

研究報告書

「液晶自己組織化にドライブされたスイッチャブル・メタ材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成26年3月

研究者: 吉田 浩之

1. 研究のねらい

近年、超薄型の光デバイスを実現する概念としてメタ材料が注目を集めている。メタ材料は光の波長よりも微小な構造体からなり、構造体の持つ光学的性質により、負屈折や巨大な位相変調などの効果を生じさせることが可能である。メタ材料を実用的なデバイスとするためにはその特性を任意に変調できることが望ましいが、現状のメタ材料研究では基板上に金属ナノ構造を作りこんだ静的なものがほとんどであり、液晶などの外場応答性の媒質を基板と組み合わせることで特性を制御している。一方、液晶は流動性、異方性、自発的秩序形成能を有する機能材料であり、外場に対し柔軟に応答する。ナノ構造基板に液晶を充填するのではなく、液晶中にナノ粒子を埋め込むことにより、液晶と粒子を協同的に外場応答させ、粒子配列の周期や方位の変化により特性が変調可能なメタ材料材料を創製することができる可能性がある。このような材料は既存の液晶材料の屈折率変調量を拡大することが期待されるため、既存の液晶デバイスの長波長化、高速応答化や低電圧化が可能となる可能性がある。他方、液晶をソフトマターとして見た場合には、ナノ粒子が液晶本来の分子配向能に影響を与えることが予想され、熱力学的な相挙動が変化する可能性や新たな秩序が生じる可能性がある。

本研究では上記のことに着目し、特性可変なメタ材料材料の創製を目指した、液晶—微粒子複合ナノシステムの液晶性と電気光学特性に関する研究を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

液晶にナノ粒子を添加する上で重要なのは、いかに液晶中にナノ粒子を保持するかであった。液晶は配向秩序に起因する強い凝集力を有するため、一様配向場に液晶を導入した場合には粒子同士が凝集してしまい、光学的な機能は発現しない。そこで本研究では、(1)ナノ粒子表面に液晶様分子を吸着させた相溶性の高い粒子を用いる、(2)ナノ粒子が液晶の低秩序領域に好んで存在することに着目し、コレステリックブルー相(以下ブルー相)と呼ばれる、三次元構造を有する液晶相を用いて、液晶—微粒子複合ナノシステムを作製した。ブルー相では図1に示すように、棒状液晶分子が自発的に二軸方向に捻じれ、単純立方あるいは体心立方対称性を有する三次元周期秩序を形成する。それらはそれぞれブルー相 I およびブルー相 II と呼ばれており、等方液体相より降温するとブルー相 II、ブルー相 I の順に発現する。二軸に捻じれた分子秩序は三次元空間を一様に埋めることができないため、必然的に周期的な低秩序領域(ディスクリネーション)を形成する。すなわち、局所的に配列の乱れた領域を有しながらも、グローバルには安定に存在するフラストレート相の一種である。本研究ではブルー相内部の低秩序領域にナノ粒子を保持することを目指した。

ナノ粒子を添加したブルー相液晶では複数の興味深い挙動が観測された。すなわち、本来 2°C 程度の温度範囲がナノ粒子濃度に伴い拡大することが観測され、特に高濃度領域では、二種類存在するブルー相のうち、一方が準安定となることを明らかにした。また、純粋な材料と比較して、電界印加時の相挙動が変化することを示し、この効果を利用することで屈折率変調量を 1.8 倍程度増大させることに成功した。

より屈折率の大きい実用的なメタマテリアル材料を作製するには、ナノ構造体の検討と更なる工夫が必要である。一方、その場合にも液晶分子の配向挙動は影響を受けるものと考えられる。これらのことから、本研究により、今後の液晶メタマテリアル研究につながる有用な知見が得られた。

研究を進める中で、光重合性液晶からなる微粒子の作製や、メタマテリアルと広義で類似の有効媒質効果を利用した液晶材料の提案も行った。光重合性液晶からなる微粒子の作製により粒子配列の制御性を向上することに成功し、ナノサイズ液晶滴を有する分子配向性薄膜であ既存の液晶材料より 100 倍程度高速に屈折率を変調することに成功した。

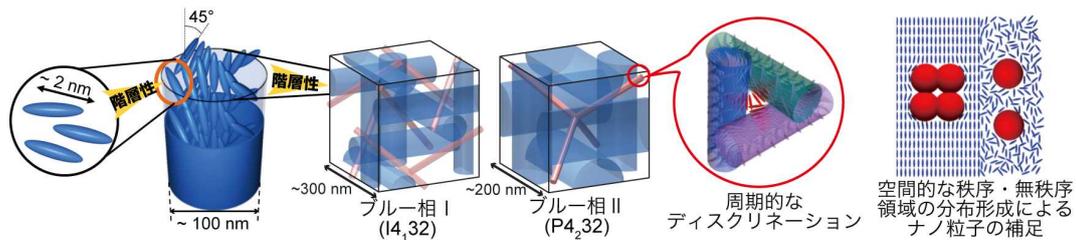


図 1 ブルー相における分子配列の模式図と液晶中のナノ粒子補足の概念図

(2) 詳細

1. 金ナノ粒子添加ブルー相液晶の作製と物性評価[1-3]

1a. 金ナノ粒子添加ブルー液晶の液晶性

本研究ではスパッタリングによってブルー相液晶中(以下ブルー相)でナノ粒子を合成、分散させた。スパッタ法は液晶が比較的低い蒸気圧を有することを利用してターゲット元素を液晶に直接添加する手法であり、スパッタリング時間により添加するナノ粒子の濃度を調整可能であるほか、ホスト分子が粒子表面に吸着することから高い相溶性を得ることができる。ネマティック液晶とカイラルドーパントからなるブルー相に金ターゲットのスパッタリングを行い、平均粒径約 3.1 nm の金ナノ粒子が分散したナノ粒子添加ブルー相を作製した。

作製した金ナノ粒子添加ブルー相を液晶素子の一般的な素子構造である、9・m の空隙を設けたガラスサンドイッチセルに封入し、偏光顕微鏡観察により液晶性を評価した。図 2(a)に示すように、等方相とコレステリック相の間にブルー相特有の着色した板状組織が観察され、ナノ粒子を添加した液晶においてもブルー相が発現することが確認された。ブルー相の発現温度範囲の金ナノ粒子濃度依存性を図 2(b)に示す。ナノ粒子の添加により液晶自体の透明点は低下したが、ブルー相の発現温度範囲は拡大した。これはナノ粒子の存在によって分子集団自体の液晶性(自発的に配列する力)が低下するものの、低温側のコレステリック相と比較してブル

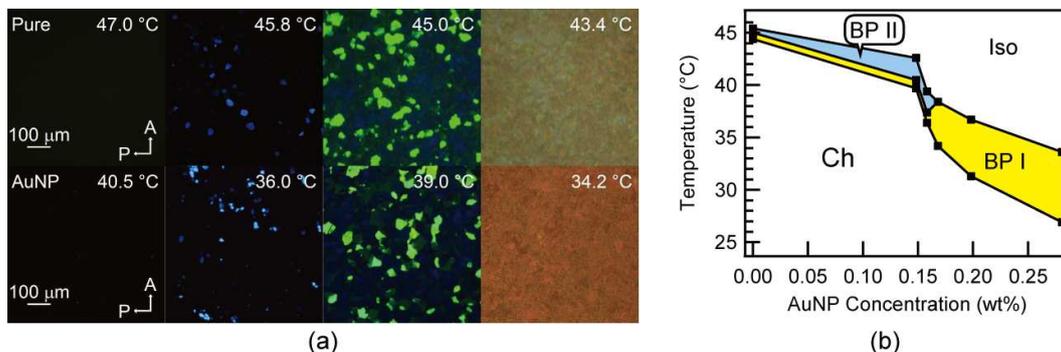
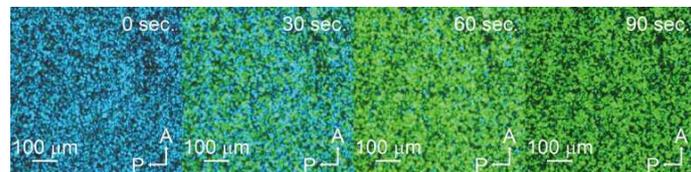


図 2(a) 純粋及び金ナノ粒子添加ブルー相の偏光顕微鏡像、(b) 温度範囲のナノ粒子濃度依存性

一相の安定性が向上していることを表している。ブルー相では配向秩序度の低いディスクリネーションが周期的に存在するが、ナノ粒子がディスクリネーションの体積を置き換えることで安定性が増すことが理論計算により示唆されている (J. Fukuda, Phys. Rev. E, 2012. 86, 041704.)。本研究においても、ナノ粒子によるディスクリネーションの置換が起こり、ブルー相の温度範囲が拡大したのではないかと考えている。もう一点、興味深い現象として、ナノ粒子の濃度が一定(0.17 wt%)以上になると、二種類存在していたブルー相のうち、一種類しか存在しなくなることが明らかとなった。すなわち、体心立方対称性を有するブルー相 I と単純立方対称性を有するブルー相 II のうち、ブルー相 I のみ発現することが確認された。このことに関してより詳細な検討を行った結果、試料の昇温速度が $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の場合には、ブルー相 II が過渡的に発現することが確認された。すなわち、いったんブルー相 II に対応する青色の板状組織が観測された後、徐々に緑色の板状組織に変化する挙動が見られた(図 3)。このことにより、ブルー相 II は実際には消失してしまうのではなく、ブルー相 II がブルー相 I に対し準安定になっていることが明らかとなった。これは、ブルー相 I と II では低秩序領域の分布が異なることから、ナノ粒子が相の自由エネルギーに与える影響が異なることに起因していると考えられる。



1b. 金ナノ粒子添加ブルー液晶の電気光学特性

ブルー相は立方対称性を

有する三次元構造を持つことから、異方的な分子からなるにもかかわらず光学的に等方的であり、電界印加によってその(等方的な)屈折率を変調できるという特徴がある。本研究で作製したナノ粒子添加ブルー相をファブリー・ペローエタロンに導入することにより、電界印加によって得られる屈折率変調量を調べた。ここではナノ粒子を 0.15 wt% 添加した試料について評価を行った。 SiO_2 (屈折率 1.46, 厚さ 103 nm) と TiO_2 (屈折率 2.35, 厚さ 64 nm) を 5 周期形成した誘電体多層膜基板 2 枚からなるファブリー・ペローエタロンに液晶を充填した後、基板垂直方向に周波数 1 kHz の矩形は電界を印加し、透過ピーク波長のシフト量を測定することで屈折率変調量を評価した。図 4 に示すように、ナノ粒子を添加したブルー相 II において、得られる屈折率変調量が増大すること明らかとなった。ナノ粒子を添加していない純粋なブルー相、およびナノ粒子添加したブルー相 I では 0.006 程度の屈折率変調が生じたところで複屈折と散乱が生じてしまい、それ以上の屈折率変調は得られなかった。一方、ナノ粒子を添加したブルー相 II では複屈折は生じず、純粋な試料と比較して 1.8 倍(0.011)の屈折率変調量を得ることができた。

上記の結果はナノ粒子の存在によってブルー相

図 3 ナノ粒子添加ブルー相において過渡的に観測されるブルー相 II. 昇温時に特定の温度(上図では 36.5°C)に試料を保つと、ブルー相 II (青色) が数十秒の時間を経てブルー相 I に変化する。

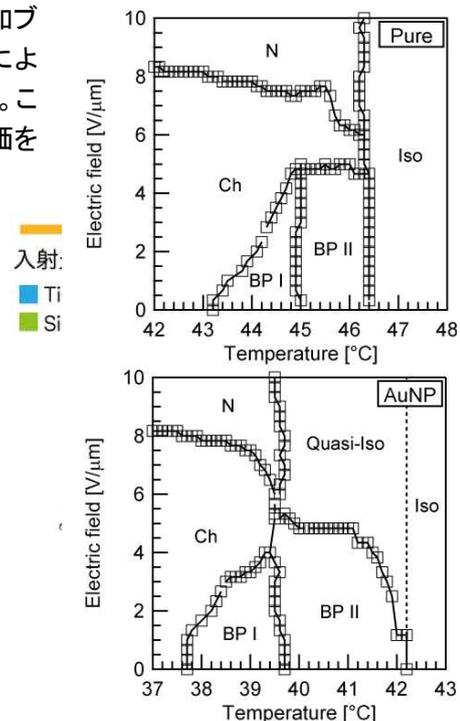


図 4 図 5 純粋および金ナノ粒子添加ブルー相の温度-電界相図

の電界応答挙動が変化することを意味している。この現象を詳細に調べるため、ナノ粒子を添加したブルー相の電界-温度相挙動を評価した。液晶材料の温度を制御しながら種々の強度の電界を印加し、偏光顕微鏡観察、コッセル像観察、およびコノスコープ観察により液晶相を判断した。図5に純粋なブルー相、およびナノ粒子添加ブルー相について得られた温度-電界相図を示す。純粋な試料では、等方相から温度を降温すると、ブルー相Ⅱ、ブルー相Ⅰ、コレステリック液晶の順で相転移が観察され、ブルー相Ⅱ、ブルー相Ⅰでは共に一定値以上の電界強度でコレステリック相への転移が確認された。また、更に電界強度を強くすると、螺旋秩序が完全に解け、一軸配向したネマティック相へ転移することが確認された。

一方、ナノ粒子添加ブルー相においては、純粋な試料とは異なる挙動が観察された。ブルー相Ⅰについては電界印加によりコレステリック相への転移、そして螺旋秩序の消失によるネマティック相への転移が確認されたが、ブルー相Ⅱでは光学組織の変化は観測されたものの、コレステリック相やネマティック相を支持する特徴は観測されなかった。また、コノスコープ観察を行った結果、電界方向への分子配列も確認されず、この液晶相は光学的には等方的に振る舞うことが示された(図6)。光学的に等方的であるとはすなわち、液晶があたかも無秩序液体のように振る舞っていることを意味する。本来、電界は分子配列の対称性を低下させる方向に働くものであるため、液晶を秩序状態から無秩序状態に変化させた例はこれまで存在しない。メカニズムの解明は今後の検討課題であるが、金ナノ粒子の存在により、ブルー相Ⅱから光学的等方相への直接転移するため、屈折率変調が増大することが明らかとなった。

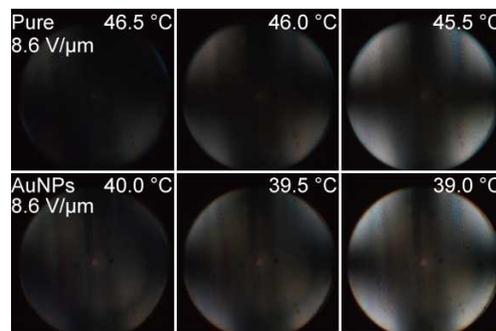


図6 純粋およびナノ粒子添加ブルー相について、異なる温度における電界印加時のコノスコープ像。暗視野は光学的等方相、十字の模様は素子内部での液晶の垂直配向を示す。純粋な試料で等方相からBPⅡへの転移で見られる組織が、ナノ粒子添加ブルー相ではBPⅡからBPⅠへの転移で見られる。

1c. 金ナノ粒子添加ブルー相における粒子の成長と局在表面プラズモンの観測

上記試料に添加していた金ナノ粒子は平均粒径が3.1 nmと小さく、局在表面プラズモンなどの粒子に起因する光学

特性を強く観察するには至らなかった。そこでナノ粒子添加液晶を等方相にて保持することで粒子径の成長を試みたところ、8 nm 程度まで粒径を成長させることに成功した。より大きな粒子への成長を試みたが、残念ながら長時間加熱してもそれ以上の成長は見られず、同程度の大きさの粒子が得られた。しかしながら、成長したナノ粒子を添加したブルー相において、金ナノ粒子の光学特性である局在表面プラズモンを明確に観測した。また、ブルー相Ⅱではナノ粒子の凝集が生じずに分散していることが確認されたが、同じ粒子を低秩序領域を持たないコレステリック液晶に添加した場合には速やかに凝集が生じることが確認された。このことから、ナノ粒子を液晶に保持する媒体としてブルー相を用いることの有効性が示された。

1d. 階層性を考慮したブルー相のダイナミクスの観測

上記の研究結果より、わずか大きさ数ナノメートルの金属粒子が、数 100 ナノメートルというブルー相の高次構造の振舞いに影響を与えていることが明らかとなった。研究を進めるにつれ、ブルー相に対する金ナノ粒子添加効果の本質を解明するためには、ブルー相の階層性を考える必要があると考えるに至った。すなわち、ブルー相では棒状分子が三次元的な周期構

造を形成しているが、電界を印加すると、(i)局所的な分子集団の再配向と、(ii)分子からすれば巨大な三次元構造の弾性的な変歪が、異なる時空間スケールで生じる。ブルー相の屈折率応答にはこれらの二つの応答が異なる割合で寄与すると考えられるため、ナノ粒子がブルー相に与える影響を明らかにするためには各々の階層における応答を独立して調べる必要がある。そこで、偏光顕微鏡とマッハ・ツェンダー干渉計を複合することでブルー相格子内の局所的な分子再配向に起因する屈折率変化と、格子の電歪に起因するブラッグ反射波長のシフトを同時に測定可能とする二光束干渉顕微鏡を構築し、ブルー相の電気光学効果のダイナミクスを評価した。本研究期間では純粋なブルー相について測定を終え、ブルー相の高次構造の対称性と屈折率に関する新たな知見を得た。今後、ナノ粒子添加ブルー相について測定を行うことで、上記に得られた現象に関する新たな知見が得られると期待される。

2. 分子配向性マイクロ構造体の作製と液晶中の方位制御[4]

光重合性液晶からなるマイクロ構造体を作製し、液晶中における挙動を評価することで、液晶に高い相溶性を示し、かつ周囲の配向場と協同的に配列することを見出した。今後、粒子を金属粒子と複合化する、あるいは粒子を金属によりコーティングすることなどができれば、液晶中での高い制御性をメタマテリアルの特性変調に活用することができると考える。

3. ナノサイズ液晶滴を埋め込んだ分子配向薄膜における実効的屈折率変調[5]

液晶モノマーと液晶を混合した材料を光重合することにより、10-50nm 程度の液晶滴を含む高分子薄膜を作製した。この材料に電界を印加すると、ナノサイズ液晶滴に存在する液晶分子のみが電界に応答し、光に対しては均質な媒質として振る舞いながら、実効的な屈折率のみを変化させる。また、微小な液晶滴のみが応答することに起因し、既存の液晶よりも 100 倍程度高速な電気光学スイッチングを実現した。メタマテリアルの概念と広義で共通の平均媒質効果に基づく新しい光学材料を提案することができた。(特許出願 2 件)

3. 今後の展開

上記の研究成果1より、コレステリック液晶では凝集してしまう金ナノ粒子がブルー相を宿主液晶とした場合には分散することを明らかとし、また、得られる屈折率変調量が拡大することを示した。このことは、ナノ粒子を保持する媒体としてブルー相のようなフラストレート液晶相を利用することの有効性を示している。本研究ではブルー相に金ナノ粒子を添加するところまでしか実現できなかったが、近年、ナノインプリント技術などにより、数十 nm の微細な金属構造体を作製する報告が増えてきている(T. Tomioka et al., Appl. Phys. Lett., 2013, 103, 071104 など)。今後、それらの金属構造体を液晶に添加することで、より大きな光学応答性を示すスイッチャブル・メタマテリアルが実現できる可能性があると考えている。一方、本研究で作製したナノ粒子は液晶中で作製したため、液晶に高い親和性を有していたが、金属ナノ構造体は独自に作製したものを液晶に添加することとなるため、液晶への親和性、すなわち表面処理が重要となると考えている。これらのプロセスの検討も行いつつ、今後も研究を進めていきたいと考えている。

特性可変なメタマテリアルという、応用面で重要な材料の開発も興味深いですが、本研究の最も大きな成果は、ナノ粒子を添加したブルー相において、液晶性および電界応答特性が大きく変化することを見出した点にあると考えている。数ナノメートルの金属粒子が液晶分子の自己組織化能に影響を及ぼし、数 100 nm の特徴的大きさを持つ高次の液晶秩序の振る舞いを変えてしまう

ということは、液晶性ナノシステムにおける創発の一例であると考えている。本研究では静的な性質を主に明らかにしたが、今後は秩序形成のダイナミクスなどにも着目して研究を進めていき、系の理解を深めたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究では、特性可変なメタマテリアルの実現をめざし、コレステリックブルー相液晶—金ナノ粒子複合システムについて研究を行った。可視光波長域において変調量の大きいメタマテリアルの創製のためには数 10–100 nm 程度の金属構造体を用いる必要があるが、このサイズのナノ構造体を作製することは容易ではなく、10 nm 以下の小さい金ナノ粒子を添加した材料を調べたところで研究期間が終了してしまった。そのため、最先端のメタマテリアル研究で報告されているような負の屈折率などを実現することができず、屈折率変調量の増大も既存の材料と比べて 1.8 倍程度にとどまってしまったのは残念であった。光の磁場と強く相互作用する構造体を作製する技術は本報告書を執筆する段階で活発に研究が進められており、目覚ましい発展を遂げている。そこで報告されている作製手法を今後、研究者自身に取り入れることは必ずしも容易ではないかもしれないが、共同研究を働きかけることなどを通して、液晶におけるメタマテリアルの実現可能性を継続して追求していきたいと考えている。

一方で、この研究テーマを本さがけ領域で実施できたことは、大変恵まれていたと感じている。研究者はこれまで、液晶を「材料」としてのみとらえ、「創発」という概念で考えたことが無かった。しかしながら、研究を採択していただき、領域会議等でディスカッションを行う中で、創発における階層性の重要性を知り、より大きな視点で研究をとらえられるようになった。「今後の展開」でも述べた通り、数ナノメートルの金属粒子が液晶分子の自己組織化能に影響を及ぼし、数 100 nm の特徴的大きさを持つ高次の液晶秩序の振る舞いを変えてしまうということは、液晶性ナノシステムにおける創発の一例であると考えている。本研究では、特定の相が準安定になることや消失してしまうことを見出したが、今後研究を進めていく中では、これまで観測されたことのない、新たな秩序(相)が誘発されるといったこともあるかもしれない。また、その相は、これまでの液晶相には存在しない、魅力的な機能を持っているかもしれない。さがけ研究を通して、このような期待をもって研究に取り組めるようになったことは、大きな収穫であった。

(2) 研究総括評価

液晶—微粒子からなる複合液晶性ナノシステムを構築し、電気光学特性に関する研究を行ない、究極的に特性可変なメタマテリアル材料の創製を目指そうとする研究である。

液晶は強い凝集力のため、一般に液晶中にナノ粒子を安定保持するのは難しい。本研究では、(1)ナノ粒子表面に液晶様分子を吸着させて相溶性の高い粒子を作製する。(2)ナノ粒子が液晶の低秩序領域に好んで存在することに着目し、コレステリックブルー相(以下ブルー相)を用いて、液晶—微粒子複合ナノシステム作製する。の2つの方法を試み、スパッタリングによってブルー相液晶(以下ブルー相)中に金ナノ粒子を安定に分散することに成功した。

ナノ粒子を添加したこのブルー相液晶は①複屈折は生じず、電界印加時の相挙動が変化すること、この効果を利用すると純粋試料と比較して 1.8 倍(0.011)の屈折率変調を得ること

ができること、②ナノ粒子濃度により液晶として存在する温度範囲を拡大できること、特に高濃度領域では、ブルー相の一方が準安定となること、③光重合性液晶からなる微粒子から作製した配向性薄膜は既存の液晶材料より 100 倍程度高速に屈折率を変調できることなど、数々の実験工夫によって興味深い現象を見出した。特に、数ナノメートルの金属粒子の存在が数 100 nm にもわたって液晶秩序の振る舞いを変えてしまうという事実は、液晶性ナノシステムにおける創発の一例であり、興味ある知見を得たものと考えられよう。

研究者も言うように、可視光波長域において変調量の大きいメタマテリアル創製のためには数 10–100 nm 程度の金属構造体を用いる必要があるが、合成の困難さのために本研究では 10 nm 以下の金ナノ粒子添加で研究期間が終了してしまったのは残念であり、重要な分野であるだけに今後の研究発展に期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Shuhei Yabu, Yuma Tanaka, Kenji Tagashira, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, Hirotsugu Kikuchi, and Masanori Ozaki, “Polarization-independent refractive index tuning using gold nanoparticle-stabilized blue phase liquid crystals”, <i>Optics Letters</i> , 2011, 36, 3578–3580
2. Hiroyuki Yoshida, Kenta Inoue, Hitoshi Kubo, and Masanori Ozaki. “Phase dependence of gold nanoparticle dispersibility in blue phase and chiral nematic liquid crystals”. <i>Optical Materials Express</i> . 2013, 3, 842.
3. Hiroyuki Yoshida, Shuhei Yabu, Hiroki Tone, Hirotsugu Kikuchi, and Masanori Ozaki, “Electro-Optics of Cubic and Tetragonal Blue Phase Liquid Crystals Investigated by Two-Beam Interference Microscopy”. <i>Applied Physics Express</i> , 2013. 6, 062603
4. Hiroyuki Yoshida, Genki Nakazawa, Kenji Tagashira, and Masanori Ozaki, “Self-alignment behaviour of photopolymerized liquid crystal microparticles in a nematic liquid crystal”. <i>Soft Matter</i> , 2012. 8, 11323
5. Yo Inoue, Hiroyuki Yoshida, Hitoshi Kubo, and Masanori Ozaki, “Deformation-free, microsecond electro-optic tuning of liquid crystals”. <i>Advanced Optical Materials</i> , 2013. 1 256–263 (INSIDE FRONT COVER)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2件

1.

発 明 者: 吉田 浩之

発明の名称: 屈折率変動材料、および、屈折率変動材料の製造方法

出 願 人: 国立大学法人大阪大学

出 願 日: 2011/8/12

出 願 番 号: 2011-176531

2.

発 明 者： 吉田 浩之

発明の名称： 光学素子の製造方法、光学素子、偏光無依存型位相変調素子

出 願 人： 国立大学法人大阪大学

出 願 日： 2013/8/27(非公開希望)

出 願 番 号： 2013-175328

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演(登壇)：

1. Masanori Ozaki, Hiroyuki Yoshida, Shuhei Yabu, Yuma Tanaka, Yasuhiro Ogawa, Akihiro Fujii, Noboru Uehara and Hirotsugu Kikuchi (**INVITED** Oral Presentation 8114-13, August 21, 2011)
“Nanoparticle-dispersed cholesteric blue phase and its electro-optic and photonic applications”
SPIE Optics+Photonics, Liquid Crystals XV, San Diego Convention Center, California, USA, August 21-25, 2011.
2. Masanori Ozaki, Yo Inoue, Hoekyung Kim, and Hiroyuki Yoshida (**INVITED** Oral Presentation 20-1, August 28, 2013)
“Micro-second electro-optic switching in liquid crystal film with nano-pore filled with liquid crystal”
The 13th International Meeting on Information Display (IMID 2013), EXCO, Daegu, Korea, August 26-29, 2013