

### 分子集合に基づく光応答ソフトマテリアル構築の新手法の開発

Development of New Strategies for Photoresponsive Soft materials Based on the Molecular Assembly



光励起は非接触操作で材料システムの構造や機能特性を制御しスイッチングできる特徴があり、すでに液晶ディスプレイ製造で用いられている光配向技術をはじめ、将来へ向けての新規デバイス構築への多様な応用が期待されている。高分子や液晶材料等のソフトマテリアルに光応答機能を付与する手法は現在スマート材料化学の大きな潮流となっている。関隆広氏は、アゾベンゼンを用いた増幅的な応答機能を有する高分子や液晶システム研究をその潮流の黎明期から開始し、数多くの光制御ソフトマテリアル系を提案・実証して当分野を先導してその発展に大きく貢献した。以下に同氏の主な業績を紹介する。

#### 1. 階層構造を持つ高分子薄膜系の光配向

液晶ディスプレイの製造に用いられる光配向技術は、基板上に設けた光反応高分子薄膜に偏光照射や斜めから光照射を施すことで高分子膜に適切な分子配向を誘起し、その上方に存在する液晶分子の配向を誘起する。関氏はこの原理を以下に述べる多様な階層構造の分子配向制御へ拡張し展開した。

側鎖型液晶高分子膜を基板に塗布すると、メソゲンが基板に垂直方向に配向するため、アゾベンゼンをメソゲンとした液晶系で光応答系を構築すると、基板に垂直方向から照射する光には吸収率が低下する難点があった。関氏は基板表面開始に基づく高密度ブラシ型の側鎖型液晶高分子の調製を行い、メソゲンを基板に平行に配向させ、直線偏光照射により高い面内配向特性を有する液晶高分子膜系を実現した。さらに、アモルファス高分子に少量添加した液晶性ブロック共重合体を表面偏析させることにより、自己集合化に基づく簡便な高密度液晶高分子ブラシ形成手法も提案した。この手法で得られる高分子ブラシ構築手法は平面基板に限られるものではなく、例えばハニカム状の高分子膜表面にアゾベンゼン高分子ブラシを形成させることで、そのハニカム空洞内に封入した球状のネマチック液晶の配向モードを光でスイッチングするなど、新たな光学素子の構築への提案を行った。

ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の配向を自由に制御する手法の開発はブロック共重合体の利用範囲を広げる上で重要である。関氏はアゾベンゼンを有する液晶性ブロック共重合体を用いて直線偏光照射によるマイクロ相分離構造の光配向とその光再配向を実現した。光配向操作は簡便な光源と装置で容易にマイクロ相分子構造の誘導組織化を施すことができる上に、配向を後から自由に書き換えができる特徴がある。このプロセスは分子レベルでの光配向現象がより大きな階層構造であるマイクロ相分離構造の配向を誘起できる興味深い現象である。放射光X線施設を利用してリアルタイムで構造変化を観測し、分子レベルと相分離構造とが強い協同性をもって配向変化を起こし、過渡的な段階で細かくドメインが分割されて回転して配向変化がもたらされる機構を明らかにした。

#### 2. 自由界面からの光応答制御

液晶分子の表面光配向現象はこれまで固体基板表面を用いて行われてきた。これに対して、関氏は基板に塗布した液晶高分子膜の空気側の表面(自由界面)にアゾベンゼン高分子の光応答スキン層を熱的に表面偏析させることで、この界面から可逆的に分子配向を施す手法を新たに開発した。この手法により、従来にはない光配向プロセスが実現できる。例えば、インクジェット手法で光配向膜を描画した部分のみを配向制御させるなど、これまでにない液晶配向技術の展開の可能性を示した。

また、関氏は高分子膜最表面の表面張力勾配で生じるマランゴニ対流を光で制御し表面加工を行う手法を開発した。アゾベンゼンの側鎖型高分子膜の表面に表面張力の異なる高分子をインクジェット描画することで、紫外光照射による膜のスメックチック液晶相→等方相の光相転移に伴う粘性の大きな低下によってマランゴニ対流が開始され、描画した場所に溝を形成させるプロセスを提案した。マランゴニ対流は塗装やスピコート時の高分子膜表面の平滑性を失わせる技術的に厄介な現象であるが、この成果は表面形状加工のプロセスへと積極的に利用できることを示すものである。マランゴニ対流は19世紀からよく知られる物理現象であるが、この成果はその現象を時空間的に光で制御できることを示した意義もある。

上記成果と関連し、光に応答しない液晶高分子膜の表面に水面Langmuir膜の転写によりアゾベンゼン高分子の分子膜を設け、パターン露光で生じるアゾベンゼン分子膜の表面張力勾配のみで膜全体の物質移動が誘起されることを実証した。現象不要で表面にレリーフを形成できる光誘起物質移動現象(表面レリーフ(SRG)形成)はこれまで国内外で広範に研究されてきた。これまで光の勾配力、分子体積変化、相互拡散、平均場理論、相変化等で解釈されてきたが、最表面の表面張力の効果はこれまで考慮がなく、この成果は25年以上研究されてきたSRG形成の解釈において当該分野に一石を投じるものとなった。さらに、エラストマー表面にアゾベンゼン液晶高分子を表面に設け、表面膜のヤング率を光で制御することによるリンクル形成の光制御も提案した。

以上のように、関氏の研究は独自の発想に基づき数多くの増幅作用を伴う光応答液晶高分子膜系を提案し実証したもので、当該分野の新機軸を作った。界面と階層構造のインタープレイを基軸とする光応答高分子材料の設計指針の提出は、ソフトマテリアル研究領域に大きなインパクトを与えるとともに産業技術へと通じる道も拓き、それらの成果は国内外で高く評価されている。よって、同氏の業績は日本化学会賞に値するものと認められた。