

報告番号	※ 甲 第 10626号
------	--------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Photoalignment of Liquid Crystalline Polymer
Films Based on the Free Surface Controls
(空気界面制御に基づく高分子液晶薄膜の光配向)

氏 名 福原 慶

論 文 内 容 の 要 旨

液晶分子が固体表面や空気との界面に接することで特定な分子配向が誘起される。固体基板表面での配向誘起は液晶ディスプレイの必須な技術であることから、この現象に関する膨大な知見が蓄積されてきた。一方、空気界面からの配向誘起に関してはこれまでほとんど注目されておらず、その知見はわずかである。それは、ディスプレイ素子に用いられる液晶は流動性の高い低分子ネマチック液晶であるので、これを利用するために液晶物質を固体基板中に封止することになり、製品そのものには空気界面が存在せず、あまり技術者の興味に対象にならないためである。

それに対して、高分子液晶は主鎖型、側鎖型を問わず、ファイバーやフィルム化の材料化の過程やその後も空気界面と接する状況が多いので、空気界面の役割を考慮に入れることは重要である。特に側鎖型高分子液晶は相転移温度が比較的低く、流動的で分子運動性が大きい温度では空気界面の制御がその薄膜の分子配向に与える影響は大きいものと予想される。本研究では、側鎖型液晶高分子と光配向挙動における空気界面の役割の重要性に着目し、ブロック共重合体の関連する研究例も含めてその背景を第1章にて紹介し、続いて具体的な現象と実験結果を第2章から第4章まで解説する。

第1章：本研究の背景および目的について述べた。

第2章：空気界面からの液晶ブロック共重合体薄膜の配向制御と光応答

最近、我々はホメオトロピック配向性のアゾベンゼン高分子と高い柔軟性のポリブチルメタクリレートからなるブロック共重合体薄膜(PBMA-*b*-PAz)において、液晶相およびマイクロ相分離シリンダー構造がプレーナー配向を示すことを見出した。そのブロック共重合体を少量添加することで、ホメオトロピック配向性の液晶高分子材料のプレーナー配向の誘起および光一軸配向に応用できるかを検討した。

ポリスチレン(PS)シリンダー構造を持ち側鎖にアゾベンゼンをもつブロック共重合体(PS-*b*-PAz)に10 wt%のPBMA-*b*-PAzを添加した高分子ブレンド膜を調製し、PAzの等方相以上である130℃にて加熱処理した。純粋なPS-*b*-PAz薄膜は、ホメオトロピック配向を示し、垂直配向シリンダー構造を形成する。一方、PBMA-*b*-PAzを少量ブレンドした薄膜は、アゾベンゼン(Az)メソゲンがランダムプレーナー配向を示すことが吸収スペクトルから明らかとなった。直線偏光の照射により、ブレンド膜はAz部の高い配向異方性(面内秩序パラメーター $S=0.48$)を示すことを確認した。また、斜入射X線散乱測定においても面内一軸配向していることを確認した。配向した薄膜のマイクロ相分離構造をRuO₄にて染色後、観察したTEM像では、LPL照射に対して平行に切断した試料は、黒いドットパターンを示した。黒く染色されたドメインはPSと帰属

でき、シリンダー構造が光に対して垂直に配向していることが確認できた。また、より重要な知見として、表面に約 20 nm の最も明るい層が観察され、最も染色されにくい PBMA が表面に偏析していることが明らかとなった。これらの結果は、簡便な高分子ブレンドにより表面張力の低いブロックの表面への偏析を利用したプレーナー配向が誘起できることを示している。以上のように、空気界面からのアプローチによる新たな配向制御手法の提案を行った。

第 3 章：液晶ブロック共重合体薄膜におけるプレーナー配向の誘起：表面活性高分子層の添加量の影響

前章の検討にて表面張力の低い PBMA-*b*-PAz を少量添加するだけでホメオトロピック配向性の高分子は容易にプレーナー配向を誘起させることが判明した。この章では、分子量が異なる PBMA-*b*-PAz (P1, P2 and P3: PBMA₈₀-*b*-PAz₅₃, PBMA₃₀₆-*b*-PAz₁₁₁ and PBMA₅₁₀-*b*-PAz₁₄₄) を作製し、垂直シリンダー構造の PS-*b*-PAz にそれぞれの PBMA-*b*-PAz を添加する量を変化させてプレーナー配向および光配向にどのような影響を及ぼすかについての検討結果をまとめた。

P1 の添加量を 0 から 20% まで添加量を変化させたが、10% 以上の時、プレーナー配向を誘起でき、添加量の増加に伴い、オーダーパラメーターも上昇したが、10% 以下の時、プレーナー配向を誘起することができず、かつ光配向性も示さなかった。これは、添加量が十分でないときは PBMA が十分に表面を覆っていないことが原因であると考えられる。P1 より PBMA の分子量が大きい P2 では、5% の添加量でプレーナー配向を誘起できた。さらに、もっとも PBMA の分子量が大きい P3 においては、わずか 3% の添加量でプレーナー配向を誘起することがわかった。それぞれ面内配向秩序パラメーターは、P2 と P3 でそれぞれ $S = 0.48$, 0.56 を示した。このことから PBMA の分子量を大きくすることで、より少ない添加量でブロック共重合体のプレーナー配向の誘起および光照射による一軸配向が可能であることがわかった。

第 4 章：空気界面からの分子のコマンドシステム：液晶高分子材料の自在な光配向

前章までで、光配向に不向きなホメオトロピック配向性の高分子に PBMA-*b*-PAz を添加することで容易にかつ少量でプレーナー配向を誘起できることを示した。本章では、単独では光配向能がない液晶高分子に PBMA-*b*-PAz を添加することで空気界面側からの光配向がどのようなかどうかの検討を試みた。

用いた液晶高分子として、ポリフェニルベンゾエート (PPBz) とポリシアノビフェニル (PCB) の二つのホモポリマーを合成した。PPBz および PCB に第 3 章で述べた PBMA が高分子量の P3 を 3 wt% 添加した高分子ブレンド膜を調製した。PPBz と PCB は、薄膜化して、光照射しても配向を制御させることができないが、PPBz/PBMA-*b*-PAz および PCB/PBMA-*b*-PAz 薄膜はプレーナー配向を示し、偏光照射することで面内一軸配向を示した (PPBz, PCB: $S = 0.33$, 0.27)。また、パターンニングも試みた。ブレンドした薄膜を一軸配向させた後、光配向した基板にフォトマスクを置き、直線偏光を 90 度回転させてから照射した。偏向顕微鏡で 45 度、偏光を回転させることで明暗が入れ替わることが確認できた。このことから、露光部分は液晶高分子が一軸に配向しており、かつ異なる方向の偏光照射によって配向パターンニングが可能であることがわかった。これら結果から光配向能がない液晶高分子にも PBMA-*b*-PAz を添加することで空気界面からの光配向の制御が可能であることがわかった。

さらに、本方法の応用例として、部分的配向制御をインクジェット法にて試みた。ここまでは、薄膜全体の配向制御だけであったが、光配向能のない PPBz を薄膜化して、その上から高沸点溶媒に溶解させた PBMA-*b*-PAz をインクジェット装置で吐出させた。線上に吐出させた PPBz 膜を熱処理させ、光照射したところ PBMA-*b*-PAz が塗られている箇所のみ偏向顕微鏡にて明暗のコントラストが生じた。つまり、PBMA-*b*-PAz が吐出された部分は表面活性高分子の影響で膜内部の液晶の配向がプレーナー配向に誘起され、かつ偏光照射で一軸に配向したものと考えられる。一方、吐出させていない箇所は、PPBz のみであるため、熱処理および光照射を施しても変化しなかったと考えられる。この手法では、吐出するインクは描画プログラムによって、線や点だけでなく文字や絵も自由に描くことも可能であることを実証した。これらのプロセスは、用いる基板の特性には依存せず、大面積に配向制御が可能になる点で非常に興味深い。

第 5 章：本研究の総括と今後の展望について述べた。

液晶分子の界面配向はこれまで固体基板表面からの検討が中心であった。これに対して本研究で述べたアプローチから空気界面の制御の重要性が明らかとなった。空気界面から自在に液晶配

向を制御する手法の提案は本研究が初めてである。

本手法は応用面の観点からも大いに意義がある。この手法を用いれば、多くの高分子薄膜に対して微量な界面活性なブロックポリマーの添加で劇的な構造制御を可能とさせる可能性となる。一般に高価なブロックポリマーの現実的な活用手法として大いに示唆的であると考えられる。