

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750213

研究課題名(和文) 光配向性液晶ナノ構造体の作製と発光デバイスへの応用

研究課題名(英文) Photoalignment of Nanostructured Liquid-Crystalline System for Emitting Devices

研究代表者

木下 基 (Kinoshita, Motoi)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号：40361761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、発光材料へ応用可能な光配向性 共役系液晶の開発を目指した。特に、光配向できる色素の探索が、その後のデバイス応用への鍵をにぎるため、光安定性に優れた色素を用いて光応答性の検討を行った。色素として、クマリン6、クマリン153、クマリン337、キナクリドン、ローダミンB、ナイルレッド、DCMを0.1mol%含む液晶系を調製し、アルゴンイオンレーザー光を照射したところ、分子長が長いクマリン誘導体が液晶を効果的に配向変化できることがわかった。さらに、従来のオリゴチオフェンを用いた場合よりも、高強度光照射時における配向変化時の安定性が高いことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, photoinduced reorientation behavior of liquid-crystalline systems doped with various fluorescent dyes were explored to develop pi-electron system with precise molecular alignment by light. Among the fluorescent dyes, some coumarin derivatives with long molecular length were found to act as a trigger for the photoinduced reorientation of LC system. Moreover, stability of LC alignment with coumarins during photo irradiation is higher than that with conventional oligothiophene derivatives.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：液晶 光配向 色素 発光

1. 研究開始当初の背景

共役系分子集合体は、光学材料や電子材料として有望であり、高機能化・高性能化の観点から、材料における分子配向をいかに精密に制御するかが大きな注目を浴びていた。特に、有機半導体を用いるデバイスは、配向を揃えることにより電荷移動度や発光強度の向上が見込めることから、配向膜や摩擦転写法などの配向制御方法が次々に開発されていたが、微小領域における緻密な配向制御には不向きなことが課題である。

光は遠隔から分子配向制御可能な優れた道具で、近年、光化学反応を用いた液晶の配向制御手法が脚光を浴びている。これらの手法を有機半導体に転用した例はあるが、光反応に用いる化学種が有機半導体の電荷のトラップサイトとなるため、性能向上は見込めないことから、共役系の新しい配向制御手法の開発が急務であった。

申請者は、オリゴチオフェンの光励起状態と偏光電場を利用することによって、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、有機半導体のような共役系への展開が容易なので、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、申請者が見いだした色素を利用した光配向手法により、電子活性な共役系分子集合体を精密に配向制御した構造体を調製して、発光デバイスの性能向上に資する材料系を創製することを目的とした。

3. 研究の方法

光応答性色素を含む共役系液晶に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、誘起される液晶の配向変化挙動を調べた。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起こし、発生する干渉縞を観察した。さらに、色々な色素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を変えて検討するとともに、紫外可視吸収、蛍光測定により、系の物性面からの評価も行った。

4. 研究成果

本研究では、光配向できる色素を開発することが、その後のデバイス応用への鍵をにぎるため、色素探索が最重要であった。当初、光配向性色素ドープ液晶系の探索および各種物性評価と色素ドープ液晶の光応答挙動の検討という二つの項目から探索する計画を立てたが、オリゴチオフェンをベースとする骨格では、発光性に乏しいことや、光に対する安定性の懸念があること明確になったため、新しい光配向性色素の探索を容易に入手かつ光に対する安定性と高蛍光性を示すレーザー色素から検討した。

色素として、クマリン6、クマリン153、クマリン337、キナクリドン、ローダミンB、ナイルレッド、DCMを用いた。各種色素を0.1mol%含む液晶系を垂直配向させたセル内に封入しサンプルとした。サンプルにアルゴンイオンレーザーからの488nmの波長の光を入射して、スクリーン上に形成される回折像から誘起される液晶の配向変化挙動を評価した。

クマリン6以外の色素においては全く回折像が観られなかったが、クマリン6を用いると液晶の配向変化に基づく自己位相変調効果により干渉縞が形成されることがわかった。干渉縞形成は、ある閾値以上の光強度が必要なこと、ならびにプローブ光の偏波面が、アルゴンイオンレーザーの入射偏波面と平行方向のみに観測されることから、従来の光配向性色素と同様な光応答性を示すことがわかった。オリゴチオフェン誘導体を用いた場合には、高光強度入射時には熱による干渉縞の乱れが大きかったが、クマリン6を用いた場合には、熱による影響はほとんど見られなかったことから、蛍光性に優れる色素の優位性が示されたのではと考えている。さらに、比較的、分子長が長いクマリン誘導体を用いることにより液晶を効率よく光配向できることがわかった。この原理を利用することにより、発光デバイスに資する材料創製の可能性を示すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

1. Polymer Stabilization Enhances the Orientational Optical Nonlinearity of Oligothiophene-Doped Nematic Liquid Crystals
Y. Aihara, M. Kinoshita, J. Wang, J. Mamiya, A. Priimagi, A. Shishido

Adv. Opt. Mater. **1**, 787-791 (2013). 査読有

DOI: 10.1002/adom.201300326s

2. Nonlinear Optical Molecular Orientation Behavior of Fluorescent Nathalimide-Doped Liquid Crystal

M. Kinoshita*

J. Photopolym. Sci. Tech., **26**, 421-422 (2013).

査読有

DOI: 10.2494/photopolymer.26.421

3. Photoresponsive Behavior of LCs Doped with Fluorescent Materials

M. Kinoshita*

Phys. Status Solidi (c) **9**, 2637-2640 (2012). 査読有

査読有

DOI 10.1002/pssc.201200183

4. Change in Liquid-Crystal Alignment with Laser Dyes by Light

M. Kinoshita*

J. Photopolym. Sci. Tech., **25**, 301-302 (2012).

査読有

DOI: 10.2494/photopolymer.25.301

5. Polarized Emission Behavior of Pt Complex Doped Polymer Films

M. Kinoshita^{*}, K. Ibaraki, Y. Matsuura, Y. Nam, A. Shishido, T. Ikeda

Mol. Cryst. Liq. Cryst., **563**, 83-91 (2012). 査読有

DOI:10.1080/15421406

6. Synthesis and Emission Behavior of Liquid-Crystalline Main-Chain Polyesters Containing Carbazole and Oxadiazole Moieties

M. Kinoshita^{*}, K. Takamura, M. Kawamoto, T. Shiono, A. Shishido, T. Ikeda

Mol. Cryst. Liq. Cryst. **563**, 92-100 (2012). 査読有

DOI:10.1080/15421406.

7. Location of the Azobenzene Moieties within the Crosslinked Liquid-Crystalline Polymers Can Dictate the Direction of Photoinduced Bending

A. Priimagi, A. Shimamura, M. Kondo, T. Hiraoka, S. Kubo, J. Mamiya, M. Kinoshita, T. Ikeda, A. Shishido,

ACS Macro Lett., **1**, 96-99 (2012). 査読有

DOI: 10.1021/mz200056w

[学会発表](計 44 件)

1. 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

2. 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

3. 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.

4. 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.

5. 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

6. 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.

7. π 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

8. π 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

9. 二色性発光色素ドーブ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

10. 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

11. π 共役系色素ドーブ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

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

13. 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

14. 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

15. 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

16. 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
17. 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
18. π 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
19. 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
20. 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
21. 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
22. Photoresponsive Behavior of Emission Dyes-Doped LCs, M. Kinoshita, The 13th RIES-Hokudai International Symposium "律"[ritsu] joined with The 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo (Chateraise Gateaux Kingdom Sapporo), 05, Dec. 13, 2012
23. Photoinduced Alignment Change in Liquid-Crystal Systems with Fluorescent Materials, M. Kinoshita, 7th edition of the International Research Group on PHoto-switchableE orgaNIC molecular systems & deviceS (IRG PHENICS), University of Nantes, Nantes, Loire-Atlantique, OC13, Nov. 28 - Dec. 1, 2012
24. 色素励起による液晶分子の配向挙動, 木下基, 薄膜材料デバイス研究会第9回研究集会, 奈良(百年記念館), 2P37, 2012年11月2日
25. 発光性色素を用いる液晶の光応答挙動, 木下基, 第21回ポリマー材料フォーラム, 小倉(北九州国際会議場・西日本総合展示場), 1PC08, 2012年11月1日
26. Change in Liquid-Crystal Alignment with Emitting Dyes by Light, M. Kinoshita, 1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN), Mercure Hotel, Brisbane, Australia, 3C-OL-1, Oct. 22-25, 2012
27. 蛍光性クマリン誘導体ドーブ液晶の光応答挙動, 木下基, 第61回高分子討論会, 名古屋(名古屋工業大学), 1Pd-086, 2012年9月28日
28. 蛍光色素を用いる液晶の光応答挙動, 木下基, 第73回応用物理学会学術講演会, 愛媛(愛媛大学・松山大学), 13p-H2-3, 2012年9月13日
29. 蛍光色素ドーブ液晶の光応答挙動, 木下基, 2012年日本液晶学会討論会, 千葉 (千葉大学 西千葉キャンパス), 3c06, 2012年9月7日
30. レーザー色素ドーブ液晶の配向制御, 木下基, 第29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), B3-10, 2012年6月29日
31. Photoresponsive Behavior of LCs Doped with Fluorescent Materials, M. Kinoshita, 5th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA12), Nara Prefectural New Public Hall, Nara, 1169, June 6, 2012
32. 発光性色素を用いた液晶の光配向変化挙動, 木下基, 穴戸厚, 第61回高分子学会年次大会, 横浜(パシフィコ横浜 展示ホール D・アネックスホール), 1Pf068, 2012年5月29日
33. 蛍光性色素を用いた液晶の光配向変化挙動, 木下基, 穴戸厚, 日本化学会第92春季年会, 横浜 (慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス), 2G3-37, 2012年3月26日
34. 光物理プロセスによる分子配向変化挙動を示す新規光機能高分子材料の創製, 相原陽介, 木下基, 間宮純一, 穴戸厚, 日本化学会第92春季年会, 横浜 (慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス), 2J1-04, 2012年3月26日
35. レーザー色素を用いた液晶の光配向挙動, 木下基, 穴戸厚, 第59回応用物理学関係連合講演会, 東京(早稲田大学), 17p-GP14-2, 2012年3月17日
36. Photoalignment Behavior of Laser Dye-Doped Liquid Crystals, M. Kinoshita, The 1st International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, Tokyo Institute of Technology, P-28, Feb. 21, 2012

37. Polymer-Stabilization Enhanced Orientational Optical Nonlinearity in Oligothiophene-Doped Nematic Liquid Crystals, Y. Aihara, J Mamiya, M. Kinoshita, and A. Shishido, The 1st International Symposium on Self-Organizing Molecular Semiconductors, Tokyo Institute of Technology, P-27, Feb. 21, 2012

38. オリゴチオフェン誘導体の光物理プロセスを作用原理とする新規ホログラム材料の創製, 松浦健太, 木下基, Arri Priimagi, 間宮 純一, 宍戸厚, 第 60 回高分子討論会, 岡山(岡山大学 津島キャンパス), 3J12, 2011 年 9 月 30 日

39. オリゴチオフェンドープ型液晶高分子の合成と光応答性, 相原陽介, 木下基, 間宮純一, 宍戸厚, 第 60 回高分子討論会, 岡山(岡山大学 津島キャンパス), 1Pc097, 2011 年 9 月 28 日

40. π 共役系色素ドープ液晶の光配向挙動と発光デバイスへの応用, 木下基, 相原 陽介, 松浦 健太, 宍戸 厚, 第 60 回高分子討論会, 岡山(岡山大学 津島キャンパス), 1Pd096, 2011 年 9 月 28 日

41. π 共役系色素を用いた液晶の光配向と微小光学素子への応用, 木下基, 高野啓介, 小林知宏, 八重樫将寛, 宍戸 厚, 池田富樹, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形(山形大学), 30p-S-1, 2011 年 8 月 30 日

42. Polarized Emission Behavior of Main-Chain Polyester Containing Carbazole and Oxadiazole Moieties, M. Kinoshita, K. Takamura, M. Kawamoto, T. Shiono, T. Ikeda and A. Shishido, Japan-Korea International Symposium on Advanced Display Materials and Devices 2011 (ADMD '11), Kumamoto University, Kumamoto, Japan, June 30, 2011

43. Polarized Emission Behavior of Pt Complex Doped Polymer Film, M. Kinoshita, K. Ibaraki, Y. Matsuura, Y. Nam, T. Ikeda and A. Shishido, Japan-Korea International Symposium on Advanced Display Materials and Devices 2011 (ADMD '11), Kumamoto University, Kumamoto, Japan, June 30, 2011

44. Photovoltaic Property of Oligothiophene Doped Liquid-Crystalline Polymer Film, M. Kinoshita, T. Aimonio, M. Yaegashi, T. Ikeda and A. Shishido, Japan-Korea International Symposium on Advanced Display Materials and Devices 2011 (ADMD '11), Kumamoto University, Kumamoto, Japan, June 30, 2011

〔図書〕(計 2 件)

1. アゾベンゼン: 染料から生まれたフォトクロミック化合物, 木下基, 宍戸 厚, 横山泰監修 最

先端材料システムワンポイントシリーズ 8 「フォトクロミズム」, 高分子学会出版, 第 3 章 p52-61 (2012)

2. グローイングポリマー: 変わる舞台の中で, 木下基, 高分子, 60, 10 月号, p755 (2011)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

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

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 0 件)

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.polymer.res.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木下基 (KINOSHITA Motoi)

東京工業大学・資源化学研究所・助教

研究者番号: 40361761

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし