

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 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22654052

研究課題名（和文）円柱配置パターンの対称性に誘起される新しい多安定メモリ性液晶配向準位

研究課題名（英文）Multi-stable orientation anchoring induced by the symmetry of the pattern for the position of the rods in the liquid crystals

研究代表者

山本 潤 (YAMAMOTO JUN)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：10200809

研究成果の概要（和文）：

液晶セル中に埋め込んだ円柱の2次元空間配置パターンの対称性と、液晶配向秩序との競合による、多安定の配向制御原理を考案し、その試作と原理の実証を行った。ぬれ界面 2 次元ガラス転移と界面配向制御法の研究から、一様配向状態を自在に解凍・凍結する新しい原理を見出した。この知見を応用し、円柱配置パターンの対称性を設計して、多安定メモリ性液晶配向制御を試みた。さらにスメクティック C 相へ方法を拡張し、C-ダイレクターの高分子ナノシートアンカリングと電場応答について新しい制御法を提唱した。

研究成果の概要（英文）：

We have proposed the principle of the multi-stable anchoring of the director induced by the frustration between symmetry of the pattern for the position of the rods and uniform orientation order in the liquid crystals. We have found the self-anchoring methods induced by the liquid-glass transition of the wetted alignment polymers. Unique pattern of the polymer rods in the liquid crystal cell are achieved by the UV laser polymerization for photo-curable acrylate monomers. Finally, we have extended the principle to the C-director anchoring controlled by the heterogeneous polymerization of intercalated photo-curable monomer between the smectic layers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
22 年度	1,800,000	0	1,800,000
23 年度	1,300,000	300,000	1,600,000
年度			
総計	3,100,000	300,000	3,400,000

研究分野：ソフトマター物理

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマター、対称性、フラストレーション、2次元転移、ガラス転移

1. 研究開始当初の背景

申請者は、これまで液晶中のコロイド粒子や高分子の間の相互作用に着目し、液晶の秩序や配向の歪みによる長距離相互作用や新しい液晶相の発現などを研究してきた。現在では、液晶中の不純物の振る舞いについて、多くの理論・実験の研究が国内・国外において活発に行われている。一方液晶ディスプレイの躍進的な

発展に伴い、液晶セル(液晶物質の箱)による配向制御技術(ラビング、光ラビング、光表面制御など)が精力的に研究され、メモリ性を持つ強誘電性液晶などの材料開発も行われてきたが、近年では大きなブレークスルーが少ない。本申請では、これまで混合物として混入してきた粒子を、柱という固定壁に変え、柱の空間配置の規則性と対称性が生み出す配向ポテンシャル形成に着目した。これにより、多安定メモリ性の生成、

空間パターンの実現などに止まらず、配向に関する無段階(等方)安定状態という、新しい安定性の概念を生み出すことができると予言した

2. 研究の目的

液晶セル中に置かれた柱の周りの配向歪と、柱の2次元空間配置パターンの対称性との競合により、液晶の配向方向を制御、メモリ性(単・双・多・無段階安定)を付与できる新しい原理を考案したので、本申請で実証、試作を行う。

3. 研究の方法

マスクレスパターン転写装置を制作して、さまざまな対称性を持つ柱の配置パターンをフォトリソにより液晶セル中に作り込む。1. ラージスケールの規則パターンで、局所的な配向メモリ性を持つ配向ポテンシャルを実現する。2. 光による配向回転を用いて、局所的な配向回転とメモリ性を確認し、そのしきい値や回転ダイナミクスを測定する。3. スモールスケールの規則パターンを作成し、単安定/多安定の一樣配向状態を実現する。多安定性を持つ一樣配向状態は、液晶の工業的なテクノロジーの現在の1つの目標でもある。4. スモールスケールで、準結晶・フラクタルなど非周期構造をデザインし、無段階方向(等方)安定な一樣配向状態を実現する。5. スモール/ラージ階層パターンを持つ液晶フィルムを作成し、UV プロジェクターを用いて像を焼き付け、無段階の輝度分布を持つメモリ性フィルムを実現する。

4. 研究成果

「円柱配置パターンの対称性に誘起される新しい多安定メモリ性液晶配向準位」を実現するため、以下のように逐次研究を進めた。

1. むれ界面 2 次元ガラス転移と界面配向制御法
2. 側面垂直配向円柱の配置パターンの作成とネマティック配向制御
3. C-ダイレクターの高分子ナノシートアンカリングと電場応答

以下、それぞれの研究成果について説明する。

1. むれ界面 2 次元ガラス転移と界面配向制御法

既存の液晶ディスプレイの原理となるフレデリクス転移を用いるためには、液晶分子をガラス基板に配向(Alignment)させ固定(Anchoring)することが必要である。このため液晶ディスプレイを製作するには、ラビングと呼ばれる配向固定技術が必要不可欠であると信じられている。我々は、液体の配向膜上でのアンカリングフリーな状態で、外場により一樣配向(Alignment)を実現し、冷却による液体-ガラス転移を利用して液晶分子を固定(Anchoring)することで、従来のラビング法を用いずに、欠陥なく液晶分子を一樣に並べて固定する手段を見出した。また、このようにして得られた基板の水平配向のアンカ

リングエネルギーを測定したところ、同じ PMMA 基板をラビングして得られた基板のアンカリングエネルギーとほぼ同じであることが証明された。つまり、この方法は、液晶表示素子用などに用いられる液晶ガラスセルの、新しいラビングレス水平配向制御の方法の提起となる。

まず工業的に使われている物質とは異なり、ガラス転移温度が液体-ネマティック相転移温度よりも低い高分子、たとえば PMMA のようなものを配向膜として選び、ガラス基板にスピンコートしあえてラビングは行わない。2 枚の基板を組み合わせて等方相への相転移温度の高いネマティック液晶を封入する(図 1.1a)。セルを昇温し十分高温でネマティック相を保ちながら、高分子配向膜を液体状態に融解させると、水平配向で配向方向を外場で自由に回転させられる状態(アンカリングフリー)となる(図 1.1b、図 1.2 模式図)。この状態では、外場(磁場・電場・光場・流動場)により、欠陥なくダイレクターを一樣に配向させることができる(図 1.1c)。外場を印加したまま温度を冷却すると、液晶分子は自らの配向秩序によって一樣な水平配向を保ったまま、高分子配向膜の液体-ガラス転移により固定化され、有限のアンカリングエネルギーを持った水平配向状態が実現される(図 1.1d)。

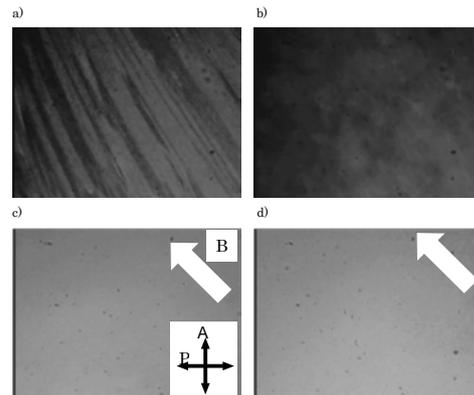


図 1.1 a)封入時の無配向状態、b)PMMA 膜をガラス転移点以上の温度に上げた場合に見られるスムーズなシュリーレン模様 c)磁場を印加することにより得られる液体配向一樣状態 d)単純に冷却するだけで得られる PMMA 固体膜上で一樣配向アンカリング状態

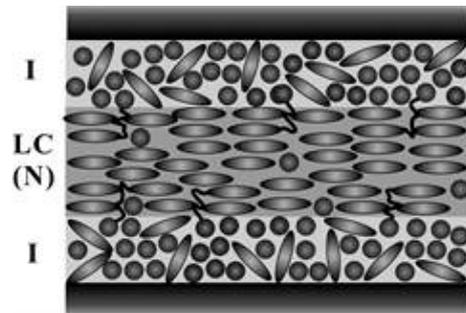


図 1.2 液体界面膜上の水平配向液晶の模式図

この新しい液晶配向技術は、ネマティック相状態の分子による自己配向を利用しているため、分子レベルで向きが一様である。このため、ラビング特有の配向方向のずれ(ラビングの精度は機械的なもので分子レベルのものではない)やラビング傷の混入がない。結果として光漏れがない。また、ラビング法と異なりごみの混入などがないため、ディスプレイ技術で問題となる光漏れがなく、高コントラストが期待される。さらに、液体状態での配向方向は、外場により 360 度、いずれの方向にも制御できる。さらに方向性(矢印)を持つ外場を使わない限りプレティルトの発生を原理的に 0 にできる。

本原理に基づいた配向制御法がこれまで考案されなかったのもっとも大きな理由は、液晶分子をガラス基板に配向 (Alignment) させ固定 (Anchoring) するには、ラビング法のように、基板面の対称性を破る操作が不可欠だと信じられていることにある。この理由は、分子の「配向」と「固定」が違う起源の力によって決定されていることに気が付いていないことに原因がある。我々が考案したこの新しい配向制御原理は、この考えた方が根本的に間違っていることを実証した初めての研究である。事実、この基板の、水平配向のアンカリングエネルギーを測定したところ、図 1.3 のように、同じ PMMA 基板をラビングして得られた基板のアンカリングエネルギーとほぼ同じであることが証明された。

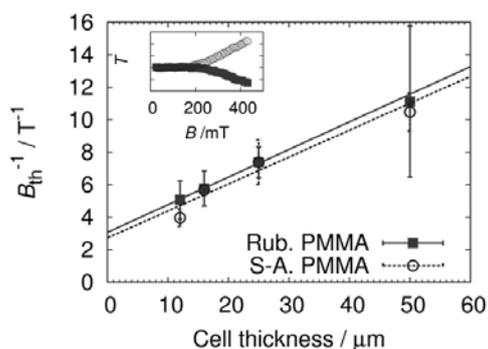


図 1.3 フレデリクス転移閾値磁場のセル厚依存性 外挿長から見積もられるアンカリングエネルギーはラビングした PMMA 膜(Rub.)と、セルフアンカリング(S-A.)でほぼ同じ値となる

つまり、本実験で作成した PMMA 膜は、液晶を Alignment させる力を持っていない(∵基板そのものには面内の完全な対称性が保存されている)。にもかかわらずネマティック液晶は自らの力(配向秩序)で 1 つの方向を向いて Align した。このことを確かめるために、アゾ色素を混合した試料を用いて(図 1.4a)、UV 光を照射した部分を等温的に等方相に相転移させ(図 1.4b)、その後可視光を当ててネマティック相に戻す実験を行った(図 1.4c)。一旦等方相に転移した中心領域は、等方相に隔てられ、その配向方向は中心から界面に向けて放射状の形となっており、融

解前に配向していた方向(a で示されている⇄方向)には戻らない。つまり、セルフアンカリングした固体 PMMA 界面には液晶の配向方向は記憶されていないことが証明された(図 1.4d)。

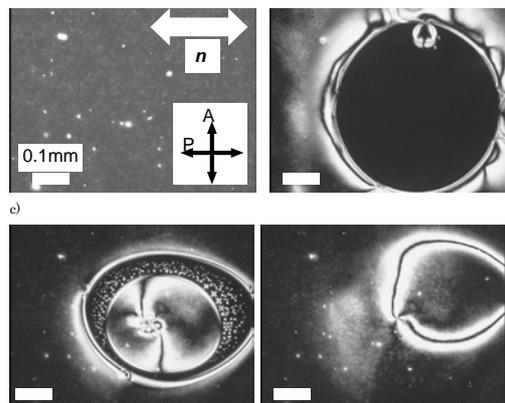


図 1.4 a)アゾ液晶を微量に混合したネマティック液晶を用いて、セルフアンカリング法により得られた一様配向状態、b)UV 光を中心部に照射し、トランス-シス転移により等温的に誘起された等方相領域(中心の黒領域)、c)可視光を照射して、等方相をネマティック相に還元させた状態。等方相界面に隔てられた中心部のネマティック相は、放射状に配向しており a)の配向方向は界面には記憶されていないことがわかる。d)等方相が消滅しても元の一様状態は復活しない。

2. 円柱配置パターンの対称性に誘起される多安定メモリ性液晶配向準位

自由な水平配向界面を作る方法は、1 によって実現できたので、側面が垂直配向の高分子性の円柱を 2 枚のガラス基板間に作成する方法を考案し、配置パターンによる配向状態の多安定化を実現するため、高分子円柱のパターン状の配置の作成に取り組んだ。例えば、図 2.1 に示すようなパターンを作成することで、双安定な配向状態を実現することを試みた。

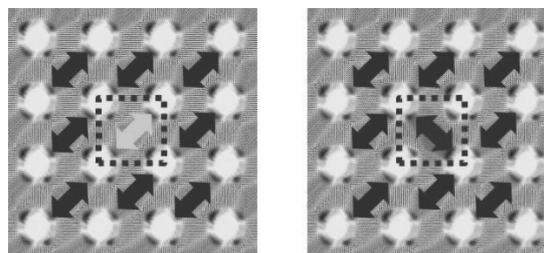


図 2.1 4 角格子によって挟まれた領域は、左右に 45° 傾いた配向方向で弾性エネルギーが縮退し双安定状態となる

まず 1x0.1mm の矩形キャピラリーに、完全フッ素化された直鎖のアクリレートと、エラストマー化するために完全フッ素化されたジアクリレート、および重合開始剤を混合した溶液を封入し、He-Cd レーザーを用いて、1 点に UV 光を照射

して重合を誘発し、1本ずつ高分子製の柱を作成した。柱のサイズは、レーザー光の照射時間で調整でき、直径は数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ 、間隔は $10\mu\text{m}$ から任意のパターンで作成することが可能となった。

その後、モノマーの重合未反応溶液を取り除き、水平自由界面を誘起するために、イオン液体を混ぜたネマティック液晶をキャピラリーに封入した(図 2.2)。4角格子により作られたパターンでは、予想通り円柱により囲まれた領域で液晶配向が競合して配向安定状態が形成されることがわかった。

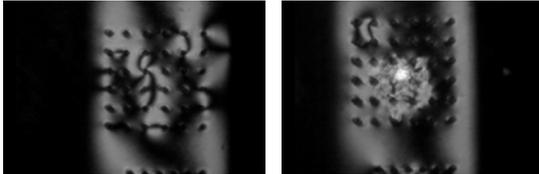


図 2.2 UV レーザーにより作成された側面垂直配向円柱の 4 角格子と、液晶配向状態(左)。協力的な直線偏光レーザー光で配向を書き換え。

さらに、直線偏光の強いレーザー光を用いて、円柱で囲われた領域の配向スイッチングを試みたが、小さなパターンでは弾性エネルギーの寄与が強力で、スイッチング動作に十分な外場を印加することができなかつた。この閾値には、変化させようとしている領域の周囲の配向状態にも関連性があると思われる結果も得ている。

今後、パターンサイズの变化、磁場・電場などの併用によって、目的とするスイッチング動作を十分に実現できると考えている。

3. C-ダイレクターの高分子ナノシートアンカリングと電場応答

高分子化を用いた液晶の安定化には、マクロな液晶配向状態の安定化や高分子安定化ブルー相の様な液晶相自体の安定化が知られており、前者は3次元的な高分子ネットワークを均一に形成させて、系全体の配向状態を安定化するのに対し、後者はブルー相の欠陥構造を選択的かつ局所的に高分子化する事で、相自体を安定化すると理解されている。我々は後者の視点を応用し、スメクチック液晶と非液晶性アクリルモノマーの混合系で、非液晶性モノマーの液晶に対する非相溶性を利用し、スメクチック層間を局所的に高分子化した状態の実現と、それによる C-ダイレクターの配向制御を試みた。

試料は(1)反強誘電性液晶、(2)非液晶性モノアクリル化合物 (3)非液晶性ジアクリル化合物 (4)重合開始剤で、(1)のみの試料と重量比(1):(2):(3)=97:1.5:1.5((4)は 0.1%以下)の混合試料を用意し、各々垂直配向処理した櫛歯電極セル(電極間距離 $15\mu\text{m}$ 、セル厚 $4\sim 10\mu\text{m}$)に注入した。櫛歯電極セルは垂直配向下でスメクチック層に平行な電場を印加するために用いた。反強誘電性SmCA*相で層に平行な電場を印加

した際の応答を図 3.1 に示す。強誘電相への相転移閾値電場を E_{th} とすると(a) $E=0$ では螺旋構造を取り(b) $E < E_{th}$ の電場印加では常誘電異方性により、反傾秩序を保ったまま徐々に螺旋が歪み、やがて完全にほどけた反傾構造(AF状態)を取り、C-ダイレクターが電場方向を向き、(c) $E > E_{th}$ の電場印加により、自発分極を電場方向に揃え、強誘電相(F状態)に相転移してC-ダイレクターは電場と垂直となる。我々は混合試料に E_{th} 以下の電場を印加し、螺旋の十分ほどけたAF構造(図 3.1(b))状態で $2\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外光を1分間照射して、層間に局在したアクリルモノマーの高分子化を行った。重合前後の偏光顕微鏡写真を図 3.2 に示す。電場印加方向は偏光子の透過容易軸に対して 45° 傾けて配置している。図 3.3(b)でAF状態による複屈折が確認でき、重合後に電場を切った状態が図 3.2(b')で、電場を0にしても図 3.2(a) (分子配列は図 3.1(a))の螺旋状態には戻らず図 3.1(b)のAF状態が保持され、高分子化によるC-ダイレクターの配向方向メモリに成功した。さらに重合後、 E_{th} を越える電場印加により図 3.1(b)と(c)の反強誘電—強誘電状態間の応答が可能か試みた。二つの状態はC-ダイレクターの方向が 90° 異なるが、クロスニコル下では偏光子とのなす角は共に 45° で明確に区別が付かない。そこでリターダー($\Delta n d = 530\text{nm}$)を遅相軸が電場方向と平行になるように試料と検光子の間に配置し、図 3.1(b)と(c)を区別できるようにした。図 3.3(a')はC-ダイレクターとリターダーの遅相軸が平行となり青色を、(b')は垂直となり赤橙色を呈しており、重合後 $E > E_{th}$ の電場印加により図 3.1(c)へ電場誘起相転移し、電場を切ると再び図 3.1(b)に戻る事が確認できた。

C-ダイレクターの配向制御(メモリ化)が層間に高分子が入り込むことが主因だと確かめるため、小角 X 線回折実験を行い層間隔の温度変化を測定した。各試料の層間隔の温度依存性を図 3.4 に示す。図 3.4 よりアクリル化合物混合系ではMHPOBC単体に比べ層間隔が増加しており、その膨潤率は重合前 SmCA*相ではアクリル添加率とほぼ一致するので、アクリルは層間に一次元的に入り込んでいると推測できる。

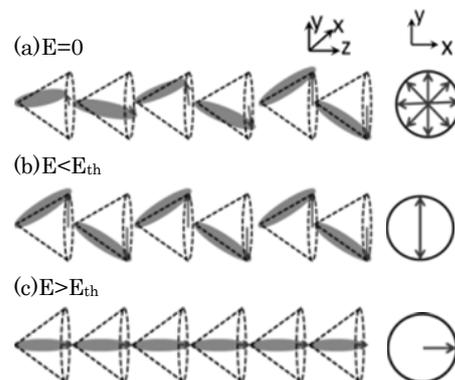


図 3.1 SmCA*電場応答模式図($E \parallel y$)とx-y 内の C-ダイレクター分布

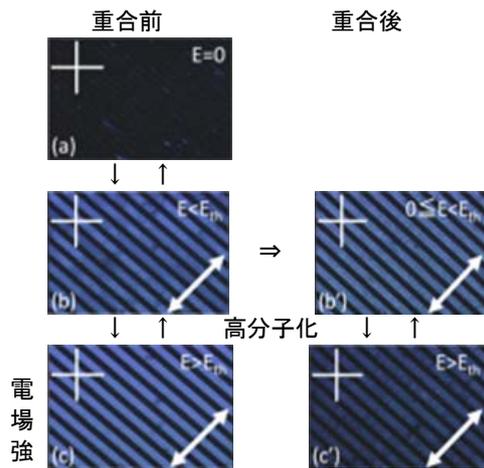


図 3.2 重合前後偏光顕微鏡観察 左は重合前、右は重合後。十字線は偏光子方向。矢印は電場印加方向。黒いパターンは櫛歯電極。

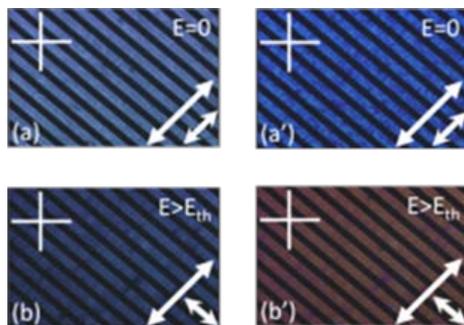


図 3.3 重合後の AF-F スwitchingの様子。(a),(b)はリターダーなし、(a')(b')はリターダーあり。長い矢印は電場印加方向及びリターダー遅相軸方向。短い矢印は C-ダイレクター方向。十字線は偏光子 黒いパターンは櫛歯電極。

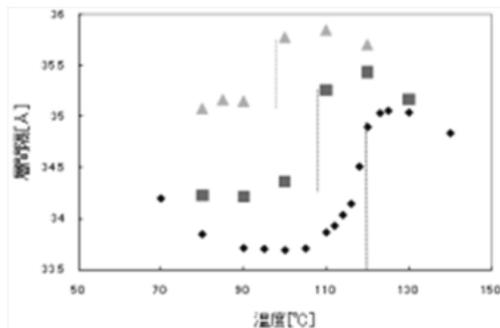


図 3.4 層間隔の温度依存性。◆が単体▲が混合系重合前、■が混合系重合後点線は SmA-SmC*(or SmC□)*相転移点。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 19 件)

- 1) D. Tsuji, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Chiral Liquid Crystal Trimer Exhibiting an Optically Uniaxial Smectic Phase with a Double-Peak Polarization, *J. Phys. Chem.*, in press.
- 2) J. Yoshioka, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Dispersion relations of director

fluctuations along the direction perpendicular to the helical axis in cholesteric liquid crystals, *Europhys. Lett.*, in press.

3) M. Saito, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, Y. Yoda, and J. Yamamoto, Small and Large Angle Quasi-Elastic Scattering Experiments by Using Nuclear Resonant Scattering on Typical and Amphiphilic Liquid Crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 023001.

4) K. Shiraishi, R. Endoh, H. Furuhashi, M. Nishihara, R. Suzuki, K. Maruyama, Y. Oda, J. Jo, Y. Tabata, J. Yamamoto, M. Yokoyama, A facile preparation method of a PFC-containing nano-sized emulsion for theranostics of solid tumors, *Int. J. of Pharmaceutics.* **421** (2012) 379-387.

5) I. Nishiyama, Y. Takanishi, J. Yamamoto and H. Yokoyama, On the Emergence of mysterious Liquid Crystal Phases: Chirality and Non-chirality Issues, *Phase Transitions*, (2012)1-15.

6) A. Nishizawa, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Competition between micro-segregation and anti-parallel alignment of an amphiphilic rod-like liquid crystal, *Liquid Crystal* **38**, 793-801(2011).

7) I. Nishiyama, Y. Tabe, J. Yamamoto and H. Yokoyama, Pre-Organization Effect on Chirality, Polarity and Biaxiality in Liquid Crystals: Novel Laterally Connected Mesogens showing Anomalous Properties, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **549**, 174-183(2011).

8) N. Ishida, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Amphiphilic Liquid Crystal Exhibits the Smectic A to Smectic C Transition Accompanying no Layer Contraction, *Appl. Phys. Express*, **4** 021701-3P(2011).

9) Y. Takanishi, J. Yamamoto and I. Nishiyama, Remarkable effect of lateral substituent on the molecular ordering of chiral liquid crystal phases: A novel bromo-containing dichiral compound showing SmC* variants, *J. Mat. Chem.*, **21**, 4465-4469(2011).

10) S. Schymuraa, S. Dölle, J. Yamamoto and J. P. Lagerwall, Filament formation in carbon nanotube-doped lyotropic liquid crystals, *Soft Matter*, **7**, 2663-2667(2011).

11) S. Samitsu, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Molecular Manipulator Driven

by Spatial Variation of Liquid Crystalline Order,

Nature Materials, **9**, 816 - 820 (2010).

12) A. Yoshizawa, A. Nishizawa, K. Takeuchi, Y. Takanishi, and J. Yamamoto, Interlayer Interactions Induced by Amphiphilicities of a Rod-Like Molecule Produce Frustrated Structures in Conventional Calamitic Phases, J. Phys. Chem. B, **114**, 13304–13311(2010).

13) K. Takeuchi, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Amphiphilic taper-shaped oligomer exhibiting a monolayer smectic-A to columnar phase transition. Liquid Crystals, **37**, 507–515(2010).

14) Y. Yamazaki, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Dynamic Heterogeneity of Nanostructure in Hyper-swollen B4 Phase of Achiral Bent-core Molecules Diluted with Rod-like Liquid Crystal. Europhys. Letters, **88**, 56004 (2009).

15) S. Samitsu, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Self-Assembly and One-Dimensional Alignment of a Conducting Polymer Nanofiber in a Nematic Liquid Crystal. Macromolecules, **42**, 4366–4368(2009).

16) A. Noji, N. Uehara, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Ferrielectric smectic-C phases stabilized using chiral liquid crystal oligomer. J. Phys. Chem. **113**, 16124-16130(2009).

17) A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi and J. Yamamoto, A binaphtyl derivative with a wide temperature range of blue phase. J. Matt. Chem., **19**, 5759-5764(2009).

18) Y. Nagashima, F. Ogasawara, J. Yamamoto, Y. Takanishi and A. Yoshizawa Molecular organization of preorganized S-shaped oligomers in the liquid crystalline phases. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **509**, 233-244(2009).

19) T. Narumi, A. Yoshizawa, J. Yamamoto and Y. Takanishi, Synthesis and phase transition behavior of novel liquid crystal tetramer. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **509**, 263-273(2009).

[学会発表] (計6件) (招待講演3件)
研究代表者による国際会議の口頭発表のみ

①Sadaki Samitsu, Yoichi Takanishi and Jun Yamamoto, Molecular Manipulator Driven by Spatial Variation of Liquid Crystalline Order

The 5th Discussion Meeting on Glass Transition 2012.2.27 東北大学, 仙台 [Invited Talk].

②Sadaki Samitsu, Yoichi Takanishi and Jun Yamamoto, Molecular Manipulator Driven by Spatial Variation of Liquid Crystalline Order 8th Liquid Matter Conference 2011 2011/9/6 Vienna, Austria.

③Jun Yamamoto and Isa Nishiyama Universal Fast Fluctuation Mode in Smectic Blue Phases, International Liquid Crystal Conference 2010, 2010.7.15, Krakow, Poland.

④Jun Yamamoto and Isa Nishiyama Isotropic Ordering and Fast Fluctuation Mode in Isotropic Smectic Blue Phase, Chirality 2009 2009.07.15, Breckenridge, Colorado, U.S [KEYNOTE LECTURE].

⑤Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Structure and Dynamics of Isotropic Smectic Blue phase -Spontaneous Photonic Liquid Crystal -, Optics in Liquid Crystal '09 2009.09.29, Erice, Scicilia, Italy.

⑥Jun Yamamoto, Structure and Dynamics of Cholesteric / Smectic Blue Phases, AM-FPD '09 2009.07.02, Nara, Japan[Invited Lecture].

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

名称:FLC配向技術
発明者:川本道久、山本潤、高西陽一、西山伊佐

権利者:京都大学・DIC株式会社

種類:特許

番号:特願 2012-017164

出願年月日:2012年2月

国内外の別:国内

名称:ラビングレス配向技術

発明者:根本文也、山本潤、高西陽一、西山伊佐

権利者:京都大学・DIC株式会社

種類:特許

番号:特願 2012-010415

出願年月日:2012年2月

国内外の別:国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

山本 潤(Yamamoto Jun)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号:10200809