

# 研究報告書

## 「高分子ナノ材料の光アクティブ制御と機能探索」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 永野 修作

### 1. 研究のねらい

従来のナノテクノロジー研究は、リソグラフィー技術の発展としての概念にとどまった、“静的”なナノ構造の構築や他物質のナノテンプレートとしての“パッシブ”な利用を目指すものである。ボトムアップ型ナノテクノロジーの担い手である高分子や液晶などのソフトマテリアルは、自発的に様々なナノオーダーの秩序構造(自己集合構造および自己組織構造)を動的に形成する。しかし、これらの応用の際には、ナノ構造を固定化して用いることがほとんどであり、ソフトマテリアルの大きな特徴である動的な特性を生かした研究例はほとんどなされていない。そこで、本研究では、リアルタイムスケールにて、ナノスケールの構造の配向が変化する、これまでにない“動的”で“アクティブ”に制御可能なナノ構造を創出し、時空間制御可能な新規ナノ材料およびデバイス機能へ展開することを狙いとした。

本研究では、ブロック共重合体の自己集合構造であるマイクロ相分離構造を高分子ナノ構造のターゲットとし、①液晶性化合物の自己集合的な分子配向性、②光によって自己組織制御可能な光応答性、さらに、③高分子液体の高流動性、これらすべての性質を組み合わせたブロック共重合体を設計することにより、従来にはない動的で協同的な機能をマイクロ相分離構造に付与し、リアルタイムに動く“光アクティブ”高分子ナノ材料の創出を目指した。

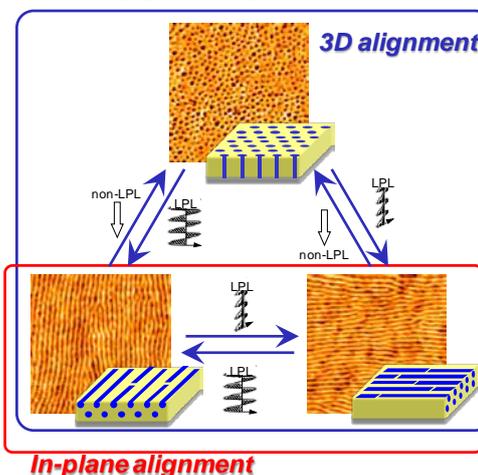


図 1. ミクロ相分離構造の光アクティブ制御の模式図: 偏光・非偏光により面内および面外配向がアクティブに動く、スイッチする。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

マイクロ相分離シリンダー構造を持つ光応答性液晶性ポリ(アゾベンゼンメタクリレート)ブロックと室温付近のガラス転移温度を持つ柔軟なポリ(ブチルメタクリレート)ブロックを持つブロック共重合体(PBMA-*b*-P5Az10MA)を合成した。PBMA-*b*-P5Az10MA 薄膜に、液晶温度下にて波長 436 nm の直線可視偏光(LPL)を照射したところ、P5Az10MA ブロックの液晶相およびさらにスケールの大きいシリンダー構造が数分のうちに光一軸配向、再配向を繰り返すことが明らかとなった。これらの結果により、一定温度下にて偏光光照射のみによりマイクロ相分離構造が配向変化を繰り返すアクティブに動く、高分子ナノ材料の光アクティブ制御を達成し、新たな動的な高分子ナノ材料を提案した。

シンクロトロン放射光を用いた斜入射 X 線散乱測定によってこの光応答性液晶ブロック共重合体によるマイクロ相分離構造のアクティブな配向変化をリアルタイム観察し、分子→液晶相→ミ

クロ相分離構造へと階層的かつダイナミックに伝搬する配向変化のメカニズムを明らかにした。液晶相およびシリンダー構造の配向変化は、数分にて起こり、高分子鎖の緩和過程としては速い速度にて光再配向が遂行されること、さらに、分子量、応答温度および光再配向ドメインサイズの検討から、液晶相とマイクロ相分離構造の配向変化は全く同期し、その過程において液晶構造および相分離構造を維持した数百ナノメートル径のドメインを伴って配向変化していることが判明した。つまり、マイクロ相分離構造の再配向は、規則性の低い等方相やディスオーダー相を経るのではなく、液晶構造や相分離構造を保ったまま、規則的なナノ構造を持つドメインの回転を伴って遂行されることを見いだした。この液晶性ブロックの配向変化における規則構造を保ったドメインの回転機構は、マイクロ相分離構造内にナノ粒子材料を包埋する、または、表面に吸着させるなどして、ナノ粒子材料の配向制御する応用を示し、動く高分子ナノ材料としての新たな分野に展開するものと期待できる。

## (2) 詳細

### 「光応答性液晶ブロック共重合体の設計とマイクロ相分離構造の光アクティブ配向制御」

室温付近のガラス転移温度をもち、表面張力のきわめて低いポリ(ブチルメタクリレート)(PBMA)ブロックとスメクチック液晶性ポリ(アゾベンゼンメタクリレート)(P5Az10MA)ブロックを持つブロック共重合体(PBMA-*b*-P5Az10MA:図 2)を分子設計し、マイクロ相分離シリンダー構造を示す組成のものを原子移動ラジカル重合法により合成した。合成したPBMA-*b*-P5Az10MA は、ホモポリマーとは異なった液晶配向性を示し、高感度な偏光応答性を示すことを明らかにした。P5Az10MA ホモポリマーは、アゾベンゼンメソゲンが基板に対して垂直配向するため、偏光配向応答性をほとんど示さない。一方、新たに分子設計したPBMA-*b*-P5Az10MA は、低い表面張力のPBMAブロックが薄膜の最表面に偏析するため、マイクロ相分離界面が表面と平行に形成される。その結果、表面からP5Az10MA ブロックのプレーナー配向が誘起され、ホモポリマーとは異なった高感度な偏光応答性を示す液晶配向性を示すことがわかった。

PBMA-*b*-P5Az10MA スピンコート膜を調製し、波長 436 nm の直線偏光照射による液晶性アゾベンゼンブロックおよびマイクロ相分離構造の光配向変化を、偏光吸収スペクトルおよび斜入射 X 線散乱測定(GI-SAXS)によって評価した。その結果、90 °Cの一定液晶温度下にて、P5Az10MA 液晶相およびマイクロ相分離シリンダー構造は、照射偏光の向きに呼応して、良好に光一軸配向、再配向を繰

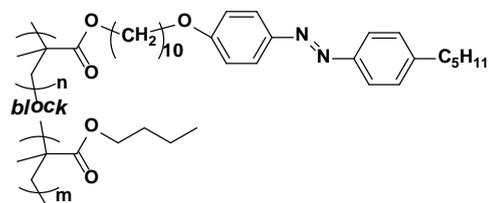


図 2. P5Az10MA-*b*-PBMA

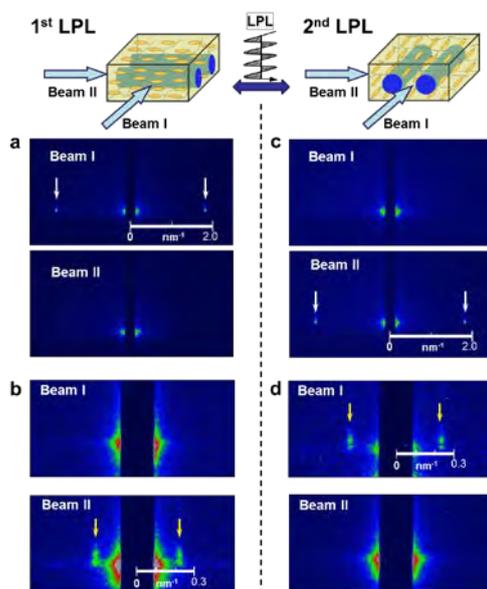


図 3. 偏光照射後の PBMA-*b*-P5Az10MA 薄膜の液晶スメクチック相とマイクロ相分離構造の GI-SAXS 測定結果(CCD 像): 広角の液晶相および小角のシリンダー構造に明らかな異方性が観察された(a, b)。偏光の向きを変えるだけで、液晶相とマイクロ相分離構造の配向が何度でもスイッチする(c, d)

り返すことが明らかとなり(図 3)、よって、PBMA-*b*-P5Az10MA により、マイクロ相分離シリンダー構造のアクティブ配向制御を達成した。

「マイクロ相分離構造の光アクティブ配向制御の機構解明」

PBMA-*b*-P5Az10MA 薄膜のシリンダー構造は、液晶性ブロックの偏光応答により配向・再配向を何度でも繰り返す。このアクティブ配向制御において、アゾベンゼン分子の光再配向が、液晶相、マイクロ相分離構造の配向変化に階層的に伝搬するメカニズムは、本研究にて提案する“動的”なマイクロ相分離構造の学術的のみならず応用的な観点からも重要な知見となる。そこで、PBMA-*b*-P5Az10MA 薄膜の光再配向過程を、偏光照射下、リアルタイム GI-SAXS 測定をシンクロトン放射光を用いて遂行し、P5Az10MA スメクチック液晶相およびマイクロ相分離シリンダー構造の配向変化の“動き”を詳細に追跡した。

P5Az10MAスメクチック相とシリンダー構造由来の散乱ピークは、照射偏光を 90° 向きを変えることで、消失および出現を繰り返すことをつかみ、光再配向過程のリアルタイム観察を達成した(図 4)。その結果、液晶相およびシリンダー構造の消失・出現過程は、数分(光強度 1 mw/cm<sup>2</sup>, 照射時間 300 秒, 光量 300 mJ/cm<sup>2</sup>)にて起こり、液晶光配向膜技術に鑑みても実用レベルの感度にて光再配向が起こることがわかった。さらに興味深いことに、高分子鎖の緩和過程としてはかなり速い速度にて光再配向が遂行されることが判明した。また、液晶相およびシリンダー構造のピーク強度の時間変化を詳細に解析すると、消失および出現過程ともに全く同期していることが明らかとなった。さらに、この光再配向過程のピーク強度推移の同期は、応

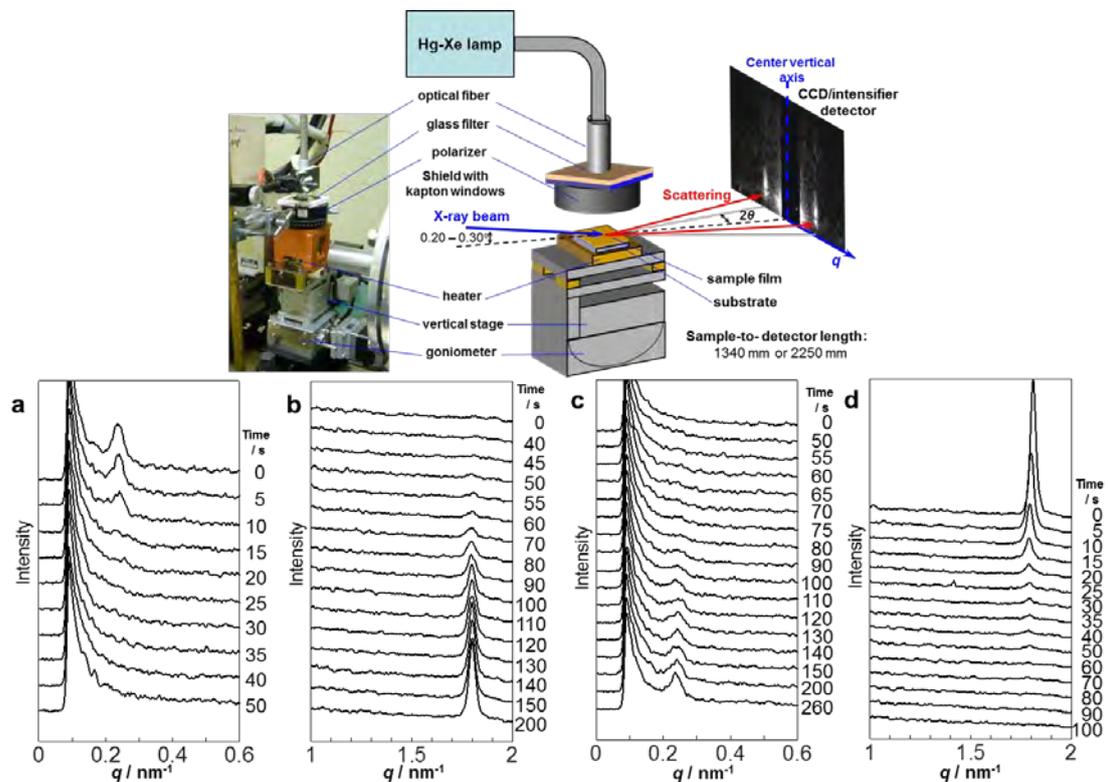


図 4. 偏光照射下リアルタイム GI-SAXS 時分割測定の設定アップ(上図)および得られたマイクロ相分離構造(a, c)、液晶相(b, d)の散乱ピークの消失および出現プロファイル: 偏光の照射により液晶構造およびマイクロ相分離構造のナノ構造が実際に動いている様を捉えた。

答温度や分子量によってもほとんど変化がないことも掴んでいる。得られた結果は、液晶相とマイクロ相分離構造の配向変化が同時に起こっていることを強く示し、配向変化過程でナノ構造を維持していることを示唆する。つまり、これらの再配向変化は、規則性の低い等方相やディスオーダー相を経るのではなく、液晶構造や相分離構造を保ったまま、規則的なナノ構造を持つドメインが回転することより、遂行されることを意味する。

この階層的な光再配向過程のさらなる理解のため、再配向中間過程の捕捉および配向ドメインの大きさを解明する試みを行った。初期一軸配向、中間過程および一軸再配向の三つの光配向状態と加熱処理後の無配向状態のPBMA-*b*-P5Az10MA 薄膜を調製し、GI-SAXS測定における散乱ピークの半値幅および偏光顕微鏡観察による光配向過程の液晶ドメインの観察およびそのサイズを解析した。その結果、興味深いことに、光再配向中間過程では、無配向状態の液晶ドメインサイズよりも大きな直径約 100~300 nm のドメインが観察された。さらに、これらの光配向中間過程の TEM 観察により、液晶ドメイン内にてマイクロ相分離シリンダー構造が保たれていることも明らかにした(図 5)。よって、これらの結果は、リアルタイム観察の結果を支持し、マイクロ相分離の配向変化は規則構造を保ったドメインが回転する機構であることを突きとめた。

以上の結果から、PBMA-*b*-P5Az10MA 薄膜の配向変化は、分子レベルの偏光配向が、よりスケールの大きい液晶ナノ構造、メソスコピックなマイクロ相分離構造へ階層的に伝搬し、協同的に動く機構によって達成されることを明らかにした。また、その配向変化は、数 100 nm 以上の大きな液晶ドメインが回転することにより行われることも解明した。これらの結果は、液晶性と光応答性を利用することにより、高分子鎖の重心移動が数分のうちに長い距離を移動できることを示し、有用な時間スケールにて動くアクティブ材料として高分子ナノ材料の応用を広げるものである。また、配向過程の大きな配向ドメインサイズは、マイクロ相分離構造内にナノ粒子材料を包埋する、または、表面に吸着させるなどして、ナノ粒子材料の配向制御するデバイス応用としての可能性を示す。本研究の光応答性液晶ブロック共重合体により、液晶およびマイクロ相分離構造の自己集合性と光応答の自己組織性を有機的に結びつけ、ナノ構造のアクティブ制御手法のプラットフォームが提案できたものと考えている。

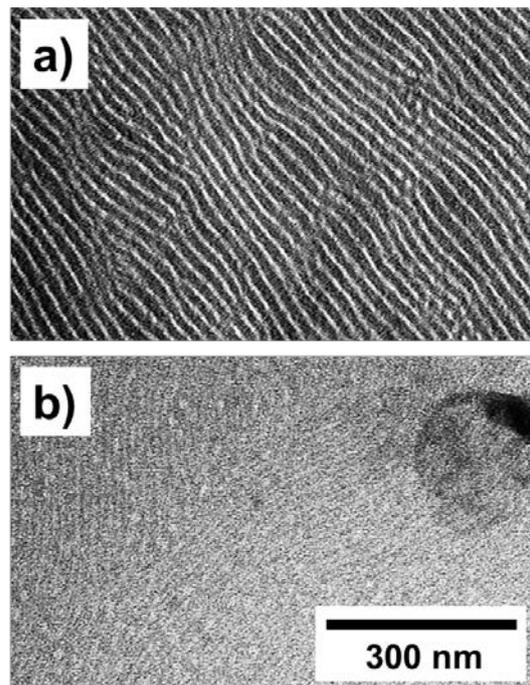


図 5. 一軸配向膜(a)と光再配向中間状態(b)の TEM 像: 偏光の入射方向から観察した像。一軸配向膜は、一様に配向したシリンダー構造が観察される。一方、再配向中間状態においてもシリンダー構造を確認でき、規則構造を保ったまま配向変化が起こることを示す。

### 3. 今後の展開

本研究は、ナノオーダー構造が可逆的にリアルタイムに動く“アクティブ”なナノ材料を初めて達成し、その階層的な配向機構を明らかにした。リソグラフィ技術の延長である従来研究に対

し、本成果は、ナノ材料分野に動的な機能を提案する新たな学術分野を切り開くものと考えている。また、秩序構造を保ちながら配向を変えるメカニズムをとらえることができ、工学的な発展性をもったナノ材料であることも示唆できた。リソグラフィー技術を用いないため、配向ナノ構造を簡便かつ大面積に得ることができる技術としての応用が可能である。光配向速度や応答性は、液晶光配向膜技術に比較しても実用レベルであり、波長や光量などを考慮すると応用に際し、むしろ有利な点も多い。現在、機能探索としては、ナノ粒子材料をマイクロ相分離構造内部に包埋し、その光配向制御を行う新たな応用展開を行っている。

本研究にて提案した光応答性液晶ブロック共重合体のアクティブ配向制御は、液晶分子設計による液晶配向制御、マイクロ相分離構造の相変化、非偏光や偏光の組み合わせにより、様々な高分子ナノ構造の“動き(モード)”が可能である。本研究の面内一軸配向以外にも、様々な液晶配向モードを利用したシリンダー構造の面内-面外配向モードや回転モードも視野に入れ研究を遂行し、今後、ナノ材料の時空間制御手法として展開する。

#### 4. 自己評価

ねらいに掲げた研究としてのテーマはおおむね遂行でき、マイクロ相分離構造の光配向変化は、動く高分子ナノマテリアルとして新たな分野を構築しつつあると考えている。液晶構造およびマイクロ相分離構造の秩序構造を保った配向変化は、高分子科学および液晶科学分野に学術的なインパクトある成果であり、階層的な光配向機構を明らかにできたことは幸いであった。また、工学的にもソフトマテリアルの可能性を広げるもので、応用に展開する際にも有用な知見となる。今後、本成果を踏まえ、アクティブ配向制御がデバイスへ応用展開できるよう努力していく所存である。

#### 5. 研究総括の見解

①自己集合的な分子配向性、②制御可能な光応答性、③高い流動性、を有する液晶性ブロック共重合体を合成し、リアルタイムに動く“光アクティブ”高分子ナノマテリアルの創出を目指した。そのため、マイクロ相分離構造を持つ光応答性液晶性ポリ(アゾベンゼンメタクリレート)ブロックと室温付近にガラス転移温度を持つポリ(ブチルメタクリレート)ブロックからなるブロック共重合体(PBMA-b-P5Az10MA)を合成し、これが直線可視偏光でマイクロ相分離構造の配向変化を繰り返す光アクティブ高分子であることを見出した。X線散乱測定によってこの配向変化が、分子→液晶相→マイクロ相分離構造へと階層的かつダイナミックに伝搬することを明らかにした。この光応答性液晶ブロック共重合体の配向変化は、非偏光や偏光の組み合わせにより、液晶配向制御、マイクロ相分離構造の相変化など様々なナノ構造の“動き(モード)”が可能であることなど興味深い成果を挙げた。

本研究で得られた面内一軸配向以外に様々な液晶配向モードを利用したシリンダー構造の面内-面外配向モードや回転モード等ソフトマターの運動と緩和といった“光アクティブ”高分子の基本物性の理解を通じ、あらたなナノ材料の時空間制御手法として活用されることが期待される。

#### 6. 主な研究成果リスト

- (1)論文(原著論文)発表

1. S. Nagano, Y. Koizuka, T. Murase, M. Sano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, "Synergy Effect on Morphology Switching: Real-Time Observation of Photo-Orientation of Microphase Separation in a Block Copolymer", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5884–5888 (2012).
2. 永野 修作, 関 隆広, "マイクロ相分離構造の光配向制御", *液晶*, **15**, 288–297 (2011).
3. K. Fukuhara, Y. Fujii, Y. Nagashima, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, "Liquid-Crystalline Polymer and Block Copolymer Domain Alignment Controlled by Free-Surface Segregation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (DOI: 10.1002/anie.201300560).

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】12 件

1. 永野修作, "光を用いたナノ構造の構築と配向制御—マイクロ相分離構造を使ったアプローチ—", 平成 24 年度フォトポリマー講演会「先端インテリジェントフォトポリマー」
2. S. Nagano, "Active Photoswitching of Microphase Separation Cylinders in a Liquid Crystalline Azobenzene Block Copolymer thin film", International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN) 2012
3. 永野修作, "マイクロ相分離構造を並べる、動かす", 2011 年度東海高分子学生講演会
4. S. Nagano, "Active Photocontrol of Microphase Separation Cylinders in Azobenzene Block Copolymer", Nagoya University Global COE in Chemistry 4th Annual Symposium 2011
5. 永野修作, "アゾベンゼン液晶相を利用した高分子ナノ構造体の光配向", 日本液晶学会「液晶物理・物性」「液晶化学・材料」「ソフトマター」研究フォーラム 合同講演会 2009, 「アゾベンゼン光異性化を用いた液晶科学への誘い」

【学会発表】138 件

1. 永野修作, 佐野誠実, 永島悠樹, 篠原佑也, 雨宮慶幸, 関 隆広, "液晶性アゾベンゼンブロック共重合体薄膜におけるシリンダー構造の光再配向挙動", 2012 年日本液晶学会討論会
2. 永野修作, "マイクロ相分離構造の光配向の階層的挙動", 第 61 回高分子討論会
3. M. Sano, S. Nagano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, "Dynamic photorealignment behavior of liquid crystalline azobenzene block copolymer with different molecular weight", 14th International Conference on Organized Molecular Films 2012 (LB14)
4. 佐野誠実, 永野修作, 篠原佑也, 雨宮慶幸, 関隆広, "液晶性アゾベンゼンジブロックコポリマーの動的配向過程の考察", 2011 年日本液晶学会討論会
5. S. Nagano, Y. Koizuka, T. Murase, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, "Active photoalignment control of microphase separation cylinders in azobenzene block copolymer", Pacificchem 2010

【著書】2 件



1. 永野修作, 関隆広, “第3編 第2章 高分子超薄膜とナノ構造の光配向制御”, シーエムシー出版「光配向テクノロジーの開発動向」市村國宏 監修