液晶場を利用したブロック共重合体の相分離ナノ構造制御

Control of Phase Separated Nano-Structure in Block Copolymers by Liquid Crystalline Fields

戸木田 雅 利・渡 辺 順 次

1. はじめに

テレビや携帯電話の液晶セルは、電圧の ON・OFF によってセル中の液晶が向きがかわることで、光を遮断したり透過したりしている。セル中で細長い液晶分子は平均的にその長軸を一方方向に向けて配向している。電圧印加によってセル内部の分子の配向方向が瞬時に変わり、電圧を切ると瞬時にもとに戻る。セル中で液晶分子が一様に配向したり、電圧 OFF でその配向が元に戻ったりするのは、セルの基板表面で頑として動かない分子が存在するからである。この分子の配向方向は、基板表面の処理で制御できる。ガラス板上にポリイミド薄膜をおき、これを毛足の長い布で一方方向にこすってラビングすれば、表面分子の長軸は基板に平行にあり、その方位はラビング方向となる。ラビング方向を揃えた 2 枚の基板に液晶をはさむと、セル内部の液晶分子の配向方向も基板表面の分子に倣いラビング方向に沿う。電圧を印加するとセル内部にある分子がその配向方向を変える一方、基板表面の分子の配向は変わらない。電圧を OFF すると、基板表面の分子の配向が、液晶の弾性によって次々と隣の分子に伝播し、セル内のすべての液晶分子をもとの配向状態にもどす。この基板表面分子の液晶配向誘起を“アンカリング効果”と呼ぶ。

本稿で紹介する液晶性-非晶性ジブロック共重合体¹⁻¹¹⁾は、液晶性と非晶性のポリマー鎖(セグメント)が共有結合で連結されているポリマーである。ブロック共重合体では、同じ種類のセグメント仲間同士が集まってマイクロ相分離し、10 nm オーダーサイズの規則構造(マイクロドメイン構造)が形成される。マイクロドメイン構造には球状、柱状、層状などがあり、形成される構造の種類と大きさはセグメントの重量分率とポリマー分子量で制御できる。このためブロック共重合体はボトムアップ・ナノテクノロジー材料として脚光を浴びているけれども、単にマイクロドメイン構造を形成させただけでは、その方向は緩やかに変化していて、我々

の眼から見たらランダムにあちこち向いている。応用するにはマクロに一様配向させなければならない。液晶性-非晶性ジブロック共重合体が形成する液晶はマイクロドメインの中にあり、マイクロドメイン界面という“ソフトな基板”に囲まれている。マイクロドメイン内で形成される液晶を磁場や電場などで配向すれば、その配向が“アンカリング効果”を通してソフトな界面を動かし、マイクロドメインをマクロに配向させるのではないか?ここでは、液晶性-非晶性ジブロック共重合体を磁場^{8,9)}あるいは流動場中^{10,11)}に置き、液晶とマイクロドメインの配向を調査した筆者の研究を紹介する。

2. 液晶性-非晶性ジブロック共重合体マイクロ

ドメインの磁場配向^{8,9)}

磁場中で液晶高分子を液体状態から液晶状態まで降温すると、均一で高配向度のモノドメイン試料が得られる。この液晶の磁場配向が、ブロック共重合体のマイクロドメイン内部で起これば、界面でのアンカリング効果によって、マイクロドメインの配向を誘起することは十分に期待される。そこで、液晶ポリマー PM6MA とポリスチレン(PS)からなるジブロック共重合体 BCP-m/n(m は分子量/10²、n は液晶セグメントの重量分率(%))を磁場中で徐冷し、PM6MA セグメント液体状態から液晶状態、そして液晶ガラス状態へと変化させ、マイクロドメイン構造の磁場配向を試みた(表 1)。

液晶とマイクロドメインの配向状態は、それぞれ広角および小角 X 線散乱(WAXS、SAXS)パターンで評価した。BCP-214/80 の WAXS、SAXS パターンを図 1 に示す。これらのパターンから液晶メソゲンとともに PS ミクロシリンドラー長軸も磁場方向に高度に配向していることがわかる。配向は散乱パターンから配向度を決定し、定量的に評価した。配向度とは、その値が 0 のとき、分子長軸方位は巨視

MASATOSHI TOKITA
東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 准教授 博士(工学)
〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-H136
Tel: 03-5734-2834 Fax: 03-5734-2888
E-mail: mtokita@polymer.titech.ac.jp
〈専門〉液晶性高分子、高分子構造物性

JUNJI WATANABE
東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 教授 工学博士
〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-H132
Tel: 03-5734-2633 Fax: 03-5734-2888
E-mail: jwatanab@polymer.titech.ac.jp
〈専門〉液晶、高分子構造

表 1 BCP-m/n のキャラクタリゼーション

Sample	M_n / 10^2	M_w/M_n	Φ_{LC} / %	相転移挙動 (Temp./ $^{\circ}\text{C}$)	モルフォロジー (TEM 観察)	磁場配向
BCP-240/22	240	1.31	22	---	---	×
BCP-183/43	183	1.34	43	G (93)N(116)Iso	Lamellar	×
BCP-418/49	418	1.17	49	G(--)SmA(96)N(134)Iso	Lamellar	×
BCP-226/51	226	1.46	51	G(--)SmA(86)N(123)Iso	Lamellar	×
BCP-255/61	255	1.19	61	G(70)SmA(93)N(126)Iso	Lamellar	×
BCP-180/74	180	1.29	74	G(55)SmA(81)N(108)Iso	Cylinder	○
BCP-404/79	404	1.34	79	G(80)SmA(95)N(134)Iso	Cylinder	×
BCP-214/80	214	1.27	80	G(65)SmA(91)N(122)Iso	Cylinder	○
BCP-261/84	261	1.42	84	G(--)SmA(90)N(123)Iso	Cylinder	○
BCP-205/87	205	1.32	87	G(70)SmA(95)N(128)Iso	Cylinder	○

的に見るとランダム、1 のとき試料中のすべての分子の長軸が1つの方向を向いている状態、その中間では分子長軸が平均的に1つの方向を向いている状態を示すパラメータである。磁場配向した BCP-214/80 の液晶の配向度 S は 0.80、PS シリンダーの配向度 $\langle P_2 \rangle$ は 0.99 に達した。

マイクロドメインが磁場配向した BCP-m/n を液晶温度領域 (70~122 $^{\circ}\text{C}$) で昇温すると、液晶配向度 S は 0.8 から 0.4 まで減少する一方、マイクロシリンダーの配向度 $\langle P_2 \rangle$ は 0.99 で一定のままである。低下した S は降温すると回復する

(図 2a)。ところが、液晶-液体相転移温度 ($T_i=122^{\circ}\text{C}$) 以上に昇温すると、液晶の配向はもちろん、マイクロシリンダーの配向秩序も消失し、降温しても 2 つの配向秩序とも回復しない(図 2b)。

この S および $\langle P_2 \rangle$ の温度依存性は、マイクロドメインが磁場配向する BCP-m/n では、液晶性セグメントの液晶-液体転移と同時にマイクロ相分離構造が秩序-無秩序転移することを示唆する。このことは温度可変放射光 SAXS 測定でも確認された。一方、磁場配向しない BCP-m/n では

図 1 磁場配向した BCP-214/80 の(a)広角および(b)小角 X 線散乱パターンと(c)これから描かれる PS ミクロシリンダー(太線)と液晶メソゲン(細線)の配向。磁場強度は 5 T、印加方向は紙面上下方向。

図 2 磁場配向した BCP-214/80 における液晶の配向秩序パラメータ S (丸印)と PS ミクロシリンダーの配向度 $\langle P_2 \rangle$ (三角印)の温度依存性。白抜きと黒塗りは昇温および降温過程を示す。(a)は液晶の T_i より低い温度まで、(b)は液晶の T_i よりも高い温度まで昇温、降温したときのデータ。

T_i よりも高い温度でもマイクロドメイン構造に由来する散乱極大が明確に観測された。

以上から、液晶性-非晶性ジブロック共重合体マイクロドメインは (1)液晶セグメントの液体-ネマチック液晶相転移と同時にマイクロドメインの無秩序-秩序転移が起こり (2)液晶メソゲンがマイクロドメイン界面に平行にアンカリングするという条件を満たせば磁場配向することがわかった。

3. 液晶配向基板として機能するマイクロドメイン界面¹⁰⁾

マイクロドメイン界面はそれに囲まれる液晶の巨視的配向を誘起するのだろうか？液晶セグメントが液体状態となってもマイクロドメイン構造が維持されるBCP-m/nがその疑問に答えてくれる。液晶セグメントが液体である温度でポリマーをせん断流動させてマイクロドメインを配向させたのち、流動を停止、冷却した試料の液晶配向を観測した。

図3 速度 $5.49 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 150°C でせん断流動したBCP-404/79の広角(a-c)および小角(d-f)X線散乱パターン。これらのパターンは、せん断流動後、室温まで冷却、コーン・プレート治具からはがし取った試料にX線ビームをせん断場の(a, d) ∇v 、(b, e) v 、(c, f) $v \times \nabla v$ 軸から照射して測定した。

液晶性セグメントが液体状態にある温度でせん断流動させたBCP-404/79のWAXSおよびSAXSパターンを図3に示す。これらのパターンから描かれるマイクロシリンダーと液晶の配向は図6aに示すparallel- b 配向である。せん断流動によってPSシリンダーは非晶性ブロック共重合体シリンダーマイクロドメインと同様、 v 方向に配向(parallel配向)する(図3d-f)。試料をせん断流動したのは液晶セグメントが液体状態のときであるから、液晶配向は誘起されないはずである。ところがWAXSパターンは、液晶分子長軸も v 方向に配向(b 配向)していることを示している。流動停止後の降温で、液晶セグメントが液体からネマチック液晶に転移するとき、液晶が自発的にシリンダーに対し平行に配向したのである。

この液晶の自発的な配向は、 T_i をはさんでこの試料を昇

降温させても起こる(図4)。液体状態から降温させると S は T_i で0から0.3に不連続に増加し、降温に伴い0.8まで増大する。これを昇温すると S は同じ経路をたどって T_i で0になる。マイクロシリンダーにはさまれた液晶は、液体→液晶相転移で自発的にシリンダー軸に平行に配向する。それは、マイクロドメイン界面にあるメソゲンのアンカリング効果によるものである。マイクロドメイン界面にあるメソゲンはその長軸をシリンダーと平行において、周囲の液晶の配向を誘起する。

どのようなマイクロドメイン界面でもアンカリング効果はあるのだろうか。ラメラマイクロドメインを形成するBCP-m/nで試みた結果、液晶メソゲンはラメラ面と平行にあるものの、その方位はマクロには揃わない。マイクロシリンダーで液晶が自発的に一軸配向するのは、メソゲン長軸をシリンダー軸に平行においたときだけ、シリンダーの周囲で液晶が欠陥なしに一方方向に配向できるからである(図5c)。そのほかの配列では、液晶配向方向はシリンダー軸周りで広がったり、曲がったりしてしまい、エネルギーが高くなってしまう(図5a, b)。一方、液晶の配向方向が界

図4 速度 $5.49 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 150°C でせん断流動したBCP-404/79を昇降温したときの液晶の配向秩序パラメータの温度依存性。白丸は昇温過程、黒丸は降温過程のデータ。

図5 ミクロシリンダーを上から見たときのシリンダー付近の液晶の配向の様子。黒丸がシリンダーの断面、細線が液晶分子の配向方向の分布を示す。シリンダー側面上の液晶メソゲンの長軸が(a)シリンダー側面に対して垂直にあるとき、(b)シリンダー側面に対して平行にあり、なおかつシリンダー軸に対して垂直にあるとき、(c)シリンダー軸と平行にあるとき(分子長軸が紙面表裏方向にあることを点で示す)。

面に平行にある場合、平らなラメラ表面上では液晶配向方向がどの方向に向いていようとエネルギーは同じになってしまう。そのためラメラマイクロドメイン界面は液晶の配向方位を規制できない。マイクロドメイン内で液晶を一軸配向させるには曲がっていて異方性のあるシリンドー表面が最適である。

4. せん断流動場におけるマイクロシリンドーと液晶の配向の競合¹¹⁾

前節まで見てきたように、液晶配向がマイクロシリンドーの配向を誘起したり、マイクロシリンドー表面が液晶の配向を誘起したりと、マイクロシリンドーと液晶の配向は強く関連する。せん断流動は、マイクロシリンドーと液晶の両方に作用して配向しうる。前節で述べたマイクロドメイン界面の液晶アンカリングを考慮すると、図6に示す3種類の配向が考えられる。このうち parallel-*b* 配向は BCP-m/n をネマチック液晶温度でせん断流動すると現れる¹¹⁾。シリンドーがその長軸を $\mathbf{v}$ 方向に向ける parallel 配向、ネマチック液晶が流動方向に配向する *b* 配向は直感的に考えやすい。ところが、液晶種をスメクチック液晶に変えると、マイクロシリンドーの配向と液晶の配向の競合が起きる。スメクチック液晶は、PM6MA でも確認されるように、層法線を $\nabla\mathbf{v}$ 方向に向け、層が互いに滑りあって流動し *c* 配向する。*b* 配向ではせん断場でスメクチック層が傾いたり、層間隔が変化したりとエネルギー的に好まれない変形が生じる。ところが液晶が配向方向を $\nabla\mathbf{v}$ 方向に向けた *c* 配向すると、シリンドーはその長軸を $\nabla\mathbf{v}$ 方向に向けて perpendicular 配向し、せん断場では大きな力を受けて $\mathbf{v}$ 方向に傾けられる。スメクチック液晶、マイクロシリンドー双方がせん断場で大きな力を受けないのは transverse-*a* 配向である^{12,13)}。

液晶セグメントがスメクチック A 相を形成している温度でせん断流動させた BCP-205/71 の WAXS および SAXS パターンを図7に示す。図7a-c の WAXS パターンから、スメクチック相は層が $\mathbf{v}\cdot\mathbf{v}\times\nabla\mathbf{v}$ 面に平行にあること、つまり層法線が $\nabla\mathbf{v}$ 方向を向き *c* 配向をとっていることを示している ($S=0.74$)。一方、同じ試料の3枚の SAXS パターン(図7d-f)は、マイクロドメインが何かしらの配向をし

ていることを示すものの、シリンドーマイクロドメインに特徴的なものではない。この試料を24時間ネマチック液晶温度で熱処理すると、WAXS パターンはなんら変化しない一方、 $\mathbf{v}\cdot\mathbf{v}\times\nabla\mathbf{v}$ 面の SAXS パターン(図7g)には六方格子の (100) (110) (200) 反射が鋭い6点スポットで現れる。 $\nabla\mathbf{v}\cdot\mathbf{v}\times\nabla\mathbf{v}$ 面(図7h)には (100) (200) 反射が $\mathbf{v}\times\nabla\mathbf{v}$ 方向に現れ ((100) から求めた $\langle P_2 \rangle = 0.84$)、 $\mathbf{v}\cdot\nabla\mathbf{v}$ 面(図7i)には (110) が $\mathbf{v}$ 方向に現れる ($\langle P_2 \rangle = 0.97$)。このように、スメクチック液晶温度でのせん断流動後、ネマチック液晶温度で熱処理すると、液晶の配向方向と PS シリンドーとともに $\nabla\mathbf{v}$ 方向にある perpendicular-*c* 配向(図6b)が達成される。

perpendicular-*c* 配向は、スメクチック液晶が層の相互のすべり合いによって流動して *c* 配向をとった結果、アンカリング効果によって PS マイクロシリンドーが $\nabla\mathbf{v}$ 方向に向くために生じる。 $\nabla\mathbf{v}$ 方向に平行にあるマイクロシリンドーは流動場で大きな力を受けるために、六方格子が崩れ、

図7 速度 $5.49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、スメクチック温度 85°C でせん断流動した BCP-205/71 の広角(a-c)および小角(d-f) X 線回折パターン。(g-i)は、ネマチック液晶温度で24時間熱処理した後のパターン。

図6 液晶マトリックスとそれに囲まれる PS シリンドーがとる配向様式。液晶配向方向がシリンドー軸に平行にあるとした。(a) parallel-*b* 配向: PS シリンドー、液晶配向方向共に $\mathbf{v}$ 方向に配向する (b) perpendicular-*c* 配向: PS シリンドー、液晶配向方向共に $\nabla\mathbf{v}$ 方向に配向する (c) transverse-*a* 配向: PS シリンドー、液晶配向方向共に $\mathbf{v}\times\nabla\mathbf{v}$ 方向に配向する。液晶セグメントの構造は、室温でのスメクチック A で描いてある。

シリンダーマイクロドメインに特徴的な SAXS パターンが現れない(図 7d-f)。 ∇v 方向では、せん断変形によってシリンダーが切断されているかもしれない。液晶温度での熱処理によって流動性と配向の秩序を併せ持つ液晶に囲まれた PS シリンダーがその配向を乱すことなく安定な位置に配置し、図 7g のような見事なパターンを与える。ここで、シリンダーが形成する六方格子の(100)面が v - ∇v 面に平行に面配向することが興味深い。その理由を図 7d のパターンから解き明かした。詳しくは原著論文¹¹⁾を参照されたい。

シリンダーとスメクチック液晶の両方がせん断場で大きな力を受けないのは transverse- a 配向であると述べた。それにもかかわらず、BCP-205/71 が perpendicular- c 配向をとる。液晶セグメント PM6MA のスメクチック液晶温度領域がガラス転移点に近く、スメクチック層内でのメソゲンの流動より層のすべりが優先して流動するためだと考えている¹⁴⁾。

parallel- b 配向、perpendicular- c 配向のどちらが現れるかは、単純に液晶種に依存している。図 8 にせん断条件(温度、せん断速度)に対して、現れる配向様式をプロットした。配向様式は、液晶マトリックスの相の種類にのみ依存する。parallel- b 配向はネマチック温度領域で、perpendicular- c 配向はスメクチック温度領域で現れる。また、これらの配向はせん断流動によって相互交換可能であり、parallel- b (perpendicular- c) 配向の試料を、スメクチック(ネマチック)液晶温度でせん断流動させれば perpendicular- c (parallel- b) 配向が現れる。

図 8 BCP-205/71 の PS ミクロシリンダーおよびマトリックス液晶のせん断流動配向の温度およびせん断速度依存性。丸印および三角印がそれぞれ perpendicular- c 配向、parallel- b 配向を示す。

5. おわりに

液晶性-非晶性ジブロック共重合体が形成するマイクロドメイン構造の界面アンカリング効果に着目して、液晶場を利用したマイクロドメイン構造の配向制御を試みた。マイクロシリンダー表面で液晶メソゲンがその長軸をシリンダー軸に平行にしてアンカリングし、液晶配向とシリンダー配向を密接に相関させる。別の液晶種や液晶相転移を利用したり、マイクロドメイン界面に液晶メソゲンが垂直に立つブロック共重合体が得られたりすれば、マイクロドメインの配向をより多彩に制御できると考える。

文 献

- 1) Yamada, M.; Iguchi, T.; Hirao, A.; Nakahama, S.; Watanabe, J. *Macromolecules*, **28**, 50-58 (1995).
- 2) Yamada, M.; Itoh, T.; Nakagawa, R.; Hirao, A.; Nakahama, S.; Watanabe, J. *Macromolecules*, **32**, 282-289 (1999).
- 3) Yamada, M.; Iguchi, T.; Hirao, A.; Nakahama, S.; Watanabe, J. *Polymer J.*, **30**, 23-30 (1998).
- 4) Yamada, M.; Itoh, H.; Hirao, A.; Nakahama, S.; Watanabe, J. *High Performance Polym.*, **10**, 131-138 (1998).
- 5) Itoh, T.; Yamada, M.; Hirao, A.; Nakahama, S.; Watanabe, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **347**, 211-220 (2000).
- 6) Itoh, T.; Tomikawa, N.; Yamada, M.; Watanabe, J. *Polym. J.*, **33**, 783-791 (2001).
- 7) Al-Hussein, M.; de Jeu, W. H.; Vranichar, L.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Itoh, T.; Watanabe, J. *Macromolecules*, **37**, 6401-6407 (2004).
- 8) Tomikawa, N.; Lu, Z.; Itoh, T.; Imrie, C. T.; Adachi, M.; Tokita, M.; Watanabe, J. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L711-L714 (2005).
- 9) Adachi, M.; Takazawa, F.; Tomikawa, N.; Tokita, M.; Watanabe, J. *Polym. J.*, **39**, 155-162 (2007).
- 10) Tokita, M.; Adachi, M.; Takazawa, F.; Watanabe, J. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 9152-9156 (2006).
- 11) Tokita, M.; Adachi, M.; Masuyama, S.; Takazawa, F.; Watanabe, J. *Macromolecules*, **40**, 7626-7282 (2007).
- 12) Osuji, C.; Zhang, Y.; Mao, G.; Ober, C. K.; Thomas, E. L. *Macromolecules*, **32**, 7703-7706 (1999).
- 13) Osuji, C. O.; Chen, J. T.; Mao, G.; Ober, C. K.; Thomas, E. L.; *Polymer*, **41**, 8897-8907 (2000).
- 14) Tokita, M.; Tokunaga, K.; Funaoka, S.; Osada, K.; Watanabe, J. *Macromolecules*, **37**, 2527-2531 (2004).