

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630125

研究課題名(和文)曖昧な界面をもつナノ液晶ドロップレット分散高分子の高速光デバイス応用

研究課題名(英文) Polymer film containing nano-scale liquid-crystalline droplet with faint interfaces and its fast electro-optic device application

研究代表者

尾崎 雅則 (Ozaki, Masanori)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50204186

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：液晶デバイスの課題は、応答速度、中でも電界除去時の戻り速度が遅いことである。電界除去後の液晶の再配列の速さは、液晶を閉じ込めた空間の大きさに依存する。本研究では、液晶を数十nmサイズの空間内に閉じ込めた高分子フィルムを開発し、従来に比べて3桁高速の電気光学効果を実現した。特に、高分子の重合に液晶性モノマーを使用し、重合条件を最適化することにより、応答速度と屈折率変化量の大きさを両立できることを示した。さらに、キラルな液晶性モノマーを用いてらせん構造を有する高分子/液晶ナノ複合フィルムを作製し、偏光回転素子、偏光無依存屈折率変調素子を実現した。

研究成果の概要(英文)：Response time after removing applied voltage is one of the most important problems in the liquid crystal devices. We have developed a polymer/liquid-crystal composite film showing short response time of the order of microsecond, which contains nano-droplet of liquid crystal with faint interfaces between polymer matrix and liquid crystal molecules. During the polymerization process to fabricate the composite film, we used mesogenic molecules as a monomer and optimized polymerization parameters such as process temperature and concentration of the monomer. Because the droplet size is less than wavelength of the light, the composite film shows electro-optic response without scattering. As an example of the device application of the composite film, we have demonstrated the fast electrical tuning of the selective reflection band wavelength and polarization rotation in the cholesteric film based on the nano-composite.

研究分野：電子工学

キーワード：液晶 電気光学効果 高分子 ナノコンポジット 高速応答 相分離 偏光回転素子

1. 研究開始当初の背景

通常の液晶デバイスの応答速度（電圧 on/off に対する応答）は、速くても数 ms である。電圧を印加した際の液晶分子の応答時間は、電界を高くすれば高速になり、高電界では数十 μ s の応答も可能である。しかしながら、電界を除去した時に液晶分子が元の配列に戻る時間は、通常数 ms である。この液晶分子の「戻り」の遅さが、液晶デバイスの応答性能の悪さの原因である。

液晶分子の戻りは、液晶が隣接する界面からの規制力に起因する。すなわち、界面に密着した液晶分子は電界を印加しても動くことができず、その動かない分子が界面から離れた自由に動くことのできる分子の「戻り」を引き起こす。したがって、バルクに対する界面の割合が増せば、液晶の戻りは速くなる。そこで、液晶を微小空間に閉じ込めた系（デバイス）が考案されている。しかしながら、このように、液晶を微小空間に閉じ込める従来のデバイスでは、元々自由に動くことのできるバルクの液晶分子の運動も規制してしまい、駆動電圧の増大や液晶の応答性の低下を招く。

液晶を微小な空隙に詰めて、実用的な素子を作製する手法として、高分子と液晶との複合系が研究されている。高分子と液晶との比率の大小によって、「高分子分散型液晶」（高分子リッチで液晶が部分的に分散）とか「高分子安定化液晶」（液晶リッチで液晶内に高分子が分散）に分類される。前者のような高分子内の微小空間に液晶を分散させたもので比較的高速の応答が得られているが、駆動電圧が高いなどの問題があった。すなわち、応答速度と駆動電圧（応答性）の両立が課題である。

我々は、液晶性を示す光感応モノマー（以後、液晶モノマーと呼ぶ）と、それと類似の分子構造を有する非重合性の通常の液晶との複合系の研究を行ってきた。その過程で、液晶リッチの仕込み組成にもかかわらず、光重合の結果、数～数十 nm サイズの液晶ドロップレットが分散した高分子リッチの複合系ができることを見出した。しかも、その系は、液晶と高分子の不均一分散系であるにもかかわらず光散乱がなく透明で、しかもマイクロ秒の高速応答をすることを発見した。

2. 研究の目的

我々が独自に開発したナノ液晶ドロップレット分散高分子の、ナノドロップレット形成機構と高速応答のメカニズムを解明するとともに、「曖昧な界面」なる概念を提案する。さらに、高速応答性を活用した光デバイスの例として、高分子マトリックスがらせん構造を形成するコレステリックフィルムを作製し、高速かつ可逆的な選択反射バンドの電界変調、偏光面回転素子を実証する。

3. 研究の方法

本研究では、液晶性を示す光感応モノマー（以後、液晶モノマーと呼ぶ）と、それと類似の分子構造を有する非重合性の通常の液晶とを複合することにより、ナノサイズの液晶ドロップレット構造を作製した。液晶モノマー、非重合性液晶、重合開始剤を種々の割合で調製し、配向処理を施したサンドイッチセル内で分子配向をおこなったのち、紫外線を照射して重合し高分子フィルムを得た。コレステリック構造の作製にあたっては、さらにキラル剤を添加し重合した。高次構造の観察は、CO₂ 超臨界洗浄により液晶を洗い流したフィルムも用いて SEM にておこなった。

4. 研究成果

まず、高分子 - 液晶複合材料の特性改善を目的として、混合比、重合条件がモルフォロジーおよび光学的性質の電界応答に及ぼす影響について調べた。モノマー濃度の増加および重合温度の低下に伴いフィルムのモルフォロジーが変化し、ドメインの大きさが減少した。これはモノマー濃度の増加によりネットワークの密度が増したこと、ならびに粘度の上昇により重合相分離が抑制されたことによると考えられる。

次に、同様の条件を変化させたときの光学的性質を、一様配向させたネマチックフィルムを直交偏光子で挟み、その透過スペクトルの測定から閾値電圧および散乱による損失係数を評価した。その結果、モノマー濃度の増加および重合温度の低下により、閾値電圧が上昇し、損失係数が低下した。さらに、各々のパラメータの変化割合を比較すると、モノマー濃度の増加に伴う閾値電圧の上昇が重合温度の低下に伴う上昇に比べて著しく、散乱の抑制と駆動閾値の低減を両立させるためには、低モノマー濃度で密なネットワークを形成することが重要であることが明らかである。

ナノドロップレット含有高分子フィルムの応用の例として、キラル剤を添加した作製したコレステリックフィルムの電界応答を調べた。すなわち、ナノドロップレット内の液晶の分子配向を電界で制御し、実効的な屈折率を変化させることにより、コレステリック液晶のらせん構造を維持しつつ、選択反射バンドの波長チューニングや旋光性の制御による偏光回転素子の実現を試みた。

ネマチック液晶 MLC-2140 に、キラル剤 ZLI-4752 を 10 wt%，光重合性モノマーを 10 wt%，重合開始剤を 1 wt% の濃度で混合し、水平配向処理を施した厚さ 6 μ m の ITO 付ガラスセルに注入して光重合した高分子の透過スペクトルを図 1 に示す。電界の印加により選択反射バンドの長波長端が短波長シフトしており、電界印加により高分子内の液晶の再配向により実効的な異常屈折率が減少することが確認できた。

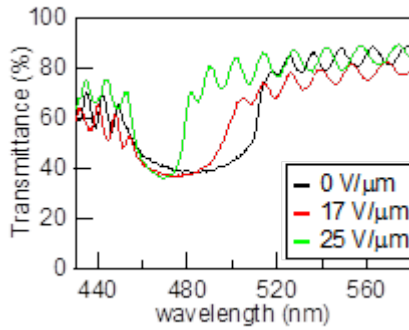


図1 コレステリックフィルムの透過スペクトルの印加電界依存性

次に、選択反射バンド外の波長 540 nm の透過光の偏光状態の電界依存性を調べた。図2に透過率の検光子角度依存性を示す。電界無印加時には旋光性により出射光の偏光方向は入射偏光から 45 度回転していたが、電界印加により偏光面の回転が確認された。すなわち、電界印加により屈折率の実効値が変化して選択反射バンドが短波長シフトした結果、540 nm における旋光性が減少し、電界 25 V/μm において出射光の偏光の回転は 0° となった。

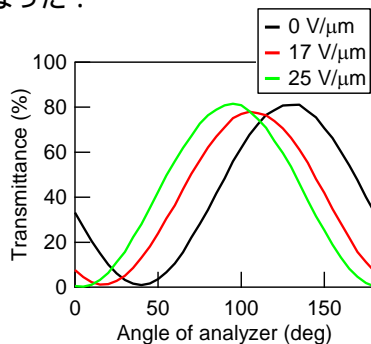


図2 コレステリックフィルムの透過光の偏光状態の印加電圧依存性

以上の結果は、液晶性モノマーを用いて作製した高分子/液晶複合フィルムにおいて、光重合条件の最適化により、散乱フリーで高速応答の液晶ドロップレット分散高分子フィルムが実現できることを確認し、そのメカニズムの検討を行った。さらに、その応用の例として、高分子マトリックスをらせん構造を有するコレステリック構造とすることにより、高速応答の偏光面回転素子、さらに、らせんピッチを紫外線領域にすることにより、入射光の偏光方向に依存せずに屈折率の値が変化する変調素子を実現できることを示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

Y. Inoue, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Nematic liquid crystal nanocomposite with scattering-free, microsecond electro-optic response", *Optical Materials Express*, vol.4 (2014) pp.916–923.

〔学会発表〕(計18件)

1. M. Ozaki, Y. Inoue, H.-K. Kim, and H. Yoshida, "Micro-second Electro-optic Modulation in Photo-polymerized Liquid Crystal Films Containing Nano-size Liquid-crystal Droplets", 15th Topical Meeting on the Optics of Liquid Crystals (OLC2013), Hawaii, USA, September 29 - October 4, 2013.
2. M. Ozaki, Y. Inoue, H.-K. Kim, and H. Yoshida, "Micro-second electro-optic switching in liquid crystal film with nano-pore filled with liquid crystal", 13th International Meeting on Information Display (IMID 2013), Daegu, Korea, August 26-29, 2013
3. H. Yoshida, Y. Inoue, H.-K. Kim and M. Ozaki, "Sub-millisecond Electro-optic Switching in Nano-pore Dispersed Liquid Crystals", International Symposium on Nanophotonics and Nanomaterials 2014 (ISONP 2014), Beijing, China, January 15-17, 2014
4. M. Ozaki, "Non-peripheral substituted phthalocyanine with high carrier mobility and its solar cell application", 7th Italian-Japanese Workshop on Liquid Crystals, Ravenna, Italy, July 6-9, 2014
5. M. Ozaki, Y. Inoue, H.-K. Kim, H. Yoshida, "Micro-second electro-optic modulation in polymer/liquid-crystal nanocomposite films " SPIE Optics and Photonics, Liquid Crystals XVIII, San Diego, California, USA, August 17 – 21, 2014
6. M. Ozaki, "Nanocomposite Film based on Photo-polymerized Liquid Crystal and Its Microsecond Electro-optic Response", The 5th Workshop on Liquid Crystals for Photonics, Erice Italy, September 2-7, 2014
7. M. Ozaki, Y. Inoue, J. Kobashi, K. Kim, H. Yoshida, "Scattering-Free, Microsecond Electro-Optic Response Based on Polymer/LC Nanocomposite", The 21st International Display Workshops (IDW '14), Niigata, Japan, December 3-5, 2014
8. H.-K. Kim, J. Kobashi, H. Yoshida, and M.

- Ozaki, "Dependence of the electro-optic response on the helical pitch in nano-pore dispersed cholesteric liquid crystals", The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals, Busan, Korea, January 19-21, 2015
9. H. Yoshida, J. Kobashi, H.-K. Kim, Y. Inoue, Y. Maeda, M. Ozaki, "Properties and applications of nano-pore dispersed liquid crystals", *SPIE Photonics West*, Emerging Liquid Crystal Technologies X, San Francisco, California, USA, Feb. 7-12, 2015
10. 井上曜、吉田浩之、尾崎雅則、「低濃度液晶モノマーにより安定化されたコレステリック液晶の電気光学特性」、2013年日本液晶学会討論会 大阪大学、2013年9月8~10日
11. 金會慶、吉田浩之、井上曜、小橋淳二、尾崎雅則、「Characterization of the Optical Properties of Nano-pore Dispersed Cholesteric Liquid Crystals」、2013年日本液晶学会討論会 大阪大学、2013年9月8-10日
12. 井上曜、吉田浩之、尾崎雅則、「低温重合により作製された高分子安定化コレステリック液晶の光学特性」、2013年第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学、2013年9月16-20日
13. 尾崎雅則、井上曜、吉田浩之、金會慶、小橋淳二、「コレステリック液晶 高分子ナノコンポジットの構造と電気光学特性」、2014年第61回応用物理学会関係連合講演会、青山学院大学、2014年3月17-20日
14. 小橋淳二、金會慶、吉田浩之、尾崎雅則、「高分子-液晶コンポジット材料を用いた高速応答光変調素子に関する研究」、第294回電気材料技術懇談会、大阪大学中之島センター、2014年7月23日
15. 小橋淳二、金會慶、吉田浩之、尾崎雅則、「高分子-コレステリック液晶複合材料を用いた偏光無依存な高速位相変調素子」、2014年日本液晶学会討論会、島根県松江市、2014年9月8-10日
16. 金會慶、小橋淳二、吉田浩之、尾崎雅則、「Dependence of the threshold voltage on the chiral dopant concentration in nano-pore dispersed cholesteric liquid crystals」、2014年日本液晶学会討論会、島根県松江市、2014年9月8-10日
17. 小橋淳二、金會慶、吉田浩之、尾崎雅則、「高分子-コレステリック液晶複合材料を用いた高速偏光回転素子」、2014年第75

応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、2014年9月17-20日

18. H.-K. Kim, J. Kobashi, H. Yoshida, M. Ozaki, "Electro-Optic Properties of Nano-Pore Dispersed Cholesteric Liquid Crystals with Varying Chiral Concentrations", 2014年電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会(OME)、大阪大学中之島センター、2014年10月10日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾崎雅則 (OZAKI MASANORI)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70203594

(2) 研究分担者

藤井彰彦 (FUJII AKIHIKO)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80304020

吉田浩之 (YOSHIDA HIROYUKI)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：80550045