

# 研 究 報 告 書

## 「ナノ空間制御によるキラルナノテンプレート創製と光メタマテリアルへの展開」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 10 月 ~ 2019 年 3 月

研 究 者: 久保 祥一

### 1. 研究のねらい

ナノ空間制御により三次元的な螺旋型ナノテンプレートを構築し、それを反応場として sub-100 nm サイズの金ナノコイルを作製するボトムアップ的新手法を創製する。これにより光メタマテリアルを実現し、先進的な光機能材料へ展開する。さらに MEMS のアーキテクチャを導入することで金ナノコイルの周期構造を動的に制御するなど、光メタマテリアルを真に機能的な材料へ結びつけるためのデバイス実現を目指す。

ナノコイル構造を提供する特異なナノ空間として、キラル液晶ブロック共重合体の螺旋型ミクロ相分離構造形成を狙う。液晶部位(メソゲン)の配向にサポートされたシリンダー型ミクロ相分離構造を形成する液晶性ブロック共重合体を基に、液晶構造のキラル化や制限空間への閉じ込めにより、シリンダーがねじれたナノ螺旋を誘起する。液晶高分子において機能分子を効果的にメソゲンにアクセスさせるナノ空間、ミクロ相分離構造を空間的に制限・変調させ螺旋へ誘導するナノ空間、金ナノコイルを生成する反応場としてのナノ空間を設計し、光メタマテリアルにつながるボトムアップ技術を創製する。液晶・高分子・ナノ空間からプラズモニクス光学材料へつなぐボトムアップ技術を創製することを目的とする。

### 2. 研究成果

#### (1)概要

ナノコイル構造を提供する基本材料として、ナノコイルの金属化反応場としてのナノ空間を提供するポリエチレンオキシドと、組織構造形成を担うネマチック液晶性高分子からなる液晶性ブロック共重合体を設計し、さらにネマチック液晶高分子ブロック内部に機能分子を受容し相互作用を向上させるためのナノ空間を内包する材料設計をおこなった。液晶高分子部について一部を非液晶性側鎖で置き換え、キラル分子を添加することによる液晶相変化を検討したところ、キラル分子による液晶組織の乱れが抑制され、少ない添加量でネマチック相からキラルネマチック相へ変化することが見出されたことから、液晶高分子内で機能分子を受容するナノ空間提供が有効に働くと考えられた。もう一方のポリエチレンオキシドブロックにおける金属化反応について、電解析出や光還元反応など検討を進めた。塩化金酸イオンを含む水溶液に透明導電膜付ガラス基板上に成膜したブロック共重合体薄膜を浸漬し、塩基性条件で正に電圧印加してイオンを導入した後に紫外光照射により光還元反応を起こすことで、金の微細な析出を確認することができた。ポリエチレンオキシドを含まない液晶高分子ホモポリマー薄膜においては金の析出が起らなかったことから、ポリエチレンオキシドのブロックが金属化の反応場として機能することが示唆された。

制限された空間におけるミクロ相分離構造誘起については、まず制限空間のテンプレートの作製を行った。孔径 150nm のホールアレイを電子線リソグラフィおよび Si 深掘りエッチング

(ボッシュプロセス)により Si ウエハに作製し、次に光ナノインプリントによりパターンを 2 回反転することで、ホールアレイを有する光硬化性樹脂に転写した。この表面をフッ素系単分子膜で表面処理し、既に合成したナノ空間含有液晶ブロック共重合体薄膜に対する熱ナノインプリント(加熱・加圧・保持)によりブロック共重合体をホールアレイ内に導入した状態でマイクロ相分離構造の形成を促した。その後冷却・離型して得られたピラー状のブロック共重合体に対して、集束イオンビーム(FIB)加工による切片試料作製と染色処理を行い、透過型電子顕微鏡により内部に形成された相分離構造の観察を行ったところ、透過型電子顕微鏡観察から内部に螺旋を示唆する結果が得られ、ナノ螺旋構造形成の可能性が示唆された。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A「ナノ空間含有液晶ブロック共重合体の設計」

ネマチック液晶高分子に非液晶性側鎖をナノ空間として導入し、キラル分子との相互作用への影響を検討することで、効果的な相互作用を誘起する狙いの実証を行った。ネマチック液晶高分子ヘキシル側鎖をランダムに導入したランダム共重合体 PMA(4OPB/Hex)(図 1)がヘキシル側鎖を含まない PMA(4OPB)と比べてキラル分子との混合による液晶-等方相転移エンタルピー( $\Delta H$ )の減少度合いが小さいこと、少ないキラル分子添加量でキラルネマチック相へ転換したこと、円二色性(CD)スペクトルにおけるメソゲンがねじれた高次構造に由来するピーク強度が、キラル分子導入量に応じて増加したこと、ヘキシル鎖がキラル分子 ISO-(6OBA)2 を受け入れメソゲンへの相互作用を促進するナノ空間としての役割を果たすことが示唆された。これをもとに、金属化反応場となるナノ空間を提供するポリエチレンオキシド(PEO)とのブロック共重合体 PEO-*b*-PMA(4OPB/Hex)を合成した。

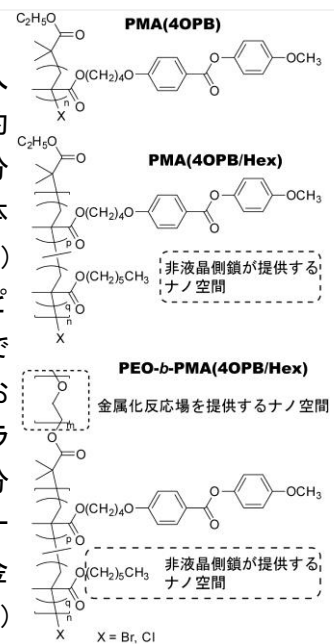


図 1. ナノ空間含有液晶高分子の化学構造

### 研究テーマ B「液晶ブロック共重合体内の反応場における金属化反応」

液晶ブロック共重合体の PEO ブロックを反応場とし、金イオンを浸透し還元反応により金を生成する方法を検討した。ITO ガラス基板に成膜した液晶ブロック共重合体と低分子液晶との複合薄膜を真空加熱して相分離構造を誘起した後に、フェニルベンゾエート基の光架橋による構造固定化を目的とした紫外線照射( $\lambda=254\text{nm}$ )、および PEO ドメインのイオン透過性を高める目的で UV/O<sub>3</sub> 処理を施し、電解析出反応を行った。析出条件は、高分子薄膜の無い ITO ガラス基板を作用極、白金板を対極として

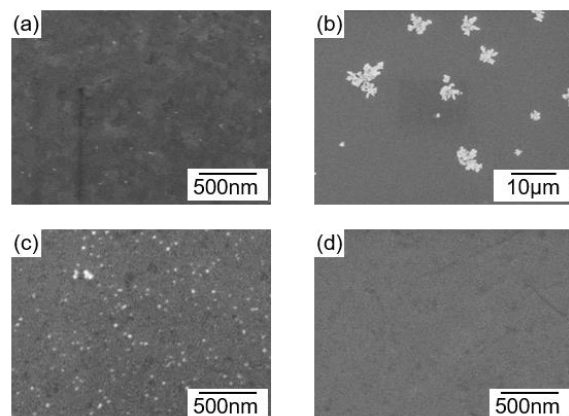


図 2. 液晶ブロック共重合体薄膜に析出した金 SEM 像  
(a,b) 電解析出, (c) 電気泳動後 光還元  
(d) PEO を含まない場合の電気泳動後光還元

緻密な金が成長する条件を選定し、 $\text{LiClO}_4$   $100 \text{ mmol dm}^{-3}$  および  $\text{HAuCl}_4$   $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ を含む電解液を用いて行った。微細な析出が確認されたものの、膜表面への塊上の析出物を避けることができず、均一な析出条件に至らなかった(図 2(a,b))。これに替えて、PEO ドメインに浸透させた金イオンの光還元による析出を試みた。電解析出で用いた電解液に対して  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{NaOH}$  水溶液を加え pH 10 に調整し金イオン種を  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ とし、上記と同様に処理したブロック共重合体薄膜塗布 ITO ガラス基板を作用極、ITO 基板を対極として定電圧条件で電気泳動し、紫外光照射( $\lambda=365\text{nm}$ )による光還元を行ったところ、薄膜内部に微細な析出が観察され、表面への塊状の析出は起こらなかった(図 2(c))。PEO ドメインを含まない液晶高分子薄膜の場合には微細な析出物は観察されなかった(図 2(d))ことから、PEO ドメインが金イオンの導入および反応場としての空間を提供していることが示された。

#### 研究テーマ C「制限空間内への液晶ブロック共重合体導入と相分離構造の観察」

ネマチック液晶ブロック共重合体のマイクロ相分離構造をシリンダー型から螺旋型へ変化させる制限空間として、直径  $150\text{nm}$  のホールアレイを作製した。電子線描画および Si 深掘りエッチング(ボッシュプロセス)の条件最適化を行い、Si ウエハに深さ約  $470\text{nm}$  のホールアレイを作製した。この表面をフッ素系単分子膜 FAS13 で離型処理し、光硬化性組成物に対して光ナノインプリントを行うことで反転レプリカを作製し、次に反転レプリカを用いて同様に光ナノインプリントを行い、原版のパターンが複製された樹脂ホールアレイを作製した。光硬化性組成物の硬化収縮の影響によりパターン深さが  $345\text{nm}$  に減少したが、均一なホールパターンを有する樹脂レプリカを作製することに成功した(図 3(a))。得られた樹脂ホールアレイをガイドパターンとして、熱ナノインプリントのプロセスによって液晶ブロック共重合体をガイドパターンへ導入した。Si ウエハに塗布したブロック共重合体と低分子液晶の複合薄膜に対して、減圧下  $90^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ MPa}$  でフッ素系単分子膜被覆樹脂ホールアレイを押し当て1時間保持、その後同圧力で  $70^\circ\text{C}$  で30分間保持し、徐冷後に押付圧力を開放した。離型後のブロック共重合体薄膜に高さ  $335\text{nm}$  のピラー構造が形成されていることが SEM により観察された(図 3(b))。

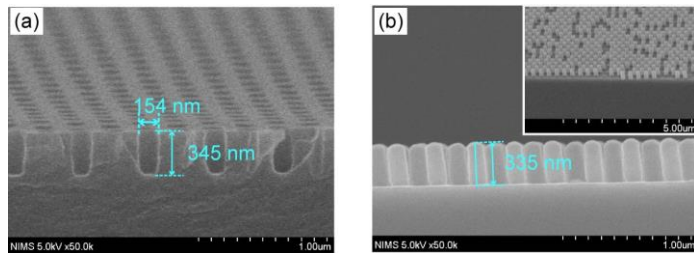


図 3. (a)樹脂ホールアレイと (b)ブロック共重合体ピラー構造 SEM 像

得られたピラーアレイの内部

に形成された組織構造は、断面の透過型電子顕微鏡観察により評価した。図 4(a)に示すようにピラーアレイ構造の断面を露出させるように集束イオンビーム(FIB)加工により厚さ約  $130\text{nm}$  の切片を作製し、 $\text{RuO}_4$  水溶液の蒸気に暴露して染色した後、Ar イオンミリングにより切片表面を削ることで厚さ約  $50\text{nm}$  の切片試料を作製した。染色条件を調整し観察を試みた結果、図 4(b)のように螺旋の一部と思われるような構造が観測された。サンプル作製条件の更なる最適化と、多数のピラーの情報を集めることによる内部構造の確定により、螺旋構造を形成する材料設計・方法論の確定に導けるもの

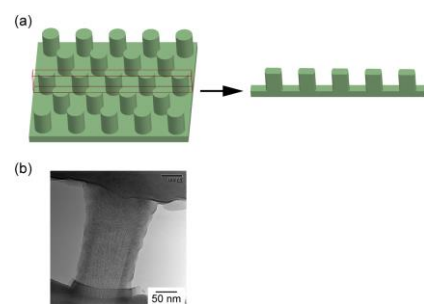


図 4. (a)高分子ピラーの切片試料模式図 (b)ピラー断面の TEM 像

と考えられる。

### 3. 今後の展開

100nm スケール以下の滑らかな三次元構造を作製する方法は、トップダウン技術やボトムアップ・自己組織化手法のいずれでもほとんど無く、難しい課題として残されている。本研究で道筋を描いた方法論により螺旋型マイクロ相分離構造形成を制御することで、新たな機能性ナノ材料の創成につながるものと期待できる。本研究で目指したプラズモニクス材料としての貴金属だけでなく、例えばニッケルなどの磁性金属を用いた電磁機能など、螺旋型反応場内で形成し得る材料は多岐にわたると考えられ、分野を超えた新材料開発へ展開したいと考えている。

### 4. 自己評価

本研究では液晶高分子を基本材料としつつ、既存材料・プロセスでは得難い三次元螺旋構造を、超空間を利用した組織化によって実現することを目指した。基本材料となる液晶性ブロック共重合体については、液晶ブロック内部に分子レベルの超空間を配置する方法論の有効性を示すことができた。また高分子内で金属化反応場の提供については、基礎的知見ではあるが、反応場ブロックを含む場合にのみ微細な金属を析出させる反応条件を見出した。本研究課題の主題である螺旋型マイクロ相分離構造形成については、制限空間として機能するホールアレイの作製と空間内への高分子導入を実現したが、形成されたピラー状高分子内部の構造観察において、らせん構造を示唆する結果を見出すのに時間を要した。このため、最終目標である金属ナノコイルへの転換が課題として残ったが、制限空間の活用により、シリンダー型マイクロ相分離構造を変調させ螺旋構造へ転換する道筋を得たことは成果に値すると自負している。反面、材料開発と評価解析の手法確立を並行して実施するべく研究を進めることが必要であった点は反省すべきと考えている。

従来には無い 100nm～sub-100nm スケールのナノコイル作製と新規機能材料への展開を通じて、プラズモニクス光学を中心とした材料科学へ波及させたい。さらに、本研究を通じて得た領域内外の研究連携に基づき、本研究課題の達成目標を超えた成果の発信に向けて邁進したい。

### 5. 主な研究成果リスト

#### 論文(原著論文)発表

1. Sodemura, T.; Kubo, S.; Higuchi, H.; Kikuchi, H.; Nakagawa, M., “Unimodal Nematic Liquid Crystalline Random Copolymers Designed for Accepting Chiral Dopants” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 90, 216–222 (2017).

#### (2)特許出願

研究期間累積件数:0 件.

#### (3)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)

1. 久保祥一, “ネマチック液晶高分子材料に基づくナノ造形”, *液晶*. 21, 387–391 (2017)



2. 久保祥一, “高分子および界面化学に基づく微細構造形成”, *Colloid & Interface Communication*, 42, 18-21 (2017)
3. (招待講演) S. Kubo, “Regulated nanofabrication by utilizing grafted polymer layers towards metamaterials”, IEEE-NEMS2016, Matsushima, Miyagi, April 19, 2016
4. S. Kubo and M. Nakagawa, “Unidirectional orientation of nanostructures comprising nematic liquid crystalline polymers”, 2nd International Conference on Photoalignment & Photopatterning, O1-04, Nagoya, Aichi, November 24, 2016.