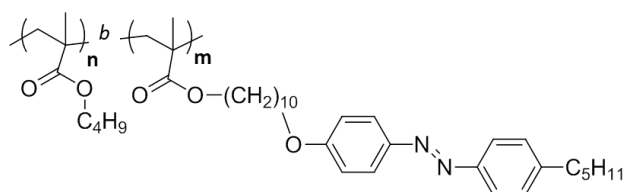


Figure 1. P5Az10MA-*b*-PBMA

#### 2 実験

P5Az10MA-*b*-PBMA は、PBMA シリンダー構造を持つものを ATRP 法により合成した。ブロックポリマー薄膜をスピコート法にて調製し、液晶温度下、基板上面から直線偏光可視光 (LPL) を照射することによりアゾベンゼンの液晶相およびマイクロ相分離構造の一軸配向を誘起した。照射する偏光方向を 90 度変え同様の操作を行い、一軸再配向が誘起される

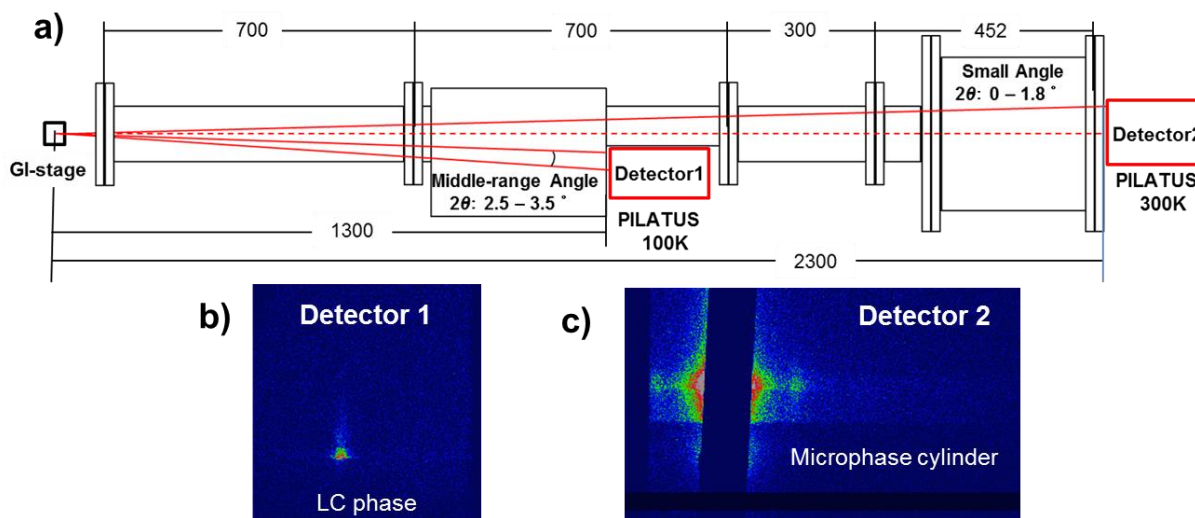


Figure 2. Optical setting for the GI-SMAXS measurement (a), typical 2D scattering image of Detector 1 (b) and Detector 2 (c)

ことを確認した。これら照射過程のスメクチック液晶相およびマイクロ相分離構造の光再配向過程を斜入射 X 線散乱測定により小中角同時測定(GI-SMAXS)を行った。この測定は、KEK Photon Factory BL-6Aにて行った。上から見た光学系を Figure 2 に示す。P5Az10MA-*b*-PBMA からの散乱は、液晶相( $2\theta = \text{ca. } 3^\circ$ )およびマイクロ相分離構造( $2\theta = \text{ca. } 0.2^\circ$ )ともに面内方向のみに観察される<sup>1)</sup>。図中に示したセッティングにより、 $2\theta = 2.5 - 3.5$  の中角領域を PILATUS 100K にて、小角領域を PILATUS 300K にて同時観測が可能であり、偏光照射下にて散乱ピークの  $2\theta$  と強度の *in-situ* 同時観察が行える。

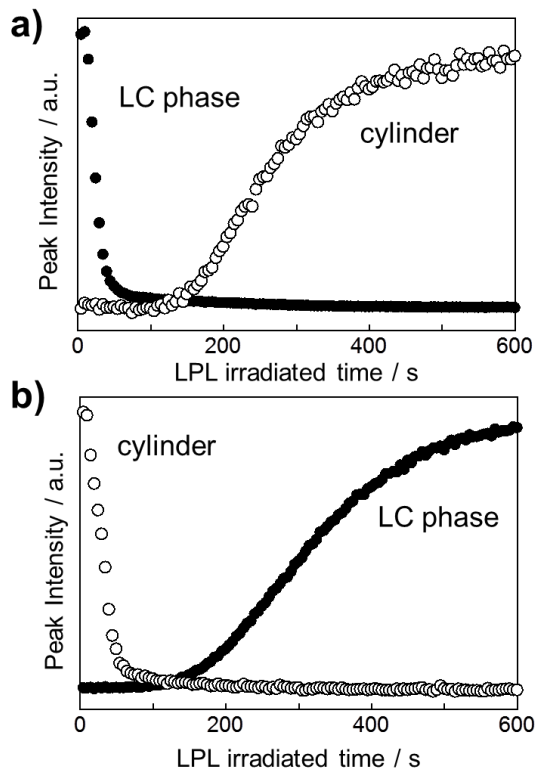


Figure 3. Time-course profiles of the scattering intensity normalized to the maximum. a) Decay process of the smectic Az LC (closed circle) and enhancement process of the PBMA cylinders (open circle) detected with the incident X-ray beam perpendicular to the linear polarized light (LPL) field. b) Enhancement processes of LC phase and decay process of the cylinders with the opposite LPL conditions.

### 3 結果および考察

Figure 3 に測定した散乱強度の時間プロファイルを示す。面内一軸配向した薄膜では、P5Az10MA ブロックのスメクチック液晶相のラメラ構造に起因する散乱とマイクロ相分離シリンダー構造に由来する散乱は、それぞれ直角方向に観察される<sup>1)</sup>。したがって、側鎖のアゾベンゼン分子は、照射直線偏光の電場に対して、垂直に光再配向するため、照射偏光に対して入射 X 線が平行方向の時、液晶相の散乱が、垂直方向の時、シリンダー構造の散乱が観察される。

Figure 3a により、面内一軸配向により中角領域に観察されていた液晶相の散乱強度が、偏光照射により減衰し、それとともない小角領域のシリンダー構造の散乱が増加してくる様が同時観察できたことがわかる。また、照射偏光の向きを  $90^\circ$  変えると、それぞれ逆の振る舞いをすることが確認できた。これらの時間プロファイルから、液晶相およびマイクロ相分離構造由来の散乱は、ほぼ同期し、協同的に動いていることが見て取れる。詳しく見ると、液晶相およびシリンダー構造の時間プロファイルは、ともに減衰過程がより速く、増強過程が遅いことがわかる。これは、液晶相およびシリンダー構造の配向消失過程は速く、これらの再配向構造ドメインの成長はそれに比べて遅いことがわかった。

以上の結果から、GI-SMAXS 同時測定できる測定系を構築し、液晶相およびマイクロ相分離構造の光再配向過程をリアルタイム観察した。これにより詳細な階層構造の光再配向ダイナミクスの議論が可能となった。

### 4 まとめ

GI-SMAXS 同時測定できる測定系を構築し、P5Az10MA-*b*-PBMA 薄膜の液晶相およびマイクロ相分離構造の光再配向過程のリアルタイム観察できることが可能となった。

### 謝辞

本実験に使用した小中角同時測定用真空パスの設計に際し、物質構造科学研究所 清水伸隆氏、森 丈晴氏には、ご助言とご尽力をいただきました。ここに感謝致します。

### 参考文献

- [1] S. Nagano, Y. Koizuka, T. Murase, M. Sano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 5884–5888.

\* snagano@apchem.nagoya-u.ac.jp