

# 学位論文の要約

題 目 剛直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金属ナノパターニングに関する研究

千歳科学技術大学大学院光科学研究科

氏 名 田中 汰久治

## 【第一章 序論】

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相といった高次液晶相に、体積密度を上げていくと段階的な相転移を示す事が古くから計算モデルを用いた理論的研究により予測されている。この理論的予測に対する実験的検証は、適当な実験系が存在しなかったためほとんど行われてこなかった。そこで我々は、非常に剛直かつ無極性の棒状らせん高分子であるポリシランを合成し、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系列が発現することを発見し報告してきた。同様な理論的研究のアプローチを用いて、棒状粒子に球状粒子を混合すると、枯渇作用と呼ばれるエントロピー効果により棒状粒子のスメクチック相の層間に球状分子が挿入され、スメクチック相を安定化することが予測されている。

本研究では、棒状高分子のポリシランに球状分子を混合すると、ポリシランが形成するスメクチック相の層間に球状分子が選択的に挿入され層間隔が広がることを発見し、理論的予測が正しいことを証明した。加えて、発見した数十～百 nm 程度の間隔の層構造をテンプレートに用いた金属ナノパターニングを検討した。

## 【第二章 直径の異なる棒状分子と球状分子の二成分混合系におけるスメクチック相の相分離構造の検討】

棒状粒子と球状粒子の二成分混合系において、球状粒子のスメクチック相の層間への挿入は、球状粒子の直径と棒状粒子の直径の相対関係に大きく影響されることが予測されている。そこで本章では、球状粒子として炭素数 30 の多分岐アルカンである Squalane を用い、直径の異なる棒状粒子としてポリシランのアルキル側鎖の炭素数を変えて合成することによって棒状粒子の直径を変化させ、理論的に予測された相分離構造形成の有無を、主にシンクロトロン放射光を用いた小角X線散乱、原子間力顕微鏡観察により確認した。さらに、計算機シミュレーションソフト SCIGRESS Ver2.7 を使用して、繊維X線写真に基づいた分子モデリングによってポリシランの主鎖らせん構造を決定し、この構造を用いて分子動力学計算による断面の二乗平均回転半径を計算してポリシランの直径を見積もった。求めた値から、棒状分子の直径の変化によって球状分子の収納のされ方について検討を行い、混合比の変化や温度変化により相分離構造の受ける影響について明らかにした。

### 【第三章 棒状分子と直系の異なる球状分子の二成分混合系におけるスメクチック相の相分離構造の検討】

本章では、ポリシランのアルキル側鎖炭素数ではなく、異なる回転半径を有する一連の球状分子としてアルキル基炭素数を 2~16 まで変化させて合成した Tetraalkylsilane を用いることで、直径を変化させた球状分子と棒状分子の混合系における相分離構造の変化について検討を行った。その結果、球状分子の混合によるスメクチック相の層間隔の増加は、球状分子のアルキル基炭素数に対して極大を示し、その炭素数では選択的な層間への分離が起こっていることを明らかにした。また分子動力学計算により見積もった棒状分子の平均回転半径と球状分子の平均回転半径の比較から、棒状分子の直径と、層間隔の増加が極大を示す球状分子の直径はほぼ等しいことを見出した。

### 【第四章 Rod-Coil ブロック共重合体が形成するスメクチック相の相分離構造の検討】

末端に柔軟な鎖 (Coil) を付けた棒状の粒子 (Rod) も、その Rod/Coil 比、Rod のアスペクト比に依存して、多彩な液晶相構造を発現することが予測されており、実証する実験的研究は以前から数多く報告されてはいるが、極性の高い構造や化学構造に由来する分子間相互作用が大きく影響する実験系が多く、非極性分子による理論的予測の系統的な検証は殆ど行われていない。本章では、原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法を用いてポリシランの両末端から、ポリスチレン鎖を伸長させ、Coil-Rod-Coil ブロック共重合体を合成し、理論的予測の実験的検証を目的に形成する液晶相構造について検討した。その結果、ブロック共重合によりスメクチック相の層間隔の増大が確認でき、ポリシランの末端のポリスチレンが相溶した、ラメラ相を形成することを明らかにした。

### 【第五章 スメクチック相の相分離構造をテンプレートに用いた金属ナノパターニングの検討】

本章では、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用いて、10–100 nm 間隔のストライプ状の相分離構造を基板上に展開し、ポリイミド液晶配向膜によって大面積の配向制御を行い、これをマスクとして用いたウェットエッチングによる金属ナノパターニングの作製を検討した。その結果、ウェットエッチングのような等方性エッチングでは、ギャップが短すぎるためにパターニングが難しいことが分かった。

### 【第六章 総括】

棒状分子と球状分子の二成分混合系において理論的に予測されている構造形成の実験的検証を行った。混合比や棒状分子、球状粒子の直径の変化による相分離構造への影響を検討し、構造形成メカニズムについて考察した。これらのスメクチック相の層構造をテンプレートに用いた金属ナノパターニングの検討を行ったが、パターニングには至らなかった。