

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：14401
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21360009
 研究課題名（和文） 制御された界面ネットワークの導入による三次元ナノ螺旋周期構造液晶の構築と機能応用
 研究課題名（英文） Three-dimensional nano-scaled periodic helical structure based on interfacial network and its functional applications
 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：50204186

研究成果の概要（和文）：

三次元螺旋周期構造を有するコレステリックブルー相の安定化とその光学的等方性を利用した機能デバイス応用を提案実証した。金属ナノ粒子を添加することにより、コレステリックブルー相の発現温度範囲が拡大することを見出し、その濃度依存性や各相における効果の違いなどを検討し、安定化機構の解明を試みた。光学的等方性を利用した偏光無依存光変調素子を提案し、その動作を実証するとともにデバイス特性の評価、性能向上を検討した。

研究成果の概要（英文）：

We have investigated the stability of a cholesteric blue phase having three-dimensional periodic structure and functional application based on optically isotropic characteristics of the blue phase. The stabilization of cholesteric blue phases upon doping nanoparticles into blue phase liquid crystal has been achieved and its mechanism has been tried to be clarified through the study on the particle-concentration and phase dependences of the stabilization effect. We have proposed a polarization-independent refractive index modulator using optically isotropic blue phase and demonstrated the dual frequency switching for the improvement of the device performance.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 7,400,000 | 2,220,000 | 9,620,000 |
| 2010年度 | 3,900,000 | 1,170,000 | 5,070,000 |
| 2011年度 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 14,400,000 | 4,320,000 | 18,720,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：液晶、コレステリック液晶、ブルー相、ナノ粒子、フォトニック結晶

1. 研究開始当初の背景

液晶は、分子協調に基づく自発的な長距離秩序状態を形成する。例えば、コレステリック液晶の数百 nm～数百 μm の螺旋周期秩序など、その構造やサイズは極めて広範囲にわたる。また、この秩序構造を電場によって制

御することによりディスプレイや光スイッチデバイスが実現可能となっている。さらに、近年では、コレステリック液晶の一次元螺旋周期構造をフォトニックバンド構造と捉えた研究も進められている。

これらの液晶秩序構造は、何れも高々一次

元構造である。ところが、強いキラリティをもつ液晶では、螺旋周期構造が三次元的に発達した「ブルー相」と呼ばれる、三次元ナノ周期秩序を形成する相が発現することがある。このブルー相は、これまで広く知られ応用されている液晶相（ネマチック相）とは全く異なるものであり、基礎科学的にもフォトンクス応用の面からも極めて興味を持たれている。しかしながら、これまで報告されているブルー相は、1~2℃の極めて狭い温度範囲でしか発現せず、応用研究はもちろんのこと基礎物性の解明も十分には進んでいない。

近年、菊池らはブルー相に光重合性高分子を添加してマイクロ相分離による高分子ネットワークを形成することにより、ブルー相温度範囲の拡大に成功した。しかし、彼らの研究では、マイクロ相分離により液晶秩序領域から排除された高分子が液晶内に分散し、偶発的にブルー相構造を固定化する構造体が形成されたものであり、その安定化メカニズムはまだ不明点が多い。また、吉澤らは液晶の分子設計によりブルー相の発現温度拡大を狙っているが、その温度範囲は広くない。さらに、Colesらは、フレクソ効果を利用した試みを行っているが、熱力学的に安定なブルー相を得ていない。現時点で、世界で報告されているブルー相の温度範囲拡大のアプローチは上記三つに限られている。

我々は、ブルー相内に高分子ネットワークを形成することによりブルー相温度範囲が拡大することを独自に見出した。さらに、ある界面ラフネスを有するメンブレン内にブルー相液晶を浸透させることでも同様の現象（温度範囲拡大）を確認した。これらの結果は、ブルー相液晶内に導入したネットワーク界面での分子の配向規制力が、ブルー相の発現に重要な役割を果たしていることを示している。そこで、今回我々は、高分子ネットワーク構造を液晶配向欠陥位置に選択的に導入することにより、自在にブルー相の高次構造を制御できるのではないかという発想から提案に至った。

すなわち、我々は、ブルー相の不安定な三次元構造は、次のようなメカニズムによるものと考えた。つまり、系のキラリティーが極めて強くなると、分子は一次元螺旋配列よりも三次元螺旋配列を取りたがるようになる。しかしながら、三次元螺旋配列は液晶分子の配向秩序の乱れたトポロジカル欠陥の発生を必然的に伴い、系全体の弾性自由エネルギーを増大させ構造を不安定化させてしまう。すなわち、キラリティーに基づく三次元螺旋配列形成によるエネルギーの低下と、液晶配向欠陥構造の発生によるエネルギーの増大との微妙なバランスによって、ブルー相が発現すると我々は考えた。そこで、液晶内の配

向欠陥発生位置に選択的に外部から異種物質を導入してやり、欠陥位置での配向歪みエネルギーの大きな液晶を排斥するとともに、その導入物質表面での分子の配向規制力により分子配向を安定化させることにより、配向欠陥に基づくエネルギー損失が減り、三次元螺旋配列構造が安定化するはずである。

2. 研究の目的

本研究では、ブルー相液晶の三次元構造内に異種物質を導入し、その構造の安定化を図り、ブルー相の発現・安定化機構の解明を試みることを目的とする。また、安定化されたブルー相の三次元ナノ螺旋周期構造に起因するフォトニックバンド構造の応用の可能性や電界誘起構造変歪を利用したディスプレイ応用を検討する。

3. 研究の方法

上記目的を達成するために、本研究では、次の三つの大項目に沿って研究を実施した。

(1) BP 液晶への金属ナノ粒子の導入効果を明らかにした。金属ナノ粒子の導入法として、我々が考案した直接スパッタ法を用いた。BP の特性評価は、偏光顕微鏡観察、透過／反射スペクトル測定、コッセル像観察などの手法を用いた。

(2) BP 液晶の三次元周期構造内の光伝搬特性の解析を時間領域差分法を用いて行った。

(3) 機能応用として、BP 液晶の光学的等方性を利用した偏光無依存屈折率変調素子を作製し特性を評価と特性改善を検討した。屈折率変調の評価方法として、Fabry-Perot エタロン構造内に BP 液晶を導入し、モードピークシフトの観察を行った。

4. 研究成果

(1) BP 液晶に金属ナノ微粒子を添加することにより BP 発現温度が拡大する現象を我々は以前発見したが、今回、添加する金属微粒子の種類、濃度などが BP 発現温度範囲に及ぼす影響を調べた。この際、我々が考案した直接スパッタ法、すなわち、液晶に Au、Ag などの金属を直接スパッタすることにより、直径数 nm 程度の微粒子を液晶内に安定に分散させる手法を採用して、BP 液晶への金属微粒子の分散効果を検討した。その結果、BP の温度範囲拡大が、降温過程における過冷却現象ではなく熱力学的に安定に起こり、なかでも BPII が安定化されることを確認した。安定化のメカニズムとしては、分散されたナノ微粒子が BP 相の秩序領域から配向欠陥領域に排除され、その結果、弾性エネルギーの増大により系を不安定化させていた配向欠陥領域の体積比率が減少し、全体の自由エネルギーが低下したため、相が安定化した

ものと考えている。

(2) 金ナノ粒子の濃度を变化させた場合の BP の発現温度範囲について検討を行った結果、BP の発現温度範囲は金ナノ粒子の濃度の増大に伴って拡大することを確認した。また、比較的粒子濃度が低い領域においては、BP II の発現温度範囲が BP I に比べてより大きく拡大されているが、他方、ある程度以上粒子濃度が増大すると BP II が消失し BP I のみの発現温度範囲が拡大することが明らかとなった。BP II は本来 BP I に比べて不安定であることを考慮すると、金ナノ粒子の濃度が低い場合は安定化効果を顕著に受けるが、濃度が高くなると再び BP II が不安定になり消失したためではないかと考えられる。これらのことは、これまで検討してきたように、コレステリックブルー相の欠陥領域にナノ粒子が局在化することにより BP が安定化する解釈を支持している。

(3) 時間領域差分法を用いたブルー相の光伝搬特性解析を行い、透過光特性の円偏光依存性を検討した。その結果、ブルー相 II の 2 重ねじれシリンダー配置モデルのフォトニックバンド解析より、G-X 点間においては比較的幅の広いバンド A と幅の狭いバンド B が存在することが分かった。また、G-X 方向に対応する(100)方向の透過光特性解析より、透過光特性における円偏光の依存性を明らかにした。さらに、バンド解析により得られたバンド A が 2 重ねじれシリンダー配置を形成する螺旋構造と同じねじれ構造を有する円偏光に対する選択反射バンドに対応し、バンド B は左右の両円偏光に対する全反射バンドに対応することを見出した。

(4) BP 液晶の応用の一つとして、偏光無依存の屈折率変調素子を提案しその動作特性を検証した。すなわち、光学的に等方性の BP 液晶において入射光の伝搬方向に沿って電界を印加した場合、光学軸が伝搬方向に沿った一軸的異方性が発現する。この場合、光伝搬方向に垂直面内では屈折率は等方的である、すなわち、伝搬光の偏光方向に寄らず屈折率は等しくなる。ただし、印加電圧の増大に伴って屈折率の大きさは変化することから、偏光無依存の屈折率変調が可能となる。本実験では、界による偏光方向に依存しない屈折率の変化を、Fabry-Perot エタロン構造を用いて確認した。このとき、金属微粒子を添加しない BP 液晶が $3.4\text{V}/\mu\text{m}$ の電界印加でコレステリック液晶転移して偏光依存性が生じるのに対して、微粒子添加 BP 液晶では $8.5\text{V}/\mu\text{m}$ でも偏光無依存性が確認でき、また、BPI 相において $1.7 \times 10^{-9}\text{m}/\text{V}^2$ の Kerr 係数が得られた。

(5) (4) で提案実証した BP 液晶の光学的等方性を利用した偏光無依存屈折率変調素子の特性改善のため、駆動周波数により誘電

異方性が反転する二周波駆動液晶を用いて屈折率変調範囲の拡大に成功した。すなわち、上記のとおり、光の伝搬方向に沿って電界を印加すると、屈折率楕円体に変歪して屈折率が変化するが、誘電異方性が正の材料の場合、等方性媒質の平均屈折率から屈折率が減少する。一方、誘電異方性が負の材料の場合、等方状態に比べて屈折率は増大する。そこで、屈折率変化を拡大するために、誘電異方性の符号反転による屈折率変化を利用した。二周波駆動ネマチック液晶をベースにして BP 液晶を調製し、数百 Hz のクロスオーバー周波数で二周波駆動可能な BP 液晶を得た。この液晶材料を用いて屈折率変化の電界依存性を測定したところ、偏光無依存の屈折率変調が確認され、その応答速度は、電圧駆動の場合と同様にサブミリ秒の高速動作が確認できた。

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 19 件)

1. S. Yabu, H. Yoshida, G. Lim, K. Kaneko, Y. Okumura, N. Uehara, H. Kikuchi, and M. Ozaki, “Dual frequency operation of a blue phase liquid crystal”, Opt. Mater. Express, vol.1 (2011) pp.1577-1584.
2. S. Yabu, Y. Tanaka, K. Tagashira, H. Yoshida, A. Fujii, H. Kikuchi and M. Ozaki, “Polarization-independent refractive index tuning using gold nanoparticle-stabilized blue phase liquid crystals”, Optics Lett., vol.36 (2011) pp.3578-3580.
3. H. Yoshida, K. Kawamoto, H. Kubo, T. Tsuda, A. Fujii, S. Kuwabata and M. Ozaki, “Nanoparticle-dispersed liquid crystals fabricated by sputter doping”, Advanced Materials, vol. 22 (2010) pp. 622-626.
4. M. Ojima, Y. Ogawa, R. Ozaki, H. Moritake, H. Yoshida, A. Fujii, and M. Ozaki, “Finite-Difference Time-Domain Analysis of Polarization-Dependent Transmission in Cholesteric Blue Phase II”, Appl. Phys. Express, vol.3 (2010) p.032001 (3 pages).
5. H. Yoshida, K. Kawamoto, Y. Tanaka, H. Kubo, A. Fujii and M. Ozaki, “Dispersion of nanoparticles in liquid

crystals by sputtering and its effect on the electrooptic properties”, IEICE Transactions on Electronics, vol.E93-C (2010) pp.1595-1601.

6. 吉田浩之、尾崎雅則，“スパッタ法によるナノ粒子分散液晶の作製”，日本液晶学会誌、vol.14 (2010) pp.233-240.
7. H. Yoshida, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo, T. Tsuda, A. Fujii, S. Kuwabata, H. Kikuchi and M. Ozaki, “Nanoparticle-stabilized cholesteric blue phases”, Appl. Phys. Express, vol.2 (2009) p.121501 (3pages).

[学会発表] (計 38 件)

1. S. Yabu, Y. Tanaka, K. Inoue, H. Yoshida, A. Fujii and M. Ozaki, “Electro-optical Applications of Nanoparticle Doped Blue Phase”, International Symposium on NanoPhotonics 2012, Friendship Hotel, Beijing, China, 13 February, 2012.
2. Y. Ogawa, H. Yoshida, A. Fujii, and M. Ozaki, “Finite-Difference Time-Domain Analysis of Cholesteric Blue Phases Deformed by an Electric Field”, 2012 Taiwan-Japan Nanophotonics and Plasmonic Metamaterials Workshop, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, January 11, 2012.
3. Y. Ogawa, J. Fukuda, H. Yoshida, A. Fujii, M. Ozaki, “Photonic Band Analysis of Cholesteric Blue Phases Deformed by an Electric Field”, ECO-MATES 2011, Hotel Hankyu Expopark, Osaka, Japan, 28 November 2011.
4. 田中雄真, 藪修平, 吉田浩之, 久保等, 藤井彰彦, 菊池裕嗣, 尾崎雅則，“金属ナノ粒子添加によるコレステリックブルー相の相系列の変化”，2011年日本液晶学会討論会、東京都市大学世田谷キャンパス、2011年9月11日
5. 井上健太、井上曜、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、尾崎雅則，“キラルネマティック液晶中における金属ナノ粒子の分散性”，2011年日本液晶学会討論会 東京都市大学世田谷キャンパス 2011年9月11日
6. 藪修平、田頭健司、田中雄真、吉田浩之、藤井彰彦、上原昇、菊池裕嗣、尾崎雅則，“安定化ブルー相における偏光無依存屈折率変調の評価”，2011年液晶学会討論会、東京都市大学世田谷キャンパス、2011年9月11日
7. 小川康宏、福田順一、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則，“電界により変歪したコレステリックブルー相の光学特性解析”，2011年日本液晶学会討論会、東京都市大学世田谷キャンパス、2011年9月12日
8. 藪修平、田頭健司、田中雄真、吉田浩之、藤井彰彦、上原昇、菊池裕嗣、尾崎雅則，“金ナノ粒子添加ブルー相 II における屈折率変調特性”，2011年 秋季第 72 回応用物理学関係連合講演会、山形大学、2011年8月31日
9. M. Ozaki, H. Yoshida, S. Yabu, Y. Tanaka, Y. Ogawa, A. Fujii, N. Uehara and H. Kikuchi, “Nanoparticle-dispersed cholesteric blue phase and its electro-optic and photonic applications”, SPIE Optics+Photonics, Liquid Crystals XV, San Diego Convention Center, San Diego, California, USA, August 21-25, 2011.
10. 田中雄真、藪修平、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、菊池裕嗣、尾崎雅則，“スパッタリングによるコレステリックブルー相への金属ナノ粒子の導入と発現温度範囲の拡大”，2011年 電気材料技術懇談会 若手研究発表会、大阪／中央電気倶楽部、2011年7月13日
11. 藪修平、田頭健司、田中雄真、吉田浩之、藤井彰彦、上原昇、菊池裕嗣、尾崎雅則，“金ナノ粒子添加ブルー相における偏光無依存屈折率変調”，2011年 第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011年3月25日
12. 藪修平、田頭健司、吉田浩之、田中雄真、藤井彰彦、菊池裕嗣、尾崎雅則，“コレステリックブルー相液晶における偏光無依存屈折率変調の検討”，2010年 電気関係学会関西支部連合大会、立命館大学、2010年11月14日
13. 熊谷孝幸、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、尾崎雅則，“スパッタドープ法により作製した金ナノ粒子分散溶液における屈折率変調効果に関する検討”，2010年 第 71 回応用物理学学会学術講演会、長崎大学文教キャンパス、2010年9月14日
14. 小川康宏、尾島正禎、福田順一、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則，“FDTD法を用いたコレステリックブルー相 II の光学特性解析”，2010年 日本液晶学会討論会九州大学医学部百年講堂 2010年9月6日
15. 田中雄真、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、菊池裕嗣、尾崎雅則，“コレステリックブルー相の発現温度範囲に対する金属ナノ粒子ドープ効果”，2010年日本液晶学会討論会九州大学医学部百年講堂 2010

- 年 9 月 7 日
16. 吉田浩之、小川康宏、田中雄真、藤井彰彦、菊池裕嗣、尾崎雅則、「コレステリックブルー相液晶に見られる偏光無依存反射バンド」、2010 年日本液晶学会討論会九州大学医学部百年講堂 2010 年 9 月 7 日
 17. H. Yoshida, K. Kawamoto, Y. Takana, H. Kubo, A. Fujii and M. Ozaki, "Electro-optic properties of fluorinated liquid crystals sputter-doped with metallic nanoparticles", 5th Italian-Japanese Workshop on Liquid Crystals, Cetraro, Italy, July, 2010.
 18. Y. Ogawa, M. Ojima, R. Ozaki, H. Moritake, H. Yoshida, A. Fujii and M. Ozaki, "Polarization-Dependent Transmission Analysis in Cholesteric Blue Phase II using Finite-Difference Time-Domain Method", 23th International Liquid Crystal Conference, ILCC 2010, Jagiellonian University Conference Centre, Krakow, Poland, July 13, 2010
 19. H. Yoshida, K. Kawamoto, Y. Tanaka, H. Kubo, A. Fujii, H. Kikuchi and M. Ozaki, "Expansion of temperature range in nanoparticle-dispersed cholesteric blue phases", 23th International Liquid Crystal Conference, ILCC 2010, Krakow, Poland, July 12, 2010
 20. H. Yoshida, K. Kawamoto, Y. Tanaka, T. Kumagai, H. Kubo, A. Fujii and M. Ozaki, "Dispersion of metallic nanoparticles in liquid crystals by sputter-doping", 23th International Liquid Crystal Conference, ILCC 2010, Krakow, Poland, July 12, 2010
 21. M. Ozaki, M. Ojima, H. Yoshida, H. Asagi, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo, A. Fujii, and H. Kikuchi, "Blue Phase Stabilization Based on Introduction of Nano-scale Network Surfaces and Metal Particles", 23th International Liquid Crystal Conference, ILCC 2010, Krakow, Poland, July 12, 2010
 22. H. Yoshida, K. Kawamoto, Y. Tanaka, T. Kumagai, H. Kubo, A. Fujii and M. Ozaki, "Metal nanoparticle-dispersed liquid crystals fabricated by sputter-doping and its plasmonic properties", International Conference on Nanophotonics 2010 (ICN2010), Epocal Tsukuba, Tsukuba, Japan, May 31, 2010.
 23. 田中雄真、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、菊池裕嗣、尾崎雅則、「金属ナノ粒子によるコレステリックブルー相の発現温度範囲拡大」、2010 年 第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2010 年 3 月 17 日
 24. M. Ozaki, H. Yoshida, K. Kawamoto, A. Fujii, T. Tsuda, and S. Kuwabata, "Nanoparticle-Dispersed Liquid Crystal Prepared by a Simple Sputter Deposition", SPIE Photonics West, OPTO 2010, "Emerging Liquid Crystal Technologies V", The Moscone Center, San Francisco, California USA, 26 January 2010
 25. H. Yoshida, K. Kawamoto, Y. Tanaka, H. Kubo, A. Fujii, and M. Ozaki, "Growth of Metal Nanoparticles Doped in Nematic Liquid Crystals and Its Effect on the Electrooptic Properties", The 16th International Display Workshops, (IDW'09), World Convention Center Summit, Phoenix Seagaia Resort, Miyazaki, Japan, December 10, 2009
 26. 田中雄真、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、菊池裕嗣、尾崎雅則、「コレステリックブルー相の発現温度範囲に対する金属ナノ粒子ドーピング効果」、平成 21 年電気関係学会関西支部連合大会、大阪大学、2009 年 11 月 8 日
 27. H. Yoshida, H. Kubo, A. Fujii, T. Tsuda, S. Kuwabata, H. Kikuchi and M. Ozaki, "Stabilization of the Cholesteric Blue Phase by Doping Metal Nanoparticles", 13th Topical Meeting on the Optics of Liquid Crystals (OLC 2009), Erice, Italy, 1 October 2009
 28. M. Ozaki, H. Yoshida, Y. Inoue, Y. Matsuhisa and A. Fujii, "Electrically tunable lasing in cholesteric liquid crystals", ICOPE 2009 and ICONO 11, September 23, 2009, Beijing, China
 29. M. Ozaki, "Photonics and Applications of Chiral Liquid Crystals", 12th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (FLC09), August 31, 2009, Zaragoza, Spain
- [図書] (計 0 件)
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)
- [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：50204186

(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