

## 調査課題名： 液晶微界面

### (1) 課題の意義

#### ① 課題における基本的な着眼点

液晶は、結晶固体と液体との中間の温度範囲に出現する、物質の特殊な存在状態であり、気・液・固の物質の三態と並ぶ第4の相とも呼ばれている。液晶はその名のとおり、液体の流動性と結晶の異方性を兼ね備えた特異な構造・性質を持ち、それに基づく、低消費電力のフラットパネル・ディスプレイへの華々しい応用は周知のとおりである。液晶のこのような特徴は、微視的な観点からは、図1に示したとおり、液晶を構成する有機分子が、その向きを揃えながらも、分子の位置に関しては融解したことに起因している。言い換えると、完全な秩序を有する結晶が部分的な融解を起こして、分子の向き（分子配向という）についての”柔らかな秩序”だけがあぶり出された状態が液晶に他ならない。

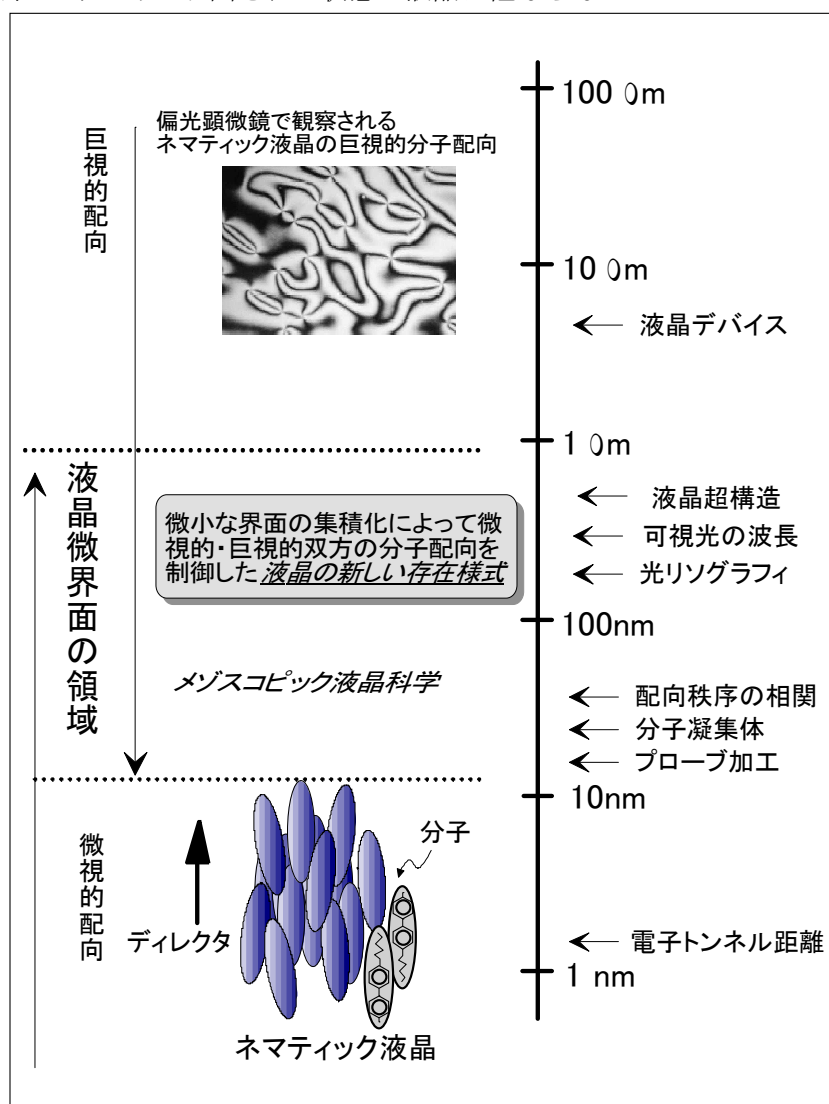


図1. 液晶における空間スケールの階層性と“液晶微界面”

柔らかな分子配向秩序のおかげで、液晶状態においては、ナノメートルの分子スケールの構造と、ミリメートルに及ぶ巨視的スケールの構造とがダイナミックに結合し、結晶や液体には見られないユニークな光学的、電気的、その他多様な物性・機能が出現する。この根底には、ナノからミリメートルに至る空間スケールの階層間での分子配向構造の緊密な連携が隠されている。強誘電性、反強誘電性を示す液晶、従来の有機伝導体を超越するキャリア移動度を示す液晶、光励起による分子配向ソリトンを生ずる液晶など、液晶における階層間の構造連携の妙を再認識させる新奇な現象が、最近次々に発見されている。

一世紀余りにわたるこれまでの液晶研究は、もっぱら巨視的な階層と、分子スケールの微視的階層の両極に焦点をあててきた。液晶ディスプレイは、巨視的な階層での平均的な分子配向の特性を利用した技術であり、これまでの実験的な物性研究のほとんどは、この階層を舞台とするものである。一方、液晶科学のもう一方の柱である化学的アプローチは、もっぱら個別分子を対象とする最もミクロな階層にその基盤があり、化学者の“嗅覚”によってマクロ液晶物性と分子とを結び付けるのがその実態である。上記のような最近の急展開ともあいまって、液晶科学における微視的階層と巨視的階層とのギャップを如何に埋めるかが、液晶の科学技術に残された本質的課題として浮上してきている。

本課題は、微界面の概念と方法論を持ち込むことで、10 ナノメートルから1 ミクロンの空間スケールに横たわる液晶科学技術における空白の階層に、正面から切り込むことを目指すものである。この階層をメゾスコピックと形容することにすれば、ここで言う微界面とは、メゾスコピックな液晶構造と直接相互作用して、その構造に直接的かつ本質的な影響を与え、そこから情報を引き出すことができる人為的プローブ（脚注1）を意味する。

液晶科学の究極の疑問—何故この分子は液晶になるのか、そして何故このような物性を示すのか？—に答えるためには、上述のように、メゾスコピック階層での液晶の挙動を理解することが必須である。計算機シミュレーションを主体とした理論的からのアプローチと、核磁気共鳴（NMR）、非線形レーザ分光法、走査型プローブ顕微

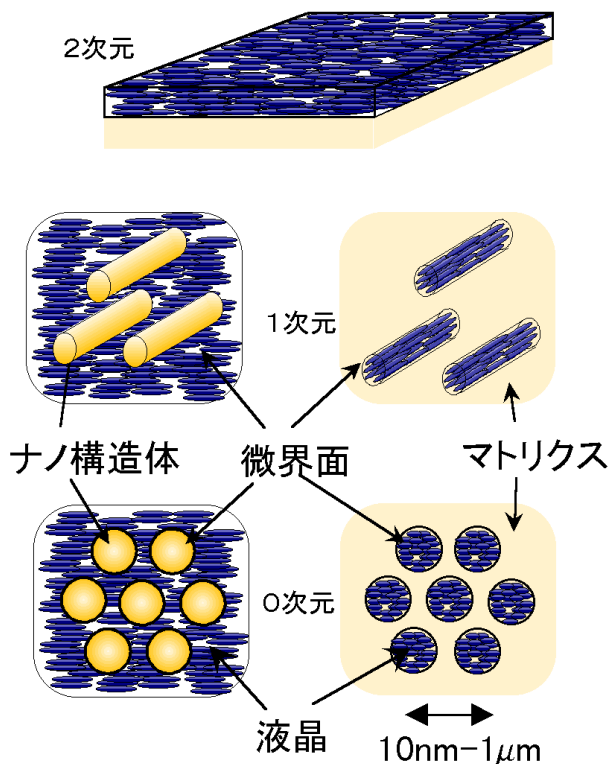


図2. ナノ構造体と液晶との融合が作り出す液晶微界面:メゾスコピック液晶科学へのアプローチ

1 例えば、均一な電場や磁場も、メゾスコピックスケールの液晶構造に影響するが、その仕方はマクロからミクロに向かう階層間の連携に基づく間接的なものである。同様に、分子ドーピングによってもメゾスコピック構造は変わるが、これもまたボトムアップな連携による間接的影響である。ここで言う直接的なプローブとは、それ自身がメゾスコピックスケールのナノ構造を持ち、液晶と相互作用する外的な作用のことであり、ナノメートルスケールの微細構造を持つ界面や場がそれである。

鏡などの新手法を駆使した実験的なアプローチに基づいて、少しずつこの方向での取り組みがなされてきている。本課題は、これらの動きを更に一步推し進め、単に与えられた液晶系を対象として解析するにとどまらず、人工的に形成した“微界面”をプローブとして、問題となる階層の液晶構造に能動的に働きかけることによって、これまでに比較して格段に詳細・精密なメゾスコピック液晶の物性研究を展開することを目的とする。基礎科学的には、この結果、メゾスコピック液晶科学という液晶科学の新たな一分野の開拓が期待される。

一方、液晶技術の視点からは、液晶微界面によってもたらされる新たな領域は、基礎的領域にもまして大きなインパクトを持つものと考えられる。これまでの液晶技術の背景となってきた巨視的階層では、液晶状態が出現する温度範囲や、屈折率、弾性率などの物性定数は、その液晶物質の固有の性質であって、与えられたものとして動かしようがない。これに対して、ナノメートルのスケールは、液晶の巨視的属性が次第に形成されていく空間階層であり、ナノメートルの人工構造（＝微界面）との相互作用は、液晶の巨視的物性値そのものを制御可能なパラメータへと変貌させる。この事情は、半導体のバンド構造が、超格子や量子構造などがもたらすメゾスコピック効果によって人工的に制御されて、バルク半導体を越えた多彩な物性と機能を実現していることになぞらえられる。

表1. バルク液晶と、微界面構造により実現されるメゾスコピック液晶の特性比較

	バルク液晶	メゾスコピック液晶 (微界面構造を持つ液晶)
相転移	不変	制御可能
屈折率の異方性	不変	自在に制御が可能
弾性定数	不変	制御可能
光伝播挙動	限定された制御が可能	自在に制御が可能
応答速度	一般に遅い	速い（スケールリング則）
構造形成	不変	自己組織化
界面特性	不変	自在に制御が可能

要約すると、「液晶微界面」の研究は、

- (1) ナノメートル領域の微細液晶構造体の形成技術の研究
- (2) 液晶とナノ構造体との相互作用の研究と新物性の開拓
- (3) 物性・機能制御と高機能材料。デバイス応用への展開

の3つを柱として、液晶の本質に迫る基礎科学的な側面と、メゾスコピック液晶に基づく革新的な液晶応用技術の側面とを兼ね備えた、液晶研究の新たなアプローチであると言える。

## ② 研究の位置づけ

液晶微界面の研究は、図3に示すように、これまでマクロ系を中心に進められてきた液晶の物性研究に、近年急速に発展しつつあるナノテクノロジーが合流して生み出される新しい研究領域である。ナノテクノロジーは、周知のとおり、半導体デバイスが100nm以下の領域に踏み込むための先導となる一群の技術の体系であって、ナノメートル領域での微細加工技術と、ナノメートル域でデバイス機能を発現させる量子現象の探求とからなる。ナノテクノロジーは、半導体ばかりでなく、液晶研究にも新しい方法論をもたらすことが期待される。後に詳述するように、液晶研究そのものも、ナノスケール

の液晶機構解明に向けた新たな方法論を求めており、それを受け入れて咀嚼する地盤を歴史的成熟させてきている。その具体例として、液晶の界面現象の研究をあげることができる。界面の問題は、液晶の分子配向が界面に敏感に応答するという普遍的な特性を背景に、基礎的観点からもデバイス応用の観点からも、100年余の液晶の歴史を通じて、常に重要な研究課題となってきた。とりわけ近年、表面敏感 X 線構造解析、走査型プローブ顕微鏡などの、液体界面の構造解析技術が大きく進歩する一方で、液晶デバイスの性能向上のために界面制御技術への要求が一段と高くなってきたこともあいまって、液晶界面への関心が飛躍的に高まっている。

本提案課題は、界面における液晶分子の自己組織的配向挙動の統一的理解と応用という、今日までの液晶界面研究の問題意識を継承しつつ、ナノメートルの空間スケールにアプローチするツールと戦略をナノテクノロジーから導入することで、界面現象を超えて、液晶の構造物性全般に新たな次元を切り開くことを目指したものである。

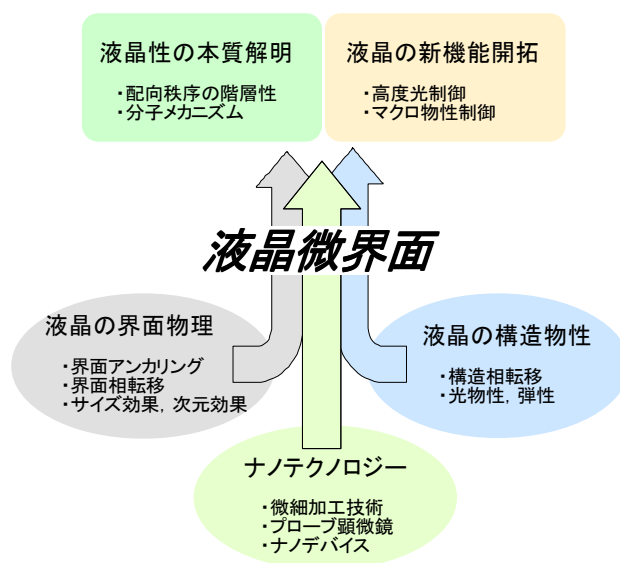


図3. 液晶微界面の位置付け

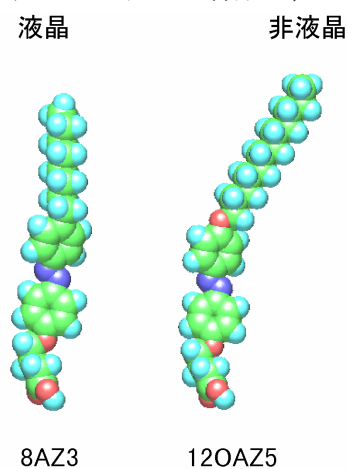


図4. 左の分子が液晶となるが、それと僅かに分子構造が異なる右の分子は液晶にはならない。

③ 課題の科学的、技術的重要性

A. 液晶性の分子論的本質解明への  
貢献

ある与えられた有機分子が液晶状態が発現するかどうか、また、発現するとしてどのタイプの液晶相がどのような順序で生ずるかを論理的に予測し、逆に、目的に応じて液晶性分子を設計できるようになることが、液晶科学の一つの究極目標である。液晶形成の分子論的メカニズムは、これまでの統計力学理論の研究と、最近の分子動力学法などの計算機シミュレーションの飛躍的な進歩によって相当に明確なイメージ作りがなされてきている。実証の点ではしかし、液晶の秩序形成が起こるナ

ノメートル領域は、実験技術の空白地帯であり、理論と実験との相補的な進展は非常に遅れていると言わざるを得ない。液晶微界面は、例えば、ナノメートルの空間に閉じ込められた有機分子が起こす液晶相転移を、構造のサイズや対称性・形態の関数として直接観測することを可能とするもので、このような実験の空白地帯への本格的な第一歩となる。ナノメートルの閉鎖系における液晶の挙動を見るというアプローチは、計算機シミュレーションとの相性が良く、相互に効果的なフィードバックが期待できる。とくに、分子の複雑な個性を、液晶形成という視点からどのように抽象化・概念化できるかは、液晶科学を超えた複雑液体の科学全体の基本に関わる問題意識であり、液晶微界面による実験と理論との緊密連携から、ブレークスルーが生ずることが期待される。

液晶形成の本質を理解することは、液晶相が個別分子の集団から自己組織される有り様を知ることと言い換えてもよい。具体的には、図5に示したように、一つの分子の状態（分子のコンフォメーション、分子軌道などの内部状態と、分子の配向や配置などの分子間の相対的な関係の両方を指す）が、分子間相互作用を介して順次受け渡されていくこと（構造相関の伝播）を明らかにすることと等価である。構造相関が伝播できる距離、すなわち相関距離は、注目する構造のタイプによって、原子・分子のミクロスケールから、ミリメートルのマクロスケールまで大幅に変化する。液晶では、分子の平均的な向きについての相関距離は、（擬似的に）無限に長い。その他の構造の相関は、有限の距離で減衰

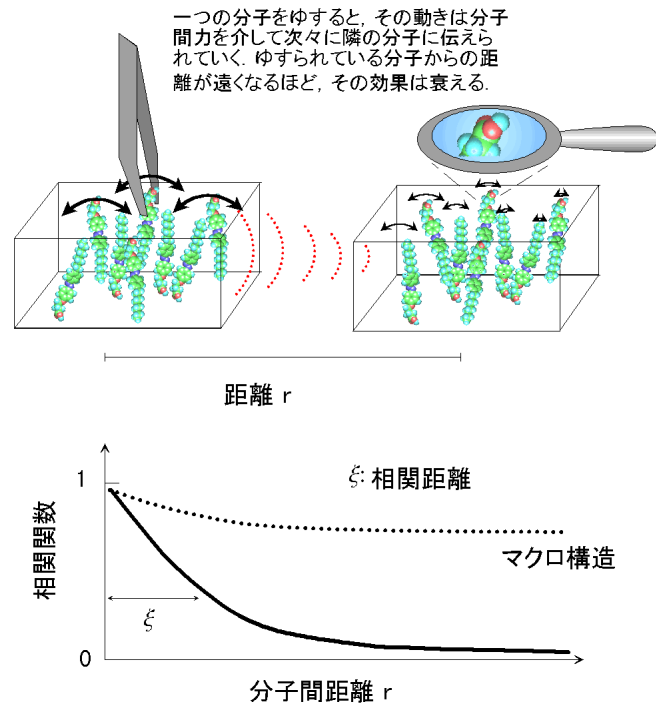


図5. 液晶における分子間相関の伝播と相関距離。

(a) ピンセットが象徴する局所的な外部刺激が引き起こす分子の揺動は、距離とともに減衰しながら分子間を伝播していく。その様子は、ルーペで表した分子精度の観測技術によって明らかにされる。(b) 相関が減衰する距離（相関距離）は、着目する構造によって大幅に変化する。



し、その相関距離は 100nm 以下の領域に集中している。液晶において、分子配向に関する長距離相関が発達する過程を、分子のスケールから追跡してみると、一分子の世界では、多種多様な構造状態が優劣を競い合いながら混沌とした状態を作っていたものが、次第に大きなスケールに目を転ずるにつれて構造が淘汰されて、最終的にマクロな液晶構造のみが勝ち残るといふ、一連の流れが見えてくる。これは自己無撞着な自己組織プロセスであって、単に淘汰される短距離構造は何のマクロな痕跡も残さずに消えるのではなく、分子場の形成を通じて、生き残るより大きなスケールの構造の地盤を作っているのである。

上に述べた実験技術の空白とは、構造の淘汰が起こる 1nm~100nm の領域の解析に適用できる技術の不在をいう。このスケールの構造と強く相互作用する外部刺激(図5ではピンセットで象徴的に示したもの)と、その結果として生ずる構造変化を敏感に捉える観察技術(ルーペ)とが必要であるが、そのストックは現状では乏しい。本課題では、半導体、金属、高分子などを素材に人工的に作製される、ナノメートルサイズの球体、細線、薄膜と液晶とが作り出す液晶微界面を、ナノメートルスケールのピンセットとすることで、問題の液晶構造に強烈な揺さ振りをかけることを目指している。期待される液晶微界面(および付随する電磁場)と液晶との相互作用エネルギーは、等価的な相関距離が1ミクロン以上の低エネルギー状態から、分子スケールの高エネルギー状態まで、広い範囲で制御することが可能であり、例えば、図6に示したように、液晶の構造そのものを破壊して液晶を非液晶に転移させてしまうことや、逆に、微界面による分子場のチューニングによって非液晶を液晶に転移させることなど、液晶を舞台とした優れて能動的な物性研究が展開できることになる。言わば、従来のマクロ系での物性研究は液晶の低エネルギー物理であるのに対して、液晶微界面は液晶の高エネルギー物理を対象とする新しい液晶科学である。

他方、ルーペに相当する観測技術としては、可視・赤外光やX線の弾性散乱、線形吸収をはじめる核磁気共鳴などの従来から用いられている分光法に加えて、ナノメートルの実空間分解能を持つ走査プローブ技術や非線形顕微分光法を導入することで、ナノメートル域での刺激-応答現象の一貫した研究が展開できるものと考えられる。

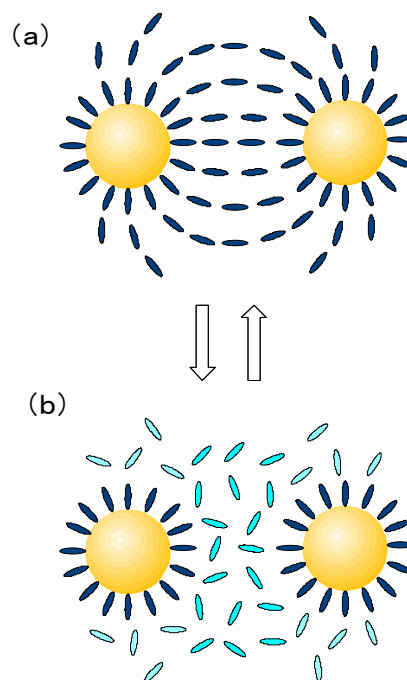


図6. 微粒子と液晶との複合系で液晶微界面により誘起される液晶-非液晶の転移. ナノメートル領域では、粒子のサイズ、粒子間距離、配置の対称性などの幾何学的パラメータや、粒子表面の物理化学的修飾、また、金属粒子を光照射で電子的に励起したり外部電場などを印加することで液晶分子間の相互作用を変調することで、液晶の構造に本質的な影響を与えられる。

## B. 界面アンカリングの分子機構の解明への貢献

液晶と接する基板表面の働きで、液晶の巨視的配向が特定の方位に固定される現象を界面アンカリングという。図7に示したように、液晶分子配向の制御は、液晶デバイスの動作には原理的に欠くことのできないものであり、基板表面の処理でこれを所望の配向を実現する、いわゆる界面配向技術は、液晶応用における最も重要な要素技術の一つとなっている。界面アンカリングの現象そのものは、19世紀に遡る液晶の発見とほぼ時を同じくして見出された古い現象であり、単結晶表面でのアンカリングや、様々な界面活性剤の配向効果は早くから界面科学のトピックとして研究がすすめられ、とくに1980年以降、デバイス技術での重要性を背景とした膨大な理論と実験研究によって、巨視的スケールでのアンカリング現象については、相当な理解が既に得られている。

界面アンカリングも、液晶形成と同様に、分子スケールから巨視的スケールまでを縦断する構造の自己組織化によってもたらされるものである。したがって、分子のレベル（分子の個性が界面アンカリングにどのように反映されるのかという問題意識）から、界面アンカリングを理解するためには、やはり、メゾスコピック領域で、液晶構造がいかにして自己組織化されるかの解明は避けては通れない課題である。したがって、ナノメートル領域での実験技術の空白は、ここでも共通した問題であり、液晶微界面は、それ自体が、界面を対象としていることから、界面アンカリングの分子論の構築に大きく寄与することが期待される。

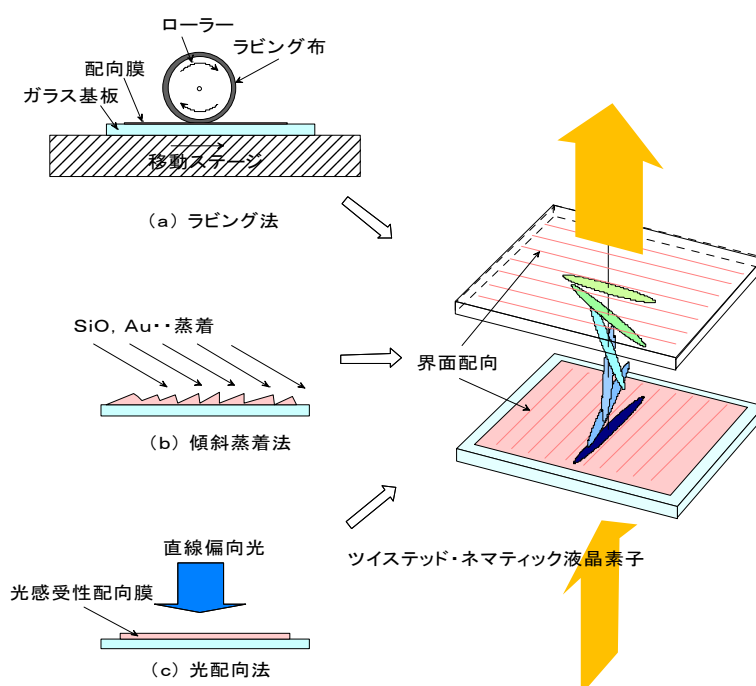


図7. 代表的な面内配向制御技術とそれにより作成される液晶ディスプレイ。現在の主流であるツイステッド・ネマティック型素子では、上下の基板表面での界面アンカリング方向を互いに直交するように制御し、基板間で液晶の分子配向に、連続的な90度のねじれを与えている。入射光の偏光方向は、ねじれに沿って90度回転して、透過する。配向制御法としては、基板表面を布で一方方向に擦るラビング法(a)が産業的にも最も一般的である。これに替わる非接触配向法として、光感受性の有機薄膜に直線偏光を照射して、面内の異方性を導入する光配向法(c)が近年注目されている。この他、無機物質を基板に対して斜め方向から真空蒸着して、構造的な異方性を導入する傾斜蒸着法(b)も有効な配向技術であり、他の方法には無い興味ある配向制御特性を示す。

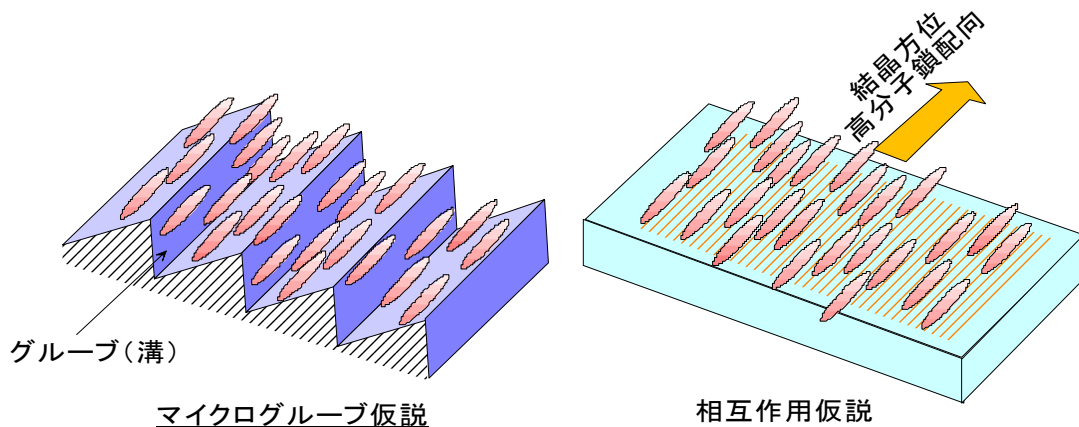


図8. 界面アンカリング機構として提唱されてきた代表的仮説. (a) マイクログループ仮説は、基板表面の微細な凹凸に対して、液晶は最も弾性歪を起こさない安定な方向に向くという説. (b) 相互作用仮説は、基板表面そのものが平坦であっても、基板の結晶方位や配向膜の高分子鎖の配向に異方性があり、分子間力を通じて液晶分子に対して配向力を及ぼすという説.

基礎的な界面科学の立場からは、J. Patel と筆者が発見したアンカリング転移現象のように、液晶と基板の双方の分子の個性を色濃く反映する複雑な界面アンカリング挙動が近年次々と見出されている。また応用の観点からも、従来のラビング法を分子論的に理解することは重要であるが、それにも増して、光配向法のように、配向膜分子を（光照射などを行って）液晶と接しているその場で改変することによって、目的とする配向状態を実現するという、次世代液晶デバイスへの対応を目指したラビング代替配向技術の開発が進められており、配向の分子メカニズムの理解に基づいて分子設計のレベルから界面配向プロセスを構築することが課題となっている。

界面アンカリングの機構については、著者自身も含めて多くの研究者が仮説を発表しているが、実験による詳細な検討は、ナノメートル領域で構造情報が決定的に不足しているために、本質的には未だほとんど行われていない。代表的な仮説は、図8に示したように、表面のミクロな凹凸を配向の起源と考えるマイクログループ仮説と、基板—液晶間の異方的な相互作用に基づくとする相互作用仮説とがあり、一般に、これらの仮説を対立的に捉えた二者択一にアンカリング機構を議論する風潮がある。ラビングを施した高分子配向膜について、最近、相互作用仮説を支持する実験結果が相次いで報告されているが、これらは決して一般化できるものではないことに注意しなくてはならない。これらの仮説も含めて、界面アンカリングの機構は互いに排他的なものではなく、現実には、全てのメカニズムが多かれ少なかれ関与して、一つの配向状態を形作っている。したがって、界面アンカリングの分子機構と言うとき、答えるべきはどのメカニズムがどれほどの寄与をしているかという定量的な評価であって、これまでのような特定のメカニズムの単なる存在証明では、今後は実質的な意味は持たないであろう。

液晶微界面は、図9にその一例を示したように、ナノメートルのスケールで、界面アンカリングのハイブリッド構造を構成したものである。このような不均一なアンカリングが作り出す配向歪のエネルギーは、構造の特徴的なサイズ $l$ の二乗に逆比例して増大し、ナノメートルのサイズでは、界面アンカリングの相互作用レベルと同じ水準に到達する。こ



の段階に至って始めて、界面アンカリングに大きな摂動を加えることが可能となり、その応答からアンカリング機構についての詳細な情報を引き出すことが可能となる。例えば、ナノ構造上に人為的にナノスケールの凹凸を形成することで、もともと存在するマイクログループの寄与を特異的に評価し、定量化することが可能となる。このように、高い歪エネルギーの状態を導入することではじめて、絡み合った様々な界面アンカリングメカニズムを解きほぐすことができるのである。一方、ナノハイブリッド界面アンカリングは人為的な構造制御によって界面アンカリングに変化をもたらしているという意味で、これまで材料探索によってのみ可能であった、アンカリングの制御を、論理的な設計性を持つ全く別のアプローチで可能としているという応用上の意味を合わせ持つことも強調しておきたい。

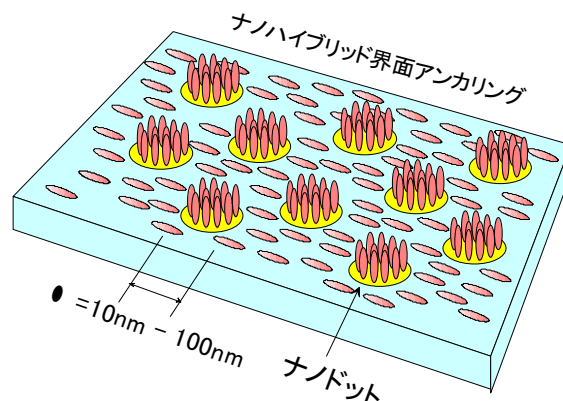


図9. 走査プローブ・ナノリソグラフィ技術で作製する液晶微界面-ナノハイブリッド界面アンカリング. 10nm~100nm の特徴的サイズの垂直配向領域を周期的に形成し、高い歪エネルギーを貯えたアンカリングを実現する。

### C. 液晶の新しい存在様式と新機能の開拓

液晶微界面は、本来的に強い歪を内包しており、場合によっては、分散した超微粒子（または、配向の欠陥）が規則的な格子を形成して、液晶の内部に超構造をもたらすということから、これまでの均一な液晶状態とは根本的に異なる物性・機能の発現が期待できる。その一例は、分散粒子の濃度や、あるいは、界面の構造スケールによって、屈折率や弾性率などが変化し、かつ、これらが外場などの作用で容易に変化することが挙げられる。すなわち、光学的、機械的な非線形媒質としての振る舞いが著しく増強されることが考えられる。ナノメートルスケールの超微粒子が高密度に充填された状態では、微粒子の配置がマトリクスである液晶の状態に左右されると同時に、粒子の配置によってまた、上記のとおり、弾性が変化を被ることから、液晶の秩序と超微粒子の秩序とが強く結合した、今までにない液晶の状態を人為的に生み出すことになると考えられる。

このような新しい状態は、単に、アカデミックな興味の対象となるばかりではなく、それ自身が（熱エネルギーに比較して遥かに）高エネルギーの状態であるために、液晶が従来不得手としてきた高速応答性などに対して有利な条件があることは重要なポイントである。また、超微粒子の規則系は、光学的にフォトニッククリスタルなどの機能を持つことも期待できる。

## (2) 研究の現状

### ① 関連分野の歴史的背景

#### ● 液晶の界面アンカリングの研究

液晶の界面アンカリングの発見は、液晶の発見の直後のことであり、現在までほぼ百年にわたる研究の蓄積がある。現在、液晶デバイスで用いられているラビング法の発明も今世紀の前半のことである。界面アンカリングは、界面における分子レベルの相互作用が、液晶のマクロにわたる配向を決定していること、すなわち、界面一分子の相互作用が、数万、数10万個のバルクの分子に明確に波及していくということで、非常に劇的でユニークな現象である。このような背景のもとに、界面アンカリングは液晶研究の一つの重要な分野として、もっぱら界面化学的な立場から多くの研究が行われている。しかし、1960年代までの研究のほとんどは、液晶界面の観測手法が無い手探り状態での研究であったために、定量的な基盤が薄弱で、現在から見れば、単なる記述的な知見の羅列か、あるいは大胆な仮説の提示に終わっている。

界面アンカリングの定量評価の重要性が、手法の開発とも絡めて、少しずつ認識されるようになってきたのは、やはりRCAのG.H. Heilmeierによる1968年の液晶ディスプレイの提案以降のことである。物理観測に基づく界面アンカリングの状態の解析は、1970年代の後半から次第に活発化し、1980年代に一つのピークを迎えている。液晶相転移における界面効果が、現在、東京大学教授の宮野健次郎氏や筆者によって発見され、臨界点に近い溶液系での臨界濡れ転移(Cahn, J.W. 1977)と本質的に等価な現象であることが明らかにされたのは、1980年前後のことである。この説明の基礎になった理論が、後年、液晶・高分子物理への貢献でノーベル物理学賞を受賞したP.G. de Gennesが提唱したメゾスコピック系の現象論—Ginzburg-Landau-de Gennes理論—である。これは現在に至るまで、液晶物理の標準理論としての地位を保っており、界面アンカリングの解析においても最も重要な理論的枠組みとなっている。

一方、巨視的(すなわち界面熱力学的)な観点からは、界面アンカリングは、界面自由エネルギーの液晶配向に関する異方部分で特徴づけられ、その主要なパラメータがアンカリング強度と配向角(ティルト角)である。これらのパラメータはデバイスの特性に直接関わっており、歴史的にも最も強い関心を寄せられてきたものであるが、界面アンカリングの巨視的なキャラクター化は、不思議なことに、上記のセミマイクロな現象論に後れを取っていた。筆者がはじめて界面自由エネルギーの異方性部分の決定法を提案し、アンカリング強度の測定も含めて、その正当性を実証したのは1985年になってからのことである。

その後1980年代後半になって、UC BerkelyのY.R. Shenは、第2高調波発生、和周波発生的手法を液晶界面の解析に適用して、界面第一層の分子吸着層の状態に関する知見を与えた。さらに、IBMのJ.E. FrommerやD.P.E. Smithらが、走査型トンネル顕微鏡を用いて単結晶表面に吸着した固体状態の液晶分子の分子分解能での観察に成功し、また、表面敏感X線回折法も液晶界面に適用されるようになり、界面の分子スケールの挙動は比較的身近なものとなって今日に至っている。

界面アンカリング技術については、1990年までは、ラビング法一色の感があったものの、その後、W.M.Gibbonsらによる偏向光照射による非接触の配向技術が提案され、現在、一つ

の研究開発のトレンドを形作っている。しかし、安定性の確保、配向角の制御などに深刻な問題があり、ラビング技術を凌駕して実用化されるためには、未だいくつかのブレークスルーが必要であると考えられている。

要約すると、液晶デバイスの高機能化にともなって、界面アンカリングの制御にも高度なかつ詳細な要求が向けられるようになってきている。光配向技術に高い関心が寄せられ、また、学会講演の2、3割が界面アンカリングに何らかの意味で関係しているという現状に、このことが如実に反映されている。界面アンカリングの実験的解析と理解という点では、先に述べたように、巨視的スケールではほぼ完全な情報がえられ、分子のスケールについてもある程度の情報が得られるようになってきている。しかしながら、界面アンカリングは、最初に述べたとおり、一つの分子が10万個以上もの分子を左右する現象で、現状では、その出口と入り口がいくらか見えるようになってきたというに過ぎない。家の中で何が起きているのか、すなわち、メゾスコピック領域で分子配向構造が統合されていくプロセスの解明が強く待たれている。この意味では、筆者は、従来追究してきた非破壊的な評価技術は限界に来ており、これからは液晶に能動的に働きかける実験的なアプローチが不可欠であると考えている。これがまさに液晶微界面の発想を生み出すもととなっている。

#### ● 低次元液晶の構造相転移と非平衡ダイナミクス

界面に密接に関連した液晶状態に、超薄膜液晶または2次元液晶がある。2次元の液晶状態は、de Gennes が1976年に考察し、その際彼は、水面上の単分子膜（ラングミュア膜）が、2次元液晶を発現する可能性を指摘している。実際に2次元的な液晶状態が確認されたのは、1980年のBell研究所のR. Pindakらによるスメクティック液晶の自立膜（石鹸膜のように枠に張られた膜）の研究が最初である。スメクティック液晶自立膜は、スメクティック相が分子の層構造を持つために、2分子層までの超薄膜状態でも安定に存在できるという特徴を持つ。Pindakらは、HalperinとNelsonが理論的に予測していた欠陥の生成によって引き起こされる2次元の融解に特有のヘキサティック相転移を実証することに成功した。

2次元液晶の新しい発見は、その後長らく報告が無かったが、1994年筆者らは、de Gennesが予測したとおり、水面上の単分子膜（ラングミュア膜）において、2次元液晶の新しい例を発見した。ある種のアゾベンゼンの誘導体が、適当な面密度の状態では、水面から分子軸を若干立ち上げて面内で一方向を向いた液晶相である。ラングミュア膜のように上下が非対称の系では、均一な配向状態よりも図10に示したような、分子が面内で連続的に回転しているために生ずるストライプ状の相がより安定となる。このように、対称性がある条件を満足すると、2次元系ではとくに、自発的な周期的超構造を形成す

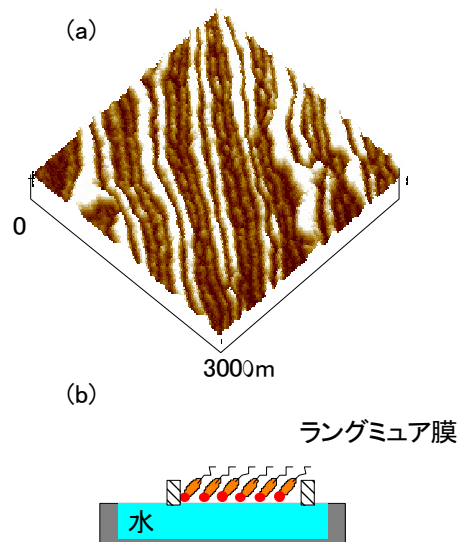


図10. ラングミュア膜における2次元単分子膜液晶 (b) と自発的な縞構造の形成 (a)

る傾向が強い。

アゾベンゼンは可視光の励起で、図 1 1 のように分子形状の大きな変化を伴うトランス→シス光異性化反応を起こす。2次元液晶状態では、通常の照射より数桁低い励起光強度において、僅かなシス体の生成によって、図 1 1 (b) に示すような劇的な配向波の発生が起こる。このような現象も、界面アンカリングと同様、液晶が分子スケールの出来事を、より大きな空間スケールに共同的に波及することによるものである。アゾベンゼンの液晶相での伝播波の発生は、純粋に光励起で誘起される数少ない非平衡パターン形成の例として、強く興味を持たれている。液晶微界面においても、個別分子のイベントが、マクロな反応を引き起こす現象を探索、設計することは、液晶の形成原理を理解する上でも、また、新たな応用を探る上でも重要な研究指針であると考えられる。

#### ● 走査プローブ・ナノリソグラフィ

米国 NIST(National Institute of Standards and Technology)の J.A. Dagata が、1990年に開発した比較的新しい手法である。シリコンや金属の表面に導電性の走査プローブを接触させ、プローブに数Vの負の電圧を印加して、局所的な陽極酸化膜を成長させる。条件の制御によって、容易に 100nm 以下のサイズの酸化物の細線やドットを任意の場所に形成できる。1990年の開発直後から、世界的にも多数のグループがナノ構造デバイスの作製に取り入れている。例えば、電子技術総合研究所の松本は、室温動作が可能な単一電子トランジスタを世界ではじめて、プローブ・ナノリソグラフィ技術で作製することに成功している。

筆者は、現在、Dagata 氏と、酸化物の成長機構の解明と最適化を目指した共同研究を実施している。とくに、筆者が開発した走査型マクスウェル応力顕微鏡による電気物性評価の結果、ホルの動的挙動が加工サイズに著しい影響を持つことを明らかにし、カブレラ・モット機構を発展させた説明モデルを提示している。これらの結果については、バルセロナ大学のグループと共同で検証実験を進めている。

#### ② 海外を含む現在の研究状況

ツイステッド・ネマティック型に代表される通常の液晶デバイスが日本に席捲されていることもあり、米国では従来から高分子分散型液晶 (Polymer Dispersed Liquid Crystal:PDLC) に圧倒的に大きな比重において研究開発が進められてきている。PDLCは、高分子のマトリクスに液晶の1ミクロンサイズの液滴を分散し、電場によって液晶の配向を変化させて、液晶と高分子の間の屈折率の整合・不整合状態を転移させて、光の散乱をスイッチするというデバ

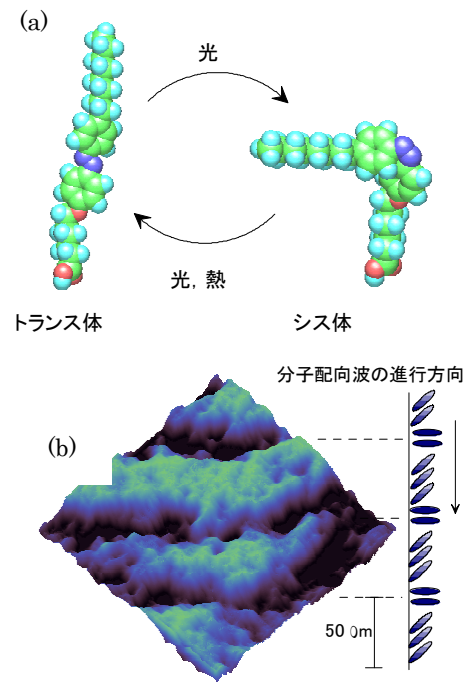


図 1 1. アゾベンゼン誘導体の光異性化反応 (a) と、それにより 2次元液晶に誘起される分子配向の伝播波。

イスである。ランダムな配向状態を用いているために、偏光板が不要で、明るい表示が可能という点が最大のメリットである。現在、ケント州立大学液晶研究所は、NSFの液晶研究センターとして、PDL Cの研究取り組んでいる。

液晶の分散体という意味では、本プロジェクトで提案している液晶微界面に近い部分もあり、実際、PDL Cの理論解析は、液晶微界面研究の基礎としても重要なものが多い。しかし、液晶微界面が、完全に制御された規則正しいナノ構造と液晶との合体を目指しているのに対して、PDL Cは外来のその作製方法から基本的にランダムさを不可避免的に包含しており、PDL Cの研究開発も、そのランダムさを前提としてのもとなっている。実際の作製プロセスは、重合性のモノマーと液晶とを均一に溶解し、光重合させて高分子を析出させると同時に、液晶が液滴として相分離するというものである。

PDL C以外の観点から、液晶をマイクロエマルジョンの媒体として用いるという試みがこの一、二年すこしづつ現れてきている。最近の *Science* 誌の表紙を飾った Pennsylvania 大学の P. Poulin, T.C. Lubensky らの研究は、この代表である。彼らの手法は、水とネマティック液晶を強制的に攪拌して、エマルジョンを生成するというもので、液滴のサイズには1ミクロンから数100ミクロンにわたる大きな分布がある。技術的には、極めて粗野な状態であるが、彼らの問題意識は、PDL Cのそれより、液晶微界面に関する我々のそれにずっと近く、水滴の周りの液晶の歪の状態、また、歪を介する液滴間の相互作用の解明に関心を置いている。これらの類似研究と比較して、液晶微界面プロジェクトのユニークな点は、上記のような物性的な関心とナノテクノロジーの技術を、完全に学際的な活動として一体化しているところであり、さらに液晶形成や界面アンカリングの基本問題へのアプローチとしても幅広く位置づけているところであろう。このような統合的なアプローチは、筆者の知る限り、本提案が世界的にも唯一のものである。



### (3) 研究計画

#### ① 研究課題の概要と進め方

本課題は、(I)液晶微界面のためのナノファブリケーション技術の研究、(II)液晶微界面がもたらす新物性の開拓と解明の研究、および(III)新物性の高機能材料・デバイスへの応用の研究、の3つの要素研究から構成される。すなわち、作り、調べ、使うという、一般的な意味での研究開発の3要素を、液晶微界面を軸に、並行開発的に推進することを目指している。このような新しい領域での研究開発は、いずれの要素研究においてもその範囲で無限の可能性があり、5年という限られた期間に、問題意識を発散させずに焦点の定まった研究開発を実行するためには、作りながら調べ、調べながら使い、使いながら作るという相互が連携した一連の研究サイクルの確立と維持が重要であると考えられる。

図12に示すとおり、本課題では、液晶微界面の形成技術の確立が第一義的に重要であり、これを支援あるいは展開するために、理論・計算機シミュレーションの研究および微界面が作るメソスコピック液晶の物性研究が配置される。微界面形成技術に関してとりわけ重要なポイントは、現状の液晶デバイスの加工サイズは、電子デバイスのそれより一桁大きい10 $\mu$ m以上の領域にあるのに対して、液晶微界面では、一気に電子デバイスを超えた100nm以下の領域での構造制御が必要となることである。この要求は、量子効果デバイスが原理的に小ささを要求するのと全く同様に、液晶の物理的性質が決める原理的なサイズである。つまりデバイスの側面からは、この事実は、液晶微界面が単なる素子の高密度化のためのものではなく、質的に異なる新しいデバイス原理へのアプローチであることを明確に示している。電子デバイスの先端がようやく100nm以下の領域を視野に入れ始めた段階であることを考えれば、液晶を対象としたこのような微細構造形成そのものが挑戦的な課題であることは言うまでもないであろう。

本研究提案では、液晶微界面の形成に対して、互いに相補的な次の2つの手法を追究する。

- (1) 走査プローブを用いたナノリソグラフィ
- (2) 液晶の弾性相互作用を介する微界面の自己組織化

これをベースとして、応用技術の開拓までに視野にいれながら、次頁の年次計画に示した5年間にわたる研究を展開する。

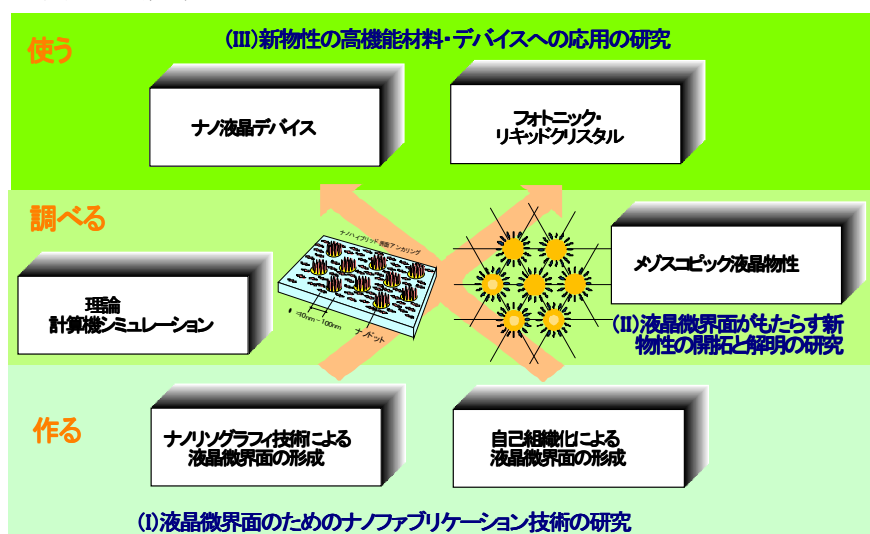


図12. 液晶微界面プロジェクトの全体構成

## 「液晶微界面」プロジェクト年次計画

	初年度	2年度	3年度	4年度	最終年度
(I) 液晶微界面のための ナノファブリケーション技術の研究	プローブリソグラフィ技術, 局所光配向制御, 局所表面処理				
A. ナノリソグラフィ技術による液晶微界面の形成	↑				
B. 自己組織化による液晶微界面の形成	↑				
(II) 液晶微界面がもたらす新物性の開拓と解明の研究	相転移, 分子分光, 物性定数制御, アンカリング				
C. メゾスコピック液晶物性	↑				
D. 理論および計算機シミュレーション	メゾスコピック・シミュレーション, 分子シミュレーション, マクロシミュレーション				
	統計力学理論, 近接場光伝播解析				
(III) 新物性の高機能材料・デバイスへの応用の研究	2次元, 3次元フォトニックバンド形成, 外場制御				
E. フォトニック・リキッドクリスタル	↓				
F. ナノ液晶デバイス	↓				

### ② 具体的な研究項目とその展開

#### (I) 液晶微界面のためのナノファブリケーション技術の研究

##### A. ナノリソグラフィ技術による液晶微界面の形成

###### [走査プローブを用いたナノリソグラフィ]

材料を目的の形に切り刻んで行く，電子デバイスのトップダウンの加工手法の延長上にある技術ではあるが，微細なマスクパターンを一括転写する光リソグラフィ技術とは異なる．単純に言う，ナノメートルサイズの先端を持つ鋭い針（プローブ）を用いて細かなパターンを一筆書きする手法である．既に述べたように，この方法は，半導体，金属表面に大気中で簡単な設備と操作で，100nm 以下の細線やドットを作製できるという長所を持つ．一方，短所としては，

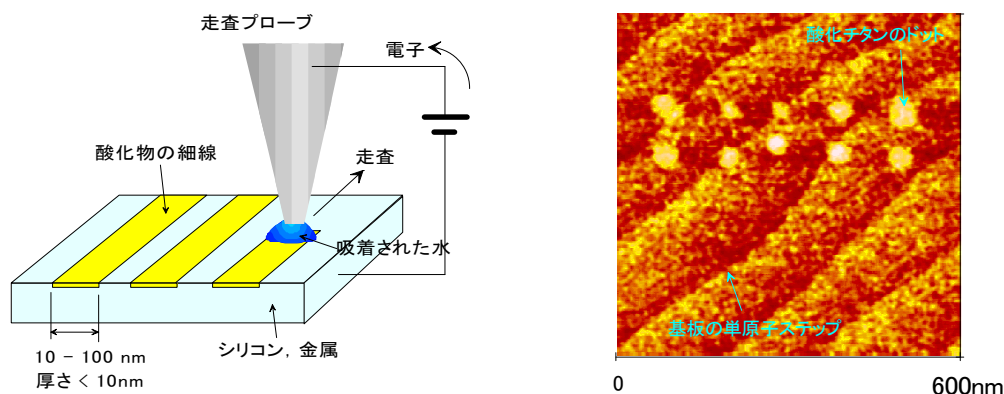


図 1.3. (a) 走査プローブによる陽極酸化技術を用いたナノリソグラフィ，および (b) 実際にチタンの薄膜に書き込まれた酸化チタンのドット列の原子間力顕微鏡像（筆者のグループの結果）．導電性のプローブを大気中で試料表面に接すると，表面の吸着水がプローブ-表面間に凝縮し，この内部で電気化学的酸化反応が進行する．チタンに書き込まれたドットの直径は，50nm 以下である．

加工面積が小さくスピードも遅いことがあるが、液晶微界面の研究のように、物性研究やデバイス機能の確認を目的として、高々10ミクロン程度の領域の狭い領域に、ナノ構造を作製する目的には、このことは殆ど問題にならない。むしろ、上述のメリットに加えて、走査型プローブリソグラフィでは、金属、半導体の表面に微細な酸化物領域が形成されるため、酸化物基板に適用可能な従来の多くの配向化学処理を適用することができ、図9に示したようなハイブリッド型の界面アンカリング状態を作り出せるという特長がある。さらに、図14に示したように、光感受性配向膜を基板とすれば、導電性プローブの代わりに、微小開口を持つ光ファイバを用いて、波長以下の領域に選択的に励起光の照射を行うことによっても、ナノメートル領域の局所的アンカリング制御が可能となると考えられる。

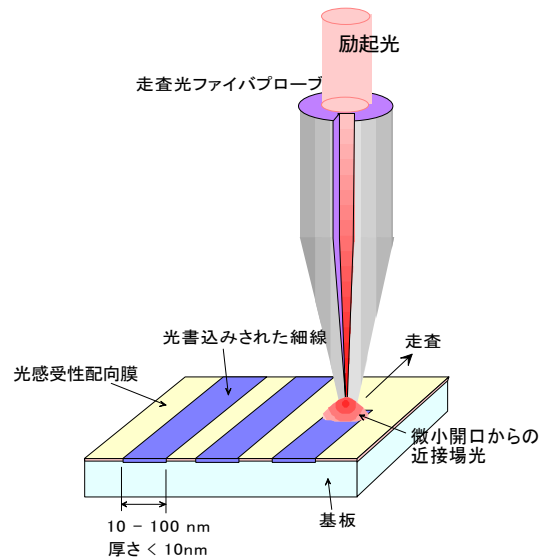


図14. 近接場光学顕微鏡 (SNOM) を用いた光感受性配向膜のナノメートル光励起プロセス。

走査型プローブの用途は、ナノスケールの加工・操作に留まらず、試料の形態と物性の局所計測のための強力な顕微観察ツールともなる。走査トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、また、筆者が開発した走査型マクスウェル応力顕微鏡 (SMM) を複合化した多機能プローブを用いることで、弾性率、摩擦係数、分子間力、電気伝導率、誘電率、表面電位などの多数の情報を、サブナノメートル精度の形態情報と同時に抽出することができる。したがって、走査プローブによる加工プロセスを、加工のためのプローブそのものを用いてその場でモニターすることができるという特長から、微細加工において常に問題となる加工の精度、制御性、再現性が自然に確保できるものと期待できる。また、走査プローブは、基板-液晶界面のような極端な環境においても、上記の機能を果たすことが可能であり、本研究での探索的な応用を通じて、走査プローブ技術の新しい側面が切り開かれることが予想される。

以上のように、液晶微界面プロジェクトでは、走査プローブの加工、観察、計測機能を駆使して、トップダウンのアプローチで液晶微界面の形成を進める。この際、単に既存の走査プローブ技術を応用するだけでは不十分であり、対象の特殊性を踏まえた新たな技術・装置開発も視野にいれた取り組みが不可欠である。

## B. 自己組織化による液晶微界面の形成

### [液晶の弾性相互作用を介する微界面の自己組織化]

液晶の特質を活かすと、上記のトップダウン手法の対局にある、ボトムアップ型のユニークな液晶微界面形成技術が構想できる。すなわち、液晶自身が柔軟な（主として分子配向に関する）弾性体であるために、液晶中に置かれた物体の間には液晶を媒介として力が作用する。例えば、図15に示したように、垂直な界面アンカリング特性を持つ2の微小球を液晶中に置くと、液晶の配向が歪んで、あたかも2つの電荷の間の電気力線に沿うように、液晶が配向する

(球径 $\rightarrow 0$ の極限は2つの点欠陥). 球が互いに接近するほど, 歪は強くなりエネルギーが増大するため, 球の間には, 液晶を媒介とした反発力が作用することになる. この力は二つの同符号の電荷の間のクーロン反発力に喩えられる. このような球を液晶に次々に詰め込んでいくと, ある臨界密度を超えたところで, 粒子間の反発力がブラウン運動に打ち勝って, 球が規則正しく配列した結晶格子を自己組織すると考えられる. 電荷のアナロジーで言えば, 強相関電子系で, 電子間のクーロン反発力で電子の結晶(ウイグナー結晶)が生ずることに相当する.

液晶の弾性理論によれば, 球間に働く力は, 球表面のアンカリング状態によって, 反発力にも引力にもなり, またその強さは, アンカリング強度と球の大きさにも依存して大きく変化する. また, 単一の電荷に相当する状態ばかりか, 双極子に相当する状態も生じ得る. このことは, 液晶-粒子複合体が, 電子のウイグナー結晶に対応する状態だけでなく, イオン結晶や, 強誘電体に相当する規則構造をも生ずる可能性を持つことを意味する. もちろん, これらの規則構造は, 密度, 温度, 電場・磁場などの外場, また界面アンカリング, 表面電荷などの条件変化によっては, 不規則状態へと転移するはずである. このような現象は, 液晶を分散媒質とした新しいコロイド科学の領域として, それ自体でも極めて興味深い研究対象である.

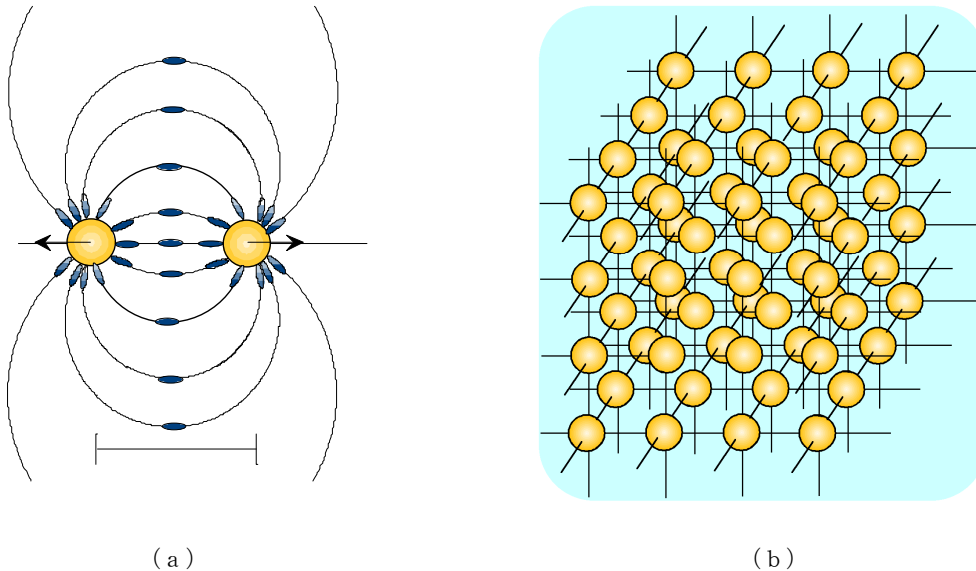


図15. (a) 液晶の弾性歪を介して2つの微小球の間に作用する力, および (b) 弾性相互作用によって引き起こされる液晶に分散された微小球の結晶化.

液晶中での規則格子構造が実現するためには, 十分に強い粒子間の弾性力を働かせることが必要で, 粒子径と粒子間距離は必然的に, サブミクロンからナノメートルの領域となる. 弾性相互作用による微粒子の結晶化が, 液晶微界面プロジェクトの唯一の目標ではないが, 液晶の基本的な構造に変化をもたらす程度の高い歪エネルギー領域は, 結果として, 格子形成の領域とも一致してくる. したがって, ここでは「液晶-微粒複合系における格子形成」を象徴的な目標として掲げて, 液晶コロイド科学の立場で研究を展開する. 実質的にも, (1) 液晶コロイド系の規則-不規則(秩序-無秩序)転移が, 液晶の本質を探る敏感なプローブの役割を果たすことが期待できること, (2) フォトニック結晶への応用(フォトニック・リキッドクリスタル)が見通せること, および(3) マクロ物性の制御において, ランダム系では不可能な共同的な増強作用が期待されることから, このような目標設定は意味のあることであると考

えられる。

上にも記したように、粒子径ゼロの極限は、配向の点欠陥に等しいので、液晶における粒子の規則格子形成は、点欠陥の（あるいはより広く欠陥）の格子形成と不可分の関係にある。液晶-微粒子複合系での格子形成は未だ例がなく、その実現は挑戦に値する課題である。非人工系では、液晶の自由界面における欠陥の格子状態や、コレステリック液晶のブルー相、また、スメクティックA液晶のツイスト・グレインバンドリ（TGB）相など、欠陥がナノ領域の超格子を作ることがその起源であると信じられている。今話題の新しい液晶相の問題も多い。ナノメートル領域で、液晶中の欠陥や粒子の格子形成を探ることは、これら超構造液晶相の成因に迫る足がかりとしての意義もある。

ナノ微粒子としては、金、シリカ、ポリスチレンラテックスなどの標準的な超微粒子のほか、界面アンカリングやサイズの制御という観点からは、液晶に不溶な液滴、気滴も利用価値がある。これらの微粒子を対象に、（1）微粒子表面の界面アンカリング状態の制御と評価法、（2）液晶への微粒子導入法と密度制御法、（3）粒子間力の定量評価、（4）格子生成に関する規則-不規則（秩序-無秩序）転移、（5）微粒子分散系における液晶相転移、（6）転移における電場・磁場効果、などの研究開発を進める。微粒子の表面処理や荷電状態の解析などについては、従来のコロイド化学的手法を駆使するとともに、とくにモデル系での表面間力の精密測定を重視して、理論・シミュレーションと対比可能なレベルでのキャラクタリゼーションを行う。その他特徴的な解析および解析手法としては、共焦点レーザー顕微鏡による粒子空間分布・運動の直接観察、およびそれを用いたレーザートラッピング、光散乱・回折、X線小角散乱によるメゾスコピック構造評価、核磁気共鳴（NMR）による粒子-液晶境界層での液晶秩序の評価、熱分析法による相転移挙動の解析などを用いる。

粒子分散に付随する液晶固有の問題として、配向欠陥の抑制あるいは制御の必要性がある。このためには、界面での欠陥のピンギの解明、制御、利用が必要であり、この点では、ナノリソグラフィ研究との接点大きい。

## (II) 液晶微界面がもたらす新物性の開拓と解明の研究

### C. メゾスコピック液晶物性

#### ● 界面アンカリング・界面相転移

制御された界面ナノ構造が、液晶の界面アンカリングに及ぼす影響を解明することにより、界面アンカリングの分子論的メカニズムを明らかにする。競合する様々なアンカリング機構の中で、特定の機構のみを増強あるいは減衰させる物理化学的なナノ構造をデザインすることが液晶微界面の方法論の特徴である。各々のアンカリング機構は、それが起因する分子間相互作用の性質にしたがって、固有のスケール依存性を持つことから、単に構造をナノメートル領域でスケールさせるだけでも、個々のアン

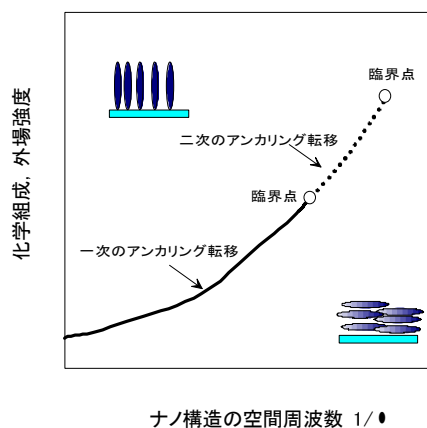


図16. ナノ構造を変数として含めた界面アンカリングの相図



カリング機構の相対的な重みを人為的に変化することができる。これにさらに、表面の化学的狀態や、温度、圧力、外場などを変数として考慮することで、図16の概念図のような、界面アンカリングについてはこれまでに類を見ない詳細な相図を描くことが可能となると考えられる。つまり、界面アンカリングの方向と強度が、関係する変数空間の中にどのように分布しているかが、アンカリング転移を含めて完全に明らかとなる。評価手法としては、筆者が開発した巨視的な界面アンカリング強度測定法を用いることで、巨視的な観点からのアンカリング転移の全貌を明らかにする。

このような巨視的マップの上に、分子レベルの情報を重ねあわせることで、界面アンカリングの分子機構に迫るといのが、液晶微界面の研究戦略である。分子レベルの情報は、実空間に関するものについては走査型プローブ顕微鏡が適用でき、平均的な情報や波数空間に関するものに対しては、和周波発生などの界面に特異的に敏感な非線形レーザー分光法や赤外エリプソメトリーおよび表面X線回折などの手法が有効である。これらの手法は、界面における分子の統計的な分布に関して、互いに相補的な情報を与えるものであり、後述の分子シミュレーションおよびメゾスコピック・シミュレーションを併用することで、現時点で考え得る最も精密な界面アンカリングの描像を生み出すことが期待できる。

- 液晶-超微粒子複合系の構造相転移

液晶微界面は、液晶中に強い配向歪や外場が内在するところにその特徴がある。その結果、液晶の相転移は強く影響されて、相転移点のシフトをはじめ、転移そのものが性質を変えたり、場合によっては、転移がそもそも消失するといったことも起こり得る。これは一般的には、超微粒子の高密度分散状態でのフラストレーションやランダム場効果によるもので、元々の液晶相転移を破壊したり曖昧にするという意味でいわばネガティブな方向の現象である。しかし、超微粒子分散系では、既に強調したように、液晶を媒介とした超微粒子の結晶化が存在する可能性があり、この場合には、微粒子系の結晶化転移と、液晶の転移とが絡み合っ、新しいタイプの相転移を誘起することが強く期待される。単純に液晶転移が曖昧にされるのではなく、超微粒子系の格子構造によっては、不連続性といった相転移としての属性は保持しつつも、マクロな対称性が異なる新しい構造が出現する可能性が秘められている。これが、メゾスコピック液晶を新しい液晶の存在様式であると考ええる所以である。このことを実証することが液晶微界面における相転移研究の主眼である。

ここでは、超微粒子系の結晶化と関連させながら、液晶の相転移挙動を追究する。熱分析、核磁気共鳴、X線回折、ラマン散乱などの手法を、共焦点顕微鏡によるモルフォロジーのその場観察と組み合わせて、マクロな相転移と分子挙動との関係を明らかにする。界面アンカリングの分子機構と同様に、超微粒子の密度を増減することは、液晶形成に関わる特定の分子間相互作用の人為的変調であり、その結果として生ずる相転移の変化は、液晶形成において問題の相互作用が如何なる役割を演じているかに迫る足がかりを与える。

- メゾスコピック液晶の近接場光物性

液晶微界面は、可視光の波長と同程度かそれ以下の微細構造を液晶内に作り込んだものであり、複屈折性を軸にしたこれまでの液晶の光物性とは質的に異なる新しい光物性の発現が期待できる。例えば、図9に示したナノハイブリッド界面アンカリング構造は、配向パターンの空間スケールが可視光の波長より小さいために、自由空間を伝播する光にとっては均質な媒質に見えるものの、表面プラズモンなどの物質表面の素励起が作る近接場光にとっては、液晶の微細パターンの不均質性が直に見えるために、結果として、近接場光は2次元面内で液晶微界面による散乱を受けることとなる。走査プローブ・リソグラフィの特長を活かして、適当な周期構造を形成することで、散乱された近接場光を互いに干渉させて回折をおこさせ、さらに2次元的なフォトリソニックバンドや光の局在を発現させることができると考えられる。このようなナノ構造体自体は、金属、半導体などでももちろん作製可能であるが、液晶微界面の特徴は、界面アンカリングの制御によって、外場や光による構造のスイッチングができるということである。近年、表面プラズモンやポーラロンなどの近接場を伴う局所励起が、有機物質の電界発光や光電変換において中心的な役割を果たしていることが明らかとなっており、近接場のアクティブな操作を可能とする液晶微界面は、有機光電子材料の研究に新たな局面をもたらすことが期待できる。近接場領域での光増強効果を考慮すると、上記のような線形光学現象に加えて、液晶微界面における非線形光学現象も興味ある研究課題であると考えられる。とくに、光の局在との可能性を念頭に、液晶ナノ構造がもたらす新しい非線形光学現象を開拓する。

研究手法としては、近接場光を直接検出する機能を持つ走査プローブ顕微鏡の一種である近接場光学顕微鏡（SNOM）を用いる。とくに、筆者のグループで現在開発を進めている独立制御可能な2本のプローブを有するSNOM（D-SNOM）を発展させて、面内での近接場光の伝播特性を解明する。フェムト秒パルスレーザーを用いて、一方のプローブからの光パルスが空間的に伝播していく様子を、もう一方のプローブにより実時間・実空間で検出する観測技術を開発し、近接場光の理論・シミュレーションと結果を直接対比できる段階にまで実験技術を発展させる。非線形光学特性の解明においても、フェムト秒パルスレーザーを用いる手法が有効であることは言うまでもない。

上記の事項は、液晶—超微粒子複合系にもそのまま当てはまるものであるが、実験技術的には、3次元系と2次元系では共通部分が現状では少ないので、液晶—超微粒子複合系については、フォトリソニック・クリスタルの形成に焦点を当てて、別項目の研究として展開する。

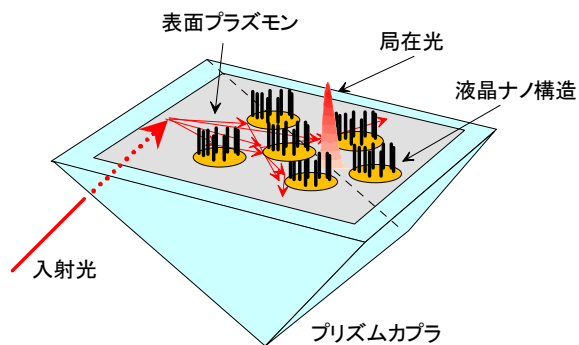


図17. ナノハイブリッド界面アンカリング構造による2次元近接場光の散乱，回折，局在化。

- メゾスコピック構造による液晶のマクロ物性制御

上にも述べたとおり，自由空間を伝播する通常の光に対しては，波長以下のスケールの液晶微界面は平均化されて均質な光学媒質として振る舞う．したがって，液晶微界面を持つメゾスコピック液晶は，外場や界面アンカリングの作用で，屈折率（複屈折ではないことに注意）が可変な光学媒質と見ることが出来る．さらに，微界面の構造的な対称性を選ぶことで，光学的には等方性になる場合（立方晶，六方晶）や，一軸性，二軸性の光学異方性を示す場合を，元来は一軸光学異方体であるネマティック液晶を使って作り分けられることになる．これはブルー相などのごく特殊な液晶相において，自然が実現していた性質であるが，人工的に作り出された例は今までにない．電気光学媒質としての応答速度は，微界面の空間スケール $\lambda$ の二乗に比例して速くなるので， $\lambda \sim 100\text{nm}$ の領域では，従来の液晶デバイスに比べて2桁から3桁の高速化が見込まれ，ネマティック液晶を用いてもゆゆうにマイクロ秒オーダーの応答が実現できると考えられる．ここでは，液晶微界面のマクロな電気光学効果を，上記のような新しい視点で探求する．

#### D. 理論および計算機シミュレーション

液晶微界面の研究において，理論と計算機シミュレーションは，液晶微界面の構成について指導原理を与え，実験結果の正しい理解を助け，微界面の構成にフィードバックするためのツールとして不可欠の研究要素である．研究課題は液晶微界面の構造と物性全般にわたるが，とくに構造の視点からは，（1）液晶を媒介とする超微粒子の格子形成と秩序—無秩序転移，（2）液晶微界面における液晶相転移，（3）液晶微界面の構造形成における外場効果，また物性に関しては，（1）界面アンカリング，屈折率，弾性率などのマクロ物性パラメータの分子論，（2）液晶微界面における光伝播と近接場相互作用，などを取り上げる必要がある．

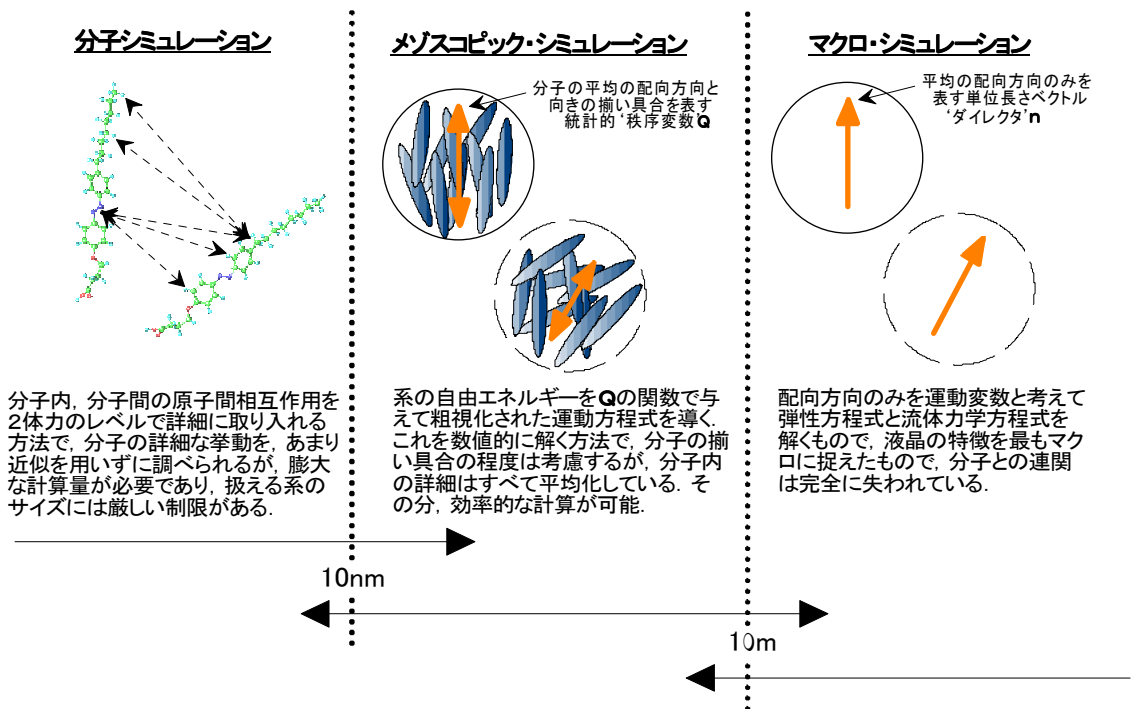


図18. 問題の空間スケールと適用可能なシミュレーション技法.

この中で、いわゆる第一原理からの取り扱いで解決できるものは殆ど無いので、問題の空間スケールと目的に照らして、最適の手法を選択する必要がある。具体的には、図18に示したように、分子スケール、メゾスコピックスケール、マクロスケールの3種類にスケールを分ける。マクロスケールでは、液晶の平均配向方向のみを変数として、既に確立した液晶の弾性論・流体力学をもとに理論・数値解析を進める。超微粒子の格子形成や外場効果の一部がその対象となる。この範囲では、分子の個性は全て弾性定数や粘性係数に繰り込まれている。

上記のような伝統的なマクロスケールの解析では、液晶の秩序—無秩序転移は扱えない。このために、メゾスコピックスケールでは、分子の配向秩序を新たな変数として考慮し、Ginzburg-Landau-de Gennesの理論に基づいて、理論・数値解析を行う。液晶微界面の全ての問題が、この技法の対象となるという意味で、メゾスコピックスケールでの取り扱いが、液晶微界面プロジェクトの理論・シミュレーション研究の中核を成すことになる。ただし、このレベルにおいても、分子の個性は、少数の現象論的パラメータに繰り込まれているために、分子と現象とを直結して議論することはできない。

分子の個性を考慮に入れるために、分子スケールの解析を行う必要がある。このためのアプローチには、分子統計力学理論によるものと、分子動力学やモンテカルロシミュレーションなどの分子シミュレーションによるものがあり、ここでは両者を補完的に活用する。具体的な目標は、メゾスコピックスケールの現象論パラメータの分子論的表現を得ることである。実際、筆者は既に、密度汎関数法を用いて界面における分子相関関数を用いた界面アンカリング強度と液晶弾性定数の統計的厳密式を得ており、本プロジェクトではこのアプローチをさらに発展させて、液晶微界面における現象論パラメータの分子論を求める。ただし、これらの表式は厳密であっても、実験的にも理論的にも評価の困難な分子相関関数を含んでいるために、現状ではあまり実用的ではないので、この点を改善するための理論研究も合わせて進め必要がある。分子シミュレーションはこれを補完するものと位置付け、メゾスコピックスケールの現象論パラメータと分子の間を繋ぐことに焦点を合わせて、有効な境界条件の開発を中心に数値実験を実行する。

近年、高性能計算機の普及で、分子の詳細を取り入れた大規模系の分子シミュレーションが多数行われるようになってきたが、物理的に普遍性のある情報をこういったシミュレーション結果から引き出すことは非常に困難である。筆者は、物理的基盤を大幅に踏み越えた大規模シミュレーションは、一般論としては得るところが少ないと考えており、本プロジェクトでの分子シミュレーションの意義は、こういった安易な大規模化への風潮とは一線を画すものであることは強調しておきたい。

### (III) 新物性の高機能材料・デバイスへの応用の研究

#### E. フォトニック・リキッドクリスタル（液晶で作るフォトニック・クリスタル）

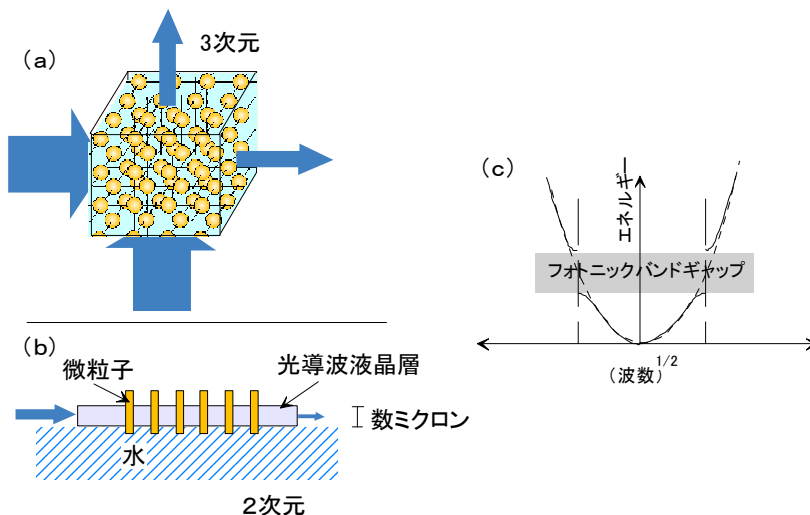


図19. フォトニック・リキッドクリスタルの構成. (a) 3次元液晶-超微粒子複合系. (b) 2次元液晶-超微粒子複合系. 数マイクロン厚の液晶厚膜を水面上に浮かべて光導波路とし、超微粒子を導入して自己組織により格子を形成させる. (c) フォトニックバンドギャップ内のエネルギーを持つ光子は透過できず全反射される.

光のバンド構造、局在化、ゼロ閾値レーザーなどの可能性から、フォトニック・クリスタルがここ数年来注目を集めている。フォトニック・クリスタルは、本質的には3次元的に構成された干渉フィルタであり、その存在は理論的に疑問の余地が無い。しかしながら、可視光領域ではサブマイクロンピッチの立体的周期構造の作製が必要であり、半導体微細加工技術の現状からも明らかなおおりに、これは技術的に極めて困難な課題である。そのために、期待されるポテンシャルを実証する発展を見せていない。ここでは、フォトニック・クリスタルを自己組織的に構成する新しい手法として、液晶の弾性歪を媒介とした超微粒子の格子形成を捉え、フォトニック・バンドの形成を目指した研究を進める。

液晶中での超微粒子の格子形成については、相転移の観点から、他の研究項目で実験的・理論的に研究を行うが、ここではそれと歩調を合わせながら、液晶-超微粒子分散系の光散乱・透過特性および分散系からフォトルミネセンスについての高精度実験を基盤として、フォトニック・リキッドクリスタルへ接近する。

ここでは、他の研究項目では直接取り上げない、2次元光導波路構造を持つ液晶厚膜への超微粒子分散と結晶化を試みる。これは完全な意味でのフォトニック・クリスタルではないが、実験的に作製・評価が容易であることから、フォトニック・リキッドクリスタルの利点である自己組織性と、外場等によるフォトニックバンドのチューナビリティの検証に適していると考えられる。

## F. ナノ液晶デバイス



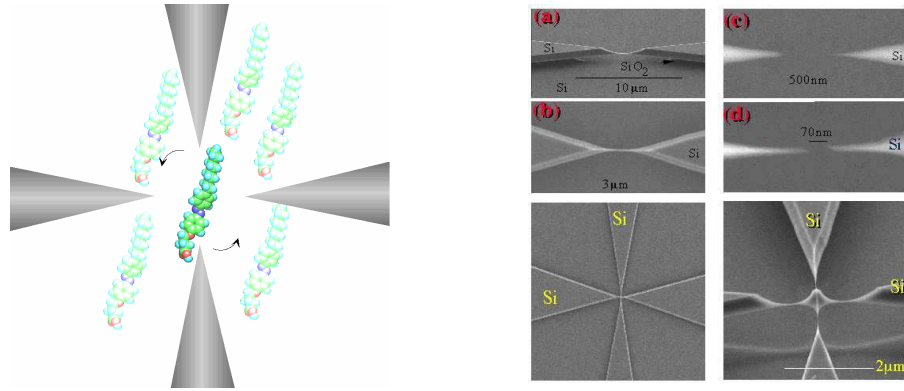
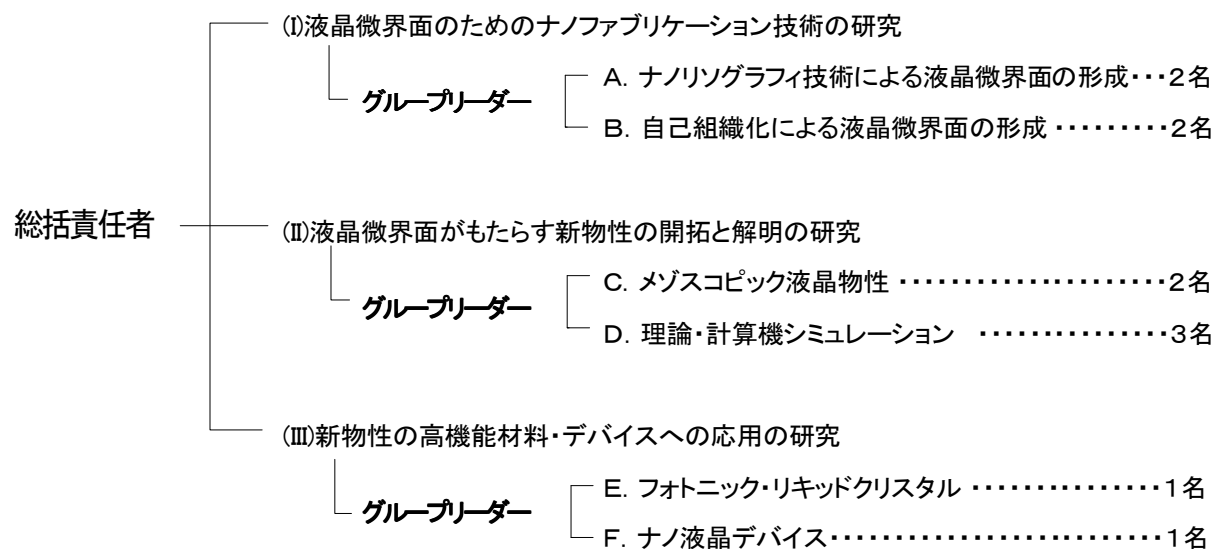


図20. (a) 液晶微界面を用いた4電極単一電子デバイスの模式図. (b) 筆者のグループで光リソグラフィ技術により作製したSiの4電極構造. ティップの先端曲率半径は10nm以下, 電極間隔は100nm以下に制御できている.

ナノリソグラフィで作製される半導体・金属の微細構造と液晶で構成される液晶微界面は、さまざまな新しいタイプの光電子デバイスに展開が可能であると考えられる。その一例は、ナノ構造の特質を活かした高速な屈折率制御型の電気光学デバイスであり、従来の偏光利用の液晶素子と比較して光利用効率の高いディスプレイやライトバルブの実現が期待できる。ここでは、このような現在技術の延長上の応用に加えて、より先端的技術への液晶微界面の展開として、図20に模式的に示した分子エレクトロニクスデバイスの可能性を探る。図に示した例は、通常の単一電子トランジスタのアイランド電極を、液晶分子で置き換えたデバイスである。根城による液晶分子の走査トンネルスペクトロスコピーの結果は、クーロンブロッケードなどの単一電子現象が室温において可能であることを示唆している。本プロジェクトでは、ナノテクノロジーに基づく液晶微界面技術を基盤として、単電子デバイスと液晶デバイスの両方の観点から、厳密に構造と分子配列を制御することで、液晶単一電位デバイスの可能性を実証する。とくに、金属錯体液晶や $\pi$ 共役型の液晶を用いることで、液晶分子の集団的挙動と電極間の電子トンネルとが結合した、今までのリジッドな構造を持つ単一電子デバイスにはない特徴が現れることが期待できる。

## [研究体制]

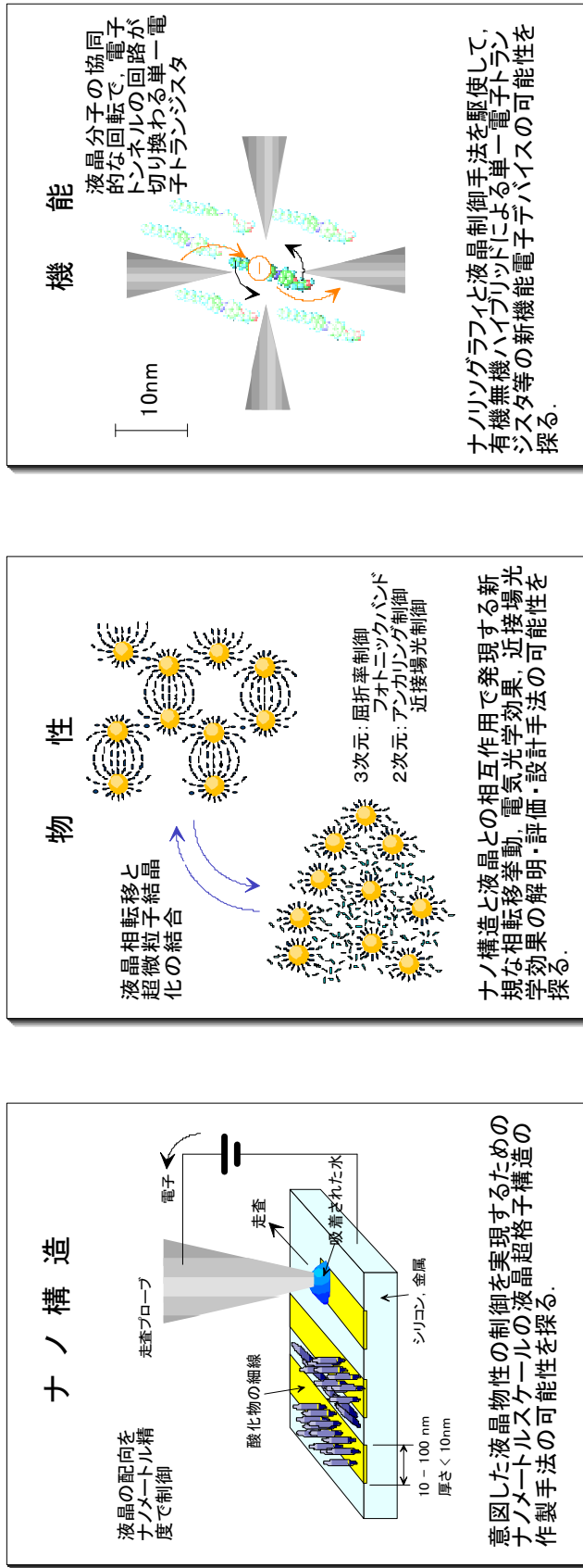
グループリーダー：3名， 研究員：11名



# 備 設 ・ 施 設 ・ 主 要

	液晶微界面のためのナノファブリケーション技術		液晶微界面がもたらす新物性の開拓と解明		新物性の高機能材料・デバイスへの応用	
	ナノソングラフイ技術による液晶微界面の形成	自己組織化による液晶微界面の形成	メゾスコピック液晶物性	理論および計算機シミュレーション	フォトニック・リキッドクリスタル	ナノ液晶デバイス
作 製	◎	◎	◎		◎	◎
	◎	◎	◎		◎	◎
分 析 ・ 観 察	◎		◎			
			◎		◎	◎
			◎		◎	
			◎		◎	
			◎		◎	
			◎		◎	
			◎		◎	
			◎		◎	
			◎		◎	
			◎		◎	
			◎		◎	
			◎		◎	
解 析						
				◎		

# 液晶微界面プロジェクト研究展開図



## 将来の展開

有機材料科学

液晶形成の分子機構の理解  
界面アンカリングの分子機構の理解  
物性可制御液晶材料の創製

バイオテクノロジー

生体分子集合体の形成機構  
生体分子ハンドリング技術

エレクトロニクス

高速・高効率液晶デバイス  
フォトニッククリスタル  
ゼロ閾値レーザー  
有機無機ハイブリッドデバイス

コンピューター

近接場大容量メモリ

#### (4) 将来展望,

DNAに端を発する生体の分子機構は、タンパク、脂質、糖などの多数の機能分子を、適材適所に配置することで生命活動を営んでいる。機能の本質には、分子の精妙な空間的配列や配向があり、この関係がタンパク一分子の中でもさえ変性によって狂いが生ずると、生命そのものにも危機が及ぶことすらある。如何に遺伝情報の解析が進んだとしても、分子の自己組織的な配置を司る物理化学的な原理が明らかにならないかぎり、生命の本質は理解され得ないであろう。翻って本プロジェクトの主題である液晶は、そのような分子の自己組織化を、最も純化したものと見ることもできるであろう。この意味で、液晶分子の自己組織化の原理を、分子の言葉で論理的に語るという、本プロジェクトの目標が達成されれば、それはたとえ遠い将来ではあっても、生体の分子組織化の理解へと至る着実な一歩になっているはずである。

近年、有機電界発光材料、有機磁性材料、有機導電材料、有機非線形光学材料など、エレクトロニクス材料への有機物質の応用が、液晶を追いかけるように、実用に近いレベルで活発に試みられている。一般に有機分子の電子軌道は、方向性を持つために、何らかの電子機能を引き出そうとするかぎり、分子の配向制御は避けては通れない問題である。ここでも、液晶形成の分子機構の理解は、自己組織的な配向制御の雛形として、単に液晶の高機能デザインに役立つ以上に、有用な指導原理を提供すると思われる。とりわけ、界面アンカリングは、薄膜の構造設計と密着した事項であり、アンカリングの分子機構や制御技術の高度化は、従来もっぱら勘と試行錯誤に頼ってきた有機薄膜形成に、論理的な主軸を通すことになると期待できる。

もちろん、本プロジェクトで推進したナノ構造を持つ液晶自体も、物性可制御液晶材料や、チューナブルなフォトニッククリスタルといった、液晶の柔軟性が活かされた有機機能材料としての独自の発展を見せていくと考えられる。これはまた、複雑液体の一つの素材として、基礎科学的な興味の対象となるものを生み出すに違いない。無機材料と同じレベルで、それぞれのメリットを出し合いながら、ハイブリッド化していくことによって、単なるセンサーを超えた将来求められるバイオ領域への電子デバイスの進出の足がかりも、本プロジェクトの中から生み出されることを期待したい。

## 参 考 文 献

### [液晶界面]

1. H. Yokoyama: "Handbook of Liquid Crystal Research", Chap. 6, Oxford University Press, 1997.
2. J. Patel and H. Yokoyama: "Continuous anchoring transition in liquid crystals", *Nature*, **362**, 525(1993).
3. H. Yokoyama: "Density functional theory of surfacelike elasticity of nematic liquid crystals", *Phys. Rev. E*, **55**, 2938(1997).
4. B. Jerome: "Surface effects and anchoring in liquid crystals," *Rep. Prog. Phys.*, **54**, 391(1991).

### [液晶界面, 特にアンカリング]



5. H. Yokoyama: "Surface anchoring of nematic liquid crystals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 265(1988).  
[高分子分散液晶およびマクロシミュレーション]
6. G.P. Crawford and J.W. Doane: "Nuclear Magnetic Resonance of Nematic Liquid Crystals Confined to Curved Geometries," in *Modern Topic in Liquid Crystals*, World Scientific, pp.55-72, 1993.
7. D.W. Allender, G.P. Crawford and J.W. Doane: "Determination of the Liquid-Crystal Surface Elastic Constant  $K_{24}$ ," *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1442(1991).
8. P.S. Drzaic: "Liquid Crystal Dispersions," World Scientific, 1995.
9. J.R. Kelly and P. Palffy-Muhoray: "Normal modes of director fluctuations in a nematic droplet," *Phys. Rev. E*, **55**, 4378(1997).  
[メゾスコピックシミュレーション]
10. P.I.C. Teixeira and B.M. Mulder: "Cell dynamics model of droplet formation in polymer-dispersed liquid crystals," *Phys. Rev. E*, **53**, 1805(1996); *ibid*, **55**, 3789(1997).  
[液晶エマルジョン]
11. P. Poulin, H. Stark, T.C. Lubensky and D.A. Weitz: "Novel Colloidal Interactions in Anisotropic Fluids," *Science*, **275**, 1770(1997).  
[走査プローブリソグラフィ]
12. J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh and H. Yokoyama: "Understanding Scanned Probe Oxidation of Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, in press.
13. J.A. Dagata: "Device Fabrication by Scanned Probe Oxidation," *Science*, **270**, 1625(1995); "Modification of Hydrogen-passivated Silicon by a Scanning Tunneling Microscope Operating in Air," *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2001(1990).  
[走査プローブ顕微鏡]
14. H. Yokoyama, T. Inoue and J. Itoh: "Nonresonant Detection of Electric Force Gradients by Dynamic Force Microscopy," *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3143(1994).  
[光配向制御]
15. W.M. Gibbons, P.J. Shannon, S.T. Sun and B.J. Swetlin: "Surface-mediated Alignment of Nematic Liquid Crystals with Polarized Laser Light," *Nature*, **351**, 49(1991).  
[2次元液晶の非平衡パターン形成]
16. Y. Tabe and H. Yokoyama: "Two-Dimensional Dynamic Patterns in Illuminated Langmuir Monolayers," *Langmuir*, **11**, 4609(1995).
17. A.S. Mikhailov and G. Ertl: "Nonequilibrium Structures in Condensed Systems," *Science*, **272**, 1596(1996).  
[フォトニッククリスタル]
18. Paul L. Gourley: "Nanolasers," *Scientific American*, **278**(3), 40(1998); J.D. Joannopoulos, R.D. Meade and J.N. Winn: "Photonic Crystals: Molding the Flow of Light," Princeton Univ. Press, 1995.  
[液晶を介したクーロンブロッケード]
19. H. Nejoh and M. Aono: "Voltage Oscillations in an Array of Tunnel Junctions Controlled by a Scanning Tunneling Microscope Gate at Room Temperature," *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2803(1994).

[分子シミュレーション]

20. M.P. Allen and D.J. Tildesley: "Computer Simulation of Liquids," Oxford Univ. Press, 1987.

## 略 歴

1. 氏名(フリガナ)・年齢

横山 浩 (ヨコヤマ ヒロシ) 43才(1954年11月7日 東京生)

2. 所属研究機関・職名

通産省工業技術院 電子技術総合研究所 超分子部 主任研究官・ラボリーダー  
東京理科大学 基礎工学部教授 (兼任)

3. 最終学歴

東京工業大学理工学研究科修士課程修了 工学博士(東京工業大学)

4. 研究歴

年 月	学 歴 ・ 職 歴	研究歴
1973/4	東京工業大学工学部入学	
1977/3	同 電子工学科卒業	高温プラズマの交流安定化
1977/4	東京工業大学大学院 電子物理工学専攻修士課程入学	高分子の電気伝導理論
1979/3	同 修了	
1979/4	電子技術総合研究所材料部 電子化学研究室研究員	液晶の界面分子構造と相転移 リポソームを用いた生体分子センサー
1986/10	同室 主任研究官	システム
1987/12	工学博士(東京工業大学)取得	Oriental Phenomena at Nematic Liquid Crystal Surfaces and their Applications
1987/7-1988/9	AT&Tベル研究所客員研究員	ラングミュア・プロジェクト膜を用いた イオン分離膜材料
1988/10	電子技術総合研究所超分子部 分子物性研究室主任研究官	水面上単分子膜の構造と相転移 光応答性を持つ液晶性超薄膜
1992/4	分子物性研究室長 東京農工大学客員教授併任 (-1993/3)	走査型マクスウェル応力顕微鏡の開発 走査型マクスウェル応力顕微鏡の有機, 生体, ナノ電子デバイス観察への応用
1996/4-	東京理科大学基礎工学部 客員教授兼任	赤外分光法を用いた液晶と生体分子の 界面における動的挙動
1997/4-	所内改組により 超分子部主任研究官・ラボリーダー	

専門分野:液晶の界面物理, 有機超薄膜の物性と応用, 走査プローブ顕微鏡の開発と応用

## 5. 受賞歴, 表彰歴

- 1987 工業技術院 電子技術総合研究所 研究業績賞 「リポソーム型センサーの開発」  
1995 工業技術院 電子技術総合研究所業績賞 「走査型マクスウェル応力顕微鏡の開発」  
1996 第28回 市村学術賞貢献賞 「走査型マクスウェル応力顕微鏡の研究開発」  
1998 平成10年度科学技術庁長官賞 「走査型マクスウェル応力顕微鏡の研究」

## 6. 現在の主な学会活動等

日本液晶学会評議員.

International Liquid Crystal Society 理事

*Japanese Journal of Applied Physics*, Head Editor

*Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Member of Editorial Advisory Board

*Liquid Crystals Interactive Online Electronic Journal*, Member of Editorial Board

18<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference, ILCC2000, プログラム委員長

4<sup>th</sup> International Display Workshops, Workshop on Liquid Crystal Science and Technologies 委員長

## 7. 主要文献リスト

1. J. Dagata, T. Inoue, J. Itoh and H. Yokoyama: "Understanding scanned probe oxidation of silicon", *Appl. Phys. Lett.*, in press.
2. Y. Tabe, N. Shen, E. Mazur and H. Yokoyama: "Simultaneous observation of molecular tilt and azimuthal angles in spontaneously modulated liquid-crystalline Langmuir monolayers", *Phys. Rev. Lett.*, in press.
3. F.N. Braun and H. Yokoyama: "Azimuthal ordering in Langmuir monolayers", *J. Chem. Phys.*, in press.
4. H. Nanjoh, T. Inoue and H. Yokoyama: "In-situ observation of metal corrosion by scanning Maxwell-stress microscopy", *Nanotechnology*, in press.
5. H. Yokoyama: "Density functional theory of surfacelike elasticity of nematic liquid crystals", *Phys. Rev. E*, **55**, 2938(1997).
6. J. Fang, C.M. Knobler and H. Yokoyama: "Layer growth in collapsed liquid crystal monolayers studied by scanning force microscopy", *Physica A*, **244**, 91(1997).
7. J. Fang, M. Dennin, C.M. Knobler, Yu.K. Godovsky, N.N. Makarova and H. Yokoyama: "Structures of collapsed polysiloxane monolayers investigated by scanning force microscopy", *J. Phys. Chem. B* **101**, 3147(1997).
8. Y. Hirata, T. Inoue, F. Mizutani, T. Katsura and H. Yokoyama: "Imaging of surface potential distribution in cyanine dye monolayer by scanning Maxwell-stress microscopy(SMM)", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **294**, 55(1997).
9. T. Wakamatsu, K. Saito, Y. Sakakibara and H. Yokoyama: "Surface plasmon-enhanced photocurrent in organic photoelectric cells", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 155(1997).

10. K. Saito, T. Wakamatsu and H. Yokoyama: "Transient photoelectric responses in C60 LB films", *Thin Solid Films*, **284-285**, 481(1996).
11. J. Itoh, Y. Nazuka, S. Kanemaru, T. Inoue and H. Yokoyama: "Microscopic characterization of field emitter array structure and work function by scanning Maxwell-stress microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2105(1996).
12. Y. Tabe and H. Yokoyama: "Two-Dimensional Dynamic Patterns in Illuminated Langmuir Monolayers", *Langmuir*, **11**, 4609(1995).
13. Y. Tabe and H. Yokoyama: "Fresnel formula for optically anisotropic Langmuir monolayers: an application to Brewster angle microscopy", *Langmuir*, **11**, 699(1995).
14. T. Wakamatsu, K. Saito, Y. Sakakibara and H. Yokoyama: "Enhanced photocurrent in organic photoelectric cells based on surface plasmon excitations", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1467(1995).
15. D.-S. Seo, S. Kobayashi, D.-Y. Kang and H. Yokoyama: "Effects of rubbing and temperature dependence of polar anchoring strength of homogeneously aligned nematic liquid crystal on polyimide Langmuir-Blodgett orientation films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3607(1995).
16. T. Inoue, M.J. Jeffery and H. Yokoyama: "Imaging local electric forces in organic thin films by scanning Maxwell-stress microscopy", in *Forces in Scanning Probe Methods*, ed. H.-J. Guntherodt, (Kluwer Academic Publishers), pp.113-118, 1995.
17. J. Itoh, Y. Nazuka, T. Inoue, H. Yokoyama, S. Kanemaru and K. Shimizu: "Nonoscale evaluation of structure and surface potential of gated field emitters by scanning Maxwell-stress microscope", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 6912(1995).
18. J. Itoh, Y. Tohma, T. Inoue, H. Yokoyama and K. Shimizu: "Fabrication of cantilever with ultrasharp and high-aspect ratio stylus for scanning Maxwell-stress microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 7167(1994).
19. K. Saito, S. Honda, M. Watanabe and H. Yokoyama: "Optical anisotropic behavior in cyanine dye J-aggregate Langmuir-Blodgett films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 6218(1994).
20. H. Yokoyama and T. Inoue: "Scanning Maxwell stress microscope for nanometer-scale surface-electrostatic imaging of thin films", *Thin Solid Films*, **242**, 33(1994).
21. T. Inoue and H. Yokoyama: "Surface potential imaging of phase-separated LB monolayers by scanning Maxwell stress microscopy", *Thin Solid Films*, **243**, 399(1994).
22. T. Inoue and H. Yokoyama: "Imaging of surface electrostatic features in phase-separated phospholipid monolayers by scanning Maxwell stress microscopy", *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 1569(1994).
23. Y. Tabe and H. Yokoyama: "Novel liquid crystalline structure in Langmuir monolayers of amphiphilic derivative of azobenzene", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63**, 2472(1994).
24. H. Yokoyama and M.J. Jeffery: "Imaging high-frequency dielectric dispersion of surfaces and thin films by heterodyne force-detected scanning Maxwell stress microscopy", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **93**, 359(1994).
25. H. Yokoyama, T. Inoue and J. Itoh: "Nonresonant detection of electric force gradients by dynamic force microscopy", *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3143(1994).



26. K. Saito and H. Yokoyama: "Transient photocurrent response in merocyanine Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, **243**, 526(1994).
27. J. Patel and H. Yokoyama: "Continuous anchoring transition in liquid crystals", *Nature*, **362**, 525(1993).
28. H. Yokoyama, M.J. Jeffery and T. Inoue: "Heterodyne force-detection for local dielectric spectroscopy by scanning Maxwell stress microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1845(1993).
29. H. Yokoyama: "Surface anchoring nematic liquid crystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 265(1988).
30. H. Yokoyama: "Nematic-isotropic transition in bounded thin films", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **84**, 1023(1988).
31. H. Matsumura, M. Aizawa, H. Yokoyama and H. Kamei: "Chemically reactive liposomes as a new type of sensor for proteins", *Chem. Lett.*, 1987, (1987).
32. S. Kobayashi, H. Yokoyama and H. Kamei: "Substituent and solvent effects on electronic absorption spectra and thermal isomerization of push-pull substituted cis-azobenzenes", *Chem. Phys. Lett.*, **138**, (1987).
33. H. Yokoyama, S. Kobayashi and H. Kamei: "Temperature dependence of the anchoring strength at a nematic liquid crystal-evaporated SiO interface", *J. Appl. Phys.*, **61**, 4501(1987).
34. M. Aizawa, H. Matsumura, H. Yokoyama and H. Kamei: "A protein sensor utilizing agglutination of liposomes: Dependence on protein species", *Proc. 6th Sensor Symp.*, 221(1986).
35. H. Yokoyama, S. Kobayashi and H. Kamei: "Deformations of a planar nematic-isotropic interface in uniform and nonuniform electric fields", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **129**, 109(1985).
36. H. Yokoyama and H.A. van Sprang: "A novel method for determining the anchoring energy function at a nematic liquid crystal-wall interface from director distortions at high fields", *J. Appl. Phys.*, **57**, 4520(1985).
37. H. Yokoyama, S. Kobayashi and H. Kamei: "Role of surface adsorption in the surface-induced alignment of nematic liquid crystals on evaporated SiO films", *J. Appl. Phys.*, **56**, 2645(1984).
38. H. Yokoyama, S. Kobayashi and H. Kamei: "Measurement of director orientation at the nematic-isotropic interface using a surface-nucleated nematic film", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **107**, 311(1984).
39. H. Yokoyama, S. Kobayashi and H. Kamei: "Boundary dependence of the formation of new phase at the isotropic-nematic transition", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **99**, 39(1983).
40. H. Yokoyama, S. Kobayashi and H. Kamei: "Temperature controlled microscope with millidegree stability", *Rev. Sci. Instrum.*, **54**, 611(1983).
41. H. Yokoyama, S. Kobayashi and H. Kamei: "Effect of substrate surfaces on the formation of nematic phase at the isotropic-nematic transition", *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 438(1982).

#### 8. 主要解説・総説等

1. 横山: "基板による液晶の表面配向—配向の強さを測る—", *化学と工業*, **38**, 857(1985).
2. 横山: "液晶の界面配向と相転移", *応用物理*, **60**, 1026(1991).

3. 横山：“走査型マクスウェル応力顕微鏡—表面電気現象を力として観る新しいプローブ顕微鏡—”，静電気学会誌，**18**，99(1994)。
4. 横山，井上，伊藤：“走査型マクスウェル応力顕微鏡による表面の電氣的イメージング”，日本物理学会誌，**49**，286(1994)。
5. 横山，井上，伊藤：“ヘテロダイナミクス検出法に基づく走査型マクスウェル応力顕微鏡の高分解能化—機械電気混変調法—”，応用物理，**63**，712(1994)。
6. 横山：“走査型マクスウェル応力顕微鏡（SMM）”，化学と工業，**48**，249(1995)。
7. 多辺，横山：“ラングミュア膜の液晶構造”，固体物理，**30**，891(1995)。
8. 多辺，横山：“ラングミュア膜における二次元液晶相”，日本物理学会誌，**50**，477(1995)。
9. 横山：“微小2分子膜を用いたマイクロ化学デバイス”，化学と工業，**49**，530(1996)。
10. 横山：“分子デバイス—その来し方行く末—”，KDDテクニカルジャーナル，**26**，8(1996)。
11. 横山：“液晶を用いた光イメージング”，画像電子学会誌，**24**，706(1996)。

#### 9. 主要著書

1. H. Yokoyama: “Handbook of Liquid Crystal Research”, Chap. 6 Interfaces and Thin Films, Oxford University Press, 1997.
2. 横山 浩：走査プローブ顕微鏡（実験物理科学シリーズ6），2．4節 走査型マクスウェル応力顕微鏡，共立出版，印刷中。
3. 横山 浩：液晶デバイスハンドブック，2．1．4節 界面における配向秩序度—表面配向との関連，日刊工業新聞，1989年。
4. 横山 浩：液晶ディスプレイの最先端，6章 界面の物理的制御，シグマ出版，1996年。
5. 横山 浩：ナノバイオロジー入門，3．2節 走査型プローブ顕微鏡，ほか，講談社，1994年。