

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550109

研究課題名（和文） 光駆動型液晶高分子ホログラムの創製

研究課題名（英文） Fabrication of photoresponsive liquid-crystalline polymer hologram

研究代表者

宍戸 厚 (SHISHIDO ATSUSHI)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：40334536

研究成果の概要（和文）：

本課題では、光応答性分子を組み込んだ液晶高分子周期構造体を作製し、光駆動型ホログラムの創製を行った。光応答性液晶高分子の周期構造体に紫外・可視光を照射し、ナノ周期構造の可逆的な変形を誘起する新しい作動原理を用いることにより、ナノ光アクチュエーターや光スイッチを実現すると同時に、未知な点が多い高分子の微小変形現象を容易に解析する新手法を提供することを目的とした。架橋液晶高分子フィルムが屈曲するプロセスにおけるナノスケールの分子形状変化とマクロなフィルム変形挙動とのつながりを光学的に計測したところ、アゾベンゼンのシス体の生成量がわずか 1 mol% の低濃度であっても屈曲は起こりうる事がわかった。また同時にフィルムのヤング率が最大 60 % 減少する事を明らかにした。フィルム表面に周期構造体をラベル化したフィルムを用いる事により、フィルム屈曲における表面歪みを計測する事に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Photoresponsive liquid-crystalline polymer holograms were fabricated and their photoresponsive behaviors were investigated in terms of photoisomerization, photoinduced change in birefringence and photogenerated stress in cross-linked LC polymer films with low azobenzene concentration, in order to quantitatively understand the relationship between their optical and photomechanical properties. The photogenerated stress depended strongly on the initial Young's modulus of the films, which was affected by the crosslinking density, and also by photoinduced change in birefringence. In addition, significant photoinduced decrease in Young's modulus (photosoftening) of the films was observed.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,800,000 | 540,000 | 2,340,000 |
| 2011年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 2012年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | 0 |
| 年度 | | | 0 |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：機能性高分子

1. 研究開始当初の背景

近年、アゾベンゼン液晶高分子を架橋したフィルムに光を照射するとフィルムの物理的な変形が誘起されることが見いだされ、液晶高分子の新しい応答モードとして化学・材料から物理まで広い分野にわたり高い注目を集めている。この変形現象は分子の動きが液晶の協同効果を通して巨視的な運動へ増幅される現象であると理解されるが、その詳細なメカニズムについては不明な点が多い。特に、初期過程で誘起される nm オーダーの微小変形は極めて重要であるにもかかわらず、容易な観察手法がないこともあり明らかにされていない。また、デバイス応用の観点から液晶高分子の光変形を捉えると、光 MEMS や光アクチュエーターの新しい駆動原理となり、極めて興味深い。

申請者は、アゾベンゼン液晶高分子の光変形に研究を通して、これまで取り組んできた光応答液晶高分子周期構造体で光変形を誘起できれば、従来にない光駆動型周期構造体（ホログラム）が創製できるとの着想に至った。ナノ周期構造体は、周期間隔に応じて可視域の波長を選択的に反射するため、光で誘起される微小な変形を利用して反射光の波長を制御できるホログラムの作製が可能である。高分子を基材とした光駆動型ホログラムについては報告例がなく、ナノ光アクチュエーターや光スイッチなどへの応用が可能である。また、高分子変形メカニズムを解明する観点からは、周期構造体からの反射光波長を測定するだけで、数 nm の微小な変形を容易に検出できるため変形現象の解明を促す新しい測定手法を提供できると期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、光で駆動可能な液晶高分子ホログラムを作製し、可逆的な変形を誘起する新しい作動原理を用いることにより、ナノ光アクチュエーターや光スイッチへの応用を目指した光デバイスを作製するとともに、未知な点が多い高分子の微小な光変形現象を解き明かす新手法を提供することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 周期構造体テンプレートの作製

本研究では液晶高分子に周期構造体を付与する手法として、微粒子周期構造体を鋳型として用いる。サイズが揃った高分子微粒子やシリカナノ微粒子は自己組織化により周期構造を容易に形成することが知られており、なかでも Gu らの報告による引き上げ法では極めて欠陥の少ない周期構造が得られる。本研究では、直径が 200-250 nm 程度の単分散シリカ微粒子分散液を、洗浄したガラ

ス基板あるいはシリコン基板上に塗布し、引き上げ法によって周期構造体テンプレートを作製した。

(2) 液晶高分子周期構造体の作製

① モノマーの合成と重合

これまでに申請者は数多くのアゾベンゼン液晶高分子について研究を行っている。光に対して最も高い応答性を示すと予想される、アゾベンゼンと液晶性を兼ね備えたモノマーを合成し、作製したテンプレートの空隙に注入した後、ラジカル重合にて高分子周期構造体を得た。ここで、重合前後で液晶相を保ちつつ安定した周期構造体を得るために、両末端に重合基を有するモノマーを併用した。周期構造の安定性は用いるモノマーの分子構造および液晶性などに大きく依存することが明らかになっている。アルキルスパーサーや重合基が異なる分子構造の組み合わせについても検討した。また重合開始剤、重合温度等を鑑み、周期構造を得る最適条件を調べた。

② 鋳型の溶解

鋳型の溶解によって内部に周期的な空孔を有する液晶高分子周期構造体を得た。鋳型の溶解にはフッ酸が一般的であるが、アゾベンゼンの分解および目的とするアゾベンゼン液晶高分子周期構造体の破壊は避けなければならない。低濃度のフッ酸により基材への影響を最小限に抑えた。

③ 構造体の物性評価

モノマー、ポリマーフィルム、構造体フィルムそれぞれについて熱物性・光学物性などを評価した。液晶性・光学異方性については DSC、偏光顕微鏡を用い、力学特性解析には熱機械分析装置を用いた。

(3) フィルムの光駆動

紫外光および可視光を用いてフィルムや構造体フィルムに光照射を行いフィルムの変形を誘起した。また偏光吸収や複屈折を測定することにより、同時に誘起されるアゾベンゼンの異性化挙動や液晶分子の分子配向変化挙動を詳細に評価した。

(4) 強誘電性架橋液晶高分子フィルムの作製と光応答挙動評価

(1)-(3)の成果を元に、強誘電性架橋液晶高分子フィルムの作製と光応答挙動について検討を行った。強誘電性液晶が有する特異な光物性に着目して、非線形光学特性の活用を検討した。

4. 研究成果

(1) 平成 22 年度では、アゾベンゼンを含む架橋液晶高分子フィルムの作製と光変形挙動を主に検討した。光変形挙動とアゾベンゼ

ンの光異性化挙動を、光学的手法を用いて同時計測することにより、トランス-シス光異性化が分子配向変化をほぼ同じタイムスケールで誘起し、その結果収縮および応力発生につながる事が明らかとなった。また、光照射に伴う力学特性の変化を調べたところ、光照射前後でヤング率が大幅に変化することが明らかとなった。従来のメカニズムでは光による収縮が起こり屈曲などの変形が起こると解釈していたが、材料自体のヤング率変化などの物性変化については想定していない。本研究を通じて高分子の光変形には考慮すべき新たな要因が存在することが明らかとなった。

テンプレートに加えて、光による周期構造の形成についても予備的な検討を行った。フィルム表面にグレーティング構造を有するフォトマスクを介して紫外光を照射することにより、架橋液晶高分子の表層にアゾベンゼンの異性化および分子配向変化を利用した位相変化に基づく周期構造を作製することができた。

(2) 平成 23 年度では、アゾベンゼンを含む架橋液晶高分子フィルムを作製を主に検討した。光応答分子であるアゾベンゼンが架橋部位と側鎖部位の異なる箇所が存在する二種類のフィルムを作製しその光応答挙動を検討したところ(図 1)、架橋部位にアゾベンゼンを有するフィルムは照射 UV 光源に向かって屈曲するのに対して、側鎖部位にアゾベンゼンを有するフィルムは照射 UV 光源を避けるように屈曲することが明らかとなった(図 2)。

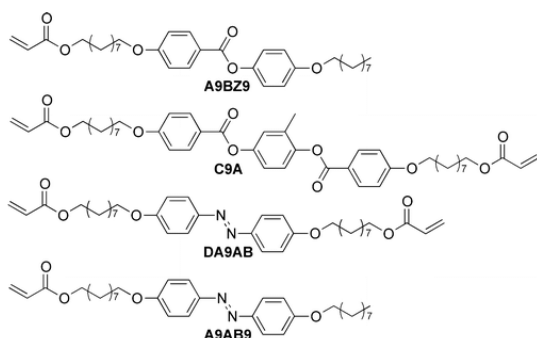


図 1 用いたモノマーと架橋剤の構造。

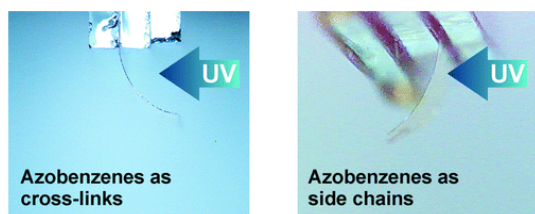


図 2 光照射に伴うフィルムの屈曲。

さらに、架橋液晶高分子フィルムが屈曲するプロセスにおけるナノスケールの分子形

状変化とマクロなフィルム変形挙動とのつながりを光学的に計測したところ、アゾベンゼンのシス体の生成量がわずか 1 mol% の低濃度であっても屈曲は起こりうる事がわかった。また同時にフィルムのヤング率が最大 60 %減少する事を明らかにした。

(3) 平成 24 年度では、アゾベンゼンを含む強誘電性架橋液晶高分子フィルムの作製と光変形挙動を主に検討した。波長 800 nm のフェムト秒パルスで強誘電性架橋液晶高分子フィルムに照射することにより、フィルムが屈曲する事を明らかにした。フィルムが吸収帯を持たない近赤外光を用いても屈曲を誘起出来る事から、三次の非線形光学効果である二光子吸収によりアゾベンゼンの異性化を誘起すると考えている。体内においても駆動する新規の光アクチュエーターとして応用が期待出来る。一方、このフィルムは微弱ながら二次の非線形効果である第二高調波発生(SHG)を示す事も明らかとなった。アゾベンゼンの異性化に伴い SH 強度は大きく変化し、従来と比較して大きなコントラストを示す高性能光スイッチング素子として機能することがわかった(図 3)。

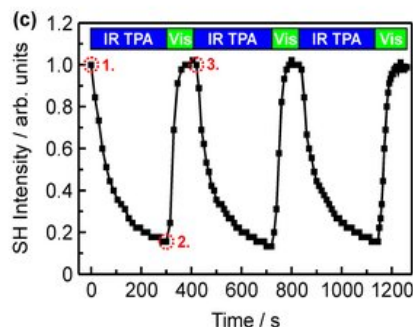


図 3. 強誘電性架橋液晶高分子フィルムの非線形光学応答挙動。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① A. Priimagi, K. Ogawa, M. Virkki, J. Mamiya, M. Kauranen and A. Shishido, High-Contrast Photoswitching of Nonlinear Optical Response in Crosslinked Ferroelectric Liquid-Crystalline Polymers, 査読有, Adv. Mater., 24, 2012, 6410-6415. DOI: 10.1002/adma.201204060
- ② A. Priimagi, A. Shimamura, M. Kondo, T. Hiraoka, S. Kubo, J. Mamiya, M. Kinoshita, T. Ikeda and A. Shishido, Location of the Azobenzene Moieties within the Cross-linked

Liquid-crystalline Polymers can Dictate the Direction of Photoinduced Bending, 査読有, *ACS Macro Lett.*, 1, 2012, 96-99.

DOI: 10.1021/mz200056w

- ③ A. Shishido and N. Akamatsu, Liquid-crystalline Polymer Holograms for High-density Optical Storage and Photomechanical Analysis, 査読有, *Proc. SPIE*, 8475, 2012, 84750.
DOI: 10.1117/12.930300
- ④ A. Priimagi, M. Saccone, G. Cavallo, A. Shishido, T. Pilati, P. Metrangolo and G. Resnati, Photoalignment and surface-relief grating formation are efficiently combined in low-molecular-weight halogen-bonded complexes, 査読有, *Adv. Mater.*, 24, 2012, OP345-OP352.
DOI: 10.1002/adma.201204060
- ⑤ Shimamura, A. Priimagi, J. Mamiya, T. Ikeda, Y. Yu, C. J. Barrett and A. Shishido, Simultaneous Analysis of Optical and Mechanical Properties of Crosslinked Azobenzene-containing Liquid-crystalline Polymer Films, 査読有, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3, 2011, 4190-4196.
DOI: 10.1021/am200621j
- ⑥ A. Shimamura, A. Priimagi, J. Mamiya, M. Kinoshita, T. Ikeda and A. Shishido, Photoinduced Bending upon Pulsed Irradiation in Azobenzene-containing Crosslinked Liquid-crystalline Polymers, 査読有, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.*, 20, 2011, 405-413.
DOI: 10.1142/S0218863511006200
- ⑦ A. Shimamura, J. Mamiya, A. Shishido and T. Ikeda, Analysis of Photoinduced Change in Properties on Macroscopic Motion of Crosslinked Azobenzene Liquid-Crystalline Polymers, 査読有, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 550, 2011, 57-65.
DOI: 10.1080/15421406.2011.600213

[学会発表] (計 16 件)

- ① 宍戸 厚, 光機能液晶高分子の配向制御とソフトマターメカニクスへの展開, 分子ロボティクス研究会(招待講演), 2013年02月02日, 福岡工業大学(福岡県)
- ② 宍戸 厚, 光機能性フィルムの創製とソフトマターメカニクスの開拓, 機能性フィルム研究会(招待講演), 2012年11月13日, 機械振興会館(東京都)
- ③ 宍戸 厚, 光応答性液晶高分子の創製とソフトマターメカニクスへの展開, 関東

高分子若手会(招待講演), 2012年11月10日, 東京工業大学(東京都)

- ④ 赤松 範久・間宮 純一・木下 基・宍戸 厚, 架橋液晶高分子フィルムの表面ラベルグレーティング法による変形挙動解析, 第2回CSJ化学フェスタ, 2012年10月17日, 東京工業大学(東京都)
- ⑤ 赤松 範久・間宮 純一・木下 基・藤川 茂紀・宍戸 厚, 表面ラベルグレーティングを利用した架橋液晶高分子フィルムの変形挙動解析, 第61回高分子討論会, 2012年09月20日, 名古屋工業大学(愛知県)
- ⑥ 宍戸 厚, 液晶高分子の光配向制御とソフトマターメカニクスの開拓, 第61回高分子討論会(招待講演), 2012年09月19日, 名古屋工業大学(愛知県)
- ⑦ 宍戸 厚, Liquid-Crystalline Polymer Holograms for High-Density Optical Storage and Photomechanical Analysis, SPIE Optics & Photonics Conference(招待講演), 2012年08月12日, San Diego, USA
- ⑧ 宍戸 厚, 光応答性液晶を利用した書き換え型ホログラム(招待講演), 日本液晶学会特別シンポジウム-「液晶」が夢見る最先端技術, 2011年12月9日, 幕張メッセ
- ⑨ 小川 圭司・間宮 純一・木下 基・宍戸 厚・池田 富樹, キラル部位を有する架橋アゾベンゼン液晶高分子フィルムの作製と光応答性, 第60回高分子討論会, 2011年9月30日, 岡山大学 津島キャンパス
- ⑩ 佐々木 隆太・間宮 純一・木下 基・宍戸 厚・池田 富樹, 架橋液晶高分子フィルムの光運動におけるアゾベンゼン架橋剤の分子長効果, 第60回高分子討論会, 2011年9月30日, 岡山大学 津島キャンパス
- ⑪ 辰巳 僚一・齋藤 圭祐・飯塚 友也・間宮 純一・木下 基・宍戸 厚, 周期構造を付与した架橋液晶高分子フィルムの創製と反射モードによる変形挙動解析, 第60回高分子討論会, 2011年9月29日, 岡山大学 津島キャンパス
- ⑫ 赤松 範久・間宮 純一・木下 基・宍戸 厚, 表面ラベルグレーティングを利用した三次元材料変形解析における位置の効果, 第60回高分子討論会, 2011年9月28日, 岡山大学 津島キャンパス
- ⑬ 宍戸 厚・齋藤 圭祐・間宮 純一・池田 富樹, 表面ラベルグレーティングの作製と三次元光運動解析への応用, 2011年日本液晶学会討論会, 2011年9月13日, 東京都市大学 世田谷キャンパス
- ⑭ 宍戸 厚, 液晶高分子を基盤とするナノ-

マクロ物性変換～ホログラムから材料解析まで～（招待講演），精密工学会超精密加工専門委員会第 62 回研究会，2011 年 7 月 13 日，大阪ガーデンパレス

- ⑮ A. Shishido, Periodic Structures in Azobenzene Polymers (招待講演), 6th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIMME-6), June 7, 2011, Chunhuiyuan Hotel, Beijing, China.
- ⑯ A. Shishido, Y. Takamiya, T. Ikeda, Photomobile Polymer Nanoparticles Prepared by Soap-free Emulsion Polymerization (招待講演), 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010), December, 15, 2010, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA.

[その他]

ホームページ等

<http://www.polymer.res.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宍戸 厚 (SHISHIDO ATSUSHI)

東京工業大学・資源化学研究所・准教授

研究者番号：40334536