

# 光・電場に鋭敏に応答するコレステリック液晶マイクロカプセルの創製

## Creation of cholesteric liquid crystal microcapsules responding sensitively to light and electric fields

研究代表者 北海道大学電子科学研究所 准教授 キムユナ\*

Yuna Kim

A photoresponsive cholesteric liquid crystal (CLC) based on a macrocyclic azobenzene derivative containing sugar as a novel photoresponsive chiral dopant exhibited photomodulation of a helical pitch up to 500%. CLCs or electrochromic polythiophene derivatives were introduced to microcapsules using microfluidic devices. Microcapsules containing CLC in the core part exhibited the reversible switching of the reflected light (from bluish green to red via yellow) by the irradiation with UV and visible light. Meanwhile, microcapsules containing electrochromic polythiophene derivatives coated layer in the shell part showed fast response of coloration and decoloration within 2 to 3 seconds in the device upon electric field application. On the other hand, by incorporating a luminescent europium complex with an ionic liquid into the device as an electrolytic medium, the luminescence control could be obtained in the  $\pm 2$  V potential window.

### 要旨

新規光応答性キラルドーパントとして糖を含む大環状アズベンゼン誘導体を導入した光応答性コレステリック液晶 (CLC) 材料が、最大 500% のらせん周期の光変調特性を示すことを見出した。また、マイクロ流体デバイスを用いて CLC をコア部に、もしくはエレクトロクロミックポリチオフェン誘導体をシェル部に導入したマイクロカプセルを作製した。それぞれのカプセルは、紫外線・可視光照射によりカプセルの反射光の可逆的な光制御特性 (青緑色 $\leftrightarrow$ 黄色 $\leftrightarrow$ 赤色) と、デバイスへの電場印加で 2~3 秒内の速いレスポンス着色・消色の応答特性を示した。一方、デバイスに電解液として導入するイオン液体に発光性ユウロピウム錯体を融合することにより、 $\pm 2$  V の電位窓でデバイスの発光制御特性を見出した。

### 1. まえがき

コレステリック液晶 (CLC) は、分子のキラリティにより分子配向方向がねじれ、らせん周期構造を形成し、らせん周期に相当する波長の光を反射する。特に、球体である CLC マイクロカプセルは、放射状のらせん構造に由来する三次元全方位フォトニック構造をもつため、既存の二次元 CLC フィルムでは実現不可能な大面積化、全方位反射型ディスプレイ、レーザー共振器等の開発が期待でき、近年盛んに研

究されている<sup>[1,2]</sup>。このような画期的な光学材料を実用化するためには、光や電場などの外部刺激により、CLC マイクロカプセルの光学特性を自由に調節できる必要がある。これまでに、液晶分子のらせん配列を電場<sup>[3]</sup>または温度<sup>[4]</sup>等により調節した報告例があるが、高作動電圧の印可や高温での熱処理が必要であり、実用的ではない。また、フォトクロミックキラル添加剤を用いた光照射による反射光の制御が報告されているが<sup>[5]</sup>、制御できる波長範囲が狭く、さらに反射光の強度は制御できていない。そのため、外部刺激により、らせん周期の長さや全方位反射光の強度を大幅に変化させることのできる実用的な CLC マイクロカプセルと光学デバイスの開発が求められている。

本研究では、現状の問題を解決することや、選択反射の色と強度を光照射と電圧印加により瞬時かつ自在にコントロールできるマイクロカプセルの作製を目的とした。光応答性 CLC の液滴の表面に  $\pi$  共役系エレクトロクロミック (EC) ポリマー膜をシェルとして導入することで、光照射により選択反射色を可視光の全領域で制御でき、さらに、その強度は電圧印加によるシェルの吸光度の変化で変調できるコアシェル構造の構築を目指した。

その中で、優れたらせん周期の光変調特性を示す新規光応答性 CLC 材料の開発に成功し、マイクロカプセル作製に用いるマイクロ流体デバイスを構築した。さらに、申請者が開発したフォトクロミックキラル添加剤含有 CLC を用いて CLC マイクロカプセルの作製に成功し、物性評価を行った。次に、マイ

\* 助成決定時所属 北海道大学電子科学研究所 助教

クロカプセルのシェル部としては導電性高分子を用いて EC 特性を持つ  $\pi$  共役系ポリマー材料のマイクロカプセル化に成功し、電場印加による着色・消色応答特性を得られた。しかし、EC ポリマーの溶解度などによるシェル部の安定性の低下を確認したため、液晶・高分子複合球体の作製方法の確立に関しては検討の余地がある。一方、マイクロカプセルを適用する透過型デバイスについては、電解液として導入するイオン液体に、光エネルギー変換特性を示すレアアース錯体を複合化することを行った。ユウロピウムの酸化還元反応をデバイスにかける電位の変調で誘導し、 $\pm 2$  V 以内の電位窓で可逆的におけるデバイスの光学スイッチング特性について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 CLC 試料のマイクロカプセル化

まず、最適な光応答特性を示す CLC 相を得るために、報告者が開発した軸不斉のアゾベンゼン誘導体 (図 1、論文投稿予定) を光応答性キラルドーパントとして選択し、それを 5CB、ZLI-1132 などのネマティック液晶にドーパ (5~7 wt%) した CLC をマイクロカプセルのコア部として導入した。

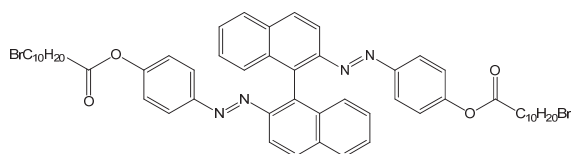


図 1 光応答性アゾベンゼン型キラルドーパントの分子構造

本研究で開発する CLC マイクロカプセルの作製方法としては、親水性インナーシェルを持つ「triple-emulsion」構造を導入した。これは、Polyvinyl alcohol(PVA)インナーシェルを導入することにより、液晶分子の平面配列や均一なシェルが形成されることが出来るからである。図 2 に示したようなマイクロ流体デバイス (MEMS) を用いて、inner phase と continuous phase にはそれぞれ上記の CLC 混合物と 10% の PVA 水溶液を導入し、shell phase には少量 (1wt%以下) の光重合開始剤 (Darocur 1173) を含む silicone methacrylate 誘導体溶液を導入した。作製過程は、トリプルエマルジョン構造で形成された CLC マイクロカプセルを、紫外線照射によるシェル部の重合で完了した。このマイクロカプセルの作製方法は、韓国の Shin-Hyun Kim 准教授 (KAIST) グループとの共同研究で構築した。

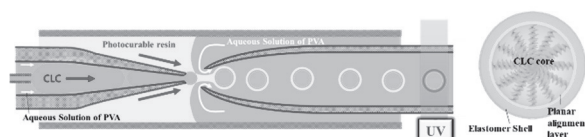


図 2 トリプルエマルジョン構造を持つ CLC マイクロカプセルの模式図とマイクロ流体デバイスを用いる作製法

### 2.2 EC ポリマーを持つマイクロカプセル形成

マイクロカプセルのシェル部には、酸化還元反応により大きい吸光度の変化を示す  $\pi$  共役系エレクトロクロミック (EC) ポリマーの中で、溶解度が大きい polythiophene 誘導体の一つであるポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル) (P3HT、図 3 右) を導入した。そして分子量などがシェルの物性に大きな影響を与える事を考えられ、分子量が 20k~45k または 90k~130k の P3HT を導入して検討を行った。マイクロカプセルの作製に関しては、図 3 に示すように inner phase には 10% PVA 水溶液を、shell phase には P3HT 溶液 (~13.3 mg/ml) を導入した。また、10% PVA 水溶液を continuous phase として導入した。



図 3 マイクロ流体デバイスを用いる EC ポリマーマイクロカプセルの作製法とポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)の分子構造

### 2.3 光学スイッチングデバイスの作製

2.1 と 2.2 節で得られたマイクロカプセルを、電解液として働くイオン液体 ([BMIM][PF<sub>6</sub>]) に分散し、二枚の透明電極に挟み、透過型 EC デバイスを作製した (図 4)。また、デバイスのスイッチング特性、応答速度、マイクロカプセルの耐久性を調べた。

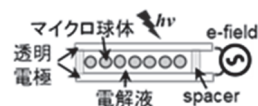


図 4 マイクロカプセルを導入した光・電場応答性 EC デバイス

一方、デバイスに導入するイオン液体に発光性レアアース錯体を融合することにより、電場印加によるデバイスの付加的な発光制御特性に関して検討した。用いた発光性レアアース錯体であるユウロピウム

ム錯体([Eu(L)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sup>6</sup>)<sup>6</sup>とイオン液体 ([BMIM][PF<sub>6</sub>]) の分子構造を図5に示す。複合発光体は、このユロピウム錯体をイオン液体に 1wt%程度の低濃度で溶解して調製した。デバイスへの電場印加で錯体を酸化還元させながら光ファイバで発光をセンシングしスペクトルを測定した (図5下)。印加電位による電流の変化を確認しつつ、それに伴う蛍光スペクトル変化などの発光特性を同時時間で計測する仕組みを適用した。この電気化学的に駆動するデバイスは三電極型であり、一般的な二電極型デバイスに比べて、低電位駆動と、より精密な印加電位の調整を可能となった。

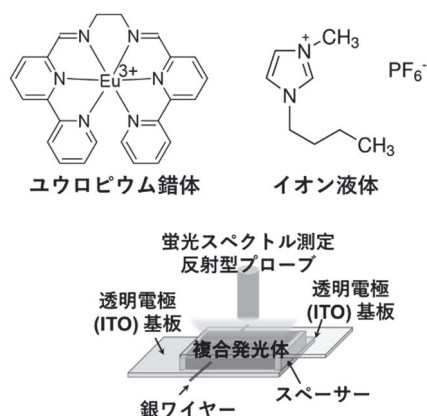


図5 レアアース錯体とイオン液体の分子構造や発光性デバイスの仕組みと測定手法

### 3. 結果と考察

#### 3.1 新規 CLC 材料の開発とその物性評価

新規光応答性キラルドーパントとして糖を含む大環状アゾベンゼン誘導体 (図6) を導入した CLC を用いて、紫外線(365 nm)・可視光(510 nm)照射によるらせん液晶構造の可逆的な動的制御に初めて成功した<sup>7</sup>。特に、紫外線照射によるトランス体からシス体への光異性化の過程により、11.9 μm<sup>-1</sup>の初期状態のねじり力が、光定常状態で72.3 μm<sup>-1</sup>まで増幅した。結果的に、1/6 倍程度のらせん周期の長さの短縮 (図6、ネマティック液晶の ZLI-1132 に 1wt% ドープ) あるいはらせんねじれ力の最大 500%の増加が観察された。この結果は、density functional theory(DFT)法による分子構造最適化・エネルギー計算で、アゾベンゼン単位のトランス体からシス体への光異性化が、C=N=N-Cの低いねじれ角を誘起し、かつ環サイズの縮小を誘起することが確認できた。このような

分子構造の変化は、分子内および分子間-超分子レベルの相互作用を効果的に改善し、ドーパント分子の糖ユニットからのキラリティー伝達に非常に有利な形状がシス体で得られるとことが明らかになった。また、この CLC 薄膜上において、光誘起の液晶のダイナミックな再配向により、微小物体の 1 方向の機械的な回転運動を連続的に実現することができた。

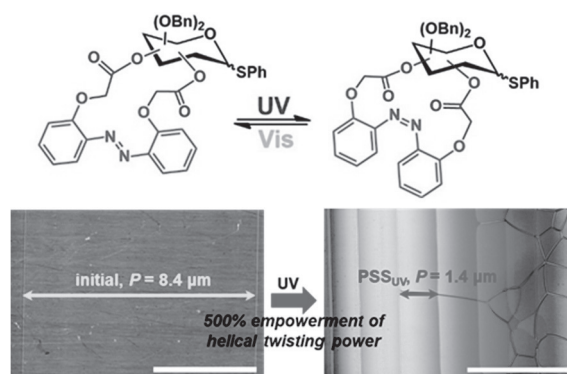


図6 糖を含む大環状アゾベンゼン誘導体の光異性化 (上) およびカルノーセルで観察した CLC らせん周期の長さの光制御 (下)

#### 3.2 マイクロカプセルの形成と特性評価

まず、2.1 節で作製した CLC マイクロカプセルを光学顕微鏡で観察したところ、カプセルの直径は200~220 μm、コア部の直径は 170 μm で、球体サイズの均一さを確認した (図7)。しかし、紫外線照射によるシェル部の光重合の際にシェル部が一部のみ形成されること (図7a) を確認したため、紫外線光源の照射強度と時間をそれぞれ2倍に増やすことで解決できた。シェル部の厚みは 33 μm 程度であった。さらに、マイクロカプセルへの光入射角が 0 度の場合にはカプセル中心部の反射光を、45 度の場合には隣接しているカプセルによる反射 ( photonic crosscommunication) を示すことから、液晶分子の安定かつ均一な平面配列性が明らかになった (図7b)。

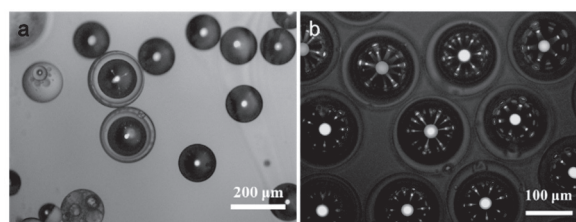


図7 (a) シェル部の不十分な光重合による未カプセル化 (b) コアシェル構造を持つ CLC マイクロカプセルが示す反射光

次に、CLC マイクロカプセルの光照射による反射光の応答性を調べた。上記の UV 光重合過程でマイクロカプセルの反射光は図赤-オレンジ色を示した (図 7 b)。これは、コア部の CLC に添加されたアゾベンゼン誘導体ドーパント (図 1) がトランス体からシス体への光異性化を行い、CLC ラセン周期の伸長を誘起し、結果的に反射波長が長波長領域へ移動されることで起因する。反射光は、510 nm の可視光 (15 mW/cm<sup>2</sup>) の 2 分照射により光定常状態に到達し、緑色の反射色を示すことから、CLC マイクロカプセルの可逆的な光応答性を確かめた。また、更なる紫外線 (365 nm, 9.1 mW/cm<sup>2</sup>) 照射により、図 8 に示すような反射光 (a→f) や反射スペクトル (g) の変化を観察した。反射色は、青緑色 (a) から赤色 (f) まで変化し、反射バンドは 525 nm から 622 nm までシフトした。この過程は、60 秒の光照射で光定常状態 (f) まで到達して、比較的に鋭敏な応答性を示した。

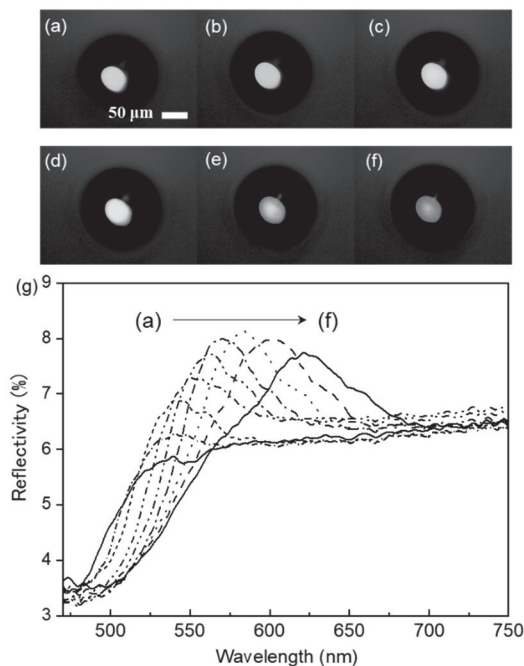


図 8 紫外線照射によるマイクロカプセルの反射色の変化：(a) 青緑色、(b) 緑色、(c) 黄緑色、(d) 黄色、(e) オレンジ色、(f) 赤色、および(g)反射スペクトルの変化

一方、2.2節で作製したπ共役系ポリマーP3HTをシェルとして導入したマイクロカプセルを光学顕微鏡で観察したところ、P3HTポリマーの分子量、溶液の濃度、溶媒の種類などの条件によってシェル部の安定

性が大きく変化する事を確認した。P3HTの平均分子量が20k~45kの場合は、良好な溶解度を示したが、非常に薄いシェルが形成され、カプセルの安定性が低かった。これは、溶液の濃度を上げて改善には限界があり、さらに比較的に高い分子量を持つP3HT (M<sub>w,ave</sub>:90k~130k) を導入することである程度解決できた。しかし、低溶解度を示したクロロホルムの代わりに、クロロホルムとトルエンの混合溶媒を導入する必要があった。図 9 に示すように、最初は直径 155 μm の均一なマイクロカプセルが形成されたが、溶媒の蒸発が進行すると、カプセルサイズの収縮 (直径 86 μm まで) またはカプセルの破裂などのばらつきが観察され、良好なカプセルのみを分離した。

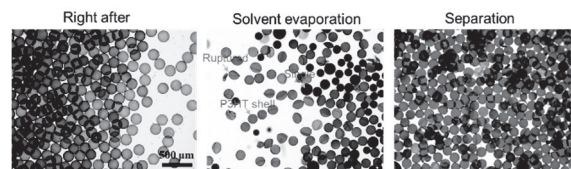


図 9 シェル部にP3HTを導入したマイクロカプセルの作製直後から溶媒蒸発、精製後の様子

### 3.3 デバイス特性評価

次に、2.3節で作製したマイクロカプセルを持つ透過型光学デバイス(図 4)のエレクトロクロミックスイッチング特性、応答速度、マイクロカプセルの耐久性を調べた。図 10 に示すように、最初紫色のシェル部のP3HT(a)が、+2.5 Vの電位印加で酸化され、薄い紫色に消色(b,d)された。さらに、-2.5 Vの電位印加では、還元反応が行い、元の紫色の着色過程(c)が観察されることから、電場によるマイクロカプセルの可逆的なエレクトロクロミズムを確認した。着色・消色のレスポンスは2~3秒程度であった。しかし、低ECコントラストや時間経過によるデバイス内のカプセルの破裂が観察されたため、他電解質添加の検討やマイクロカプセルのシェル部の耐久性を改善する必要性が明らかになった。

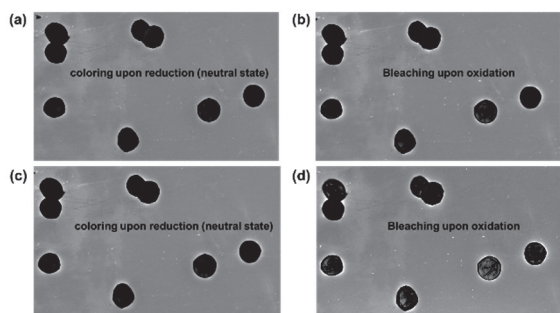


図10 電場印加で応答する光学デバイス内のマイクロカプセル: (a) 0 V、(b) +2.5 V、(c) -2.5 V、(d) +2.5 V

一方、図11は2.3で作製した発光性ユウロピウム錯体([Eu(L)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sup>6</sup>)とイオン液体([BIMIM][PF<sub>6</sub>])の複合体を持つデバイスの発光スイッチングの様子を示す。図11(b)の初期状態(0V, 3価イオン)から、(c)の赤色蛍光がほぼ見えないOFFになる還元状態(-1.8V, 2価イオン)、(d)の赤色蛍光がONに戻る酸化状態(+2.0V, 3価イオン)を目視で観察できた。実際の発光強度のコントラストは、(a)(i) ON/OFF スイッチする部分と(ii) いつも“ON”になっている部分があるため発光強度を比較できる。

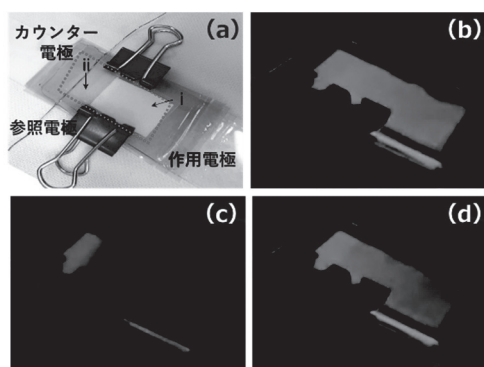


図11 (a) 三電極型の透明な発光性デバイスの様子: 赤色蛍光が、(i) ON/OFF スイッチする部分と(ii) いつも“ON”になっている部分。(b) 赤色蛍光 ON (0V, 3価イオン) (c) OFF (-1.8V, 2価イオン) (d) ON (+2.0V, 3価イオン)。

次に、図12(a)に紫外線を照射しながらデバイスへの印加電位を変調させた際の蛍光スペクトルの変化の様子を示す。電位印加前はユウロピウム錯体が3価で強く発光しますが、これにマイナス電位を加えるとユウロピウムイオンの価数が3価から2価へ還元され、赤色発光の強度が大幅に弱くなった。さらに、プラス電位を加えると酸化反応が起こって価数が2価から3価へ戻り、蛍光スペクトルが正常に還元された。最大の発光強度変化を有する616nmの波長にて最適なスイッチング電位の+2.0V及び-1.8V

で蛍光スイッチング特性を計測した結果を図12(b)に示す。平均応答時間は、蛍光のOFF及びONプロセスでそれぞれ7秒及び2秒のため、粘性が高いイオン液体にもかかわらず、非常に高速応答性を示した。さらに、100回の電場変調の繰り返し後も、デバイスは一貫して発光コントラストと安定した可逆応答を示し、優れた光電気特性と耐久性を有することが確認された<sup>[8]</sup>。

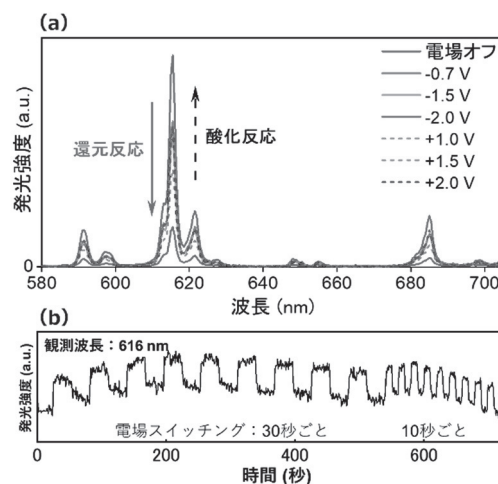


図12 (a) デバイスへの印加電位の変調によるユウロピウム錯体の還元・酸化反応過程に伴う実際の可逆的な蛍光スペクトルの変化。(b) 最大の蛍光強度変化を示す616nmの波長で観測した蛍光ON/OFFスイッチングのレスポンス(-1.8Vと+2.0Vを30秒ごと、また10秒ごとに繰り返し)。

#### 4. まとめ

本研究では、優れたラセン周期の光変調特性(ラセンねじれ力の最大500%の増加)を示す新規光応答性CLC材料の開発に成功した。マイクロカプセル作製に用いるマイクロ流体デバイスを構築のうえ、申請者が開発したフォトクロミックキラル添加剤含有CLCを用いてCLCマイクロカプセルの作製し、紫外線・可視光照射によりカプセルの反射光の可逆的な光制御特性(青緑色から赤色まで)を得られた。また、マイクロカプセルのシェル部にECポリマー(P3HT)を用いてEC特性を持つπ共役系ポリマー材料をマイクロカプセル化することに成功した。さらに、±2.5Vの電場を印加したデバイスでは、ECポリマー膜の酸化還元反応が行い、マイクロカプセルの2~3秒程度の着色・消色応答特性を確認した。

一方、マイクロカプセルを適用する透過型デバイ

スについては、電解液として導入するイオン液体と、光エネルギー変換特性を示すレアアース錯体の複合化を行った。それにより、ユウロピウムの酸化還元反応をデバイスにかける電位の変調で誘導し、精密な発光強度制御性を $\pm 2$  V以内の電位窓で可逆的に達成した。従って、この透明なイオン液体複合体をCLCマイクロカプセルデバイスに導入することで、今後光・電場に応答する反射光・発光の多重スイッチングを可能とする光学デバイスの開発ができる。

## 発表論文

- [1] Noushaba Nusrat Mafy, Yuna Kim, Reji Thomas, Takehito Akasaka, Nobuyuki Tamaoki, Molecular Crankshaft Effect Converting Piston-like Molecular Motion to Continuous Rotation of Macro Objects, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 11, No. 16, (2019/04), p. 15097-15102.
- [2] Yuna Kim, Nobuyuki Tamaoki, Photoresponsive chiral dopants: light-driven helicity manipulation in cholesteric liquid crystals for optical and mechanical functions, ChemPhotoChem, Vol. 3, No. 6, (2019/06) p. 284-303
- [3] Yuna Kim, Hitomi Ohmagari, Akira Saso, Nobuyuki Tamaoki, Miki Hasegawa. Electrofluorochromic Device Based on a Redox-Active Europium (III) Complex, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 12, No. 41, (2020/09), p. 46390-46396
- [4] Yuna Kim, Noushaba Nusrat Mafy, Stéphane Maisonneuve, Chaoqi Lin, Nobuyuki Tamaoki, Juan Xie, Glycomacrocycle-Based Azobenzene Derivatives as Chiral Dopants for Photoresponsive Cholesteric Liquid Crystals, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 12, No. 46, (2020/11), p. 52146-52155
- [5] Aoi Hori, Yuna Kim, Keishiro Tahara, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada, Kazuya Kubo, Unique Solvatochromic Behavior of Unsymmetrical Platinum -Dithiolene Complexes Coordinated by 4, 4'-Dinonyl-2, 2'-Bipyridine, European Journal of Inorganic Chemistry, (2021/in press) DOI:10.1002/ejic.202001014
- [6] Yuna Kim, Noushaba Nusrat Mafy, Joanne Xie, Stéphane Maisonneuve, Nobuyuki Tamaoki, Glycomacrocycle-based azobenzene derivatives as chiral dopants for photoresponsive cholesteric liquid crystals, 日本化学会

第100春季年会、神戸、口頭発表 2019.03

- [7] A. Hori, K. Kubo, Y. Kim, A. Morita, C. Tomota, T. Kadoya, S. Noro, N. Tamaoki, T. Nakamura, J. Yamada, Electrochromic Properties of Unsymmetrical Platinum Complexes Coordinated by Bipyridine and Dithiolene Ligand Derivatives, 日本化学会 第 99 春季年会、神戸、口頭発表 2019.03
- [8] K. Kubo, Y. Kim, A. Hori, C. Tomota, A. Morita, T. Kadoya, S. Noro, N. Tamaoki, T. Nakamura, J. Yamada, Electrochromic Properties of Thin Film Devices Based on Unsymmetrical Platinum(II) and Gold(III) Complexes Coordinated by Pyridine and Dithiolene Ligand Derivatives, The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, 札幌, 2019.07
- [9] Y. Kim, Photoresponsive molecular systems for advanced optical and mechanical functions, The 1st Australia-Belgium-Japan joint symposium on excitonics and cellular communication, オーストラリアメルボルン, 2019.10
- [10] Y. Kim, N. N. Mafy, J. Xie, S. Maisonneuve, N. Tamaoki, Glycomacrocycle-based azobenzene derivatives as chiral dopants for photoresponsive cholesteric liquid crystals, 日本化学会 第100回春季年会, 野田、口頭発表 2020.03
- [11] Jinbiao Jiao, Stéphane Maisonneuve, Yuna Kim, Juan Xie, Synthesis, photochromic and chiroptical properties of photoswitchable glycomacrocycles, 5th NanoSynergistics Workshop, フランスパリ、口頭発表 2020.11

## 参考文献

- (1) H. K. Bisoyi and Q. Li, Light-Driven Liquid Crystalline Materials: From Photo-Induced Phase Transitions and Property Modulations to Applications, Chem. Rev. Vol. 116, No. 24, (2016/12) p. 15089-15166
- (2) Y. Uchida, Y. Takanishi, J. Yamamoto, Controlled Fabrication and Photonic Structure of Cholesteric Liquid Crystalline Shells, Adv. Mater., Vol. 25 (2013/5) p. 3234-3237
- (3) T. Orlova, S. J. Aβhoff, T. Yamaguchi, N. Katsonis, E. Brasselet. Creation and manipulation of topological states in chiral nematic microspheres, Nature Commun. vol. 6 (2015/7) p. 7603
- (4) S. S. Lee, H. J. Seo, Y. H. Kim, S. -H. Kim, Structural Color Palettes of Core-Shell Photonic Ink Capsules Containing Cholesteric Liquid Crystals, Adv. Mater. Vol. 29 (2017/4) p. 1606894
- (5) S. J. Aβhoff, S. Sukas, T. Yamaguchi, C. A. Hommersom,

- S. Le Gac, N. Katsonis, *Sci. Rep.* vol. 5, (2015/9) p. 14183
- (6) Y. Hasegawa, A. Ishii, Y. Inazuka, N. Yajima, S. Kawaguchi, K. Sugimoto, M. Hasegawa, The Enhanced Intramolecular Energy Transfer and Strengthened ff Luminescence of a Stable Helical Eu Complex in Ionic Liquids, *Molecules*, vol. 23, No. 2, (2018/1) p. 55.
- (7) Y. Kim, N. N. Mafy, S. Maisonneuve, C. Lin, N. Tamaoki, J. Xie, Glycomacrocycle-Based Azobenzene Derivatives as Chiral Dopants for Photoresponsive Cholesteric Liquid Crystals, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 12, No. 46, (2020/11), p. 52146–52155
- (8) Y. Kim, H. Ohmagari, A. Saso, N. Tamaoki, M. Hasegawa. Electrofluorochromic Device Based on a Redox-Active Europium (III) Complex, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 12, No. 41, (2020/09), p. 46390–46396