

# 研 究 報 告 書

## 「動く光を利用した分子配列技術の構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 26 年 10 月～平成 30 年 3 月

研 究 者: 宍戸 厚

### 1. 研究のねらい

人間社会の質向上に貢献する機能材料の力学特性・電気伝導度・熱伝導あるいは光学特性の向上は、これまで優れた機能分子の開発によって主導されてきた。一方自然界を見渡せば、繊維や骨を始めとして生物はありふれた異方分子から精緻な異方構造を構築し活用している。すなわち、長い歴史を経て洗練された生物が、材料機能性能の飛躍的向上には分子配列制御が必要不可欠であることを教えている。

既存の分子配向法には極めて原始的な力学延伸やラビング処理が実用技術として利用されている。力学延伸は簡便であるものの、異方性の低さに難がある。また、表面を布で擦るラビング処理により分子を並べる分子配向膜は、液晶ディスプレイに実用されているが、発生する埃と静電気に加え煩雑なプロセスが大きな問題となっている。最近では光を用いた分子配向法が提案されている。ただし特異的な光応答部位が欠かせないため、配向できる物質群が極めて限定されてしまう点に難がある。分子構造の制約から解放されて多彩な分子を自在に配向できれば、機能材料イノベーションを加速することは疑いない。

自然界の生命活動は極限まで高効率化されているが、そのあらゆる活動を規定する起源は太陽光強度の空間分布と時間変化に他ならない。一方、人間は強度が均一かつ静的な光の利用を前提として装置やプロセスを開発した結果、高価かつエネルギー効率の低い光利用に留まっている。申請者は、既存の技術開発を押し進めて光の時空間均一性を高め分子配向を誘起するよりも、むしろ逆に光の不均一性や動きを積極的に活用することで、より精緻かつエネルギー効率の高い分子配向法が実現できるとの着想に至った。そこで本提案では、既成概念を根本的に覆し、動く光を利用した新しい分子配列制御法を構築するとともに、分子配向フィルムの特異的物性を明らかにすることを目的とした。具体的には、(1)光の空間的動きと(2)光の時間的動きに着目した新たな分子配向法の開発と、(3)フレキシブル高分子フィルムの力学解析の三項目に焦点を絞り研究を遂行した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、動く光を利用した新しい分子配列制御法を構築するとともに、分子配向フィルムの特異的物性を明らかにすることを目的とした。具体的には、(A)光の空間的動きと(B)光の時間的動きに着目した新たな分子配向法の開発と、(C)高分子フィルムの力学解析の三項目に焦点を絞り研究を遂行した。以下に概要を示す。

#### (A) 光の空間的動きを利用した分子配向法の開発

分子配向機構の解明を目指して分子配向プロセスの可視化を検討した。自作の偏光顕微

鏡により光重合過程をリアルタイムで観察し、光の動きが分子配向を誘起する鍵であることを確かめた。本手法を用いることにより異種分子であるアゾベンゼンやオリゴチオフェンを配向できた。また、大気中でも安定なオキセタンモノマーとカチオンを発生する光開始剤の組み合わせについても検討し、本分子配向法の汎用性を確認した。微細な空間パターンによる紫外光照射が可能な照射装置等を用いて、分子配向パターンの誘起を検討した。パターン露光の形状と動きをより緻密に設計することにより、従来法を比べて 1/10,000 の微細放射状分子配向構造体を一段階形成できることを明らかにした。

#### (B) 光の時間的動きに着目した新たな分子配向法の開発

高分子安定化色素ドープ液晶の光分子配向挙動における、初期分子配向の影響と基板表面処理の影響について検討した。初期分子配向をハイブリッド配向にすることで、分子配向に必要な光強度を一桁低下できた。さらに、基板表面のシランカップリング剤濃度を減少することにより 30% 光強度が低下することを見出した。次に、高分子安定化色素ドープ液晶の分子配向変化に伴う防眩挙動を調べた。分子配向変化によりフィルムの吸光度が増加し、眩しさを和らげる防眩効果を発現することを確認できた。

#### (C) フレキシブル高分子フィルムの力学解析

フレキシブルなフィルムの湾曲に伴う表面歪みの定量解析に取り組んだ。フィルムの曲げに伴う表面歪みの自動計測装置の開発を進め、フレキシブルエレクトロニクスに用いられる汎用フィルムへの適用可能性を検討した。PEN フィルムの湾曲に伴う表面ひずみを計測し、一般的に用いられている理論値と比較検討し実測ひずみが理論値よりも大きいことを明らかにした。

### (2) 詳細

#### 研究テーマ A 「光の空間的動きに着目した分子配列技術の構築」

光の空間的動きによる光重合で分子が配向するメカニズムの解明を検討した。自作の偏光顕微鏡により光重合過程における分子配向誘起を観察した結果、光重合と分子配向誘起には誘導期が存在することが明らかとなった。また、フォトマスクの明部と暗部の境界から暗部に向かって分子配向が誘起されることがわかった。異種分子の配向については、アゾベンゼンとオリゴチオフェンいずれの色素分子も光重合により配向誘起が可能であることが明らかとなった。重合温度の影響を調べたところ、モノマーが非液晶であってもポリマーが液晶相温度では高配向秩序度(>0.5)で分子配向を誘起できることが明らかとなった。さらに、ポリマーが等方相となる温度の光重合においても、分子配向を誘起でき、ラビング処理などの従来法と比較して強い配向能を有することがわかった。

従来アクリレートモノマーと光開始剤の組み合わせによりラジカル重合を行い、分子配向を誘起していたが、大気中においては酸素による重合阻害が課題であった。そこで、大気中でも安定なオキセタンモノマーとカチオンを発生する光開始剤の組み合わせにより、カチオン重合を用いた分子配向を検討した。カチオン重合においても光を動かしながら重合を行うことにより一軸分子配向を誘起できる事が明らかとなった。さらに、大気中でも重合できる利点を活かして、オープン系でも分子配向を誘起する事に成功した。本成果は、動く光で分子配列を行う手法の原理的な汎用性を示しており、極めて意義深い。

光を動かしながら重合することにより分子配向を直接誘起できることをこれまでに明らかにしている。本研究過程で、試料作製後の冷却プロセスを遅くすることにより、明確な相分離構造が発現することを見出した。さらに、その相分離構造は光の移動方向に沿って大面積に均一配向することが明らかとなった。冷却速度に加えて、光強度、光移動速度、セル厚などの条件検討を行った。相分離構造が重合過程に伴い発現し、最終的にシリンダー構造となって、光移動方向へ配列することを確認した。

また、微細な空間パターンによる紫外光照射が可能な照射装置等を用いて、様々な分子配向パターンを誘起できる事を明らかにした(図 1)。パターン露光の形状と動きをより緻密に設計することにより、従来の手法では不可能な二次元分子配向パターン構造体の形成を検討した。円状の露光パターンを拡大しながら照射することにより放射状の分子配向を誘起することがわかった。さらに、角状の周期パターンを照射することにより、放射状分子配向構造体を一段階照射で作成できた。既存の偏光を用いた手法では放射状分子配向の最小サイズは 5 mm x 5 mm であるのに対して、本手法を用いることにより 50  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$  まで 1/10,000 微細化できた。本手法に必要な光エネルギーは現行の光配向法と比較して 1/100 程度であることから省エネルギープロセスであることがわかった。さらに、色素と偏光光源が不要であるため、高い汎用性を有することが明らかとなった。

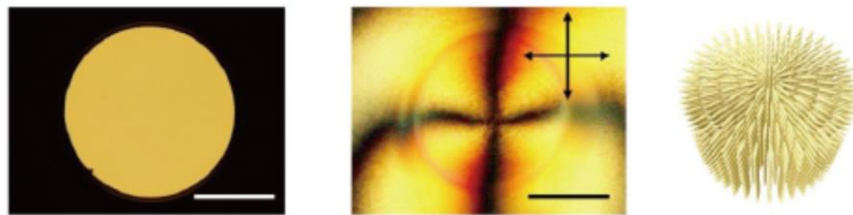


図 1. パターン露光による放射状分子配向パターンの誘起 (Appl. Phys. Express, 2016, 9, 072601)。左)ピンホール, 中央)偏光顕微鏡画像, 右)分子配向図。スケールバー: 100  $\mu\text{m}$ 。

#### 研究テーマ B 「光の時間的動きに着目した分子配列技術」

光の時間的動きに着目した分子配列技術の構築においては、初期配向がハイブリッド配向の高分子安定化色素ドープ液晶に光照射を行うことにより、従来と比較して 1/8 の光強度(0.4 W/cm<sup>2</sup>)で分子配向を誘起することが出来た(図 2)。また、架橋剤を添加し光重合することによりポリマーネットワーク安定化色素ドープ液晶を作製した。このセルを用いて分子配向挙動を検討したところ、分子配向に必要な閾値強度が 1/2 に低下することが明らかとなった。初期分子配向がホメオトロピック配向性のセルにおいては、閾値強度は入射角度依存性を示し、入射角が増大するにつれて閾値強度はさらに減少した。また、分子配向に伴うレンズ効果に加えて、吸光度が増加することを確認した。一方、高分子安定化色素ドープ液晶の光分子配向挙動における、基板表面処理の影響についても検討した。ホメオトロピック配向を誘起するシランカップリング剤の濃度を低下するにつれて、分子配向に必要な光強度が最大 20%低下することを見いだした。

次に、分子配向変化に伴う本質的な吸光度の増加による防眩挙動を検討した。光強度を認識して強い入射光でのみ分子配向変化が起こることを確認している。分子配向変化の誘起に伴う色素配向変化がフィルムの吸光度の増加を引き起こせば、眩しさを和らげる機能材料と

して期待できる。入射光強度を増大しながら、透過光の光強度を計測し、透過率の光強度依存性を調べたところ、分子配向変化が起こる光強度に対応して透過率が大きく減少した。確かに防眩効果を示す材料であることが明らかとなった。ここで、液晶の分子配向変化により誘起されるレンズ効果を観測し強い光を弱めるだけでなく、分子配向変化に伴う本質的な吸光度の増加による防眩挙動の誘起にも成功した。

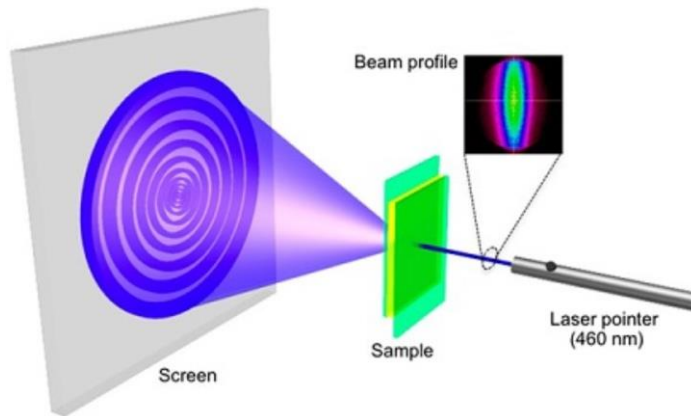


図 2. 高分子安定化色素ドープ液晶フィルムの防眩挙動 (Sci. Rep., 2015, 5, 9890)。

#### 研究テーマ C 「フレキシブル高分子フィルムの力学解析」

フィルムの力学解析では、フィルムを湾曲することにより誘起されるフィルム外面のひずみを簡便に定量する装置の開発を検討した。柔軟なポリジメチルシロキサン(PDMS)フィルムでは、押し込み量を増やし印加ひずみが増大するにつれて表面の膨張が二次元的に変化する事を見いだした

フレキシブルエレクトロニクスで広く用いられるポリエチレンナフタレート(PEN)フィルムの湾曲ひずみを定量し、膜厚に応じたひずみを曲げながらリアルタイムに測定した。PDMS フィルムを薄膜化し、光を回折するグレーティングラベルに用いることで、汎用性基板である PET や PEN などの高分子フィルムの湾曲による表面歪みの計測を検討した。興味深いことに、測定された歪みと従来の理論値との比較検討を行ったところ、湾曲に伴う表面ひずみが現在広く利用されている固体力学理論値から大きく外れることを見出した。また、岡本研究者との共同研究により、岡本研究者が設計合成した有機半導体単結晶を PEN フィルム上で湾曲し異方的な圧縮ひずみを導入したところ、移動度が 70%も向上する事を明らかにした。

### 3. 今後の展開

色素と偏光光源の組み合わせ無しで微細な分子配向パターンを一段階形成できる利点をいかして、フレキシブルディスプレイやソフトロボット材料など次世代機能材料への本手法の応用が期待される。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

三つの研究テーマについて目的を概ね達成できた。期間内に招待口頭発表 55 件、国際論

文 15 件, 受賞 1 件, プレスリリース 2 件, 新聞およびテレビでのメディア紹介 5 件を行い, 研究で得られた成果をすみやかに社会へ情報発信できた。当初予定通りの研究実施体制にて研究費を執行した。研究成果は昨今研究が大きく進展しているフレキシブルディスプレイなどへの応用が可能であることから研究成果の科学技術及び社会・経済への大きな波及効果を有するものと考え得る。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

当初の研究目的を達成し、期待以上の興味深い結果を得ている。以上の成果を、招待口頭発表55件、国際論文15件、受賞1件、プレスリリース2件、新聞およびテレビでのメディア紹介5件にて、社会へ情報発信した。計画に基づいた実施体制にて適切に研究費を執行している。国際強化支援の増額を有効に利用し、国際コミュニティでのネットワーク形成を精力的に展開している。中心的な研究成果が2017年11月にSci. Adv.誌にて論文発表されJSTから共同プレスリリースされた。今後産業界への大きな波及効果が見込まれる。

本さがけ研究の成果が認められ、日本学術振興会創造機能化学第 116 委員会運営委員および情報科学用有機材料第 142 委員会運営委員に着任した。さがけ期間内に基調講演を含む 16 件国際招待講演を行い分野内でのトップランナーとして注目されている。今後は機能有機材料分野の次世代リーダーとしての活躍が期待される。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. K. Hisano, M. Aizawa, M. Ishizu, W. Nakano, Y. Kurata, N. Akamatsu, C. J. Barrett, A. Shishido, Scanning Wave Photo-Polymerization Enables Dye-Free Alignment Patterning of Liquid Crystals, *Science Advances*, 2017, **3**, e1701610. 2017 年 11 月 11 日発行プレスリリース予定
2. N. Akamatsu, K. Hisano, R. Tatsumi, M. Aizawa, C. J. Barrett and A. Shishido, Thermo-, photo-, and mechano-responsive liquid crystal networks enable tunable photonic crystals, *Soft Matter*, 2017, **13**, 7486–7491. Back Cover 選出
3. K. Hisano, Y. Kurata, M. Aizawa, M. Ishizu, T. Sasaki, A. Shishido, Alignment layer-free molecular ordering induced by masked photopolymerization with non-polarized light, *Appl. Phys. Express*, 2016, **9**, 072601.
4. T. Kubo, R. Häusermann, J. Tsurumi, J. Soeda, Y. Okada, Y. Yamashita, N. Akamatsu, A. Shishido, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Yanagisawa, H. Matsui, J. Takeya, Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing strain, *Nature Communications*, 2016, **7**, 11156. 日刊工業新聞にて紹介
5. Laser-pointer-induced self-focusing effect in hybrid-aligned dye-doped liquid crystals  
J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Mamiya, A. Priimagi, A. Shishido

*Scientific Reports*, 2015, 5, 9890. 日経産業新聞にて紹介

(2) 特許出願

なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

**主要な学会発表**

Photoalignment control of dye-doped and dye-free liquid crystal systems

A. Shishido

Keynote lecture at SPIE Organic Photonics + Electronics, Liquid Crystals XXI, San Diego Convention Center, San Diego, USA, August 6-9, 2017.

他国際会議招待講演 15 件

**受賞**

「2016 年度日本液晶学会論文賞」(2016)

**プレスリリース**

1. 「強い光 弱めるフィルム 住宅窓やショーウィンドー向け」(2015 年 5 月)

日経産業新聞・科学新聞・TBS テレビ「未来の起源」

2. 「大面積の分子配向を一段階で光パターン形成」(2017 年 11 月)

東京工業大学と JST 共同発表