

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23685042

研究課題名(和文) 新たな液晶物性としてのアンカリング転移 - 界面分子ダイナミクスとデバイスへの応用

研究課題名(英文) Discontinuous anchoring transition as a novel phenomenon in liquid crystals - molecular dynamics at surfaces and applications -

研究代表者

荒岡 史人 (Araoka, Fumito)

独立行政法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・ユニットリーダー

研究者番号：10467029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：ある特定の液晶と非晶性フッ素高分子膜の組み合わせにより、液晶セル中のネマチック相の配向が水平と垂直の間で熱転移する「不連続アンカリング転移」が報告された。この新規な現象について、詳細な偏光顕微鏡観察のほか、転移に伴う界面の熱異常や微小入射角X線回折の測定を行い、界面付近の疑似スメクチック構造が不連続アンカリング転移を誘起していることを明らかにした。また、この応用として、光誘起熱による光書き込み型記録表示デバイスなどの可能性を探索し、その実現へ向けた改善・検討を行った。

研究成果の概要(英文)：Recently, we reported a new thermal transition phenomenon in liquid crystal (LC) cells using a specific combination of LC- and surface-coating materials, that is, nematic LC CCN-47 and perfluoropolymer CYTOP. This phenomenon (now known as "discontinuous anchoring transition"), observed as an abrupt molecular orientation change between homeotropic and planar states by cooling or heating, was investigated by means of high-resolution differential scanning calorimetry (DSC) and grazing-incidence x-ray diffraction (GI-XRD), as well as careful polarization microscopy. These experiments revealed; (1) different molecular orientations, homeotropic and planar at the surfaces, have different thermodynamic free energies; (2) the discontinuous anchoring transition occurs through the formation of quasismectic layers parallel to surfaces in the nematic phase. We also discussed the possible applications utilizing this phenomenon such as rewritable displays driven by light-induced heat.

研究分野：有機材料物性

キーワード：液晶 有機材料光物性 表界面物性 非線形光学

1. 研究開始当初の背景

非晶性の含フッ素ポリマー(PPFVD)を基板コーティング剤として用いた液晶セルにおいて、CCN-47と呼ばれる液晶材料を導入しネマチック液晶相において冷却してゆくと、ある温度で分子配向が基板に対し水平から垂直へ突然変化する「不連続アンカリング転移」が生じることが発見された(引用文献)。PPFVDは表面エネルギーが低く、一般的な棒状液晶分子では基板に対して垂直に配向する傾向にある。一方で、CCN-47では、等方性液体状態からネマチック液晶相へ冷却転移させた場合には、液晶分子は基板に水平に配向する。さらに冷却させることで、液晶相はネマチック相を保ったまま、分子の配向方向のみが水平から垂直へ不連続に変化する。加熱過程では、逆に垂直から水平へと配向転移した後に等方性液体となるが、冷却過程と比較すると明確なヒステリシスが現れることから、この過程が熱的に一次転移であると推察される。

(1) この現象は、界面における垂直方向と水平方向のアンカリングエネルギー(異方性)の熱的变化によるものと予想できるが、実際に温度とともに界面でどのような分子ダイナミクス・構造が介在しているのかは明らかになっていない。この現象に限らず、液晶における基板・バルク界面の状態は応用・基礎の両面から重要であり、古くから普遍的な問題として議論されている。

(2) この現象を光誘起熱などによりコントロールすることができれば、従来のように電場(電力)を用いるのではなく、情報を光で記入・消去し、繰り返し使用できる液晶ペーパーデバイスが可能となる(引用文献)。研究代表者らは、市販の色素材料をCCN-47に混合させた液晶系において、レーザー光を照射することにより局所的に加熱し不連続アンカリング転移を引き起こすことで、このような表示記録デバイスの原理を示すことに成功した。しかしながら、不連続アンカリング転移自体が新規な現象であるため、その実用的な応用に関しては案に至るまで、我々の発案による上記の表示記録デバイス以外には存在していない。

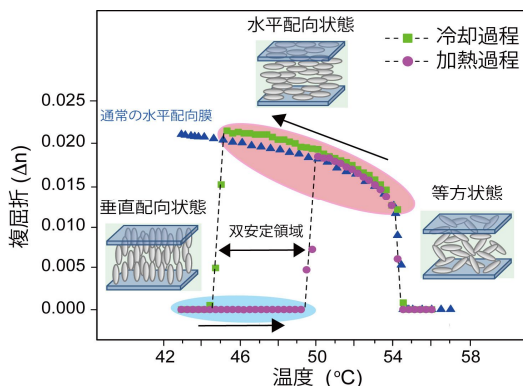


図1: 温度に伴う不連続アンカリング転移

2. 研究の目的

(1) 不連続アンカリング転移における、界面付近の液晶分子の挙動および状態、ダイナミクスを調べる。これにより、液晶における界面・バルクのふるまい、そこに介在する科学を明らかにすることで、アンカリング転移をもたらす新規材料への指針を得るなど、応用へ向けた展望も与える。

(2) 光書き込みデバイスとして実用的なものとするためには、市販のレーザーポインター程度の弱い光で記入できることが望ましい。また、室温において動作する必要がある。このため、アンカリング転移を起こす液晶の組み合わせや色素を選ぶことで、これを実現するデバイスの設計を行う。本研究提案では、広く応用を提案するため、室温においてレーザーポインターで動作する光記入型ディスプレイの原理デバイスを作製する。また、他の応用として、配向変化を利用したフォトニック素子などの応用も目指す。

3. 研究の方法

(1) 非晶性の PPFVD として CYTOP(旭硝子社製)を用い、これを液晶セル内部表面に塗布した。ここへ CCN-47 液晶を導入し、電圧を印加することで電場によりアシストされる不連続アンカリング転移の挙動を観察した。また、微小入射角 X 線測定や、超高感度な走査示差熱測定(DSC)を行い、不連続アンカリング転移前後の界面における挙動を測定した。

(2) CCN-47 のほか、ネマチック相の温度範囲を低下させる目的で数種類の液晶分子を混合させた。また本研究期間中に、表面吸着性のある液晶 dendrimer 分子に光応答性のあるアゾ基を導入することで、これを混合したネマチック液晶における光誘起配向変化が報告された。これを上記、CYTOP/CCN-47 によるアンカリング転移系に導入し、アシスト効果による光誘起アンカリング転移に必要な光量を抑える試みを行った。また、コレステリック液晶レーザーの発振制御など、フォトニック素子への応用を目指し、アンカリング転移をコレステリック液晶へと導入し、螺旋の配向制御を試みた。また、液晶ドロプレット(これまでに微小球レーザーなどが報告されている:引用文献)内部の配向制御も試みた。

4. 研究成果

(1) 電場印加時における不連続アンカリング転移を詳細に観察した。CCN-47 分子は棒状であるが、シアノ基の効果により分子短軸方向に大きな双極子モーメント成分を持ち、誘電異方性は負となる。このため、ネマチック液晶相においてある程度以上の強さの電場を印加すると、基本的に分子は電場に対して横向きになろうとする(フレデリクス転移)。

従って、液晶セル基板表面の透明電極によりセル法線方向に電場をかけられる場合、これにより液晶分子は水平配向する。この状態において、不連続アンカリング転移を偏光顕微鏡により観測すると、水平配向がより安定化され、アンカリング転移温度が低温度へとシフトすることがわかった。また比較的厚い液晶セル(約 50 μm)を用い、偏光顕微鏡観察時の視野焦点をセル深さ方向にスキャンし、界面・バルクの転移状態を区別した。これに加えて偏光色を厳密に比較することで、バルクは水平配向にありながら、それぞれの界面では垂直配向へアンカリング転移した状態を確認した。この状態では、バルク-界面にかけてはバンド変形が生じている(図)。

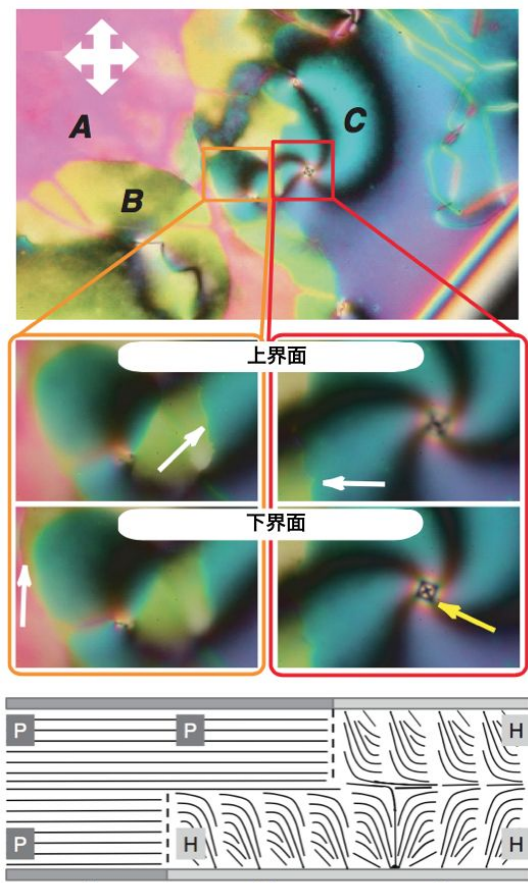


図 2: 電場印加時の不連続アンカリング転移

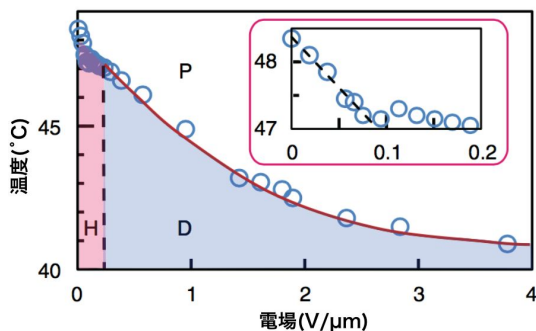


図 3: 電場印加に伴う不連続アンカリング転移のシフト

CYTOP/CCN-47 の組み合わせにおける本来のアンカリング転移温度は 47°C から 53°C の

範囲にあり、実用的なデバイスに必要な室温での動作を実現するには高すぎる。上述の低温へのシフトは、電場によるアシストによって、アンカリング転移の起こりやすい条件を室温に近づけることが出来ることを示している。しかしながら、その効果は有限であり、ある程度まで電場を印加すると、それ以上の電場を印加してもアンカリング転移点のシフトは飽和し低下しない。この飽和温度はおおよそ 41°C であり、まだ室温動作には十分とは言えない。また、アンカリング転移は電場強度に関係なく、常に不連続(一次転移的)である。このことから、界面において垂直・水平の各状態が熱的に区別できることが示唆される。

通常、液晶セルの状態ではセルを構成するガラス基板の熱伝導性が低く、また封入された液晶に対して過剰であるため、従来の DSC などによる熱測定は難しい。そこで、東京工業大学の江間らにより開発された超高感度 DSC 装置を用いて液晶セル状態での熱測定を行った。これにより、通常の内マチック液晶では見られない、ステップ状の変化が熱流速曲線のベースラインに観測された(図 4)。このステップの位置は、昇温、冷却ともに明確に不連続アンカリング転移の生じる温度に対応している。このことから、界面における不連続アンカリング転移前後、つまり水平、垂直配向の持つ熱力学的状態は異なることが証明された。これは、我々の知る限り、界面のみの変化を熱的に捉えた初めての例といえる。このような熱的な変化は、温度波熱分析法により、アンカリング転移前後の熱拡散異方性の変化としても観測されている。

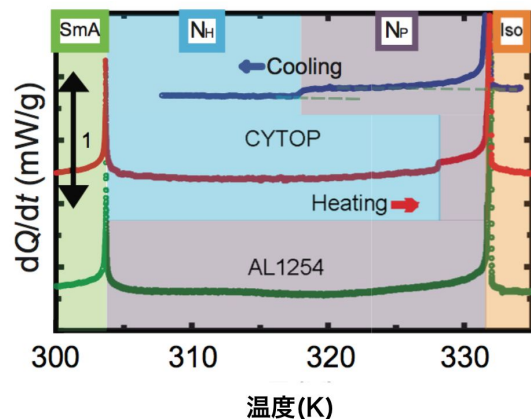


図 4: 超高感度 DSC による不連続アンカリング転移前後の挙動

さらに界面の状態を明確にするために、微小入射角 X 線回折測定を行った。この測定は液晶セルとともに、液晶セル内表面と同じ基板上に液晶をドロップさせた試料でも行われ、いずれの試料も内マチック液晶相において、基板に平行にレイヤーが発展したスメクチック A 構造による周期が観測された(図 5)。CCN-47 は内マチック液晶相の低温側にスメクチック A 液晶相が存在しており、内マチック液晶相であっても界面付近には疑似スメ

クチック構造が発現し、冷却とともに発展する。高温側では、棒状の分子形状による排除体積効果により、基板に平行に配向しやすい(水平配向)。しかしながら、スメクチック構造のレイヤーは基板平面に平行であるほうが弾性的にも安定であり、これが温度の低下とともに発展し垂直配向が優先となり、不連続アンカリング転移を誘起していることを明らかにした。

界面のスメクチックAレイヤーによるX線回折ピーク

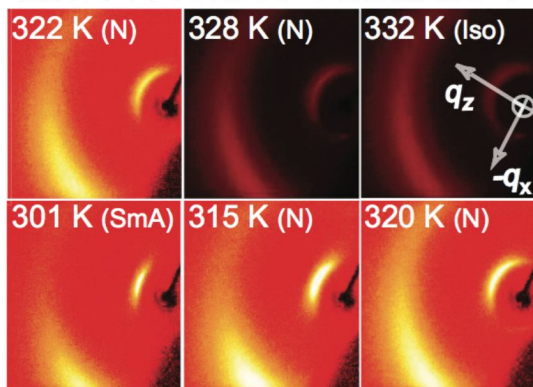


図5: 微小入射角X線によるCYTOP/CCN-47界面のスメクチックA構造ピーク

(2) CYTOP/CCN-47において色素を混合させることで、吸収された光を熱へと変換しアンカリング転移を誘起し光書き込みデバイスとする原理は、本研究の開始以前に研究代表者らにより示されている(図6:引用文献)。

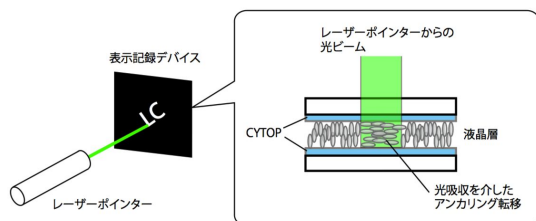


図6: 光書き込み表示記録デバイス

しかし、アンカリング転移には高強度レーザー光($1\text{kW}/\text{mm}^2$)が必要であり、実用的でない。そこでアンカリング転移を引き起こす光量を低減させる目的で、液晶性 dendrimer の添加を行った。この液晶性 dendrimer は山形大学の米竹らにより合成されたもので、少量を液晶に混合させると液晶セルに導入した際にガラス基板界面へと相分離・吸着し、液晶分子を垂直配向させる。この dendrimer はアゾ基を側鎖に含むため、光応答性を持つ。強い光を照射することによりアゾ部が光異性化し、側鎖のコンホメーションを変化させ、それにより液晶を水平配向へと転移させる。従って、上記色素混合系における光誘起アンカリング転移と全く別の現象であるが、似た振る舞いとなる。そこで、CYTOP/CCN-47の系へ従来の色素の代わりに、この光応答性液晶 dendrimer を添加した。また、液晶 dendrimer の吸着のため、液晶セル内側界面の片側のみに CYTOP をコーティング

したハイブリッドセルを利用した。このセルに 365nm の近紫外光を照射したところ、配向変化が $35\mu\text{W}/\text{mm}^2$ と以前に比べて破格に弱いエネルギーによっても起こることが示された。液晶 dendrimer は CYTOP 表面にわずかに吸着し、不連続アンカリング転移の温度を高温側へとシフトさせるが、光によって界面より離脱し、影響を及ぼさないことが界面に敏感な共鳴第二次高調波発生(SHG)測定によって確認された。上記光照射エネルギーの低減は市販の紫外レーザーポインターおよび LED 光源により利用可能であり、当初の目的を達していると言えるが、こうした近紫外光の実用デバイスへの利用は安全性の面から改善の必要がある。

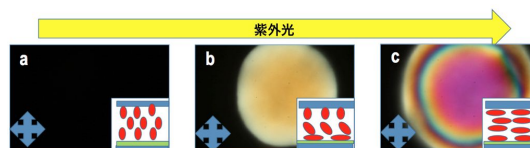


図7: 光応答性液晶 dendrimer のアシスト効果により近紫外光で誘起されたアンカリング転移

また、実用のため不連続アンカリング転移を室温範囲まで低下させることを目的とし、CCN-47 よりもネマチック液晶相の温度範囲が広い出現温度が低い、複数の液晶材料を CCN-47 へと混合させる試みも行われた。一般に良く用いられ性質のよく知られた 5CB や ZLI2293 など、シアノビフェニル系の液晶材料は、少量混合させることで CCN-47 のネマチック液晶相の温度範囲を拡げることができるものの、不連続アンカリング転移温度はあまり変わらなかったり、そもそも転移自体が不安定となり消失してしまったりと困難であった。そこで、同じ分子コア構造をもちながら末端差長の異なる液晶材料である CCN-55、CCN-57 を合成し不連続アンカリング転移を調べたところ、前者においてはネマチック液晶相範囲が室温にまで達し、冷却時の不連続アンカリング転移温度が 27°C 程度であることがわかった。しかしながらヒステリシスのため、加熱時の不連続アンカリング転移温度は 36°C となった。この結果は、まだ室温範囲とはいえないものの、さらに混合系を探索すること、あるいはこれまでに示した電場や光応答性液晶 dendrimer によるアシストで適切な条件が見つかる可能性を示している。また、上述の通り不連続アンカリング転移の起源として界面付近のスメクチック A 構造を提唱したが、この結果では、この形成には CCN という分子コア部が重要であるということが示唆されている。アンカリング転移のフォトニックデバイスなどへの応用を目指した研究も行った。例えば、コレステリック液晶相(キラルネマチック液晶相)においてアンカリング転移を介して螺旋方向の制御ができれば、レーザーの発振制御など、新たな応用ができると期待される。そこで、CCN-47 にキラルドーパントを添加

し、コレステリック螺旋の制御が可能であるかを試みた。ここでは、螺旋誘起能力の異なる3種のキラドーパントを様々な濃度に添加したCCN-47を、CYTOP表面をラビングしたセルに導入し、温度に伴う配向変化を観察した。結果、得られた配向は必ずしも垂直あるいは水平な螺旋とはならず、扇形ドメインや指紋状組織、配向ネマチック(ティルト配向)など様々であった(表1)。不連続アンカリング転移に伴い、相互に組織が入れ替わる様子も観察されたが、螺旋の配向が垂直から水平へと変化するような条件は得られなかった。これは、螺旋を誘起させるためのねじれ変形と、表面のアンカリング条件(弾性変形に影響する)の拮抗により、セル中の配向が複雑性を増すためと考えられる。しかしながら、不連続アンカリング転移に伴う組織の変化は、反射/散乱モードの切り替えに利用でき、偏光板を必要としない記入デバイスが実現可能である。

Chiral dopant (wt%)	Iso-N (°C)	Anch. Trans. (°C on cooling)	Anch. Trans. (°C on heating)
None	57.9	47.8 (P to H)	54.0 (H to P)
CB15 (5 wt%)	51.4	~44 (Fan to Fin)	~48 (Fin to Fan)
CB15 (3 wt%)	55.4	~47 (Fan to T)	~27 (H to Fin)
		~30 (T to H)	51.4 (Fin to T)
S811 (5 wt%)	55.1	~38 (Fan to Fin)	~32 (H to Fin)
		~32 (Fin to H)	~52 (Fin to Fan)
S811 (1 wt%)	56.9	~48 (Fan to Fin)	~38 (H to Fan)
		~38 (Fin to H)	
d-2 (5 wt%)	58.9	no ATr	no ATr
d-2 (0.7 wt%)	58.5	no ATr	no ATr
d-2 (0.5 wt%)	58.5	~47 (Fin to H)	~53 (H to Tilted)

Note: P (planar), H (homeotropic), Fan (fan-shaped), Fin (fingerprint), T (tilted).

表1: 異なる条件における組織のバリエーションと不連続アンカリング転移に伴う変化

加えて、本研究開始当初の不連続アンカリング転移とは定義が異なるが、上記、光応答性液晶 dendrimer についても、界面における液晶の配向変化を与える系として、基礎的事項を調べた。共鳴 SHG と全反射赤外吸収分光(ATR-IR)スペクトルの測定を行い、界面に吸着した dendrimer 分子の紫外光により誘起されるコンホメーション変化と、それによりもたらされる液晶のオーダーパラメータの変化、そしてその可逆性を捉えることに成功した。また、液晶 dendrimer を添加した液晶により作成されたドロップレット中の、光誘起による配向変化について調べた。これまでに、ネマチック液晶ドロップレット、コレステリック液晶ドロップレットでは、光の閉じ込めを利用した微小共振器によるレーザー発振が報告されており(引用文献)、光による配向変化が誘起できれば、新たなフォトニクスデバイスの発案に繋がる可能性がある。ここでは、液晶 dendrimer の添加されたネマチック液晶相、コレステリック液晶相、スメクチック A 液晶相の形成するドロップレットについて、光照射による配向変化を観察し、いずれの液晶相においても可逆的に配向を変化させられることを示した。また同時に、見た目だけでなく、透過・反射スペクトルといった光閉じ込めに起因する光学物性に変化が生じることも確認された。

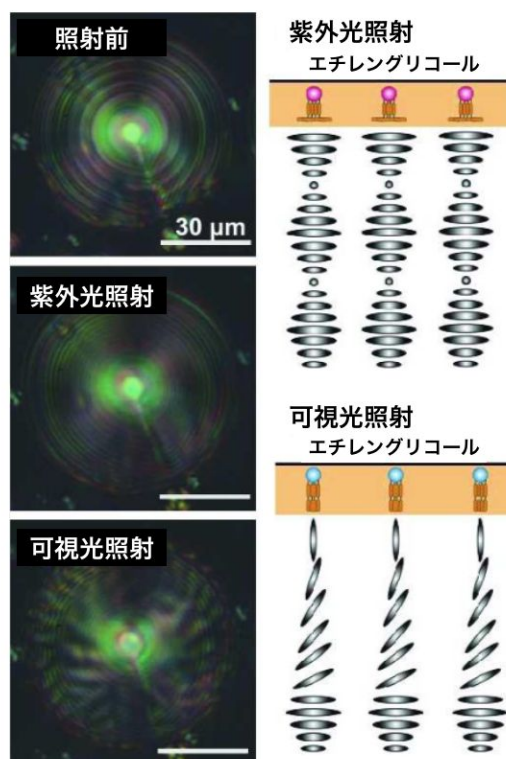


図8: 光応答性液晶 dendrimer を添加したコレステリック液晶ドロップレットにおける配向変化

<引用文献>

S. M. Jeong, J. K. Kim, Y. Shimbo, F. Araoka, S. Dhara, N. Y. Ha, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Advanced Materials* 22, 2009, 34-38.

S. Dhara, J. K. Kim, S. M. Jeong, R. Kogo, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Physical Review E*, 79, 2009, 060701(R)-1-4.

J. K. Kim, K. V. Le, S. Dhara, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe. *Journal of Applied Physics* 107, 2010, 123108-1-4.

M. Humar, I. Mušević, *Optics Express* 18, 2010, 26995-27003.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

M. Uehara, S. Aya, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe, J. Morikawa, *ChemPhysChem* 査読有, 15, 2014, 1452-1456.
DOI: 10.1002/cphc.201300975

S. Aya, Y. Sasaki, D. Pocięcha, F. Araoka, E. Gorecka, K. Ema, I. Mušević, H. Orihara, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Physical Review E* 査読有, 89, 2014, 022512-1-5.

DOI: 10.1103/PhysRevE.89.022512

T. Ikeda, S. Aya, F. Araoka, K.

Ishikawa, O. Haba, K. Yonetake, Y. Momoi, H. Takezoe, Applied Physics Express 査読有, 6, 2013, 061701-1-3.
DOI: 10.7567/APEX.6.061701

G. Lee, F. Araoka, K. Ishikawa, Y. Momoi, O. Haba, K. Yonetake, H. Takezoe, Particle & Particle Systems Characterization 査読有, 30, 2013, 1-7.
DOI: ppsc201300110(201300110)

S. Aya, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe, Physical Review E 査読有, 87, 2013, 012507-1-5.
DOI: 10.1103/PhysRevE.87.012507

S. Aya, K. V. Le, Y. Sasaki, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe, Physical Review E 査読有, 86, 2012, 01070(R)-1-4.
DOI: 10.1103/PhysRevE.86.010701

T. A. Kumar, K. V. Le, S. Aya, S. Kang, F. Araoka, K. Ishikawa, S. Dhara, H. Takezoe, Phase Transitions 査読有, 85, 2012, 888-899.
DOI: 10.1080/01411594.2012.692092

〔学会発表〕(計 10 件)

A. Ito, S. Aya, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe, Orientational structure transition in the cholesteric phase observed by two-photon fluorescence microscopy, The 12th European Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (ECLC2013), ロードス (ギリシャ), 2013 年 9 月 25 日

M. Uehara, S. Aya, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe, J. Morikawa, Discontinuous thermal diffusivity change due to the anchoring transition of a liquid crystal on a perfluoropolymer surface, The 12th European Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (ECLC2013), ロードス (ギリシャ), 2013 年 9 月 24 日

A. Ito, S. Aya, F. Araoka, K. Ishikawa, H. Takezoe, Orientational structure transition in the cholesteric phase observed by two-photon fluorescence microscopy, The 14th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (FLCC2013), マクデブルク (ドイツ), 2013 年 9 月 5 日

T. Ikeda, S. Aya, F. Araoka, K. Ishikawa, O. Haba, K. Yonetake, H. Takezoe, Novel Bistable Device Using Anchoring Transition and Command

Surface, The 1st Asian Conference on Liquid Crystals (ACLIC2012), 富士カーム、富士吉田, 2012 年 12 月 18 日

S. Aya, Y. Sasaki, D. Pocięcha, F. Araoka, E. Gorecka, K. Ema, I. Musevic, K. Ishikawa, H. Takezoe, First Thermal Detection of a Surface Smectic-Layer-Induced Anchoring Transition in a Liquid Crystal, The 1st Asian Conference on Liquid Crystals (ACLIC2012), 富士カーム、富士吉田, 2012 年 12 月 18 日

謝曉晨、佐々木裕司、荒岡史人、石川謙、江間健司、竹添秀男、液晶の配向構造相転移における構造解析及び熱測定、環境・エネルギー材料熱物性シンポジウム 2012、東京工業大学、東京、2012 年 11 月 20 日

池田卓矢、謝曉晨、荒岡史人、石川謙、竹添秀男、ネマチック液晶のアンカリング転移を用いた UV 光による書き換え可能なメモリーデバイス、2012 年日本液晶学会討論会、千葉大学、千葉、2012 年 9 月 5 日

謝曉晨、レバンコア、佐々木裕司、荒岡史人、石川謙、竹添秀男、電場下における液晶の配向濡れ転移、2012 年日本液晶学会討論会、千葉大学、千葉、2012 年 9 月 5 日

謝曉晨、佐々木裕司、荒岡史人、石川謙、江間健司、竹添秀男、液晶の表面相転移、2011 年日本液晶学会討論会、東京都市大学、東京、2011 年 9 月 11 日

G. Lee, H. -C. Jeong, F. Araoka, K. Ishikawa, J. G. Lee, M. Cepic, K. T. Kang, H. Takezoe, Anchoring transition of bent-rod liquid crystal dimers on different surfaces, The 2011 International Symposium on Molecular System, 福岡, 2011 年 5 月 9 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒岡 史人 (ARAOKA, Fumito)

独立行政法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・統合物性研究プログラム・ソフトマター物性研究ユニット・ユニットリーダー

研究者番号：10467029