

令和 4 年 10 月 14 日現在

機関番号：82626
 研究種目：基盤研究(C) (一般)
 研究期間：2019～2021
 課題番号：19K03779
 研究課題名(和文) 液晶/高分子の異方的・階層的に不均一なメゾ相分離創製と熱応答型光波制御素子の開発

研究課題名(英文) Meso-scale liquid crystal/polymer phase separation with anisotropic and hierarchical nonuniform structures and development of thermoresponsive light control devices

研究代表者
 垣内田 洋 (Kakiuchida, Hiroshi)
 国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：40343660
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：高分子ネットワーク液晶(PNLC)を、光重合誘起相分離(PPIPS)を通して露光の観点から積極的かつ緻密に制御した報告はない。これは、PPIPSが自己組織化的な過程で、制御が容易でないことが一因にある。本研究では、不均一露光の技術でPPIPSを積極的に制御し、より高次の大胆な光学構造の開発に取り組んだ。具体的には、本露光技術で(1)順転・反転を作り分けられる熱応答型PNLC、(2)異方相分離構造PNLC、(3)半球透過制御性の熱応答型PNLC、(4)液晶と反応性メソゲンの配向秩序のPPIPSに伴う熱挙動解明、を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、光重合誘起相分離(PPIPS)を通して形成される高分子ネットワーク液晶(PNLC)の光学構造を不均一露光の手法で積極的に制御し、従来にない構造と機能をもった光波制御素子を作製した。これは作製技術と機能素子創製の二つの点で意義がある。作製の観点では、本知見はPPIPS技術の可能性を拡げ、他の材料系でも展開することが期待される。機能素子の創製では、実用的な刺激応答性の光波制御特性を持たせたことにより、スマートウィンドウや刺激応答型の偏光素子など、様々な応用展開の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：There are no reports of positive and precise control of polymer network liquid crystals (PNLC) from the viewpoint of photo-exposure through photopolymerization-induced phase separation (PPIPS). This is mainly because PPIPS is a self-organizing process and is not easy to control. In this research, we have actively controlled PPIPS with the technique of non-uniform exposure and have worked on the development of higher-order optical structures. Specifically, with this exposure technology, we developed (1) thermoresponsive PNLCs that can create forward- and reverse-mode thermoresponsive transmittance control, (2) anisotropic phase-separation structured PNLCs, and (3) thermoresponsive PNLCs with hemispheric transmission controllability, and we elucidated (4) the thermal behavior of liquid crystals and reactive mesogens at different stages during PPIPS.

研究分野：光機能性材料

キーワード：高分子ネットワーク液晶 光重合誘起相分離 ネマチック等方相転移 分子配向秩序 不均一露光 スマートウィンドウ 刺激応答性 偏光選択性

1. 研究開始当初の背景

液晶と高分子の相分離構造は高分子ネットワーク液晶(PNLC)と呼ばれ、その多くが光重合誘起相分離(PPIPS)を通して形成され、ソフトマター物理分野での関心が高い。しかし、光学応用を見据えメゾスケール(ここでは、光波長程度)での相分離(以降、メゾ相分離)の領域形状と相内の異方性分子(液晶、反応性メソゲンなど)の配向を積極的かつ緻密に制御し作製した例はない。これは、PPIPS過程が自己組織化的であり、その制御が容易でないことが一因である。

PPIPSは、液晶とモノマーとの混合原料に光照射しモノマーが重合する際、液晶が凝集し相分離する一種の自己組織化過程である。しかし、これを利用し精密かつ再現性をもって所望の光学構造を作製することは容易でない。PPIPSにより形成した高分子網目中の液晶相は、高分子の複雑な形状と相まって、様々な(ときには予想困難な)テクスチャを発現し、それ自体、ソフトマター物理の分野で関心が高い。このような構造は、屈折率の空間的な不均一分布を生じ、光波制御技術への応用展開に役立ってきた。しかし、光学構造として重要となる相分離形状と液晶や高分子の配向分布を、PPIPSを通して露光側から積極的かつ緻密に制御した報告はなく、より高次の光波制御素子に向けた大胆な光学構造が十分に提示されているとは言えない。その一因として、原料に強く影響される受け身的な過程である自己組織化では、テクスチャ形成を制御しきれていないことが挙げられる。

2. 研究の目的

本研究では、応用上ポテンシャルは高いが従来の重合技術ではメゾ相分離しないモノマーに着目し、PPIPSの技術で、空間的に異方性・階層性を有するメゾ複合構造を強制的に創製し、PNLCの従来にない光学技術応用を示すことを目的とする。

PNLCは、光・熱・電場など様々な刺激に対し、光の散乱・回折・反射・偏光など多様な応答が可能で、応用上のポテンシャルが高い。その中で、本研究では、PNLCを特徴づける液晶と異方性および等方性高分子との相分離領域の形状・大きさと、相内の配向秩序をPPIPS過程で積極的に制御することが求められる。

通常の光露光ではメゾ相分離しない液晶とモノマーを敢えて混合原料とし、独自の露光法で相分離領域の形状および相内の液晶分子と高分子の配向を制御しつつ、メゾ相分離を強制的に促して、異方的・階層的な光学複合構造を創製する。そして、このメゾ複合構造で、偏光・偏向性を極度に際立たせた光散乱・回折を発現し、液晶がもつ熱刺激応答性を利用して、性能と機能面で高次の感温型の光波制御素子を開発する。とくに応用面では、高次のメゾ構造と液晶配向に関する知見は、感温型の光波制御素子の開発に直結する。本研究では、これまで取り組んできた、感温型スマートウィンドウへの応用を主目的に進めるが、成果は熱可視化シート、光ヒューズ、光熱式記憶媒体、偏光選択型の波長素子など、他へも展開できる。自己組織化を原理とするPPIPSの作製技術は、大面積化に有利であり、スマートウィンドウの実用化研究としても筋が良い。

3. 研究の方法

本研究では、申請者らが取り組んできた不均一露光技術により、新規の熱応答性の光学素子を開発した。また、本技術をさらに発展させた「異方不均一露光」の手法で、液晶の分子配向を自己組織的に促し、偏向・偏光選択型の光学素子を作製した。一方、材料の視点にも立ち返り、従来ある均一露光法でも、相分離の不均一さを制御する技術に取り組み、実用的な熱応答型の調光材料の開発を行った。

不均一露光は、従来の均一露光と異なり、照射面内で光強度を不均一化させている。これは、レーザー光を光拡散板により散乱させ、それによって生じるスペckルパターンを試料上に投影して露光する技術である。スペckルパターンは光拡散板の肌理の細かさや試料までの距離、光波長などによって数ミクロンの細かさまで調整できる。また、光拡散板の散乱特性やこれに光学フーリエ変換の技術を組み合わせることによって、様々なタイプの相分離構造を形成することができ、また相分離にともなって液晶分子の配向分布を制御することができる。このような不均一露光の技術で、光波長程度からその数倍程度の領域で、従来にない相分離構造を形成した。

不均一露光の技術をさらに進め、異方不均一露光の手法により、より高次のメゾ相分離構造の形成を行った。光学特性を高めるけれどもメゾ相分離しにくい液晶性モノマーと高屈折モノマーから、PPIPSの技術を駆使して特異なメゾ相分離構造を作製する。具体的には、申請者らが進めてきた不均一照射法を一步進めた技術「異方不均一露光」で空間的に異方性・階層性を有するメゾ複合構造を創製する。そして、ドメイン形状、凝集液晶の配向、それらの形成機構を詳しく調べる。

4. 研究成果

本研究の成果は、PNLCの創製技術の開発とPPIPS機構の解明で、主に次の四つである。①順転・反転を作り分けられる熱応答型PNLC、②異方相分離構造を有するPNLC、③半球透過率制

御性の高い熱応答型 PNLC、④液晶と反応性メソゲンの配向秩序の PPIPS に伴う挙動の解明。

①は、不均一露光の手法で実現した。研究方法の章で述べたように、液晶と反応性メソゲン(液晶性のモノマー)とからなる混合材料をガラス基板に挟んで光拡散板で生じたレーザースペックルパターンを投影露光することで、数ミクロンスケールの液晶と異方性高分子の相分離構造が形成された。この構造は、ガラス基板表面の配向(ラビング)処理により、ネマチック状態の液晶が異方性高分子と同一方向に秩序だって配向しているため、液晶のネマチック等方相転移温度(T_{ni})より低温では、光学的に均一で透明状態となる。これを昇温し T_{ni} を超えると液晶が等方相に転移し、光学的に不均一化して白濁する。この配向秩序度が露光時の混合原料の温度に依存することを利用して、異なる温度でマスク二重露光することで、同一の混合原料で、透明と白濁の切り換えりが逆の温度依存性を実現した。図1はその切り換え時のスナップショットで、格子模様をマスクを用い二重露光することで、格子模様の内側と外側で白濁/透明の温度依存性が逆転している。本内容は ACS Appl. Mater. Interfaces (2019) で掲載。

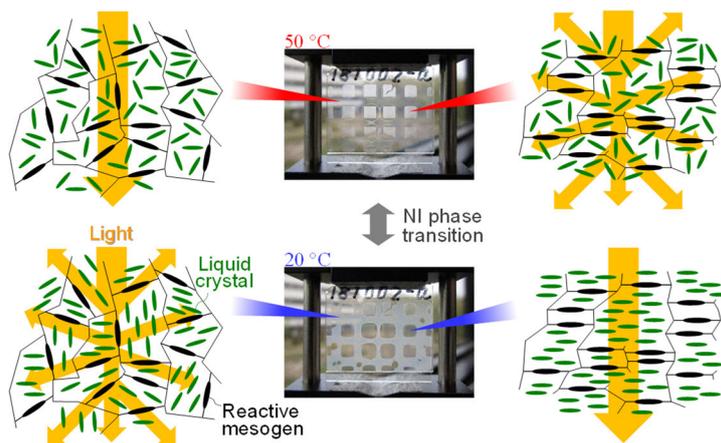


図1 順転・反転熱応答型の PNLC。露光時の温度を変えてマスク二重露光により格子模様を形成した。格子の内側と外側での透明・白濁切り換えの温度依存性が逆転している。模式図は格子模様のそれぞれの位置での液晶(緑)と高分子(黒)の配向構造。黄色矢印は光伝播の様子。Reprinted with permission from H. Kakiuchida, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 19404. Copyright 2019 American Chemical Society.

②は、不均一露光の手法を進展させた技術で、スペックルパターンが異方的にできる特殊な拡散板を用いた手法である。異形状のスペックルパターンを①と同様に混合原料に投影露光することで、異形状をもったメソスケール相分離が生じる。ここでは、液晶と通常の等方性モノマーの混合原料を配向処理していない素ガラスに挟んで光露光することで、その異方的な相分離の形成とともに、液晶分子が自己組織的に配向し、図2に示すように、偏光選択性を有し特定方向に強く散乱(偏向性)する、偏光・偏向選択型の光拡散素子を作製した。吸収によって偏光分別する従来の偏光フィルムが使えない、高強度レーザー用の偏光分離などへの応用が期待される。

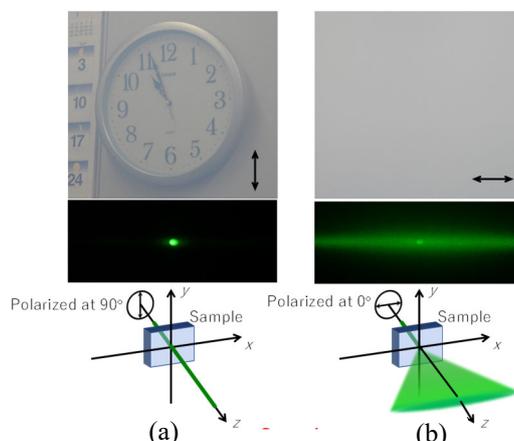


図2 PNLC で作製した光拡散型偏光素子に、(a)縦と(b)横偏光の光(両側矢印で表現)を入射した際の様子。上の写真は素子を通して見た背景で、透過と拡散が偏光方向で切り換わっている。下の写真は、素子を透過したレーザー光を後方のスクリーンに投影した様子で、レーザーの偏光方向で、直進透過と特定方向への散乱が切り換わっている。下の模式図で、これらの様子を表した。

③では、材料の視点に立ち返り上記①と②の知見に鑑みて、実用しやすい通常の均一露光での相分離制御を行った。本材料系では、構造が類似した相性の良い液晶と反応性メソゲンを用い、ラビング処理によりそれらを共配向させた。この系は、通常の紫外露光で PPIPS を進めることにより相分離するが、相分離領域のサイズをより精密に制御するため、さらに架橋材を導入し、共配向を維持したまま光波長スケールで相分離させた。これは反転熱応答型の PNLC となり、図 3 に示すように、従来の PNLC では実現できなかった低温で高い透明性、高温で後方散乱を発生させることができ、省エネに寄与する熱応答型の調光窓ガラスへの応用が期待される。本内容は ACS Appl. Mater. Interfaces (2021) で掲載。

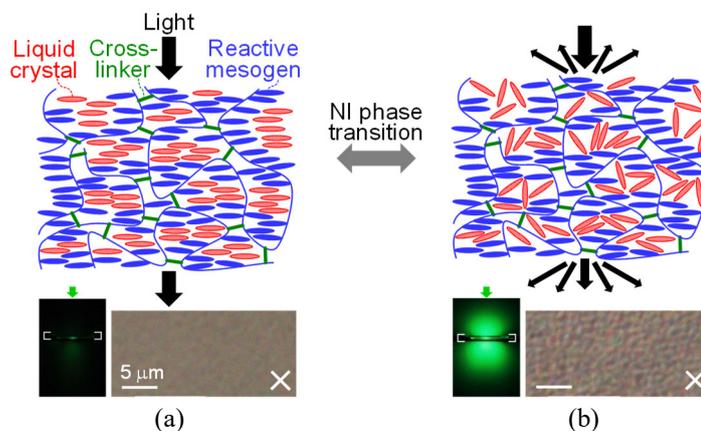


図 3 温度に応じて、(a)低温・透明と(b)高温・後方散乱の状態が切り換わる PNLC 素子。模式図は PNLC の構造を示し、低温では、液晶(赤)と高分子(青)が同一方向に共配向し、光学的に均一なため、透明状態となっている。高温では、液晶の配向が乱れ、高分子との間で不均一が生じることで白濁し、その際、この相分離領域サイズが効率よく後方散乱を生じる。左下の写真は、レーザー光を PNLC に入射した際の様子を断面方向から見た様子。透明時はほとんど散乱光が見えないのに対し、白濁時は散乱が後方(反射側)に多く生じている。右下は偏光顕微鏡像で、低温では面内で光学的に均一、高温では約 $1\mu\text{m}$ の不均一な領域が分布しているのが観察される。Reprinted with permission from H. Kakiuchida, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13, 41066. Copyright 2021 American Chemical Society.

④は、PPIPS 過程での分子挙動の実験的解析である。光照射による反応性メソゲンの重合に伴って、液晶と反応性メソゲンの配向の熱応答挙動が変わる様子を追跡した結果、PPIPS の進行に伴って、より低温で配向転移する液晶と高温時でも配向が乱れにくい液晶とに分かれることがわかった。

このように本研究では、不均一露光技術の確立から発展までを行い、さらに材料設計を併せた両アプローチから、様々な光学特性をもった光波制御材料を開発することに成功した。本内容は Phys. Rev. E に受諾済。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kakiuchida Hiroshi, Matsuyama Akihiko, Ogiwara Akifumi	4. 巻 11
2. 論文標題 Normal- and Reverse-Mode Thermoresponsive Controllability in Optical Attenuation of Polymer Network Liquid Crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 19404 ~ 19412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b01280	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 -
1. 著者名 Kakiuchida Hiroshi, Ogiwara Akifumi	4. 巻 11303
2. 論文標題 Simple-structure thermoresponsive PNLCs for smart windows	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 SPIE Proceedings	6. 最初と最後の頁 113030C-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/12.2542399	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 -
1. 著者名 Kakiuchida Hiroshi, Kabata Masayuki, Matsuyama Takanori, Ogiwara Akifumi	4. 巻 13
2. 論文標題 Thermoresponsive Reflective Scattering of Meso-Scale Phase Separation Structures of Uniaxially Orientation-Ordered Liquid Crystals and Reactive Mesogens	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 41066 ~ 41074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c10377	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 -
1. 著者名 Ogiwara Akifumi, Kakiuchida Hiroshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Thermally responsive polymer-dispersed liquid crystal diffusers fabricated using laser speckle pattern irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Optics	6. 最初と最後の頁 10246 ~ 10246
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1364/AO.443216	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 -

1. 著者名 垣内田 洋	4. 巻 40
2. 論文標題 太陽光の侵入量を温度に応じて調整できる液晶と高分子の複合材料	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 41 ~ 51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 KAKIUCHIDA Hiroshi、OGIWARA Akifumi	4. 巻 65
2. 論文標題 Liquid Crystal Composites for Thermoresponsive Controllability of Solar Transmittance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 460 ~ 465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.65.460	査読の有無 無
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9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Hiroshi Kakiuchida and Akifumi Ogiwara
2. 発表標題 Simple-structure thermoresponsive PNLCS for smart windows
3. 学会等名 SPIE Photonics West 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 垣内田 洋、松山明彦、小林英一、荻原昭文
2. 発表標題 熱応答型PNLCの形成過程での液晶と反応性メソゲンの配向秩序の観察
3. 学会等名 2019年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroshi Kakiuchida, Masayuki Kabata, Takanori Matsuyama, and Akifumi Ogiwara
2. 発表標題 Simple-structure polymer network liquid crystals for thermoresponsive switchable windows
3. 学会等名 Optics of Liquid Crystals 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 垣内田 洋、荻原昭文
2. 発表標題 異なる不均一露光条件で作製したPDLCの光透過率の温度応答特性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroshi Kakiuchida and Akifumi Ogiwara
2. 発表標題 Selective light diffusion of polymer network liquid crystals formed through photopolymerization induced phase separation by nonuniform photoirradiation
3. 学会等名 Optics of Liquid Crystals 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Akifumi Ogiwara and Hiroshi Kakiuchida
2. 発表標題 Formation of temperature dependent polymer dispersed liquid crystal using laser speckle pattern irradiation
3. 学会等名 Microoptics Conference 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 垣内田 洋、加畑雅之、松山剛知、荻原昭文
2. 発表標題 半球透過率制御性の高い熱応答型高分子ネットワーク液晶
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 垣内田 洋
2. 発表標題 液晶 / 液晶高分子のメゾ相分離形成と温度応答型の調光窓への展開
3. 学会等名 第25回クロモジェニック研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 垣内田 洋、荻原昭文
2. 発表標題 高分子ネットワーク液晶で作製した偏光性と偏向性と刺激応答性をもった光拡散素子
3. 学会等名 69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 光拡散素子及びその製造方法並びに偏光フィルター	発明者 垣内田洋	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-154779	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 光拡散素子及びその製造方法並びに偏光フィルター	発明者 垣内田洋	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-149197	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

産総研プレス発表二件

「温度に応じて太陽光の透過光量を自律制御できる液晶複合材料を開発」
https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2019/pr20190930/pr20190930.html

「透過光量を制御する液晶材料の熱安定性を向上」
https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2021/pr20210824/pr20210824.html

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
---------	---------