

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：32410

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410210

研究課題名(和文) 光配向性分子集合体の開発と有機デバイスへの応用

研究課題名(英文) Development of molecular assembly with photoalignment behavior for organic devices

研究代表者

木下 基 (Kinoshita, Motoi)

埼玉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40361761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：色素を用いる液晶の光配向挙動は自己位相変調効果に基づく自己回折像の観察により行ったところ、類似構造をもつクマリン誘導体の光応答性に差異がみられた。クマリン6を用いた系は、光照射中に干渉縞数の減少はないのに対して、クマリン545やクマリン545Tは、光照射中に減少することがわかり、従来とは異なる光応答を示すことが明らかとなった。この現象を利用した新しいセキュアなデバイス開発に期待が持てる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the photoresponse behavior of the dye-doped liquid-crystalline (LC) system, and their possibility for photo-electronic devices. Photoinduced reorientation of dye-doped LCs has been evaluated most conveniently by self-diffraction ring measurements thanks to the extremely large self-phase modulation of the dye-doped LCs. In the coumarin 6-doped LC system, the number of diffraction rings were increased and maintained during photo irradiation. However, both devices doped with coumarin 545 and coumarin 545T, which are similar chemicals structures to the coumarin 6, that of diffraction rings were increased and then decreased during photo irradiation. We consider that the reproducible phenomena were not decomposition of the coumarin 545 and coumarin 545T, but the formation of the exciplex between the excited coumarins and host LCs. Thus, we may suggest a possibility for new photoresponse devices such as security system, with these phenomena.

研究分野：有機材料化学

キーワード：液晶 光応答挙動 クマリン

### 1. 研究開始当初の背景

固体有機デバイスの高性能化・高機能化のためには、化合物創成のみならず、分子配向制御が鍵を握るため、有機材料の光配向制御技術の開発は急務となっている。従来、光異性化を利用した系が中心に開発されており、機能性と光異性化を兼ね備えた化合物の開発には多大な労力が払われてきた。それゆえ、多種・多様な機能材料に適応可能な汎用性の高い光配向技法の開発が切望されていた。

採択者は、これまでに光異性化を利用しない光配向材料に関する研究を行っており、オリゴチオフェンやクマリンなどの $\pi$ 共役系分子が、光によって液晶を緻密に配向制御できることを見いだしている。本手法は、機能性有機材料に多く用いられている $\pi$ 共役系に応用展開可能なため、上記課題を解決できる礎となると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、採択者が見いだした $\pi$ 共役系分子をトリガーとする光配向手法を、電子活性な $\pi$ 共役系分子集合体に適応して色々な $\pi$ 共役系分子の光応答挙動について検討し、分子構造と光配向の関連性について明らかにするとともに、その応答挙動を利用した新しい有機デバイスへの発展について可能性を探ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

光応答性 $\pi$ 共役系分子を液晶に少量混合し、集光したレーザーの定常光およびパルス光を各種波長で入射して、誘起される液晶の配向変化挙動を調べることで、各種 $\pi$ 共役系分子の光応答挙動について評価した。レーザーを液晶系内で集光して、液晶の配向変化に基づく自己位相変調を誘起し、発生する干渉縞を観察した。さらに、色々な $\pi$ 共役分子や液晶系を変えることによる光応答性の違いを、液晶の種類・色素濃度・セル厚・配向膜の処理・温度等数多くのパラメーターを変えて検討した。また、紫外可視吸収、蛍光測定により、材料系の物性面からも多角的に検討した。

### 4. 研究成果

まずは $\pi$ 共役系分子の分子形状の違いに基づく分子配向変化について検討を行った。吸収スペクトル形状がほぼ同一で、分子形状が棒状の一方向性分子、および分子形状が三方向である三方向性分子を用いて、液晶における光配向変化挙動を観察したところ、一方向の $\pi$ 共役系分子を含む液晶系では、分子配向変化に基づく明確な干渉縞が観測されるのに対して、三方向性色素を含む $\pi$ 共役分子では、観測されなかった。これは吸収遷移モーメントの違いが光配向挙動に大きく影響を及ぼすことを示唆しており、従来にはない、新たな知見が得られた。サンプルの見た目の色も変化がないことから、偽造防止の光応答

性有機デバイスとして期待できる。

次に、類似構造をもつ $\pi$ 共役系分子クマリンについて光応答挙動を評価・検討した。クマリン6を用いた系は光照射中、回折像数の減少は見られないのに対して、クマリン545やクマリン545Tは、光を照射中であるにもかかわらず、回折像数が減少することがわかった。この現象には再現性があることから、光照射に伴う色素の励起状態とホスト液晶による励起錯体の形成によるものと考えた。新しい光応答挙動を示すデバイスとして、セキュリティへ応用の可能性が示される結果といえる。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

1. M. Kinoshita, M. Furukawa, S. Oka, Y. Aoki, A. Shishido, "Photoresponsive Behavior of Orange and Red-Fluorescent Dyes in Nematic Liquid Crystals", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 29, 293-294 (2016).

DOI: 10.2494/photopolymer.29.293

2. J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Mamiya, A. Priimagi, A. Shishido, "Laser-Pointer-Induced Self-Focusing Effect in Hybrid-Aligned Dye-Doped Liquid Crystals", *Sci. Rep.*, 5, 9890/1-9890/7 (2015).

Doi: 10.1038/srep09890

3. J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, A. Shishido, "Effect of Polymer Concentration on Self-Focusing Effect in Oligothiophene-Doped Polymer-Stabilized Liquid Crystals", *Opt. Mater. Exp.* 5, 538-548 (2015).

DOI: 10.1364/OME.5.000538

4. R. Tatsumi, J. Mamiya, M. Kinoshita, and A. Shishido, "Simple Method for Fabrication of Azobenzene-Containing Crosslinked Liquid-Crystalline Polymer Films with Bilayer Structure", *Sci. Adv. Mater.* 6, 1432-1437 (2014).

5. N. Akamatsu, W. Tashiro, K. Saito, J. Mamiya, M. Kinoshita, T. Ikeda, J. Takeya, S. Fujikawa, A. Priimagi and A. Shishido, "Facile Strain Analysis of Largely Bending Films by a Surface-Labelled Grating Method", *Sci. Rep.* 4, 5377/1-5377/6 (2014).

DOI: 10.1038/srep05377

6. Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Wang, J. Mamiya, A. Priimagi, A. Shishido, "Polymer Stabilization Enhances the Orientational Optical Nonlinearity of Oligothiophene-Doped Nematic Liquid Crystals", *Adv. Opt. Mater.* 1, 787-791

(2013). (Frontispiece)  
DOI: 10.1002/adom.201300326s

7.M. Kinoshita, "Nonlinear Optical Molecular Orientation Behavior of Fluorescent Nathalimide-Doped Liquid Crystal", J. Photopolym. Sci. Tech., 26, 421-422 (2013).  
DOI: 10.2494/photopolymer.26.421

[学会発表] (計42件)

1. Dimesitylboryl-diphenylamine 誘導体含有液晶の光応答性, 入江 愛里紗, 古川 元行, 木下 基, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 群馬(高崎量子応用研究所), P64, 2016年12月13日.

2. Benzopyrano-pyrido-benzimidazole 誘導体を用いた液晶の光配向挙動, 古川 元行, 岡 沙樹, 木下 基, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 群馬(高崎量子応用研究所), P65, 2016年12月13日.

3. クマリン蛍光色素の分子構造が液晶の光配向挙動に及ぼす影響, 木下 基, 持田 哲郎, 古川 元行, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 群馬(高崎量子応用研究所), P66, 2016年12月13日.

4. ベンゾチアゾール骨格を有するクマリン誘導体のネマチック液晶中における光応答挙動, 木下 基, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟(朱鷺メッセ), 14a-P5-4, 2016年9月14日.

5. 色素含有アルコキシシアノビフェニル液晶の光応答挙動, 関口 雄大, 唯岡 俊希, 木下 基, 2016年日本液晶学会討論会, 大阪(大阪工業大学), PA-44, 2016年9月5日.

6. 赤・橙色発光性色素を含む液晶の光応答性, 古川 元行, 岡 沙樹, 木下 基, 2016年日本液晶学会討論会, 大阪(大阪工業大学), PB-44, 2016年9月5日.

7. 赤色蛍光色素を用いた液晶の光応答挙動, 岡 沙樹, 古川 元行, 木下 基, 第63回応用物理学会春期学術講演会, 東京(東京工業大学), 2016年3月.

8.  $\pi$  共役系色素を用いる液晶の光配向, 木下 基, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 群馬(群馬工業高等専門学校), P56, 2015年12月5日.

9. 赤色蛍光色素ドープ液晶の光応答挙動, 古川 元行, 持田 哲郎, 横倉 悠人, 木下 基, 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会, 群馬(群馬工業高等専門学校), P58, 2015

年12月5日.

10. 蛍光性クマリン色素を含む液晶の光応答挙動, 木下 基, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 愛知(名古屋国際会議場), 13p-PA2-5, 2015年9月13日.

11. 発光性色素をドープした液晶の光配向変化挙動, 木下 基, 2015年日本液晶学会討論会, 神奈川(東京工業大学), PB-47, 2015年9月7日.

12. 高分子ネットワークにより誘起される色素ドープ液晶の非線形光学効果の増強", 王 静, 相原 陽介, 木下 基, 穴戸 厚, 第63回高分子討論会, 長崎(長崎大学), 1Pc071, 2014年9月24日, 13:20-14:00

13. 共役系色素を用いた液晶の光誘起配向変化, 木下 基, 2015年秋季電気化学会討論会, 招 1J19, 埼玉(埼玉工業大学), 2015年9月11日

14.  $\pi$  共役系色素ドープ液晶の非線形光学的分子配向挙動, 木下 基, 2014年日本液晶学会討論会, 島根(松江くにびきメッセ), 3C06, 2014年9月10日

15. Laser-Pointer Induced Nonlinear Optical Effect, J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, A. Shishido, 2014年日本液晶学会討論会, 島根(松江くにびきメッセ), 1A25, 2014年9月8日

16.  $\pi$  共役系色素を用いる液晶の非線形光学的分子配向挙動, 木下 基, 第12回若手研究フォーラム, 特 3, 埼玉(埼玉工業大学), 2014年7月12日

17. 光配向性色素ドープ液晶の高分子安定化の効果, 木下 基, 相原 陽介, 王 静, 穴戸 厚, 埼玉工業大学 第12回若手研究フォーラム, 埼玉(埼玉工業大学), P24, 2014年7月12日

18. Laser-Pointer Driven Nonlinear Optical Effect in Hybrid-Aligned Dye-Doped Liquid Crystals, J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, A. Shishido, NIMS Conference 2014, P107, Tsukuba International Congress Center, Ibaraki, Japan, July 2, 2014

19. 表面レリーフテンプレートを利用した配向コーラゲンフィルムの創製, 小熊 崇大, 間宮 純一, 木下 基, 穴戸 厚, 第63回高分子学会年次大会, 愛知(名古屋国際会議場), 3Pa117, 2014年5月30日, 10:00-10:40

20. Alignment Control of Anisotropic Dye Molecules Based on Dynamic

Photopolymerization, M. Aizawa, K. Hisano, J. Mamiya, M. Kinoshita, T. Sasaki, A. Shishido, 第 63 回高分子学会年次大会, 愛知 (名古屋国際会議場), 3M05, 2014 年 5 月 30 日, 10:00-10:15

21. Polymer-Stabilization Enhanced Orientational Optical Nonlinearity in Oligothiophene-Doped Nematic Liquid Crystals, M. Kinoshita, Y. Aihara, J. Wang, and A. Shishido, The 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, Tokyo Institute of Technology, P-5, Feb. 27, 2014.

22. Hybrid-Aligned Dye-Doped Polymer-Stabilized Liquid Crystal for Nonlinear Optical Molecular Reorientation, J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Mamiya, A. Shishido, The 2nd International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, Tokyo Institute of Technology, P-4, Feb. 27, 2014.

23.  $\pi$  共役系色素を用いる液晶の光配向変化, 木下 基, Photonix 2013 東京ビックサイト 2013 年 4 月 11 日 14:10 - 14:40 会場: AC-2

24. Nonlinear Optical Reorientation Behavior in Hybrid-Aligned Dye-Doped Liquid Crystals, J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Mamiya, A. Shishido, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川 (青山学院大学), 18a-PA9-4, 2014 年 3 月 18 日

25. オリゴチオフェンを用いた高分子安定化液晶の非線形光学的分子配向, 木下 基, 相原陽介, 王 静, 宍戸 厚, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川 (青山学院大学), 19p-PA8-23, 2014 年 3 月 18 日

26. 蛍光性色素による液晶の光誘起配向変化, 木下 基, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2013, 奈良 (奈良県新公会堂), 14pP8, 2013 年 11 月 14 日

27. Liquid Crystal Microlens Operated with Fluorescent Dyes, M. Kinoshita and A. Shishido, The 18th MICROOPTICS CONFERENCE (MOC '13), Tokyo Institute of Technology, PD-5, Oct. 29, 2013.

28.  $\pi$  共役系分子と液晶を用いた光による分子配向挙動, 木下 基, 平成 25 年度 神奈川県ものづくり技術交流会, 神奈川 (神奈川県産業技術センター), F 会場 15:40-16:00, 2013 年 10 月 25 日

29.  $\pi$  電子系色素を用いた液晶分子配向変化,

木下 基, 色材協会 85 周年記念会議, 東京 (タワーホール船堀), P-43, 2013 年 10 月 25 日

30. 二色性発光色素ドープ液晶の非線形光学的分子配向挙動, 木下 基, 第 74 回応用物理学会学術講演会, 京都(同志社大学, 京田辺キャンパス), 18p-P7-6, 2013 年 9 月 18 日

31. Optical Reorientation Behavior in Hybrid-Aligned Oligothiophene-Doped Polymer-Stabilized Liquid Crystal, J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Mamiya, A. Shishido, 第 62 回高分子討論会, 石川(金沢大学), 3ESB02, 2013 年 9 月 13 日

32.  $\pi$  共役系色素ドープ液晶の非線形光学的分子配向挙動, 木下 基, 2013 年日本液晶学会討論会, 大阪 (大阪大学 豊中キャンパス), 2a05, 2013 年 9 月 9 日

33. Photoalignment Change in  $\pi$ -Conjugated Dye-Doped LC system, M. Kinoshita and A. Shishido, "SPIE 59th Annual Meeting, Liquid Crystals XIV", Sandiego, 88280A-1, Aug. 25, 2013

34. オリゴチオフェンを用いた高分子安定化液晶の非線形光学的分子配向, 木下 基, 宍戸厚, 附置研究所アライアンス「次世代エレクトロニクス」グループ (G1) 分科会, 山形 (山形大学 米沢キャンパス), 7, 2013 年 8 月 5 日~7 日

35. 発光性色素を用いる液晶の非線形光学的分子配向挙動, 木下 基, 第 30 回国際フォトポリマーコンファレンス, 千葉 (千葉大学 けやき会館), B3-09, 2013 年 6 月 29 日

36. Photomanipulation of Liquid-Crystalline Alignment in Fluorescent Dye-Doped Systems, M. Kinoshita, 5th Gratama Workshop Tokyo, Tokyo Institute of Technology, P-03, May 30, 2013

37. Polymer Concentration Dependence of Optical Reorientation in Oligothiophene-Doped Polymer-Stabilized Liquid Crystals, J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Mamiya, A. Shishido, 5th Gratama Workshop Tokyo, Tokyo Institute of Technology, P-01, May 30, 2013

38. Polymer Concentration Dependence of Optical Reorientation Behavior in Oligothiophene-Doped Polymer-Stabilized Liquid Crystals, J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Mamiya, A. Shishido, バイオテンプレート研究会第 3 回講演会, 東京 (東京工業大学), 2013 年 4 月 26 日

39.  $\pi$ 共役系色素を用いる液晶の光配向変化, 木下 基, Photonix 2013, 東京ビックサイト, 会場: AC-2, 14:10 - 14:40, 2013 年 4 月 11 日

40. Effect of Polymer Concentration on the Photoinduced Reorientation Behavior of Dye-Doped Polymer-Stabilized Liquid Crystals, J. Wang, Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Mamiya, A. Shishido, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川 (神奈川工科大学), 28a-PB3-6, 2013 年 3 月 28 日

41. 緑色発光色素ドーブ液晶の光応答挙動, 木下 基, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川 (神奈川工科大学), 29p-PB6-2, 2013 年 3 月 29 日

42. 発光性クマリンを用いた液晶の光配向挙動, 木下 基, 日本化学会第 93 春季年会, 滋賀 (立命館大学・瀬田キャンパス), 1C2-26, 2013 年 3 月 22 日

〔図書〕 (計 1 件)

1. 木下 基 (分担執筆), ” 工学部って面白い! ”、埼玉工業大学出版会 (2014).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

①名称: 「光学素子」

発明者: 宍戸厚, 相原陽介, 王静, 木下基, 西山伊佐

権利者: DIC 株式会社 国立大学法人東京工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-1887714

出願年月日: 2013. 9. 10

国内外の別: 国内

②名称: 「分子配向材料」

発明者: 木下基, 宍戸厚, 西山伊佐

権利者: DIC 株式会社 国立大学法人東京工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-168669

出願年月日: 2013. 8. 14

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 2 件)

①名称: 分子配向材料および光配向方法

発明者: 木下基, 宍戸厚, 西山伊佐

権利者: DIC 株式会社 国立大学法人東京工業大学

種類: 特許

番号: 特許 5863221

取得年月日: 2017. 1. 13

国内外の別: 国内

②名称: 光学素子およびその製造方法

発明者: 宍戸厚, 相原陽介, 王静, 木下基, 西山伊佐

権利者: DIC 株式会社 国立大学法人東京工業大学

種類: 特許

番号: 特許 6070489

取得年月日: 2018. 1. 8.

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木下 基 (KINOSHITA Motoi)

埼玉工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 40361761

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし