

令和 3 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01851

研究課題名(和文) イオンの局在化による新たな分子自己組織化メカニズムの確立と光機能性ゲルへの応用

研究課題名(英文) Establishment of a molecular self-organization mechanism using localized ions and its applications for photonic functional materials

研究代表者

佐々木 裕司 (Sasaki, Yuji)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：00649741

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：液晶材料で観察される分子配向のトポロジカル欠陥を、イオンの局在化を利用することで、マイクロな領域に規則正しく並べる手法について検討を行った。液晶材料を封入する基板表面を紫外線オゾン洗浄することによって、液晶分子の種類を選ばずにトポロジカル欠陥を整列させる手法を確立した。様々な化合物について実験を行うことで、試料中に含まれるイオンの局在化に関する知見を得た。紫外線オゾン洗浄を選択的な領域に行うことで、自己組織化によるパターン形成を広範囲に渡って極めて一様に制御できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液晶材料において分子配向を制御することは、応用面から常に重要である。従来の液晶デバイスでは、分子配向の欠陥は不必要なものとしてきた。それに対し、近年になり、欠陥構造に由来する光学特性を利用した素子が実用化されはじめ、分子配向欠陥を制御する方法の確立が必要とされている。本研究では、分子配向欠陥を規則正しくマイクロなスケールで配列させるボトムアップ型の手法を確立した。欠陥を使った光学実験を実験室レベルで容易に実施できるようになると期待される。

研究成果の概要(英文)：A bottom-up method for micropatterning topological defects in nematic liquid crystals (NLCs) is explored. In this study, we used ultraviolet/ozone treatment in order to align the director field of NLCs on a polysiloxane surface. A micropattern formation of topological defects was observed for various types of NLCs. The effect of the accumulated ions contained in NLCs was examined. Particularly, by applying area-selective surface modification, it is found that the uniform micropattern can be observed over a large area. The idea enabled to generate different types of patterns, which could be useful for further optical studies.

研究分野：ソフトマターの物理

キーワード：液晶 自己組織化 パターン形成 表面改質

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マイクロ・ナノスケールの周期的な構造は、光学をはじめとする様々な分野で重要な役割を果たしている。それに伴い、機能性を兼ね備えた微細な周期構造の作成も必要となる。ナノテクノロジーの進歩によって、微細加工技術は大きな進展を見せている。一方で、しばしば特殊な装置を必要とし、コストがかかることも多い。それに対して、材料が自発的に形成する微細構造を利用することは、単純なプロセスで済むだけでなく低コストな手法として期待される。特にソフトマターの自己組織化は新たな機能的な構造を作り出すうえで大きな役割を果たすと期待される。その中でも液晶材料は電氣的・光学的な異方性を有することから、エレクトロニクスなどの応用において重要な物質である。

近年、申請者らは特定の液晶材料と界面を組み合わせた際に、分子配向のトポロジカル欠陥が規則正しく自己組織化することを見出した。液晶におけるトポロジカル欠陥は特殊な光波を作り出す光学素子として利用できることが近年になって分かっている。そのため、トポロジカル欠陥が整列する現象は液晶材料を用いた新奇な応用研究へ繋がることが期待される。しかしながら、その自己組織化のメカニズム、およびパターンを示す一般的な材料の組み合わせについては分かっていなかった。

2. 研究の目的

これまでに申請者らは、液晶の配向欠陥が自己組織的に整列する様子に関して、その基本的な特徴について報告をしてきた。先行研究を踏まえると、液晶中に含まれるイオンの局在化と、イオンを閉じ込める界面の役割が重要であると予想されている。そこで本研究では、意図的にイオン性物質を少量添加した液晶材料を用いて、分子配向欠陥をマイクロにパターンニングするための一般的な手法を確立することを目的とした。液晶化合物および界面に塗布する材料の組み合わせを様々な変化させることで、パターン形成を普遍的に観察するための条件を調べた。材料に関しては、液晶単体のみに限らず、液晶混合物や液晶性モノマーなどを検討した。現象を一般的に観察できるようになった後、自己組織化のメカニズムとイオンの振る舞いについての知見を得ることを目指した。最終的に、そのメカニズムを踏まえた新しいパターン形成の可能性について検討を行った。

3. 研究の方法

パターンを構成する配向場の構造、およびそれを作り出すための試料セルの作成方法について述べる。まず、本研究で取り扱う欠陥構造の配向場を図1に示した。負の誘電異方性をもつ液晶材料を垂直配向させた後、z軸方向に交流電場(電圧)を印加すると、ある閾値以上の値で分子が再配向を行う。(フレデリクス転移) 分子が傾く方向を定めていない場合、配向はxy平面内の任意の方向に傾くことになり、その結果として図1A,Bのような構造を形成する。特に上から見た場合、xy平面に投影した配向場はトポロジカル欠陥の構造をとる。申請者らは表面にフッ素系の高分子(CYTOP、ACG)を用い、そこにイオンを少量ドーブしたネマチック液晶(CCN37)を注入した場合に、この欠陥が規則正しく並ぶことを見出している。

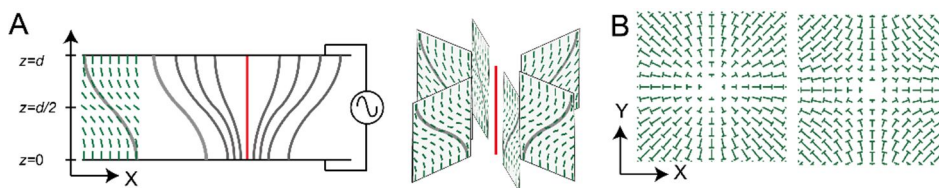


図 1: 電場印加における配向場の変化。(A) 横から見た時の様子。(B) $z=d/2$ の面をz軸方向から見た場合。

本研究で作成したセルの基板の概略を図2に示す。材料を検討した結果、透明電極(ITO)膜付ガラスに二層の薄膜を準備することにした。ITO膜付ガラスにシロキサン系の高分子(ここでは絶縁材料として市販されているスピノングラス(SOG)材料(ACCUGLASS 512B, Honeywell)やKR-251(信越化学))を塗布した。ポリシロキサンの膜はスピノコートによって準備され、分光器を用



図 2: 基板の準備

いて厚さを調整した。以下で述べるが、ポリシロキサン樹脂だけでは配向を定めることは難しいため、表面にさらにシランカップリング剤を塗布した。但し、スピコートしただけの表面には十分にシランカップリング剤を吸着させることができない。この問題を解決するために、ポリシロキサンの表面に対して紫外線オゾン洗浄を行い、表面を改質した。表面改質した基板を垂直配向用のシランカップリング剤(例えば DMOAP)の水溶液に 1 時間程度浸漬させた。

上記の方法で作成した基板を用いて試料セルを作成した。波形発生器からの信号を増幅させて試料セルに交流電圧を印加する。本研究では最大で 200V_{pp} の電圧を印加した。パターンを観察については偏光顕微鏡観察を行う。

4. 研究成果

幾つかの液晶試料について実験を行った結果を図 3 に示す。実験結果の一般性を示すため、化学構造が異なる液晶化合物を選んだ。表面改質をしていないスピコングラス(SOG)膜における配向状態が上段に示されている。偏光顕微鏡を使うと色づいた様子が観察されており、分子は垂直配向をしていないことが確認できる。続いて、紫外線オゾン洗浄を行った後、DMOAP で処理した基板を使って分子配向を調べた様子が図 3C である。すべての試料について、暗視野であることが確認できる。シランカップリング剤がスピコングラス表面に結合し、垂直配向を促していることが分かる。SOG 材料の表面を DMOAP で処理したセルにイオンを添加した液晶材料を注入し、交流電圧を印加した時の様子が図 3D である。すべての試料において分子配向欠陥(umbics 欠陥と呼ばれる)が整列したことによる格子状のパターン形成を観察することができる。したがって、絶縁性のある界面において垂直配向を実現することができれば欠陥を規則正しく配列可能であると言える。

この手法は混合液晶材料についても適用可能である。例えば図 3E のように、誘電異方性が正の材料の割合が多い試料に対しても、図に示したような材料を混合させて全体の誘電異方性を負に変化させた場合、同様の現象が観察される。さらに、図 3F に示したような液晶性モノマーに対しても用いることができる。本研究では市販品であるクロスリンカーとして LC242、単官能のモノマーとして RM105 を選び、これらを混合させた試料を作成した。液体相から冷却した場合、ネマチック相において垂直配向となる温度域が現れる。この時に電圧を印加してパターンを発生させ、紫外線を照射することで、パターンを保ったままの自立フィルムを得ることができる。但し、液晶性モノマーを用いた試料は比較的粘度が高く、他の液晶化合物と比べて垂直配向にすることが難しいことが分かった。フィルム化に最適な実験条件については、今後更なる検討が必要である。

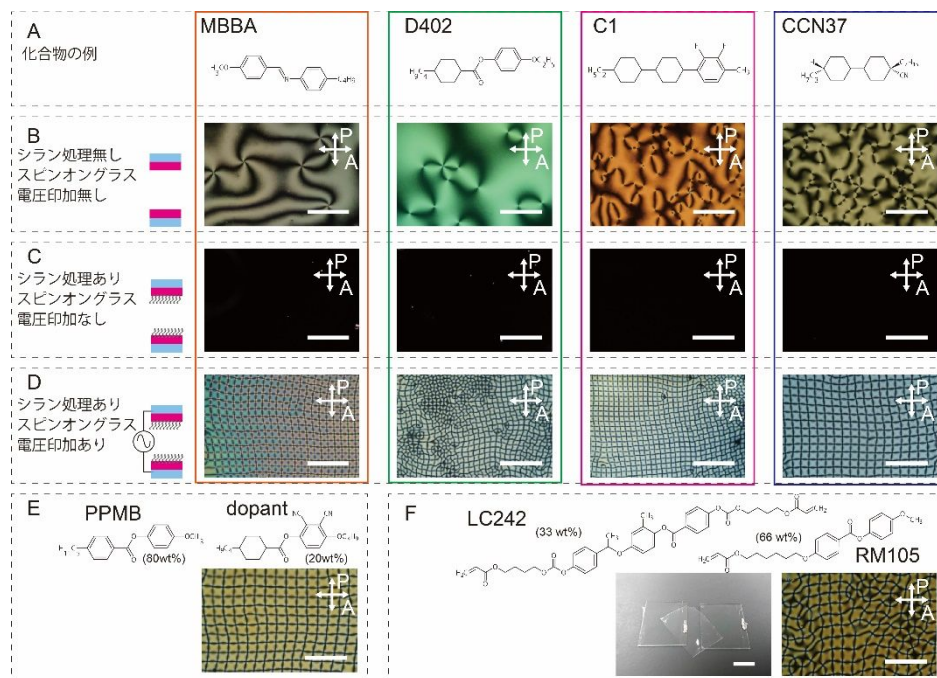


図 3: 異なる液晶試料におけるパターン発生の様子。スケールバーは F の左図のみ 1cm その他は 200 μm である。

本研究手法では垂直配向膜(シランカップリング剤の層)と絶縁膜(ポリシロキサン膜)をそれぞれ独立して準備している。これは先行研究において、フッ素樹脂膜が配向膜と絶縁層の両方の役割を担っていた状況と大きく異なっている。絶縁膜と配向膜をそれぞれ独立して付与することで効率的なパターン形成の制御を期待した。局所的なパターン形成の制御を行うために、本研究では、安価な金属マスクを使って、紫外線オゾン洗浄を選択的に行った。その例を図 4 に示

す。例えば、SOG 材料の場合、紫外線オゾン洗浄を行っていない部分にはシランカップリング剤の吸着が十分ではなく、基板表面では水平配向となる。二枚の基板のうち、一方はあらゆる場所で垂直配向となるようにしておく、セル内部にはハイブリッド配向と垂直配向の部分が生じることになる。電圧を印加しない場合の様子が図 4B に示されている。メッシュには透過型電子顕微鏡に利用されるメッシュを用いた。メッシュでマスクされた部分は垂直配向になっていないことが分かる。ここに電圧を印加すると、垂直配向だった場所にのみパターンが形成される。周囲を異なる配向で囲むことによってその内側には規則正しい模様が得られている。

続いて、垂直配向状態についても紫外線オゾン洗浄を選択的に行った。まず、TEM グリッドを乗せた状態で、1 時間ほど紫外線洗浄を行う。続いて、マスクを取り外した後、さらに 1 時間ほど紫外線オゾン洗浄を行った。これによって、改質時間の異なる二種類の領域が得られる。シランカップリング処理を行った際に、シラン分子の吸着する割合が異なることを期待した。実験の結果を図 4D-H に示す。まず電圧を印加していない場合、偏光顕微鏡で観察する限りは一樣な暗視野の様子が得られる。続いて、試料セルに交流電圧を印加する。電圧振幅が小さいときのデータが図 4F である。振幅が十分でない場合には、強度の異なる欠陥は結合して消滅していくが、この際に偏光顕微鏡には TEM グリッドの跡を見ることができない。つまり、TEM グリッドの模様だけでは欠陥パターンは得ることができない。電圧振幅を大きくして同様の実験を行った時の様子が図 4G-H である。今度は一樣な欠陥のマイクロパターンを得ることができた。このように、表面改質を部分的に行うことで、自己組織化の様子を劇的に改善可能であることが分かる。パターンの模様は試料の厚みや TEM グリッドのメッシュのサイズに影響を受ける。異なる形状のマスクを使うことで、正方格子以外の配置も可能となる。

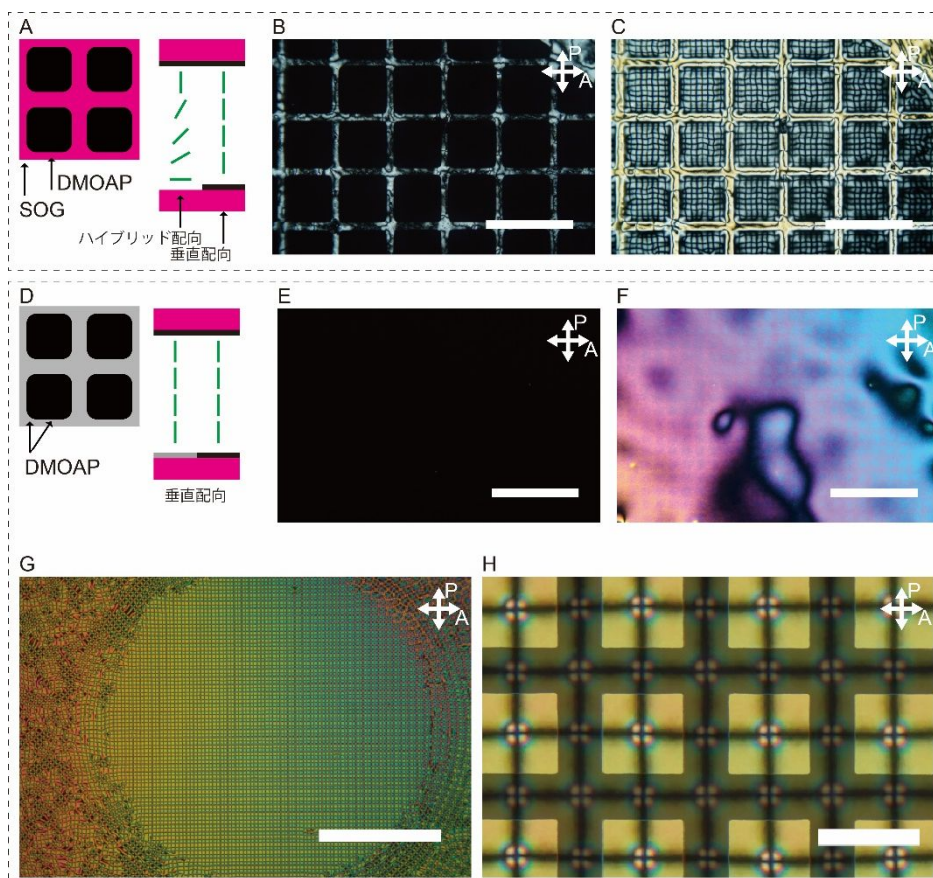


図 4：紫外線オゾン処理を選択的に行った場合のパターン形成の様子。スケールバーは B-F が 200 μm 、G が 1mm、H が 50 μm 。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Amano Reo, Salamon Peter, Yokokawa Shunsuke, Kobayashi Fumiaki, Sasaki Yuji, Fujii Shuji, Buka Agnes, Araoka Fumito, Orihara Hiroshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Tunable two-dimensional polarization grating using a self-organized micropixelated liquid crystal structure	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 41472 ~ 41479
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8RA08557A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Salamon Peter, Eber Nandor, Sasaki Yuji, Orihara Hiroshi, Buka Agnes, Araoka Fumito	4. 巻 10
2. 論文標題 Tunable Optical Vortices Generated by Self-Assembled Defect Structures in Nematics	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 044008-1 ~ 13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevApplied.10.044008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sasaki Yuji, Takahashi Junnosuke, Yokokawa Shunsuke, Kikkawa Takuho, Mikami Ryota, Orihara Hiroshi	4. 巻 -
2. 論文標題 A General Control Strategy to Micropattern Topological Defects in Nematic Liquid Crystals Using Ionically Charged Dielectric Surface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2100379 ~ 2100379
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/admi.202100379	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 佐々木 裕司、横川 俊輔、高橋 淳之介、吉川 拓穂、藤井 修治、折原 宏
2. 発表標題 液晶トポロジカル欠陥のパターン形成と表面改質の効果
3. 学会等名 日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉川 拓穂、佐々木 裕司、藤井 修治、折原 宏
2. 発表標題 光重合性液晶材料を用いたトポロジカル欠陥配列の形成
3. 学会等名 日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木 裕司、横川 俊輔、高橋 淳之介、吉川 拓穂、藤井 修治、折原 宏
2. 発表標題 表面改質を利用した液晶トポロジカル欠陥配列の作成
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuji Sasaki, Motoshi Ueda, Khoa V. Le, Reo Amano, Shin Sakane, Shuji Fujii, Fumito Araoka, Hiroshi Orihara
2. 発表標題 Polymer-stabilization of a micro-pixelated liquid crystal structure
3. 学会等名 27th International Liquid Crystal Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shunsuke Yokokawa, Junnosuke Takahashi, Yuji Sasaki, Shuji Fujii, Fumito Araoka, Hiroshi Orihara
2. 発表標題 Effect of Chirality on Self-Organized Topological Defects Arrays
3. 学会等名 27th International Liquid Crystal Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 横川 俊輔、天野 怜央、小林 史明、佐々木 裕司、藤井 修治、荒岡 史人、折原 宏
2. 発表標題 液晶トポロジカル欠陥配列の光回折特性
3. 学会等名 日本液晶学会討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 淳之介、横川 俊輔、佐々木 裕司、荒岡 史人、藤井 修治、折原 宏
2. 発表標題 トポロジカル欠陥配列に対するキラリティの効果
3. 学会等名 日本液晶学会討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐々木裕司、吉川拓穂、長川純也、折原宏
2. 発表標題 液晶パターン形成における閾値電圧の インピーダンス測定による評価
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ハンガリー	ハンガリー科学アカデミー・ ウィグナー物理学研究センター			