

報告番号	甲 第 1148 / 号
------	--------------

## 主論文の要旨

論文題目 Surface Effect on the Orientation of Liquid Crystalline  
Cyanobiphenyl Polymer Thin Films (シアノビフェニル液晶性  
高分子薄膜の配向に及ぼす表面の効果)

氏名 田中 大介

## 論文内容の要旨

近年、デバイス微細化や高分子半導体デバイスなど、高分子材料の薄膜化・微細化が進むにつれてバルクに対する表面や界面の重要性が増している。アモルファス高分子であるポリスチレンやポリ(メチルメタクリレート)が、薄膜化にともない自由界面や固体界面の影響によりバルクとは異なる性質を示すことが、高分子物理の興味から 90 年代から数多く報告されている。一方、液晶性高分子や半導体高分子などの分子組織構造を有する高分子は自由界面、固体界面や電極界面にて機能し、それら界面の重要性は認識されているが、その表面・界面の構造に関してはいまだ報告例が少ないのが現状である。組織構造を有する高分子材料の界面構造を明らかにし、その制御を可能とすれば、機能性高分子の高性能化や新たな応用に繋がる。

本論文は、汎用的な液晶性分子であるシアノビフェニル (CB) を側鎖にもつ液晶性高分子の配向に及ぼす界面の構造とその役割を解明し、制御を行った研究をまとめたものである。薄膜状態において自由界面側に存在する構造の役割と固体界面に存在する特異な構造を偏光顕微鏡 (POM) や、吸収スペクトル、斜入射 X 線散乱 (GI-SAXS) 測定を用いて解明し、自由界面側に光応答性高分子液晶を修飾することにより、今までにない自由界面からの光誘起面外配向スイッチを達成した。本論文は全五章から構成され、各章の概要を以下に示す。

第一章: 近年、薄膜化・微細化の進む高分子材料において表面・界面の重要性を述べ、本研究の目的と意義を述べている。

第二章: 主鎖構造の違いによる液晶性高分子薄膜の配向状態と自由界面の効果について記述している。

側鎖型棒状液晶性高分子は、排除体積効果や表面自由エネルギーから、基板に対して液晶メソ

ゲン基が垂直、すなわちホメオトロピックに配向することが一般的であり、計算科学的な手法においても示されている。本章では、最も一般的な側鎖型液晶高分子 CB を側鎖に持つポリマー薄膜の液晶配向について研究を進め、わずかな主鎖構造の違いによって液晶配向性が全く異なることを見いだした。

CB をメソゲンとしたアクリレート主鎖の高分子 (PCBA) とメタクリレート主鎖の高分子 (PCBMA) を合成した。主鎖骨格が異なるこれらの液晶性高分子に関して、示唆走査熱量計 (DSC)、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により、液晶性および液晶構造を比較し、その液晶配向性を GI-SAXS 測定と POM を用いて解析した。さらに、インクジェット法を用いた表面修飾による配向変化を観察することで、液晶配向における自由界面の効果を明らかにした。これらの結果から、主鎖構造のメチル基の有無による PCBA と PCBMA の液晶配向性を考察した。

DSC、および SAXS 測定から、PCBA と PCBMA は類似した層構造を有するスメクチック相を示し、その面間隔はそれぞれ 4.6 nm と 4.4 nm であった。また、それぞれのポリマーから得られた散乱強度比から、PCBA は、相互貫入したスメクチック相を形成しており、PCBMA は、相互貫入せず、層間に電子の疎密が存在することがわかった。PCBMA は、比較的密度の低いスメクチック相を形成しているにもかかわらず、層間隔が PCBA よりも 0.2 nm 短いことから、主鎖の立体障害によって PCBMA における隣合うメソゲンの二面角が広いことを示唆している。以上から、PCBA と PCBMA は異なる構造のスメクチック相を形成していることがわかった。

PCBA の GI-SAXS の結果から、面外方向に強い散乱が観測され、面内に弱い散乱が観測された。また、POM により、暗視野が観測されたことから、PCBA は一般的な棒状液晶性高分子と同様にホメオトロピック配向していることがわかった。ホメオトロピック配向しているにもかかわらず、面内方向にも散乱が観測された結果については、第三章で述べる。一方で、PCBMA の GI-SAXS 測定では、面内方向にのみ散乱が観測され、POM 観察では、明るい砂状のドメインが観測されたことから、PCBMA はプレーナー配向を示すことがわかった。以上から、PCBA と PCBMA は主鎖のメチル基の有無によって薄膜における配向を大きく違えていることがわかった。

一般的な棒状液晶性高分子がホメオトロピック配向を示すことは、自由界面における排除体積効果によって説明されている。従って、PCBA と PCBMA の薄膜における配向の違いは、自由界面の構造に起因していると考え、インクジェット法によってホメオトロピック配向を示す PCBA 膜上にプレーナー配向を示す PCBMA を、また、PCBMA 膜上に PCBA をライン状に塗布したインクジェット加工膜を調整し、その配向を観察した。POM 像より、暗視野中に明るい砂状ドメインのライン、また明るい砂状ドメイン中に暗視野のラインが観測されたことから、PCBA および PCBMA は、自由界面側に存在する分子の配向に変化したと考えられる。以上の結果から、PCBA のホメオトロピック配向と PCBMA のプレーナー配向は自由界面の構造によって支配されているといえる。

第二章をまとめると、PCBA は、一般的な棒状液晶性高分子と同様にホメオトロピック配向を示した。一方、PCBMA は、一般論に反して基板に対してメソゲン基が平行、すなわちプレーナー配向を示すことが明らかとなった。主鎖におけるメチル基の有無によって液晶配向が異なる例は、今までになく、側鎖型液晶性高分子の応用を広げるものと考えられる。

第三章: 垂直配向液晶性高分子が固体界面に示す平行配向について述べている。

本章では、二章にて述べた PCBA 膜のホメオトロピック配向における自由界面の影響と固体界面の構造ついて明らかにした結果を述べる。PCBA 膜の GI-SAXS 測定によって面外方向に強い散乱が観測されると同時に、面内方向にも弱い散乱が観測された。これは、膜内にプレーナー配向している成分の存在を示している。また、ホメオトロピック配向性の PCBA の自由界面をプレーナー配向性の PCBMA で覆った場合、PCBA の配向が、PCBMA が存在する領域のみプレーナー配向に変化した。よって、PCBA 膜中の自由界面側は、ホメオトロピック配向となっていることが予想される。以上より、PCBA 膜の固体界面側にプレーナー配向が、自由界面側にホメオトロピック配向が存在していると推察した。

PCBA 膜中のプレーナー配向が固体界面に存在し、どの程度の膜厚で存在しているのかを考察するため、200-7 nm の膜厚で吸収スペクトル、および GI-SAXS 測定を行い、PCBA のメソゲンと周期構造の配向状態をそれぞれ観測した。それぞれの膜厚で 135 °C (等方相) と 80 °C (液晶相) において測定した吸収スペクトルから、30 nm 以上の膜厚では、CB の  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に相当する 300 nm の吸収が液晶温度で大きく減少しており、垂直配向しているメソゲンが多く存在することがわかった。また、10-30 nm の膜厚では、等方相温度と液晶温度で 300 nm の吸光度がほとんど変化しなかったため、平行配向している成分が多いことがわかった。また、7 nm の膜厚では、等方相温度で吸収が小さく観測され、液晶温度でさらに吸光度が低下した。これは 10 nm 以上の膜厚の結果と相関が取れないことから、特異な構造になっていることが示唆された。

GI-SAXS 測定より、200-14 nm の膜厚では、膜厚の減少にともない面外方向の散乱強度の減少が観測された。これは、ホメオトロピック配向部分の減少を示す。また、面内方向の散乱には、変化はなく、一定の強度が維持されていたことからプレーナー配向している構造は、いずれの膜厚にも一定量存在していることを示していることが明らかとなった。また、7 nm の膜厚では、周期構造に由来する散乱が観測されなかったことから、膜中に周期構造が形成されていないことがわかる。また、軟 X 線を用いた GI-SAXS 測定の散乱強度の入射角依存性により深さ方向の解析を行い、薄膜の表面側がホメオトロピック配向、基板近傍にプレーナー配向が存在することを明らかにした。

以上の結果から、PCBA 膜中の固体界面にはおよそ 10 nm 程度のプレーナー配向構造があると考えられる。また、7 nm の膜厚では、液晶構造を形成しておらず、ランダム配向になっていると考えられる。

第四章: 自由界面の光応答層による液晶性高分子薄膜の光誘起面外配向制御について述べた。

本章では、新たな光配向制御手法として、二章で述べたプレーナー配向を示す PCBMA と光応答性分子であるアゾベンゼンを側鎖にもち、ホメオトロピック配向を示すポリマー (PAz) を用いて、自由界面からの光誘起面外配向制御を達成した結果について述べる。今まで報告された液晶の光配向制御手法は、固体界面に光応答性分子を修飾し、固体界面から面内・面外へ配向が制御されている。当研究室では、最近、液晶性高分子薄膜の自由界面からの面内配向を報告した。本研究の自由界面からの光面外配向制御は、液晶の光配向制御手法の新たな可能性を示すものと位置づけることができる。

PCBMA、および PAz の単独膜と PCBMA に PAz を 10wt% ブレンドした膜の吸収スペクトルと GI-SAXS、水滴の接触角測定の結果を比較することで自由界面の組成と液晶配向性を考察した。同様に、PCBMA/PAz ブレンド膜の UV 光 (365 nm) 照射前後における配向を観察した。また、PCBMA/PAz

ブレンド膜に対して、フォトマスクを介してパターン露光を行い、面外配向パターン形成を試みた。

PCBMA/PAzブレンド膜の吸収スペクトルと GI-SAXS 測定の結果より、CB 由来の吸収が小さく観測され、PCBMA と PAzに相当する散乱が面外方向にのみ観測された。従って、ブレンド膜はホメオトロピック配向を示すことがわかった。ブレンド膜表面の水滴の接触角は、PAz 単独膜と同様の値が観測された。従って、PCBMA/PAzブレンド膜の自由界面は、PAzが偏析していると考えられる。すなわち、PAzのホメオトロピック配向に PCBMA の配向が支配されたといえる。また、等方相温度から UV 光を照射しつつ、液晶温度まで冷却することで、吸収スペクトルでは、CB に由来する吸収の増加が観測された。さらに、GI-SAXS 測定では、PAz の散乱は観測されず、PCBMA の散乱のみが面内方向にのみ観測された。従って、PCBMA/PAz ブレンド膜は PAz が trans 体ではホメオトロピック配向を示し、cis 体ではプレーナー配向を示すことがわかった。以上の結果は、ブレンド膜において PAz が自由界面に偏析することで、PCBMA の面外方向を誘起し、さらに、cis 体への光異性化で PAz の液晶性が消失し、PCBMA 本来のプレーナー配向が誘起されたと考えられる。以上の結果を用い、PCBMA/PAz ブレンド膜に対してフォトマスクを用いた UV パターン露光を行い、光誘起面外配向パターンを形成した。以上より、自由界面に偏析した PAz の光異性化による PCBMA の面外配向制御を達成した。

第五章:本研究の総括と、今後の展望について述べた。

本研究では、主鎖構造におけるメチル基の有無によって液晶配向が大きく異なる系を見出し、その配向が自由界面に存在する構造の配向に支配されていることを明らかにした。また、ホメオトロピック配向を示した高分子において、固体界面側 10 nm に膜厚に依存しないプレーナー配向を示すことを明らかにした。最後に、プレーナー配向する高分子の自由界面にホメオトロピック配向性の光応答液晶性高分子を修飾することによって、今までにない自由界面からの光誘起面外配向スイッチを達成した。以上の結果は、分子組織構造をもつ高分子材料の界面・表面の理解に繋がり、高分子材料の高性能化が期待できる。今までにない配向制御プロセスを開発したことから、液晶配向制御の手法における新たな可能性と展開が期待できる。