

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656015

研究課題名(和文) ナノ構造による人工フラストレート液晶相の誘発と機能応用

研究課題名(英文) Nanostructure-induced stabilization of frustrated liquid crystal phases

研究代表者

吉田 浩之 (YOSHIDA, HIROYUKI)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80550045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円、(間接経費) 810,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フラストレート液晶の一つであるコレステリックブルー相に着目し、そのディスプレイスクリーション分布を模倣した構造を作製することで、自然には発生しないフラストレート相の誘発と、電気光学特性の改善を目指した。電界印加光重合法を用いることにより従来、立方晶のもののみ安定に存在したコレステリックブルー相について斜方晶および正方晶の構造を安定化した。作製した試料の電気光学カー係数を評価することにより、電界垂直方向に広がる格子周期とカー係数の間に線形な相関を見出した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to induce an artificial frustrated phase by the use of nano-scale structures. Polymer structures imitating the structure of a cholesteric blue phase liquid crystal were fabricated by direct laser lithography and in-situ photo-polymerization. In-situ photo-polymerization was found to be effective in producing orthorhombic or tetragonal nanostructures; three-dimensionally structured liquid crystal phases reflecting these symmetries were stabilized at room temperature for the first time. Furthermore, measurements of the electro-optic Kerr coefficients revealed a linear correlation between the Kerr coefficient and the lattice size perpendicular to the direction of electric field, an insight which should be useful for the future development of materials with high Kerr coefficients.

研究分野：応用物理学・工学基礎

科研費の分科・細目：応用物性・結晶工学

キーワード：液晶 フラストレート相 光重合

1. 研究開始当初の背景

フラストレーションとは、様々な最適化条件が互いに競合し、系がそれらを同時に満たすことができない状況を指す。液晶におけるフラストレーションは液晶分子の配向方向が一意に決められない場合に生じ、一部の材料系においては、局所的なフラストレーションを含みながらグローバルに安定な相を形成する、フラストレート液晶相と呼ばれる相が発現する。

フラストレート液晶相の一つであるコレステリックブルー相（以下ブルー相）は可視光波長程度の三次元螺旋周期構造を形成し、偏光無依存性や高速応答性などの優れた性質を示すことから電気光学材料として注目されている。ブルー相では電界印加により電界の二乗に比例して複屈折を生じる電気光学カー効果が起こり、そのカー係数は格子定数に比例して大きくなることが報告されていた。しかしながら、通常材料ではブルー相の格子定数は大きいもので300ナノメートル程度であった。人工的な構造体等により自然材料では発現しないような大きい周期を有するフラストレート相を誘発し、安定化することができれば、電気光学カー係数を改善できることが期待された。

2. 研究の目的

上述の背景から、本研究では人工的なナノ構造によって自然には生じないフラストレート相を人工的に誘発し安定化することを試みた。フラストレート液晶における電気光学効果の機構解明および特性改善に資することを目的とし、作製した試料について偏光顕微鏡観察、対称性の評価、および電気光学カー係数の評価を行うことで、構造と電気光学特性の相関について検討した。

3. 研究の方法

1) ナノ構造によるフラストレート相誘発の原理

図1にブルー相における分子配列の模式図を示す。カイラリティを有する棒状液晶分子が二軸方向に捩れたシリンダー状の素構造を形成し、周期300nm程度の三次元構造に自己組織化する。ブルー相には対称性の異なる3種類の副次相が存在し、高温側からブルー相（アモルファス）、ブルー相（単純立方格子）、ブルー相（体心立方格子）と呼ばれている。二重捻れシリンダーは液晶分子がエネルギー的に安定な秩序であるが、単一のシリンダーによって三次元空間を埋め尽くすことはできないため、三次元的に積層した構造をとる。二重捻れシリンダーの積層によって、分子配向方向を一意に定めることのできない特異点（ディスクリネーション）を周期的に有することとなるが（図1に緑線で示した領域）、グローバルには熱力学的に安定な液晶相として存在する。

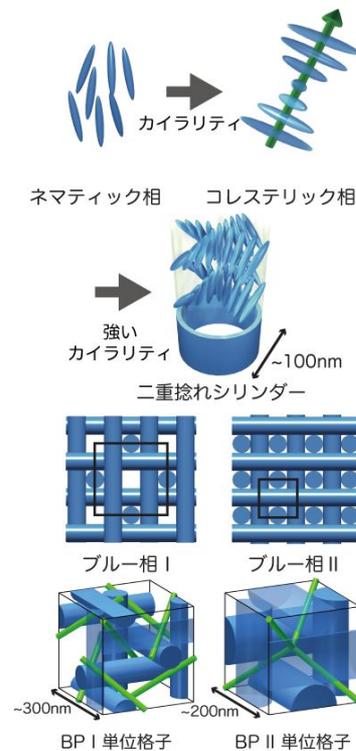


図1 コレステリックブルー相における分子配列の模式図。緑線は分子配列の特異点を示す。

ブルー相はその構造内に存在するフラストレーションのため、数と狭い発現温度範囲をもつ。一方、ブルー相に少量の高分子を添加し、液晶相において重合することにより、高分子がブルー相中のディスクリネーションに濃縮され、構造を安定化することが知られている。このことは、ブルー相の構造が液晶分子の捻れ構造ではなく、ディスクリネーションによって維持されているとみなすこともできるという二面性を表している。このことから、ブルー相のディスクリネーションを模倣した構造を人工的に作製することで、自然には存在しないフラストレート相を誘発することができるのではないかと考えるに至った。

本研究ではトップダウンおよびボトムアップ的なアプローチによってナノ構造の作製に取り組んだ。トップダウンアプローチでは二光子吸収を介したレーザー光造形によりブルー相のディスクリネーションを模倣した構造の作製を試み、その構造上における液晶の振る舞いを調べた。一方、ボトムアップアプローチとしてブルー相に電界を印加し、格子構造を変形させた状態で光重合を行う手法を新たに提案した。このことにより、自然材料では存在しない斜方晶および正方晶のフラストレート相を安定化することに成功した。

(2) トップダウンアプローチによるナノ構

造作製

試料として等方性モノマー (Methyl methacrylate), 架橋剤 (Dipentaerythritol hexaacrylate), 重合開始剤 (Benzil), 増感剤 (2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone)を重量比で 46.8:50.0:1.6:1.6 の割合で混合した材料を用いた。試料をカバーガラス基板に滴下し, 倒立顕微鏡上の3軸ピエゾステージに静置した後, 波長 800 nm, パルス幅 150 fs, 繰り返し周波数 80 MHz のモードロックチタンサファイヤレーザー (Spectra Physics, Tsunami) を開口数 1.4 の対物レンズにより集光照射し, 二光子吸収を介した光重合を誘起した。ピエゾステージを音響光学素子と同期させながら走査することにより, ブルー相のディスクリネーションを模倣した構造を作製した。

未重合の試料をエタノールによって洗い流した後, 走査型電子顕微鏡 (SEM; Hitachi, S-3000N) によって構造を観察した。また, 作製した構造に一軸螺旋構造を形成するコレステリック液晶 {ネマティック液晶 (Merck, MLC-6252), カイラル剤 (Merck, R-811), 色素 (N,N -Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide) を質量比で 98.49:1.5:0.01 の割合で混合したもの} を浸透し, 構造上での振る舞いを偏光顕微鏡により観察した。

(3) ボトムアップアプローチによるナノ構造作製

試料として混合ネマティック液晶 (4-cyano-4'-pentylbiphenyl および JNC, JC-1041XX を等量混合したもの), カイラル剤 {ISO-(60BA)₂}, 一官能性モノマー (dodecyl acrylate), 二官能性モノマー (Merck, RM257) および光重合開始剤 (DMPAP) を重量比で 84.2:6.8:4.1:4.1:0.8 の割合で混合した材料を用いた。試料を 20 μm のギャップを設けた, 透明電極 (ITO) を有するサンドイッチ型素子に封入し, ブルー相の発現する温度 (32.0 °C) において, 周波数 1 kHz の矩形波交流電圧を印加しながら紫外光を 30 分間照射し, 光重合を誘起した。印加電界方向はブルー相の(110)面に固定し, 重合時の印加電界 (E_{poly}) を 0.0, 2.0, 2.5, 2.8, 3.0 V/μm とした5種類の試料を作製した。

作製した試料は 30.0 °C に保持し, 偏光顕微鏡において反射偏光スペクトル測定およびコッセル像観察を行うことで対称性を評価した。また, 重合後の試料に液晶駆動用の電界 (E_{drive}) を印加し, 二光束干渉透過型顕微光学系により透過位相を測定することでカー係数を評価した。

4. 研究成果

(1) トップダウンアプローチによる構造作製

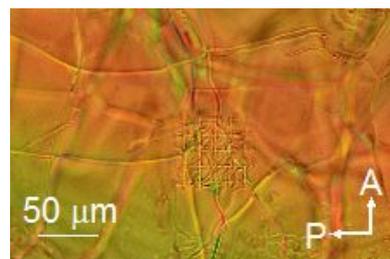
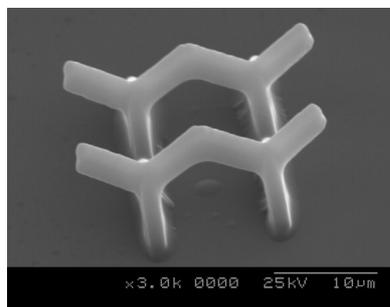


図 2 (a)ブルー相のディスクリネーションを模倣したポリマー構造体 (b) コレステリック液晶を浸透させた構造体の偏光顕微鏡像

図 2(a)に作製した構造の代表的な例を示す。ブルー相のディスクリネーションを模倣した三次元構造が作製できていることが確認できる。**エラー! 参照元が見つかりません。**(b)は構造体にコレステリック液晶を浸透させた後の偏光顕微鏡像を示す。構造中にもコレステリック液晶が浸透していることが確認されたが, 構造の部分における液晶の配向状態は周囲と変わらなかった。これは素子全体に占める構造体の面積が小さいため, 液晶の配向が構造より受ける影響が小さかったためであると考えられる。ここで作製した構造のスケールは本研究で用いた二光子励起直接光描画装置の解像力およびステージの走査面積により決まっている。今後, 超解像技術の採用などにより走査面積および解像度を改善することができれば, 次節(2)で得られた成果からも, 構造の対称性を反映したフラストレート相が誘発できるものと予想される。

(2) ボトムアップアプローチによるナノ構造作製

エラー! 参照元が見つかりません。に異なる振幅の矩形波電界を印加し, 光重合を行った試料の反射スペクトル, 反射偏光顕微鏡像, およびコッセル像を示す。それぞれの試料について, 通常のブルー相と同様の光学テクスチャが見られたが, 反射スペクトルにおけるピーク波長は長波長シフトしていた。これは電界印加により生じる配向秩序およびディスクリネーションの再構成によりブルー相の格子が電界印加方向に伸長すること, および光重合によって高分子がディスクリネーション部分に濃縮され, 系が安定化されることを示している。**エラー! 参照元が見つかり**

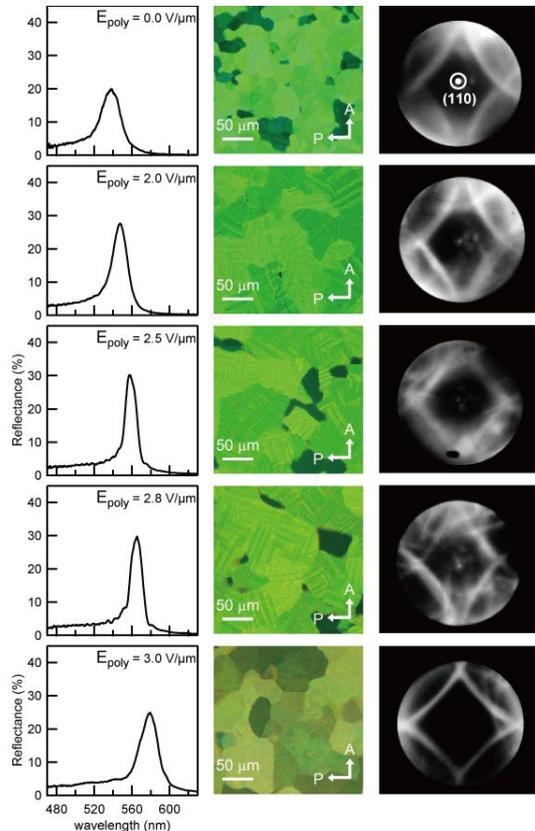


図 3 印加電界を変化させて重合を誘起したブルー相の反射偏光スペクトル，偏光顕微鏡像，およびコッセル像

ません。右側のコッセル像に着目すると，低い電界で見られる二回対称のパターンが 3.0 V/μm において 4 回対称のパターンに変わっている。ブルー相の方位と対称性を考慮しコッセル像を解析すると，(110)面に配向した立方晶が電界印加により斜方晶となり，3.0 V/μm において正方晶へと転移していることが確認された。ブルー相が斜方晶および正方晶へと転移することはこれまでの研究によって知られていたが，この構造を電界除去後に維持した報告例はなかった。この成果は，斜方晶および正方晶の対称性を有する螺旋周期液晶を安定的に発現させた世界で初めての例である。

ブルー相格子について電界と平行な方向 $\{<110>$ を c ，電界と垂直な面内における格子ベクトルを a および b とした場合の，各々の格子定数の E_{poly} 依存性を図 4 に示す。図中のデータ点の色は結晶系（赤：立方晶，緑：斜方晶，青：正方晶）をあらわす。 a, c 方向には単調な伸長， b 方向には収縮が生じたが，図 4(b) に示すように単位格子の体積を算出すると，斜方晶の場合には単調的に増加し，正方晶への転移において減少した。いずれの結晶系においても立方晶のものよりは大きい体積を有していた。

二光束干渉顕微光学測定により各々の試

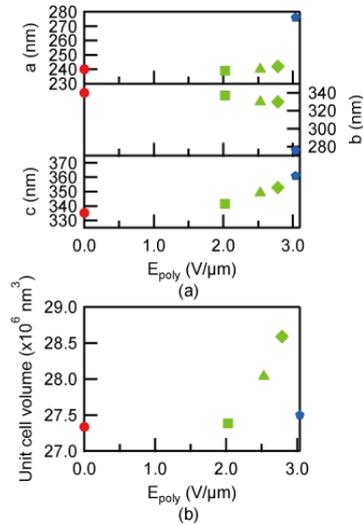


図 4 (a)ブルー相における格子定数の重合時の印加電界依存性 (b)単位格子の体積の印加電界依存性。データ点の色は結晶系（赤：立方晶，緑：斜方晶，青：正方晶）を表す。

料の屈折率変調量の印加電界依存性を調べた結果，立方晶，斜方晶，正方晶の全ての試料について，電気光学カー効果が生じることが明らかとなった。5種類の試料のカー係数の単位格子体積依存性を図 5(a) に示す。先行研究より，格子定数の大きい試料，すなわち格子体積の大きい試料がより大きなカー係数を示すことが予想されたが，単純な依存性は見られず，結晶系によってカー係数は変化した。一方，印加電界に垂直な面内の単位格子面積，すなわち $a \times b$ の依存性を調べると，カー係数は線形に比例した【図 5(b)】。この結果は，ブルー相におけるカー係数には単位格子体積ではなく，電界に垂直な面内のサイズが大きく寄与していることを示唆し

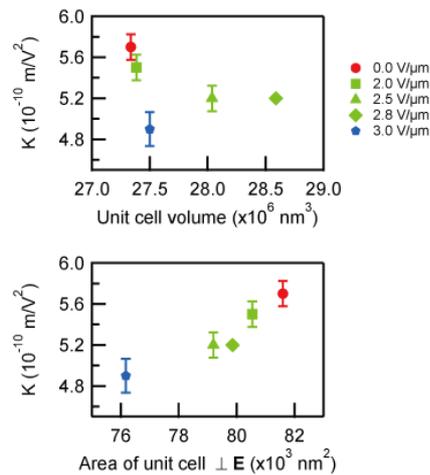


図 5 変歪した格子を有するブルー相のカー係数の (a) 単位格子体積依存性 (b) 電界垂直方向の面内サイズ依存性。データ点の色は結晶系（赤：立方晶，緑：斜方晶，青：正方晶）を表す。

ている．このような依存性が見られた要因として，三次元構造を形づくる螺旋秩序の存在が考えられる．ブルー相の格子定数は該当の方向における螺旋ピッチに対応し，電界印加により電界平行方向にはピッチ伸長，電界垂直方向にはピッチ短縮が生じる．一方，一軸螺旋構造を有するコレステリック液晶において螺旋軸に垂直に電界を印加した場合，螺旋を解く閾値電界は螺旋ピッチの逆数に比例することが知られている．Kerr 係数が減少は必要な駆動電界が上昇することを表しており，電界垂直方向にピッチ短縮したことを考慮するとコレステリック液晶の挙動と一致する．

本成果により，ブルー相における電気光学カー効果と格子構造について，これまで知られていない相関関係が明らかとなった．この知見は，今後カー係数の大きい液晶材料を開発する上で有効なものであると考えられる．

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 3 件)

H. Tone, H. Yoshida, S. Yabu, M. Ozaki and H. Kikuchi, "Effect of anisotropic lattice deformation on the Kerr coefficient of polymer-stabilized blue-phase liquid crystals", Phys. Rev. E., 査読有, 89 巻, 2014, 12506. DOI: 10.1103/PhysRevE.89.012506

H. Yoshida, S. Yabu, H. Tone, Y. Kawata, H. Kikuchi and M. Ozaki, "Secondary electro-optic effect in liquid crystalline cholesteric blue phases" Opt. Mater. Express, 査読有, 4 巻, 2014, 960-968. DOI: 10.1364/OME.4.000960

H. Yoshida, S. Yabu, H. Tone, H. Kikuchi and M. Ozaki, "Electro-optics of cubic and tetragonal blue phase liquid crystals investigated by two-beam interference microscopy", Appl. Phys. Express, 査読有, 6 巻, 2013, 62603. DOI: 10.7567/APEX.6.062603

[学会発表](計 8 件)

H. Yoshida, S. Yabu, H. Tone, H. Kikuchi, and M. Ozaki, "Interference Microscopy of Blue Phase Liquid Crystals", 15th Topical Meeting on the Optics of Liquid Crystals, 2013 年 9 月 30 日, Ala Moana Hotel, Hawai ' I, USA
吉田浩之, 顕微干涉測定で探るブルー相液晶の電気光学特性, 情報科学用有機材料第 142 委員会, 2013 年 11 月 8 日, ポルタ神楽坂(東京)
刀根央樹, 藪修平, 吉田浩之, 菊池裕嗣,

尾崎雅則, 「電歪した高分子安定化ブルー相液晶の格子構造と電気光学特性」, 2013 年日本液晶学会討論会, 2013 年 9 月 10 日, 大阪大学 豊中キャンパス

6．研究組織

(1)研究代表者

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