

## 研究課題別 事後評価結果

1. 研究課題名： 自己組織性三次元フォトニッククリスタルの創生

2. 研究代表者： 菊池 裕嗣（東京大学 先導物質化学研究所 教授）

### 3. 研究内容及び成果

分子組織体では、ローカルな安定構造とグローバルな安定構造が二律背反の関係にあり、それらの安定性が拮抗する時、特異な構造様式が生まれることがある。液晶は液体と結晶の中間相としてソフトな秩序構造を形成するため、多様な構造様式を形成しやすい。本研究では、液晶の示す構造様式のうちブルー相独特の構造に着目した。ブルー相では、分子が緩やかにねじれながら配列した「らせん構造」が、可視光の波長オーダーの「三次元格子」を形成するという特異な構造様式を持つ。そのため、ブルー相は三次元方向に光のストップバンドを示し、光変調素子やチューナブルフォトニック結晶としての応用が期待出来る。しかしながら、この特徴を実用技術に展開するには、ブルー相の発現温度の狭さ(約1K)を解決する必要があった。本研究では、ブルー相の発現温度範囲を100K以上に拡大し、さらに格子構造の非破壊実像観察、低閾値レーザー発振の観測、マイクロ秒オーダーの高速光スイッチングの観測に成功した。

以下、研究成果の概要をまとめる。

#### 1) 高分子によるブルー相の安定化(発現温度範囲の拡大)

低分子のネマチック液晶にキラルドーパントを添加することによりコレステリック相を誘起させ、らせん構造のピッチ長を適切な大きさに調整すると、コレステリック相と等方相の間の約1Kの温度範囲にブルー相が確認された。ブルー相を示す低分子液晶試料に分岐アルキル鎖を有するアクリル酸エステルモノマーと、液晶性骨格を有するジアクリル酸エステルモノマーを添加して、ブルー相を保持しながら光重合を行ったところ、高分子の分率が5~6mol%(モノマーユニット換算)を超えた条件下でブルー相の温度範囲が低温領域に顕著に広がった。ブルー相を示す温度域以外の温度で重合を行っても、ブルー相の大きな安定化効果は認められなかったことから、重合はブルー相の三次元周期構造を鑄型として進行し、高分子の特殊な形態形成がブルー相の安定化に決定的な寄与をしていることが推察された。また、アクリル酸エステルモノマーの側鎖として直鎖状アルキル基の安定化効果は僅かであったが、分岐構造をもつアルキル基では顕著な安定化効果が認められたこと等から、高分子によるブルー相の安定化はモノマーの分子構造にも強く依存することが判明した。加えて、放射光を用いた超小角X線回折測定により、高分

子安定化ブルー相中で高分子が周期的に配列したディスクリネーション(線欠陥)に濃縮されていることが実証された。

## 2) ブルー相の格子構造の観察

ブルー相は立方晶系の等軸対称性を持つため、他の液晶相に比べてモノドメインの作製が困難である。従来のネマチック液晶の場合、充填されるガラスセル基板の内面を各種配向膜で表面処理すること等で比較的容易に配向方向を規定出来るが、ブルー相に関しては必ずしも有効ではない。本研究で用いた試料における配向膜の影響を検討したところ、ブルー相の格子定数によって得られる配向状態が異なることが明らかとなった。格子定数が約300nmのブルー相の場合、基板界面に配向膜を用いない場合は配向が不均一なポリドメイン状態となり、垂直および水平配向膜を用いた場合はいずれも(110)面が基板面に平行となった。コッセル線回折測定による面内配向の解析結果から、水平配向膜を用いた場合は面内の配向も均一なモノドメインが達成されていることが確認されるとともに、共焦点レーザー顕微鏡観察像の周期構造はブルー相の(110)面における断面モデルとよく一致した。ブルー相の格子構造を非破壊で直接観察した初めての例である。

## 3) 高分子安定化ブルー相によるレーザー発振

屈折率の周期構造を有する誘電体中に、その周期と一致する波長で蛍光を発するレーザー色素を添加し、色素の吸収波長のレーザー光で色素を励起すると分布帰還型のレーザー発振が起こる。そこで、レーザー色素を添加した高分子安定化ブルー相を用いてレーザー発振の実験を行ったところ、用いた高分子安定化ブルー相(110)面の周期に対応する623nm付近にレーザー発振が観測された。この発振光は右回りの円偏光のみであり、左回りの円偏光は観測されないことから、ブルー相のツイスト構造からの発振であることが明らかとなった。また、発振されたレーザー光強度の励起エネルギー依存性から、レーザー発振の閾値は約 $0.42\text{mJcm}^{-2}$ と見積もられた。この値はキラルネマチック相によるレーザー発振の場合よりはるかに小さく、低分子のみで構成されるブルー相よりも小さい。以上の結果より、高分子安定化ブルー相の格子構造は周期性が高くゆらぎが小さいことが示唆された。加えて、高分子によって安定化されていない場合は温度範囲 $1^{\circ}\text{C}$ 程度の発振しか観測されないのに対して、高分子安定化ブルー相では $2\sim 38^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲で安定なレーザー発振が観測された。

## 4) 高速電気光学効果

IPS(In Plane Switching)型液晶表示素子等で使用される橢円型電極を用い、高分子安定化ブルー相に電場を印加して電場誘起複屈折を測定した結果、複屈折変化は電

場の二乗に比例するKerr効果タイプの挙動を示した。この結果から、計算されるKerr係数はニトロベンゼンの100倍以上の大きさであり、ネマチック液晶のネマチックー等方相転移温度直線上で観測される異常Kerr効果と同程度であることが明らかとなった。応答時間は、10～100マイクロ秒程度で、低分子ブルー相で観測される結果と同程度であることから、高分子安定化ブルー相においても液晶分子のダイナミクスは失われていないと結論出来た。高分子安定化ブルー相は光学的に等方性であるので、従来の液晶デバイスと違って初期配列を制御する必要がないことから、ラビング不要の高速表示素子としての応用が期待される。この成果は、JST実用化のための育成研究「高速・ラビングフリー液晶表示素子の開発」(平成18年～平成20年)において実用化研究として展開中である。

#### 4. 事後評価結果

##### 4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

期間中の外部発表、特許等の実績を示す。

発表論文: 16件

口頭発表: 62件

特許出願: (国内) 4件 (海外) 2件

従来の常識を覆すような高分子化によるブルー相安定化の発見に基づいて、基礎科学の観点(ブルー相構造の直接観察)と応用科学の観点(Kerr効果によるラビングフリー高速電気光学効果の提案)の両面から極めて価値のある成果が得られている。ブルー相の発現温度の制御に関しては、世界的に見ても研究代表者らの研究の後に2例しかない。また、今まで発現温度が極めて狭く、実用化が不可能と考えられてきたブルー相の高速応答ディスプレイデバイスへの実用応用に関する研究は世界でも類を見ず、極めて水準が高いと認められるとともに、新しい液晶研究の流れを作っている。今後は、光重合モノマーの連鎖・分岐による効果のさらなる原因究明を期待する。16編の学術論文発表は材料科学からディスプレイ応用分野までバランス良く行われている。海外特許3件を含む6件の特許出願を行っており、知的財産権に関する対応は適当である。

##### 4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

これまで100年以上にわたってブルー相の応用研究の進展を妨げてきた発現温度領域の拡大に成功するという歴史的な研究成果に基づき、世界で初めてブルー相の実用応用の可能性を提案している点は、液晶ディスプレイデバイス分野に極めて大きなインパクトを与えて

いると言える。ブルー相での光導波路の形成、ブルー相に基づく三次元フォトニッククリスタルに関しては期間内での完成には至らなかったが、ブルー相安定化機構の解明、ブルー相構造の実証的な解析、レーザー発振等は科学的に高く評価出来る。今後は安定化ブルー相を用い、高速応答でラビングフリー液晶ディスプレイの実用化を期待する。

#### **4-3. その他の特記事項(受賞歴等)**

研究の一部(高速応答液晶表示)は、JST実用化のための育成研究として発展的に引き継がれ、関連企業と実用化を目指している。