# 戦略的創造研究推進事業 発展研究(SORST)

# 研究終了報告書

# 研究課題 「自己組織性三次元フォトニック クリスタルの創成」

研究期間:平成15年10月 1日~ 平成19年 3月31日

> 菊池 裕嗣 (九州大学、教授)

#### 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成

#### 2. 研究実施の概要

(1) はじめに

分子組織体において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とき、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という性質に由来して、多様な構造様式を 形成しやすい。液晶の示す構造様式のうち、研究代表者らは、ブルー相の独特の構造に着目 した。ブルー相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」を形成する特異な構造様式をもつ。この構造に由来し、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 の応用が期待できる。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。研究代表者らは、ブルー相の発現温度範囲を 100K 以上に拡大し、さらにそのブルー相におい格子構造の初めての非破壊実像観察、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。

(2) ブルー相について

液晶は一般に棒状で半剛直な分子が互いに平行に配列した構造を有している。液晶分子に キラル構造を導入すると隣接する分子間にねじれ力が生じ、分子配列にらせん構造が誘起さ れる。分子配列構造に円筒対称性を有するネマチック液晶にキラル分子を導入した場合、分

子間のねじれ力は分子のラテラル方 向の全ての方位に等しく作用する。こ の場合、図1(a)に模式的に示す二重ね じれ配列がねじれ力の要請を最も満 足する分子配列となる。ところが二重 ねじれ配列は三次元的に連続的につ ながることができないため、三次元空 間を二重ねじれ配列で埋めるために は欠陥の発生を必然的に伴う。その結 果、二重ねじれ配列を断面構造とする シリンダー状の素構造体(二重ねじれ シリンダー(図1(b))が三次元格子 状にスタッッキングした構造(図1



図1 ブルー相Iの構造

(c))が形成される。必然的に発生する欠陥としてシリンダー間の隙間を突き通すようにディ スクリネーション(線欠陥)(図1(d))が生じる。この二重ねじれシリンダーの立方格子とデ ィスクリネーションが共存した状態がブルー相である(ブルー相には低温よりブルー相I、 II、IIIの三種類の存在が知られているが、ここで述べた構造はブルー相Iに相当する)。図 1(c)はブルー相の単位格子であるが、格子定数(稜の長さ)は典型的には200~300 nm であ る。

(3) 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、その添加濃度により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、図2に示すよう に高分子の分率が5~6mol%(モノマ ーユニット換算)を超えるとブルー 相の温度範囲が低温領域に顕著に広 がった。筆者らの知る限り、これほ ど広い温度幅に渡りブルー相が観測 された報告例はこれまでない。この 相を「高分子安定化ブルー相」と呼 ぶことにする。図2より高分子ネッ トワークの濃度がブルー相の安定化 に極めて敏感に依存していることが わかる。すなわち、高分子濃度が 4mol%から 6mol%の 2mol%の違いで



図2 高分子安定化ブルー相の相図(N\*:コレス テリック相、BP:ブルー相、PN;高分子)

の温度範囲が劇的に変化した。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 鋳型として進行し、後で考察するが、高分子の特殊な形態の形成がブルー相の安定化に決定 的な寄与をしていると予想される。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 も強く依存した。たとえば、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で は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。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に濃縮 されていることが、放射光を用いた超小角 X 線回折測定で初めて実証された。

## (4) ブルー相の格子構造観察

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の基板の内面を各種配向膜

で表面処理することなどで比較的容易に配向 方向を規定できるが、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、同一 の配向膜を用いても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300 nm 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、垂直および 水平配向膜を用いるといずれの場合も(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た。Fig. 2 は水平配向膜を用いて作製した高分子安定 化ブルー相における共焦点レーザー顕微鏡観



図3 共焦点顕微鏡による高分子安定 化ブルー相の観察像((110)面)。

察像である。観察された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。 この観察像は、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。 (5) 高分子安定化ブルー相によるレーザ発振 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 レーザ色素を添加し、色素の吸収波長のレ ーザ光で色素を励起すると、分布帰還型の レーザ発振が起こる。そこで、レーザ色素 (Py597)を添加した高分子安定化ブルー 相を用いてレーザ発振の実験を行ったと ころ、図4に示すように、用いた高分子安 定化ブルー相の(110)面の周期に対応 する 623 nm付近にレーザ発振が観測され た。この発振光は円偏光の向きに選択制が ある、すなわち、右回りの円偏光 (r-cp) のみの発振で左回りの円偏光 (l-cp) は観



図4 高分子安定化ブルー相において観測 されたレーザ発振スペクトル。右円偏光 (r-cp)のみの選択的な発振が観測された。

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は明らかである。発振 のライン幅は0.09 nmであった。また、発振されたレーザ光強度の励起エネルギー依存性か らレーザ発振のしきい値は約0.42 mJcm<sup>-2</sup>と見積もられた。この値はキラルネマチック相によ るレーザ発振の場合よりはるかに小さい。また、低分子のみで構成されるブルー相よりも小 さい。これらの結果より、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。高分子によって安定化されていない場合は1℃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2~38℃の広い温度範囲で安定なレーザ発振が 観測された。

# (6) 高速電気光学効果

IPS 型液晶表示素子などで使用される櫛歯型 電極を用いて高分子安定化ブルー相に電場を 印加し、電場誘起複屈折を測定した。誘起され る複屈折変化は、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、ネマチック液晶のネマチック-等 方相転移温度直上で観測される異常 Kerr 効果 と同程度であった。応答時間時間は、図5に示 すように 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り、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できる。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。したがって、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。



図5 高分子安定化ブルー相の電気光 学効果の応答時間。A:立ち上がり、B: 立ち下がり応答。

## 3. 研究構想

ブルー相は、図1(a)のように分子ラテラル方向の全方位に対してねじれ配列をとり、図1 (b)に示す二重ねじれシリンダーと呼ばれる素構造を形成する。さらに、二重ねじれシリンダ ーは互いに交差して図1(c)の体心立方晶系を単位格子とする超構造となる。この構造では、 分子は三次元空間を連続に配列することができず、図1(d)のような周期的線欠陥を伴う。こ のようにローカルな分子配列の安定性を優先してグローバルには不連続な亀裂を生じさせ ることで形成された相はフラストレート相と呼ばれ、液晶ではブルー相以外にTGB(Twin Grain Boundary)相などが知られている。図1(c)の一辺の長さは可視光の波長程度に制御す ることが可能であるため、ブルー相は屈折率の分布に可視光オーダの三次元周期構造をもつ ことになり可視光を回折したり3次元フォトニックバンドを形成するなど特異な性質を示 す。さらに、分子の配列は電場や磁場などで変化するため、外部刺激で可変できるチューナ ブルフォトニッククリスタルとして注目されている。本 SORST研究では、ブルー相を高分 子で安定化させた高分子安定化ブルー相の、安定化条件の確立、構造解析、レーザ発振等の フォトニッククリスタルとしての特性、電気光学効果、などの研究を通し、新規フォトニッ ク材料の創出を目指した。

4. 研究実施内容

4.1 高分子安定化ブルー相の安定化に及ぼす材料組成に関する因子

#### (1) 実施の内容

高分子安定化ブルー相は、ブルー相(blue phase; BP) 中で少量のモノマーを重合することにより BP の熱力 学的安定性を高度に高め(以下高安定化)、BP の発現 温度範囲を顕著に拡大したものである。本研究では、 in-situ 光重合法により高分子安定化ブルー相を作製 する際の光重合性モノマーの化学構造が及ぼす BP 安 定化効果への影響を検討するとともに、重合時間と BP 発現温度範囲の関係を評価し BP の高安定化挙動 を解析した。

BP を発現する液晶は、ネマチック液晶組成物 JC1041XX および 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB)を等 モルで混合したものにカイラル剤 ZLI4572 を加える ことにより調製した。光重合性モノマーとして、二官 能性モノマーRM257 および図6に示すアルキル鎖構 造が異なる種々の一官能性モノマーを用いた。一官能 性モノマー/二官能性モノマーのモル比は7/3とした。 光重合性モノマーと液晶の混合溶液を BP が発現す る温度領域内に保ち紫外光を照射する、in-situ 光重 合を行うことにより(高分子/液晶)複合系を調製した。 各(高分子/液晶)複合系の相転移温度は偏光顕微鏡観 察により測定し、BP 高安定化の成否を判定した。光 重合性モノマーの重合した割合を表す重合転化率は 赤外吸収(IR)スペクトル測定により評価した。

表1は、一官能性モノマーの化学構造および種々 の光重合性モノマー分率(α)で調製した(高分子/液 晶)複合系を、BP 高安定化の成否により分類したも • ethyl acrylate ; EA  $\int_{0}^{\infty}$ • n-butyl acrylate ; n-BA  $\int_{0}^{0}$ • t-butyl acrylate ; t-BA  $\int_{0}^{0+1}$ • n-hexyl acrylate ; n-HA  $\int_{0}^{0}$ • 2-ethylhexyl acrylate ; EHA  $\int_{0}^{\infty}$ • 3,5,5-trimethylhexyl acrylate ; TMHA  $\int_{0}^{\infty}$ 

図6 高分子によるブルー相の 安定化のために用いた単官能性 モノマー

表1 ブルー相の安定化の成否

mono	<i>a</i> / mol%							
functional monomer	4	4.5	5	5.5	7	10	13	
EA	×	×	×	×	×	×	×	
n-BA	×	×	×	×	×	0	0	
t-BA	×	×	×	×	×	0	0	
n-HA	×	×	×	×	0	0	0	
EHA	×	×	0	0	0	0	0	
TMHA	×	×	0	0	0	0	0	
n-OA	×	×	0	0	0	0	0	

のである。アルキル鎖が長く分枝構造を有する 一官能性モノマーを用いると、低いαで BP を高 安定化できるという傾向が見られた。これより、 アルキル鎖構造が立体的にかさ高い一官能性モ ノマーは大きな BP 安定化効果を有することが 示唆された。BP は液晶分子の配向方向が秩序的 な領域と無秩序に乱れた欠陥から形成されてお り、BP の安定性は欠陥の安定性に強く依存する。 高分子は秩序領域よりも相溶性が高い欠陥内に 濃縮し、欠陥を安定化するすると考えられる。 かさ高い一官能性モノマーを用いた高分子ネッ トワークは液晶分子の配向を乱す効果が大きい と考えられるため、欠陥を安定化する効果が高 く BP を安定化する効果が大きいと考えられる。

図7は、一官能性モノマーとして BP 高安定化 効果を示した EHA を用い、α=7 mol%とした(光 重合性モノマー/液晶)複合系中における光重合

性モノマーの重合転化率および複合系の 相転移温度の紫外光照射時間による変化 である。12 sec 以上の紫外光照射により BP 発現温度範囲の急激な拡大が観測さ れ、測定温度範囲内で他の相への転移は 観測されなかった。一方、紫外光 12 sec 照射直後の重合転化率の変化は緩やかで あり、BP の発現温度範囲が拡大した時点 での重合転化率は 50~57 %であることが 明らかとなった。したがって、in-situ 光 重合法による BP 高安定化には重合過程 初期における光重合性モノマーの挙動が 大きく寄与しており、BP 発現温度範囲は 光重合性モノマーの重合転化率がある臨

また、定温光重合により BP の安定化が可能 な条件について、液晶中に添加する光重合性モ ノマーの組成を種々変えて調査した。図8は、 光重合性モノマー内のEHA/RM257比を種々変 えて調製した(光重合性モノマー/液晶)複合系 の相図である。液晶として、 (JC1041-XX/5CB/ZLI-4572:42.7/42.7/5.6 mol%) 混合液晶を用いた。光重合性モノマーの分率 (α)は複合系全体に対して 8.0 mol%とした。 EHA 分率の増加に伴い、等方相(Iso)/BP II、BP II /BP I および BP I /カイラルネマチック相 (N\*) 転移温度の低下が観測された。 EHA/RM257 比の違いが及ぼす BP 発現温度範 囲への影響はわずかであった。



図7 高分子安定化ブルー相作製過程 におけるモノマーの転化率および相転 移温度の光照射時間依存性





界点を越えた時点で大幅に拡大することが明らかとなった。



図 9 EHA/RM257 比を種々変えて調製 した(高分子ネットワーク/液晶)複合系の 相図である。

図9は、EHA/RM257比を種々変えて調製した(高分子ネットワーク/液晶)複合系の相図で ある。光重合性モノマーの分率(α)は複合系全体に対して8.0 mol%とした。転移温度は紫外 光照射終了後、6 hrs 室温で放置した試料を用いて測定した。光重合性モノマー中における EHA の分率を 60~80 mol%として調製した(高分子ネットワーク/液晶)複合系において、BP の発現温度範囲に大幅な拡大が観測された。これらを高分子安定化 BP と総称する。EHA の 分率を(a)0、(b)30、(c)50 および(d)90 mol%として調製した(高分子ネットワーク/液晶)複合系 における BP の発現温度範囲はそれぞれ(a) 2.5 K、(b)2.4 K、(c)2.2 K および(d)1.7 K であり、 混合液晶において発現する BP(以下、低分子 BP と略称)の発現温度範囲である 1.7 K と比較 して顕著な相違は見られなかった。紫外光照射過程において、EHA 分率を 50 mol%以下とし た系では合計照射時間 10 s 以内に Iso へ、90 mol%以上とした系では合計照射時間 15~60 s の時点で N\*へそれぞれ相転移した。これより光重合過程での複合系の相転移は、BP を安定 化する上で不利であることが明らかとなった。以上の結果から、高分子安定化ブルー相の調 製には BP 発現温度領域内での光重合性モノマーの重合が必要不可欠であり、最適な一官能 性/二官能性モノマー比を選択する必要性が示唆された。

図10は、αを種々変えて調製した(高分子ネットワーク/液晶)複合系の相図である。α=5.5 mol%以上とした複合系において BP 発現温度範囲の顕著な拡大が観測された。図11は、 α=6.3 mol%として調製した(高分子ネットワーク/液晶)複合系における反射スペクトルの温 度依存性である。BPIが発現していることを示す 500 nm 近傍の(110)回折ピークが 100 K 以 上の幅広い温度領域で観測された。α=4.5 mol%とした複合系における BP の発現温度範囲は 3 K 程度であった。これより、高分子安定化 BP の調製には、ある分子量以上の高分子を BP 内に形成させる必要があると考えられる。また、セル厚を 10 µm 以下とした評価セルを用い た際、α=4.5 mol%とした複合系においても一部で BP の構造を安定に保持することができた。 これはセル内部における高分子ネットワークの分布がセル厚方向に対して一様でなく、BP の安定化に必要な高分子の分子量は液晶母体の空間的なサイズにも影響を受けることを示 唆している。





図10 モノマー分率(α)を種々変えて 調製した(高分子ネットワーク/液晶)複合 系の相図

図11 α=6.3 mol%として調製した(高分 子ネットワーク/液晶)複合系における反射 スペクトルの温度依存性

(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

高分子によるブルー相の安定化は、従来、ブルー相は温度範囲が狭いという常識を覆した 成果として国内外で高く評価されている。これまで、ブルー相の実用化を阻んでいた原因の 一つは、温度範囲の狭さであったが、当該成果によりブルー相の実用化に向けた研究が大き く推進できるようになった。今後、この結果が契機となり新規技術が大きく展開することを 期待したい。

4.2 高分子安定化ブルー相の格子構造解析

(1)実施の内容

ブルー相の格子構造を観察するため、以下の試料および条件で高分子安定化ブルー相を調製した。

ネマチック液晶として JC-1041XX(Chisso Co., Ltd.)および 4-cyano- 4'-pentylbiphenyl (5CB)(Aldrich Co., Ltd.)を等重量で用い混合液晶とした。カイラル剤として 2,5-bis-[4'-(hexyloxy)-phenyl-4-carbonyl]-1,4;3,6-dianhydride -D-sorbitol(ISO-(6OBA)2)(synthesized)を種々の分率で用いた。液晶相中に高分子ネットワークを形成させるための光重合性モノマーとして一官能性の n-dodecyl acrylate(12A)(Aldrich Co., Ltd.)および二官能性の RM257 (Merck Co., LTD.)を用いた。光重合開始剤には 2,2-dimethoxy- 2-phenylacetophenone(DMPAP) (Aldrich Co., Ltd.)を使用した。表 2 にその組成を示す。

	monomer		initiator	Liq	stal	
Sample	12A	RM257	DMPAP	JC1041-XX	5CB	ISO-(60BA) <sub>2</sub>
Molar ratio / wt%	50	50		47	47	6
Composite // wt%	7	.7	0.3		92	

表2 高分子安定化ブルー相を調製するための各成分の組成比

コッセル線回折測定は BP の結晶系および結晶方位の評価にしばしば用いられてきた。本 手法を種々の配向制御法で作製した高分子安定化ブルー相について用い、基板法線方向のみ ならずセル面内における配向の評価を試みた。図12(a)は作製した高分子安定化ブルー相の 赤色 platelet におけるコッセル線回折像である。得られた回折像より BP 三次元立方格子は体 心立方格子構造であり赤色の platelet が(110)面が基板に平行であることが確認された。 同様に垂直配向膜を用い作製した高分子安定化ブルー相においてコッセル線回折測定を行 った。(110)面が基板に平行である場合のコッセル線模様が見られたことより垂直配向膜を用 いると(110)面が基板に平行となることが確認された。しかしながらコッセル線模様の示すセ ル面内の結晶方位は測定箇所によってことなり、面内の配向はランダムであると考えられる。



図12(a) 高分子安定化ブルー相の赤色 platelet におけるコッセル線回折像

Homogeneous alignment layer

図12(b) 各配向膜を用い作製した高 分子安定化ブルー相において達成され る配向状態の模式図

すなわち垂直配向膜により[110]軸 が基板面に垂直な一軸配向が達成 されたと結論づけられる。水平配向 膜を用い作製した高分子安定化ブ ルー相においては同様に(110)面が 基板に平行である場合のコッセル 線模様が観察された。測定箇所を移 動させても面内において一定の方 向に[001]軸が配向したモノドメイ ンが達成されていることが確認さ れた。図12(b)に各配向膜を用い作 製した高分子安定化ブルー相にお いて達成される配向状態の模式図 を示す。

三次元立方格子の配向状態の詳 細を明らかにすることができたた め続いてその周期構造の直接観察 を試みた。図13は高分子安定化ブ ルー相の共焦点レーザー顕微鏡像 である。個々の platelet の内部に数 100 nm オーダーの周期構造が確認 された。これまでの実験結果同様、 水平配向膜を用いて作製した高分 子安定化ブルー相においては広範 囲にわたり均一な周期構造が確認 された。以下この周期構造について 解析を行った。

これまでの実験結果より水平配 向膜を用いるとBP三次元立方格子 の[110] 軸が基板に垂直かつ[001] 軸が一定方向に配向していること が明らかとなった。図14にBP三 次元立方格子の(110)面における断 面モデル図を示す。観察された縞状

の周期構造において、周期幅は 221 ± 6 nm であった。一方、BP立方格子のBragg回折に基 づく反射スペクトルおよび試料の屈折率から BPの格子定数は 299 ± 12 nmと見積もられ た。この値よりBP構造モデル中の(110)面内に おける二重ねじれ円柱と呼ばれる液晶分子配 列の間隔は 211 ± 8 nmと計算される。この値 が周期幅と良い一致を示したことから、縞状 組織は図 1 4 の(110)+1/8 に示される二重ねじ れ円柱の配列であることが示唆された。また、 同じ(110)面において図 1 3 (d)に示す格子状 パターンが観察されることもあった。モデル 解析の結果、このパターンは図 1 4 に示す



図13 高分子安定化ブルー相の共焦点レーザ走査顕 微鏡観察像((110)面)。



図14 ブルー相Iの(110)面における二 重ねじれシリンダーの配列

(110)-1/8面の二重ねじれ円柱の断面 の配列とよい一致を示すことが明 らかとなった。

興味深いことに、共焦点レーザー 顕微鏡像は、スキャンレーザー波長 よりも若干長波長域でフィルタリ ングして観察することにより、より 鮮明な像が得られる。この理由とし て、液晶による非弾性散乱を検知し



図13' 高分子安定化ブルー相の共焦点レーザ走 査顕微鏡観察像((111)面)。

ている可能性がある。観察メカニズムは不明であるが、この結果はブルー相を非破壊で直接 観察した初めての事例であり、ブルー相の研究上意義のあることと言える。また、蛍光色素 からの発光を併用することにより図13'のように(111)面の構造が明確に観測できた。

次に、高分子安定化ブルー相中での高分子の凝集構造を小角 X 線を用いて解析した。試料には、低分子液晶として 4-cyano-4'-pentylbiphenyl(5CB, Aldrich Co., Ltd.)およびフッ素系 混合液晶 JC-1041XX(Chisso Co., Ltd.)を等モルで混合したもの、高分子ネットワークを形成 させるための光重合性モノマーとしてヨウ素原子を付加させた 2-ethylhexyl acrylate(Aldrich Co., Ltd.)などの分岐アルキル鎖を有するアクリル酸エステルとヨウ素原子を付加させた RM257(Merck Co., Ltd.)などの液晶性骨格を有するジアクリル酸エステルの混合物を用いた。 また、カイラル剤として当研究室で合成した ISO-(6OCB)を用いた。種々の分率で調製した 試料を等方相の状態でガラスセル中に注入した後、ブルー相 (BP) が発現する温度領域で 紫外光を照射し(PN/BP)複合系を調製した。

調製した複合系の小角 X 線散乱測定を財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI/Spring8)のBL40B2を用いて行った。入射 X 線波長を 0.15nm、カメラ長 2.13m と し、試料の温度を DSC を用いて制御した。

図15は、高分子をヨウ素でラベル化した複合系試料の小角 X 線散乱パターンである。 ここで、(a)キラルネマチック相で重合、(b)ブルー相で重合(高分子安定化ブルー相、(c)等 方相で重合、である。(a)キラルネマチック相で重合、および(c)等方相で重合を行った場合 には明確な回折は観測されなかったが、(b)ブルー相で重合(高分子安定化ブルー相)を行っ た場合、回折による複数の同心円状のデバイリングが観測された。このことは、(a)、(c)で は高分子の凝集構造は無秩序であるが、(b)において高分子が周期的な構造を形成しているこ とを意味する。回折は小角側から少なくとも4つ確認でき、ブラッッグの式から算出される d-スペーシングの比は小角より1:0.88:0.66:0.49 であった。図1(d)の線欠陥の構造から構造因 子を計算した結果、回折が起こるべき面は{211},{220},{321},{422}・・・であり、その面間 隔の比は、1:0.87:0.66:0.50 となる。この d-スペーシングの比は実験結果と計算値はよい一致 を示した。



図15 高分子をヨウ素でラベル化した複合系試料の小角 X 線散乱パターン。(a)キラ ルネマチック相で重合、(b)ブルー相で重合(高分子安定化ブルー相、(c)等方相で重合。

さらに図16の結果では、デバイリングに加え {211}, {220}のリング上に明確なスポットが確認でき た。このスポットの位置は図1(d)の構造の{110}面に 垂直に X 線が入射したときに予想される回折の位置 とよく一致した。

ブルー相の立方格子の格子定数は液晶分子のらせ んピッチに対応する。したがって、ブルー相の格子定 数はカイラル剤の濃度の増加とともに減少する。図4 はカイラル剤の濃度が 6,7,9wt%における高分子安定 化ブルー相の{110}面からの光の選択反射波長に対し て小角 X 線によって求めた {211}、 {220} の面間隔をプ ロットしたものである。図17より、光の選択反射波 長および{211}、{220}の面間隔がカイラル剤濃度の増 大とともに減少したこと、およびこれらの間によい直 線関係があることがわかる。すなわち、ブルー相中の 高分子の周期はブルー相の格子の大きさに応じて変化していることが明らかとなった。



高分子をヨウ素でラベ 図16 ル化した複合系試料の小角X線散 乱パターン。モノドメインからの スポットが現れた。

以上より、高分子安定化ブルー相において高分子はブルー相の欠陥構造とよく合致する三 次元周期構造を形成していることが実証され、ブルー相の線欠陥に濃縮されていることが強 く示唆された。研究代表者らは、高分子によるブルー相の安定化のメカニズムとして、高分 子がブルー相中の線欠陥に濃縮され、線欠陥構造が安定化されたためと解釈していたが、今 回の結果はこの考察を強く支持するものと言える。



図17 カイラル剤の濃度が 6,7,9wt%における高分子安定化ブルー相の{110} 面から の光回折波長に対する小角 X 線によって求めた {211}、 {220} の面間隔のプロット。

また、ブルー相は I. II. III の三種あることが知られ、今回測定したのはブルー相 I であ る。これまで知られている実験結果では、ブルー相Iの線欠陥の構造としては、図1(d)に示 した構造の他に図18の構造の可能性も否定できない。理論的にわずかに図1(d)の構造の方 が安定とされることから、一般的に図1(d)の構造がブルー相Iの欠陥構造と認められてきた。

もし、図18の構造であると仮定すると、構造因子の計算から X 線回折は {110},{220},{310},{400}・・で起こることになり、今回の実験結果と一致しない。従って、 ブルー相I欠陥構造は図18の構造ではないと言える。



図18 ブルー相Iの欠陥構造のもう一つのモデル

以上より、これまで不明であった高分子安定化ブルー相の高分子の凝集構造とブルー相 I のモデル構造(図 1(d))の妥当性が実験的に初めて実証された。

(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

これまで、ブルー相の構造は限られた実験事実に基づき理論的な考察の元で決定されて いた。したがって、従来の構造モデルは、実験的には十分検証されたとは言えなかった。 今回の結果は、ブルー相の構造を実験的に決定づけるものとして基礎学術的に意義の高い ものである。今後は、この構造に基づくフォトニック結晶としての応用に発展すると期待 できる。

4.3 ブルー相Ⅱの安定化

(1) 実施の内容

ブルー相Ⅱは、ブルー相Ⅰとブルー相Ⅲまたは Iso 相の間の極わずかの温度範囲に現れ、 ブルー相Ⅰよりさらに安定性が低い。一方で、ブルー相Ⅰとは異なり単純立方の対称性をも ち、同一のピッチ長のキラル液晶を用いた場合、最大回折波長はより低波長となる。この点 において、表示素子などの応用に優位になることがある。しかし、ブルー相Ⅱはブルー相Ⅰ と同じ条件では安定化せず、さらに厳しい条件が求められる。ここでは、ブルー相Ⅱの安定 化が可能な重合温度範囲の探索を行った結果について報告する。

液晶は、4-cyano-4' -pentylbiphenyl(5CB)(Merck Co., Ltd.)およびネマチック液晶組成物 JC1041XX(Chisso Co., Ltd.)の等重量混合物にカイラル剤 ISO-(6OBA)2(synthesized)を加える ことにより調製した。BPII内に高分子ネットワークを形成するための光重合性モノマーと して、n-dodecylacrylate (Lancaster)および RM257 (Aldrich) を等重量で混合したものを用いた。 光重合開始剤には 4,4-bis(dime thylamino) benzophenone(BDMABP)(東京化成)を用いた。光重 合は BPI の場合と異なり可視光を用いた。

ブルー相(BP)Ⅱの安定化温度を厳密に求めるため温度勾配を与えることができるHot Stageを用いた。図19にBPⅡ安定化前後で観察された偏光顕微鏡観察像を示す。この時の 温度勾配ユニットにおけるHOT STAGEの両サイドの設定温度は42℃および35℃とした。図 19のPOM像における右側HOT STAGEが42℃左側HOT STAGEが35℃に対応する。光照射 前にBPⅡを示していた領域の大部分は他相へ相転移した。特に、低温領域に発現したBPⅡ (BPIと接するBPⅡ)はBPIへ、高温領域に発現したBPⅡ(等方相と接するBPⅡ)はN\*と思わ れる液晶相に相転移した。一方、ある特定の温度領域においては安定化したBPⅡの組織が 観察された。この安定化した温度領域を調べるために、(JC1041XX/5CB)混合液晶を種々の 分率で調製した試料を用いた。JC1041XXおよび5CBはそれぞれ相転移温度(T<sub>N-I</sub>)が異なるた め、混合分率によって(JC1041XX/5CB)混合液晶の(T<sub>N-I</sub>)は変化する。これらのT<sub>N-I</sub>の異なる混 合液晶を評価用セルに注入し温度勾配をかけたところ、T<sub>N-I</sub>と等しい温度上でネマチック相-等方相境界面が確認される。種々の分率の(JC1041XX/5CB)混合液晶を用いて、温度勾配下 での位置と温度の換算データを得た。このデータを基に、図19における位置と温度の関係 を求めた。この結果から、高分子安定化BPIIの調製温度は38.2 ~38.5 ℃の非常に狭い温度 範囲が適していることが明らかとなった。この結果が妥当性を明らかにするために、種々の 温度でセル全体の温度を一定に保ち、光重合を行ってBPIIの安定化を確認した。その結果、 38.3 ℃での重合においてBPIIの他相との共存は確認されず、最も相単独の安定性が高いこ とがわかった。また図19から、BPIIの安定化幅が減少した一方BPIの安定化幅は増加し た(高温側に安定化温度がシフトした)。これは、重合中にポリマーが液晶系内から液晶系外 に排出された際に相転移温度が全体的に高温側にシフトした結果、BPIが高温側に出現し、 そのまま安定化された理由によるものだと考えられる。



図19 BPII安定化前後で観察された偏光顕微鏡観察像

安定化に成功した BPIIの偏光顕微鏡写真と反射スペクトルを図20に示す。BPIIは 100K 以上の温度範囲にわたり安定に保持された。

(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

これまで、ブルー相 II を安定化させ温度範囲を広げた報告例はなく、本研究成果が世界で 初めてである。ブルー相 II のディスクリネーションは相互に入り組んだ二重ダイヤモンド構 造をとっているため、フォトニック結晶の応用ではブルー相 I とは異なる特色が期待できる。 また、ブルー相 I に比べ、最長回折波長が低キラリティで紫外域にシフトできるため、表示 素子や光スイッチング素子への応用にも優位性を持っている。今後、光学素子材料への応用 が期待できる。



図20 安定化に成功した BPII の偏光顕微鏡写真と反射スペクトル

4. 4 高分子安定化ブルー相によるレーザ発振

(1) 実施内容

光学波長オーダーで周期的な屈折率(誘電率)の空間的変調構造を有する物質はフォトニック結晶と呼ばれ、その内部には光の伝播が禁止されるフォトニックバンドが現れる。フォトニック結晶の示す代表的な機能として、内部周期構造をブラッグ共振媒体とする分布帰還型レーザ発振がある。本研究では、高分子安定化ブルー相の周期構造を利用したレーザ発振 挙動を解析した。

-							
	Mor	nomer F	Photoinitiat	or Li	quid Crys	stal	Dye
Sample	12A	RM257	DMPAP	JC1041->	XX 5CB	CB15	PM-597
Weight ratio / wt%	% 50	50		19	14	67	
Composit wt%	te/	7.5	0.3		91.7		0.5

表3 レーザ発振測定に用いた試料の組成

ネマチック液晶には フッ素系混合液晶である JC1041-XX (Chisso Co., Ltd)および 4-cyano-4'-pentylterphenyl(5CT) (Aldrich Co., Ltd)を用いた。一方カイラル剤として 4-cyano-4' (2-methyl)butylbiphenyl (CB15) (Merck Co., Ltd)を用いた。液晶相中に高分子ネットワークを形 成させるための光重合性モノマーとして一官能性の n-dodecyl acrylate(12A)(Aldrich Co., Ltd) および二官能性の RM257 (Merck Co., LTD)を用いた。光重合開始剤には 2,2-dimethoxy-2phenylacetophenone(DMPAP) (Aldrich Co., Ltd)を使用した。レーザー発振を行うための蛍光色 素 として 1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6di-tert-butylpyrro methane-difluoroborate (PM-597) (Exitone Co., Ltd)を用いた。次表 に(光重合性モノマー/混合液晶)複合系に おける各成分の組成比を示す。種々の分 率で調製した試料を厚さ 13µm のガラス セルに注入した。

実験で用いた蛍光色素 PM-597 の吸収 および蛍光スペクトルを測定した。吸収 スペクトルは測定波長 450~600 nm で行 った。一方蛍光スペクトルは励起波長 500 nm、測定波長 500~700 nm で行った。図 21に PM-597 の吸収および蛍光スペク



図21 PM-597 の吸収および蛍光スペクトル

トルを示す。吸収のピークは 520 nm、蛍光のピーク 580 nm に存在することを確認した。 反射およびレーザー発振スペクトル測定の測定は対物レンズ(×20 および×50)を用い、い ずれの測定も 30 µm サイズで行った。偏光顕微鏡観察において BP platelets の様子と測定位 置を確認した。また反射スペクトル測定より BP 三次元周期構造に起因したブラッグ波長を 確認した。レーザー発振を行うために高分子安定化ブルー相中に分散した蛍光色素の励起光 源には波長 532 nm、パルス幅 8 ns の Nd:YAG の 2 倍高調波を用いた。

図22に高分子安定化ブルー相の偏光顕微鏡像を示す。調製した高分子安定化ブルー相は308K以下の温度領域においてBPIを発現した。下限に関しては93Kまで偏光顕微鏡観察よりBP plateletsの存在を確認しているがそれよりも低温領域においては測定を行っていない。BP platelet は様々な色を呈するがこれはBP 三次元立方格子のそれぞれ異なった面が 基板に対して平行に存在するためであると考えられる。

図23は色素含有高分子安定化ブルー相の赤橙色および青 色ドメインの紫外・可視吸光および反射スペクトルである。 647nm付近の反射は赤橙色ドメインからのもので(110)面から



図22 高分子安定化 ブルー相の偏光顕微鏡 像

の反射に対応する。536nm付近の大きな吸収は分散させた色素の吸収によるものである。蛍 光スペクトルの偏光解析の結果、(110)からの発光は右円偏光では(110)のストップバンド付 近で減少しているが、左円偏光等方的に分散した色素から期待されるスペクトルと類似した プロファイルとなった(図23(a))。パルスレーザによる励起により、右円偏光のシングル モード発振ピークが観測された(図24(b))。レーザ発振波長と反射スペクトルの比較から、 発振ピークはストップバンドの高エネルギー端から現れているのは明らかである。このこと から、レーザ発振がブルー相の格子構造のフォトニック効果によって生じたと言える。図2 4(b)に示すように、レーザ発振は円偏光の向きに敏感であり、右円偏光で選択的に起こって いることがわかる。このこともレーザ発振がブルー相の格子構造のフォトニック効果によっ て生じたとを支持する。図25は発振強度の励起エネルギー依存性である。レーザ発振のし きい値は 8.3nJ/pulse(0.42mJcm<sup>-2</sup>に相当)であり、この値は従来より観測されているキラル ネマチック相によるレーザ発振に比べて著しく低い。また、図24(b)に示したライン幅は 0.09nmであり、一般の分布帰還型のレーザ発振と同程度である。これらの結果は、高分子安 定化ブルー相の秩序構造の周期性がかなり高いことを意味する。高分子の存在が、液晶の熱 揺らぎを抑制していることが原因として考えられる。



図23 色素含有高分子安定化ブルー相の 赤橙色および青色ドメインの紫外・可視吸 光および反射スペクトル



図24 蛍光スペクトルおよびレーザ発 振スペクトル (**r-cp**:右円偏光、**l-cp**:左円偏 光)



図25 レーザ発振強度の励起エネルギー依存性

図26はレーザ発振の波長としきい値の温度依存性である。高分子によって安定化されてい ない場合は1℃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~ 38℃の広い温度範囲で安定なレーザ発振が観測された。40℃以上に加熱するとブルー相は等 方相に転移し発振は観測されなくなった。再び、40℃以下に冷却すると、可逆的にレーザ発 振が観測された。



図26 レーザ発振の波長としきい値の温度依存性

以上のように高分子安定化ブルー相において幅広い温度範囲にわたりシャープで低しき い値の、ブルー相格子のフォトニック効果によるレーザ発振が観測された。

(レーザ発振の実験は横山士吉(独立行政法人 通信総合研究所)によって行われた。)

(2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

液晶を用いたレーザ発振の分野では、大阪大学の尾崎先生・吉野先生、東工大の竹添先生、 米国ケント大の P. Palffy-Muhoray らが先駆的な研究を行っている。今回の結果は三次元スト ップバンドを有するブルー相からのレーザ発振を広い温度範囲で観測した点にこれまでに ない新規性を有し、高分子安定化ブルー相の特徴が有利な方向に活かされている。今後、高 分子安定化ブルー相の三次元フォトニック効果と電場応答性などを組み合わせたチューナ ブルフォトニック結晶への応用が期待できる。

4.5 高分子安定化ブルー相の電気光学効果

(1) 実施内容

従来の液晶表示素子では液晶は厚み5µm程度のサンドイッチセル内で均一な配向状態にあり、電場の印加による配向方位の変化は分子の協同的な相互作用により、あたかも全体が一つの弾性体のように振る舞う。そのため液晶の電場応答は物理的に弦の弾性変形とアナロジーがある(ただし、液晶の場合は慣性は無視される)。弦の振動数は、同一の弾性率のものを用いたとしてもその長さに依存し、短いほど振動数は高くなる。これと同様に、液晶の応答においても弾性変形しうる領域のサイズが小さいほど速い応答となる。実際、セル厚を薄くすれば応答が速くなることは良く知られている。高分子安定化ブルー相は、二重ねじりシリンダーやディスクリネーションの格子で規定された短距離の相関長をもつ相であり、いわば液晶組成物の内部に弦の節に対応する固定端が導入された状態に等しい。このような構造では、電場に対する全体の大きな協同的な応答は消失し、それぞれの短い弦の速い応答のみとなる。従って、応答速度は従来の液晶に比べ格段に速くなる。

ただし、液晶内部に固定端入ることは屈折率の空間的な変調を誘起させることになり、光 の散乱や回折が生じる。この変調構造が不規則になると幅広い波長の光に対して散乱が起こ り、液晶は白く白濁する。また、規則的な構造の場合で、その周期が光の波長オーダーの場 合、特定の光を回折し着色して見える。表示素子や光シャッターとして応用する場合、この ような現象は不都合であるので、その内部構造が可視光の波長よりも十分小さくすることに よって、無色透明な高速液晶が得られる。例えば、ブルー相の最長回折波長を紫外域に移動 すれば、高速応答で無色透明な材料の実現が期待できる。本研究では、高分子安定化ブルー 相の電気光学効果の評価と表示素子への応用の可能性を検討した。

液晶にはフッ素系混合液晶である JC1041-XX (Chisso)、4-cyano-4'-pentylbiphenyl(5CB) (Aldrich)およびカイラル剤である ZLI-4572 (Merck)を混合したものを用いた。液晶相中に高 分子ネットワークを形成させるための光重合性モノマーとして一官能性の 2-ethylhexyl acrylate(EHA) (Aldrich)および二官能性の RM257 (Merck)を用いた。光重合開始剤には 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone(DMPAP) (Aldrich)を使用した。Table 3-1 に(光重合性モノ マー/混合液晶)複合系における各成分の組成比を示す。(EHA/RM257:70/30 mol%)混合モノマ ーと(JC1041-XX/5CB/ZLI-4572:47.2/47.2/5.6 mol%)混合液晶を種々の分率で混合し、(光重合 性モノマー/混合液晶)複合系とした。DMPAP は、混合モノマーに対して 5 mol%となるよう に調製した。

表 4	雷気光学測定に用い	た試料の組成
X <del>1</del>	电入几于例及飞行机	

	Moi	nomer	Photoinitiator	Lic	uid Cry	stal
Sample	ЕНА	RM257	DMPAP	JC1041-XX	5CB	ZLI-4572
Molar ratio / mol%	70	30		47.2	47.2	5.6
Composite	$\alpha \operatorname{mol} \%$		0.05∙ <i>α</i> mol%	(100-1.05· <i>α</i> ) mol%		

以下、複合系中の光重合性モノマーの分率をαとする。また混合液晶のみの系において発現 するBP(α=0 mol%)を低分子BPと略称する。種々の分率で調製した(光重合性モノマー/液晶) 複合系を等方相の状態で評価用セル中に注入した。評価用セルとして、セル厚 13~25 μmの サンドイッチ型ITOガラスセルを用いた。調製した(光重合性モノマー/混合液晶)複合系にお

いて発現した液晶相は、高温側からBP II、BPIおよびカイラルネマチック相 (N\*)であった。ガラスセルの温度を複合 系がBPIを発現する温度領域で一定に 保持し、 $1.5 \text{ mW cm}^2$ (365 nm)の紫外光を 照射することで高分子安定化BPを調製 した。紫外光照射の手順は、照射時間/ 照射回数の順に1 s/5 回、2 s/2 回、3 s· 5 s· 15 s· 30 s· 30 min/1 回とし、照射 間隔を10 sとした。液晶相の同定は偏光 顕微鏡観察より行った。偏光顕微鏡は ECLIPSE E600W (Nikon Co., Ltd.) を用 い、直交ニコル下で観察を行った。



図27 光スイッチング測定装置のブロックダ イアグラム

BP の電気光学応答時間を評価するため、光スイッチング測定を行った。図2

7は光スイッチング測定装置のブロックダイアグラムである。入射光源として He-Ne レーザ ー(λ= 632.8 nm)を用い、電界印加による透過光強度の変化をフォトダイオードで検出した。 測定用セルは、のサンドイッチ型 ITO ガラスセルを用いた。入射光の偏光方向は電界方向に 対して 45°とし、検光子はクロスニコル状態となるように設置した。入射光の伝搬方向と電 界方向とのなす角を¢と定義し、¢=0°および 45°として測定を行った。

低分子のみから成るBPの応答特性を 325.5 Kにおいて測定した。印加電界は 1.2 V µm<sup>-1</sup>、 パルス幅 150 µsのパルス状直流電界とした。得られたスイッチング曲線に次式を適用するこ とで応答時間を算出した。

$$I = I_o + a \cdot \exp\left\{-\left(\frac{t - t_o}{\tau}\right)^{\beta}\right\} \qquad (0 < \beta \le 1)$$
(1)

Iは透過光強度、aは変位振幅、tは時間、  $\tau$ は応答時間および $\beta$ は応答時間 $\tau$ の分 布を示す。なお、βが1に近づくほど応 答時間 rの分布が狭いことを示す。電界 印加前および電界除去後の透過光強度 が一致したことから、観測された透過 光強度の変化は電界誘起相転移ではな くBPI自身の電界応答に起因してい ると考えられる。BPIの立ち上がりお よび立ち下がり応答時間はそれぞれ25 μs、13 μsであった。電界に対するBPの 応答には、明確な2つの緩和時間が存 在することが知られている。緩和時間 が~10<sup>-3</sup> sの速い応答は、BP立方格子内 での局所的な分子再配列に起因する。 一方、~10 sの遅い応答は、構造周期の



図28 高分子分率α=6.3 mol%として調製した 高分子安定化 BP の(a)φ=45 °および(b)φ=0 °にお ける光スイッチング曲線

変化つまりBP格子の歪みに対応する。これらの過去の報告例と対応させると、観測された 透過光強度の変化は、BPを形成する液晶分子の局所的な再配列に起因していると考えられ る。1.2 V μm<sup>-1</sup>以上の直流電界を印加すると、透過光強度が大幅に増大し可逆的なスイッチ ング曲線を得ることができなかった。これは、BPIから光学的に異方性を示す他の液晶相 への相転移が誘起されたためである。

図28は、α=6.3 mol%として調製した高分子安定化 BP の(a)φ=45°および(b)φ=0°における光スイッチング曲線である。高分子安定化 BP は光学的に等方性であるため、(a)φ=45°における透過光量の顕著な変化は高分子安定化 BP に複屈折が誘起されたことを示している。

これより、高分子安定化 BP 内の液晶 分子は高分子ネットワーク存在下に おいても動的な性質を失っていない ことが明らかとなった。一方(b) (=0° では、電界印加前後の透過光強度の 変化が非常に小さく、電界方向に対 して垂直な面内の屈折率変化はほぼ 一様であることが示唆された。図2 9に、予想される電界存在下での高 分子安定化 BP の屈折率楕円体を示 した。電界印加により誘起された高 分子安定化 BP の光学的異方軸は電



図29予想される電界存在下での高分子安定化 BP の屈折率楕円体 界方向に対して平行であると考えられる。

観測された高分子安定化BPの電気複屈折の応 答時間を評価するために光スイッチング測定を行 った。図30は、 $\alpha$ =6.3 mol%として調製した高分 子安定化BPの 295.5 Kにおける光スイッチング曲 線である。印加電界は、周波数100 kHz、4.9 V  $\mu$ m<sup>-1</sup>、 印加時間10 msの正弦波交流電界とし、 $\phi$ =45°に設 定して測定を行った。得られた光スイッチング曲 線に(1)式を適用することで評価した立ち上がり および立ち下がり応答時間( $\tau_{rise}$ 、 $\tau_{decay}$ )はそれぞれ 290  $\mu$ s、21  $\mu$ sであった。

次に、測定温度およびネットワークを形成する 高分子鎖が応答時間に及ぼす影響を評価した。図 31は、 $\alpha$ を種々変えて調製した高分子安定化BP の $\tau_{rise}$ の温度依存性である。 $\alpha$ の増加に伴い $\tau_{rise}$ が短 縮した。これは、高分子BP内の高分子分率の増加 に伴い系全体の配向秩序が低下した結果、電界印 加により協同的に運動する液晶ドメインのサイズ が低減したためであると考えられる。高温領域で は、液晶分子の熱運動性が向上したことを裏付け る $\beta$ の上昇が観測され、 $\tau_{rise}$ も10<sup>-5</sup>sオーダーまで短 縮した。

図32は、αを種々変えて調製した高分子安定化 BPにおけるτ<sub>decav</sub>の温度依存性である。比較のため、 325.5 Kにおいて評価した低分子BP(α=0 mol)の  $\tau_{decay}$ も同時に示した。立ち上がり過程と同様に $\alpha$ の増加に伴う $\tau_{decay}$ の短縮が観測された。 $\alpha=15.0$ mol%とした高分子安定化BPの 295.5 Kにおけ る応答時間は、325.5 Kで観測された低分子 BP(α=0 mol%)の応答時間と比較して液晶分子 の熱運動性に大きな違いがあるにも関わらず 同程度であった。さらに高温領域では、低分子 BPでは観測例のない 10<sup>-6</sup> sオーダーの非常に高 速な応答が観測された。これらの結果は、高分 子鎖による液晶分子の配向束縛効果であるア ンカリング効果の影響を示唆している。電界除 去時に元の平衡状態へ再配列しようとする液 晶分子に対してアンカリング効果による復元 力が付加された結果、液晶単独では実現できな い高速な応答が可能になったと考えられる。



図30 高分子分率α=6.3 mol%として 調製した高分子安定化 BPの 295.5 K に おける光スイッチング曲線



図31 高分子分率αを種々変えて調製し た高分子安定化BPのτ<sub>rise</sub>の温度依存性

上述したとおり、表示素子材料は無色透明が必要条件であり、ブルー相のブラッグ回折に 基づく呈色は、ねじれのピッチを小さくすることで解消する必要がある。発現する BP の回 折波長を 380 nm 以下に制御するため、(JC1041-XX/5CB/ZLI-4572)混合液晶にカイラル剤 CB15 (Aldrich)を適量導入した。試料は観察方向に対して垂直方向に電界を印加するため図 3 3 に示す櫛歯型電極付きセルにサンドイッチした。 (JC1041-XX/5CB/ZLI-4572/CB15: 37.2/37.2/5.6/20 mol%) 混合液晶における反射スペクトルの温度依存性を測定したところ、 370 nm 近傍に観測された反射ピークは BP 立方格子の(110)回折ピークであり、その発現温度



図32 高分子分率αを種々変えて調製した高分子安定化BPにおけるτ<sub>decay</sub>の温度依存性

範囲は約1Kであった。その試料は偏光顕微 鏡観察においてBPの回折波長が380nm以下 に存在するため暗視野となった。306K以下 では、反射ピークの消滅とともにN\*に起因す る focal conic 組織が観測された。以上の結果 から、調製した混合液晶において発現する低 分子 BP が目的の条件を満たすことが示され た。

図34は、調製した(高分子ネットワーク/ 液晶)複合系における反射スペクトルの温度 依存性である。BP が発現していることを示す 顕著な反射ピークが幅広い温度領域で観測さ れた。また観測された回折波長が 370 nm 近傍 であったことから目的の光学的特性を有した 高分子安定化 BP が得られたと考えられる。 296.5 K における偏光顕微鏡像は暗視野であ った。

調製した高分子安定化BPに、周波数 100 kHz、4.9 V μm<sup>-1</sup>の正弦波交流電界を印加した ところ、電極間の高分子安定化BPに複屈折が



図33 櫛歯電極付きセルの模式図



図34 反射波長が紫外域となるように 調製した高分子安定化ブルー相の反射ス ペクトルの温度依存性



図35 電界誘起リターデーションの電界強度依存性

誘起されたことを示す透過光量の著しい増大が観測された。図35は単色光源(530 nm)を用 い測定したリタデーションを、印加電界の二乗に対してプロットしたものである。測定は 293 Kで行った。算出した見かけのカー係数は、2.05×10<sup>-10</sup> mV<sup>-2</sup>であった。この値は、二トロ ベンゼンの約100 倍もの大きさに相当する。次に、電気複屈折の応答時間を評価した。図3 6 は、293 Kにおいて観測された高分子安定化BPの光スイッチング曲線である。得られた曲 線に(1)式を適用し評価した応答時間は、立ち上がりが147 μs(β=0.43)および立ち下がりが23 μs(β=0.53)であった。

現在は、液晶組成物を最適化することによりKerr係数が  $2.5 \times 10^9 \, \text{mV}^2$  程度に達している。 この試料を用いれば、電極間距離  $3\mu$ m、有効光路長  $5\mu$ mにおいて約 19Vで最大透過率(リタ ーデーション= $\lambda/2$ )が達成できることになり、TFT駆動(15V以下)が現実味を帯びてき た。 (2) 得られた研究成果の状況及び今後期待 される効果

本研究成果は、光学的等方性の液晶によるKerr効果タイプの全く新しい表示モードの提案につながった。従来のネマチック液晶を用いたモードでは、他の表示素子に比べ、応答速度が小さくラビングなどの配向処理が必要などの課題を抱えていた。本表示モードは、高速、ラビングフリー、広視野角などの優位性を持ち、従来の液晶表示素子の欠点を革新的に解決できる可能性を有している。

現在、この研究は科学技術振興機構・実 用化のための育成研究として発展的に引き 継がれ、チッソ、日本油脂、日立製作所、



図36 293 K において観測された高分子安 定化 BP の光スイッチング曲線

セイコーエプソン等と共同で実用化を目指している。

5. 類似研究の国内外の研究動向・状況と本研究課題の位置づけ

研究代表者らの高分子安定化ブルー相の発表(Nature Materials, 2002)以降、ブルー相の 発現温度範囲を広げようとする試みは、様々なアプローチにより行われるようになった。吉 澤らは、T字型液晶分子を合成し、ブルー相の温度域が13℃となることを見いだしている。 T字型液晶分子の二軸性が作用しているとの推論を行っている(J. Mater. Chem., 2005)。 また、Coles らは撓電性(flexoelectricity)の大きな二量体液晶において、ブルー相の温度範 囲が44℃に広がることを報告している(Nature, 2005)。撓電性がディスクリネーションを安 定化していると考察している。この系では、電場印加によってブルー相の格子による回折波 長が可逆的に変化するので応用上興味深い。以上のように、ブルー相の温度範囲の狭さを解 決する技術は近年急速に発展し、ブルー相が実用化に向けての土俵に上がれる時がようやく 来たと言えよう。

フラットパネル型表示素子は近年急速に普及し、大画面化・高画質化の競争が激化してい る。液晶表示素子はパソコンのモニターとしては主流となっているが、テレビなどの大画 面・動画表示に対しては応答の遅さとラビング処理などに起因する低歩留まりが大きな課題 となっている。これらの問題が克服されれば液晶テレビの性能は革新的に向上し、コストも 低減することが期待される。本研究で示した、高分子安定化ブルー相の高速応答性は、液晶 表示素子の優れた解像度や画質を維持しながら、動画追従性を格段に向上させ、さらにラビ ングプロセスを排除すことによる製造歩留まりの向上も可能にする。

高速応答を示す液晶材料としては強誘電性液晶が知られているが、均一配向の維持などに 課題を抱えており根本的なブレークスルーが必要とされている。高分子安定化ブルー相を用 いて、光学的等方性-異方性の高速スイッチングにより表示素子に応用しようとする試みは、 基本概念そのものが研究代表者らによる初めての提案であり、他に類を見ない独創的な成果 である。現在広く使われるようになった液晶表示素子の欠点を一挙に解決できる画期的技術 として注目されている。

#### 6. 研究実施体制

(1)体制

基本的にさきがけ研究と同様に個人研究として行ったが、下記の共同研究者および 共同研究企業の協力を得た。

#### 共同研究者:

久門義明(九大院工→富士写真フィルム)、長谷場康宏(九大院工、チッソ)、内田公典(九大院工→三井化学)、平田真一(九大院工→大日本インキ化学工業)、長井由輔(九大院総理工→三井アルミ)、吉田章悟(九大院総理工→チッソ)、伊是名省吾(九大院総理工)、岩田崇(日本油脂)、山本真一(チッソ石油化学)、東口顕士(九大先導研・学術研究員)樋口博紀(九大先導研・助教)、横山士吉(独立行政法人 通信総合研究所→九大先導研)、佐々木園(財団法人高輝度光科学研究センター)、長村利彦(九大院工・教授)、梶山千里(九大・総長)

## 共同研究企業:

チッソ株式会社 (液晶組成物 JC-1041XX はチッソ石油化学より提供していただいた。) 日本油脂株式会社

7. 研究期間中の主な活動

日立製作所、セイコーエプソン、等デバイスメーカーとの連携を行い、実用化への積極的 な検討を行った。

8. 発展研究による主な研究成果

(1)論文発表・著書(英文論文 12件 邦文論文 4件)

- Fast Electro-Optical Switching in Polymer-Stabilized Liquid Crystalline Blue Phases for Display Application
   H. Kikuchi, H. Higuchi, Y. Haseba, T. Iwata
   Proc. SID2007, in press
- Confocal Laser Scanning Microscopic Observation of Polymer-Stabilized Blue Phase I H. Kikuchi, S. Hirata, K. Uchida Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 465, pp. 283-288(2007).
- Light Diffraction Studies on Director Arrangement in Polymer-Pinned Striped Pattern Obtained via the Electric Field-Induced Fréedericksz Transition of Nematics K. Izumi, T. Nagamura, H. Kikuchi Liquid Crystals, Vol. 33, pp. 665-670(2006).
- 4) Electro-Optic Effects of the Optically Isotropic State Induced by the Incorporative Eeffects of a Polymer Network and the Chirality of Liquid Crystal
  Y. Haseba and H. Kikuchi
  J. Soc. Info. Display, Vol. 14, pp. 551-556(2006).

- Laser Emission from Polymer-Stabilized Liquid Crystalline Blue Phase S. Yokoyama, S. Mashiko, H. Kikuchi, K. Uchida, and T. Nagamura Adv. Mater., Vol. 18, pp. 48-51(2006).
- 液晶と高分子、分子配列制御と光学的性質 菊池裕嗣
   高分子, vol. 55, pp. 583-586(2006).
- 7) 高分子安定化ブルー相 菊池裕嗣 機能材料, vol. 26, No. 1, pp.35-41(2006).
- 液晶ブルー相 菊池裕嗣 現代化学, vol. 429, pp. 14-19(2006).
- Fast Electro-Optical Switching in Polymer-Stabilized Blue Phases <u>H. Kikuchi</u>, Y. Hisakado, K. Uchida, S. Hirata, Y. Hirata, T. Nagamura Proceedings of IDW, LCT1-2, 21-24(2005).
- 10) Large Electro-optic Kerr Effect in Nano-structured Chiral Liquid Crystal Composites over a Wide Temperature Range,
  Y. Haseba, <u>H. Kikuchi</u>, T. Nagamura,
  Advanced Materials, Vol. 17, pp. 2311-2315,(2005).
- Large electro-optic Kerr effect in polymer-stabilized blue phases, Y. Hisakado, <u>H. Kikuchi</u>, T. Nagamura and T. Kajiyama, Advanced Materials, Vol. 17, 96-98(2005).
- 高分子とキラル効果が広げる液晶の新しい世界, <u>菊池裕嗣</u>, 液晶, Vol. 9(2), 82-95(2005).
- Fast electro-optical effect in polymer-stabilized blue phases, <u>H. Kikuchi</u>, Yoshiaki H., K. Uchida, T. Nagamura, T. Kajiyama, Proceedings of SPIE, Vol. 5518, pp. 182-189(2004)
- (Polymer / Liquid Crystal) Composite Systems with Steep Electro-optical Response and Elucidation of its Mechanism based on Light Scattering and Dielectric Property, K. Izumi, Q. Niu, <u>H. Kikuchi</u>, Y. Imamura, N. Kaiya, N. Amaya, H. Yang, K. Rajesh, R. Kimura, T. Gunjima, H. Hasuo, T. Kajiyama Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., Vol. 29, 811-814(2004)
- Electro-optical Properties of Liquid Crystal Molecules in the Induced Isotropic state by Polymer Network,
   Y. Haseba, N. Otsuka, H.Abe, <u>H.Kikuchi</u>, T.Kajiyama, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., Vol. 29, 815-818 (2004).
- Creation of Monodomains of Polymer-sabilized Blue Phases, K. Uchida, <u>H. Kikuchi</u> and T. Kajiyama, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., Vol. 29, 819-822(2004).

(2)口頭発表
①学会
国内 45件, 海外 10件
②その他
国内 6件, 海外 1件

(3)特許出願(本研究に係わり、JSTから出願したものとで研究機関から出願したもの)

出願元	国内 (件数)	海外 (件数)
JST	1	1
研究機関	3	1
計	4	2

(4)その他特記事項

- 1) 化学工業日報 2004年9月27日「ラビング不要の液晶材料」
- 2) 日経産業新聞 2004年10月14日「残像生じない液晶」

9. 結び

本研究は 2000 年~2003 年に行った JST さきがけ研究の継続課題として採択していただい た。先のさきがけ研究は、現在の私の研究の主軸となっている「ブルー相」との出会いがあ り、個人的には大きく飛躍できたプロジェクトでした。その流れを絶つことなく継続してこ の SORST に移行できたことは大変ありがたく、この制度の目的にうまく合致して効果的な 成果をあげられたと思っています。ブルー相の格子構造の直接観察、ディスクリネーション 格子をテンプレートとする高分子形成の証明、ブルー相IIの安定化、広温度域での低しきい 値レーザ発振、など「世界初」の成果が続けて達成できたことは、当初の予想を上回る進展 だったと自負しています。また、高速・ラビングフリー液晶表示材料としての応用の可能性 は産業界から大きな注目を浴び、JST 育成研究で、産官学連携の共同研究に発展しました。 この研究は非常にインパクトのある成果に結びつこうとしていますが、共同研究者間での守 秘義務のためここに詳細にご報告できないのが残念です。3 年後にはプロトタイプを世に出 そうと努力していますので、乞うご期待と申し上げておきます。

また、2005 年に、私自身が旧研究室を離れ独立するという研究者人生最大の異動があり ました。同じ九大内の異動でしたが、異なるキャンパスへの引っ越しであり、私にとっては 環境が一変する大事件でした。しかし、そのような大騒動がちょうど SORST の期間中であ ったことは大変に幸運でした。おかげ様で極めてスムーズに移動と立ち上げを遂行できペー スを大きく落とすことなく研究を継続できました。本報告の末尾に、研究室立ち上げ時(2005 年度)と 2006 年度のメンバー写真を掲載させていただきます。

この SORST の 3 年間は、私にとって大変充実した密度の濃い研究期間でした。得られた 多くの成果は今後の研究の発展の礎となると確信しております。

10. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、上記の6.研究実施体制であげさせていただいた共同研究者 の方々に多大な協力をいただきました。また、前のプロジェクトのさきがけ研究「組織化と 機能」の領域代表の国武豊喜先生を始めアドバイザーの先生方には様々な支援をいただきま した。SORSTの研究の推進に当たりましては、技術参事の三上雅生様、事務参事の宮田浩 二様、事務手続きをしていただいた法師人ひとみ様に大変お世話になりました。

ここに、心より感謝申し上げます。



April 2006~

