

科学研究費助成事業(基盤研究(S))公表用資料  
[研究進捗評価用]

平成23年度採択分  
平成26年3月18日現在

極微な領域規制に基づくメソ薄膜の形態発現と光応答系の創成  
Mesoscopically Sized and Restricted Polymer Thin Films  
for Creation of New Photoresponsive Functions

関 隆広 (SEKI TAKAHIRO)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

これまで液晶性薄膜を中心とした界面での光配向や形態変化現象について系統的な知見を蓄積してきた。本研究では二次元方向にも極微界面の規制を加えた膜系の検討を行う。サブフェムトリットルの超微量液滴から得る高分子ブレンド膜、ブロック共重合体膜の構造と特性解明、表面リンクル現象の光制御の検討から新たな高分子機能化学の創成を行う。

研究分野： 高分子機能化学

科研費の分科・細目： 複合化学・高分子化学

キーワード： 光配向、液晶高分子、ブロック共重合体、超微量塗布、表面リンクル

1. 研究開始当初の背景

今後その重要性が増す液晶の光配向技術において当研究グループは液晶性高分子薄膜を中心とした界面での光形態制御や配向現象にて系統的な知見を蓄積してきた。しかし膜形態は巨視的なものに限られていた。

2. 研究の目的

本研究では、光配向システムの高度化を行うとともに、二次元方向にも極微界面の規制を加えた膜系の検討を進める。具体的には、サブフェムトリットルの超微量液滴から得る高分子ブレンド膜、ブロック共重合体膜、有機無機ハイブリッド膜の構造や物性の諸特性の解明と展開、および表面リンクル現象の光制御に関する新たな高分子機能化学の創成を行う。高度に次元規制を受けた膜状態からいかなる自己集合現象を示すかについて詳細かつ系統的な理解を得るとともに、それに基づく階層構造を有する新たな光応答システムの構築を目指す。

3. 研究の方法

- 1) サブフェムトリットルの超微量液滴の塗布による1  $\mu\text{m}$  径以下の解像度のドット形成あるいは描画・立体形成に基づく新たな光機能表面と構造体の構築を目指す。
- 2) 光による弾性変調とレリーフ形成(膜厚変調)させたアゾベンゼン高分子膜をスキン層としてエラストマーに乗

せ、表面リンクル(シワ)形成現象の光制御という新たな研究を進める。

- 3) 研究の必要な背景である光配向プロセスの高度化と多様化を行う。具体的には光 Fries 転移を用いた新たな光配向プロセスを提案する。この項目は兵庫県立大の川月喜弘教授が担当する。

4. これまでの成果

1) 微小領域規制に基づく形態発現と光応答高分子システムの構築 (名大)

微小領域規制の系として、高分子ブレンド系およびブロック共重合体系を扱っている。ブレンド系については、本研究で購入した超微小インクジェット装置を用い、微小領域にて、スピコート等の通常の製膜では得られない、ブロック共重合体のマイクロ相分離に匹敵するレベルの相分離構造が得られることを見出した。ポリマーブレンド系でありながら、数10~100 nm レベルの相分離構造が容易に得られる知見は重要で、今後太陽電池形成など、簡便に大面積の界面を作成プロセスに用いられる可能性を秘めている。

2) 光応答表面リンクル形成 (名大)

シリコーンエラストマー膜の表面上に液晶性アゾベンゼン薄膜を設ける手段として、薄膜の転写と表面グラフト重合を行った。これらの方法により、リンクルの形成とその消去が光で可能であることを見出した。紫外光でパターンニングを行うことで、未露

光の部分のみリンクルが生じ、リンクル構造自身の光描画が可能であることを示した。このようなアプローチは従来になく、新規なプロセス提案であるといえる。

一方で、エラストマー膜への表面グラフトの基礎データとして、石英基板上にて ATRP および ROMP 法によるアゾベンゼン液晶高分子のグラフト鎖の配向・構造特性を評価した。また、光配向能を持つ光重合開始剤を新たに提案・合成し、これをエラストマー表面で液晶モノマーを偏光照射により異方的に重合収縮させることに基づくリンクル形成プロセスを開発した。

### 3) ブロック共重合体薄膜の光配向及び空気表面からの液晶材料の光配向制御(名大)

ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の光配向のスイッチング挙動の観測を進めるうちに、空気界面の制御がホモポリマー液晶系とブロック共重合体系ともに本質的に重要であることが明らかとなった。

光配向表面はこれまで専ら固体基板が用いられており、多くの知見が得られている。本研究では空気側の表面に設けた 20 nm 程度のアゾベンゼンブロック共重合体の超薄膜を用いて、空気側から高分子液晶膜の分子配向を光で自由に制御する方法を初めて提案した。本研究で導入したインクジェット装置を用いて空気界面側を描画し、微小領域規制に基づく光応答系を実現した。光配向現象が見出されて 25 年経過するが、すべて固体表面を用いたものであった。空気界面で光配向が可能とする知見は、液晶材料の配向制御プロセス研究において革新的なものである。

### 4. 光配向プロセスの高度化と多様化(兵庫県大)

本研究で重要な研究要素である液晶材料の光配向に関する基礎的知見の蓄積と新たな応用に向け、偏光軸選択的に光反応するメソゲンを有する新規高分子液晶の開発、および光配向させたフィルムの3次元配向微細構造の詳細な解明を実施した。具体的には以下の3点である。a)単純な構造である安息香酸エステル系のメソゲンを側鎖に有する高分子液晶を合成し、それらが偏光軸選択的に光フリース転位すること、自己組織化的に分子配向できることを見いだした。b)可視光域で透明でかつ光異性化反応に基づく光配向材料として、側鎖にN-ベンジリデンアニリン誘導体を有する高分子液晶を開発した。c) 光分子配向したフィルムの極表面 (< 10 nm) の配向構造の解明を目的に、放射光を用いた吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS)スペクトルによる芳香環部位の3次元配向評価を実施した。

### 5. 今後の計画

超微量インクジェットを用いた高分子ブ

レンドあるいはブロック共重合体の空間的領域規制、および光応答性の表面リンクル形成現象について、その高分子化学的意義を確立する。また、研究途上で見出した空気界面からの光配向制御について、この手段でいかなる可能性があるか見極める。

放射光をもちいた NEXAFS により光配向高分子膜表面のごく表面近傍における分子配向の観測は、液晶物質の表面光配向現象において本質的な理解を与える可能性がある。研究終了までに NEXAFS 測定の有用性を検証する。

### 6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- 1) Free-surface molecular command systems for photoalignment of liquid crystalline materials, K. Fukuhara, S. Nagano, M. Hara, T. Seki, *Nat. Commun.*, **5**, 3320 (1-8), (2014).
- 2) Meso- and Microscopic Motions in Photoresponsive Liquid Crystalline Polymer Films, T. Seki, *Macromol. Rapid Commun.* (invited review), **35**, 271-290 (2014).
- 3) High Contrast Fluorescence Patterning in Cyanostilbene-Based Crystalline Thin Films: Crystallization-Induced Mass Flow via a Photo-Triggered Phase Transition, J. W. Park, S. Nagano, S.-J. Yoon, T. Dohi, J. Seo, T. Seki, S. Y. Park, *Adv. Mater.*, **26**(9), 1354-1359 (2014).
- 4) Photoinduced Orientation of Photoresponsive Polymers with N-Benzylideneaniline Derivative Side Groups, N. Kawatsuki, H. Matsushita, T. Washio, J. Kozuki, M. Kondo, T. Sasaki, H. Ono, *Macromolecules*, **47**, 324-332 (2014).
- 5) Liquid Crystalline Polymer and Block Copolymer Domain Alignment Controlled via Free-Surface Segregation, K. Fukuhara, Y. Fujii, Y. Nagashima, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**(23), 5988-5991 (2013).
- 6) Versatility of Photoalignment Techniques: From Nematics to a Wide Range of Functional Materials, T. Seki, S. Nagano, M. Hara, *Polymer* (Invited Feature Article), **54**(22), 6053-6072 (2013)
- 7) A Synergy Effect in Morphology Switching: Real Time Observation of Photo-orientation of Microphase Separation in Block Copolymer, S. Nagano, Y. Koizuka, T. Murase, M. Sano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**(24), 5884-5888 (2012).

受賞：高分子学会賞(関隆広) 2013/5/30

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-BS-2/sekilabo/index-j.html>