

空気界面の光応答に基づく液晶システム

名古屋大学 名誉教授 関 隆広^{せき たかひろ}

1. 液晶分子の表面光配向

現在、ディスプレイはフラットパネルが当たり前となり、オフィスや家庭空間が快適になった。液晶ディスプレイ (LCD) のパネル内には液晶物質が封入されており、予めネマチック液晶分子の向き (配向) を基板表面の作用で定めておく技術が必要である¹⁾。基板表面の液晶分子は、LCD の発明当初から高分子膜表面を布で擦るラビング法で配向させてきたが、2010 年前後から光配向技術を用いて液晶を表面配向させる方法が採用され始め¹⁾、光配向技術の重要性はさらに増している。最近是有機 EL ディスプレイが多く上市されているが、依然として LCD の市場は安定しており、今後もしばらく重要な役割を果たしていくであろう。

この光配向技術の始まりは、市村ら (当時、工業技術院繊維高分子材料研究所 現在、産業技術総合研究所、東工大名誉教授) による、光応答分子膜 (コマンドサーフェスあるいはコマンド層とよばれる) によるネマチック液晶の光配向スイッチング現象の学術的な発見にある²⁾。筆者も当初からこの分野に携わり研究を展開してきた³⁻⁵⁾。アゾベンゼンの表面分子膜がトランス体の時はネマチック液晶分子は垂直配向を、シス体の時は水平配向を示す【図 1】。この配向変化は何回も繰

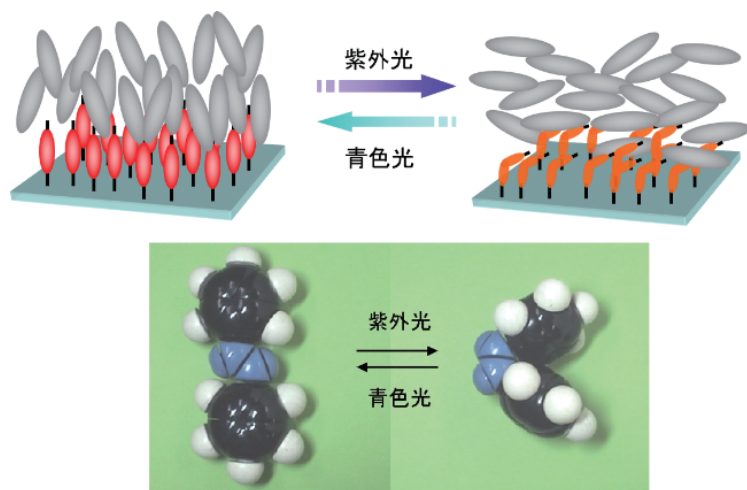
り返すことができる。LCD へ応用するにはこのスイッチング作用ではなく、光の作用を用いて水平面の目的とする方向に液晶分子を表面配向させ固定させる。そのために、直線偏光の照射や斜めからの照射によって基板表面の光化学反応を水平方向に選択的に進行させ、配向膜表面に分子配向を誘起し、その表面と接触する液晶分子を配向させる^{1,3)}。さらにネマチック液晶の重要な特性は、液晶自身に弾性の特性があるために、表面のわずかな分子が配向膜によって配向すると数マイクロメートルに及ぶ長距離領域 (分子数では数万個レベル) まで全体の配向がそろふ。それゆえ界面のみの作用で液晶材料全体への配向増幅効果が起こる。

光配向技術は当初から固体基板表面を用いるものに限られてきたが、筆者らは側鎖型液晶高分子 [化学構造的にメソゲン液晶性を発現させる部位 (ここではトランスアゾベンゼンのような固い棒状骨格) を側鎖としてもつ型の高分子] の薄膜については、2014 年に空気側の表面から効果的にメソゲンの配向を制御できることを見出した⁶⁾。空気側の表面は、膜材料を力学的に束縛する作用が無く、膜物質が自由に動きうるので自由界面とも呼ばれる。空気側表面にコマンド層を設けるには、適度に加熱して表面に光反応性の成分を偏析させる現象を利用するのが簡便である。

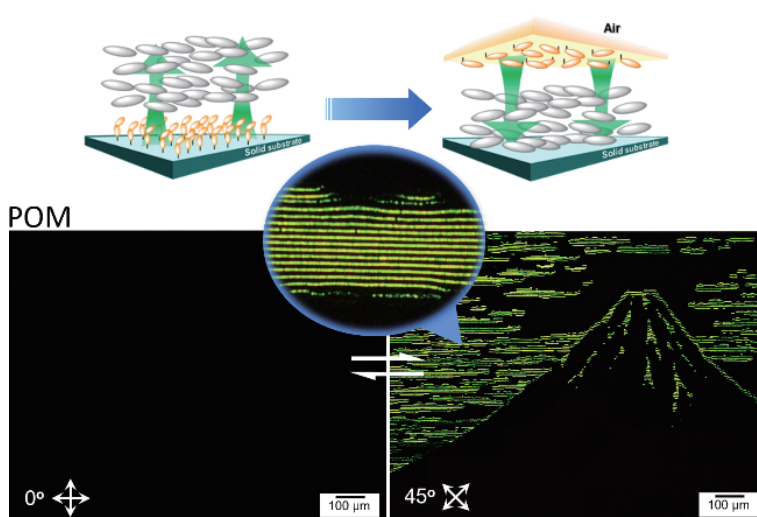
本稿では、実用化や実装への道筋はまだ長いかもしれないが、新たな液晶高分子の光応答機能発現について紹介したい。ここでは、空気側からのコマンド型の液晶配向、表面偏析の現象を利用した高密度の液晶高分子のブラシ構造の作成、さらに空気側表面の作用で膜が移動して凹凸レリーフ構造が形成の現象に触れる。

2. 空気界面からの分子配向

我々は、側鎖型液晶高分子膜の光配向プロセスを扱っている研究途上で、空気側の界面がメソゲン配向に重要な影響を与えることを見出し、空気界面からメソゲン配向を制御する手法を提案した⁶⁾。空気側から配向制御で



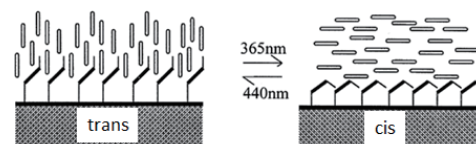
【図 1】アゾベンゼンによるコマンド分子層を用いた光によるネマチック液晶分子の配向制御 (コマンドサーフェス)²⁾。



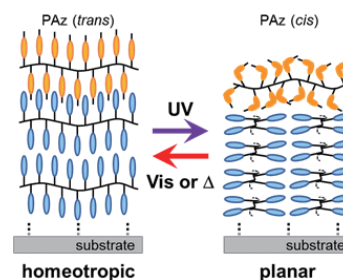
【図 2】 空気界面にアゾベンゼン高分子をインクジェット印刷し、それをコマンド分子層として用いた液晶分子配向のパターニングの例。⁶⁾

きることから、印刷法による配向制御も可能で、例えばインクジェット描画した印刷部分だけを局所的に光配向させることもできる⁶⁾【図 2】。シアノビフェニル側鎖の側鎖型液晶高分子に少量のアゾベンゼン側鎖液晶高分子を混ぜて製膜すると加熱によってアゾベンゼン高分子が表面に偏析する。この系では空気側にあるアゾベンゼンポリマーのトランス／シス光異性化によって垂直／水平配向のスイッチングができる⁷⁾。ちょうど、1988 年に見出された固体の基板表面でのコマンド層の配向スイッチング²⁾に対応した空気界面側からの配向光スイッチングである【図 3】。こうした空気界面から液晶配向を制御するプロセスは、膜を作成した後に自由に操作できる特徴があり、液晶膜の各種デバイスの作成における新たな可能性を示すものとして今後の展開が期待される。

1988年 固体表面



2016年 空気表面

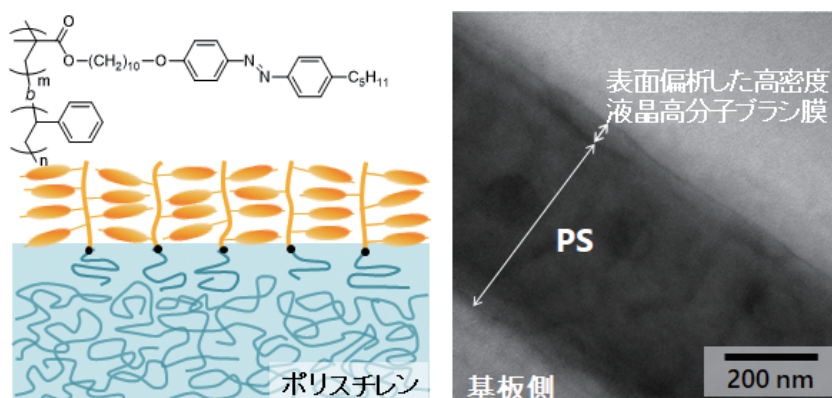


【図 3】 コマンド分子層による光液晶配向制御。固体表面から空気表面へ。^{2, 7)}

3. 表面偏析による 液晶高分子ブラシ形成と光機能

液晶性のジブロック共重合体の空気界面への偏析現象を利用すると、アモルファス高分子膜表面に側鎖型液晶高分子の高密度ブラシ鎖を簡便に作成することもわかった⁸⁾【図 4】。基板表面に高密度な高分子ブラシ構造が形成されると、弾性や摩擦特性等に単純に製膜した高分子膜とは異なる特性が発現することが知られている⁹⁾。高密度高分子ブラシに関しても、表面に高密度なブラシを形成すると特異なメソゲンの配向特性を示し、通常の膜ではメソゲンが垂直に配向する高分子で、高密度ブラシでは配向が逆転して水平に配向する。水平に配向することでアゾベンゼン光吸収が効率的に起こり、光配向の質が大きく向上する¹⁰⁾。

表面偏析を利用した高密度表面ブラシ作成は平面基

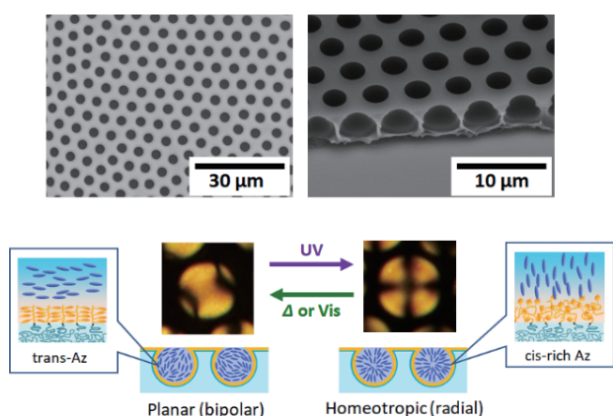


【図 4】 アモルファス高分子膜上に自己集合して形成される高密度ブラシ液晶高分子膜の模式図（左）と高密度ブラシ膜の透過型電子顕微鏡写真（右）。PS はポリスチレンを表す⁸⁾。

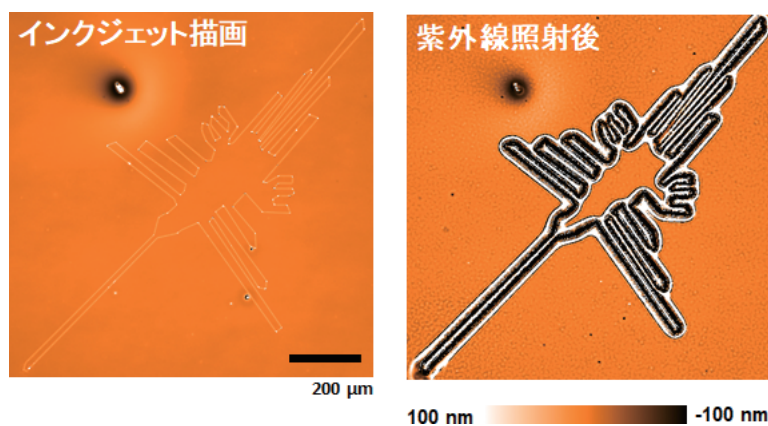
板に限定されない。例えば、水滴の規則的な配列を利用する Breath Figure 法にて、ポリスチレン膜にハニカム多孔質膜作成する際にできる球形キャビティ内の壁にアゾベンゼンブロック共重合の高密度ブラシ鎖を形成させることができる。こうして作成したハニカム構造高分子膜にネマチック液晶を入れることで、キャビティ内の液晶の配向を二極性配向（水平配向）と放射状配向（垂直配向）にスイッチングさせることができる【図 5】¹¹⁾。新たな光変調液晶デバイスへの応用が期待される。

4. 空気界面を介した光表面レリーフ形成

高分子膜に異種の高分子をインクジェット描画した際に、基板として的高分子膜を加熱して軟化させると描画部分が大きく変形する現象に出会った。数年後に、これは表面張力勾配で誘起されるマランゴニ効果によるものであると解釈した。アゾベンゼンの側鎖型液晶高分子を膜に用いれば、光誘起相転移¹²⁾を利用して



【図 5】ポリスチレンのハニカムキャビティ内に形成させたアゾベンゼン高密度ブラシ膜による液晶滴の配向の光制御。ネマチック液晶液滴の二極性と放射状の配向モードをスイッチングできる。¹¹⁾



【図 6】アゾベンゼン液晶ポリマーの表面にインクジェット描画し（左）、その後紫外光照射した際に形成される（乾式現像される）溝（右）の白色干渉顕微鏡像¹³⁾。

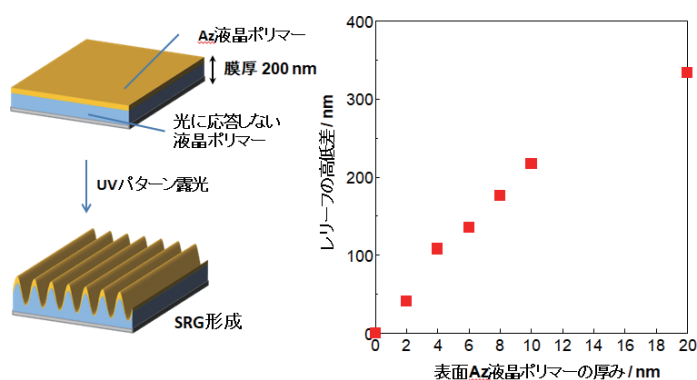
膜を急激に軟化できるとの着想から、この膜に表面張力がより小さなポリマーをインクジェット描画し、紫外光照射によって溝を形成させる手法を提案した【図 6】¹³⁾。任意のタイミングで狙った場所のみを光を利用して表面凹凸加工できる新たな技術となりうる。一般にマランゴニ対流は塗装後の凹凸の発生、インクジェット印刷のインク形態の不揃い、湿式成膜での平滑な膜形成の阻害を及ぼすなど、技術的に嫌われる現象であるが、ここでは逆に表面凹凸加工のための新規光技術として提案している。

筆者らは、2000 年以降、液晶高分子膜にパターン露光することで高効率な光表面レリーフ（Surface Relief Grating, SRG）形成が観測されることを報告して幅広く検討を進めてきたが^{14,15)}、なぜそのように“良く動く”のか、メカニズムについては曖昧なままであった。上記のインクジェット印刷を用いた検討から、これまでの SRG 形成におけるマランゴニ効果の寄与が大きいのではないかと考えに至り、光に応答しない高分子液晶膜の空気側表面のみに水面単分子膜の転写や表面偏析を用いてアゾベンゼン高分子層を設けてパターン露光を試みた¹⁶⁾。結果、光に応答しない高分子膜上に 2 nm 膜厚のアゾベンゼン単分子膜が表面に存在するだけで、40 nm 以上の高低差のレリーフが形成されることがわかった。アゾベンゼン表面層の厚みにほぼ比例して高低差は増大する【図 7】。アゾベンゼン高分子膜はトランス型からシス型へと変化すると表面張力が数 mN/m 増加するため、マランゴニ流が誘起されて下地の高分子膜を巻き込みながら凹凸が形成されたものと考えられる。表面偏析を利用することもできる【図 8】¹⁶⁾。これらの結果から、従来から扱ってきた SRG 形成現象においてもマランゴニ効果の寄与が極めて大きいと考えられる。表面からの駆動

手法で低分子量のポリスチレンのような汎用アモルファス高分子にも適用でき、光吸収のない透明な汎用高分子膜に空気表面だけ光応答分子膜をのせるだけで感光性ポリマーのような特性を与えることができる¹⁵⁾。

5. おわりに

アゾベンゼンは極めて古い分子で、合成そのものはケクレのベンゼン六員環構造の提案の時期とほぼ同じである。またトランス→シス光異性化反応の発見も 90 年近く前である¹⁷⁾。そんなに古典的で誰にもなじ



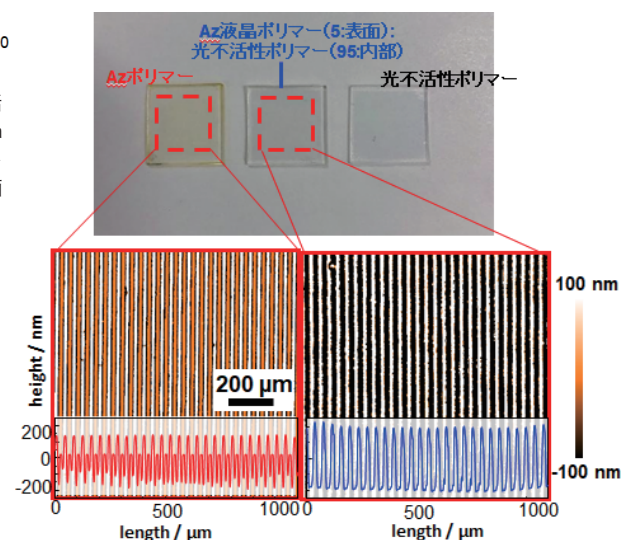
【図 7】 Langmuir-Schaefer 法（水面からの単分子膜の転写）により光に不活性な液晶高分子膜の表面に設けたアゾベンゼンポリマー層の厚み（2 nm 刻みで制御している）と紫外光のパターン照射により形成される表面レリーフの高低差のグラフ。表面にアゾベンゼン高分子があるだけで表面膜の 20 倍の高低差の凹凸ができる¹⁶⁾。

みのある分子であるにもかかわらず、現在なおアゾベンゼンを用いた高分子の光スイッチング、光配向、光記録、光表面加工、光運動機能などに関わる研究は発展し続けている^{4,5)}。文献数の年代の推移を調べると「azobenzene & polymer」や「azobenzene & liquid crystal」で検索される文献数は 1988 年を境に急激に増えている。アゾベンゼンを用いた分子集合体やアゾベンゼンポリマーの研究はいわば平成に入ってからの研究領域であり、思いのほか新しい分野である⁵⁾。

分子集合させるだけでも新たな機能を引き出すことができる。例えば、アゾベンゼンと他のメソゲンであるシアノビフェニルと共重合させたポリマーでは、メソゲン環の相互作用により、それぞれの単独メソゲンの高分子では見られない、高秩序なスメクチック相であるスメクチック E 相 (SmE 相) が形成される¹⁸⁾。SmE 相は分子の自己回転も束縛されるので、もし有機半導体にこの原理が応用できるのであれば、電子特性を向上させる有力な手段となりうる。アゾベンゼンを用いた機能性分子集合体には、まだまだ隠れた機能が眠っており、今後も多くの研究者により発掘されていくものと期待する。

謝辞

この研究は、永野修作立教大教授、原光生名大助教（現香川大准教授）、竹岡敬和名大准教授と多くの学生諸氏の多大な努力と協力により行われ、科研費基盤研究 (S) (23225003, 16H06355) 同 (B) (21H01983) などの支援を受けて遂行されたものです。ここに深く感謝申し上げます。



【図 8】 アゾベンゼンポリマー単独膜へのパターン露光で形成されるレリーフ（左）と表面偏析によって膜表面にアゾベンゼンポリマーのスキン層を設けた光不活性ポリマー膜のレリーフ構造（右）。表面からの操作で同様なレリーフ構造が形成されるが、アゾベンゼンによる膜の着色がなく、光学デバイス応用にて利点がある¹⁶⁾。

【参考文献】

- 1) 竹添秀男, 宮地弘一, 液晶, 化学の要点シリーズ 19, 共立出版 (2017).
- 2) K. Ichimura *et al.*, *Langmuir*, **4**, 1214–1216 (1988).
- 3) 関隆広, 分子配向制御, 化学の要点シリーズ 33, 共立出版 (2019).
- 4) T. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 1026–1057 (2018).
- 5) T. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **97**, bcsj. 20230219 (2024).
- 6) K. Fukuhara *et al.*, *Nat. Commun.*, **5**, 3320 (2014).
- 7) T. Nakai *et al.*, *Langmuir*, **32**, 909–914 (2016).
- 8) K. Mukai *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 14028–14032 (2016).
- 9) 辻井敬亘ら, ポリマーブラシ, 高分子基礎化学 One Point, 共立出版 (2017).
- 10) T. Uekusa *et al.*, *Macromolecules*, **42**, 312–318 (2009).
- 11) K. Mukai *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 210089 (2021).
- 12) T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2037–2057 (2003).
- 13) I. Kitamura *et al.*, *Sci. Rep.*, **9**, 2556 (2019).
- 14) T. Ubukata *et al.*, *Adv. Mater.*, **12**, 1675–1678 (2000).
- 15) D.-Y. Zhang *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 138–162 (2022).
- 16) I. Kitamura *et al.*, *Sci. Rep.*, **10**, 12664 (2020).
- 17) G. S. Hartley, *Nature*, **140**, 281 (1937).
- 18) R. Imanishi *et al.*, *Macromolecules*, **53**, 1942–1949 (2020).