

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ナノパターニングに関する研究

Study on Smectic LC Phase Formed in Polysilane and Its Application for Nano-Patterning Template

田中 汰久治 (Takuya TANAKA)

The theoretical studies of liquid crystal (LC) formation have been extensively performed both with numerical calculation and computer simulation and successfully reproduced the smectic phase in the simple rod-like particle system with a mono-disperse length. Lately we reported the experimental verification of the predicted smectic phase formation in a helical rod-like polysilane with an exquisitely narrow molecular weight distribution. In this work, we conducted a study on the modification of Si-H end group of polysilane with functional groups to segregate them in between the smectic layers for the use of the smectic phase as a template for nano-patterning.

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、体積密度を上げていくとネマチック相からスメクチック相さらにはカラムナー相といった高次液晶相で、段階的な相転移(Figure 1)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¹。これらの理論的予測の多くは、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、その実験的検証はほとんど行われてこなかった。そこで、本研究室では、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(Figure 2)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^{2,3}。発見した棒状高分子のスメクチック液晶相の層間隔は数十~百 nm 程度であり、そこで、この構造をテンプレートに用いたナノパターニングを目標に以下の研究アプローチにて取り組んでいる。

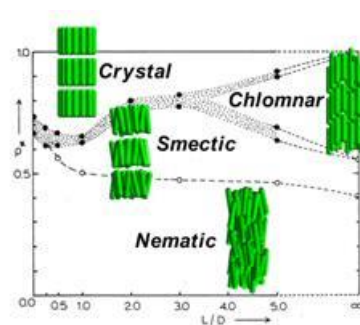


Figure 1. Predicted phase diagram of rod-like particles.

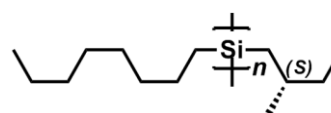


Figure 2. Chemical structures of Polysilane.

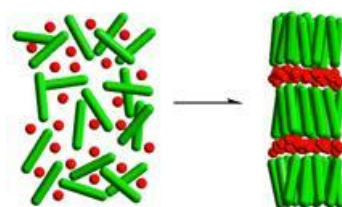


Figure 3. Simulated segregated smectic phase.

1) 棒状粒子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ことが理論的に予測されている⁴ (Figure 3)。私はこの理論的予測について、球状分子の直径がポリシラン太さと同程度の場合に選択的にスメクチック相の層間にほぼ定量的に收容されることを放射光実験施設(PhotonFactory BL-JASRI/Spring8 BL-40B2)における小角/広角 X 線回折実験や原子間力顕微鏡(AFM)にて明らかにした(Figure 4)。しかし、この方法では、混合する球状分子によってはエンタルピー的なマクロ相分離が起こってしまう。

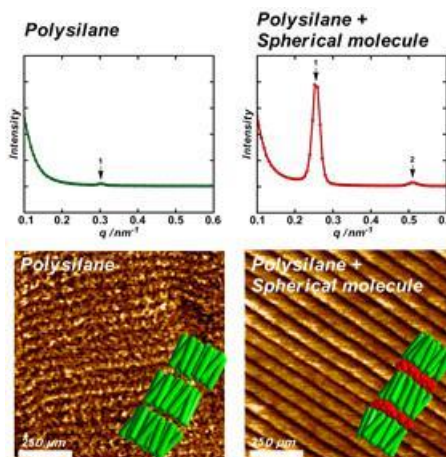


Figure 4. X-ray scattering profiles and AFM images of mixture.

2) ポリシランの両末端はSi-H構造になっていることが報告されており、ヒドロシリル化反応によりポリシランの末端を任意の原子団で修飾することができる。スメクチック相を形成することにより末端は層間に濃縮されるため、これを層状に配列して液晶配向膜で配向制御することが可能である。しかし、高分子の両末端に修飾した原子団が、スメクチック相の百 nm 程度の間隔の層間に存在していることを証明することは案外難しい。そこで、末端修飾法の確立を目的に、蛍光性置換基で末端修飾したポリシランを合成、形成するスメクチック相を基板上に展開し、近接場光学顕微鏡[SNOM]で観察することで、スメクチック相の層間のみならず蛍光を観測可能か検討する(Figure 5)。その後、無電解めっきの触媒成分であるパラジウムイオンが選択的に配位することが報告されているP4VP鎖でのブロック共重合体を合成し、スメクチック相の層間に相分離構造を形成しているか検討する(Figure 6)。

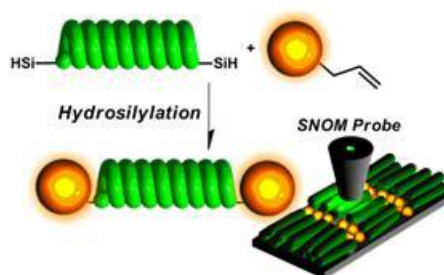


Figure 5. Chemical modification of the polysilane ends.

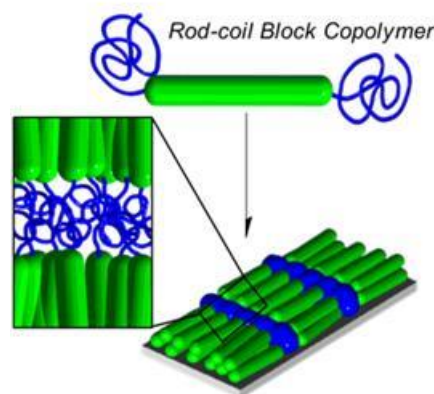


Figure 6. Nano-segregation of Rod-coil Block Copolymer in structure formation.

最終的には、基板上に形成する相分離構造を鋳型として無電解めっきのプロセスを検討し、ディスプレイデバイスに応用可能な金属ナノパターンの作製を目指す。

1. A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, D. Frenkel *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1452 (1986).
2. K. Okoshi *et al.*, *Macromolecules* **35**, 4556 (2002).
3. K. Okoshi *et al.*, *Macromolecules* **43**, 5177 (2010).
4. T. Koda, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3551-3556 (1996).