

《 解 説 》

メソポーラス材料の光配向制御

関 隆広*, 川島康裕**, 福本晴彦*, 永野修作*

*名古屋大学大学院工学研究科, **現キヤノン株式会社

界面活性剤の集合体を鋳型として形成されるメソポーラス材料には多くの利用法が提案され、新たな機能材料としての期待が大きく膨らんでいる。もし薄膜中のメソ細孔の配向方向を意のままに制御することができ、配向の微細パターンニングが可能となれば、さらなる新規な用途が開発されるであろう。ここでは、当グループで進められているメソポーラスシリカ薄膜の光配向に関する研究を紹介する。直線偏光により高分子膜に構造異方性を与えておき、表面からの転写により、メソ細孔の方位を制御しており、基本的に液晶材料の配向に用いられる原理を適用している。光反応の形式としては、アゾベンゼンの光異性化ないしはケイ皮酸の光二量化を利用することができる。

1. はじめに

化学材料の持つ本来の機能や性能を十分に発現させるためには、分子レベルと各階層レベルでの配向を巨視的な領域でそろえることが重要である。高分子材料における延伸などの機械的な配向操作による力学的性能の向上や、また液晶分子の精密な配向制御に基づいた表示素子としての機能発現はその好例といえる。

有機物の集合体を鋳型として縮合反応で作成されるメソポーラス材料は¹⁻⁴⁾、化学反応や重合反応の触媒、物質分離材、光機能素子、電子機能素子等、ナノ空間を利用した種々機能発現への期待が高く、ここ10年で多方面の多くの研究者の関心を集めている。メソポーラス材料においても配向化の重要性は同様で、力学的機能、分離機能や光電子機能の効果的な発現における巨視的領域での配向化は極めて重要であろう。

通常メソポーラスシリカは粉末として得られるが、近年これらを薄膜化する手法も報告されるようになり、薄膜形態での新たな用途の開発が期待されている。しかし現時点ではそのメソポーラスシリカ薄膜

の細孔の方向を人為に制御する方法は限られている。例えば、強力な磁場の存在下でメソポーラスシリカ薄膜を作製したり⁵⁾、ラビング処理⁶⁾やLangmuir-Blodgett法⁷⁾で配向させた高分子膜上にメソポーラスシリカ薄膜を作製したりすることで、その細孔の配向方向をそろえることができる。最近ではアルミナの多孔膜にメソ細孔を導入して膜面に垂直方向に配向させたポーラス材料も報告されている⁸⁾。ただ、これらは膜全体を一様に配向させることはできるものの、デバイス作製に必須な微細パターン化は困難であり、今後の応用展開に制限が生じよう。

筆者らは、光で誘起させた高分子膜の分子配向をメソポーラス薄膜の配向へと転写・調製することによって、そのメソ孔の配向方位を制御する手法を開発した。その最適化と応用の可能性を検討している。この研究の背景と現時点で得られている結果等についてまとめる。

2. 偏光を用いた液晶の光配向

液晶技術では光配向の操作が良く知られている^{9,10)}。すなわち、光反応性高分子の薄膜に偏光を照射し、生じた面内異方的な構造変化を利用することで、液晶分子の配向制御が可能となる。有機分子の光吸収は等方的に起こるのではなく、分子形状（電子状態）に依存して異方的に起こる。分子運動が適度に束縛されて、協同的な振る舞いをする分子集合体（高分

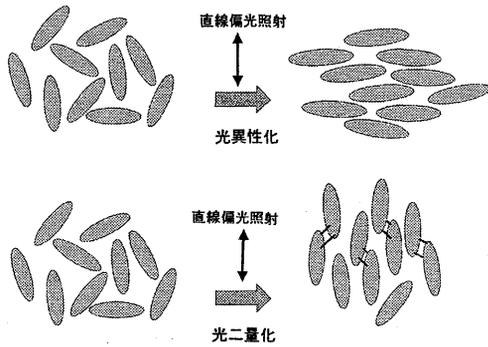


図1 偏光照射による分子配向異方性誘起の模式図

子液晶膜やLB膜)に偏光を照射すると、偏光の電気ベクトルから逃げるように、偏波面に垂直方向に分子の再配向が起こる。光配向操作はこの原理を利用している(図1)。光による非接触操作では、ラビング処理で発生する諸問題を解決できるとともに、パターン化が容易であるという大きな技術的利点を活かすことができる。光反応性表面としてアゾベンゼンに代表されるフォトクロミック単分子膜を利用すれば、可逆的な光配向制御も可能である(コマンドサーフェス)^{9,11)}。光二重化が進行するケイ皮酸をもつ高分子薄膜へ偏光照射を施すことで液晶の光配向膜を作成することもできる^{12,13)}。

3. アゾベンゼン単分子膜を用いたメソポーラス薄膜の光配向

アゾベンゼンの単分子膜の異性化を利用して、偏光照射で誘起される異方性を直接メソポーラス薄膜へと転写しようとする、水系のゾルーゲル反応溶液に接するために疎水的なアゾベンゼン部位は会合・凝集し、光配向情報が容易に失われてしまう。そこで、一旦、高分子膜(ポリシラン膜)の配向へと転写、固定化し、その上にメソポーラス薄膜を調製する二段転写の方法で光配向が可能であることがわかった。まずポリシラン膜の光配向に触れ、メソポーラスシリカ薄膜の調製について述べる。

3.1 ポリシラン主鎖の光配向

基板上にアゾベンゼン側鎖をもつポリビニルアルコール(6Az10-PVA)の単分子膜をLB法を用いて作成し、上述した原理で非偏光の356 nm光照射したのち、436 nmの偏光の可視光を照射しAz単分子膜

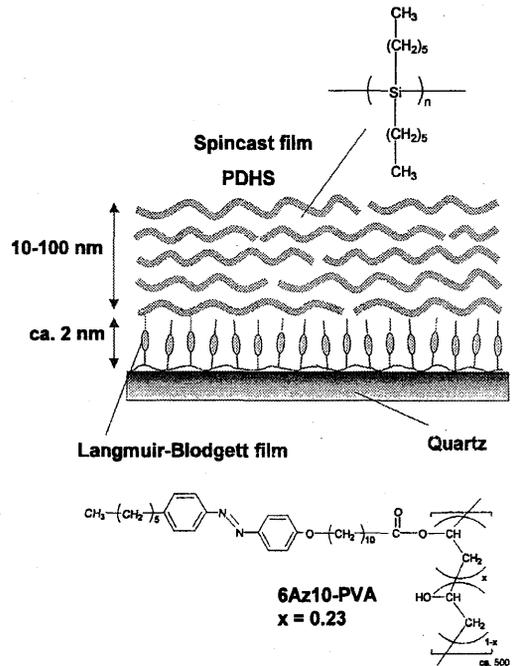


図2 アゾベンゼン単分子膜によるポリシランの光配向制御系の構造模式図

に面内の構造異方性を誘起しておき、その上にポリジ-n-ヘキシルシラン(PDHS)膜をスピニングキャストにて調製する(図2に模式図を示す)。PDHS主鎖は結晶化に伴い偏光の偏波面の垂直方向に配向することもわかった¹⁴⁻¹⁶⁾。すなわち、PDHS主鎖の配向は単分子膜中のトランスAzの長軸方向と一致した。アニール→冷却を行うと主鎖配向の秩序性はさらに向上した。偏光吸収の吸光度から求められる秩序パラメータSは0.6程度までに至り、大きな配向秩序性を付与できる。ここで $S = (A_{//} - A_{\perp}) / (A_{//} + 2A_{\perp})$ であり、 $A_{//}$ と A_{\perp} はそれぞれ照射した偏光の方向に対して平行および垂直方向の吸光度である。(図3)

予想されるように、表面光配向現象はPDHSの分子量、フィルムの膜厚、アニーリング操作、照射光量、Az単分子膜の平面充填密度等に大きく依存する。膜厚に関していえば、30 nm以下の薄膜状態、いわゆる超薄膜といわれる膜厚領域になると光応答表面の情報を良好に拾うことが判明している¹⁶⁾。

3.2 メソポーラスシリカ薄膜の光配向と構造評価

多くの試行錯誤の結果、上記の要領で得た光配向

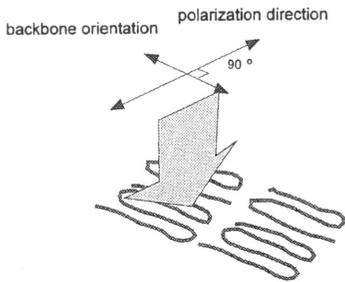
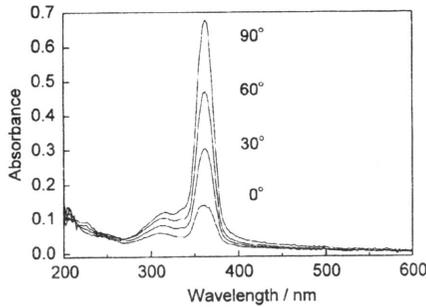


図3 図2の系で達成できるポリシラン主鎖の光配向。ポリシラン膜の偏光吸収スペクトル(上)と配向模式図。主鎖は偏光軸に対して90°に配向する

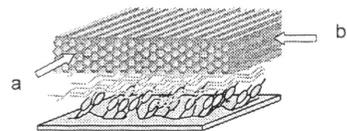
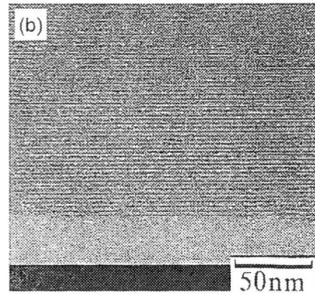
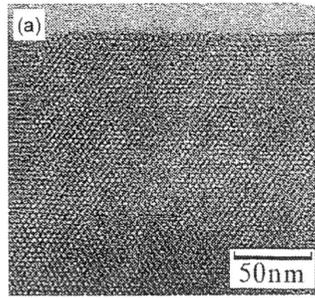


図5 シリコンウエハ上に作成された光配向メソポーラス薄膜の透過型電子顕微鏡写真下の模式図のa, bそれぞれの方向から観測したもの

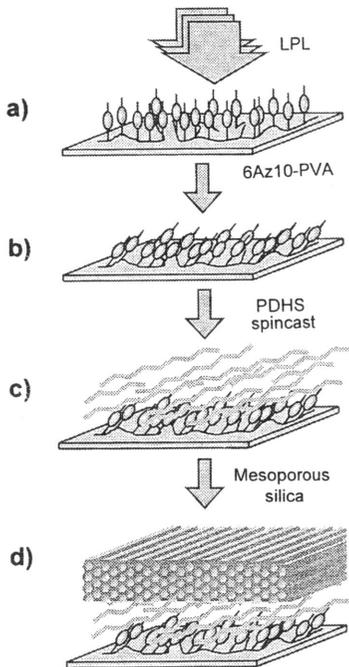


図4 アゾベンゼン単分子LB膜作成 (a)→偏光照射 (b)→ポリシランによる配向固定化 (c)を経た二段転写によるメソポーラスシリカ薄膜作成のプロセス模式図

ポリシラン膜の表面に、界面活性剤を含むテトラエトキシシラン溶液に浸し、析出・堆積させる手法で¹⁷⁾、方向の揃った細孔を持つメソポーラスシリカ薄膜を合成できることがわかった^{18,19)}。(図4)

光で配向した細孔を透過型電子顕微鏡 (TEM) で視覚的に捉えることができた¹⁹⁾。ハニカム状の細孔構造と、その直角方向からみたシリンダー構造が捉えられている (図5)。このチャネル構造は数百ナノメートルから数マイクロメートルにわたってその構造と配向が維持されている。2枚のTEM写真より、作製したメソポーラスシリカ薄膜全体にわたって細孔の配向制御が実現されていることが明白である。この写真にはシリコン基板上のポリシラン膜と、それと接して長距離配向秩序が実現されているメソ細孔構造が捉えられている。写真では捉えにくい、シリコン基板とポリシラン膜の間には僅か2 nm厚のアゾベンゼン単分子膜が存在する。この潜像とも言

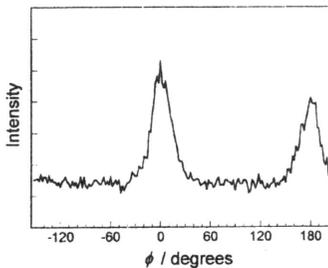
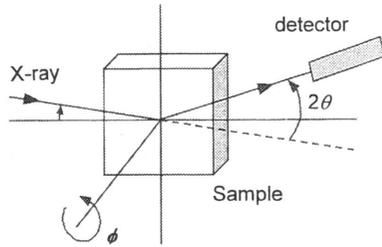


図6 面内XRD測定。メソ組織体の一軸配向が確認される

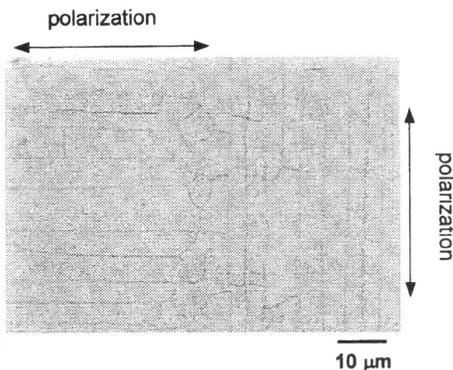


図7 ひとつのメソポラスシリカ薄膜に2種の偏光を用いて、面内で配向を作り分けた際の光学顕微鏡像

える2 nm程度の光応答性超薄膜が数百nmの膜厚におよぶシリカ膜全体の配向制御の担い手である。

X線回折測定(XRD)の評価からも3 nm程度の細孔が形成されていること、さらに面内に回転させて得たX線測定結果から、その規則配列した細孔が膜面に平行な二次元ヘキサゴナル状態で一軸にそろっていることが確認される(図6)。

3.3 配向パターンニング

照射偏光の方向を回転させると、細孔の配向も変

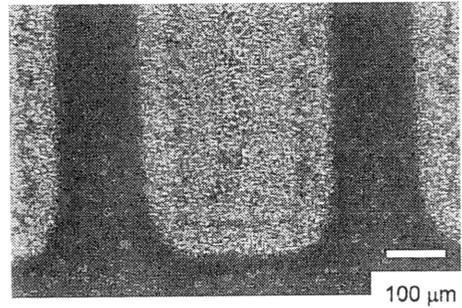


図8 ポリシランの光分解を利用したパターン化。暗く見える部分が偏光照射にて一軸配向している部分

化させることができる。その実証例を図7の光学顕微鏡写真に示す。写真の右側と左側で互いに 90° ずらした偏光を照射しておき、上記の要領でメソポラスシリカ薄膜を形成させたときの膜を示している。直線的なクラックが生じる方向が右側と左側で 90° ずれていることが分かる。直線的なクラックの方向はメソ細孔の方向と関連しており、この写真はひとつの薄膜中で異なる方向のメソ細孔を作り分けられることを示している。フォトマスクを用いた微細なパターン光照射で、マイクロオーダースケールでの細孔の配向制御が可能となると期待される。

ポリシランの光分解性を利用して一軸配向した部分と非配向部分を作り分ける微細パターンニングも可能である¹⁸⁾。図8はそのようにして得たメソポラスシリカ薄膜で、配向が制御されていない部分は光の散乱が大きいため明るく、配向が揃っている部分は散乱が少ないので、暗く見える。

4. 光架橋型液晶性高分子薄膜による光配向制御

前節で述べたアゾベンゼン単分子膜/ポリシラン複合膜を用いた場合、実験条件にかなりの制約が生じる。たとえば、ポリシラン膜に光異性化の配向情報を転写固定化できるものの、 40°C 以上の温度では配向は失われてしまい、ゾルゲル法によってロッド状ミセルの鋳型をかたどったシロキサン架橋を形成させるのに数日間を要する。また、二段転写というやや煩雑な方法も、プロセスの利便性の観点から不利である。ごく最近、光架橋性の高分子液晶薄膜へ偏光照射と加熱処理を施した後に配向メソポラスシリカ膜を調製する手法を開発したので、この節ではこの手法に関して触れる。

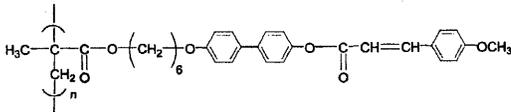


図9 光二量化部位を側鎖末端にもつ液晶高分子

4.1 光架橋型液晶高分子薄膜

液体と固体の中間相である液晶は、低分子物質の場合、規則的な液晶分子同士の配列構造を保ちながら流動性を示す。液晶ディスプレイのようなデバイスでは流動性のため液晶物質はセルに封入する必要がある。これに対し、側鎖型高分子液晶と呼ばれるものは液晶低分子と同様に様々な電子光学的な応答性を示す一方で、低分子物質系と異なりセルを必要とせず単一フィルムにおいて液晶基同士が自己組織化し、ガラス転移温度 (T_g) 以下での自己メモリ性 (液晶配列の固定化) が発現することができる。低分子液晶と比較すると一般に電子光学的な応答速度が遅い高分子液晶のフィルムは液晶ディスプレイの表示デバイスへの応用より、むしろ自己メモリ性を利用したメモリ媒体や光学機能性フィルムへの用途が検討されている。ここでも強い配向のメモリ性を活用している。

本研究で用いている光架橋性高分子液晶 (PPLC と略す) は川月ら (兵庫県立大)^{20,21)}により開発されたもので、主鎖からアルキレンスパーサーとビフェニル液晶メソゲンを通じて光二量化を起すケイ皮酸エステル基を末端にもつ側鎖を有する (図9)。このPPLCは約100~300℃の範囲でネマチック相を示す。まず、スピんキャストにより、約70 nmのPPLC薄膜を作製する。この段階では、フィルム内のビフェニル液晶基の配向はランダムである (図10a)。これに313 nmの直線偏光を0.4 J cm⁻²程度照射すると、偏波面方向に吸収軸を持つケイ皮酸エステル基のみが方位選択的に光架橋化反応 ([+2] 光環化) が起こり、これに直結している液晶メソゲンが偏波面方向に固定化される (図10b)。続いて、高分子の液晶温度 (150℃) で加熱処理をすると、液晶の自己組織化が起き、未反応の液晶メソゲンが光架橋した液晶基に沿って協同的に配列する。この結果、液晶基の配向パラメーターは0.7にも達する (図10c)。加熱処理後のフィルムを室温に冷却しても、その配向性は保持される。更に、偏光、非偏光どちらでも

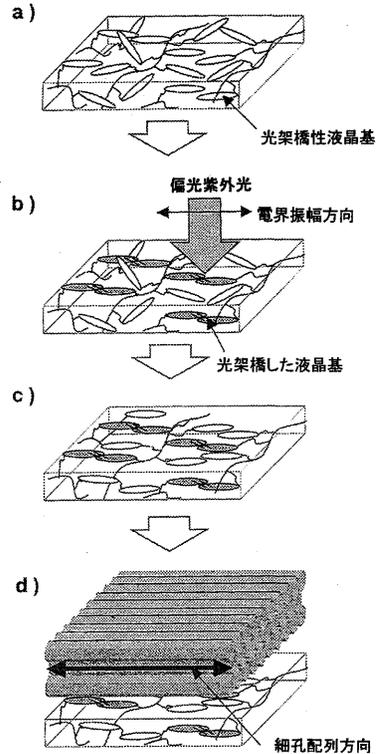


図10 未処理のPPLC薄膜 (a)→この薄膜への偏光照射 (b)→熱処理 (c)→配向膜上でのメソポーラスシリカ薄膜の作成 (d)

良いが (液晶配向保持には偏光の方がより良い)、さらにフィルムに紫外光を照射することでこの液晶配向は強固に固定化され、次の段階でのゾルゲル反応条件に曝しても膜の配向性は失われない。

4.2 メソポーラスシリカ薄膜の配向挙動

上記の偏光照射および熱処理を施したPPLCフィルム上にメソポーラスシリカ薄膜を析出法¹⁷⁾にて作成した (図10d)。光架橋することで加熱によるシロキサン架橋の形成がより促進され、より安定したメソポーラスシリカが形成される。透明性も大きく向上する大きな利点もある。XRD測定からヘキサゴナル構造を持ち、その(100)面間隔 ($d_{100}=3.27$ nm) から、細孔径は約3.7 nmであることがわかった。その細孔配列の方向を面内XRDによりヘキサゴナル構造の(110)面回折強度の面内の角度依存性を測定することにより評価した。細孔の配列方向は、図10dのように偏光の偏波面と平行な一軸方向に並ん

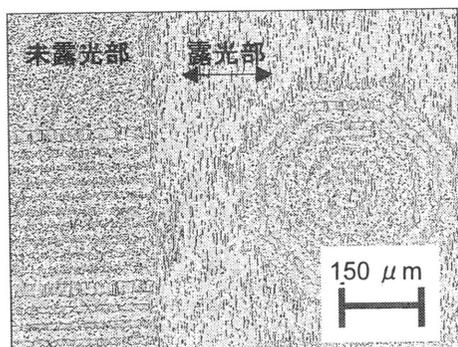


図11 フォトマスクを介した偏光露光による配向メソポーラス構造のパターン化

でいることがわかった。偏光方向との関係では、前節のアゾベンゼン単分子膜/ポリシラン複合膜上で作成した場合と逆になる。前節の複合フィルムの配向方向が偏光の偏波面に垂直方向であったのに対して、PPLCフィルムの配向方向は平行方向となるためである。

未処理のPPLCフィルム上にパターンが描かれたフォトマスクを被せ、これに直線偏光を照射して加熱処理をすることで、PPLCの液晶基が配向した部分(露光部)、未配向の部分(未露光部)がパターンどおりに描画される。このパターン化されたPPLCフィルム上に作成したメソポーラスシリカ薄膜の光学顕微鏡像を図11に示す。液晶基が配向した部分(露光部)では、この偏光の偏波面方向に対して垂直な一軸方向への規則的なクラックが観察された。一方、未配向の部分(未露光部)ではこのような規則性は観察されずにランダムにクラックが入る。このことから前節のアゾベンゼン単分子膜/ポリシラン複合膜と同様、一つの膜面に異なる配向のメソ孔をパターン化できることがわかった。図11から、20 μm程度の解像度にてパターン化できることがわかる。

5. おわりに

光異性化単分子膜への偏光照射で誘起された面内配向を転写することで、高分子(ポリシラン)薄膜の主鎖配向、さらにナノスケールの細孔方向が制御されたメソポーラス薄膜の作製ができることがわかった。さらに光二量化による架橋型液晶高分子薄膜を用いると、さらにプロセスの煩雑さを回避でき、

より簡便で透明性の高い光配向メソポーラスシリカ薄膜が作成できることがわかった。

本稿で例として示したように、光配向は容易にマイクロパターンングへと適用することができ、種々のデバイス構築におけるプロセス選択の可能性を広げることとなる。ここで対象とした物質は直接光学機能・電子機能においてその応用が期待されるものである。さらにメソポーラス薄膜については、配向した細孔内に種々の機能物質を導入することによる新規な配向性有機・無機複合ハイブリッド素子の構築、ナノスケールの孤立細孔を利用した量子効果等の研究、細孔の方向性を利用した物質移動や物質分離やマイクロチップ化などへの技術的な貢献が期待される。予備的であるが、この光配向ナノ空間を利用して色素を配向導入することも可能である。

表面をアクティブな制御場として活用し、さまざまな物質・材料をハンドリングする方法論の展開は、今後も大きな広がりをもてるものと期待している。

謝 辞

本研究は、市村國宏東工大名誉教授(現東邦大教授)、中川勝東工大資源研助教授、福田和幸博士(現三井化学株式会社)、の協力を得て遂行されたものです。また、TEM観察におきましては、彌田智一東工大資源研教授と日東電工株式会社のご支援をいただきました。これらの方々に感謝いたします。なお、本研究の一部は文部科学省特定領域研究「光機能界面の学理と技術」、旭硝子財団の援助を受けて行われました。

文 献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- 4) 小川 誠, 表面, **35**, 563 (1997).
- 5) S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *Science*, **278**, 264 (1997).
- 6) H. Miyata and K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **12**, 49 (2000).
- 7) H. Miyata and K. Kuroda, *Adv. Mater.*, **11**, 1448 (1999).
- 8) A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, and N. Teramae, *Nature Mater.*, **3**, 337 (2004).

- 9) K. Ichimura, *Chem. Rev.*, **100**, 1847 (2000).
- 10) T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2037 (2003).
- 11) T. Seki, M. Sakuragi, Y. Kawanishi, T. Tamaki, R. Fukuda, and K. Ichimura, *Langmuir*, **9**, 211 (1993).
- 12) M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinko, and V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2155 (1992).
- 13) K. Ichimura, Y. Akita, H. Akiyama, K. Kudo, and Y. Hayashi, *Macromolecules*, **30**, 903 (1997).
- 14) T. Seki, K. Fukuda, and K. Ichimura, *Langmuir*, **15**, 5098 (1999).
- 15) K. Fukuda, T. Seki, and K. Ichimura, *Macromolecules*, **35**, 2177 (2002).
- 16) K. Fukuda, T. Seki, and K. Ichimura, *Macromolecules*, **35**, 1951 (2002).
- 17) H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, and G. A. Ozin, *Nature*, **379**, 703 (1996).
- 18) Y. Kawashima, M. Nakagawa, T. Seki, and K. Ichimura, *Chem. Mater.*, **14**, 2842 (2002).
- 19) Y. Kawashima, M. Nakagawa, K. Ichimura, and T. Seki, *J. Mater. Chem.*, **14**, 328 (2004).
- 20) N. Kawatsuki, T. Kawakami, and T. Yamamoto, *Adv. Mater.*, **13**, 1337 (2001).
- 21) N. Kawatsuki, K. Goto, T. Kawakami, and T. Yamamoto, *Macromolecules*, **35**, 706 (2002).

Photoalignment of Mesoporous Materials

Takahiro Seki, Yasuhiro Kawashima, Haruhiko Fukumoto, and Shusaku Nagano

Department of Molecular Design and Engineering,
Graduate School of Engineering, Nagoya University

Mesoporous inorganic frameworks synthesized by templating surfactant assemblies are new classes of materials attracting great attention of a number of researchers in these one and half decades due to their large possibilities for creation of various functionalities. When the direction of the mesopores can be aligned by some means, addition of new functionalities will be anticipated. This article presents our new approach for photoalignment of mesoporous silica films via transfer from photo-oriented polymer films. Photo-orientation of polymer films can be attained through both the photoisomerization of azobenzene and photo-dimerization of cinnamate unit. The procedures for the photoalignment and structural characterizations and attempts for micro-patterning are described.

Keywords: mesoporous silica film, photoalignment, photo-isomerization, photo-dimerization, polymer thin films