

# ブルー相液晶における結晶配向制御と電気光学効果の異方性に関する研究

大阪大学大学院 工学研究科 電気電子情報工学専攻  
尾崎研究室 博士前期課程二年

河田 優人

## 1. 緒言

昨今の情報化社会において、莫大な量の情報が世界中でやり取りされている。そして、このような莫大な通信量は光通信技術によって支えられている。光通信の世界においては、莫大なデータが日々伝送されているが、多様な情報を自由にやり取りするためには、情報を伝送するだけでなく、信号処理のプロセスも必要となる。しかしながら、これを行う信号処理装置は、現在においても一度光を電気に変換する必要がある、このような電子的な処理が光通信における情報通信能力を向上させる上でのボトルネックとなっている。このことから、光を長距離伝送の媒体として用いるだけでなく、光を光のまま信号処理の領域においても利用するような全光回路の技術が求められている。このような状況下において、本研究で取り上げるブルー相液晶が注目を集めている。ブルー相は液晶分子が3次的にねじれることによって、液晶でありながら立方晶系の結晶構造（図1）を形成するユニークな液晶相であり、現在ディスプレイ用の液晶材料として広く用いられるネマティック液晶よりも10~100倍程度高速なサブミリ秒程度の応答速度を示す。また、ブルー相は電界によって物質の屈折率が変化する現象である電気光学効果（electro-optic effect）を示し、電気信号によって光の強度や位相、偏光状態などを容易に制御でき

るため、光回路用の電気光学材料として積極的に用いられようとしている。特に2002年に、九州大学の菊池らがPSBPを発見し<sup>[1]</sup>、ブルー相の応用化への障害となっていた温度範囲の狭さを克服することが可能となって以降、応用を見据えたブルー相の研究がより盛んになっている<sup>[2,3]</sup>。

ブルー相における電気光学効果は一般に屈折率が電界の2乗に比例するカー効果であり、次の式で表される<sup>[4]</sup>。

$$\delta n = K \lambda E^2 / 3$$

ここで、カー係数  $K$  はカー効果の大きさを表す定数であり、ブルー相を応用する上で最も大きな課題となっている駆動電界は、カー係数の増加にともなって減少することが知られている。このことから、カー係数はブルー相の応用上、重要な定数と位置づけられており、値の向上を目指した様々な研究が行われている。現在、カー係数を増加させるために一般的に行われている手法は、より大きな誘電異方性を有する液晶材料を開発することによる化学的な材料改善である<sup>[5-8]</sup>。しかし、一般的に液晶材料の誘電異方性と応答速度はトレードオフの関係にあることから<sup>[8]</sup>、誘電異方性の増大に頼らずにカー係数を向上する方法が模索されている。その手法として、ブルー相の結晶構造に着目した手法が注目を集めており、現在までにカー係数が格子の体積に反比例することや、光の伝搬方向に対して垂直な方向の2次的な格子面積に相関関係を示すことが報告がされている<sup>[9,10]</sup>。

しかし、このようなカー係数と結晶構造との関係性に焦点を当てた様々な研究が行われているにもかかわらず、現在におけるまでカー係数は結晶方向に依存しないスカラー量として扱われてきた。しかしながら、一方でブルー相のカー係数は、その結晶構造に基づいて一般的な無機の光学結晶と同様に異方性を示し、3つの独立成分からなるテンソルで表さ

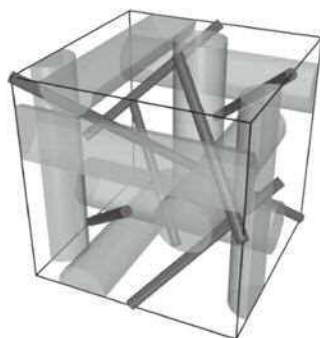


図1. ブルー相の単位格子の構造

れ、異方性を有することが理論的に示唆されている[11-13]。したがって、未だ解明されていないブルー相の電気光学効果の異方性を基礎的な知見として明らかにすることは、基礎学術的にも応用上においても非常に重要であると考えられる。

そこで本研究では、[110]方向および[200]方向という異なる結晶方向が印加電界方向に対して平行に配向した2種類のPSBP素子を作り分け、それらのカー効果等を測定、比較することにより、PSBPの電気光学効果の異方性の解明を行った。

## 2. 結晶方向を制御したPSBP素子の作製

本研究では、はじめに[110]方向および[200]方向という異なる結晶方向に配向したPSBP素子を作成することに取り組んだ。はじめに水平配向処理を行ったセル中にPSBP液晶試料を封入し、昇温過程および降温過程における相系列の測定を行った。図2に測定した相系列を示す。

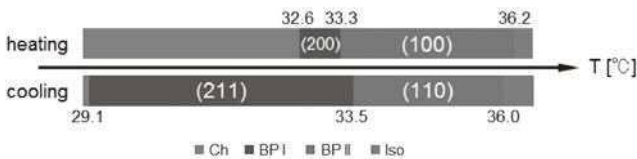


図2. 昇温過程および降温過程における相系列

昇温過程においてはBPIの[200]方向とBPIIの[100]方向が基板垂直方向に配向した。一方、降温過程においては、BPIの[211]方向とBPIIの[100]方向が基板垂直方向に配向し、昇温過程とは異なる結晶方向が観察された。しかしながら、昇温過程および降温過程のいずれにおいてもBPIの[110]方向は視野垂直方向に配向しなかった。そこで、本研究では昇温過程の途中で存在するBPII[100]方向が発現する温度範囲で折り返して降温する折り返し過程を導入することによって、BPI[100]方向を発現させることを試みた。一度34.5℃まで昇温した後、折り返して降温した結果、BPIの[110]方向が視野垂直方向に配向することを確認した。

このように温度走査の方向を工夫することで、所望の結晶方向に配向させることに成功した。最後に紫外光を照射し、高分子安定化を行ってBPI[110]方向および[200]方向が視野垂直方向に配向したPSBP素子を完成させた。

次に偏光顕微鏡観察と反射スペクトルの測定お

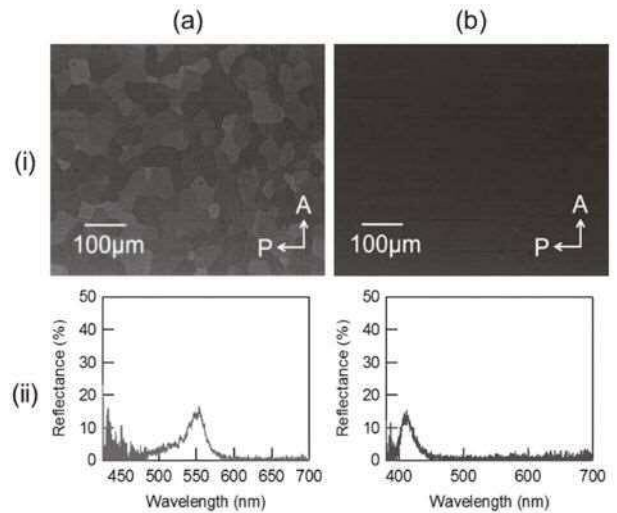


図3. 室温下における作製したPSBP素子の(i)偏光顕微鏡像および(ii)反射スペクトル  
(a)[110]方向が配向した素子、(b)[200]方向が配向した素子

およびコッセル回折像観察を用いて、作製した素子の結晶方向の同定を行った。図3に室温下におけるPSBP素子の偏光顕微鏡像および反射スペクトルを示す。どちらの素子においても室温下において、ブルー相のテクスチャとブルー相の周期構造に起因するブラッグ反射ピークが観察されたことから、適切に高分子安定化が行われていることを確認した。またブラッグ反射のピーク波長は、[110]と[200]方向に配向した素子において、それぞれ549 nmと413 nmとなった。また、これらの値から格子定数を計算すると、それぞれ245 nm、254 nmと算出された。図4に作製したPSBP素子のコッセル回折像およびシミュレーション結果を示す。

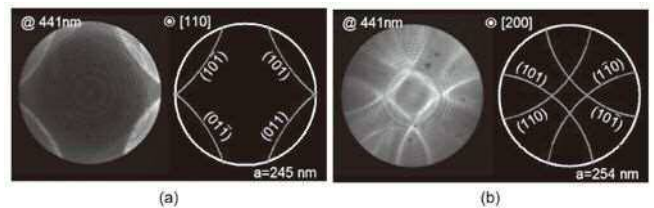


図4. 作製したPSBP素子のコッセル回折像およびシミュレーション結果  
(a)[110]方向が配向した素子、(b)[200]方向が配向した素子

[110]方向および[200]方向が配向した素子において、[110]方向および[200]方向が視野垂直方向に配向した際の結晶の対称性を反映した2回対称および4回対称の明瞭なコッセル像が観察された。また、ブラッグ反射波長から算出した格子定数を用いて行ったシミュレーションの結果は実験結果と良い一致を示した。これらの偏光顕微鏡像、反射スペクトル、コッセル

像の解析結果から、[110]方向と[200]方向が視野垂直方向に配向した均質な素子が作製出来ていることを確認した。

### 3. 結晶方向を制御した PSBPの電気光学効果の測定

素子の作製に成功したため、次に電気光学効果の測定を行った。本研究においては、液晶セルの構造に基づいて発生する多重干渉の現象を利用して、屈折率変調量の測定を行った。透明電極 (ITO) 付きの液晶セルに白色光を入射すると、液晶-ITO界面で反射が繰り返されることによって多重干渉が生じ、透過スペクトルの測定において干渉縞が得られる。セル厚  $d$  のセル中に平均の屈折率が  $n$  の液晶が封入されている状況を考えると、そのときの透過スペクトルの強度は以下の式で表される

$$\frac{I_t}{I_i} = \frac{(1-r^2)^2}{(1-r^2)^2 + 4r^2 \sin^2(\phi/2)}, \phi = 2nk_0d$$

ここで、 $I_t$ と $I_i$ は透過光強度と入射光強度、 $\phi$ は光が液晶を一往復するときの位相差、 $r$ はフレネルの反射係数、 $k_0$ は $2\pi/\lambda$ である。この式を用いて、屈折率  $n$  をフィッティングパラメータとして透過スペクトルにおける干渉縞にフィッティングを行うことにより、屈折率変調量  $\delta n$  を評価することができる。ここで屈折率変調量  $\delta n$  は電界印加時と非印加時における屈折率の値の差  $n_{on}-n_{off}$  から算出した。また、PSBPの電気光学効果はカー効果であり、カー効果の式  $\delta n = K \lambda E^2/3$  で表される通り屈折率変調量は電界の2乗に比例して増加する。したがって、屈折率変調量の電界の2乗に対する依存性のグラフにおける傾きからカー係数の値を評価した。しかし、実験においては、理想的な2次の効果を示さず、低電界域においては電界の2乗に比例しているものの、高電界域においては徐々に飽和し、理論値から外れた値を示す現象が報告されている<sup>[14]</sup>。このような場合においても適用可能な、より高次の項を考慮に入れて定義し直した式は拡張カー効果の式 (Extended Kerr effect formula) と呼ばれ、以下の式で表される<sup>[14]</sup>。

$$\delta n = \delta n_{sat} \left(1 - \exp\left(-\frac{E}{E_{sat}}\right)\right)^2$$

$$K = \delta n_{sat} / \left(3\lambda E_{sat}^2\right)$$

ここで、 $\delta n_{sat}$  は電界誘起飽和屈折率変調量、 $E_{sat}$

は飽和電界である。本実験では、この拡張カー効果の式を用いてフィッティングを行い、各パラメータを算出して、各結晶方向におけるカー効果の挙動を議論した。

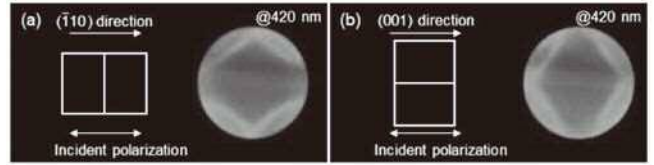


図5. (a)[110]方向および(b)[001]方向を入射偏光方向に対して平行としたときのブルー相格子の上面図およびコッセル観察像

また、[110]方向が配向した素子においては、各結晶方向において、異なる屈折率変調量を示すことがテンソル表記から予想される。そこで、[110]方向が配向した素子における透過スペクトル測定の際には、コッセル像観察によって結晶方向を確認し、図5のように[110]方向および[001]方向が偏光子の方向と一致するように素子を配置して、それぞれの結晶方向における屈折率変調量の測定を行った。一方、[200]方向が配向した素子に関しては、格子面の対称性から屈折率変調量は入射偏光方向に対する依存性を示さないため、特定の結晶方向に対する測定は行わなかった。

次に、図6に[110]方向、[001]方向、[200]方向における電界誘起屈折率変調量の電界の2乗に対する依存性と拡張カー効果の式によるフィッティング結果を示す。

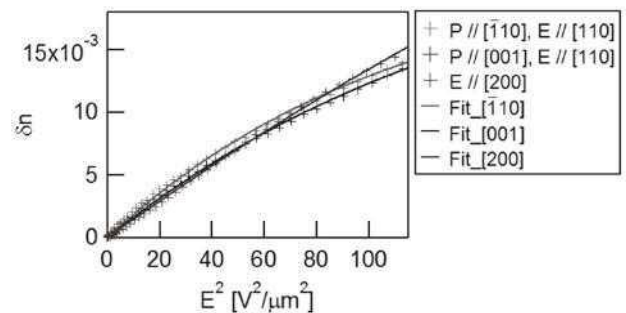


図6. [110]方向、[001]方向、[200]方向における電界誘起屈折率変調量の電界の2乗に対する依存性と拡張カー効果の式によるフィッティング結果

[110]方向、[001]方向、[200]方向において、それぞれ異なる応答を示すことが確認された。また、[110]方向と[001]方向、即ち、[110]方向が視野垂直方向に配向した素子においては、高電界になるにしたがって屈折率変調量が飽和し、非線形的な応答を示したの

に対し、[200]方向が視野垂直方向に配向した素子においては印加した電界の範囲ではほぼ線形の応答を示した。

表1. 拡張カー効果の式によるフィッティングのパラメータ  
(±以下の数値は95%信頼区間を示す)

Parameter	$[\bar{1}10]$ direction	[001] direction	[200] direction
$K$ [nm/V <sup>2</sup> ]	0.87 ± 0.061	0.75 ± 0.053	0.72 ± 0.026
$\delta n_{sat}$	0.0216	0.0250	0.10
$E_{sat}$ [V/μm]	10.7	12.4	22.9

表1に拡張カー効果の式によるフィッティングに用いた各パラメータを示す。 $[\bar{1}10]$ 方向、[001]方向、[200]方向におけるカー係数の値は、それぞれ0.87, 0.75, 0.72 [nm/V<sup>2</sup>]となった。また、各方向における95%信頼区間の値は、それぞれ0.81~0.93 [nm/V<sup>2</sup>], 0.70~0.80 [nm/V<sup>2</sup>], 0.70~0.75 [nm/V<sup>2</sup>]と算出され、 $[\bar{1}10]$ 方向における95%信頼区間はその他の方向における95%信頼区間とは重なりあう範囲がないのに対し、[001]方向と[200]方向における95%信頼区間は大部分の範囲が重なっていることが見出された。このことは、 $[\bar{1}10]$ 方向のカー係数は他の方向に比べて20%程度大きい値となり、有意な差が存在するのに対して、[001]方向と[200]方向のカー係数には有意な差が見られないということを示している。また、[110]方向が配向した素子の $\delta n_{sat}$ 、 $E_{sat}$ は[200]方向が配向した素子のものより小さく、[110]方向に電界を印加した場合の方が[200]方向に印加した場合よりも大きな飽和挙動を示すことが見出された。これらの結果から、PSBPは $[\bar{1}10]$ 方向、[001]方向、[200]方向において、それぞれ異なる電気光学応答を示すことが見出された。このことから、PSBPの電気光学カー効果が異方性を示すことが実験的に初めて明らかとなった。

#### 4. 結言

水平配向処理を行ったセル中において、温度走査の行程を変化させることによって、[110]方向および[200]方向という異なる結晶方向に配向したPSBP素子を作製することに成功した。このPSBP素子において、 $[\bar{1}10]$ 方向、[001]方向、[200]方向における屈折率変調量の電界依存性を測定した。得られた実験結果に対して、拡張カー効果の式を用いて解析を行ったところ、それぞれの結晶方向において異なるカー係数と飽和挙動が算出された。

また、 $[\bar{1}10]$ 方向のカー係数は他の方向に比べて20%程度大きな値となり、有意な差が存在したのに対

して、[001]方向と[200]方向のカー係数には有意な差は見られず、PSBPの電気光学効果には異方性が存在することが明らかとなった。以上の結果から、ブルー相を応用するにあたっての結晶配向制御の重要性を明らかにし、ブルー相の結晶配向制御の指針となる知見を得ることが出来た。これらの知見は、ブルー相を研究するにあたって、結晶構造を考慮しないマクロな視点から脱却し、ミクロな視点に基づいた研究を行う重要性を新たに指し示している。現在におけるブルー相の応用研究はカー係数やヒステリシスなどの特性改善に傾倒した研究が多く見られるが、今後、ブルー相の結晶構造と特性の両方の視点から議論を繰り広げるような研究がより大きな重要性を持つようになると考える。

#### 5. 謝辞

本研究は科学研究費補助金(24656015)およびJST さきがけの支援のもと行われました。

本研究を行うにあたり、平素から熱心な御指導を賜りました大阪大学 工学研究科の尾崎雅則教授に心より感謝の意を申し上げます。また、本研究の遂行に際し、丁寧な御指導、御助言を賜りました大阪大学 工学研究科の藤井彰彦准教授に心より感謝の意を表します。さらに、本研究の遂行にあたって、日頃より直接のご指導を頂きました大阪大学 工学研究科の吉田浩之助教に心より感謝申し上げます。また、本研究において使用した液晶試料を提供頂き、研究に関しても数々のご助言を賜りました九州大学 先導物質科学研究所の菊池裕嗣教授に深く感謝の意を申し上げます。

#### 6. 参考文献

- [1] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, and T. Kajiyama. "Polymer-stabilized liquid crystal blue phases". *Nat. Mater.*, Vol. 1, No. 1, p. 64, 2002.
- [2] J. Yan, S.-T. Wu, K.-L. Cheng, and J.-W. Shiu. "A full-color reflective display using polymer-stabilized blue phase liquid crystal". *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 102, p. 081102, 2013.
- [3] M. Kimura, N. Nagumo, T. N. Oo, N. Endo, H. Kikuchi, and T. Akahane. "Single-substrate polymer-stabilized blue phase liquid crystal display". *Opt. Mater. Express*, Vol. 3, p. 2086, 2013.
- [4] J. Kerr. "A new relation between electricity and light". *Phylos. Mag.*, Vol. 50, p. 337, 1875.
- [5] L. Rao, J. Yan, S.-T. Wu, S. Yamamoto, and Y. Hasebe.

- “A large Kerr constant polymer-stabilized blue phase liquid crystal”. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 98, p. 081109, 2011.
- [6] Y. Chen and S.-T. Wu. “The outlook for blue phase LCDs”. *Proc. SPIE*, Vol. 9005, p. 900508, 2014.
- [7] J. Yan and S.-T. Wu. “Polymer stabilized blue phase liquid crystals a tutorial”. *Opt. Mater. Express*, Vol. 1, p. 1527, 2011.
- [8] Y. Chen and S.-T. Wu. “Recent advances on polymer stabilized blue phase liquidcrystal materials and devices”. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 131, p. 40556, 2014.
- [9] H. Choi, H. Higuchi, and H. Kikuchi. “Electrooptic response of liquid crystalline blue phases with different chiral pitches”. *Soft Matter*, Vol. 7, No. 9, p. 4252, 2011.
- [10] 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*, Vol. 89, p. 012506, 2014.
- [11] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [12] H.-S. Kitzerow. “Blue phases come of age”. *Proc. SPIE*, Vol. 7232, p. 723205, 2009.
- [13] H.-S. Kitzerow. “Blue phases: Prior art, potential polar effect, challenges”. *Ferro-electrics*, Vol. 395, p. 66, 2010.
- [14] J. Yan, H.-C. Cheng, S. Gauza, Y. Li, M. Jiao, L. Rao, and S.-T. Wu. “Extended Kerr effect of polymer-stabilized blue-phase liquid crystals”. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 96, p. 071105, 2010.



大阪大学大学院 工学研究科  
電気電子情報工学専攻  
量子電子デバイス工学コース  
分子機能材料デバイス領域  
尾崎研究室

勤務先：トヨタ自動車株式会社