

研究報告書

「外場応答性トポロジカル欠陥ネットワークの構築と多安定性デバイスへの応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年10月 ~ 2019年3月

研究者: 吉田 浩之

1. 研究のねらい

液晶材料とは、異方的な形状の分子が集团的に配向した物質の状態である。液晶は光学異方性をもち、電界によって屈折率を変えられることからディスプレイデバイスに実用化されており、近年は焦点可変レンズや散乱型スマートウィンドウなどの新しい応用も積極的に開発されている。一方、既存の液晶素子はそのほとんどが不揮発性(メモリー性)をもたず、変調状態を保持するために電圧を印加し続ける必要があった。世界のエネルギー需要が拡大し、地球温暖化問題や自然災害などへの対応も求められるなか、デバイスの低消費電力化は安定した高度情報化社会を支える重要な課題である。特に、切り替えの少ないスマートウィンドウなどのデバイスにおいては、状態の切り替え時のみ電力を必要とする不揮発性スイッチングが実現できれば、その波及効果は極めて大きい。

本さがけ研究プロジェクトでは、液晶物質における「欠陥」の高度な制御に基づく新たな不揮発性スイッチングの原理構築に取り組んだ。液晶の配向はベクトル的な性質を持つため、その配向方向が一意に定義できない特異点はトポロジカルな欠陥となる。従来、液晶の欠陥は準安定であり、時間経過に伴い自発的に消失することが多かったが、研究者は、その振舞いがトポロジーの制約をうけることから、液晶素子の界面配向条件を適切に設計すれば、欠陥を積極的に制御することができると考えた。このとき、液晶は外部電界によってその配向を変化させることから、欠陥も柔軟な応答性を示すことが期待され、また、欠陥はその長さに比例したエネルギーをもつことから、複数の多安定な状態を構築することが期待される。さらに、欠陥は一様配向した液晶とは異なる光学的・粘弾性的性質を示すことから、欠陥の適切配置によって光学特性を大きく制御できる可能性がある。本研究では、これらの欠陥の性質を革新的機能として活用すべく、液晶素子中の界面配向制御による欠陥ネットワークの構築とデバイス応用を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の目的達成に向け、①液晶中の配向欠陥のスイッチング機構の探索と解明②大面積の欠陥ネットワークの生成技術の確立、③トポロジカル欠陥ネットワークの光学特性の評価にテーマを分け、研究を推進した。また、液晶の配向パターンニング技術は黎明期にあることから④学術的に重要な派生テーマとして、配向パターンニングを積極的に活用した液晶素子の機能探索に取り組んだ。

さがけ研究当初は、液晶素子中に欠陥形状を制御して導入する手法は極めて限られていた。研究者は、液晶素子を構成する基板上の分子の配向制御技術を工夫することで二つの新しい方法によって欠陥を安定化する手法を開発し、その物理的機構を理論的に解明した。また、安定化した欠陥を外場によって制御し、その発生と消失を不揮発的にスイッチング

できることも見出した。さらに、配向欠陥の多数存在するアレイ構造を液晶素子中に形成することで、状態によって光透過率が不揮発的に変化する光スイッチング素子としての応用可能性を見出した。これらのことから研究当初のねらいは概ね達成できた。

上の研究成果は、棒状分子が一方向に集団として配向したネマティック液晶を用いて得られたものである。配向パターンニング技術を活用した液晶素子の機能発現を探索する中で、分子配向方向が螺旋秩序を有するコレステリック液晶を用いて検討を進めた結果、反射光の波面変調効果を見出した。コレステリック液晶は自発的に周期構造を形成するため、従来、光に対するブラッグ反射ミラーとして機能することが知られていたが、このような波面変調効果は知られていなかった。この波面変調効果を用いることで入射光に対し偏向・集光・像再生などができるホログラフィック光学素子が実現できることを示した。

以上の成果を総括すると、液晶素子の基板界面の配向容易軸を高度に制御することで、光学材料の単純な微細加工のみでは達成できないような誘電率分布の「超」制御が可能となり、革新的光学機能を創出できることが示された。

(2) 詳細

研究テーマ①: 液晶中の配向欠陥のスイッチング機構の探索と解明

本研究により、一様配向基板とパターン配向基板からなる液晶素子を用いることで、素子内部に浮遊するループ状の線欠陥を形成できることを明らかにした[1]。図 1(a)に本研究で提案した液晶素子基板上の配向容易軸分布および液晶素子の模式図を示す。図に示した 2 枚の基板を数ミクロンの空隙を設けて対向させた素子にネマティック液晶材料を封入すると、上下基板の配向容易軸分布に応じた分子配向捻じれが素子内部に誘起される。液晶はその捻じれ角を小さくする方向に捻じれるため、設定した配向容易軸分布の中のある円周上の位置で液晶分子の右 $\pi/2$ 捩れと左 $\pi/2$ 捩れの領域が反転する。そして、捻じれが反転する位置に配向の特異点である線欠陥が誘起される。図 1(b)は図 1(a)に示した配向分布によって生成された円環状の線欠陥の偏光顕微鏡像および透過光学顕微鏡像である。顕微鏡下では欠陥線は透明な液晶に浮かぶ黒い線状組織として観察される。

欠陥線は本来高いエネルギーをもち、収縮する。しかし、欠陥線は右捩れと左捩れ領域の境界において発現するため、欠陥の移動は右捩れ領域と左捩れ領域の面積変化を伴う。さらに、液晶の弾性自由エネルギーは分子配向の捩れ率の二乗に比例して増大するため、右・左捩れ領域の面積変化は自由エネルギーを増大させる。その結果、欠陥線は材料および素子パラメータ(液晶の弾性率、素子厚さおよび配向容易軸のパターン)によって決まる一定の収縮率を示した後、消失することなく安定に存在する。

この原理を応用すると、任意の形状を持つ欠陥線のループを液晶素子中に安定化することができる。図 1(c)には研究者の研究機関である大阪大学のロゴを欠陥の形状によって表した例を示す。本来、欠陥は準安定であり、その生成、安定化、および形状制御などは容易ではなかったが、本研究によって液晶中に浮遊するループ状欠陥を高い自由度で形状制御し、シンボル形状をも表現できるようになった。

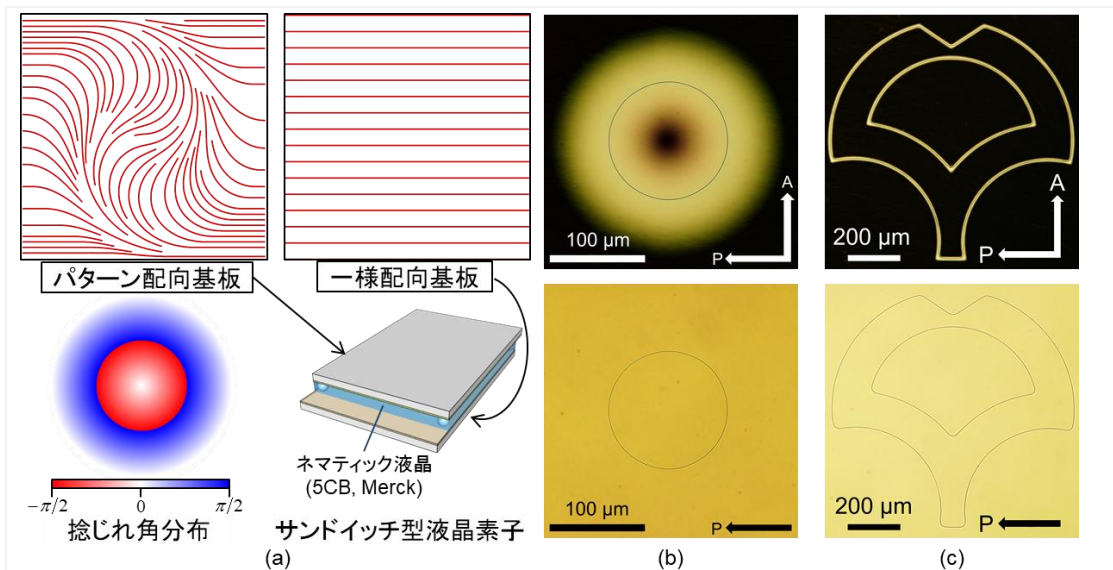


図 1 (a) 本研究で提案した、線欠陥を生成するための素子の基本構造。(b)生成した円環状の線欠陥ループの偏光顕微鏡像(上)と光学顕微鏡像(下)。(c)線欠陥ループによって表した生成した銀杏のロゴマークの偏光顕微鏡像(上)と光学顕微鏡像(下)。

配向容易軸分布を更に工夫することで、面状の欠陥ループの安定化に成功した。面欠陥は線欠陥とは異なり、分子の配向方向が右 π から左 π 捻じれに変化する位置において分子が局所的に立ち上がった構造をもつが、これまで人為的に生成・安定化された例はなかった。

本研究で提案した配向容易軸分布を図 2(a) に示す。図 1 の配向分布と異なり、外周から中央に向かうにつれ、上下基板間の捻じれ角が 0 から $3\pi/2$ ラジアンまで変化する。この素子に液晶を封入すると、まず、外周側から見て、捻じれ角が右 $\pi/2$ から左 $\pi/2$ ラジアンへ反転する位置に線欠陥が誘起される(図 2(b)、左)。ここから基板間に電圧を印加すると、分子配向が電界方向に再配向することで、線欠陥を安定化していた弾性エネルギーが解消され、欠陥の収縮が生じる。欠陥の収縮が十分進むと欠陥は消滅するが、その後に電界を除去すると、線欠陥は再生成されず、線欠陥が当初存在していたおよそ半分の位置に面欠陥が生成される(図 2(c))。面欠陥も線欠陥の場合と同様、配向容易軸分布の設計によってその形状を自在に制御できる。図 2(d) は研究者の所属機関である大阪大学のロゴを面欠陥によって表した図である。面欠陥は顕微鏡下では線欠陥よりも太い線状の組織として観察される。

電界の除去時に線欠陥が再生成しない理由は、線欠陥が収縮した後の領域が右 $\pi/2$ 捩れと同じトポロジーを持たなければならないことによる。線欠陥の生成が抑制される結果、液晶分子の捻じれ角はパターン中央部で最大 $3\pi/2$ ラジアンまで達する。しかし、液晶の自由エネルギーを低減させるため、捻じれ角が π ラジアンとなる領域で、左 π ラジアンへと捻じれ方向が反転し、面欠陥が生成される。

エネルギー解析を行うと、面欠陥をもつ配向場のほうが線欠陥をもつ配向場よりも高エネルギーであることが明らかとなった。しかし、トポロジーの制約によって線欠陥が面欠陥に変換される。図 2 で提案した配向容易軸分布の図 1 との違いはわずかであるが、生成される欠陥には大きな影響を及ぼす。このように、欠陥のトポロジカルな性質を活用することで、面欠

陥を安定化を達成したことが、本研究の画期的な点である。

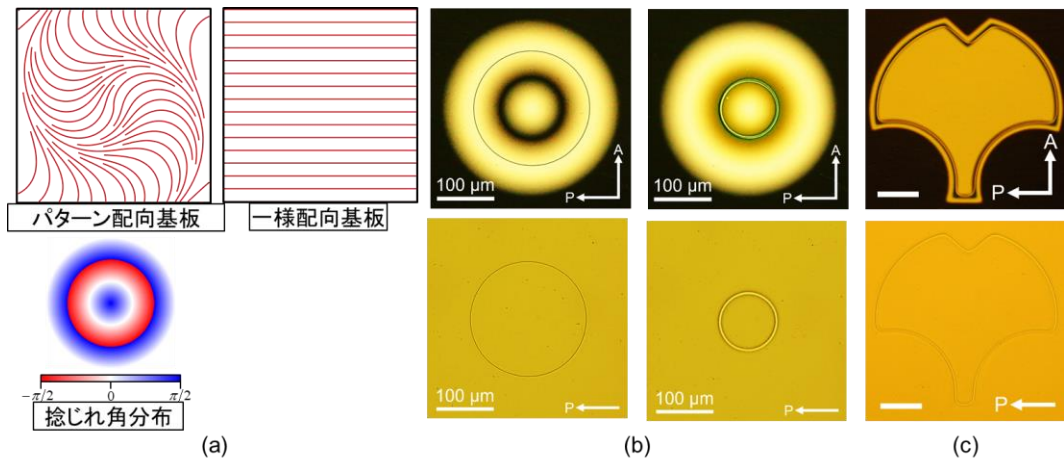


図 2 (a) 本研究で考案した、面欠陥を生成するための素子の基本構造。(b)円環状の線欠陥ループの偏光顕微鏡像と光学顕微鏡像(左上・下)および同じ素子に電圧印加することで安定化された面欠陥の偏光顕微鏡像および光学顕微鏡像(右上・下)。(c)面欠陥ループによって表した生成した銀杏のロゴマーク

研究テーマBおよびC

研究テーマAによって得られた知見に基づき、液晶素子中に欠陥のアレイを形成する素子構造を考案した。さらに、電圧の印加方法を適正化することにより、欠陥が存在する状態と存在しない状態を電圧印加によって不揮発的にスイッチングすることを達成した。このとき必要な最大の電圧は 25 V であり、また、欠陥の有無による透過率の変化量は約 30%であった。このことから、液晶素子中の欠陥の存在を不揮発的にスイッチングすることによる、光散乱制御素子の新規原理を確認した。

研究テーマD

液晶を構成する棒状分子の配向が自発的に螺旋秩序を形成するコレステリック液晶を用いて、配向パターンニング技術による機能化を開拓した。コレステリック液晶では棒状分子の配向方向が螺旋構造を形成しており、周期的な屈折率分布をもつことから、ブラッグ反射ミラーとして機能することが従来知られていた。ここで、図 3(a)に示すように液晶素子の上下基板上の配向方向は平行であるとし、図中の z 軸まわりに基板上の配向容易軸方向を $\pi/4$ ラジアン回転させることを考える(図 3(a)の左右の図の関係に相当)。回転後の構造は、回転前の構造を $-z$ 方向に $1/8$ 周期だけ移動させたものと等価であることが分かる。すなわち、コレステリック液晶において素子基板上の配向容易軸を変化させることは、螺旋構造の位相を変化させることに対応する。このように、螺旋の回転によって構造の位相が変化する例は理容室のサインポールなど身近にも存在するが、コレステリック液晶の光学特性においてその影響はこれまで考慮されてこなかった。

螺旋構造の位相変調は、ブラッグ反射される光の位相を変調する。このことを利用すると、コレステリック液晶を配向パターンニングすることで回折によって動作するホログラフィック光学素子を作製ができる(図 3(b))。本研究では素子に入射した光を反射し偏向する素子、拡散反射する素子、およびホログラム像へと変換する素子を実現した。[2-4]このホログラフィック

光学素子は、一般的なホログラフィック光学素子と異なり、円偏光選択性を有し、塗布製膜可能性を持つ特徴がある。従って、将来的にはロールツーロール法などによる大面積素子の実現可能性があり、小型のものに限定される回折素子の破壊的技術となる可能性がある。

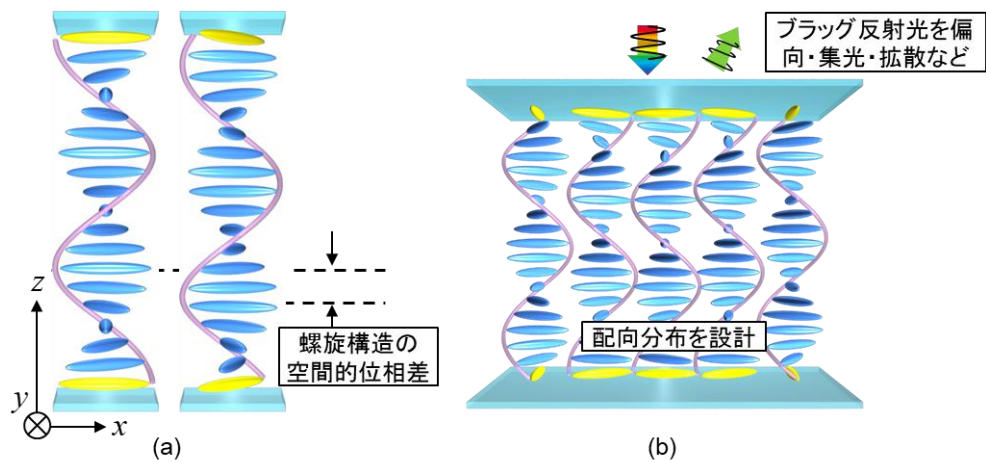


図 3 (a) 螺旋構造を自発的に形成するコレステリック液晶の模式図と界面配向制御の効果。
(b) 配向パターンニングをしたコレステリック液晶からなるホログラフィック光学素子の模式図。

3. 今後の展開

本研究で得られた成果は今後の液晶デバイス研究および物質科学研究に波及効果を及ぼすものとする。

①液晶デバイス分野における展開: これまでの液晶デバイス研究では、欠陥は不要なものとしてその存在が極力排除されていた。しかし、本研究によって液晶における欠陥を高度に制御する手法が示され、欠陥に由来する性質を光学的機能として活用する道筋が示された。本研究で示したコンセプトに基づき、今後は欠陥の存在を積極的に応用したデバイスが提案されるものと期待される。一方、素子設計のトポロジーを考えることは欠陥の生成、安定化にとどまらず、欠陥数を抑制する上でも有効である。例えば、液晶ディスプレイでは電極配置が特定のトポロジーをもつ場合に、トポロジカル欠陥が必ず生じてしまうことがある。ディスプレイなどの均一性が求められるデバイスでは、画素が小さいほど、欠陥の悪影響は大きい。そのような状況で欠陥の数や占有面積を最小化する上でも、本研究で得られた知見は有用となる。

②物質科学分野における展開: 新しいデバイス創出の一方で、液晶は実空間トポロジー、欠陥の物理、そして欠陥と物質の相互作用を探求するには適した媒質である。例えば、欠陥を極めて高密度に液晶中に生成した場合、バルクの液晶と配向欠陥のどちらがその物性を支配するのか、といった本質的な問題がある。欠陥はほとんどの物質系にみられる普遍的な存在であるが、液晶は欠陥の本質的な性質を理解するモデル物質となる可能性がある。また、液晶は流動性をもつため、様々な材料をゲストドーパントとして混合することが可能である。それらドーパントが欠陥という配向場の特異点においてどのように振る舞うのかを理解することは重要である。例えば、アメリカでは液晶に添加した両親媒性分子の自己集合が欠陥においてのみ特異的に促進されることが報告されており、日本からも、欠陥ではドーパントの濃度が局所的に増大することが報告されている。本研究で示したように、欠陥にはさまざまな種類が存在するため、それらの異

なる欠陥において物質がどのように振る舞うのかを調査することは重要である。物質の分布や凝集挙動が欠陥によって局所的に変わると言う事はすなわち、液晶が構成物質の空間的分布を制御可能な構造液体として作用することを意味する。この現象の理解が深まれば、例えば特定物質の結晶化や化学反応を空間選択的に生じさせるなど、新たな学術および応用上の展開が現れると予想される。

4. 自己評価

本研究は液晶素子における配向容易軸を設計することで、従来準安定であった液晶配向欠陥を安定化し、更に、電圧印加によって不揮発的に状態を切り替える基本原理を確立した。欠陥線を安定化する原理を確立する上では、液晶素子中に生成された一本の欠陥線についてその挙動を観察し、更に理論モデルを構築するなど、基礎物理学研究の要素が高い内容に取り組んだ。基礎原理を確立した後、欠陥を多数生成する取り組みでは、応用物理的な観点から素子を設計し、更に、特性評価に際しては、液晶物理だけを考慮するのではなく、光学効果を考えて実験に取り組んだ。このように、本研究テーマは基礎物理現象の理解からデバイスの提案までが一貫した挑戦的なテーマであったが、欠陥の生成と消去を不揮発的にスイッチングし、それに伴って光学特性も変調できることが示せたことから、当初の目標は概ね達成できた。

これまで液晶の欠陥に関する研究は、ほとんどが純粋学術の立場から素子内にランダムに発生した欠陥について報告したものであり、そのスケールアップや応用を目指した研究は存在していなかった。そのような中、本研究は欠陥の積極的な制御によって有益な機能が生じることを示した点で、基礎物理研究を応用研究へ昇華させる重要な成果だと考える。本研究で示したコンセプトが液晶デバイス設計に新たな観点を与え、新しい応用や産業を創出する可能性に期待する。

ここで記した研究内容以外に、本さきがけ研究領域では国際強化支援プログラムにより外国を訪問する貴重な機会があった。報告者は2週間でヨーロッパの5機関を訪問し、研究発表と議論を交わしたが、この訪問は研究推進と国際ネットワーク構築の両観点から非常に有益であった。また、複数の機関と共同研究を進めることとなり、国際共著論文も投稿するに至るなど、具体的な成果を挙げることができた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. K. Sunami, K. Imamura, T. Ouchi, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Shape control of surface-stabilized disclination loops in nematic liquid crystals", Phys. Rev. E, 2018, 97, 020701(R) |
| 2. J. Kobashi, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Circularly-polarized, semitransparent and double-sided holograms based on helical photonic structures", Sci. Rep., 2017, 7, 16470 |
| 3. J. Kobashi, Y. Mohri, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Circularly-polarized, large-angle reflective deflectors based on periodically patterned cholesteric liquid crystals", Opt. Data Process. Storage 2017, 3, 61-66. |
| 4. Y. Mohri, J. Kobashi, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Morpho-butterfly-inspired patterning of |

helical photonic structures for circular-polarization-sensitive, wide-angle diffuse reflection”, Adv. Opt. Mater. 2017, 5, 1601071.

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(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)

1. Hiroyuki Yoshida (Invited Presentation C3-I01-008, September 1, 2017) “Functionalizing liquid crystals through patterned alignment” International Union of Materials Research Society – The 15th International Conference on Advanced Materials, Kyoto University, Kyoto, Japan, August 27 – September 1, 2017
2. Hiroyuki Yoshida, Masaru Ono, Seongyong Cho, and Masanori Ozaki (Invited Presentation D36-2, August 30, 2018)“Transparent Holographic Optical Element with Visible Playback Using Cholesteric Liquid Crystals”18th International Meeting on Information Display (IMID 2018), Exhibition Convention Center I, BEXCO., Busan, Korea, August 28 – 31, 2018
3. 吉田浩之 (招待講演 2, 2018年9月3日)「配向制御技術で欠陥を操る、配向制御技術で光を操る」、2018日本液晶学会討論会・液晶交流会, 岐阜大学, 2018年9月3日
4. 2018年日本液晶学会 論文賞 A 部門 受賞