

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21860054

研究課題名（和文） コレスティックブルー相のフォトニック特性および新奇デバイス応用に関する研究

研究課題名（英文） Photonic Properties of Liquid Crystal Blue Phases and their Application to Photonic Devices

研究代表者

吉田 浩之 (YOSHIDA HIROYUKI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：80550045

研究成果の概要（和文）：

体心立方構造のコレスティックブルー相 I および単純立方構造のコレスティックブルー相 II 液晶の光学特性の比較および新規デバイスへの応用を目指して、ブルー相液晶のレーザー発振特性評価、光透過特性の数値解析、および配向手法の検討を行った。また、ブルー相液晶中にナノ粒子を添加する手法を探索した。螺旋周期を揃え、定量的な比較を行った結果、ブルー相 I および II は対称性は異なるものの、フォトニック特性は類似していることが示された。一方、液晶中にナノ粒子を添加する手法として新たにスパッタリング法を開発し、その有用性を示した。

研究成果の概要（英文）：

This research focused on investigating the photonic properties of the three-dimensionally periodic structure spontaneously formed in liquid crystal blue phases I and II. Through careful preparation of the samples and investigation of the lasing threshold characteristics of blue phases I and II, the lasing threshold was found to be the same in the two liquid crystal phases, despite their difference in symmetry. A technique to disperse nanoparticles in liquid crystals was also developed, based on sputtering.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,030,000	309,000	1,339,000
2010年度	750,000	225,000	975,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,780,000	534,000	2,314,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：液晶、コレスティックブルー相液晶、光励起レーザー

1. 研究開始当初の背景

コレスティックブルー相液晶とは、棒状の液晶分子が自発的に周期 2-300nm の 3 次元周期秩序を形成する液晶相である。BP は低温側から体心立方格子を持つ BP I、単純立方格子をもつ BP II、アモルファスな BP III が存在す

ることが確認されているが、発現温度範囲が数 K と非常に狭いことから、デバイス応用は困難であると考えられていた。しかし、2002 年に発表された高分子安定化法をはじめとして数々の発現温度範囲拡大法が開発され、BP の実用的な応用の可能性が指摘されはじ

めていた。

BPはその構造故に、光学的等方性、高速電気光学応答性、選択反射などの性質を示すが3、その中でも特に興味深いのは、自己組織的に形成される3次元周期構造と光の相互作用、すなわちフォトニック構造体としての性質である。人工的に3次元微細周期構造を作製することは非常に困難であるが、BPでは自発的に3次元格子が形成される為、BPがフォトニック構造として十分な機能を有することが示されれば、3次元フォトニック構造作製のブレークスルーとなり得る。一方近年、ネマティック液晶とナノ粒子を組み合わせることにより負屈折率などの新機能を創発する研究が進んでおり、将来的にはナノ粒子をBPの3次元構造に埋め込むことにより、ロスが少ないメタマテリアルなどの新奇デバイスが実現可能になると期待される。しかしながら、上記のことを検討するためには、BPの形成する格子が光とどのように相互作用するかを知る必要があるが、これまでの研究ではそれは明らかにされていなかった。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、ブルー相液晶のフォトニック構造体としての機能を理論的・実験的に調べることを目的とした。具体的には以下の項目について研究を行った。

(1) ①BPのフォトニック特性の実験的アプローチによる解明

これまでの研究により、体心立方格子をもつBPIおよび単純立方格子を形成するBPIIにおいて、レーザー発振を報告した例はあるが、その2つの液晶相のフォトニック特性がどのように異なるかを系統的に調べた報告はない。そこで、BPIおよびIIの対称性が、フォトニック構造としての性質にどのような影響を与えているか、光励起レーザー発振の閾値特性を評価することで検討した。

②理論的アプローチ

BPのもつフォトニック特性の理解を深めるため、有限領域時間差分法を用いてBPの透過率計算を行った。

(2) メタマテリアルの実現を目指したBPマトリックスへのナノ粒子分散効果の検討

キラルな3次元周期構造を有するBPをマトリックスとして、金属や半導体のナノ粒子を空間中に周期的に配置することにより、負の屈折率を示すメタマテリアルをはじめとして、新奇な特性をもつデバイスの実現が期待される。そのためにはBPのような複雑な分子配向を有する液晶材料に均一にナノ粒子を分散させる必要がある。本研究では、スパッタリングを用いたナノ粒子分散手法について検討した。

(3) BPの格子面の配向制御法の検討

液晶材料は通常、数 μm の空隙をもつ2枚

のガラス板の間に浸透し用いられる。このとき、BPIおよびIIは3次元格子をもつので、異なる格子面が板状組織となって観察される。光が入射する格子面方向によって特性が異なってしまうため、上で述べたメタマテリアルなどの応用を考える上では配向する結晶面を任意に制御し、一様な配向を得ることが望ましい。そこで、ここではBPを任意の結晶面方向に配向させる手法の開発を試みた。

3. 研究の方法

各研究項目について、以下の条件で研究を行った。

(1) ①ネマティック液晶MLC-6881(Merck)にカイラル剤S811を40wt%の濃度で混合し、波長500nmにブラッグ反射を示すBPIおよびBPII液晶を調整した。それぞれの液晶材料にレーザー色素Courmarin 500を1wt%の濃度で添加し、厚さ12 μm のサンドイッチセルに注入し、レーザー共振器を作製した。2つの液晶レーザーについて、Ti:Sapphireレーザーの第2高調波(波長400nm、パルス幅130fs、繰り返し周波数1kHz)を照射し、発光スペクトルを測定し、励起光強度を変化させることで、レーザー発振閾値を評価した。

②BPIIを、等方性液体中にシリンダー状の二重振れ配列秩序が存在しているモデルと、エネルギー最小化によって得られたBPIIの配向テンソルモデルによって表現し、(100)面方向における透過率を有限領域差分法によって計算した。二つのモデルによって得られた計算結果を比較し、分子配列秩序の光学特性への影響を検討した。

(2) 液晶は蒸気圧が小さいため、数Pa程度の真空下では蒸発せずに存在することが可能である。このことを利用し、液晶に金属をスパッタリングし、ナノ粒子を分散させることを試みた。具体的には、混合液晶(5CB/JC1041-XX/ISO-(60BA)2:46.5/46.5/7wt%)150mgをスパッタ装置内の金ターゲットから3cm離れた位置に置き、5-15分間スパッタリングを行った。スパッタリングの後、試料を回収し、作製した試料の液晶性について偏光顕微鏡による観察を行った。

(3) BPIおよびIIを厚さ6 μm のガラスサンドイッチセルに封入し、単一の方向に片側のガラスを滑らせる「ずり配向」を試みた。液晶の配向状態を偏光顕微鏡により観察した。

4. 研究成果

各研究項目について、得られた結果を以下に述べる。

(1) ①BPIおよびBPIIの素子を偏光顕微鏡観察を行ったところ、BPIでは(110)面、BPIIでは(100)面が基板垂直方向に配向することが明らかとなった。この方向における発光特

性を調べた結果、2つのレーザーとも、ある閾値励起光強度よりも強い励起を行った場合に、BPのブラッグ反射波長端より鋭い発光ピークが観測され、レーザー発振することが明らかとなった(図1)。BPI, BPIIのレーザー発振閾値はおよそ 8 mJ/cm^2 および 6 mJ/cm^2 であり、同程度であった。二つのレーザーの発振波長を厳密に調整していない予備実験では、BPIIの閾値がBPIの閾値よりも一桁以上小さくなる結果が得られていたが、厳密にレーザー発振波長を制御することで、予備実験とは異なる結果が得られた。この結果は、対称性の異なるBPの光共振器としての特性に本質的な違いが無いことを示していると考えられる。

また、上記実験と並行し、コレステリック液晶レーザーに関して低閾値化および高効率化に関する実験を行った。その結果、素子構造を改良することにより1/10以下の低閾値化と、スロープ効率を2倍程度改善することに成功した。(雑誌論文(2), (3))

②二重振れシリンダーモデルと配向テンソルモデルの結果を比較すると、配向テンソル

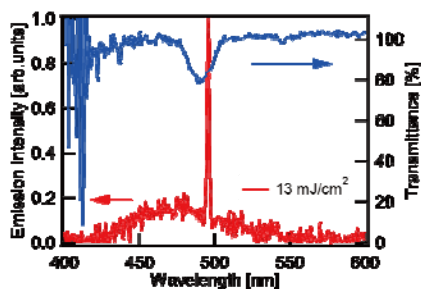


図1 コレステリックブルー相Iの透過スペクトルとレーザー発振スペクトルの例

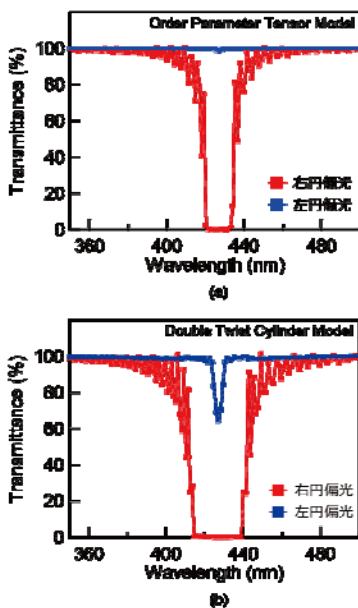


図2 配向テンソルモデルおよび二重振れシリンダーモデルを仮定したBPIIの(100)面における透過スペクトル

モデルではほぼ完全な円偏光に対する選択反射がみられたのに対し、二重振れシリンダーでは一部の波長帯で全反射する現象が見られた(図2)。このような分子配列モデルによる光学特性の違いを定量的に評価したのは初めての成果である。このことより、BPの数値解析を進めていく上では、液晶の自由エネルギーを考慮した分子配列モデルを用いる必要があることが明らかとなった。(雑誌論文(7))

(2) 液晶をカーボン皮膜した透過電子顕微鏡用のグリッドに滴下し、アセトンで洗浄後、透過顕微鏡観察を行った。その結果、大きさおよそ 4 nm の金ナノ粒子が液晶中に存在していることが明らかとなった。また、液晶を偏光顕微鏡下で観察すると、スパッタリングを行う前と同様、BPが発現したが、その温度範囲はナノ粒子添加によって広がっていることが確認された。BPI, BPII共に温度範囲の拡大が確認されたが、BPIIのほうがより大きく拡大されることを見出した。これはBPIとBPIIの対称性が異なるために、ナノ粒子の分布する領域が異なり、安定化効果が変わったためであると考えられる。今後、ナノ粒子の添加濃度等を調整することで、BP安定化のメカニズムが明らかになると考えられる。また、上記の実験と並行し、BPII以外のネマティック液晶にもスパッタリングによりナノ粒子分散液晶を作製した。その結果、液晶を応答させる閾値電圧が最大で20%程度減少することを見出し、報告した。(雑誌論文1, 4, 9, 10)

(3) BPにずり応力を加えることで、基板垂直方向に単一の格子面を配向させることが出来ることを見出した。BPIの場合には基板垂直方向に(110)面が存在し、BPIIの場合には(100)面が現れることを見出した。今後、ずりの応力や速度を変化させることで、他の面を配向させる可能性について検討することを予定している。

一方、様々な配向手法を検討する中で、パターン配向した液晶を用いた偏光素子についての着想を得た。エタロン構造中にパターン配向液晶を導入することにより、ラジアル偏光フィルターおよびラジアル偏光レーザー素子の発表を行った。(図3、雑誌論文(5)および(6))

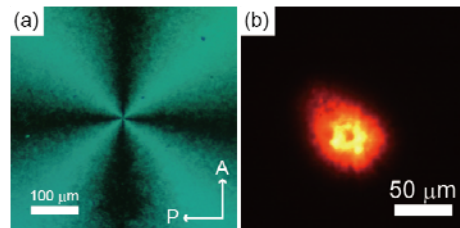


図3 (a) パターン配向液晶を導入したエタロン素子の偏光顕微鏡像と(b)ラジアル偏光レーザー素子

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 10 件)

- (1) 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成」, 日本液晶学会 学会誌「液晶」10月号 2010年
- (2) Y. Inoue, H. Yoshida, K. Inoue, T. Kumagai, H. Kubo, A. Fujii and M. Ozaki, “Slope efficiency improvement in mode-hop driven tunable single-mode cholesteric liquid crystal laser”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press. (2011). 査読有
- (3) Y. Inoue, H. Yoshida, K. Inoue, A. Fujii, and M. Ozaki, “Improved Lasing Threshold of Cholesteric Liquid Crystal Lasers with In-Plane Helix Alignment”, *Appl. Phys. Express*, vol. 3, p. 102702, (2010). 査読有
- (4) 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 of Electronics*, vol. E93-C, pp. 1595-1601 (2010). 査読有
- (5) H. Yoshida, K. Tagashira, T. Kumagai, A. Fujii and M. Ozaki, “Alignment-to-polarization projection in dye-doped nematic liquid crystal microlasers”, *Opt. Express*, vol. 18, pp. 12562-12568 (2010). 査読有
- (6) K. Tagashira, H. Yoshida, H. Kubo, A. Fujii and M. Ozaki, “Radial and Azimuthal Polarizer Using a One-Dimensional Photonic Crystal with a Patterned Liquid Crystal Defect Layer”, *Appl. Phys. Express*, vol. 3, p. 062002 (2010). 査読有
- (7) 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”, *Appl. Phys. Express*, vol. 3, p. 032001 (2010). 査読有
- (8) F. Carbone, H. Yoshida, S. Suzuki, A. Fujii, G. Strangi, C. Versace and M. Ozaki, “Clustering of elastic energy due to electrohydrodynamics instabilities in nematic liquid crystals”, *Europhys. Lett.*, vol. 89, p. 46004 (2010). 査読有
- (9) H. Yoshida, K. Kawamoto, H. Kubo, T. Tsuda, A. Fujii, S. Kuwabata and M. Ozaki, “Nanoparticle dispersed liquid crystals fabricated by sputter doping”, *Adv. Mater.*, vol. 22 pp. 622-626 (2010). 査読有
- (10) H. Yoshida, Y. Tanaka, K. Kawamoto, H. Kubo,

T. Tsuda, A. Fuji, S. Kuwabata, H. Kikuchi and M. Ozaki, “Nanoparticle-stabilized cholesteric blue phases”, *Appl. Phys. Express*, vol. 2, p. 121501, (2009). 査読有

[学会発表] (計 23 件)

- (1) 吉田浩之 (依頼講演、2010年12月10日)「FDTD法によるキラル液晶中の光伝搬解析」日本液晶学会・ソフトマターフォーラム 第9回講演会 キャンパスプラザ京都 2010年12月10日
- (2) 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 (ポスター発表 4A302-20 2010年11月14日)「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」平成22年電気関係学会関西支部連合大会 立命館大学 2010年11月13-14日
- (3) 井上曜、井上健太、吉田浩之、尾崎雅則 (ポスター発表 P-25、2010年11月13日)「DBR型コレステリック液晶レーザーのレーザー発振特性」2010年 平成22年電気関係学会関西連合大会 立命館大学びわこ・くさつキャンパス 2010年11月13-14日
- (4) 吉田浩之、小川康宏、田中悠真、藤井彰彦、菊池裕嗣、尾崎雅則 (口頭発表 2c06、2010年9月7日)「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6-8日
- (5) 田中雄真、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、菊池裕嗣、尾崎雅則 (口頭発表 2c06、2010年9月7日)「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ブ効果の相依存性」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6-8日
- (6) 川本晃祐、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、尾崎雅則 (ポスター発表、PB08、2010年9月6日)「金属ナノ粒子をスパッタドーブしたネマティック液晶の電気光学効果」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6-8日
- (7) 吉田浩之、竹内克佳、カーン サード、田頭健司、菊池裕嗣、上原 昇、尾崎雅則 (ポスター発表 18p-P6-7、2010年3月18日)「コレステリックブルー液晶相における電界誘起屈折率変化を利用した偏波無依存波長可変フィルターの検討」2010年春季 第57回 応用物理学関係連合講演会 東海大学湘南キャンパス 2010年3月17-20日
- (8) 田中雄真、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、菊池裕嗣、尾崎雅則 (ポスター発表 17a-ZN-11、2010年3月17日)「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年春季 第57回 応
用物理学関係連合講演会 東海大学湘南キ
ャンパス 2010年3月17-20日

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

1.

名称：ナノ粒子分散液晶およびその製造方
法、液晶表示装置

発明者：尾崎雅則、藤井彰彦、吉田浩之

権利者：尾崎雅則、藤井彰彦、吉田浩之

種類：特許出願

番号：2009-192065

出願年月日：2009年8月21日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 浩之 (YOSHIDA HIROYUKI)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：80550045