

## アゾ混合強誘電性液晶における Slippery 界面と重合効果

(<sup>A</sup>京大院・理、<sup>B</sup>JST-CREST、<sup>C</sup>DIC) ○阪辻和希 <sup>A, B</sup>・高西陽一 <sup>A, B</sup>・西山伊佐 <sup>B, C</sup>・山本潤 <sup>A, B</sup>

【はじめに】スメクチック C\*相(SmC\*相)は、一次元周期構造(層構造)を形成する液晶相の1つである。さらに分子長軸は層法線に対してある角度だけ傾いている。この極角方向の傾きはどの層でも同じであるが、傾く方向(方位角)はキラリティにより隣接層間でわずかにずれ、分子配向にらせん構造が生じ、層法線方向から見ると液晶分子の傾き方位をスメクチック層面上に表す C ダイレクターと呼ばれるベクトルは面内等方となる(図 1 左)。また、各層で層法線と分子長軸に垂直な方向に自発分極を持ち、層に平行な電場を印加すると、図 1 右のように自発分極を電場の向きにそろえようと液晶分子は円錐上を回転する。SmC\*相は初めて強誘電性が見いだされた液晶相(FLC)である。

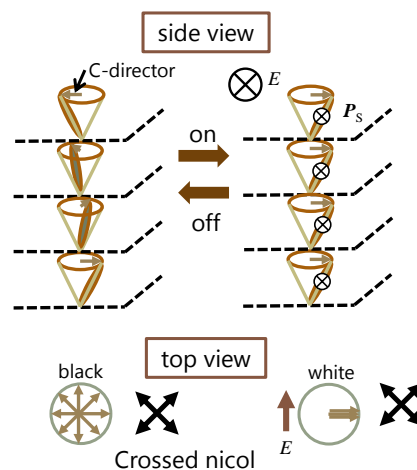


Fig.1 Schematic illustration of SmC\*.

FLC を層法線が基板に対して垂直になるように配向させると、そのらせんピッチが可視光以下では、らせん軸方向からクロスニコル下で観測すると、電場 0 においては暗状態となる(図 1 左)。一方で、電場電極を用いて水平電場を印加し、クロスニコルを電場に対して 45°の向きに設定しておく、明状態への極性高速応答(< 100 μsec)を実現することができる(DH-FLC モード)。しかしながら、駆動電圧がネマチック液晶に比べて大幅に上昇する(> 10 V/μm)ことが障害となり、実用化には至っていない。そこで DH-FLC の低駆動電圧化に向けて提案されたのが Slippery 界面である[1]。アゾ色素混合 FLC に紫外光を照射すると、アゾ色素の異性化によって、等方-キラルス멕チック(I-SmC\*)相分離状態が誘起され、等方相のドロップレットが発生する。アゾのシス体を含む極性の強い等方相は電極下に凝集し、液体の壁が形成される(図 2(b))。我々は、この等方(液体)相と SmC\*の界面を Slippery 界面と呼び、Slippery 界面においては、液晶分子回転が容易となり、低駆動電圧で高い透過率を得ることに成功している。しかしながら、相分離領域の温度範囲が狭く、また、相分離状態が紫外光照射の停止によって消失するため、低電圧化の効果が紫外光照射下かつ狭い温度範囲に限定されることが問題であった。そこで我々は、光重合性のアゾ色素モノマーを用い、等方相の相分離領域を高分子ゲルとすることで、Slippery 界面を広い温度範囲で安定化できないかと考えた。高分子ゲル状態では、巨視的には安定な弾性体として存在するが、十分な溶媒を含む膨潤状態ではマイクロには液体と類似の状態を保ち、液晶分子

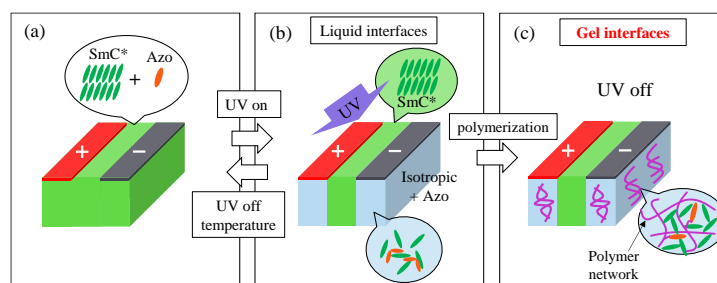


Fig. 2 Schematic diagram of FLC in the homeotropic alignment of In plane switching cell: (a) FLC without slippery interfaces, (b) azo doped FLC with liquid slippery interfaces and (c) FLC with gel interfaces.

の自由な回転運動を可能とする Slippery 界面として機能が保持されると考えた(図 2(c)).

**【実験】** 混合強誘電性液晶にアゾ色素と二官能モノマー(バインダー)を様々な割合で混合し、試料を作製した。アゾは、重合性官能基としてアクリル基を持つ、メタクリル酸 11-[4-(4-ブチルフェニルアゾフェノキシ)]ウンデシル、バインダーは 1,6-ビス(アクリロイルオキシ)ヘキサン(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>)を、重合開始剤は IRGACURE784(吸収波長 440 nm、460 nm)を用いた。垂直配向処理を施したセル厚 2 μm の IPS セルに試料を封入した。SmA-SmC\*転移点付近で試料に紫外光(以下 UV、中心波長 365 nm)を照射してアゾ色素を異性化し、Slippery 界面を形成した。この状態で青紫光(波長 400 ~ 440 nm)を照射してバインダーを重合させた。0 → +E → 0 → -E のような階段状の電場を基板面に平行に、クロスニコルに対して 45°の向きに印加し、透過光強度を測定した。

**【結果と考察】** 図 3 に透過率の温度依存性を示す。透過率は、得られた透過光強度  $I$  を SmA 相のパラニコルでの透過光強度  $I_{para}$  で割った量として定義した。アゾのみ混合した FLC に UV を照射すると、液体の Slippery 界面が形成され、 $T - T_c = -15 \sim -25$  °C の温度範囲では高い透過率を示したが、 $T - T_c \sim -25$  °C 以下では、2 相共存領域から外れるため、透過率は減少した(●印)。また、UV 照射を止めると、全温度領域で純粋な FLC とほぼ同程度まで透過率が減少した(□印(純粋な FLC)と○印(UV 照射停止後))。一方、バインダーを 3.9 wt% 混合して重合した試料は、UV 照射を停止した後でも、また温度が低下しても高い透過率を維持した(青の△印(UV 照射停止後))。バインダー濃度が 5.0 wt% 以上になると、重合後の透過率は急激に減少した。これは、バインダー濃度が増加することによってポリマーネットワークの架橋密度が上がり、より硬い界面が形成された結果だと考えられる。これらの結果より、バインダーを添加し重合することによって、Slippery 界面が安定化されることが示された。特に、バインダーを 3.9 wt% 混合して重合した試料は、液体の Slippery 界面と同程度の高い透過率が保持されることから、ある適当な濃度のバインダーを重合することによって形成されるゲル界面においては、微視的なスケールでは液晶分子が容易に回転できるような、Slippery 界面として機能が保持されることも示された。また、高濃度のバインダーでは、透過率が純粋な FLC 近くまで減少したことより、ゲル界面がバインダー濃度の増加によって Slippery 界面としての機能を失い、液晶分子をアンカリングするような界面へと変化したと推測される。

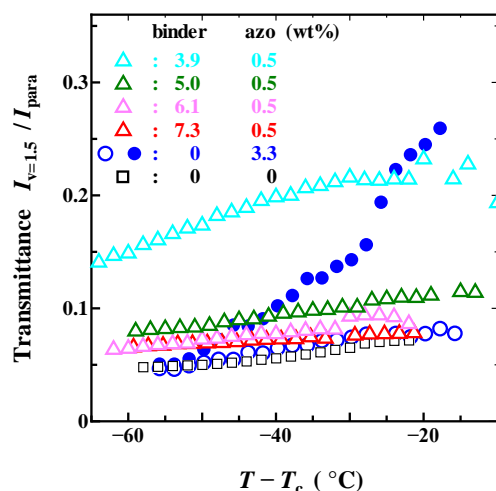


Fig.3 Temperature dependence of transmittance; pure FLC (□), azo doped FLC (○ (after turning off UV) and ● (under UV)) and FLC after gelation (△ (after turning off UV)). The concentration of an azo dye and a binder are shown in the figure.  $T_c$  is a phase transition temperature from SmA to SmC\*. Applied electric field is 1.5 V/μm.

[1]山本潤、西山伊佐、日本液晶学会討論会(2015) 3A05

**【謝辞】** 当研究は JST-CREST 課題(Grant番号 JPMJCR1424)として援助を受けた研究成果です。