

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350115

研究課題名(和文)光応答性1次元フォトリック結晶の角度依存性改良と加筆可能型電子ペーパーへの応用

研究課題名(英文)Studies on photoresponsive 1D-photonic crystals

研究代表者

栗原 清二(Kurihara, Seiji)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：50225265

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,700,000円、(間接経費) 4,710,000円

研究成果の概要(和文)：ポリビニルアルコール(PVA)膜とアゾベンゼン高分子液晶(PAzo)を用い、PAzoとPVAの膜厚を精密に制御して作製した構造色を示す交互積層膜は、加熱と光照射による構造色のOn-Off特性を示す。この構造色のOn-Offの可逆的繰り返し特性、メモリー性を利用した加筆・消去可能な電子ペーパーの開発を目指し、光応答性の向上と、視認性向上のための構造色の反射光角度依存性の解消を理論・実験両面から検討した。アゾベンゼン基とビフェニル基の共重合体により応答性を向上させることができた。また、多層膜に凹凸構造を付与することで、反射光の角度依存性を改良できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have investigated photo-response behavior of multi-bilayered films having precisely controlled layer thickness prepared by stacking an azo-functionalized polymer liquid crystal and polyvinylalcohol alternatively, PVA. The multi-bilayered films reflected a light of specific wavelength depending on the layer thickness and refractive index, and showed the reversible change in the reflection intensity by irradiation with visible and UV lights. The rate of the change in the reflection intensity was increased by copolymerization of monomers having biphenyl side chain. In addition, the angle dependence of the reflection intensity was improved by providing the micro-wrinkle structure to the multi-bilayered films.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：フォトリック結晶 反射光 角度依存性 アゾベンゼン 光応答性

1. 研究開始当初の背景

屈折率が光の波長程度の周期長で変化する構造を有するフォトニック結晶 (photonic crystals: PC) において、その屈折率や周期長に応じたフォトニックバンドギャップ (photonic band gap, PBG: PC 内の光が存在できないエネルギー帯域) を生じることが明らかとなり、種々の応用研究が活発である。

PC のひとつに、空隙部を有するオパール構造体あるいは逆オパール構造体があり、その空隙部に低分子液晶を充填し、電圧印加に伴う液晶分子の配向変化による PBG の変調が報告されている。表示素子や記録材料には反射光の反射波長変化ばかりでなく、On-Off できる材料開発が望まれるが、このような外部刺激応答性 PC 材料の開発はこれまで成功していない。

2. 研究の目的

アゾベンゼン高分子液晶 (PAzo) が、ポリビニルアルコール (PVA) 膜上で加熱により PVA 膜上で垂直配向することを利用し、PAzo と PVA を交互に積層して構造色を示す積層膜を作製し、加熱と光照射による光反応により構造色の On-Off に成功した。

この積層膜の光応答性はメモリー性があり、光照射で構造色を繰り返し On-Off できるので、紙にメモ書きするように自在に加筆・消去できる。そこで、紙の代替のための、加筆・消去可能な電子ペーパーの開発を目指し、光応答性向上と、視認性向上のための構造色の反射光角度依存性の解消を検討することを目的とした。

3. 研究の方法

光応答性の向上と反射光角度依存性の解消の観点から種々の検討を行なった。

(1) 光応答性の向上

① 面外配向性に及ぼす化学構造の影響

側鎖にアゾベンゼン分子を導入したアクリレート、メタクリレート系高分子の液晶相構造や面外配向性、光配向性に及ぼす主鎖構造、側鎖末端置換基、メチ

レンスペーサー長の影響を調べた。

② 反射光オン・オフに及ぼす化学構造の影響

反射光のオン・オフ応答性に及ぼす化学構造の影響、共重合の影響について調べた。

③ 大きな屈折率変化を示す光応答性高分子探索

大きな屈折率変化を誘起することで、光応答性向上を目指して、より多くのアゾベンゼン発色団の高分子への導入 (ポリイタコン酸系高分子など) による光応答性への影響について調べた。

(2) 反射光角度依存性の低減・解消

① マイクロリクル構造 (微細なしわ構造) を付与した多層膜の反射光角度依存性を調べた。

② 高次反射光のオン・オフ制御: 数値計算による材料設計

4. 研究成果

(1) 光応答性の向上

① 面外配向性に及ぼす化学構造の影響

アクリレート、メタクリレート系高分子を合成した。

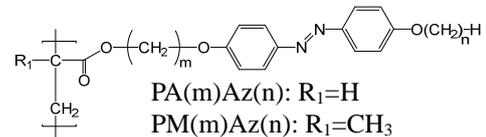


図 1 合成した光応答性高分子

高分子 PA(6)Az(1) から、ガラス基板上に作製した薄膜を適切な温度で加熱すると、ランダム配向状態からアゾベンゼン側鎖がガラス基板に対して垂直方向に配向した面外配向構造へ変化 (図 2) することを報告した (論文⑤)。

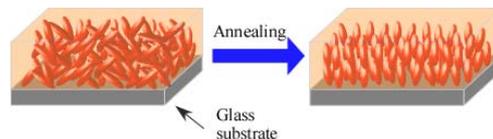


図 2 熱的 face 配向性

図 3A に、PA(6)Az(1) 薄膜の加熱前後 (80°C、10 分間) の吸収スペクトルおよび、加熱後の入射角 45 度の偏向スペクトルを示した。PA(6)Az(1) は 80°C においてスメクチック相であり、この温度での加熱により 350nm 近傍の吸光度が大きく減少した。その時の入

射角 45 度での偏向スペクトルは、 A_0 (モニター偏光軸: 水平) では短波長シフト、 A_{90} (モニター偏光軸: 垂直) では大きく減少したが、250nm の吸光度は殆ど変化しなかった。入射角 45 度でモニター光の偏光軸角度を回転したときの 320nm および 250nm の吸光度をプロットした (図3B)。250nm の吸光度 (□) は回転角に対して殆ど変化せず、320nm の吸光度 (○) は 0、180 度で最大値、90、270 度で最小値を示した。以上より、加熱によりランダム配向状態から面外配向構造 (図2) へと変化したことが示唆された。

種々の高分子に関して、(1)式より面外配向性の配向秩序度 (S) を算出した。主鎖構造がアクリレート (○) の方がメタクリレート (●) よりも熱的・面外配向性が高く、適切なスペーサー長があること、また、側鎖末端基がメキシキ基の高分子が最も配向性が高いことがわかった。

$$S = \frac{A_0 - A_{90}}{A_0 + 2A_{90}} \quad (1)$$

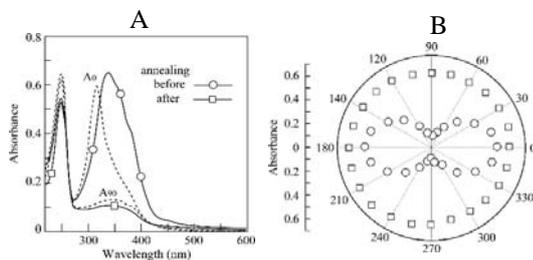


図3 熱的・面外配向性

② 反射光オン・オフに及ぼす化学構造の影響

屈折率の異なる 2 種類の高分子 (n_1 , n_2) を用い、膜厚を精密に制御した薄膜 (d_1 , d_2 , $a = d_1 + d_2$) を交互に積層した多層膜は、波長 λ の光を反射する。

$$m\lambda = 2a \sqrt{n_1^2 \frac{d_1}{a} + n_2^2 \frac{d_2}{a}} \quad (2)$$

このときの反射光強度 R は

$$R = \left[\frac{1 - (n_H/n_L)^{2q} (n_H^2/n_S)}{1 + (n_H/n_L)^{2q} (n_H^2/n_S)} \right]^2 \quad (3)$$

となる。 n_H , n_L は積層した高分子の高および低屈折率の値、 n_S は基板の屈折率、 q は 2 種類の高分子層を一組とした時の層数である。(3)式より $n_H = n_L = n_S$

の時に反射光は見られなくなることがわかる。

PA(6)Az(1)の分子長軸および短軸方向の屈折率 (n_e , n_o) は 1.7 および 1.5 程度であった。一方、ポリビニルアルコール (PVA) の屈折率はおよそ 1.5 程度であり、PA(6)Az(1)/PVA 交互多層膜の熱的・面外配向と光反応誘起ランダム状態による反射光のオン・オフ制御を達成した (図4、論文⑤)。また、面外配向構造とランダム状態における反射率の変化を利用したレーザー発振挙動の光制御にも成功した (論文④)。

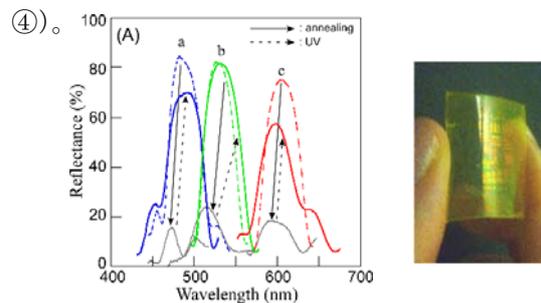


図4 反射光のオン・オフ

PA(m)Az(1)/PVA 交互多層膜 (20 層) の紫外光/可視光照射による反射強度の変化からアゾベンゼン高分子層の屈折率変化を求めたところ、適切なスペーサー長があることを見出した (論文①)。

また、アゾベンゼン基以外 (ビフェニル基) を共重合することでアゾベンゼン基濃度を低下させ、多層膜奥部の光反応性を向上することで、応答速度の改良できることを明らかにした。

③ 大きな屈折率変化を示す光応答性高分子探索

ポリマー主鎖に多くのアゾベンゼン分子を導入することで、光反応に伴う屈折率変化の増大させることを目的に、ポリエチレンイミンへのアゾベンゼン側鎖の導入および、フマレート、イタコネート系高分子を合成した。薄膜を作製し、直線偏光照射に伴う光配向挙動を調べることで導入効果を調べたところ、大きな改善効果は見られなかった (論文②、③)。導入したアゾベンゼン側鎖の分子容積が比較的大きく、単位体積あたりのクロモフォア数が減少するためと思われる。単位体積あたりのクロモフォア数 (あるいは、屈折率に關与する分子数) を増大する工夫が必要

であることがわかった。

(2)反射光角度依存性の低減・解消

①マイクロリクル構造(微細なしわ構造)を付与した多層膜の反射光角度依存性を調べた。

図5のようなマイクロリクル構造を交互多層膜に付与し、反射光角度依存性におよぼす影響を調べた。

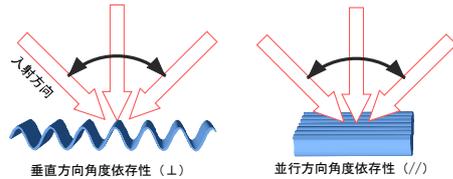


図5 マイクロリクル構造

ポリジメチルシロキサン(PDMS)と硬化剤 10:1 から成る溶液から、約 400 μm の薄膜を作製し、このPDMS 基板の上に、PVA 層を形成した。さらに、ポリメタクリル酸メチルのトルエン溶液と PVA/ND 水溶液(ND:ナノダイヤモンド)を交互に5層ずつ積層することで、交互多層膜を作製した。このように作製した多層膜を水平方向から圧縮したところ、圧縮率が小さいときには、マイクロリクル構造は現れなかったが、6%圧縮時には全体にマイクロリクル構造が観察された。

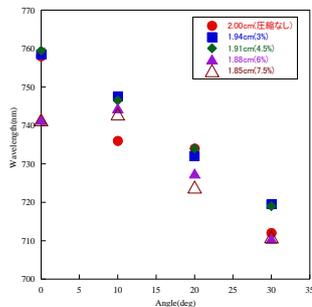


図6 マイクロリクル構造付与した多層膜の反射波長の角度依存性

種々の圧縮率を保持したまま、反射率の角度依存性を測定した(図6)。圧縮率が 0~4.5%では、反射角度が 0~30 度のときに 40~50nm の短波長シフトが観察されたが、6~7.5%においては約 30nm であり、マイクロリクル構造付与による反射角度依存性の低減化に成功した。

②高次反射光のオン・オフ制御

交互多層膜の膜厚比は、1:1 である場合の反射率が最も高くなることが知られている。一方、膜厚比を 1:1 からずらすことで、興味深い高次反射バンドが現れることが数値計算により明らかとなった。

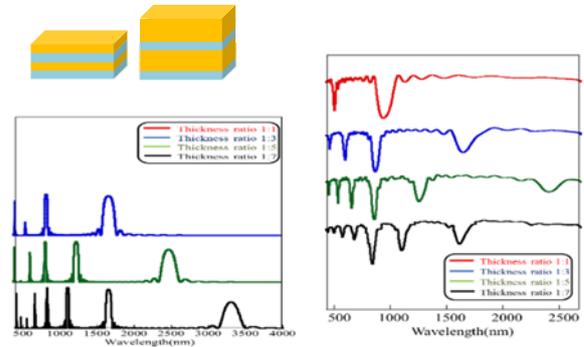


図7 高次多層膜の反射スペクトル(計算左図)、実測透過スペクトル(右図上)

可視域に多くのバンドを形成することで、ひとつひとつのバンドが角度依存性を示しても、複数のバンドの和として現れる色調の変化が小さくなることを期待して、実際に膜厚比を変えた交互多層膜を作製し、その反射バンドを比較した。計算結果と実測結果は良い一致を示した。以上のことより、高次反射により可視域全域の反射バンドを形成することに成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 20 件)

①R. Yagi, H. Katae, Y. Kuwahara, S. Kim, T. Ogata, S. Kurihara, On-off switching properties of one-dimensional photonic crystals consisting of azo-functionalized polymer liquid crystals having different methylene spacers and polyvinyl alcohol, Polymer, 査読有, 55, 1120-1127 (2014).

DOI: 10.1016/j.polymer.2014.01.018

②S. Kim, T. Nakamura, R. Yagi, Y. Kuwahara, T. Ogata, S. Ujije, S. Kurihara, Photo-response orientation behaviors of polyethylene imine backbone structures with azobenzene side chains, Polymer International, 査読有, 63, 733-740 (2014).

DOI: 10.1002/pi.4580

③S. Kim, W. Inoue, S. Hirano, R. Yagi, Y. Kuwahara,

T. Ogata, S. Kurihara, Synthesis and optical properties of azobenzene side chain polymers derived from the bifunctional fumaric acid and itaconic acid, 査読有, Polymer, 55, 871-877 (2014).

DOI: 10.1016/j.polymer.2014.01.008

④ R. Yagi, Y. Kuwahara, T. Ogata, S. Kim, S. Kurihara, Fabrication of multilayer film type laser devices containing azobenzene polymer and control of polarized laser emission, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 査読有, 583, 77-84, 2013

DOI: 10.1080/15421406.2013.844291

⑤ M. Moritsugu, T. Ishikawa, T. Kawata, T. Ogata, Y. Kuwahara, S. Kurihara, Thermal and photochemical control of molecular orientation of azo-functionalized polymer liquid crystals and application for photo-rewritable paper, Macromol. Rapid Comm., 査読有, 32, 1546-1550 (2011).

DOI: 10.1002/marc.201100244

[学会発表] (計 64 件)

① R. Yagi, Y. Kuwahara, H. Iwamoto, T. Ogata, S. Kim, S. Kurihara, Fabrication of photo responsive multi-bilayered film consisting of azobenzene containing copolymers and polyvinyl alcohol, 2014 Photonics West (SPIE), 2014 年 2 月 5 日、サンフランシスコ、米国

② R. Yagi, Y. Kuwahara, H. Iwamoto, T. Ogata, S. Kim, S. Kurihara, Fabrication of multi-bilayered film consisting of azobenzene containing polymer and polyvinyl alcohol, 2013 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers (16th) and Fibers (14th), 2013 年 11 月 9 日、佐賀大学、佐賀

③ 尾崎良太郎, 長尾欣樹, 門脇一則, 萩尾貴志, 桑原穰, 栗原清二, RGB 反射を目指したアゾ高分子多層膜構造の検討, 2013 年日本液晶学会討論会, 2013 年 9 月 9 日、大阪大学、大阪

[図書] (計 2 件)

① 桑原穰, 栗原清二, フォトクロミズムの新展開と光メカニカル機能材料, シーエムシー出版, 2011, 281

② 栗原清二, 高分子と光が織りなす新機能・新物性—光機能性高分子材料の新展開, CSJ カレントレビュー, 日本化学会, 化学同人, 2011 年, 131

[その他] ホームページ

<http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~kurihara/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗原 清二 (KURIHARA, Seiji)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 50225265

(2) 研究分担者

金 善南 (KIM, Sunnam)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号: 00612532

(3) 研究分担者

桑原 穰 (KUWAHARA, Yutaka)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号: 60347002

(4) 研究分担者

緒方 智成 (OGATA, Tomonari)

熊本大学・イノベーション推進機構・准教授

研究者番号: 90332866

(5) 研究分担者

尾崎 良太郎 (OZAKI, Ryotaro)

愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 90535361