「ラングミュアプロジェクト膜」特集

液晶配向を光で制御する LB 膜

関 隆 広・市 村 国 宏

1. はじめに

液晶配向は従来より外部電場や外部磁場によって配向が変化することが知られており、現在広範に使用されている液晶表示素子は外部電場のオン・オフによる液晶の配向変化を利用していることは言うまでもない。最近、筆者らはフォトクロミック分子層を液晶セル基板上に導入し、この分子を光異性化させることにより外部電場を用いるのと同様に可逆的な液晶配向変化を誘起できる現象を見いだした¹⁻⁶⁾。この系ではおもにアゾベンゼン(Az)を液晶配向変化を誘起するトリガー分子として用いているが、セル基板上に導入した Az 単位がトランス型の時は、それに接するネマティック液晶分子は垂直(homeotropic)配向が誘起され、シス体の時には水平(parallelあるいはplanar)配向が誘起される(図1)。後に詳述するが、数分子の表面フォトクロミック分子が数万個の液晶分子の配向を支配できることから、筆者らはこの光機能表面を第1報¹⁾よりコマンドサーフェス(Command Surface)と呼称している。本稿ではこの新しい液晶配向の光制御の原理と特徴、及びこの現象の理解のために LB 法がどのようにアプローチできるかについて触れる。

2. コマンドサーフェス

液晶セル基板へのフォトクロミック分子層の導入は、まず下記のトリエトキシシランを導入した Az 化合物(1)を直接石英基板上に共有結合で導入することから行なった¹⁾。

DON-103

この方法で導入された Az 分子層は365nmの紫外線と440nm以上の可視光を照射することにより、石英基板上で効率よいシス/トランス光異性化を行わせることができる。この基板2枚でシクロヘキシルカルボン酸系ネマティック液晶 DON-103(C-17-N-73-I, ロディック製)を標準的には基板間距離8μmで挟み、Azの光異性化を行わせると、それに伴って液晶はAzがトランス体の時に垂直配向が、シス体の時には水平配向が誘起される。液晶配向変化は直交偏光子を通した透過光で観測する。導入する Az シラン化合物の分子構造を種々変化させて検討すると、どのような分子構造の Az 誘導体でもこの液晶配向変化を誘起できるわけではなく、基板結合部位から Az 単位までの長さ、Az 単位から先のテイルの部分の構造、石英基板へ結合するシラン部分の官能基数等がコマンドサーフェスとして機能できるか否かの鍵となる⁷⁾。

エキシマーレーザーのパルス励起により液晶配向に要する緩和時間を検討した結果⁴⁾、液晶配向変化に要する時間は100ミリ秒程度であり、これは液晶の有する固有の物性により予想される値と一致する。すなわち、電場解除による液晶の配向緩和時間に匹敵しており、大まかに捉えれば配向変化に要する時間は液晶の粘度と基板間距離の関数で記述できる⁴⁾。

フォトクロミック反応は近年消去/書き込み可能な光記録媒体として注目を集めているが^{8,9)}、液晶の配向変化と組み合わせることは大きなメリットがある^{5,6,10)}。

関 隆 広氏

市村 国宏氏

Photochemical Controls of Liquid Crystal Alignment by LB Films

筆者紹介 TAKAHIRO SEKI and KUNIHIRO ICHIMURA

Polymer Chemistry Dept., Organic Chemistry Lab., Research Institute for Polymers and Textiles

繊維高分子材料研究所, 素材合成部有機化学研究室

関氏は主任研究官, 工学博士, 市村氏は研究企画官, 理学博士

筆者らは有機光化学, 機能性高分子, 分子組織体の科学を専門とされ, レーザ用感光性高分子, フォトクロミック材料, 光反応性 LB 膜等の研究をされている。

本稿では系統的に研究をされている液晶配向の光制御について LB 法からのアプローチを概説していただいた。

図1 コマンドサーフェス

すなわち、液晶配向変化はフォトクロミック反応に係わらない波長の光で読み出すことができるわけで、これは光情報の非破壊読みだしの重要な原理を与える。光記録を目指したフォトクロミック反応/液晶系は液晶の中にフォトクロミック化合物をドーブした形式で従来から研究されてきている^{5,6)}。この場合、フォトクロミック反応は多くの場合液晶相—等方相の変化を誘起するが、これらの系では記録情報の画像は液晶分子の流動によって長時間保つことができない。これを防ぐ一法は液晶を高分子化して T_g 以下の温度で凍結することである^{11,12)}。しかし、高分子系では応答が遅くなる欠点を生ずる。さらに、ドーブ系で相変化効果を誘起するには平均3%程度のフォトクロミック分子を混入しなければならないが、これにより液晶セルは深く色づいたものになり、情報読みだしの効率を低下させる。

コマンドサーフェスによる表面光制御方式では、低分子の持つ液晶の素早い応答時間を損ねることなく、液晶分子の流動による像の乱れを完全に防ぐことができる。例えば、液晶セルに書き込んだ画像を外部からの力で一旦つぶしても、その外部力を再び取り去ってやれば再び画像は再生される。これは液晶分子は自由に動き回っても情報の担い手であるフォトクロミック表面が変化を受けなければ像は保存されることを端的に示している。また、フォトクロミック層は単分子膜程度あればよいので、液晶セルは実質上全く透明である。これらの特長は基板表面の固定層が光情報を有し(潜像)、それを我々が容易に検知できる巨視的物性変化へと変換する(可視化)のは液晶層という役割分担から得られる。この系はフォ

トクロミック化合物数分子で数万分子以上の液晶配向を制御できる意味から典型的な分子情報増幅系と見なすことができる。また、基板表面と液晶配向との関わりの本質を探る意味からも興味深い。

3. 光反応性高分子 LB 膜

Az 単位を有する両親媒性化合物の LB 膜に関し数多くの報告があるが、一般に単純な低分子の Az 化合物の LB 膜中では可逆的なシス/トランス異性化が進行しない。これはクロモフォアが密に配向よくパッキングされるために二次元結晶的に会合を起こすためであると考えられる。従って、従来から知られる Az 両親媒性化合物では LB 法による検討は困難である。

筆者らはこの問題解決のために高分子化合物を利用した。すなわち、ポリビニルアルコール(PVA)の側鎖に Az 側鎖を高分子エステル化反応により導入した化合物(6Az n -PVA)を調製し、膜形成物質とした^{13,14)}。

ここでは PVA と Az 単位をつなぐメチレンスペーサーの距離(炭素数, n)を 1, 5, 10 と変化させた。高分子反応なので Az 側鎖の導入率を正確にはコントロールできないが、ここで合成した化合物の Az 側鎖の導入率

図2 6Azn-PVA の π -A 曲線 (—) $n=1$, (---) $n=5$, (-·-·-) $n=10$ 。

は結果的に3割程度であり、この量は水面上で安定な単分子膜を形成させるのに適度なものである。

図2にこれらの化合物を水面上に広げたときの圧力-面積(π -A)曲線を示している。トランス体の曲線(a)はスペーサーの長さに関わらずAz単位当りの分子占有面積はほぼ一定で、 $0.31 \sim 0.38 \text{ nm}^2$ である。低分子Az化合物で得られているものとおおまかには一致しているが、低分子のカルボン酸モデル化合物($n=10$)の 0.25 nm^2 よりやや大きくなっている。このように6Azn-PVAでは主鎖のPVAがAz単位同士の密なパッキングを抑えるものと考えられる。Az単位をシス型にして水面上に展開すると、(π -A)曲線はスペーサー長の違いで大きく変化し(b)、スペーサーの長いもの程圧力の立ち上がる面積が大きくなる。極性の増したシス型のAz単位と水との相互作用が示唆される。

高分子化合物を用いることの大きなメリットはAz単位がトランス、シスどちらの型であっても水面上の単分子膜は安定であり、崩壊無しに基板上に移し取ることができる点である。これに対し、低分子化合物ではトランス型でのみ累積が可能であり、シス型では膜は容易に崩壊して良好なLB膜は得られない。

6Azn-PVAのLB膜は垂直浸漬法により調製しているが、この操作で水面単分子膜はY膜として累積される。図3に例として、6Az1-PVAを石英基板上に移し取ったLB膜の紫外光及び可視光照射下のスペクトル変化を示した。これらの吸収スペクトルから、Az単位の会合はよく抑制されており、高い反応性を示していることがわかる。365nmの紫外光照射で定常状態となった際のシス転換率はトランス型を展開して基板上に累積した場合で約50%、シス体の場合は60~80%であり、シス体で累積した方が高い反応率を与える。累積時にシス型にしておく与会合がより抑えられることと、累積後のAz単位に交互の異性化に対して必要な空間が充分与えられるためと考えられる。

4. LB膜による光液晶配向制御

高い光反応性のAz単位を有するLB膜の調製が可能になり、次に液晶配向の光制御のステップを踏むことになる³⁾。LB法は分子オーダーで制御された表面膜を調製するのに有利である。この方法で膜化合物の構造、累積層数、Az占有面積といったパラメーターが容易に制御できる。

図3 紫外光，可視光照射時の石英基板上の累積膜のスペクトル変化(両面1層)

4.1 膜化合物の構造依存性

ここでは，化学構造すなわち3種の6Az n -PVAのメチレンスペーサー長の効果と，それぞれの化合物について製膜時のAz単位のコンフォメーション，すなわち，トランス型かシス型かが液晶配向制御にどう影響するかが問題となる。

これら6通りの水面単分子膜を1または3層のせた基板2枚にネマティック液晶DON-103を挟み，液晶配向の光応答性を検討した結果を表1に示す。配向応答の有無は化合物のメチレンスペーサー長が支配している。 $n=1$ の1層膜は製膜時のAzの型に関わらず垂直配向を与えるのみで，Az単位は図3に示したように光異性化反応は充分に進行しているにもかかわらず液晶は応答しない。一方， $n=5, 10$ では製膜時のAz形に依らず1層でも容易に液晶配向応答を示す。製膜時のAzのコンフォメーションは液晶応答時間に影響を及ぼし，トランス型で引き上げた方が応答時間が若干長くなる。

ところで1層膜で得られた結果は，適当な膜化合物を用いれば液晶配向変化を誘起するのに単分子のフォトクロミック層で充分であることのLB法からの証明になっている点も重要である。以下の実験では高いAz単位の反応性により速い応答が得られることからシス型で累積したLB膜を標準的に用いる。

表1 LB膜の構造と液晶の光応答性

膜化合物	累積層数	水面展開時のAz	
		トランス型	シス型
6Az1-PVA	1	×	×
	3	○	○
6Az5-PVA	1	○	○
	3	○	○
6Az10-PVA	1	○	○
	3	○	○

累積時の表面圧=15~20mN/m⁻¹

4.2 累積層数依存性

スペーサーの長い6Az5-PVAと6Az10-PVAについては多層膜(3~9層)でも応答挙動や応答時間には1層膜とほとんど変化が見られず，積層の効果は余り認められない。これはコマンドサーフェスとして作用するのは直接液晶層と接する単分子層であり，内部の累積層は液晶配向制御にはほとんど関与しないことを示している。

しかし，スペーサー長 $n=1$ の6Az1-PVAでは多層膜とすることに意味があり，1層膜では液晶は光応答を示さなかったものが3層以上積むと光応答を示すようになる(表1)。この原因については今後の検討を要する。簡便には6Az1-PVAのスピン塗布膜でも液晶配向を制御できるが²⁾これはLB多層膜の延長上に位置づけて考えることができる。

4.3 Az密度依存性

Az単位がどの程度の密度で基板表面に導入されればコマンドサーフェスとして機能するかは興味あるところである。この問題に対してLB法は容易にアプローチできる。分子占有面積を水面単分子膜を引き上げる際のトラフのバーの位置により制御することができる。図4は，Az単位当りの占有面積を0.4~2.0nm²と変化させた6Az10-PVAの1層膜を調製し，それらの水に対する接触角と液晶の光応答性を示している。ベアを成しているプロットのうち上側(高エネルギー側)はシス型を，下側はトランス型を示しており，白抜きは水平配向を，塗りつぶしは垂直配向を示している。光液晶配向制御が可能なのはAz単位当りの占有面積が1nm²以下の領域である。1nm²はAz単位が基板に対し垂直に立っているとして平均してその3~4倍程度の面積に相当する。Az単位がそれ以上疎な表面では液晶は配向変化を誘起できないことがわかる。

高分子膜や有機物の蒸着膜と接した液晶の配向は，経験的に導かれていたFCK則¹⁶⁾でしばしば説明される。この経験則では，液晶の表面張力と基板の表面エネルギーの相対的な大小が垂直配向か水平配向かを定める。こ

図4 Azの平面密度と液晶の光応答性との関係
○は洗浄ガラス基板, △は疎水化したガラス基板を用いたもの

ここでは、エネルギー因子がどの程度寄与するのかを評価するために、未修飾のガラス基板(丸印)とエチルトリエトキシシランで疎水化したガラス表面(三角印)の2種を用いて検討している。どちらの表面でも累積比は1に近く、膜は良好に累積されている。図4は基板の表面エネルギーは一義的に液晶配向を支配する主要な因子ではなく、Az単位密度の因子がより重要であることを示している。さきに述べた分子構造の関連とも併せて、この光による液晶配向変化を理解するにはエネルギーといった巨視的なパラメーターのみでは不十分であり、分子構造や表面密度といった幾何学的因子にかなり律された現象であると言える。ただし、液晶配向制御を可能にする基板の表面エネルギー範囲は存在し、それから著しく外れると配向制御はできなくなるので、エネルギー因子は無視できるわけではなく、幾何学的因子との両面から捉えていく必要がある。

シラン化合物1を用いた表面修飾法でもエチルトリエトキシシランとの混合溶液で処理してAzの表面密度を変化させることができる⁷⁾。この場合も1nm²程度の面積が配向変化の有無の境目となっており、表面修飾法によらない一致した知見である。

4.4 LB法による異方性の付与

水平配向時に液晶分子の面内の配向方向を揃えてホモジニアス配向とすれば、液晶配向変化を大きなコントラストで検出でき、液晶セルの質的な向上がみられる。図5には、6Az10-PVAの3層膜を用いてアントラキノ系二色性色素を1重量%ドーブし、偏光した633nmのレーザー光を用いて透過率の観測した結果を示した¹⁷⁾。横軸は測定光の偏光面とLB膜の引き上げ方向とのなす角度を示している。紫外光照射下の水平配向時には、二色性色素はLB膜引き上げ方向と一致したときに最も強く吸収する。水面単分子膜を引き上げる際にLB

図5 二色性色素を用いた液晶配向評価

膜に面内の異方性が付与され、引き上げ方向と一致したホモジニアス液晶配向が得られたものと考えられる。ホモジニアス配向を再現よく得るには膜を3層以上積む必要がある。このようにLB法は水平方向に対する配向膜をも提供する。

5. おわりに

以上のように、LB法によるアプローチはコマンドサーフェスの機能発現に関して分子レベルでのより踏みこんだ議論を可能にする。しかし、基板表面のフォトクロミック分子の導入制御にのみに着目してもこの現象の理解には不十分である。フォトクロミック分子層自身もまた液晶と接することによって再配向することがわかっており⁷⁾、今後、様々な手法を用いて総合的にフォトクロミック分子と液晶分子の相互の関わりを捉えていくことが必要である。

文 献

- 1) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, and K. Aoki, *Langmuir*, **4**, 1214 (1988)
- 2) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, Y. Kawanishi, and K. Aoki, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 5 (1989)
- 3) T. Seki, T. Tamaki, Y. Suzuki, K. Kawanishi, K. Ichimura, and K. Aoki, *Macromolecules*, **22**, 3505 (1989)
- 4) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, Y. Kawanishi, T. Tamaki, and K. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**-3, 289 (1989)
- 5) 川西祐司, 市村国宏, 「クロミック材料と応用(市村国宏監修)」, シーエムシー, p 17 (1989)

- 6) 川西祐司, 玉置 敬, 市村国宏, 写真学会誌, **52**, 413 (1989)
- 7) 市村国宏, 川西祐司, 関 隆広, 玉置 敬, 青木功荘, 池田光弘, 高分子討論会予稿集, **38**, 2410 (1989)
- 8) 繊維高分子材料研究所研究報告, 「分子メモリの調査研究」, No. 141 (1984)
- 9) S. Tazuke, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26-4**, 3 (1987)
- 10) 関 隆広, 市村国宏, 「新・光機能高分子の応用(市村国宏編)」, シーエムシー, p 19 (1988)
- 11) M. Eich, J. H. Wendorff, B. Reck, and H. Rindsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 59 (1987)
- 12) T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, and S. Tazuke, *Macromolecules*, **23**, 42 (1990)
- 13) T. Seki and K. Ichimura, *Polym. Commun.*, **30**, 108 (1989)
- 14) T. Seki and K. Ichimura, *Thin Solid Films*, **179**, 77 (1989)
- 15) 関 隆広, 川西祐司, 玉置 敬, 市村国宏, 青木功荘, 高分子討論会予稿集, **38**, 2413 (1989)
- 16) L. T. Creagh and A. R. Kmets, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **24**, 59 (1973)
- 17) 関 隆広, 川西祐司, 玉置 敬, 市村国宏, 高分子年次大会, **39**, 511 (1990)

(平成2年3月16日受理)

賛助会員入会社 (2社2口)

ローヌ・プーランジャパン株式会社 1社1口
日本石油化学株式会社 1社1口

正会員入会者 (38名)

	紹介者		紹介者
田中 聡(福山製紙)		中原 修一(鐘紡)	板橋 義夫
有賀 千紀(大妻女大)	中村 邦雄	吉岡まり子(京大)	
松田 裕司(東大)	江前 敏晴	尾崎 博和(防衛庁)	
増子 豊忠(帝人)	岡山悠治郎	石原 茂久(京大)	飯塚 堯介
津田 真(大津毛織)	森實 弘司	小原 正義(京大化研)	片山 健一
吉田 隆(富士写真フィルム)		村上 昌三(京大化研)	片山 健一
池田 雅彦(帝人)	村瀬 泰弘	橋本 和彦(名古屋大)	
北原 洋(帝人)	村瀬 泰弘	河西 貴子(大妻女子大)	加藤 敏子
久野 正(帝人)	村瀬 泰弘	齋藤 淳子(大妻女子大)	加藤 敏子
鈴木 東義(帝人)	村瀬 泰弘	金 海珍(東工大)	坂本 宗仙
田代 幹雄(帝人)	村瀬 泰弘	岩脇 寿雄(T.I.プランニングオフィス)	大江昭二郎
長井 宏行(帝人)	村瀬 泰弘	佐々木康三(ブリヂストン)	
広野 浩由(帝人)	村瀬 泰弘	森永 啓詩(ブリヂストン)	
辻井 敬亘(京大化研)	宮本 武明	瀬戸 房子(鹿児島大)	
箕田 雅彦(京大化研)	宮本 武明	興石 元嗣(タキヒヨー)	松本 健次
芦澤 賢一(埼玉県織工試)	飯田 紘	生駒 聖子(花王)	
及川 肇(岩手県警)		斉藤 修(旭化成)	安芸 元幸
塩原みゆき(フジテレビ商品研)	小川昭二郎	鈴木 壽次(紅三)	
呉 秉実(韓国国立工試)		田中 秋郎(三菱レイヨン)	岩田 浩

学生会員入会者 (5名)

	紹介者		紹介者
金子 美和(慶応大)	大塚 保治	中村 恵美(和洋女大)	梶山 孝一
高野 祐輔(慶応大)	大塚 保治	鄭 秋子(文化女大)	成瀬 信子
西田俊一郎(慶応大)	大塚 保治		