The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	分子配向微小構造体／液晶複合系の電気光学特性に関する研究
Author(s)	今村, 弘毅
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72404
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

分子配向微小構造体／液晶複合系の電気光学特性に関する研究

今村　弘毅

２０１９年 1月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章　序論 1

1.1　緒言 1

1.2　液晶とその分類 2

1.3　ネマティック液晶の連続体理論 4

1.3.1　配向ベクトル 4

1.3.2　液晶の自由エネルギー 5

1.3.3　液晶素子の構成（駆動モード） 6

1.4　ネマティック液晶における光学計算（Jones 計算法） 9

1.5　分子配向微小構造体 11

1.5.1　構造体の作製と異方性の活用 11

1.5.2　二光子励起レーザー直接描画法による構造体の作製 11

1.5.3　分子配向微小構造体／液晶複合系における弾性結合 13

第 2 章　一軸配向を有する分子配向微小構造体／液晶複合系の電気光学特性 15

2.1　緒言 15

2.2　素子作製および実験手法 16

2.2.1　素子作製 16

2.2.2　電気光学応答の測定 16

2.3　結果および考察 18

2.3.1　素子の基礎特性の測定 18

2.3.2　静特性 22

2.3.3　動特性 27

2.4　結言 34

第 3 章　一軸配向を有する分子配向微小構造体／二周波駆動液晶複合系の印加電界強度および周波数による回転方向制御 35

3.1　緒言 35

3.2　素子作製および実験手法 36

3.2.1　素子作製 36

3.2.2　電界応答の測定 37

3.3 結果および考察 37
3.3.1 ホスト液晶の物性値測定 37
3.3.2 構造体の回転角度の電界依存性 41
3.3.3 理論モデルによる解析 43
3.4 結言 54

第 4 章 螺旋秩序を有する分子配向微小構造体／液晶複合系の電気光学特性および非一軸配向場を用いた応答特性改善 55
4.1 緒言 55
4.2 螺旋秩序を有する構造体の作製 56
4.2.1 局所重合に伴う螺旋ピッチの伸長 56
4.2.2 構造体表面の分子配向 58
4.3 素子作製 60
4.3.1 素子作製 60
4.3.2 ホスト液晶置換の評価 60
4.4 構造体の回転角度の電圧依存性 61
4.4.1 実験手法 61
4.4.2 実験結果 62
4.5 理論モデルによる解析 62
4.6 電気光学特性 67
4.6.1 実験手法 67
4.6.2 実験結果 67
4.7 結言 70

第 5 章 結論 71

参考文献 74

謝辞 81

研究業績 82

内容梗概

液晶は，液相と固相の中間相であり，各々の性質である流動性と異方性を併せ持つ電気光学材料である．近年，液晶と高分子や微粒子などの異種材料とからなる複合系が，通常の液晶では得られない新たな特性を示すことから注目されている．一方，光重合性液晶を用いて液晶の配向を固定化した分子配向微小構造体は，光学異方性や誘電異方性を有することから，その応用研究がこれまで盛んに行われてきた．この分子配向微小構造体と液晶を組み合わせた複合系では，構造体が有する分子配向秩序により，構造体と隣接する液晶との間に弾性結合が発現する．したがって，この弾性結合と，液晶および構造体の両者に存在する誘電異方性とを併せて有効に活用することにより，従来の液晶および液晶複合系では得られない新たな電気光学特性の発現が期待できる．そこで，本博士論文では，分子配向微小構造体と液晶の複合系を用いて，両者間の弾性結合に基づく電界応答と，それによる光学特性の制御に関する研究成果をまとめている．以下に各章の要約を示す．

第 1 章　序論

本章では，本博士論文における研究背景および研究目的を述べた．また，本論文の研究対象である液晶と分子配向微小構造体，さらにはそれらの複合系について概説した．

第 2 章　一軸配向を有する分子配向微小構造体／液晶複合系の電気光学特性

本章では，ネマティック液晶（ホスト液晶）内に分子配向微小構造体を導入した複合系の電気光学特性を実験および理論の両面から明らかにした．

電界無印加時（初期状態）に表面分子の配向（表面配向）がホスト液晶の配向と一致している静止構造体は，電界印加によるホスト液晶の再配向に伴い，表面配向と電界のなす角を減少させる方向に剛体回転した．一方，電界を除去した場合，ホスト液晶の初期配向への回帰に伴い，構造体も初期状態に戻る可逆的な応答を示した．構造体の回転角度は，電界強度の増加に伴い単調増加し，表面配向と電界が平行になる角度で最大となった．ある電界強度における回転角度は，ホスト液晶の自由エネルギーおよび構造体が有する静電エネルギーの和が最小となる角度として，理論的に記述できることを見出した．また，電界に対する動特性の評価を行った結果，構造体の回転応答時間は，構造体サイズの微小化に伴い減少しホスト液晶の応答時間に近づいた．同時に，構造体近傍のホスト液晶の初期配向への戻り時間は，構造体が存在しない場合と比べ高速化した．このときの構造体およびホスト液晶の応答時間が，両者の運動方程式を連立して解くことにより理論的に記述できることを見出した．

第 3 章　一軸配向を有する分子配向微小構造体／二周波駆動液晶複合系の印加電界強度および周波数による回転方向制御

本章では，誘電異方性の符号が印加電界の周波数に依存する二周波駆動液晶内に分子配向微小構造体を導入した複合系において，構造体の回転方向制御を行った．

初期状態において，表面配向をホスト液晶の配向と一致させた構造体は，電界印加により，その回転方向および回転角度が電界の強度および周波数で制御可能であるが，その回転方向は必ずしもホスト液晶の再配向方向と一致しないことを見出した．観測されたこの電界応答が，ホスト液晶および構造体の自由エネルギーの和の最小化計算により説明できることを示した．この解析の結果から，ホスト液晶の誘電異方性の絶対値が構造体に比べ十分大きい場合はホスト液晶の自由エネルギーが支配的となり，逆の場合には構造体の自由エネルギーが支配的となって，全体のエネルギーが最小化され構造体の回転が決定されることを明らかにした．さらに，両者の誘電異方性の絶対値が同程度でかつ符号が異なる場合，低電界においてはホスト液晶の自由エネルギーが，高電界では構造体の自由エネルギーがそれぞれ支配的となり，ある電界強度を境に回転方向が反転することが明らかとなった．

第 4 章　螺旋秩序を有する分子配向微小構造体／液晶複合系の電気光学特性および非一軸配向場を用いた応答特性改善

本章では，内部の分子が螺旋状に配列した分子配向微小構造体（螺旋構造体）を，ねじれネマティック液晶素子内に導入することにより，構造体の回転角度，Bragg 反射バンドおよび偏向角を連続的かつ可逆的に制御できることを実験および理論の両面から明らかにした．

初期状態において，構造体底面が素子基板に対して平行であり，かつ構造体底面の表面配向を素子中央部のホスト液晶の分子配向方向に一致させて，螺旋構造体を配置した場合を考える．このとき，ホスト液晶の Frederiks 転移のしきい値以上の電圧を印加することにより，構造体はその底面を素子基板に垂直に向ける方向に回転し，その回転角度は電圧増加に伴って単調に増加した．得られた回転角度の電界強度依存性は，ホスト液晶および螺旋構造体の自由エネルギーを考慮して理論的に記述できることを見出した．また，構造体内部の螺旋周期に起因した反射バンドは構造体の剛体回転に伴い短波長側にシフトし，同時に，反射光の偏向角が単調に増加することを見出し，印加電圧約 0.9 V で 64° の偏向角が得られることを確認した．さらに，動特性の評価を行った結果，ねじれネマティック液晶素子に導入した螺旋構造体の回転運動の応答時間は数秒程度であり，プラナー配向ネマティック液晶素子を用いた場合と比べ，戻り時間が改善されることを明らかにした．

第 5 章　結論

本章では，第 2 章から第 4 章までで得られた研究成果を総括し，本博士論文における結論を述べた．

第1章

序論

1.1 緒言

液晶は，液相と固相の中間相であり，各々の性質である流動性と異方性を併せ持つ物質の状態である．液晶を用いることにより低電圧で大きな屈折率変調量が得られることから，光強度を動的に変調することが可能な電気光学材料として，表示素子をはじめとするさまざまなデバイスに用いられてきた [1, 2]．液晶を特徴づける最も重要な性質は，有機材料ならではの柔軟な秩序である．異方的な形状の構成分子が集団で自己組織的に配向する一方で，その異方性と流動性ゆえ電圧印加により集団で容易に再配向する．また，液晶が有する弾性により，空間的な配向の変形に対する復元力がはたらき，これが変形を解消する駆動力となる．したがって，電圧の印加・除去により可逆的に配向構造および屈折率を制御できる．

近年，高分子や微粒子などの異種材料と液晶との複合により，液晶の粘弾性，電気的・光学的性質などを変化させ，特性の改善や新機能の付与を行った液晶複合系が注目されている [3–5]．一方で，単体では外場に応答しない等方的な材質からなる微小物質の運動制御手法として，外場応答性を有する液晶を媒質として利用した研究も盛んである [6–8]．さらに，微小物質そのものを液晶材料から作製し，異方性を付与することも可能である．分子内に光重合官能基を有する光重合性液晶を用いて液晶の配向を微小な領域で重合し固定化すれば，光学異方性や誘電異方性を有する分子配向微小構造体の作製が可能であり [9–11]，構造体自身の誘電異方性を活用した，電界による駆動が行われてきた [9, 12–14]．しかしながら，構造体の誘電異方性に由来した電界応答は，電界の二乗に依存する静電トルクによるものであることから，本質的に不可逆である．したがって，可逆的な駆動のためには，例えば構造体の応答が電界の方向に依存して決まることを利用し，複数の電極を形成し電界印加方向を切り替えるなどの工夫が必要となり [9]，複雑な素子構造を要することが実用上大きな課題となっていた．

分子配向微小構造体は，異方性を有する微小物質としてそれ自体が古くから興味深い研究対象であったため，その作製手法および構造体自身の外場応答性を活用した駆動方法の開発に注力されてきた．したがって，構造体はその電界による駆動にあたり，等方性液体ホスト内に分散され用いられてきた．一方で，この構造体と液晶を組み合わせた複合系では，構造

体が有する分子配向秩序により，構造体特有の液晶との弾性結合を示すことが近年見出された [15]．すなわち，構造体が有する分子配向とホスト液晶の分子配向との間に不整合が存在するとき，それに伴うホスト液晶の配向変形を解消する弾性復元力が構造体に対しはたらくことにより，両者の向きが揃う．したがって，この弾性結合を利用すれば，これまで実現できなかった電圧の印加・除去による構造体の可逆的な駆動が可能であると考えられる．また，このとき構造体に特有の性質である液晶ホストとの弾性結合，および誘電異方性に由来した，従来の等方的な材質からなる微小物質では見られなかった特異な電界応答特性が発現する可能性がある．さらに，従来の液晶は，それ自体が有する光学異方性および外場応答性が同時に利用されてきたが，光学異方性を有する構造体と外場応答性を有する液晶媒質との複合系においては，この 2 つの性質を各々の役割として分離されたものとみなすことができ，その両者の組み合わせを適切に選択すれば，従来の液晶，および液晶複合系では得られなかった新たな電気光学特性の発現が期待できる．

このような背景から，本博士論文では，分子配向微小構造体と液晶の複合系を用いて，両者の弾性結合に基づいた電界応答および光学特性の制御について研究を行い，その成果をまとめた．第 1 章では，液晶と分子配向微小構造体，およびその複合系に関する事項を中心に述べる．第 2 章では，一軸配向を有する構造体と一軸配向を有する液晶を用いて，両者の複合系における基礎的な電界応答特性を評価し，実験に即した駆動モデルを構築することによりその機構について考察する．第 3 章では，一軸配向を有する構造体と誘電異方性の符号が印加電界の周波数に依存して変化する二周波駆動液晶の複合系における電界応答特性を電界強度および周波数を変化させながら評価するとともに，異方性構造体と異方性媒質からなる複合系の特異な振る舞いについて考察する．第 4 章では，第 2 章および第 3 章で行った液晶内に導入した構造体の回転制御を光制御へ活用することを目的として，光反射特性を付与した螺旋秩序を有する構造体を用いることにより，光の反射特性および偏向特性の制御を行う．第 5 章では，第 2 章から第 4 章までで得られた研究成果を総括し，本博士論文における結論を述べる．

1.2　液晶とその分類

液晶（liquid crystal, LC）とは，液相と固相の中間的な状態であり，液相の流動性と固相の異方性を兼ね備えた物質の状態である [16]．代表的な液晶分子である 5CB（4-cyano-4'-pentylbiphenyl）を図 1.1 に示す．液晶研究の歴史は，1888 年に F. Reinitzer がコレステリル安息香酸より液晶を発見し [17]，翌年に O. Lehmann がその複屈折効果を見出した [18] ことに端を発する．その後，1968 年には G. H. Heilmeier により，動的散乱モードが [19]，1971 年には M. Schadt により，ねじれネマティック（twisted nematic, TN）駆動モードが発表され [20]，それ以来，液晶ディスプレイは顕著な発展を遂げた．今日では，液晶ディスプレ

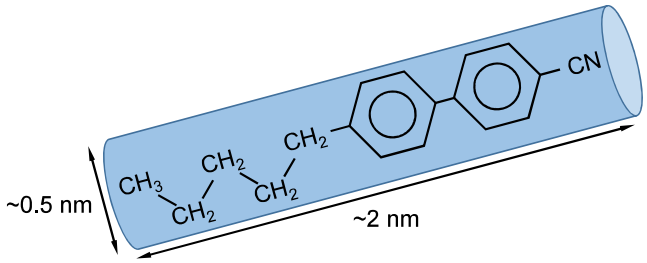


図 1.1: 代表的な棒状液晶分子 5CB（4-Cyano-4'-pentylbiphenyl）.

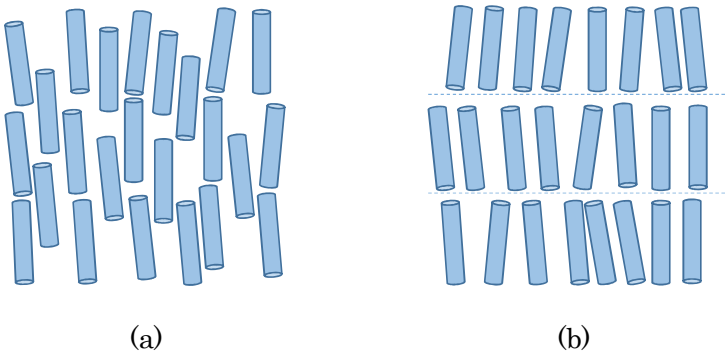


図 1.2: (a) ネマティック液晶と (b) スメクティック液晶の分子配列を表す模式図.

イ（liquid crystal display, LCD）は人々の生活に広く浸透し，あらゆる電子機器における表示装置として必要不可欠なものとなっている．さらに，近年の液晶研究の進展に伴い，液晶には表示素子以外の光制御素子をはじめとするさまざまな分野への応用が期待され，盛んに研究が行われている [1, 2]． 液晶は，分子量の観点から低分子液晶と高分子液晶に大別される．低分子液晶には，棒状分子および板状分子がある．棒状分子は，ディスプレイ応用に用いられており，板状分子は光学材料として利用される．また，高分子液晶には，主鎖状および側鎖状の分子があり，主鎖状のものは，高強度・高弾性率繊維としての応用がなされている [2]．棒状の液晶分子の場合を考えると，分子配列により 2 つの種類に大別できる．ひとつは，図 1.2a に示すように，分子の配列方向に秩序を有するが，重心位置については無秩序なネマティック液晶である．そして他方は，図 1.2b に示すように，分子の配列方向に加えて重心位置にも秩序を有するスメクティック液晶である．なお，細分化すれば，例えばネマティック液晶にキラリティを付与することにより，一次元方向に連続的にねじれた構造を有するコレステリック液晶（キラルネマティック液晶）や，スメクティック液晶がキラリティを有したキラルスメクティック液晶など，さまざまな液晶相が存在する．このような分類のほかにも，液晶相がどのような条件下で発現するかにより分類できる．温度条件により液晶状態が発現するような材料をサーモトロピック液晶といい，濃度条件により液晶状態が発現するような材料をリオトロピック液晶という．

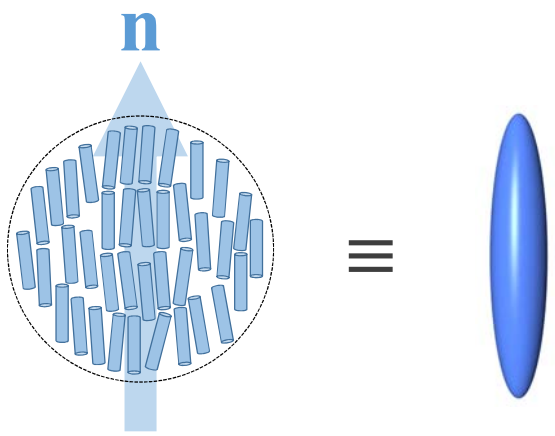


図 1.3: ネマティック液晶における配向ベクトル n の定義.

1.3 ネマティック液晶の連続体理論

ネマティック液晶の配向秩序を表すにあたり用いられる秩序変数には，液晶の平均的な配向方向を表す配向ベクトル，および液晶の配向方向と配向の強さを同時に表す配向秩序テンソルである [21]．このうち，配向秩序度が空間的・時間的に一定とみなせる場合には，配向ベクトルを用いるのが便利である．実際，LCD の駆動モードにおける配向構造とその変化に関する議論では，通常，配向ベクトルによる記述で十分である．一方，取り扱う系に配向欠陥などが存在し，秩序度に空間的な分布がある場合，あるいは液晶相と等方相間の相転移挙動など，秩序度の時間的な変化を伴う場合には，配向秩序テンソルを用いた議論が必要となる．本博士論文で取り扱うのは，空間的・時間的に秩序度が一定の系であり，したがって以下では配向ベクトルを用いた議論を行う．

1.3.1 配向ベクトル

ネマティック液晶は配向秩序を有するが，図 1.3 に示すように，その局所領域における平均的な配向方向を単位ベクトルで表したものが配向ベクトルであり，n で表される．ここでいう局所領域とは，構成分子のサイズ（~nm）より十分大きく統計平均が取れるような空間サイズを指す．また，構成分子 1 個に着目すれば，頭尾の区別が存在するものの，このようなサイズの局所領域においては，頭と尾を向ける分子はそれぞれ等確率で存在する．そのため，$\mathrm{n} = -\mathrm{n}$ が成り立ち，ゆえにネマティック液晶は極性を有さない．

一方で，液晶分子の配向を議論する上で，配向ベクトル n に加え，配向秩序度 S も重要なパラメータである．配向秩序度 S は，各分子の配向方向と n とのずれ角を θ_{i} としたとき，

$$\mathrm{S} = \frac{1}{2}(3\langle\cos^2\theta_{\mathrm{i}}\rangle - 1) \tag{1.1}$$

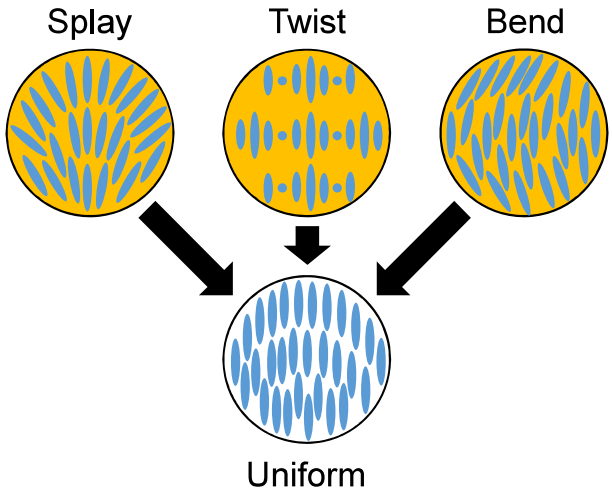


図 1.4: 液晶の 3 つの弾性変形モードとその解消．橙色の網掛け領域は液晶の配向変形が存在する領域を示す．

で表される．ここで，$\mathbf{h}$ は液晶分子の配向方向の空間平均を表す．式 (1.1) より，分子配向が等方的な場合には $S = 0$ となり，完全配向では $S = 1$ となる．

1.3.2 液晶の自由エネルギー

Frank の弾性エネルギー

一般に，弾性体に一様なひずみを加え，弾性体内の 2 点間の距離に変化が生じた場合，その変化に対する復元力がはたらく．このとき，伸び（または縮み）の変形量 Δx に対し，弾性定数 K の弾性体に蓄えられる弾性エネルギー f_{elas} は，Hooke の法則により以下のように与えられる．

$$f_{elas} = \frac{1}{2}K(\Delta x)^2 \tag{1.2}$$

一方，ネマティック液晶も弾性体であるから，配向ベクトル n の空間的なひずみに対し，同様の弾性的な復元力がはたらく．ただし，液晶は弾性にも異方性もつことから，図 1.4 に示すように，広がり（splay），ねじれ（twist），曲がり（bend）の 3 つの変形モードが考えられる．よって，n の変形に伴う自由エネルギーを記述する Frank の弾性エネルギー密度は

$$f_{Frank} = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot n)^2 + \frac{1}{2}K_{22}(n \cdot \nabla \times n)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(n \times \nabla \times n)^2 \tag{1.3}$$

と表される [16]．ここで，K_{11}, K_{22}, K_{33} はそれぞれ広がり，ねじれ，曲がりの弾性定数である．

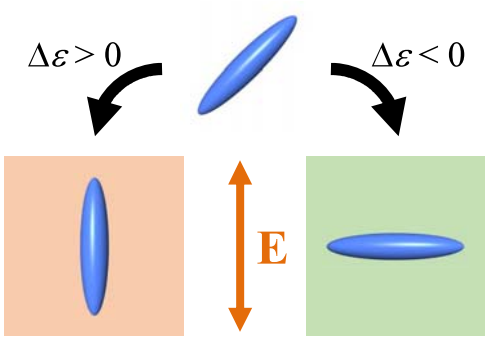


図 1.5: 電界 E による配向ベクトル n の再配向と誘電異方性 $\Delta\varepsilon$ の符号との関係.

静電エネルギー

液晶の重要な性質の一つとして，外部電界に対して容易に応答し，その配向を変化させられることが挙げられる．これは，個々の液晶分子が電界に応答しているのではなく，液晶の配向秩序に起因する誘電率の異方性により，分子が集団的に電界に応答していることによる．液晶が配向ベクトル n に平行，および垂直な方向の誘電率 $\varepsilon_{\mathrm{k}}, \varepsilon_{?}$ に対し，誘電異方性 $\Delta\varepsilon$ $(= \varepsilon_{\mathrm{k}} - \varepsilon_{?})$ を有するとき，印加電界を E（ただし jEj = E）とすると，静電エネルギー密度 $\mathrm{f_{elec}}$ は

$$\mathrm{f_{elec}} = -\frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_{?}\,\mathrm{E}^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon\,(\mathrm{E}\cdot\mathrm{n})^2 \tag{1.4}$$

である．ここで，ε_0 は真空の誘電率である．ここで，$\Delta\varepsilon$ を定義した電界 E が外部から与えられた（固定された）ものと考えてよい場合には，右辺第 1 項は n に依存しない項であるから，液晶の配向構造の議論において考える必要はない [21]．式 (1.4) より，n は図 1.5に示すように$\Delta\varepsilon > 0$ のとき E と平行に，$\Delta\varepsilon < 0$ のとき E と垂直に配向することで，静電エネルギーを小さくできる．

1.3.3 液晶素子の構成（駆動モード）

ここまでで見てきた弾性異方性，および n の電界による再配向を利用することにより，さまざまな液晶素子の構成が考えられる．液晶素子は，その多くが数ミクロン程度の空隙をもって重ねた 2 枚のガラス基板からなるサンドイッチセルに液晶材料を充填し作製されるが，このとき各基板にポリイミドなどの配向膜を形成し単一方向に複数回布でこするラビング法などにより，基板に接する液晶に対する配向容易軸を与えることによって初期の配向状態が決定される．また，セル基板上に透明電極を形成し，セル面内に電界を印加する構成 (in-plane switching, IPS)，あるいは基板間に電界を印加する構成が一般に用いられる．本博士論文では，第 2 章および第 3 章で 45°IPS モードを，第 4 章で 90°TN モードを用いる．以下では，それらの電界応答について述べる．

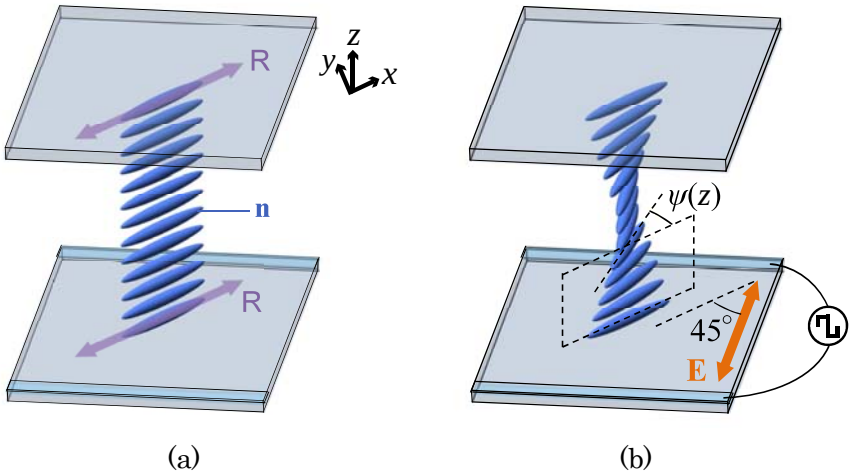


図 1.6: 45°IPS モードの (a) 電界無印加時，および (b) 電界印加時における模式図．R, E はそれぞれラビング方向，印加電界の方向を表す．

45°IPS **モード**

図 1.6 に示すように，ラビング方向，すなわち初期配向が x 軸方向に一致し，セル厚が d のプラナー配向セルに対して，セル面内において x 軸に対し 45° 方向に電界 E を印加する場合を考える（すなわち $E = (E/\sqrt{2}, E/\sqrt{2}, 0)$）．配向ベクトル n の方位角を $\psi(z)$ とすると，$n = (\cos\psi(z), \sin\psi(z), 0)$ であり，ゆえに単位面積あたりの液晶の自由エネルギー F_{twist} は

$$F_{twist} = \int_0^d \left(\frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{\partial \psi(z)}{\partial z} \right)^2 - \frac{1}{4} \varepsilon_0 \Delta\varepsilon E^2 \sin 2\psi(z) \right) dz \tag{1.5}$$

である．F_{twist} が最小値をとるとき，F_{twist} の汎関数微分 $\partial F_{twist}/\partial\psi(z)$ が 0 となることから，n が従うべき Euler-Lagrange 方程式は

$$K_{22} \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial z^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta\varepsilon E^2 \cos 2\psi(z) = 0 \tag{1.6}$$

となる．配向の変形が小さい（$\psi(z) \ll 1$）場合，

$$K_{22} \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial z^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta\varepsilon E^2 = 0 \tag{1.7}$$

となり，これを $\psi(z)$ について解くと

$$\psi(z) = -\frac{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon E^2}{4K_{22}} z^2 + C_1 z + C_2 \tag{1.8}$$

である．境界条件は $\psi(0) = \psi(d) = 0$ であり，またセルの対称性より $\psi(d/2)$ で $\psi(z)$ は最大値をとる．よって $\psi_{max} = \psi(d/2)$ とおくと $C_1 = \varepsilon_0 \Delta\varepsilon_{LC} d/4K_{22}$，$C_2 = 0$ より

$$\psi_{max} = \frac{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon d^2}{16K_{22}} E^2 \propto E^2 \tag{1.9}$$

となる．この式より，0 でない任意の E に対し，$\psi_{max} > 0$ であるから，F_{twist} が最小値をとるための印加電界のしきい値は存在しない．また，E が十分小さいとき，ψ_{max} は E^2 に比例して増加する．

90°TN モード

図 1.7 に示すように，上下基板のラビング方向，すなわち上基板および下基板上での初期配向がそれぞれ x 軸に対し +45°，−45° でが互いに直交しており，バルクで連続的に 90° ねじれた配向を有する TN セル（厚さ d）に対して，セルの基板間（z 方向）に電界 E を印加する場合を考える（すなわち $E = (0, 0, E)$）．配向ベクトル n の極角を $\theta(z)$ とすると，$n = (\cos\psi(z)\cos\theta(z), \sin\psi(z)\cos\theta(z), \sin\theta(z))$ であり，ゆえに単位面積あたりの液晶の自由エネルギー F_{TN} は

$$\begin{aligned} F_{TN} = \int_0^d \left(\frac{1}{2}\left(K_{11}\cos^2\theta(z) + K_{33}\sin^2\theta(z)\right)\left(\frac{\partial\theta(z)}{\partial z}\right)^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2\sin^2\theta(z)\right) dz \\ + \int_0^d \left(\frac{1}{2}\cos^2\theta(z)\left(K_{22}\cos^2\theta(z) + K_{33}\sin^2\theta(z)\right)\left(\frac{\partial\psi(z)}{\partial z}\right)^2\right) dz \end{aligned} \tag{1.10}$$

である．F_{TN} が最小値をとるとき，F_{TN} の汎関数微分 $\partial F_{TN}/\partial\psi(z)$ および $\partial F_{TN}/\partial\theta(z)$ がともに 0 となることから，n が従うべき Euler-Lagrange 方程式は

$$\begin{aligned} &\left(K_{22}\cos^4\theta(z) + K_{33}\sin^2\theta(z)\cos^2\theta(z)\right)\frac{\partial^2\psi(z)}{\partial z^2} \\ &\quad - \left(4K_{22}\sin\theta(z)\cos^3\theta(z) - 2K_{33}\sin\theta(z)\cos\theta(z)\cos 2\theta(z)\right)\frac{\partial\psi(z)}{\partial z}\frac{\partial\theta(z)}{\partial z} = 0 \end{aligned} \tag{1.11}$$

$$\begin{aligned} &\left(K_{11}\cos^2\theta(z) + K_{33}\sin^2\theta(z)\right)\frac{\partial^2\theta(z)}{\partial z^2} - (K_{11} - K_{33})\sin\theta(z)\cos\theta(z)\left(\frac{\partial\theta(z)}{\partial z}\right)^2 \\ &\quad + \sin\theta(z)\cos\theta(z)\left(2K_{22}\cos^2\theta(z) - K_{33}\cos 2\theta(z)\right)\left(\frac{\partial\psi(z)}{\partial z}\right)^2 \\ &\quad\quad + \varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2\sin\theta(z)\cos\theta(z) = 0 \end{aligned} \tag{1.12}$$

となる．配向の変形が小さい（$\theta(z) \ll 1$）場合，$\sin\theta(z) = \theta(z)$, $\cos\theta(z) = 1$ とでき，$\psi(z) = \pi z/2d - \pi/4$ とみなせるから，$\theta(z)$ に関する二次の項を無視すると，式 (1.11) の左辺は 0 となり，式 (1.12) は

$$K_{11}\frac{\partial^2\theta(z)}{\partial z^2} + \left[(2K_{22} - K_{33})\left(\frac{\pi}{2d}\right)^2 + \varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2\right]\theta(z) = 0 \tag{1.13}$$

となる．$\theta(z)$ に関する一般解は

$$\theta(z) = C_3\sin\kappa z + C_4\cos\kappa z, \quad \kappa = \sqrt{\frac{4\varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2 d^2 + (2K_{22} - K_{33})\pi^2}{4d^2K_{11}}} \tag{1.14}$$

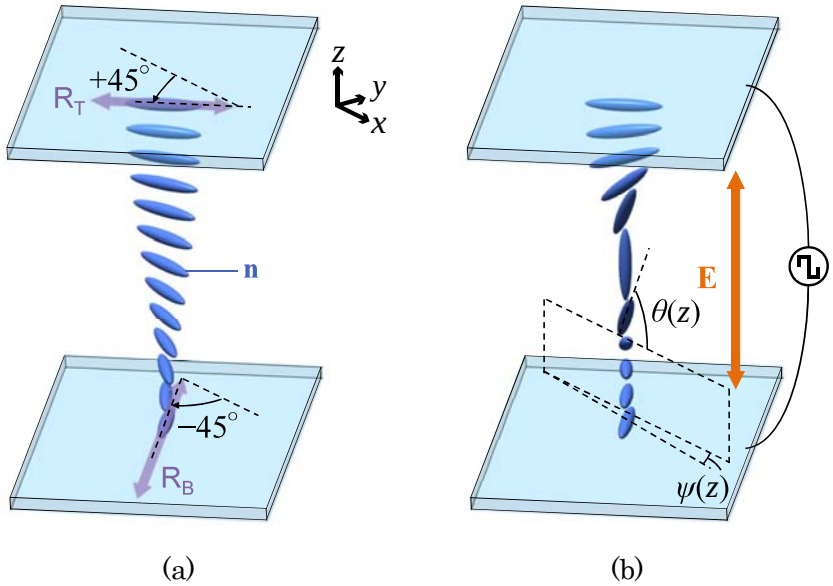


図 1.7: 90°TN モードの (a) 電界無印加時，および (b) 電界印加時における模式図．R_T, R_B はそれぞれ上基板，および下基板のラビング方向を表す．

である．境界条件は $\theta(0) = \theta(d) = 0$ であるから，C_3，0，$C_4 = 0$ および $\sin\kappa d = 0$ であり

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2 d^2 + (2K_{22} - K_{33})\pi^2}{4K_{11}}} = m\pi > \pi \quad (m = 1, 2, 3, \cdots) \tag{1.15}$$

となる．この式より，$\theta(z) > 0$ において F_{TN} が最小値をとるための最小の E を E_c とすると

$$E_c = \frac{\pi}{d}\sqrt{\frac{4K_{11} - 2K_{22} + K_{33}}{4\varepsilon_0\Delta\varepsilon}} \tag{1.16}$$

である．この印加電界のしきい値 E_c は Frederiks 転移 [22] のしきい値と呼ばれる．

1.4 ネマティック液晶における光学計算（Jones 計算法）

Jones 計算法は，光学素子を通過した光の偏光状態を計算する方法であり，1941 年に R. C. Jones により導入された [23, 24]．z 方向に伝搬する任意の偏光の電界ベクトル E は

$$E = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_x \cos(\omega t - kz + \delta_x) \\ A_y \cos(\omega t - kz + \delta_y) \end{pmatrix} \tag{1.17}$$

で表される．ここで，A_x, A_y および δ_x, δ_y はそれぞれ x, y 成分の振幅と位相を表し，ω は角周波数，k は波数を表す．いま，ある位置 z における E の偏光状態を，以下の Jones ベクトル J により表記する．

$$J = \begin{pmatrix} A_x e^{i\delta_x} \\ A_y e^{i\delta_y} \end{pmatrix} \tag{1.18}$$

このとき，直線偏光の電界ベクトル J_{LP} は，振動方向が x 軸に対し方位角 α のとき

$$J_{LP} = \begin{pmatrix} \cos\alpha \\ \sin\alpha \end{pmatrix} \tag{1.19}$$

である．このとき，2 行 2 列の Jones 行列 M で表される光学素子に任意の偏光が入射した場合の出射光の偏光状態は，MJ を計算することにより求められる．偏光子の Jones 行列 M_{pol} は，偏光軸の方向が x 軸に対し方位角 ψ のとき

$$M_{pol} = \begin{pmatrix} \cos^2\psi & \sin\psi\cos\psi \\ \sin\psi\cos\psi & \sin^2\psi \end{pmatrix} \tag{1.20}$$

である．また，プラナー配向（planar alignment, PA）を有するネマティック液晶の Jones 行列 M_{PA} は，配向ベクトルの方向が方位角 ψ とすると

$$M_{PA} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\Gamma}{2} - i\cos 2\psi \sin\frac{\Gamma}{2} & -i\sin 2\psi \sin\frac{\Gamma}{2} \\ -i\sin 2\psi \sin\frac{\Gamma}{2} & \cos\frac{\Gamma}{2} + i\cos 2\psi \sin\frac{\Gamma}{2} \end{pmatrix} \tag{1.21}$$

である．ここで，$\Gamma = 2\pi\Delta nd/\lambda$ であり，Δn $(= n_e - n_o$，ただし n_e および n_o は液晶の異常光屈折率および常光屈折率）は液晶の複屈折，d は液晶層厚，λ は波長を表す．一方，TN 液晶の Jones 行列 M_{TN} は，そのねじれ角を Φ として $X = \sqrt{\Phi^2 + (\Gamma/2)^2}$ とおくと

$$M_{TN} = \begin{pmatrix} \pi\frac{\sin X}{X} & -\cos X - i\frac{\Gamma}{2}\frac{\sin X}{X} \\ \cos X - i\frac{\Gamma}{2}\frac{\sin X}{X} & \pi\frac{\sin X}{X} \end{pmatrix} \tag{1.22}$$

である．一般に，ネマティック液晶層の配向ベクトルの方向が方位角 ψ，極角 θ で表されるとき，$\Gamma(\theta) = 2\pi\Delta n(\theta)d/\lambda$ を用いて

$$M = \begin{pmatrix} \cos\frac{\Gamma(\theta)}{2} - i\cos 2\psi \sin\frac{\Gamma(\theta)}{2} & -i\sin 2\psi \sin\frac{\Gamma(\theta)}{2} \\ -i\sin 2\psi \sin\frac{\Gamma(\theta)}{2} & \cos\frac{\Gamma(\theta)}{2} + i\cos 2\psi \sin\frac{\Gamma(\theta)}{2} \end{pmatrix} \tag{1.23}$$

である．ただし，

$$\Delta n(\theta) = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e{}^2\sin^2\theta + n_o{}^2\cos^2\theta}} - n_o \tag{1.24}$$

である．

1.5 分子配向微小構造体

1.5.1 構造体の作製と異方性の活用

分子配向微小構造体は，分子内に光重合官能基を有する光重合性液晶を用いて，液晶相において in-situ 重合することにより作製される．したがって，液晶相における分子配向を維持したまま固体となり，異方性を有することから，その応用研究は盛んである．2001 年に，光重合性ネマティック液晶を用いて作製された光学異方性および誘電異方性を有する球形状の構造体が初めて報告された [9]．これをきっかけに，これまでに形状やサイズの異なる構造体の作製が行われてきた [11, 15, 25–28]．さらに，高次の配向秩序を有するスメクティック液晶やコレステリック液晶から作製された構造体も多数報告されている [10, 12, 29–35]．また，構造体自身が有する誘電異方性を活用し，等方性媒質内において電界による駆動が行われてきた [9, 11–14, 31, 32]．これらの報告の多くが，等方性溶媒に光重合性液晶が混合した溶液を撹拌する，またはマイクロ流体デバイスを用いるなどして溶媒内に液晶滴を形成した上で光重合することにより，構造体を作製する手法を用いている．しかしながら，これらの手法で作製された構造体は，そのサイズが不揃いであり，特性が不均一になるなどの問題があった．さらに，構造体内部の分子配向は，溶媒との界面の影響を強く受けるため，界面形状に沿った大きな歪みを含む状態で固定化されることとなる．一方で，液晶が有する磁化率の異方性に着目し，磁場を印加しながら紫外光を照射することにより配向制御しながら構造体を作製する試みがなされたが [28]，それでもなお実用上十分な一軸配向を得るのは困難であった．

1.5.2 二光子励起レーザー直接描画法による構造体の作製

本博士論文では，分子配向微小構造体を作製する手法として二光子励起レーザー直接描画法 [36, 37] を用いた．本手法においては，レーザーの集光スポット位置のみで共鳴励起により重合させることを狙い，対象とする材料の吸収端より長波長の励起光を用いて，その二光子共鳴による重合を行う．このため，集光スポットまたは媒質の走査により，任意の形状，サイズの構造体を作製できる．二光子励起レーザー直接描画法は本来，紫外線硬化性樹脂内において局所的に造形物を作製する手法であるが，媒質を光重合性液晶とした場合にも適用可能であり [11, 15, 38–40]，あらかじめサンドイッチセル内の光重合性液晶を配向させておき，レーザー直接描画を行うことで，重合前の分子配向が固定化され内部に保持された構造体が作製できる．また，二光子吸収の起こる確率は励起光強度の二乗に比例して増加するが，集光したレーザーのパワー密度も焦点面からの距離のおよそ二乗に比例して減少するため [41]，結果として反応が起こる確率は焦点面からの距離のおよそ四乗に依存して減少する．したがって，二光子吸収による重合は焦点面近傍でのみ誘起されるため，素子中央部で

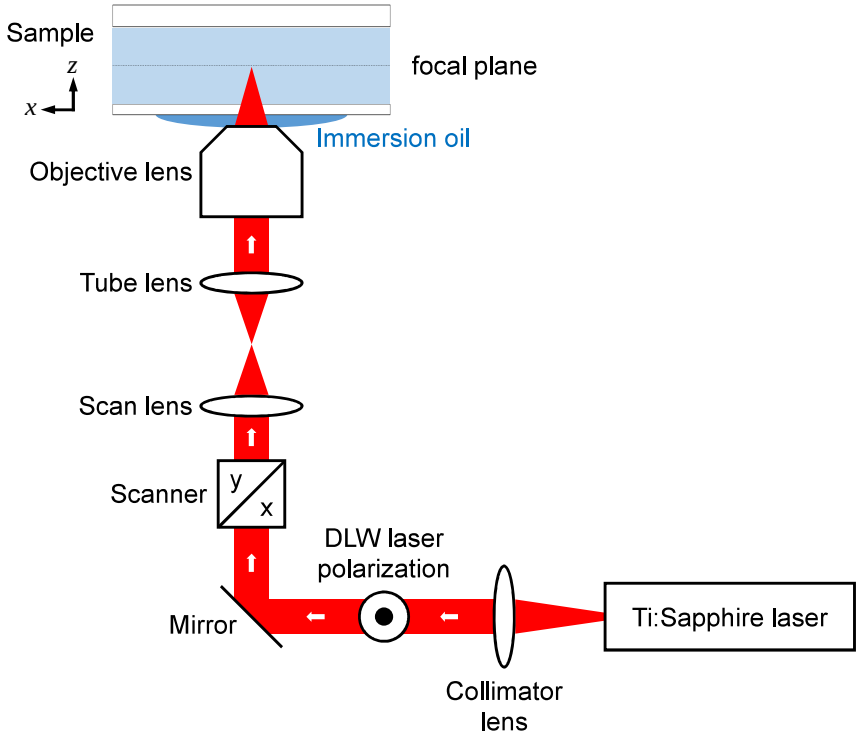


図 1.8: 二光子励起レーザー直接描画を行うために用いた光学系の模式図.

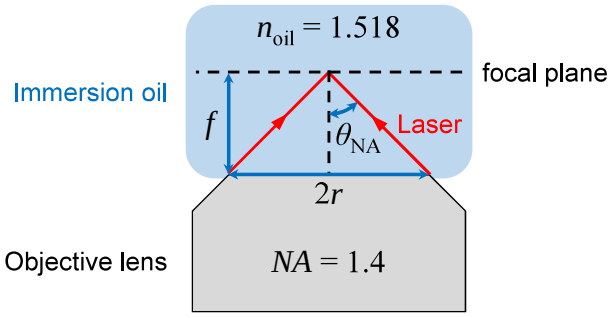


図 1.9: 対物レンズの焦点距離 f，開口直径 2r，および光の入射角 θ_{NA} の関係.

直接描画を行うことにより，セル内で浮遊した構造体を作製が可能である.

図 1.8 に分子配向微小構造体の作製に用いた二光子励起レーザー直接描画における光学系の模式図を示す．暗室において，コンピュータ制御が可能な共焦点レーザー走査顕微鏡（Carl Zeiss, LSM 510）上のステージに光重合性液晶を充填したサンドイッチセルを設置し，中心波長 800 nm，パルス幅 100 nm，繰り返し周波数 80 MHz のチタンサファイアレーザー（Spectra Physics, Maitai）を倍率 63× の油浸対物レンズ（開口数 NA = 1.4）および油浸オイル（屈折率 n_{oil} = 1.518）を介して素子中央部に精密に集光し，焦点面内をガルバノミラーでラスター走査し構造体を作製した．ここで，レーザー光の対物レンズによる回折限界の集光

スポット（Airy ディスク）の直径 D_{Airy} は，対物レンズの焦点距離を f，開口直径を 2r とすると．波長 λ の光に対し

$$D_{Airy} = 1.22\lambda\frac{f}{r} \tag{1.25}$$

である．一方，レンズの開口数 NA は，対物レンズに入射，または対物レンズから出射する光の最大入出射角度を θ_{NA} とすると，$NA = n_{oil}\sin\theta_{NA}$ と定義される．このとき，図 1.9 に示すように

$$\sin\theta_{NA} = \frac{r}{\sqrt{f^2 + r^2}} \tag{1.26}$$

の関係があるので，

$$\frac{f}{r} = \sqrt{\frac{{n_{oil}}^2}{NA^2} - 1} \tag{1.27}$$

となる．これを式 (1.25) に代入して

$$D_{Airy} = 1.22\lambda\sqrt{\frac{{n_{oil}}^2}{NA^2} - 1} \tag{1.28}$$

である．本研究における値を代入すると，$D_{Airy} = 409$ nm となるので，Airy ディスクの面積は $S_{Airy} = 1.31 \times 10^{-9}$ cm^2 と求められる．

本実験系では，2048 本のライン走査により，最大で 146.2×146.2 μm^2 の正方形領域の走査が可能であり，制御用コンピュータで走査領域を指定し，音響光学変調器により制御された領域を走査できる．また，制御用コンピュータでレーザー強度および走査速度の制御が可能である．本研究では，パワーメーター（Spectra Physics, 407A）を用いて焦点面で測定したレーザー強度をスポット面積 S_{Airy} で割ることにより，パワー密度を得た．また，146.2 μm の走査ラインは 2048 ピクセルに分割されており，レーザーの走査速度 v_{scan} と 1 ピクセルあたりのレーザー露光時間 τ_{pixel} の関係は

$$v_{scan} = \frac{146.2}{2048}\frac{1}{\tau_{pixel}} \tag{1.29}$$

となる．本研究では，レーザーパワー密度および露光時間 τ_{pixel} をレーザー直接描画のパラメータとして用いた．

1.5.3　分子配向微小構造体／液晶複合系における弾性結合

本項では，分子配向微小構造体が有する分子配向秩序に基づいた，等方的な材質からなるコロイド粒子とは異なる液晶との相互作用について述べる．一般に，液晶に微小物質が添加された場合，微小物質の表面で液晶がどのように配列するかによって，液晶の性質が変化することとなる．通常用いられる等方的な材質からなるコロイド粒子の場合，コロイド粒子の表面で液晶分子が垂直または平行に配向するよう表面処理した後に液晶内に導入される．こ

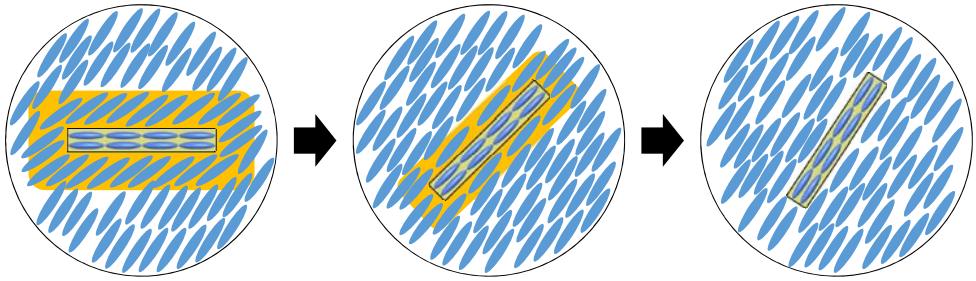


図 1.10: 分子配向微小構造体と液晶の弾性結合による構造体内部の配向とそのまわりのホスト液晶の配向との不整合の解消．橙色の網掛け領域は，構造体まわりのホスト液晶の局所的な配向変形を示す．

のとき，コロイド粒子のまわりの液晶配向に誘起される変形を最小化するように配向構造が決まるため，結果として両者の相互作用はコロイドの形状に依存する．このような背景から，近年では，液晶とコロイド粒子との相互作用の制御における自由度をより大きくするために，形状を工夫したコロイド粒子を用いた研究が盛んである [42–44].

一方で，内部に一軸配向を有する分子配向微小構造体を液晶内に導入した場合，形状によらずその内部の配向がホスト液晶の配向に一致する，等方的な材質からなるコロイド粒子には見られない特性が発現する [15]．これは，構造体自身が分子配向を有していることから，その表面に接する液晶の分子配向が決まり，かつその規制力が強いことに由来している．実際に，光重合性液晶より作製した分子配向薄膜がその分子配向方向に沿って，ラビング処理を行ったポリイミドと同等の強い配向規制力を有することが報告されている [15, 45, 46]．そこで，本博士論文においては，構造体の表面の分子配向を単位ベクトル m を用いて表記する．図 1.10 に分子配向微小構造体と液晶の弾性結合の模式図を示す．ホスト液晶の配向と構造体内部の配向との間に不整合が存在する場合，構造体近傍の液晶の配向と構造体から十分離れた領域における液晶の配向に不整合が生じ，それらの間の領域に連続的な配向変形が誘起されることとなり，とりわけ構造体近傍において液晶配向の急峻な変形が生じる (図 1.10 における橙色の網掛け領域)．液晶は弾性を有するから，変形を解消しようとし，その結果として弾性トルクが構造体表面に与えられることとなる．このトルクが駆動力となって両者の配向が一致する向きに回転し，構造体内部の配向およびそのまわりの液晶配向全体にわたってひずみのない一様な配向構造が自発的に形成される．このような構造体とホスト液晶の弾性的な結合は，分子配向を有する構造体に特有の性質であり，構造体が重合前の液晶分子の配列を保持していることに由来するものである．

第2章

一軸配向を有する分子配向微小構造体／液晶複合系の電気光学特性

2.1 緒言

光重合性液晶を用いて作製される分子配向微小構造体は，もともと液晶であるがゆえの特徴，すなわち液晶と同様の分子配向に由来した光学的異方性や，電気的異方性を有しており，これらを活用した応用が期待される材料である．構造体は，あらかじめ配向させた光重合性液晶を局所的に重合する，あるいは溶媒内で液晶滴を形成し重合するなどの方法により作製され，構造体内に分子配向およびこれに伴った異方性を保持する．これまでにも，化学合成などのボトムアップ的手法により，形状や内部の分子配向が制御された構造体が作製された [25–27, 29]．さらに，光学的 [26, 47–51]，あるいは電気的刺激 [9, 12–14] により構造体を駆動できることが示された．しかしながら，それらはいずれも等方的な媒質内に分散された構造体に着目していた．一般に，粘度の低い等方性液体内では，外場の印加時にサブミリ秒からミリ秒程度の応答時間で構造体を回転させることが可能である一方で，外場を除去しても復元力がはたらかず，応答は不可逆であった．また，構造体の誘電異方性に由来した静電トルクが電界の二乗に比例するため，極性の反転により駆動方向を反転させることはできない．その結果として，可逆的な駆動のために，例えば多数の電極を形成し印加電界の方向を変化させるなどの工夫が必要となり，その複雑な素子構造が応用への大きな課題となっていた．

そこで本章では，内部に一軸配向を有する構造体をネマティック液晶内に分散した場合における電気光学特性を実験および理論により明らかにした．二光子励起レーザー直接描画法により，3つの異なるサイズの正方形プレート形状の構造体を作製し，液晶セル内に分散した．このセルに対して面内方向の電界を印加した場合の構造体の回転挙動について調べた．素子に電界を印加した場合，バルクのホスト液晶と構造体はそれぞれ電界に対して応答し再配向するが，このときバルクにおけるホスト液晶の配向角度と構造体表面の配向角度の間に差異が生じる．構造体は表面の分子配向に沿った強い配向規制力を有するため，その配向角度の差に応じたねじれ変形が誘起される．この変形を最小化するために誘起される弾性トルクにより構造体が回転する．これまで，構造体がネマティック液晶内に導入された場合，内

部の分子配向とホスト液晶配向を一致させる自発的な再配向挙動が見出されたが [15]，粘度の大きい光重合性液晶内であったため，応答は非常に低速（~30 s）であり，また電界による駆動は行われていなかった．本研究では，液晶内で構造体を電界により可逆的に駆動できることを示し，さらに構造体のサイズとホスト液晶の粘度が応答時間に大きな影響を与えることを明らかにした [52, 53].

2.2　素子作製および実験手法

2.2.1　素子作製

図 2.1 に作製した素子の模式図を示す．構造体の作製は，混合光重合性ネマティック液晶（Merck, RMM141C）に光重合開始剤（TCI, 2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone）を 2.8 wt% 添加した光重合性ネマティック液晶試料を用いて行った．光重合開始剤の分子構造を図 2.2a に示す．なお，混合光重合性液晶 RMM141C の組成および構成分子の構造は公開されていない．本試料は室温を含む 58 °C 以下でネマティック相を示す．次に，この試料を厚さ 12 μm のサンドイッチセルに充填した．このセルの内側には，水平配向剤（JSR, AL1254）をスピンコート（500 rpm for 5 s, 4000 rpm for 30 s）により塗布し，150 °C で 1 時間の焼成を行ったのち，ラビング装置（EHC, RM-50）を用いて 5 往復のラビング処理を施しており，アンチパラレルの構成とした．この素子内において室温下で試料が一軸配向していることを確認し，1.5.2 項に示した二光子励起レーザー直接描画法による構造体の作製を行った．レーザー走査領域は 10, 20, 30 μm の正方形とし，その対角方向を素子のラビング方向に一致させ描画を行った．作製条件は，レーザーパワー密度を 4.3 MW cm^{-2}，レーザー露光時間を 9 μs μm^{-1} とした．この条件下で作製された構造体の高さをレーザー顕微鏡（KEYENCE, VK-9710）を用いて測定した結果，およそ 3.6 μm であった．構造体の作製後，セルを分解し，構造体のまわりの残留試料の吸収紙による除去とネマティック液晶（Merck, 5CB）の追加を繰り返し，最終的に 5CB 内に構造体が分散された複合材料を得た．5CB の分子構造を図 2.2b に示す．これを厚さ 5 μm のサンドイッチセルに封入した．このセルの片面には，あらかじめ ITO の櫛形電極を間隔 60 μm で形成した．またセルの内側の両面に，構造体の作製に用いたセルと同様の水平配向処理を施しており，その配向容易軸方向が，電極に対して 45° をなす構成とした．

2.2.2　電気光学応答の測定

素子の電気光学応答の観察は，偏光顕微鏡（Nikon, Eclipse LV100-POL）下において，27 °C に設定した加熱ステージ（Linkam, LTS420）を用いて行った．ファンクションジェネレータ（Agilent, 33220A）により発生させた周波数 10 kHz の矩形波交流電界を電力増幅器

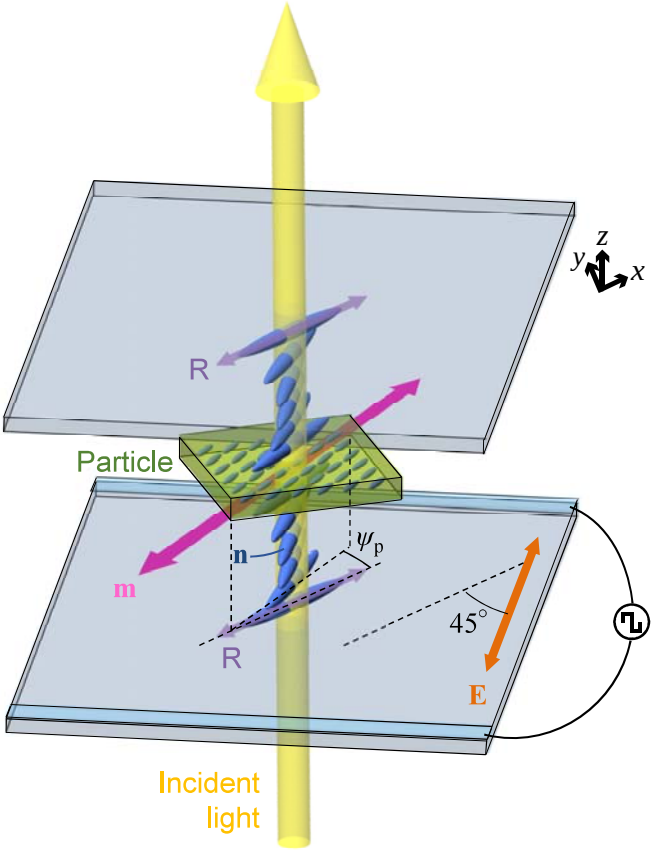


図 2.1: 一軸配向を有する正方形プレート形状の分子配向構造体を含む 45°IPS モード液晶セルの模式図.

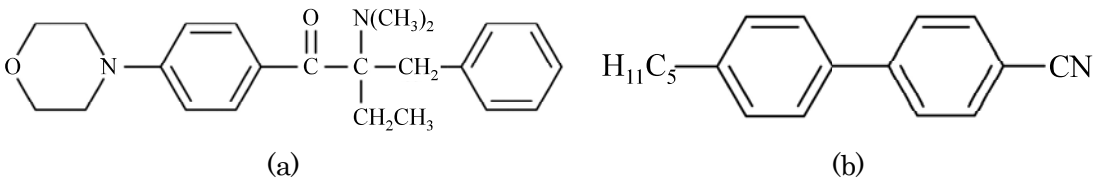


図 2.2: (a)2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone, (b)5CB の構造式.

(NF, 4010) を介して素子の櫛形電極間に印加し，応答をデジタルカメラ (Canon, EOS Kiss X4) を用いて撮影した．動特性は，偏光顕微鏡下において中心波長 550 nm, 半値全幅 40 nm のバンドパスフィルタを光路に挿入し，電圧印加および除去に伴う偏光透過光強度の時間変化を光電子増倍管 (Hamamatsu Photonics, H10722) を介してオシロスコープ (Tektronix, TDS3012) を用いて測定した．このとき，倍率 100× の対物レンズおよびコア径 200 μm の光ファイバーを用いており，測定スポット径はおよそ 2 μm である．

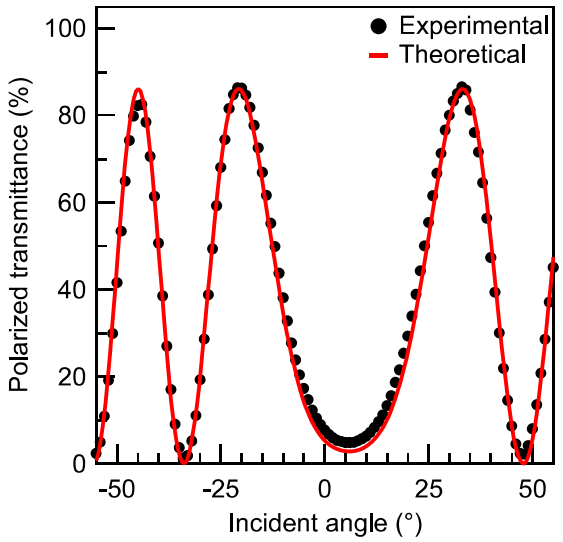


図 2.3: 液晶セル（アンチパラレル配向）における偏光透過率の入射角 β 依存性とそのカーブフィッティング.

2.3 結果および考察

2.3.1 素子の基礎特性の測定

プレチルト角の評価

ラビング処理を施した水平配向膜のプレチルト角をクリスタルローテーション法 [54] により評価した．クリスタルローテーション法は，液晶素子を用いて実験的に得た偏光透過率の入射角依存性に対し，プレチルト角 θ_0 をパラメータとして理論式に基づきフィッティングを行うことにより θ_0 を求める手法である．偏光透過率の測定には，アンチパラレルラビング処理を施したセル厚 d がおよそ 34 μm のセルに 5CB を封入した素子を用いた．発振波長 λ が 640 nm の半導体レーザー（COHERENT, OBIS 640 LX）を光源として用い，$\lambda/4$ 波長板により円偏光とした後，直交偏光子間の回転ステージ上に設置した素子に入射させた．このとき，素子の配向方向と検光子の偏光軸方向のなす角を 45° とした．素子を回転することによりレーザー光の入射角 β を変化させながら，シリコン増幅フォトディテクタ（THORLABS, PDA36A-EC）で偏光透過率を測定した．なお，偏光透過率は，素子を配置しないときのパラレルニコル下における値により規格化して求めた．その結果を図 2.3 に点で示す．このとき，素子のリタデーション $\delta(\beta, \theta_0)$ は

表 2.1: 計算に用いたパラメータの値.

パラメータ		値
セル厚	d	33.9 μm
波長	λ	640 nm
異常光屈折率	n_e	1.717
常光屈折率	n_o	1.529
プレチルト角	θ_0	1.8°
最大偏光透過率	T_{max}	86.1%

$$\delta(\beta,\theta_0) = 2\pi\frac{d}{\lambda}\left[\frac{1}{c^2}(a^2-b^2)\sin\theta_0\cos\theta_0\sin\beta + \frac{1}{c}\left(1-\frac{a^2b^2}{c^2}\sin^2\beta\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{b}\left(1-b^2\sin^2\beta\right)^{\frac{1}{2}}\right] \tag{2.1}$$

で与えられる．ただし，

$$a = \frac{1}{n_e},\quad b = \frac{1}{n_o},\quad c^2 = a^2\cos^2\theta_0 + b^2\sin^2\theta_0$$

である．ここで，n_e は液晶の異常光屈折率，n_o は常光屈折率である．このとき，偏光透過率 $T(\beta,\theta_0)$ は

$$T(\beta,\theta_0) = T_{max}\sin^2\left(\frac{1}{2}\delta(\beta,\theta_0)\right) \tag{2.2}$$

となる．ここで，T_{max} は偏光透過率の最大値である．式 (2.2) により偏光透過率 $T(\beta,\theta_0)$ の理論値が得られる．計算に用いたパラメータを表 2.1 に示す．なお，室温における 5CB の屈折率の値として，n_e = 1.717，n_o = 1.529 [55] を用いた．図 2.3 に実線で示すように，θ_0 = 1.8° としたときに最もよい一致が得られた．よって，プレチルト角は 1.8° と求められた．

複屈折の測定

Jones 計算法による光学計算に必要な，ホスト液晶および構造体の複屈折の値を測定した．偏光顕微鏡下で，受光径 1 mm のバンドルファイバーと接続されたマルチチャンネル分光器（Hamamatsu Photonics, PMA-11）を用いて，厚さが既知のホスト液晶および構造体の偏光透過スペクトルをそれぞれ測定することにより，複屈折の波長依存性を得た．ホスト液晶は，アンチパラレルラビング処理を施したガラスサンドイッチセルに封入し測定した．また，構造体は，2.2.1 項と同様の方法で作製した後，セルを分解して取り出し，エタノールを

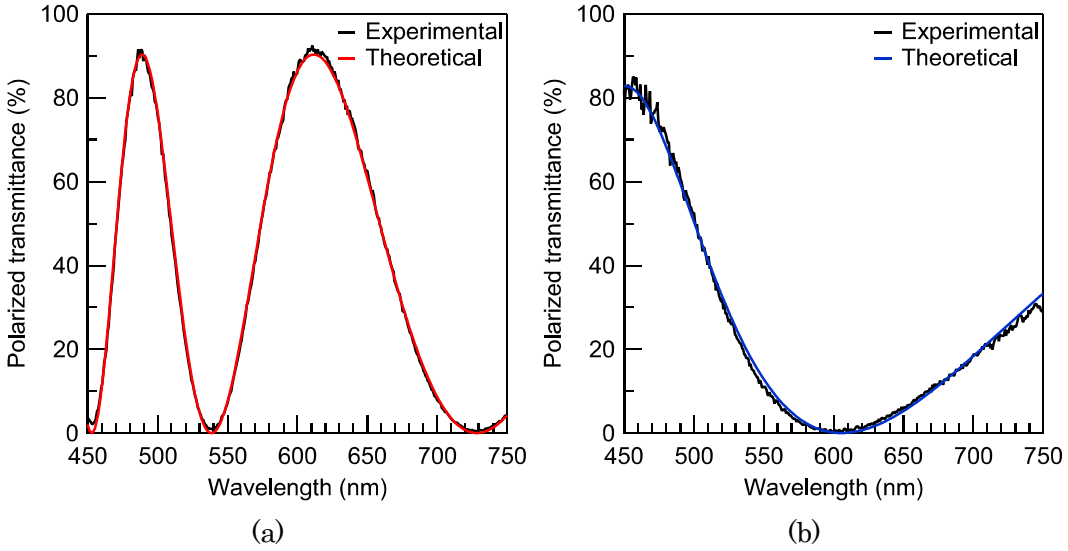


図 2.4: (a)5CB, (b) 構造体の偏光透過スペクトルとそのカーブフィッティング.

用いて未重合試料を除去し測定した．いずれの測定も素子の配向方向と検光子の偏光軸方向のなす角を 45° とし測定した．なお，偏光透過スペクトルは，素子を配置しないときのパラレルニコル下における値により規格化して求めた．その結果を図 2.4 に黒線で示す．このとき，偏光透過率 T の理論式は，1.4 節に示した Jones 計算法より

$$T = T_{max} \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \tag{2.3}$$

で与えられる．ここで，Δn はホスト液晶または構造体の複屈折，d は液晶セルまたは構造体の厚さ，λ は波長である．ここで，Δn は λ に依存する．異方性媒質である液晶の場合，異常光屈折率 n_e および常光屈折率 n_o は，波長分散を考慮した Cauchy の式をそれぞれに対し適用した以下の式で近似できる．

$$n_e = A_e + \frac{B_e}{\lambda^2} + \frac{C_e}{\lambda^4}, \quad n_o = A_o + \frac{B_o}{\lambda^2} + \frac{C_o}{\lambda^4} \tag{2.4}$$

ここで，A_e，B_e，C_e，A_o，B_o，C_o は実験的に得られるパラメータである．これより，Δn は，$A = A_e - A_o$，$B = B_e - B_o$，$C = C_e - C_o$ として

$$\Delta n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \tag{2.5}$$

である．式 (2.3) によるフィッティングに用いたパラメータを表 2.2 に示す．また，その結果を図 2.4 に赤線で示す．このとき，式 (2.5) より，5CB および構造体の Δn の波長分散が得られる．その結果を図 2.5 に示す．

表 2.2: 計算に用いたパラメータの値.

パラメータ	5CB	構造体
T_{max}	90.3%	82.7%
d	8.9 μm	3.6 μm
A	0.151	0.158
B	0.00429 μm^2	0.00105 μm^2
C	0.00133 μm^4	0.00105 μm^4

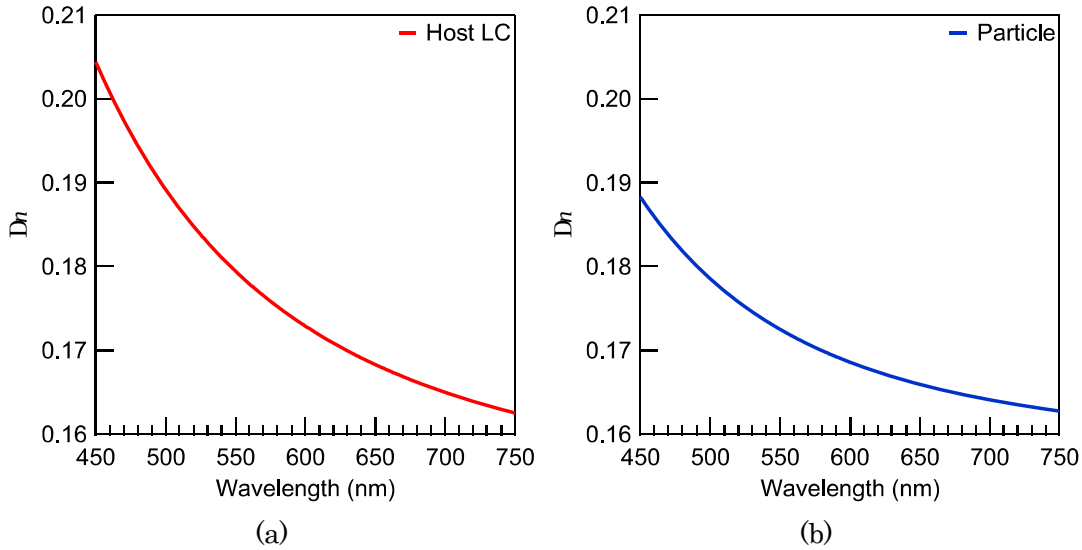


図 2.5: (a)5CB, (b) 構造体の Δn.

ホスト液晶置換の評価

構造体のまわりのホスト液晶が未重合液晶試料から 5CB に置換されたことを確認するため，構造体のまわりのホスト液晶の偏光透過スペクトルを測定した．その結果を図 2.6 に黒線で示す．次に，式 (2.3) を用いて，ホスト液晶が純粋な 5CB であると仮定した場合の計算値を，表 2.3 に示すパラメータを用いて計算した．その結果を図 2.6 に赤線で示す．図 2.6 より，黒線（実験値）と赤線（理論値）はほぼ一致していることがわかる．このことから，ホスト液晶がほとんど完全に純粋な 5CB に置換されたことが確認できた．

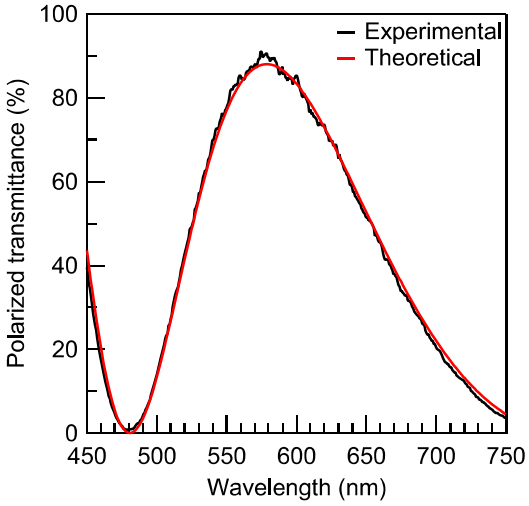


図 2.6: 構造体のまわりのホスト液晶（実験値）と純粋な 5CB（理論値）の偏光透過スペクトル.

表 2.3: 計算に用いたパラメータの値.

パラメータ	ホスト液晶（5CB）
T_{max}	88.0%
d	5.0 μm
A	0.151
B	0.00429 μm^2
C	0.00133 μm^4

2.3.2 静特性

図 2.1 に実験の測定系を示す．正方形プレート形状の構造体が，一軸配向した液晶セル内に浮遊しており，構造体内部の分子配向は，対角方向を向いている．ラビング方向は電極に対し 45° である．図 2.7 にセル面内における構造体の模式図と偏光顕微鏡像の電界強度依存性を示す．レーザー直接描画により作製した構造体は，一軸配向を保持しているので，ネマティック液晶内で配向欠陥を誘起しない．また，レーザーの走査領域は正方形であったが，その形状に微小なひずみが生じている．一般に，配向した液晶性モノマーは，重合反応に伴い配向方向への異方的な収縮を示すことが知られている [56]．実際に，図 2.7 における偏光顕微鏡像からも，本研究において作製した構造体において内部の配向方向への異方的な収縮が見て取れる．その一方で，この収縮は構造体内部の分子配向に影響を与えていない（一様配向が維持されている）ため，以下の議論においてはこの微小な収縮の影響を無視した．電

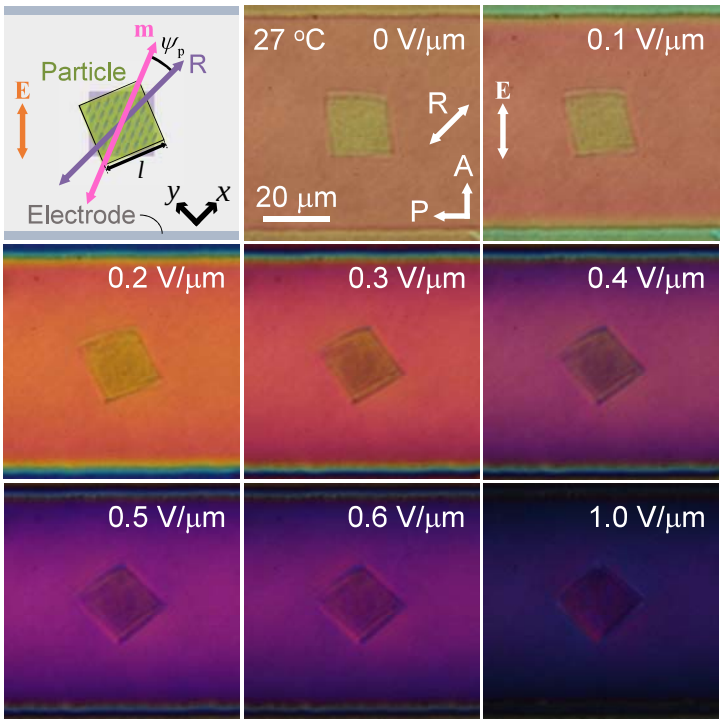


図 2.7: 電界印加時における構造体（20 μm）の模式図（左上）と偏光顕微鏡像の印加電界強度依存性（その他）．P, A はそれぞれ偏光子，検光子の偏光軸の方向を示している．

界無印加時には，構造体は内部の配向とホスト液晶の配向（ラビング方向に平行）が一致するよう自発的に配向し，静止した [15]．次に，櫛形電極間に電界を印加すると，構造体は内部の配向方向と電界印加方向のなす角が小さくなる方向に回転した．このときの構造体の回転角度を ψ_p とすると，ψ_p は電界強度に依存して変化した．なお，構造体のまわりのホスト液晶に着目すると，直交偏光子下における呈色の変化がみられるが，これは電界印加に伴いバルクのホスト液晶の配向が変化し，リタデーションが変化していることに由来する．

図 2.8 に構造体の回転角度の電界強度依存性を点で示す．回転角度 ψ_p は，すべての電界強度領域において構造体の運動が平衡状態に達する，電界印加後 1 分後に撮影した偏光顕微鏡像より評価した．ここで縦軸における回転角度は，最大の回転角度（$\psi_{p,max} = 45°$）により規格化し表示した．図 2.8 からわかるように，構造体のサイズによらず ψ_p は電界強度の増大に伴い単調に増加し，およそ 0.7 V μm^{-1} で $\psi_{p,max}$ に達した．ただし，電界強度が比較的小さいときには，10 μm の構造体が他のサイズの構造体と比べやや回転角度が大きくなっているが，およそ 0.3 V μm^{-1} 以上ではいずれのサイズの構造体も同様の挙動を示した．

実験において得られた挙動に関し，その機構を明らかにするために，理論モデルを構築し，解析を行った．仮定として，構造体は，素子中央部に存在するとし，並進運動は起きないとした．モデルにおいて，電界印加に伴う構造体の回転の描像は以下の通りである．

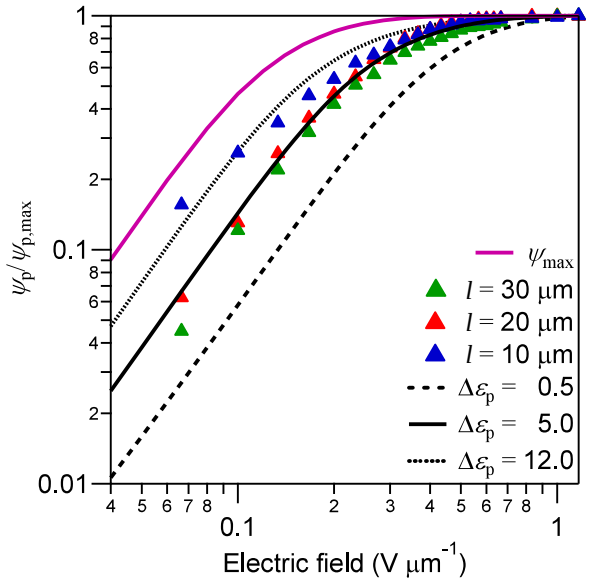


図 2.8: 異なるサイズの構造体の回転角度における印加電界強度依存性．黒線は異なる $\Delta\varepsilon_p$ に対する理論曲線であり，赤紫色の曲線は構造体が存在しない領域におけるホスト液晶の方位角分布における最大値 ψ_{max} を示す．

面内電界が印加されると，構造体が有する静電エネルギーを最小化するためにはたらく静電トルクにより構造体が回転する．表面に強い配向規制力を有する構造体が回転することにより，同じく強い配向規制力を有する基板との間にホスト液晶のねじれ変形が誘起され，Frank の弾性エネルギーと静電エネルギーからなるホスト液晶の自由エネルギーを最小化するために弾性トルクが誘起される．なお，構造体の面内方向には広がり・曲がり変形が誘起されると考えられるが，その領域の大きさは構造体サイズに比べ十分小さいと考えられる．実際，図 2.7 において，電界印加時に構造体のまわりのホスト液晶はほとんど一様となっている．したがって，簡単のため解析は z 方向のみを考え，面内方向の寄与を無視した．このとき，構造体が有する単位面積あたりの静電エネルギー F_{elec} および単位面積あたりのホスト液晶の自由エネルギー F_{LC} は，それぞれ $F_{elec} = -(1/2)\varepsilon_0\Delta\varepsilon_p h(\mathrm{m}\cdot\mathrm{E})^2$，$F_{LC} = \int_{LC}\left(f_{Frank} - (1/2)\varepsilon_0\Delta\varepsilon_{LC}(\mathrm{n}\cdot\mathrm{E})^2\right)\mathrm{d}z$ で与えられる．ここで，ε_0 は真空の誘電率，$\Delta\varepsilon_p$ は構造体の誘電異方性，h は構造体の高さ，m は構造体内部の分子配向方向を表す単位ベクトル，E は電界，f_{Frank} はホスト液晶が有する Frank の弾性エネルギー密度，$\Delta\varepsilon_{LC}$ はホスト液晶の誘電異方性，n はホスト液晶の配向ベクトルである．また，$\int_{LC}\mathrm{d}z$ は構造体の上下のホスト液晶全体の積分を表す．平衡状態におけるホスト液晶および構造体の回転角度は，それぞれの印加電界強度において，単位面積あたりの全エネルギー $F = F_{LC} + F_{elec}$ を最小化する n の分布および m として得られる．いま，n の方位角 $\psi(z)$，m の方位角 ψ_p および電界強度 E を用いて，$\mathrm{n} = (\cos\psi(z), \sin\psi(z), 0)$，$\mathrm{m} = (\cos\psi_p, \sin\psi_p, 0)$ および $\mathrm{E} = (\mathrm{E}/\sqrt{2}, \mathrm{E}/\sqrt{2}, 0)$

表 2.4: 計算に用いたパラメータの値.

パラメータ			値
セル厚		d	5.0 μm
ホスト液晶	ねじれの弾性定数	K_{22}	3.7 pN
	誘電異方性	$\Delta\varepsilon_{LC}$	12
構造体	高さ	h	3.6 μm
	誘電異方性	$\Delta\varepsilon_p$	5.0

として記述でき，構造体の上部および下部のホスト液晶において対称なねじれ変形が誘起されることを考慮すると，F は

$$F = 2\int_0^{\frac{d-h}{2}} \left(\frac{1}{2}K_{22}\left(\frac{\partial\psi(z)}{\partial z}\right)^2 - \frac{1}{4}\varepsilon_0\Delta\varepsilon_{LC}E^2\sin 2\psi(z)\right)dz - \frac{1}{4}\varepsilon_0\Delta\varepsilon_p E^2 h\sin 2\psi_p \tag{2.6}$$

となる．ここで，K_{22} はねじれの弾性定数を表す．境界条件を $\psi(0) = 0$ および $\psi((d-h)/2) = 0$ として，各々の E の値に対し，F を最小化する $\psi(z)$ と ψ_p の組み合わせが一意に定まる．表 2.4 に計算に用いたパラメータを示す．5CB の物性値として $K_{22} = 3.7$ pN [57] および $\Delta\varepsilon_p = 12$ [58] を用いて，$\Delta\varepsilon_p = 5.0$ としたとき実験値との最もよい一致を得た（図 2.8 黒実線）．この値は，同一の材料より作製した分子配向薄膜の誘電異方性（0.5 [59]）と比べると大きく，また $\Delta\varepsilon_{LC}$ と比べると小さい．これは，構造体内へのホスト液晶分子の浸潤によるものであると考えられ，実際にそのような現象は，マイクロ流体デバイスを用いて作製された球形状の分子配向微小構造体でも観察されている [28].

一方で，構造体が存在しない領域におけるホスト液晶の方位角分布は，以下に示す単位面積あたりのホスト液晶のエネルギー F_{twist} を最小化する $\psi(z)$ を求めることにより得られる．

$$F_{twist} = \int_0^d \left(\frac{1}{2}K_{22}\left(\frac{\partial\psi(z)}{\partial z}\right)^2 - \frac{1}{4}\varepsilon_0\Delta\varepsilon_{LC}E^2\sin 2\psi(z)\right)dz \tag{2.7}$$

得られた方位角分布における最大値（$\psi_{max} = \psi(d/2)$）を図 2.8 に赤紫線で示す．構造体がない場合のホスト液晶の回転角度は，構造体の回転角度を常に上回っている．また，構造体の回転角度との角度差（$= \psi_{max} - \psi_p$）を図 2.9 に示す．電界強度が比較的小さい領域（0.06–0.38 V μm^{-1}）において，両者の角度差が最大値に対し 50% を上回っている．構造体とホスト液晶の配向の角度差が大きい場合には，構造体近傍に素子面内方向への広がり変形，および曲がり変形が生じると予想され，とりわけサイズの小さい構造体においては，上下面の面積に対する側面の面積の比が大きくなることにより，この面内の寄与が無視できな

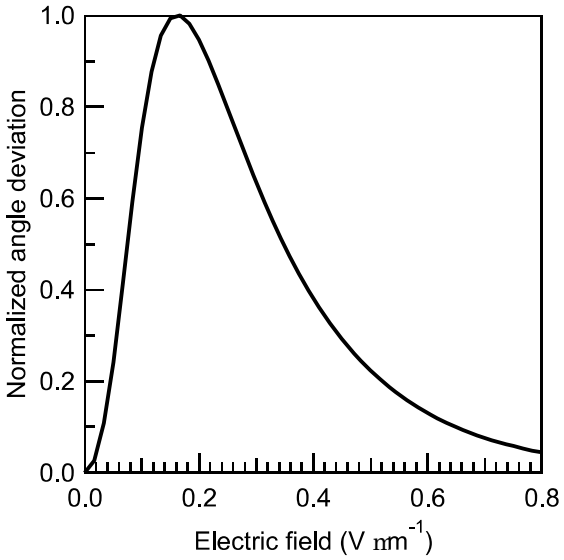


図 2.9: 構造体の回転角度 ψ_p と構造体が存在しない領域におけるホスト液晶の方位角分布における最大値 ψ_{max} との角度差の電界強度依存性.

くなると予想される．したがって，電界強度が比較的小さい領域で 10 μm の構造体が他のサイズの構造体と比べやや回転角度が大きく，ホスト液晶の回転角度に近づいたと考えられる．

次に，構造体の回転角度に関する印加電界のしきい値特性について述べる．図 2.10a,b に構造体の存在しない領域におけるホスト液晶の偏光透過スペクトル，および波長 580 nm における偏光透過率の電圧依存性をそれぞれ示す．ホスト液晶は，およそ 0.16 V μm^{-1} において偏光透過率に関する印加電界のしきい値を示した．一方，式 (2.6) より計算した低電界下における単位面積あたりの系の自由エネルギー F および構造体の回転角度 ψ_p を図 2.11 に示す．この結果より，電界印加時における構造体の回転に伴う単位面積あたりの静電エネルギーの減少量はホスト液晶の配向ベクトルにおけるねじれ変形の誘起に伴う単位面積あたりの弾性エネルギーの増加量を常に上回るということが示唆された．このことは構造体の回転角度に関する印加電界のしきい値が存在しないことを意味する．この結果は，1.3.3 項において取り扱った，純粋な液晶の場合と一致する結果である．しかしながら，低電界下における構造体の回転角度は非常に小さい（例えば，0.02 V μm^{-1} 以下で $< 0.3°$ または $\psi_p/\psi_{p,max} < 0.0067$）ため，実験において観察することは困難である．回転（およびそれに伴う偏光透過光強度の変化）が明瞭に観察されるのは，ホスト液晶の偏光透過率に関する印加電界のしきい値以上であることを考慮すれば，実用上構造体は回転角度に関し印加電界のしきい値を有するといえる．

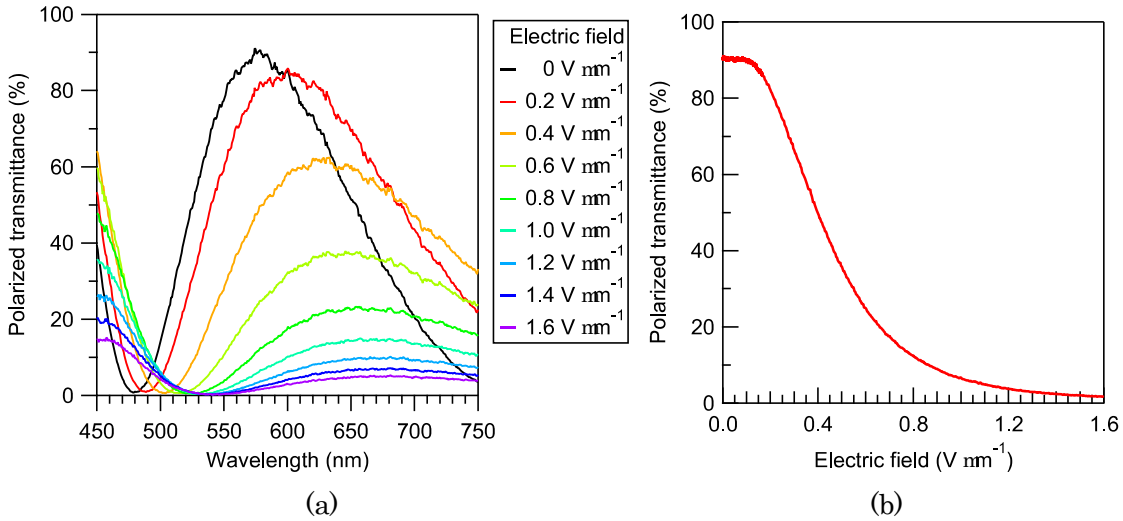


図 2.10: 構造体が存在しない領域におけるホスト液晶の (a) 偏光透過スペクトル，および (b) 波長 580 nm における偏光透過率の電圧依存性．波長は 0 V μm^{-1} において偏光透過率が最大となる値を選んだ．

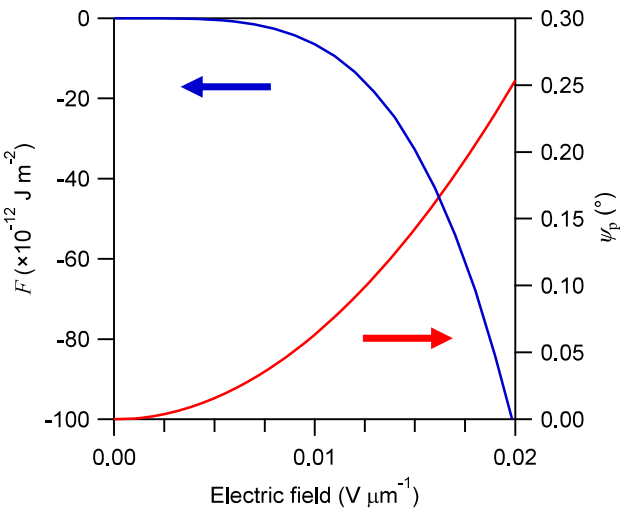


図 2.11: 低電界下における単位面積あたりの系の自由エネルギー F（青），および構造体の回転角度 ψ_p（赤）．

2.3.3 動特性

次に，複合系における応答時間およびその構造体サイズ依存性について議論する．構造体の回転角度が十分に大きく（> 25°），明瞭な偏光透過光強度の変化が観察された 0.3 V μm^{-1} 以上の電界印加時および除去時において，構造体に着目しその応答時間を調べた．図 2.12 に，10 μm の構造体上に測定スポットを合わせ取得した，1.0 V μm^{-1} の電界の印加時およ

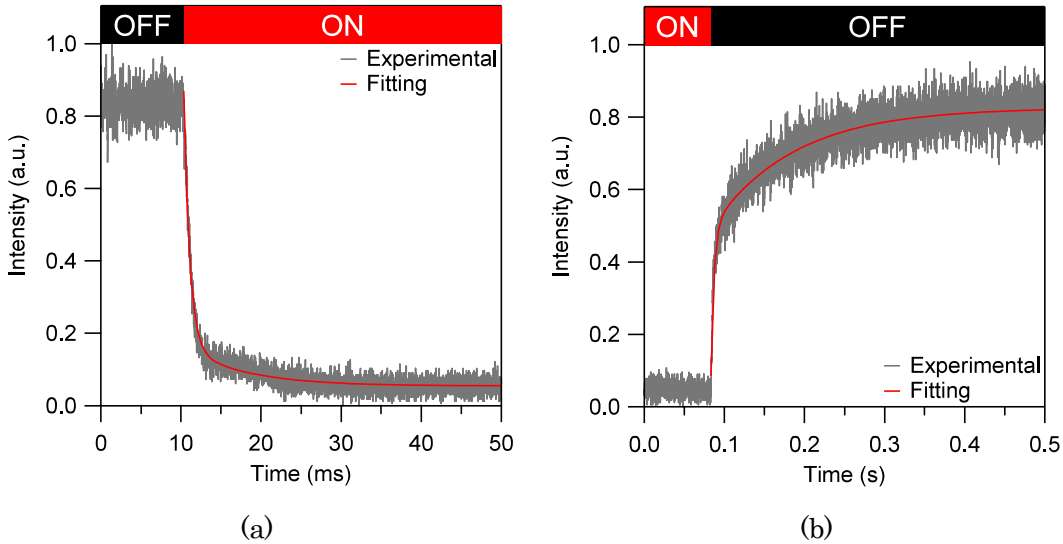


図 2.12: 10 μm の構造体を含む液晶セルにおける (a) 電界印加時および (b) 除去時の過渡応答波形（1.0 V μm^{-1}）．赤線は指数関数の和によるフィッティングを示す．

び除去時の典型的な偏光透過光強度の時間変化を示す．なお，すべてのサイズの構造体について，応答時間の絶対値は異なるものの，同様の応答特性が得られた．この偏光透過光強度の変化は，構造体およびホスト液晶がそれぞれともに光学異方性を有していることから，その両者の応答に起因した成分が含まれると考えられる．一方で，偏光顕微観察より，電界印加および除去時のそれぞれにおいて，構造体のまわりのホスト液晶が高速な応答を示し，その後に構造体が回転を伴う比較的低速な応答を示すことが観察された．これらのことを考慮すれば，得られた応答波形には，ホスト液晶の高速な応答成分と構造体の比較的低速な応答成分が含まれていると考えられる．そこで，この 2 成分を分離し，特に構造体の応答時間におけるサイズ依存性を議論するために，異なる 2 つの指数関数の和で表される関数によるフィッティングを行った．なお，今回取り扱ったすべての構造体サイズにおいて，指数関数の和によるフィッティングにより実験で得られた応答波形が再現された．ここでは，構造体が回転する前に生じるホスト液晶の過渡応答と構造体の回転運動（およびそれに伴うホスト液晶の応答）を，それぞれフィッティングにより得た指数関数の和における高速な成分および低速な成分における全変化量の 90% の変化に要する時間として評価した．比較のために，ホスト液晶の応答時間を，構造体が存在しない領域において計測した偏光透過光強度の時間変化に対し，指数関数を用いたフィッティングを施し，全変化量の 90% の変化に要する時間として評価した．図 2.13 に異なるサイズの構造体の応答時間の電界強度依存性を示す．立ち上がり時間は電界強度の増加に伴い単調に減少する一方で，立下り時間はほとんど電界強度に依存しなかった．これら構造体の応答特性は，同じく図に黒色で表示しているホスト

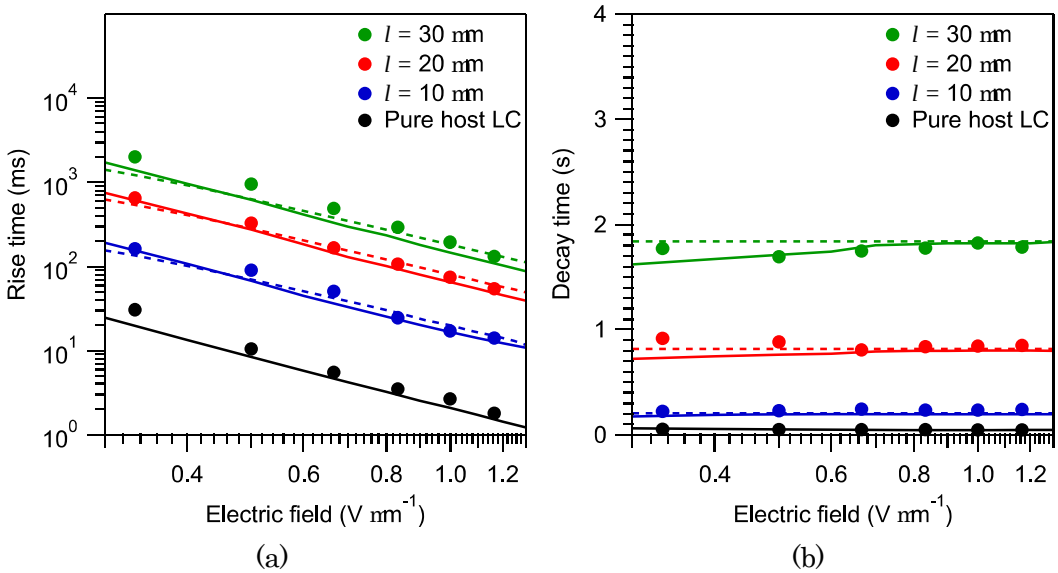


図 2.13: 異なるサイズの構造体，および構造体が存在しない領域におけるホスト液晶の (a) 電界印加時，(b) 電界除去時における応答時間の電界強度依存性（点）とその理論曲線．実線は構造体とホスト液晶の過渡的な応答をともに考慮して得た理論曲線を示し，破線は構造体の回転と関連しないホスト液晶の過渡的な応答を無視し求めた理論曲線を示す．

液晶の特性と同様のものであることがわかる．また，構造体サイズの微細化に伴い立ち上がり時間および立下り時間がともに減少し，ホスト液晶に近づいた．

得られた動特性について，理論モデルによる解析を行った．構造体表面の分子配向に起因したホスト液晶との弾性結合に基づいた回転の機構を明らかにするために，両者の運動方程式を連立して解くことを考えた．仮定として，構造体は素子中央部に存在し，いかなる並進運動も起こらないとした．また，ホスト液晶と構造体の両者ともに，慣性モーメントは十分小さく無視できるとした．このとき，ホスト液晶の配向ベクトルが従うべき運動方程式は

$$t_{LC} = \eta_{twist}\frac{\partial\psi(z)}{\partial t} \tag{2.8}$$

で表される．ここで，t_{LC} はホスト液晶の配向ベクトルに対してはたらくトルクであり，η_{twist} はホスト液晶のねじれ変形に対する粘性係数である．いま，ホスト液晶にはねじれ変形のみが誘起され配向ベクトルの流れは発生しないため，η_{twist} は回転粘性係数 γ_1 に一致し，t_{LC} は

$$t_{LC} = K_{22}\frac{\partial^2\psi(z)}{\partial z^2} + \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon_{LC}E^2\cos 2\psi(z) \tag{2.9}$$

である．一方，構造体については自身の誘電異方性を有するとともに，厚さ全体にわたって一様な配向を有すると考え（すなわち，$(d-h)/2 < z < (d+h)/2$ に対し $\psi(z) = \psi_p$），$\psi(z)$ で表される配向分布を有する液晶の一部分として取り扱った．よって，構造体は表面全体に

わたってホスト液晶のねじれ変形に由来した弾性トルクを受けることになる．この仮定により，構造体が従うべき運動方程式は以下のように表される．

$$l^2 \int_{\frac{d-h}{2}}^{\frac{d+h}{2}} t_p dz = T_v \tag{2.10}$$

ここで，t_p は微小体積あたりに構造体に対してはたらくトルクであり，T_v は構造体が受ける粘性トルクである．t_p はホスト液晶から受ける弾性トルクと構造体自身が受ける静電トルクの和で表され

$$t_p = K_{22}\frac{\partial^2\psi(z)}{\partial z^2} + \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon_p E^2 \cos 2\psi_p \tag{2.11}$$

となり，T_v は，今回の実験条件では $l \gg h$ を満たすため，構造体の上下面にはたらくせん断力のみを考えて

$$T_v = \frac{2\eta_{eff} l^4}{3(d-h)}\frac{d\psi_p}{dt} \tag{2.12}$$

となる．ここで，η_{eff} は構造体が感じるホスト液晶の実効的な粘性係数である．以上により，式 (2.8) で与えられるホスト液晶の運動方程式と式 (2.10) で与えられる構造体の運動方程式を連立して解くことにより，両者の配向角度の時間変化が得られる．得られた配向構造をもとに，Jones 計算法により波長 550 nm に対する偏光透過光強度の時間変化を計算した．応答時間は，実験により得た応答曲線から得た値と同様にして求めた．表 2.5 に計算に用いたパラメータを示す．フィッティングパラメータは η_{eff} であり，図 2.13 に実線で示す通り，η_{eff} = 32 cP としたときに，実験結果をよく再現した．この値は，5CB の Miesowicz 粘性係数の文献値（η_1 = 100 cP，η_2 = 40 cP，η_3 = 20 cP）と同等の値である [60]．また，γ_1 = 100 cP としたが，これは構造体が存在しない領域におけるホスト液晶の応答を以下の運動方程式

$$K_{22}\frac{\partial^2\psi(z)}{\partial z^2} + \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon_{LC} E^2 \cos 2\psi(z) = \gamma_1\frac{\partial\psi(z)}{\partial t} \tag{2.13}$$

を用いて計算し，γ_1 をパラメータとして実験値に対しフィッティングすることにより得た (図 2.13 黒実線)．なお，これは文献値（γ_1 = 80 cP）と同等の値である [60]．

本モデルによる解析を行うことにより，構造体だけでなく，構造体の上下のホスト液晶の応答を記述することが可能である．そこで，ここでは最も高速な応答を示した 10 μm の構造体に着目し，その上下のホスト液晶の応答時間について，実験値・理論値ともに，高速な応答成分における偏光透過光強度の全変化の 90% に要する時間と定義し評価した．その結果を図 2.14 に示す．実験値および理論値と比べると，構造体近傍のホスト液晶の立下り応答において，実験値が理論値よりもわずかに低速な傾向を示すものの，全体としておおむね良好な一致を示した．また，立上り応答を見ると，構造体の上下のホスト液晶と構造体の影響がない領域におけるホスト液晶は同等の応答時間を示した．一方，立下り応答では，構造体の上下のホスト液晶は構造体の影響がない領域におけるホスト液晶に比べ高速に応答してい

表 2.5: 計算に用いたパラメータの値.

パラメータ			値
セル厚		d	5.0 μm
波長		λ	550 nm
ホスト液晶	ねじれの弾性定数	K_{22}	3.7 pN
	誘電異方性	$\Delta\varepsilon_{LC}$	12
	回転粘性係数	γ_1	100 cP
	構造体が感じる実効的な粘度	η_{eff}	32 cP
	複屈折	Δn_{LC}	0.18
構造体	一辺の長さ	l	10, 20, 30 μm
	高さ	h	3.6 μm
	誘電異方性	$\Delta\varepsilon_p$	5.0
	複屈折	Δn_p	0.17

ることがわかる．これは，構造体が存在することにより，実効的に液晶層厚が減少したことによるものであると考えられる．実際，ホスト液晶の立上り応答はセル厚にほとんど依存しないのに対し，立下り応答は，セル厚の減少に対し単調に高速化することが知られている．図 2.15 に，式 (2.13) を用いて計算したホスト液晶の素子中央部における配向ベクトルのねじれ角 ψ_{max} の変化，および応答時間のセル厚依存性を示す．ここで，図 2.15 における応答時間の理論値は，ホスト液晶の立下り応答がセル厚の減少に伴い高速化することを明瞭に示すために，セル厚の減少に伴うリタデーションの変化に敏感な光学応答ではなく，ホスト液晶の配向ベクトルの回転の時定数を表示している．なお，構造体近傍のホスト液晶の立下り応答において，実験値が理論値よりもわずかに低速な傾向を示したのは，実験においては構造体近傍のホスト液晶が，セル面内方向における構造体のまわりの（構造体近傍に比べると低速に応答する）純粋なホスト液晶の影響を受ける一方で，理論では深さ方向のみを考慮した一次元計算のため，そのような面内方向の影響が無視されたためであると考えられる．

一方で，ホスト液晶の応答が構造体に比べ十分に高速であると仮定できる場合には，構造体の回転と関連しないホスト液晶の過渡的な応答を無視した取り扱いが可能である．このとき，構造体の運動方程式は，構造体にはたらくトルクを T_p とすると，$T_p = T_v$ である．ここで，構造体の回転角度に対し，ホスト液晶の配向分布が一意に定まり，構造体の上部および下部のホスト液晶において対称なねじれ変形が誘起されることを考慮すると，系全体の自由エネルギー F は式 (2.6) により与えられるから，T_p は，$-l^2\partial F/\partial\psi_p$ により与えられる．ゆ

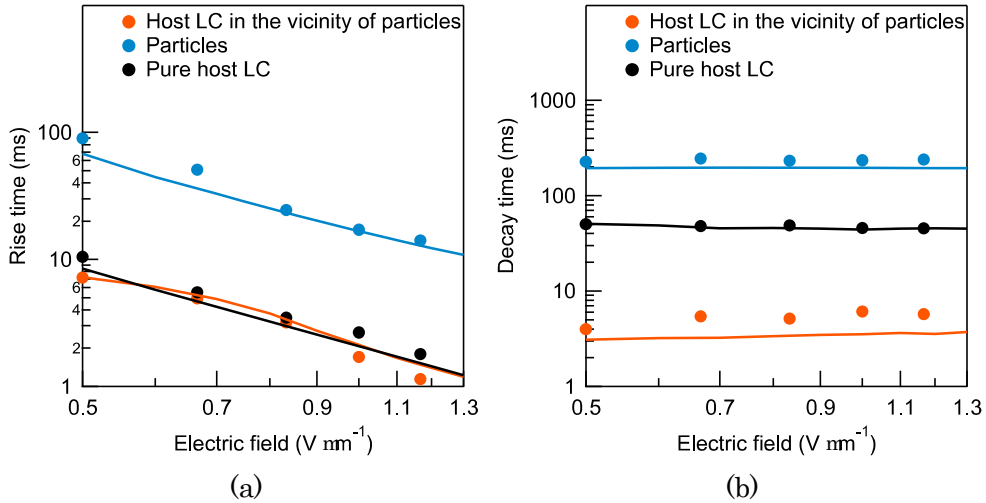


図 2.14: (a) 電界印加時，(b) 電界除去時における構造体（10 μm），純粋なホスト液晶，および構造体近傍のホスト液晶の応答時間の電界強度依存性（点）とその理論曲線（実線）．

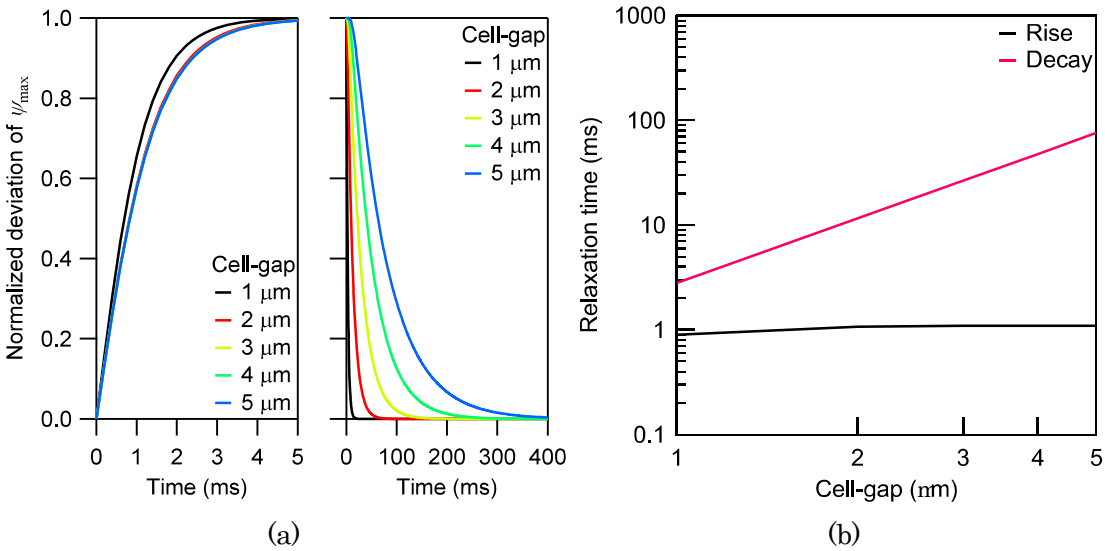


図 2.15: 純粋なホスト液晶の (a) 立ち上がり（左），立下り応答波形（右），および (b) 応答時間のセル厚依存性（1.0 V μm^{-1}）．

えに

$$T_p = -2l^2 \frac{\partial}{\partial \psi_p} \left[\int_0^{\frac{d-h}{2}} \left(\frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{\partial \psi(z)}{\partial z} \right)^2 - \frac{1}{4} \varepsilon_0 \Delta\varepsilon_{LC} E^2 \sin 2\psi(z) \right) dz \right] + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta\varepsilon_p E^2 l^2 h \cos 2\psi_p \tag{2.14}$$

であり，T_v は式 (2.12) で与えられる．このモデルに基づいて計算した理論値を図 2.13 に破

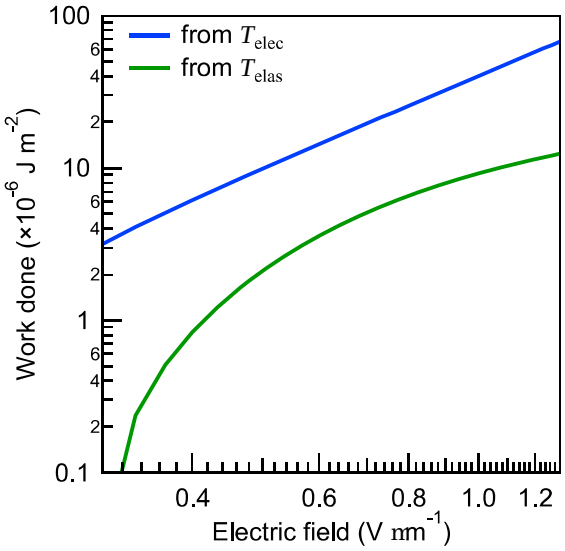


図 2.16: 構造体の回転運動に対して T_{elec} および T_{elas} がした単位面積あたりの仕事の印加電界強度依存性.

線で示す．今回の実験系では，ホスト液晶の過渡的な応答を無視してもなお構造体の応答特性が再現された．ただし，立下り応答の電界依存性が失われ，ほぼ一定となっていることがわかる．これは，ホスト液晶の過渡的な応答を考慮したモデルでは，立下り応答における初期状態に非線形な配向変化が含まれていたのに対し，ホスト液晶の過渡的な応答を無視したモデルにおいては，構造体と基板の間のホスト液晶の配向変化が単純な線形分布となるためであると考えられる．

構築した理論モデルより，さらなる知見が得られる．例えば，式 (2.14) について，第 1 項と第 2 項の和として $T_p = T_{elas} + T_{elec}$ と表すと，T_{elas} はホスト液晶の配向変形に伴う弾性トルクであり，T_{elec} は構造体自身の誘電異方性に由来した静電トルクである．構造体の回転運動に関し，T_{elas} および T_{elec} のそれぞれの寄与を計算すると，T_{elec} の寄与の方が T_{elas} の寄与よりも大きいことが見出された（図 2.16）．よって，誘電異方性の大きい構造体を用いるなどして T_{elec} の寄与を増加させることにより，ホスト液晶と同等あるいはそれを上回る大きな回転角が得られると予想される．また，$\dot{\psi}_p = (\partial\psi_p/\partial t)$ と表記すると，$T_p \,/\, l^2$ および $T_v \,/\, l^4\dot{\psi}_p$ であるため，$T_p = T_v$ より $\dot{\psi}_p \sim l^{-2}$ が得られる．これは，構造体の回転運動の角速度がサイズの二乗に反比例することを意味しており，実際，図 2.17 に示すように，実験および理論により得られた立下り時間は，ほとんど l^{-2} に依存していることがわかる．以上のように，構造体サイズの微細化に伴う高速応答化の物理的な根拠が明らかとなった．

今回の実験条件においては，構築した理論モデルによる解析が有効であった．しかしながら，本モデルは $l \gg h$ という仮定を課しており，より高速な応答を示すと予想される，l が小さく h と同程度である構造体を用いた場合には，モデルの適用は制限される．また，構造

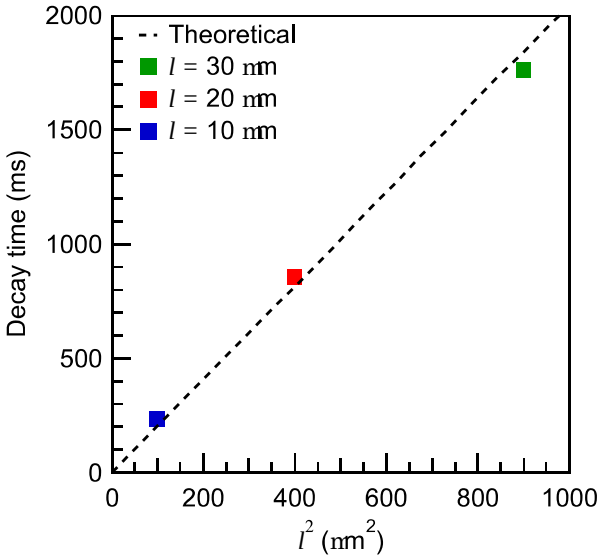


図 2.17: 構造体の立下り時間におけるサイズ依存性の理論予測（破線）．比較のため実験で得られた構造体およびホスト液晶の立下り時間の平均値を点で表示した．

体の微細化とそれに伴う高速応答化に伴い，セル面内における非一様性の影響や，配向ベクトルの流れの影響が無視できなくなると考えられる．したがって，構造体のまわりのホスト液晶の配向ベクトルの三次元分布を考慮する，流れ場を考慮するなどして，モデルによる理論予測の精度を向上させることが可能である．

2.4 結言

一軸配向を有する分子配向微小構造体をプラナー配向したネマティック液晶内に導入し，その電気光学特性を実験的に評価した．構造体の回転角度は，電界強度により連続的かつ可逆的に制御可能であり，ホスト液晶の自由エネルギーと構造体が有する静電エネルギーの和が最小化される角度として決まることを見出した．構造体の応答は，サイズの微細化により高速化し，純粋なホスト液晶の応答に近づく一方で，近傍のホスト液晶の立下り応答は，構造体の存在による液晶層厚減少により高速化することを明らかとなった．構造体およびホスト液晶の動特性は，既知のホスト液晶の運動方程式と，新たに構築した構造体の運動方程式を連立して解くことにより，理論的に記述できることを見出した．

第3章

一軸配向を有する分子配向微小構造体／二周波駆動液晶複合系の印加電界強度および周波数による回転方向制御

3.1　緒言

分子配向微小構造体／液晶複合系の電界応答は，ホスト液晶の自由エネルギーと構造体が有する静電エネルギーの和を最小化するように決定されることを第2章で明らかにした．また，ホスト液晶の自由エネルギーが，その配向変形に由来した弾性エネルギーと静電エネルギーからなることを考慮すれば，複合系の電界との相互作用は，構造体とホスト液晶の双方の誘電異方性に起因している．このことは，特に構造体に着目した場合に，その応答が自身の有する静電エネルギーを最小化するための駆動力と，表面の分子配向による配向規制力に由来したホスト液晶の配向変化との弾性結合による駆動力の両者の釣り合いで決まることを意味している．したがって，ホスト液晶の誘電異方性と構造体自身の誘電異方性との釣り合いを制御し，電界応答との関係を明らかにすることにより，両者の誘電異方性を活用した複合系の電界応答の制御が可能となると考えられる．

本章では，印加電界の周波数に依存して誘電異方性の符号が反転する二周波駆動特性 [59,61] を有する光重合性ネマティック液晶をホスト液晶として利用し，印加電界強度および周波数を変化させることにより構造体の回転方向制御を行った．二光子励起レーザー直接描画法により直方体形状の構造体を作製し，液晶セル内に分散したうえで，セルの面内方向に電界を印加した．ホスト液晶の誘電異方性が構造体に比べ十分大きいとき，構造体はホスト液晶の再配向方向に従い回転することを利用し，印加電界の周波数を変化させることにより構造体の回転方向の制御が可能であることを明らかにした．一方で，両者の誘電異方性が互いに異符号でかつ絶対値が同等であるとき，印加電界の周波数を変化させることなく電界強度を増加させると，構造体の回転方向が反転する特異な挙動が観測された．構造体のまわりのホスト液晶の三次元的な配向ベクトル分布を考慮しホスト液晶の自由エネルギーと構造体の静電エネルギーの和を最小化する構造体の方位を計算することにより，この複合的な運動を記述できることを明らかにした．また，印加電界の強度および周波数によって決まる両者のエネルギーの寄与の釣り合いによって，構造体の方位およびホスト液晶の配向変形が決まることを見出した [62].

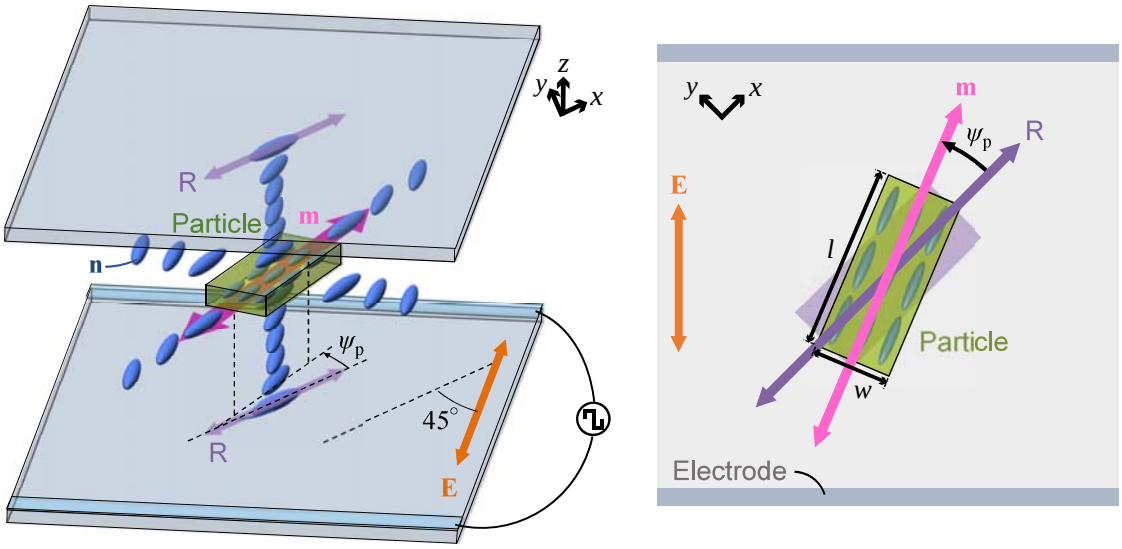


図 3.1: 一軸配向を有する直方体形状の分子配向構造体を含む 45°IPS モード液晶セルの模式図.

3.2 素子作製および実験手法

3.2.1 素子作製

図 3.1 に作製した素子の模式図を示す．構造体の作製に使用した試料は，第 2 章と同一の，混合光重合性ネマティック液晶（Merck, RMM141C）に光重合開始剤（TCI, 2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone）を 2.8 wt% 添加した光重合性ネマティック液晶試料であり，これを厚さがおよそ 4.5 μm のサンドイッチセルに充填した．このセルの片面には，あらかじめ ITO の櫛形電極を間隔 54 μm で形成し，セルの内側には，水平配向剤（JSR, AL1254）をスピンコート（500 rpm for 5 s, 4000 rpm for 30 s）により塗布し，150 °C で 1 時間の焼成を行ったのち，ラビング装置（EHC, RM-50）を用いて 5 往復のラビング処理を施した．このとき，配向容易軸方向と電極のなす角を 45° とした．この素子内において室温下で試料が一軸配向していることを確認し，1.5.2 項に示した二光子励起レーザー直接描画法による構造体の作製を行った．レーザー走査領域は $8.4 \times 3\ \mu m^2$ の長方形とし，ラビング方向と長軸方向を一致させ描画を行った．作製条件は，レーザーパワー密度を 1.7 MW cm^{-2}，レーザー露光時間を 9 μs μm^{-1} とした．この条件下で作製された構造体の高さをレーザー顕微鏡（KEYENCE, VK-9710）を用いて測定した結果，およそ 1 μm であった．また，重合時の分子配向方向への異方的収縮の影響を考慮し，長軸をおよそ 20% 伸長した．したがって，作製された実際の構造体サイズは $7 \times 3\ \mu m^2$ である．なお，本章ではホスト液晶の置換は行っておらず，光重合性ネマティック液晶試料をそのままホスト液晶として用いた．

3.2.2　電界応答の測定

作製した素子を用いた電界応答の観察は，偏光顕微鏡（Nikon, Eclipse LV100-POL）下において，30 °C に設定した加熱ステージ（Linkam, LTS420）を用いて行った．なお，素子の不要な重合を避けるために，カットオン波長 500 nm のロングパスフィルタを顕微鏡の光路に挿入した．ファンクションジェネレータ（Agilent, 33220A）により発生させた周波数 1–100 kHz の矩形波交流電界を電力増幅器（NF, 4010）を介して素子の櫛形電極間に印加し，応答をデジタルカメラ（Canon, EOS Kiss X4）を用いて撮影した．また，得られた画像により構造体の回転角度の印加電界依存性を解析した．

3.3　結果および考察

3.3.1　ホスト液晶の物性値測定

本項では，ホスト液晶として用いた光重合性ネマティック液晶試料の物性値として誘電異方性，複屈折，および弾性定数を測定した．

誘電異方性の測定

はじめに，用いた光重合性液晶試料の誘電異方性（$\Delta\varepsilon_{LC}$）を測定した．測定には，基板に対し配向ベクトルがそれぞれ水平および垂直に向くよう，プラナー配向および垂直配向の処理を施した 2 つの ITO 電極付きガラスサンドイッチセル（セル厚 6 μm）を用いた．プラナー配向セルは，実験で用いたセルと同様の方法で作製し，垂直配向セルは，垂直配向剤（JSR, JALS-2021-R2）を内側に製膜することにより得た．この 2 つのセルに対し，液晶の充填前後の電気容量 C_{air}, C_{LC} をインピーダンスアナライザ（Agilent, 4294A）を用いてそれぞれ測定した．測定は，素子の温度を 30 °C に保ち，周波数 1–100 kHz の矩形波電圧（0.1 V）を印加することにより行った．測定セルは，電気容量 C_{LC} と抵抗 R_{LC} の並列等価回路とみなせることから，液晶の比誘電率は C_{LC}/C_{air} で与えられ [2]，プラナー配向セル，および垂直配向セルを用いて配向ベクトル n に対しそれぞれ垂直，平行な向きの誘電率（それぞれ $\varepsilon_?$, ε_k）が得られる．図 3.2a,b に得られた ε_k および $\varepsilon_?$ の周波数依存性，および $\Delta\varepsilon_{LC}$ (= $\varepsilon_k - \varepsilon_?$) をそれぞれ示す．この結果より，試料が二周波駆動特性を示し，$\Delta\varepsilon_{LC}$ の符号が正から負に転じるクロスオーバー周波数 f_c は，およそ 17.5 kHz であることが明らかとなった．

複屈折の測定

次に，ホスト液晶の複屈折の値を，2.3.1 項と同様の方法で測定した．偏光顕微鏡下で，受光径 1 mm のバンドルファイバーと接続されたマルチチャンネル分光器（Hamamatsu

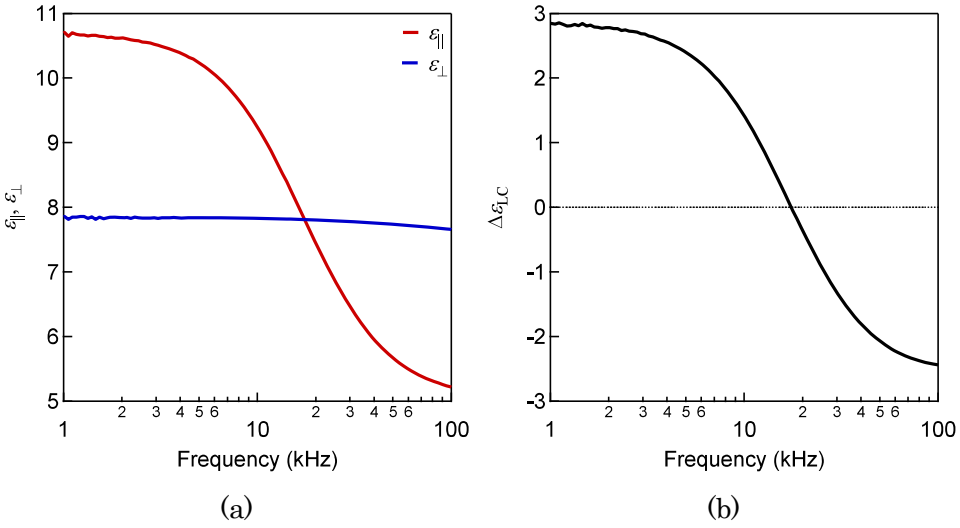


図 3.2: ホスト液晶の (a)$\varepsilon_{\mathrm{k}}, \varepsilon_{?}$，および (b)$\Delta\varepsilon_{\mathrm{LC}}$.

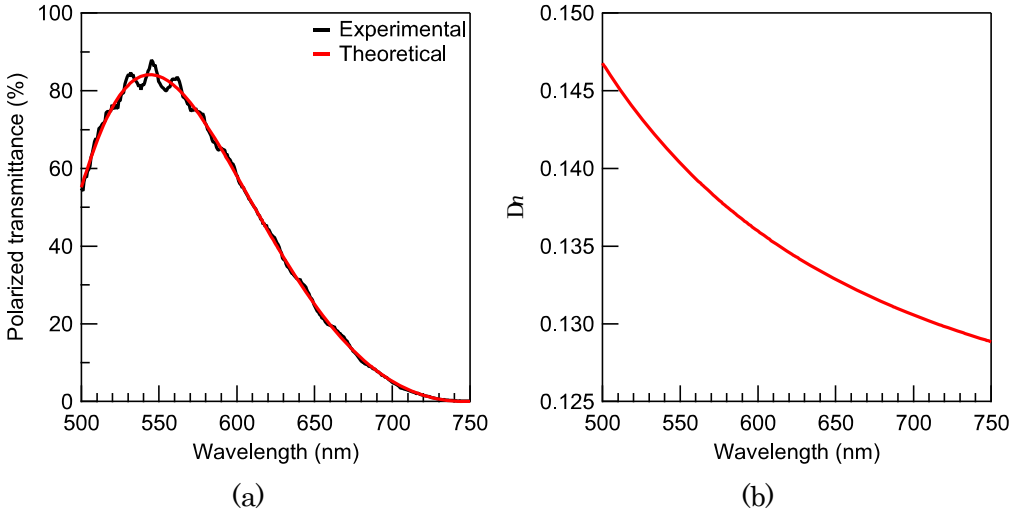


図 3.3: ホスト液晶の (a) 偏光透過スペクトルとそのカーブフィッティング，および (b)Δn.

Photonics, PMA-11）を用いて，ホスト液晶を充填した厚さが既知のセルを用いて偏光透過スペクトルを測定することにより，複屈折の波長依存性を得た．ホスト液晶は，ラビング法による水平配向処理を施したガラスサンドイッチセルに封入し，素子の配向方向と検光子の偏光軸方向のなす角を 45° とした．なお，偏光透過スペクトルは，素子を配置しないときのパラレルニコル下における値により規格化して求めた．その結果を図 3.3a に黒線で示す．次に，2.3.1 項と同様に，式 (2.3) によるフィッティングを行った．用いたパラメータを表 3.1 に示す．また，結果を図 3.3a に赤線で示す．式 (2.5) より，図 3.3b に示すように，試料の Δn の波長分散が得られた．

表 3.1: 計算に用いたパラメータの値.

パラメータ	ホスト液晶
T_{max}	84.1%
d	5.8 μm
A	0.120
B	0.00363 μm^2
C	0.000767 μm^4

弾性定数の測定

次に，広がり，ねじれ，および曲がりの Frank の弾性定数（K_{11}，K_{22} および K_{33}）を測定した．ここでは，セル厚がプラナー配向セルと TN セルの 2 つを用いて，それぞれの偏光透過率の印加電圧依存性を測定し，理論式に基づきそれぞれの弾性定数をパラメータとしてフィッティングを行うことにより，それぞれの弾性定数を評価した [57,63]．セル厚 6 μm のプラナー配向セル，および TN セルに試料を封入し，素子の配向方向と検光子の偏光軸方向のなす角を 45° とし，波長 589 nm における偏光透過率の電圧依存性を測定した．その結果をそれぞれ図 3.4a,b に示す．一方，理論値は，それぞれの素子での異なる電圧下における配向ベクトル分布を計算し，Jones 計算法により偏光透過率を計算することにより得た．プラナー配向セルにおいて，初期配向方向を x 軸とし，基板に対し垂直な方向に z 軸をとると，配向ベクトル n は，極角を $\theta(z)$ として $n = (\cos\theta(z), 0, \sin\theta(z))$ と記述できる．電位を $\phi(z)$ とすれば，プラナー配向セルにおける単位面積あたりの自由エネルギー F_{PA} は，

$$F_{PA} = \int_0^d \left(\frac{1}{2} \left(K_{11} \cos^2\theta(z) + K_{33} \sin^2\theta(z) \right) \left(\frac{\partial\theta(z)}{\partial z} \right)^2 \right) dz - \int_0^d \left(\frac{1}{2} \varepsilon_0 \left(\varepsilon_? + \Delta\varepsilon_{LC} \sin^2\theta(z) \right) \left(\frac{\partial\phi(z)}{\partial z} \right)^2 \right) dz \tag{3.1}$$

で与えられる．ここで d はセル厚，ε_0 は真空の誘電率を表す．2.3.1 項で求めたプレチルト角 θ_0（$= \theta(0) = \theta(d) = 1.8°$）および波長 589 nm における複屈折 $\Delta n = 0.137$ を用いて，K_{11} および K_{33} をパラメータとしてフィッティングを行い，異なる印加電圧において F_{PA} を最小化する $\theta(z)$ と $\phi(z)$ の分布を求めた．その結果，図 3.4a の実線に示すように $K_{11} = 7.4$ pN および $K_{33} = 9.9$ pN としたときに，実験との最もよい一致が得られた．

同様に，TN セルにおいては，$n = (\cos\psi(z)\cos\theta(z), \sin\psi(z)\cos\theta(z), \sin\theta(z))$ と記述できる．ただし，$\psi(z)$ は n の方位角である．よって，TN セルにおける単位面積あたりの自由エ

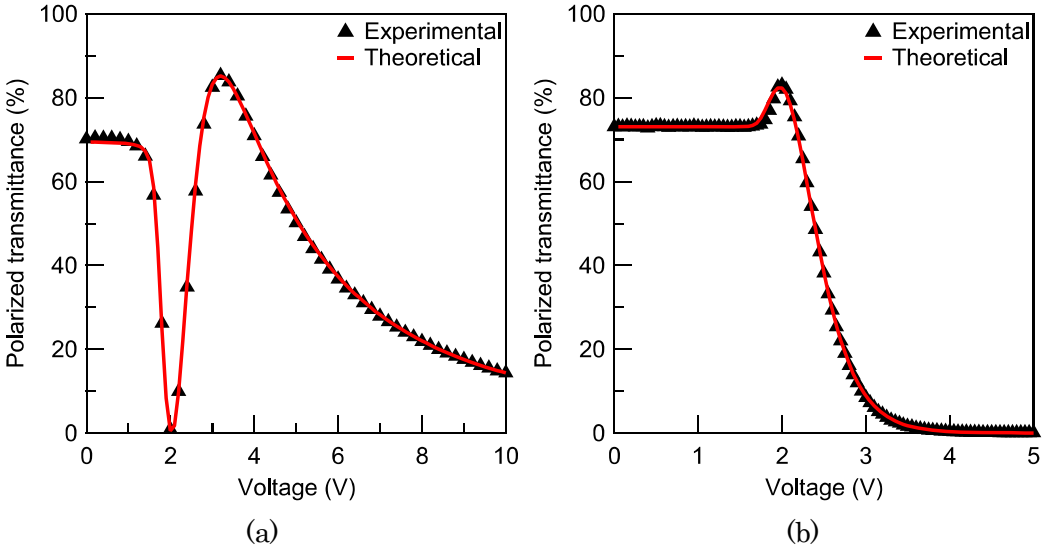


図 3.4: ホスト液晶の (a) プラナー配向セル，および (b)TN セルにおける偏光透過率の電圧依存性とそのカーブフィッティング．

表 3.2: 計算に用いたパラメータの値．

パラメータ			値
セル厚	プラナー	d	5.9 μm
	TN		6.0 μm
最大偏光透過率	プラナー	T_{max}	85.2%
	TN		73.1%
波長		λ	589 nm
ホスト液晶	広がりの弾性定数	K_{11}	7.4 pN
	ねじれの弾性定数	K_{22}	3.7 pN
	曲がりの弾性定数	K_{33}	9.9 pN
	誘電異方性	$\Delta\varepsilon_{LC}$	2.85
	垂直方向の誘電率	$\varepsilon_?$	7.86
	複屈折	Δn_{LC}	0.137

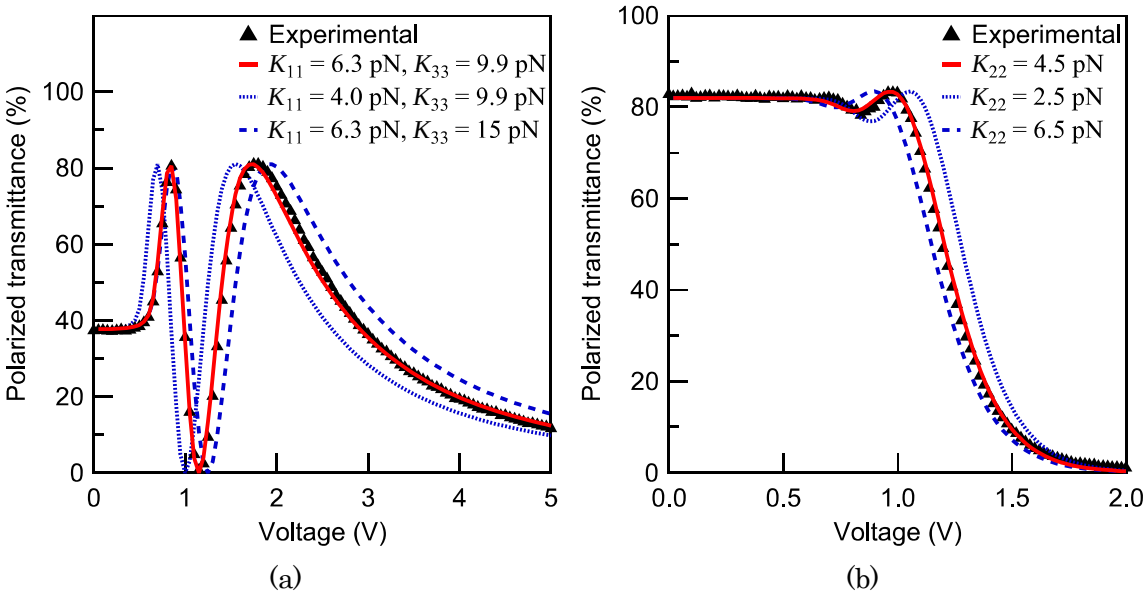


図 3.5: 5CB（25 °C）の (a) プラナー配向セル，および (b)TN セルにおける偏光透過率の電圧依存性とそのカーブフィッティング．

ネルギー F_{TN} は，

$$
\begin{aligned}
F_{TN} = &\int_0^d \left(\frac{1}{2} \left(K_{11} \cos^2 \theta(z) + K_{33} \sin^2 \theta(z) \right) \left(\frac{\partial \theta(z)}{\partial z} \right)^2 \right) dz \\
&- \int_0^d \left(\frac{1}{2} \varepsilon_0 \left(\varepsilon_? + \Delta\varepsilon_{LC} \sin^2 \theta(z) \right) \left(\frac{\partial \phi(z)}{\partial z} \right)^2 \right) dz \\
&+ \int_0^d \left(\frac{1}{2} \cos^2 \theta(z) \left(K_{22} \cos^2 \theta(z) + K_{33} \sin^2 \theta(z) \right) \left(\frac{\partial \psi(z)}{\partial z} \right)^2 \right) dz
\end{aligned}
\tag{3.2}
$$

で与えられる．プラナー配向セルの場合と同様にして，K_{22} をパラメータとして用いフィッティングを行い，異なる印加電圧において F_{TN} を最小化する $\psi(z)$，$\theta(z)$ および $\phi(z)$ の分布を求めた．その結果，図 3.4b の実線に示すように K_{22} = 3.7 pN としたときに，実験との最もよい一致が得られた．なお，ここで用いた弾性定数の測定手法は，図 3.5 および表 3.3 に示すように，パラメータ値が既知のネマティック液晶（Merck, 5CB）を用いた測定を行い，実験値と文献値の一致によりその妥当性を確認した [64].

3.3.2 構造体の回転角度の電界依存性

図 3.1 に実験に用いた素子の模式図を示す．液晶セル内に浮遊した構造体は，表面の配向を櫛形電極に対し 45° のラビング方向に一致させ，電極間の中央部に位置している．電界の印加に伴い，構造体は表面の配向と電界の方向のなす角が小さくなる，または大きくなる向

表 3.3: 5CB（25 °C）の弾性定数の評価に用いたパラメータの値.

パラメータ			値
セル厚	プラナー	d	5.8 μm
	TN		5.8 μm
最大偏光透過率	プラナー	T_{max}	81.0%
	TN		82.2%
波長		λ	589 nm
ホスト液晶	広がりの弾性定数	K_{11}	6.3 pN
	ねじれの弾性定数	K_{22}	4.5 pN
	曲がりの弾性定数	K_{33}	9.9 pN
	誘電異方性	$\Delta\varepsilon_{LC}$	13.6
	垂直方向の誘電率	$\varepsilon_{?}$	5.7
	複屈折	Δn_{LC}	0.180

きに時計回り，または反時計回りに回転した．そこで，構造体の回転角度を評価するため，座標系を図 3.1 に示すように定義した．$\Delta\varepsilon_{LC} > 0$ のとき，ホスト液晶の配向ベクトルは，電界の方向とのなす角が小さくなる向きに反時計回り（x 軸から y 軸へ回転する方向）に回転し，$\Delta\varepsilon_{LC} < 0$ のとき，電界の方向とのなす角が大きくなる向きに時計回りに回転する．また，クロスオーバー周波数 f_c において $\Delta\varepsilon_{LC} = 0$ となるとき，静電トルクははたらかず，ホスト液晶の配向ベクトルはラビング方向と平行なまま回転しない．

図 3.6 に印加電圧の大きさおよび周波数を変化させた場合の構造体の偏光顕微鏡像を示す．構造体は，印加電界の強度および周波数に依存し，それぞれ異なる方向に異なる角度の回転を示した．図 3.7 に，x 軸とのなす角（反時計回りを正）として測定した構造体の配向角度 ψ_p の印加電圧依存性を示す．印加電界の周波数が f_c から十分離れた 1 kHz または 100 kHz の場合，構造体はホスト液晶の配向ベクトルの再配向と同一の方向に回転した．一方で，印加電界の周波数が f_c 近傍の場合，構造体の回転は必ずしもホスト液晶の配向ベクトルの再配向に従わない．17.5 kHz（= f_c）または 15 kHz のとき，ψ_p は電圧の増加に対して単調に減少した．さらに，10 kHz では，ψ_p は 70 V までは単調に増加し，それ以上の電圧では減少に転じた．すなわち，電界強度の変化のみで構造体の回転方向が反転した．ホスト液晶の配向ベクトルが電界に応答しない f_c において構造体が負方向に回転したことから，構造体の誘電異方性が負であることが示唆された．また，その他の周波数における構造体の振る舞いは，回転に寄与する異なる自由エネルギーの釣り合いを示すものであると考えられ

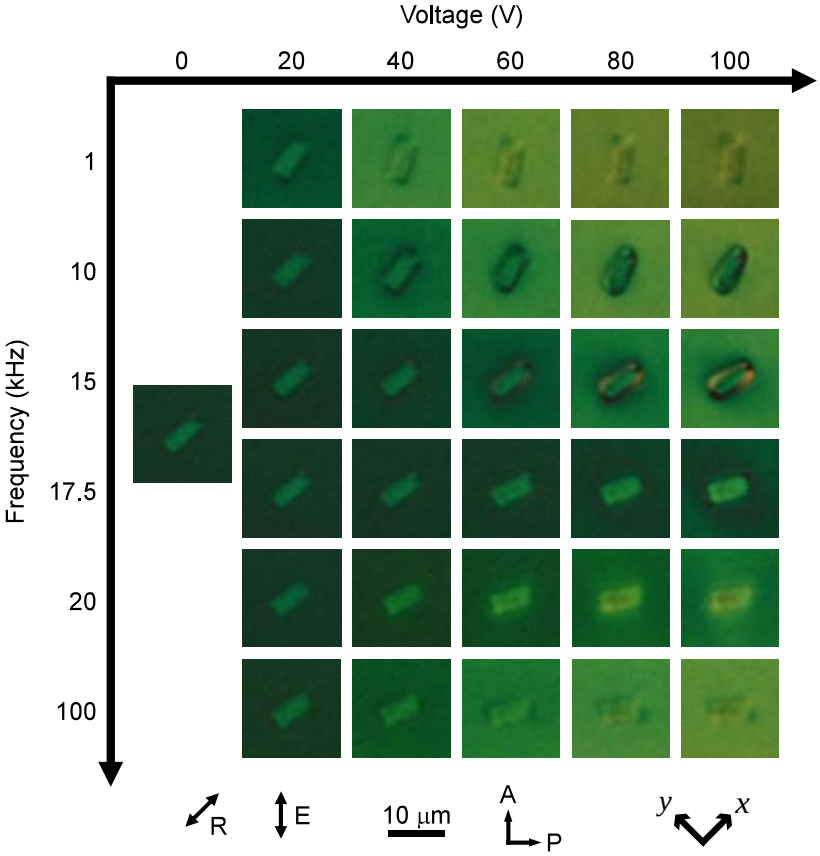


図 3.6: 異なる電界下における構造体の偏光顕微鏡像.

る．次項において，観察された構造体の回転の理論モデルを構築し，その機構について議論する．

3.3.3 理論モデルによる解析

本項では，構造体のまわりの三次元の液晶配向を考慮した複合系の電界応答モデルを構築し，系の自由エネルギーの最小化計算により解析を行った．構造体のまわりのホスト液晶の配向変形は連続であり，配向欠陥を誘起しない（図 3.6 の 0 V 参照）ので，配向ベクトルを用いて計算を行った．モデルにおいて，構造体は $l \times w \times h$ の直方体とし，素子中央部に位置しており，並進運動をすることなく回転運動のみが生じると仮定した．また，ホスト液晶の配向ベクトル n についても同様に，面内でのみ回転するとした．一方，液晶セルに櫛形電極を用いて電界を印加した場合においては，電磁界解析により詳細な考察がなされているが [65]，電極間における電位分布は不均一なものとなる．本研究では，この影響を考慮するために，電極（間隔 s）の中央部に実効的な面内電界 E_{eff} が印加されているとし，その強度は，セル構造に起因した補正係数 c_g を用いて $E_{eff} = c_g(V/s)$ で与えられる

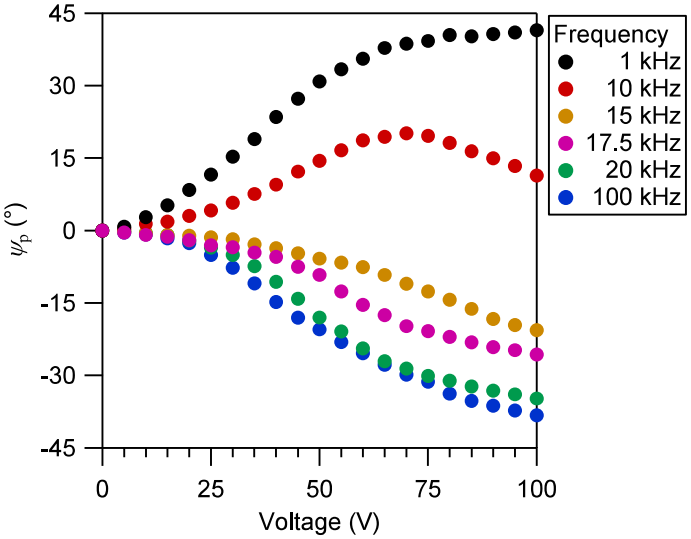


図 3.7: 異なる印加電界周波数における構造体の回転角度の印加電圧依存性.

と仮定した [66]．この実効的な面内電界が印加されると，構造体が有する静電エネルギー F_{elec} を最小化するためにはたらく静電トルク，および構造体のまわりのホスト液晶に誘起される局所的な配向変形により蓄えられたホスト液晶の自由エネルギー F_{LC} を最小化するために生じる弾性トルクによって，構造体が回転する．このとき，F_{elec} および F_{LC} は，それぞれ $F_{elec} = -(1/2)\varepsilon_0\Delta\varepsilon_p lwh(m\cdot E)^2$，$F_{LC} = \int_{LC}\left(f_{Frank} - (1/2)\varepsilon_0\Delta\varepsilon_{LC}(n\cdot E)^2\right)dV_{LC}$ で与えられる．ここで，$\Delta\varepsilon_p$ は構造体の誘電異方性，m は構造体内部の分子配向方向を表す単位ベクトル，E は電界，f_{Frank} はホスト液晶が有する Frank の弾性エネルギー密度である．また，$\int_{LC} dV_{LC}$ は構造体のまわりのホスト液晶全体の体積積分を表す．平衡状態におけるホスト液晶および構造体の回転角度は，それぞれの印加電界強度において，全体のエネルギー $F = F_{LC} + F_{elec}$ を最小化する n の分布および m として得られる．いま，n の方位角 $\psi(x,y,z)$，m の方位角 ψ_p および電界強度 E を用いて，$n = (\cos\psi(x,y,z), \sin\psi(x,y,z), 0)$，$m = (\cos\psi_p, \sin\psi_p, 0)$ および $E = (E/\sqrt{2}, E/\sqrt{2}, 0)$ として記述でき，ゆえに F は

$$F = \int_{LC}\left(f_{Frank} - \frac{1}{4}\varepsilon_0\Delta\varepsilon_{LC}{E_{eff}}^2\sin 2\psi(x,y,z)\right)dV_{LC} - \frac{1}{4}\varepsilon_0\Delta\varepsilon_p{E_{eff}}^2 lwh\sin 2\psi_p \tag{3.3}$$

となり，

$$\begin{aligned} f_{Frank} = {} & \frac{1}{2}K_{11}\left(\sin\psi(x,y,z)\frac{\partial\psi(x,y,z)}{\partial x} - \cos\psi(x,y,z)\frac{\partial\psi(x,y,z)}{\partial y}\right)^2 \\ & + \frac{1}{2}K_{22}\left(\frac{\partial\psi(x,y,z)}{\partial z}\right)^2 \\ & + \frac{1}{2}K_{33}\left(\sin\psi(x,y,z)\frac{\partial\psi(x,y,z)}{\partial y} + \cos\psi(x,y,z)\frac{\partial\psi(x,y,z)}{\partial x}\right)^2 \end{aligned} \tag{3.4}$$

表 3.4: 計算に用いたパラメータの値.

パラメータ			値
セル厚		d	4.7 μm
ホスト液晶	広がりの弾性定数	K_{11}	7.4 pN
	ねじれの弾性定数	K_{22}	3.7 pN
	曲がりの弾性定数	K_{33}	9.9 pN
構造体	長さ	l	7.0 μm
	幅	w	3.0 μm
	高さ	h	1.0 μm

表 3.5: 周波数に依存する計算パラメータの値.

周波数 (kHz)	$\Delta\varepsilon_{LC}$	$\Delta\varepsilon_p$	c_g	$c_{g,LC}$
1	2.85	−2.0	0.41	0.62
10	1.40	−4.1	0.44	0.56
15	0.42	−4.4	0.55	0.59
17.5	0.00	−4.5	0.38	N/A
20	−0.35	−4.4	0.41	0.44
100	−2.44	−4.5	0.25	0.34

である．なお，構造体のまわりのホスト液晶（$\int_{LC} dV_{LC}$）における積分領域は，深さ方向にはセル厚 d 全体，面内方向には，計算上，構造体の縁から 7 μm までの領域とした．式 (3.3) を用いて，$\Delta\varepsilon_p$ および c_g の値を仮定することにより，各々の電界強度 E に対し，F を最小化する ψ_p および $\psi(x, y, z)$ が定まる．境界条件として，基板表面のラビング方向と構造体表面の分子配向方向にそれぞれ強い配向規制力を仮定した．表 3.4 に示すパラメータおよび印加電界周波数に依存するパラメータ（表 3.5）を用いて，モデルによる計算より得られた構造体の回転角度の実効電界依存性を図 3.8 に示す．図 3.8 に実線で示すように，負の $\Delta\varepsilon_p$ の値および適切な c_g の値を仮定することにより，実験で得られた構造体の回転挙動が再現された．

図 3.8 における理論曲線は，周波数ごとに異なる値を仮定することにより得たが，ここでは，用いた c_g の値の妥当性を議論するために，同様の測定を構造体が存在しない領域の純粋なホスト液晶に対して行い，補正係数 $c_{g,LC}$ を求めた．実験で得られた異なる周波数におけ

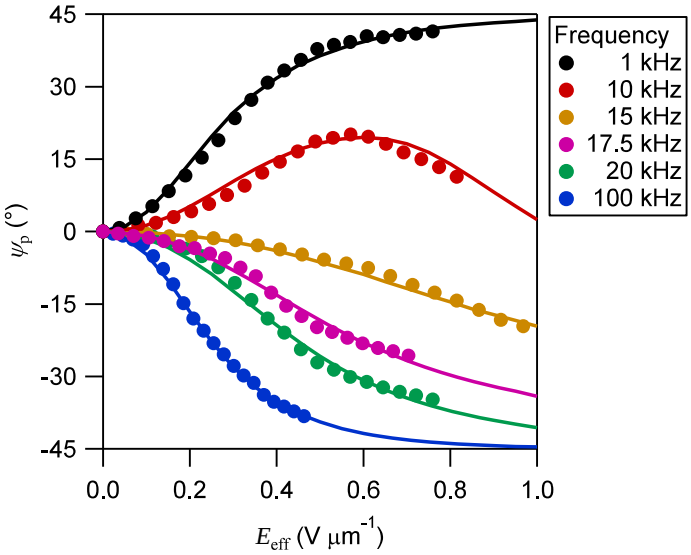


図 3.8: 異なる印加電界周波数における構造体の回転角度の E_{eff} 依存性（点）とその理論曲線（実線）.

るホスト液晶の偏光透過率の電圧依存性を図 3.9a に示す．一方，ホスト液晶の配向ベクトルを $n = (\cos\psi(z), \sin\psi(z), 0)$ とし，実効電界 $E_{eff} = c_{g,LC}(V/s)$ が電極間中央部に印加されていると仮定した．構造体が存在しない領域における単位面積あたりの系の自由エネルギーは

$$F_{twist} = \int_0^d \left(\frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{\partial\psi(z)}{\partial z} \right)^2 - \frac{1}{4} \varepsilon_0 \Delta\varepsilon_{LC} E_{eff}{}^2 \sin 2\psi(z) \right) dz \tag{3.5}$$

で与えられる．異なる電界強度において F_{twist} を最小化する $\psi(z)$ を求め，波長 540 nm における偏光透過率を Jones 計算法により計算した．その上で，実験において得られた偏光透過率を最もよく再現する $c_{g,LC}$ の値を求めた．表 3.6 に示すパラメータおよび印加電界周波数に依存するパラメータ（表 3.5）を用いて得られた結果を図 3.9b に示す．$c_{g,LC}$ も周波数に依存し，$\Delta\varepsilon_{LC} < 0$ となる周波数が高い領域において値が減少していることがわかる．これは，櫛形電極近傍の配向変形の影響として以下のように説明できる．電極近傍で電界はほとんどセルに対して垂直方向に向いていることを考えれば，$\Delta\varepsilon_{LC} > 0$ では配向ベクトルの z 軸方向への立ち上がりが生じるが，$\Delta\varepsilon_{LC} < 0$ では配向ベクトルは立ち上がらない [1]．このように，$\Delta\varepsilon_{LC}$ の符号に依存して配向変形が変化することが，$c_{g,LC}$ の周波数依存性に影響を与えると考えられる．それにもかかわらず，図 3.9 に示すように，偏光透過率に対する不均一な電界分布の影響が単一の補正係数 $c_{g,LC}$ の導入により適切に近似されていることがわかる．

$c_{g,LC}$ が 15 kHz で極大値をとったが，これは誘電加熱によるものであると考えられる．3.3.1 項に示した方法により測定した，空セルの電気容量 C_{air}，液晶の充填後の電気容量 C_{LC}，および抵抗 R_{LC} から，ホスト液晶の複素誘電率が得られる．角周波数 ω の電界を印加した

表 3.6: 計算に用いたパラメータの値.

パラメータ		値
セル厚	d	4.7 μm
波長	λ	540 nm
ねじれの弾性定数	K_{22}	3.7 pN
複屈折	Δn	0.141
初期偏光透過率	T_0	23.9%

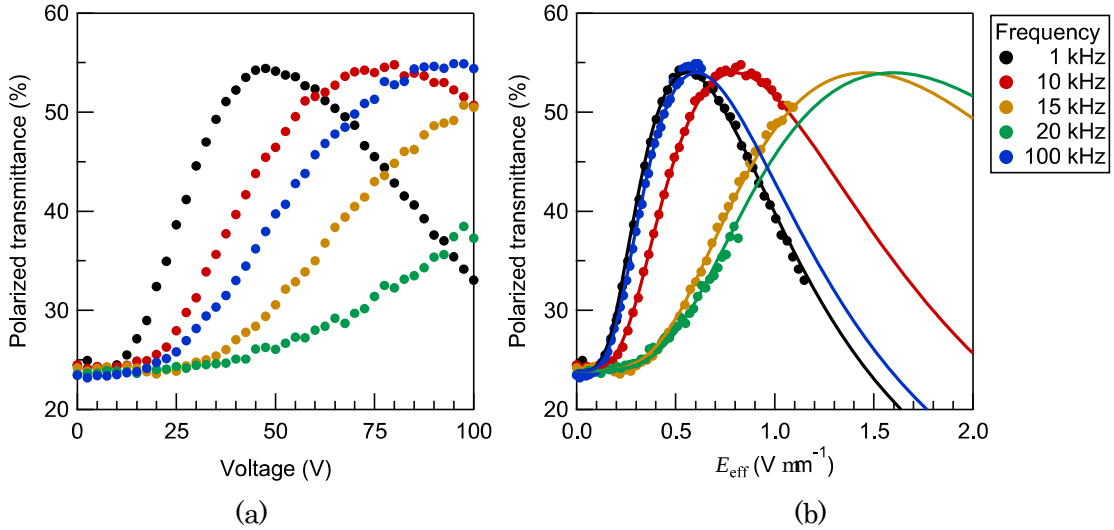


図 3.9: 構造体が存在しない部分におけるホスト液晶の偏光透過率の (a) 電界依存性，および (b)E_{eff} 依存性（点）とそのカーブフィッティング（実線）.

ときの複素誘電率は，$\varepsilon^0 = C_{LC}/C_{air}$，$\varepsilon^{00} = 1/\omega R_{LC}C_{air}$ で与えられる [2]．図 3.10a に得られたホスト液晶の複素誘電率の周波数依存性を示す．この結果より，f_c の近傍で ε_k^{00} がピークを示していることがわかる．このことから，f_c 近傍の周波数の電界印加により誘電加熱が生じる．なお，ε_k^{00} が示すピークの起源に関しては，同一の光重合性液晶を用いた実験により，構成分子の短軸まわりの回転における緩和現象によるものであると考察されている [59]．次に，3.3.1 項に示した方法により $\Delta\varepsilon_{LC}$ の温度依存性の測定を行い，f_c の温度依存性を評価した．その結果を図 3.10b に示す．図より，温度の上昇に伴い f_c はより高い周波数にシフトすることがわかる．よって，$\Delta\varepsilon_{LC}$ の絶対値は，その符号が正のとき増加し，負のとき減少する．以上のことから，15 kHz（$\Delta\varepsilon_{LC} > 0$）では，実際の実験においては $\Delta\varepsilon_{LC}$ が誘電加熱 [67] によって増加したが，計算上は $\Delta\varepsilon_{LC}$ に関し温度変化の影響を考慮していないため，

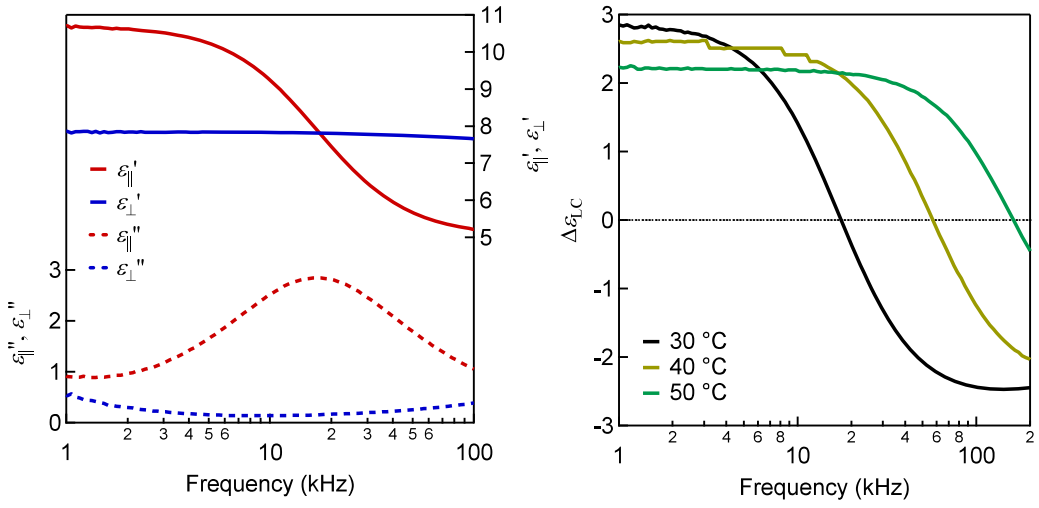


図 3.10: (a) ホスト液晶の複素誘電率における実部 ε^{0} および虚部 ε^{00}，および (b)$\Delta\varepsilon_{LC}$ の温度依存性.

その影響が $c_{g,LC}$ の増加として現れたと考えられる.

一方，表 3.5 より，構造体が存在する場合の実効電界係数 c_g と純粋な液晶の場合の実効電界係数 $c_{g,LC}$ とでは，それぞれの値がわずかに異なることがわかる．これは，計算上は単一の E_{eff} を仮定しているが，実際にはホスト液晶と構造体の誘電率が異なり，それぞれにかかる電界強度が異なることによるものと考えられる．実際，重合後の光重合性液晶は，未重合の状態と比べ配向分極の寄与の消失により小さい誘電率を示す傾向があり [59]，ゆえに構造体にかかる電界強度はホスト液晶に比べ大きくなると考えられる．これが c_g の値が $c_{g,LC}$ よりも小さく，また両者の周波数依存性が異なる理由である.

また，$\Delta\varepsilon_p$ が，同一の材料より作製した正の誘電異方性（~0.5 [59]）を示す構造体とは異なり，1–100 kHz において負となる理由について考察する．この一見すると矛盾した結果は，ホスト液晶の浸潤により引き起こされたと考えられる [28]．近年，光重合性液晶を重合し作製した分子配向薄膜内に浸潤したホスト液晶の相転移温度が，バルクと比べ 40 °C 程度高くなることが報告されている [11, 59]．この現象を考慮すれば，得られた $\Delta\varepsilon_p$ の値は，重合した分子配向構造体の正の誘電異方性と低温条件下におけるホスト液晶の負の誘電異方性とが相互作用した結果であると考えられる．一般に，f_c の温度依存性は，以下の Arrhenius の式に従うことが知られている [68].

$$f_c = \exp\left(-\frac{E_{act}}{k_B T_{abs}}\right) \tag{3.6}$$

ここで，E_{act} は活性化エネルギー，k_B は Boltzmann 定数，T_{abs} は絶対温度を表す．式 (3.6) に基づき，図 3.10b に示した f_c の温度依存性に対し，E_{act} をパラメータとしてフィッティ

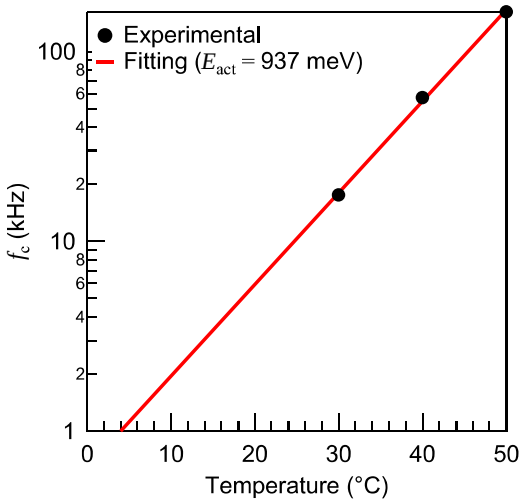


図 3.11: f_c の温度依存性とその直線外挿.

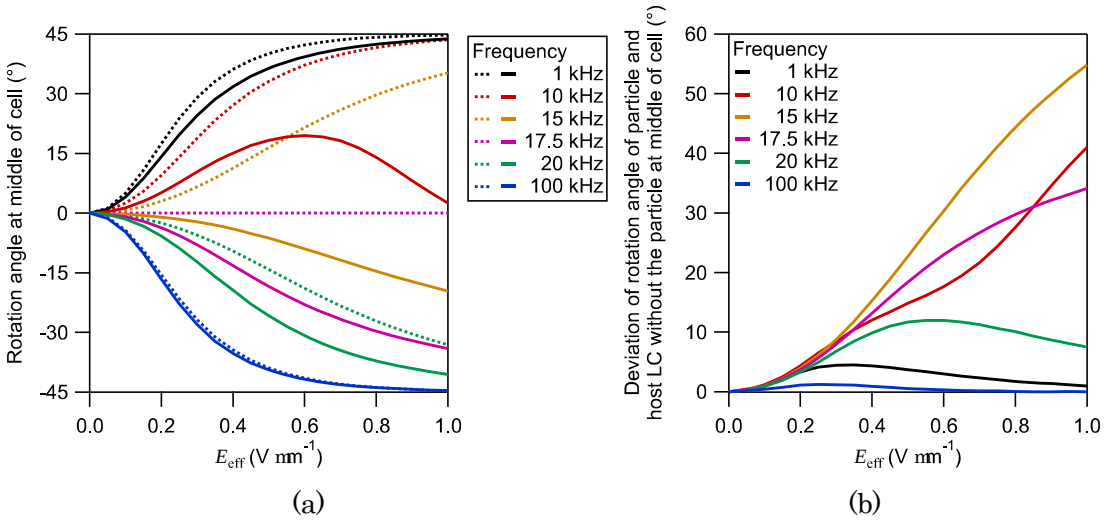


図 3.12: (a) 構造体（実線）および構造体が存在しない領域におけるホスト液晶（破線）の回転角度，および (b) 両者の角度差.

ングを行った．その結果，図 3.11 の実線に示すように，E_{act} = 937 meV のときに最もよい一致が得られた．さらに，直線外挿により，実験時の温度よりも 26 °C 程度低いおよそ 4 °C 以下において，f_c が 1 kHz 以下となることがわかった．したがって，1–100 kHz において構造体があたかも負の誘電異方性をもつように振る舞ったものと考えられる．この結果は，上述の報告と矛盾しない [11, 59].

構造体の回転運動に伴い，そのまわりの局所的なホスト液晶の配向変形が誘起される．そこで，構造体のまわりのホスト液晶の三次元的な配向変形の印加電界強度および周波数依存性を明らかにした．図 3.12a に実線および破線で構造体および構造体が存在しない領域にお

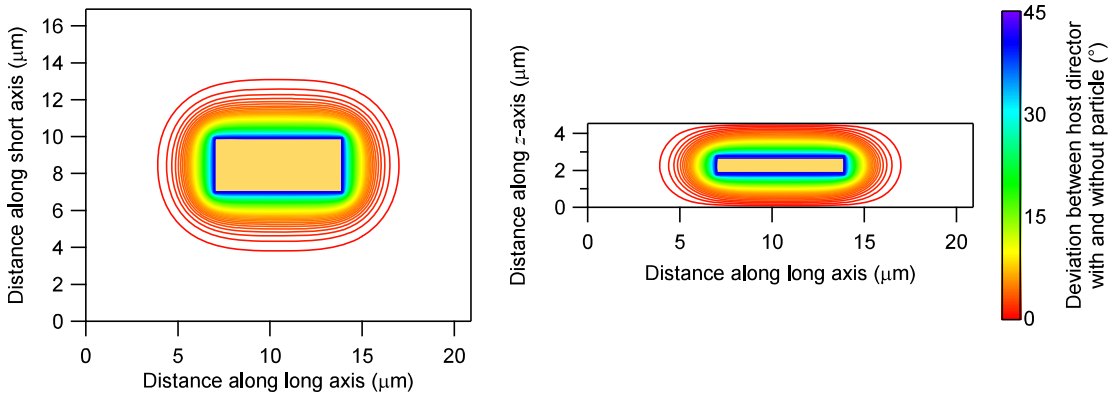
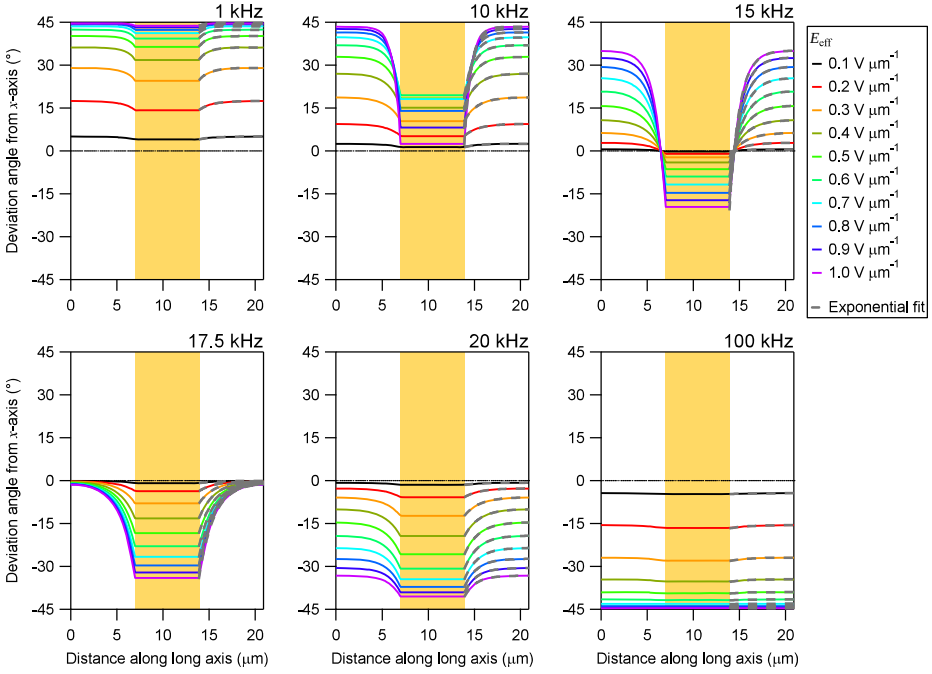


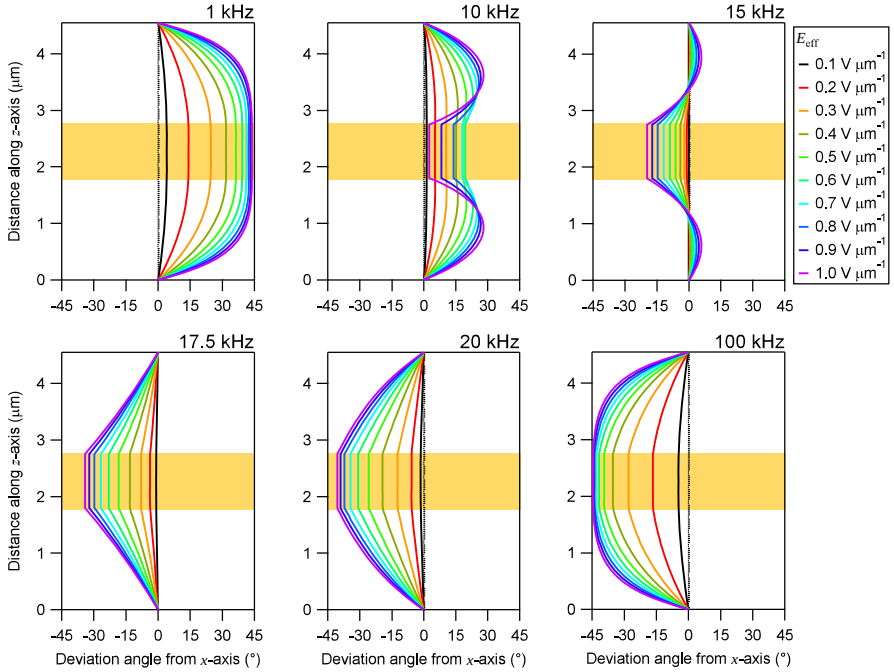
図 3.13: 構造体のまわりのホスト液晶に誘起された配向変形の素子中央部における面内方向（左），および構造体長軸に沿った構造体の中心におけるセル深さ方向（右）の等値線図（E_{eff} = 1.0 V μm^{-1}，10 kHz）．中央の網掛け領域（黄色）は構造体が占める領域を示す．

けるホスト液晶の回転角度を示す．構造体は，誘電異方性 $\Delta\varepsilon_p$ が負であることにより，回転角度が素子中央部のホスト液晶よりも常に負の方向を向いている．一方で，図 3.12b に示す両者の回転角度差は，$\Delta\varepsilon_{LC}$ と $\Delta\varepsilon_p$ の差が大きいときに増大する．この角度差によって，構造体のまわりのホスト液晶のセル面内における広がり・曲がり変形が誘起される．図 3.13 に構造体のまわりのホスト液晶に誘起される典型的な配向変形の例を示す（印加電界強度 1.0 V μm^{-1}，周波数 10 kHz）．また，図 3.14a,b にセル面内，および深さ方向におけるホスト液晶の配向変形のプロファイルの印加電界依存性をそれぞれ示す．面内のプロファイルは素子中央部に位置する構造体長軸に沿い，深さ方向のプロファイルは構造体の中心を通るように取得した．図 3.14a に示すように，面内変形は，バルクに向かい指数関数的に緩和する（破線）．一方，深さ方向では，図 3.14b に示すように，周波数に依存し異なるねじれ変形を示した．周波数が 1, 17.5, 20, 100 kHz のとき，すなわち $j\Delta\varepsilon_{LC}| \gg |\Delta\varepsilon_p j$ または $\Delta\varepsilon_{LC} = 0$，もしくは $\Delta\varepsilon_{LC}$ と $\Delta\varepsilon_p$ が同符号のとき，ねじれ変形は単調に増加する．しかしながら，$\Delta\varepsilon_{LC}$ と $\Delta\varepsilon_p$ が異符号で，かつそれらの絶対値が同等のとき，ねじれ変形はバルクで反転する．

自由エネルギーの表式に基づいた上述の観察により，$j\Delta\varepsilon_{LC}| \gg |\Delta\varepsilon_p j$ のとき，ホスト液晶の自由エネルギーが支配的となり，その再配向方向に従い構造体が回転する一方で，$j\Delta\varepsilon_{LC}| \ll |\Delta\varepsilon_p j$ のとき，構造体が有する静電エネルギーが支配的となり，これを最小化する方向に回転していることがわかる．さらに，10 kHz における構造体の回転角度の反転が生じる物理的な機構が次のように理解される．この周波数においては，ホスト液晶と構造体のそれぞれに対する静電トルクが逆方向にはたらく．低電界下では，構造体の静電エネルギーが小さく，ホスト液晶の配向変形に伴う弾性エネルギーの最小化が支配的となり，ホスト液晶の再配向に対し逆方向への構造体の回転は抑制される．電界強度の増加に伴い，静電エネルギーは電界強度の二乗に比例して増加するが，弾性エネルギーは，電界の強度に応じた配



(a)



(b)

図 3.14: (a) ホスト液晶のセル面内における（素子中央部において，構造体の中心を通るように取得した）構造体長軸方向に沿った配向変形のプロファイルの E_{eff} 依存性．破線は指数関数によるフィッティングを示す．(b) ホスト液晶のセル深さ方向における構造体中心を通るように取得した配向変形のプロファイルの E_{eff} 依存性．中央の網掛け領域（黄色）は構造体が占める領域を示す．

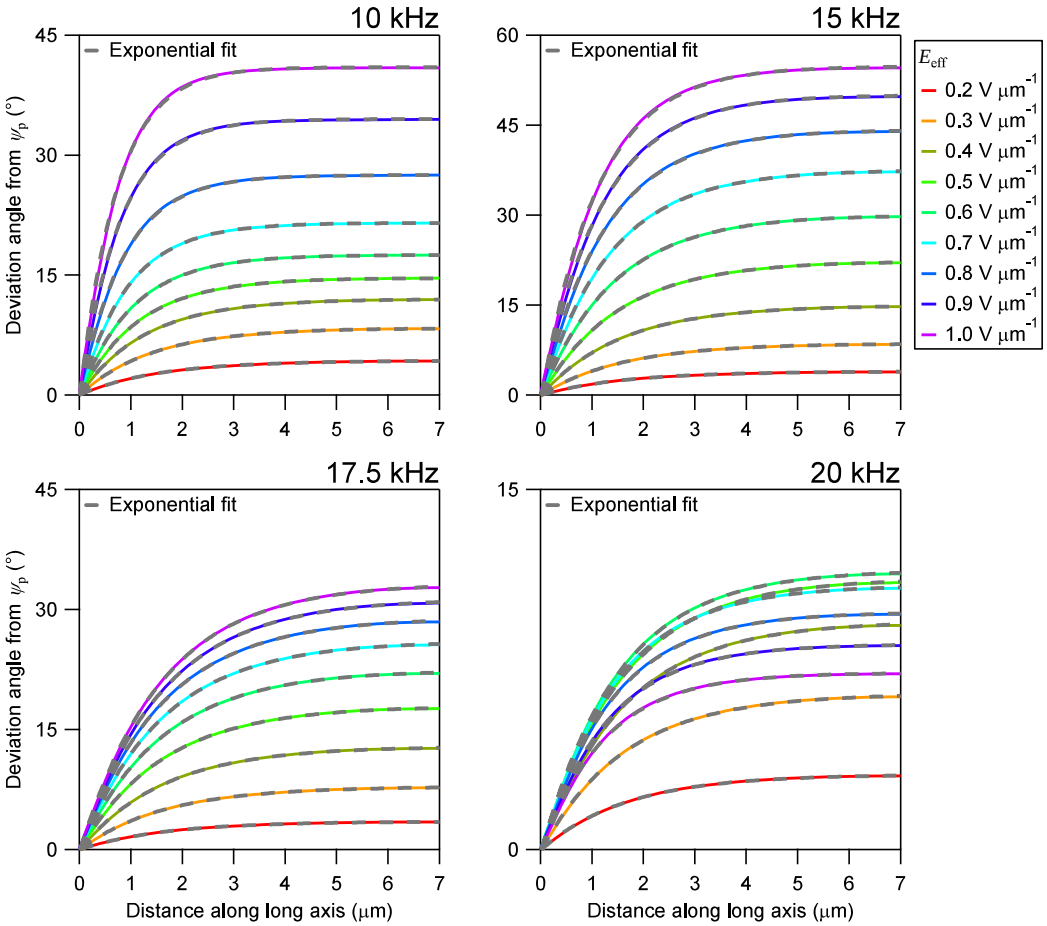
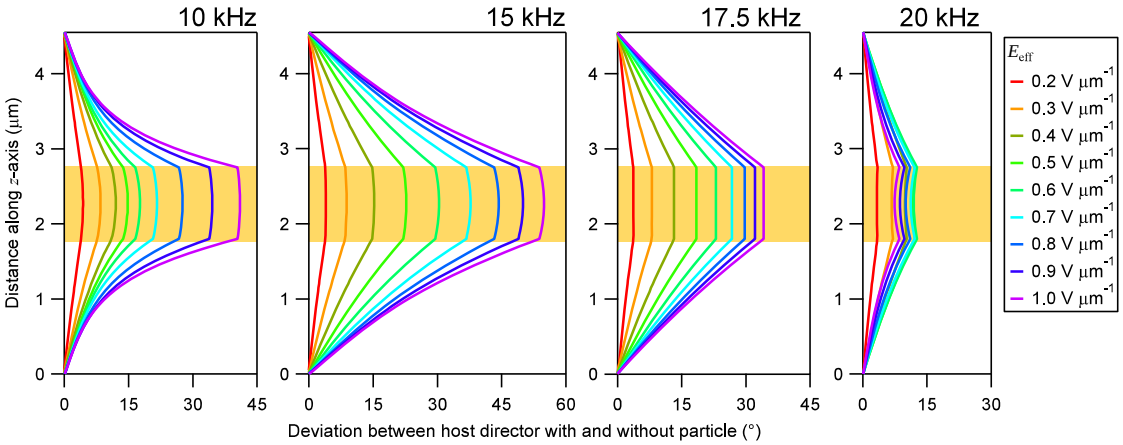


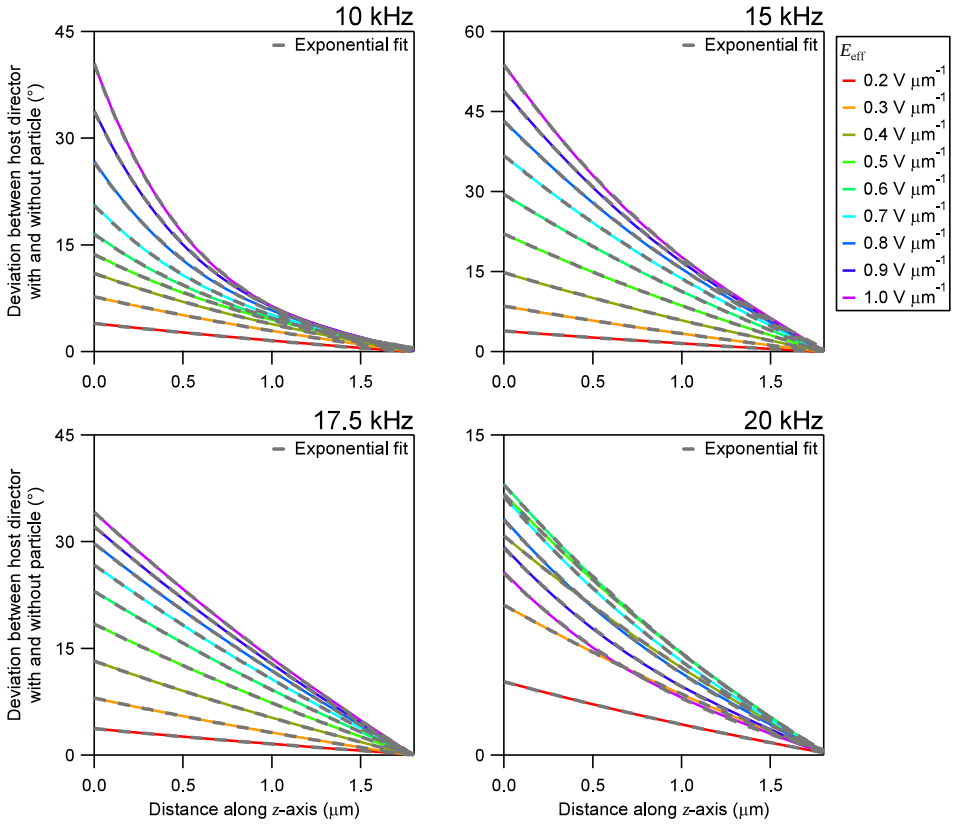
図 3.15: セル面内におけるホスト液晶と構造体の（素子中央部において構造体長軸に沿って取得した）配向角度差の E_{eff} 依存性．破線は指数関数によるフィッティングを示す．

向変形に依存する．したがって，電界強度が十分に大きくなると，ホスト液晶に逆らって構造体が回転し，それに伴いホスト液晶がねじれを反転させながら変形を増加させる方が系の自由エネルギー的に安定となる．したがって，構造体の回転方向の反転は，構造体の静電エネルギーの電圧に対する変化が応答を支配していることに起因している．

最後に，ホスト液晶の弾性異方性が，セル深さ方向および面内方向への変形の緩和にどのように寄与しているのかについて議論する．図 3.12b に示したホスト液晶と構造体の配向角度の差が小さい（$< 5°$）場合には誘起される変形は小さいため，ここでは印加電界周波数が 10–20 kHz かつ電界強度が 0.2 V μm^{-1} 以上のときの局所的な配向変形に着目した．面内および深さ方向における配向変形を図 3.15 および図 3.16 にそれぞれ示す．これらの配向変形に対し，それぞれ指数関数によるフィッティングを行い，得られた緩和定数を緩和長と定義しその電界依存性を評価した．図 3.17 に異なる印加電界強度および周波数における面内および深さ方向における配向変形の緩和長（τ_l, τ_d）とその比（τ_d/τ_l）を示す．なお，τ_d は構造



(a)



(b)

図 3.16: (a) セル深さ方向における構造体の有無による（構造体の中心を通るように取得した）ホスト液晶の配向角度差の E_{eff} 依存性，およびその (b) 構造体表面からの距離に対するプロット（実線）．中央の網掛け領域（黄色）は構造体が占める領域を示し，破線は指数関数によるフィッティングを示す．

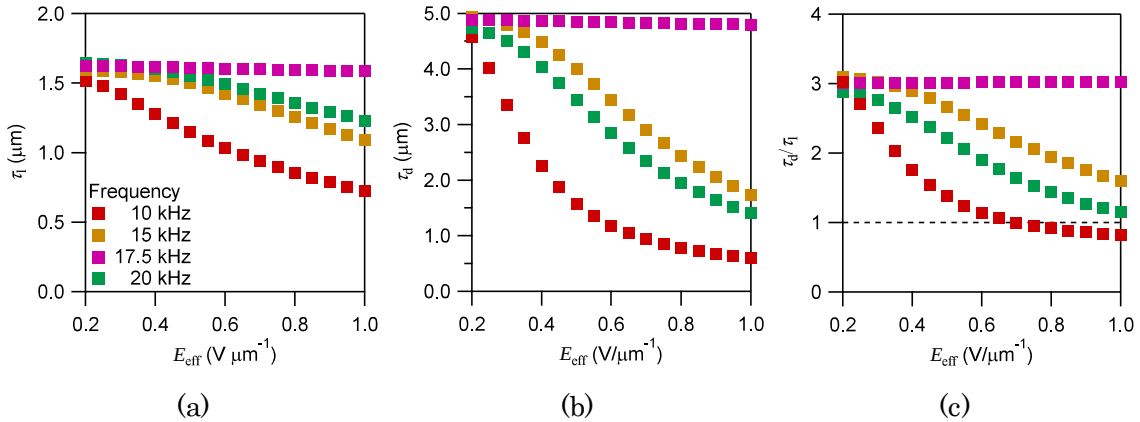


図 3.17: (a) 面内および (b) 深さ方向におけるホスト液晶の配向変形の緩和長（τ_l, τ_d），および (c) その比（τ_d/τ_l）.

体の有無によるホスト液晶のねじれ角の差より得た．$\Delta\varepsilon_{LC}$，0 の周波数（すなわち 10, 15, 20 kHz）では，τ_l および τ_d はともに，構造体とホスト液晶に十分大きい配向角度差が生じる高電界下において，静電トルクにより配向変形の緩和が促進されるため小さくなる．しかしながら，低電界下でその電界依存性は小さく，τ_d/τ_l はおよそ 3.0 に収束しており，本質的に深さ方向の変形の緩和長の方が面内方向よりも長いことを示す結果が得られた．このことは，今回用いた材料をはじめとする一般的な液晶材料の多くで，$K_{22} < (K_{11} + K_{33})/2$ の関係が成り立ち，プラナー配向への復元のためにはたらく弾性トルクが面内方向に比べ深さ方向で小さいことを考慮すれば自然である．そのような弾性異方性が，面外方向への配向ベクトルの逃げとしてのねじれ変形を誘起しうることが知られている [69]．このような影響を考えることは，とりわけ多数の構造体を含む液晶複合系において重要となると考えられる．

3.4 結言

一軸配向を有する分子配向微小構造体を，特定の周波数で誘電異方性の符号が反転する二周波駆動液晶内に導入し，その電界応答特性を実験的に評価した．印加電界の強度および周波数を変化させることにより，構造体の回転方向制御に成功した．その一方で，構造体の回転方向は必ずしもホスト液晶の再配向方向に従わないことが確認された．ホスト液晶の自由エネルギーと構造体が有する静電エネルギーの和の最小化計算に基づく理論的な考察より，観測された電界応答がホスト液晶と構造体の誘電異方性の差異で決まる両者の自由エネルギーの釣り合いが変化したことによるものであることが明らかとなった．また，ホスト液晶と構造体の誘電異方性の釣り合いを制御することにより，複合系における構造体およびホスト液晶の両者の配向構造を制御できることを見出した．

第 4 章

螺旋秩序を有する分子配向微小構造体／液晶複合系の電気光学特性および非一軸配向場を用いた応答特性改善

4.1 緒言

コレステリック液晶は，自己組織的に配向ベクトルが一次元方向に周期的にねじれた螺旋構造を有する液晶である [1]．この周期螺旋構造により，螺旋と同じ巻きの円偏光を Bragg 反射する選択反射特性を有する [70]．コレステリック液晶は誘電異方性を有し電界に応答することから，電界により選択反射バンドを制御する試みが行われてきた [71–73]．しかしながら，電界印加により螺旋構造の変歪が引き起こされるため，低速（数分以上）あるいは不可逆な応答を示すことが問題となっていた [74]．これを解決するための材料系として，コレステリック液晶を充填した素子内に高分子ネットワークを導入した高分子安定化コレステリック液晶が最もよく知られている [75–77]．高分子安定化コレステリック液晶を用いることで，高分子ネットワークによりコレステリック液晶の螺旋構造が安定化され，可逆的な反射特性制御が可能となる一方で，配向規制力を有する高分子ネットワークによる界面効果により運動性が低下し，駆動電圧が増加する（数 10 V から数 100 V）問題があり実用的ではなかった．

そこで，本章では，コレステリック液晶の螺旋構造の変歪によらない，螺旋秩序を有する分子配向構造体／液晶複合系を利用したコレステリック液晶の反射特性の制御手法を提案する．これまでにも，等方性媒質内に分散されたフレーク形状の螺旋秩序構造体を電界駆動した例はあったが，構造体の回転に対し復元力がはたらかず応答は不可逆であり，電界除去時の立下り応答は非常に低速（数分程度）であった [12, 31, 32]．一方，本研究では，内部にコレステリック液晶の螺旋秩序を有する円形プレート形状の構造体をネマティック液晶セル内に分散させ，セルの基板間に電界を印加した．構造体は，ホスト液晶の Frederiks 転移のしきい値以上の電圧印加によりセル面外方向に回転し，内部の螺旋秩序に起因した反射バンドおよび偏向角の制御を行った．また，本複合系は，内部に螺旋秩序が固定化された構造体の剛体回転を利用しており，反射特性の劣化は生じない．さらに，構造体の回転特性について，第 2 章で構築した理論モデルを基礎とした解析を行い，実験で得られた回転角度の電圧依存性を説明できることを明らかにした．また，構造体の上下面の分子配向がホスト液晶と

の弾性結合を支配していることを考慮し，ホスト液晶の配向にねじれ変形を導入することにより応答特性が改善することを明らかにした [78].

4.2 螺旋秩序を有する構造体の作製

4.2.1 局所重合に伴う螺旋ピッチの伸長

螺旋秩序を有する分子配向微小構造体は，混合光重合性ネマティック液晶（Merck, RMM141C），キラル剤（Merck, CD-X），および光重合開始剤（TCI, 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholinobutyrophenone）をそれぞれ重量比 93.2:4.0:2.8 で混合した光重合性コレステリック液晶試料を用いて行った．なお，キラル剤 CD-X の分子構造は公開されていない．試料を厚さ 12 μm のサンドイッチセルに充填した．セルの内側には，水平配向剤（JSR, AL1254）をスピンコート（500 rpm for 5 s, 4000 rpm for 30 s）により塗布し，150 °C で 1 時間の焼成を行ったのち，ラビング装置（EHC, RM-50）を用いて 5 往復のラビング処理を施した．素子内において室温下で試料が一軸配向していることを確認し，1.5.2 項に示した二光子励起レーザー直接描画法による構造体の作製を行った．レーザー走査領域は直径 15 μm の円とした．作製条件は，レーザーパワー密度を 4.3 MW cm^{-2}，レーザー露光時間を 9 μs μm^{-1} とした．この条件下で作製された構造体の高さをレーザー顕微鏡（KEYENCE, VK-9710）を用いて測定した結果，およそ 3.5 μm であった．

次に，偏光顕微鏡（Nikon, Eclipse LV100-POL）下においてデジタルカメラ（Canon, EOS Kiss X4）により，重合前のコレステリック液晶試料，および重合後にプラナー配向したネマティック液晶内に分散した螺旋秩序構造体の偏光顕微鏡像をそれぞれ撮影した．次に，それぞれの反射スペクトルを，受光径 1 mm のバンドルファイバーと接続されたマルチチャンネル分光器（Hamamatsu Photonics, PMA-11）を用いて測定した．得られた反射偏光顕微鏡像および反射スペクトルを図 4.1 に示す．重合前後ともに螺旋秩序に起因したコレステリック液晶に特有の選択反射バンドを示したが，重合前では反射バンドが 430–465 nm であったが重合後の構造体では 500–550 nm に長波長シフトした．これは，光重合性コレステリック液晶の局所重合に伴う螺旋ピッチの伸長によるものであると考えられる．今回用いたコレステリック液晶材料の平均屈折率を 1.65 と仮定し，重合前後の螺旋ピッチを見積もると，およそ 270 nm，および 320 nm となる．したがって，ピッチ伸長の割合はおよそ 20% となり，これは過去の報告と同等の値である [38, 39]．この螺旋ピッチの伸長は，局所重合に伴い構造体内部で選択的に光重合性液晶が消費され，構造体内部からキラル剤分子が拡散しその濃度が減少することにより誘起されたと考えられる．

なお，重合前のコレステリック液晶については，セル厚に勾配を有するくさび型セルに充填し，偏光顕微観察を行うことにより Grandjean-Cano 法 [79] によるピッチの見積もりを

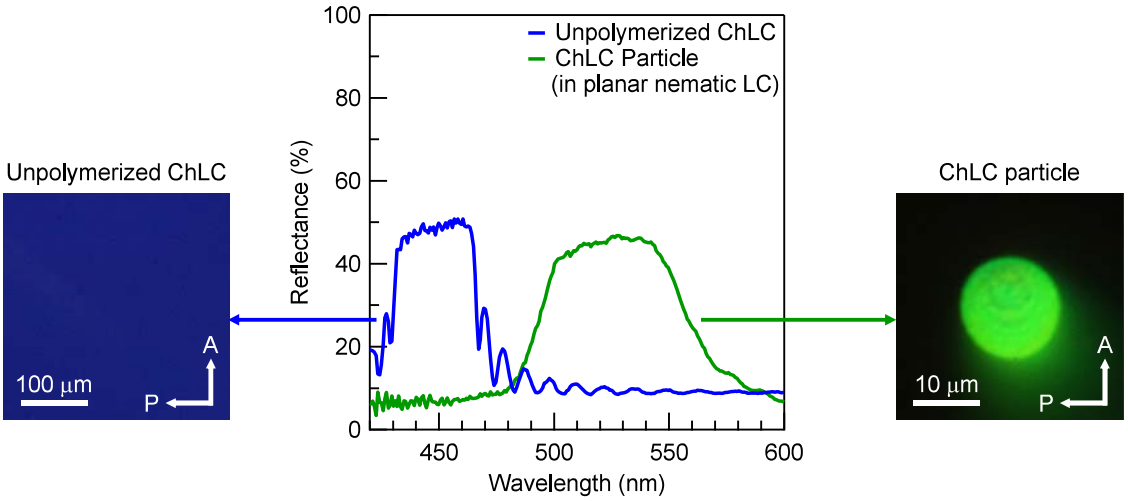


図 4.1: 重合前の光重合性コレステリック液晶および重合後の螺旋秩序構造体の反射偏光顕微鏡像および反射スペクトル.

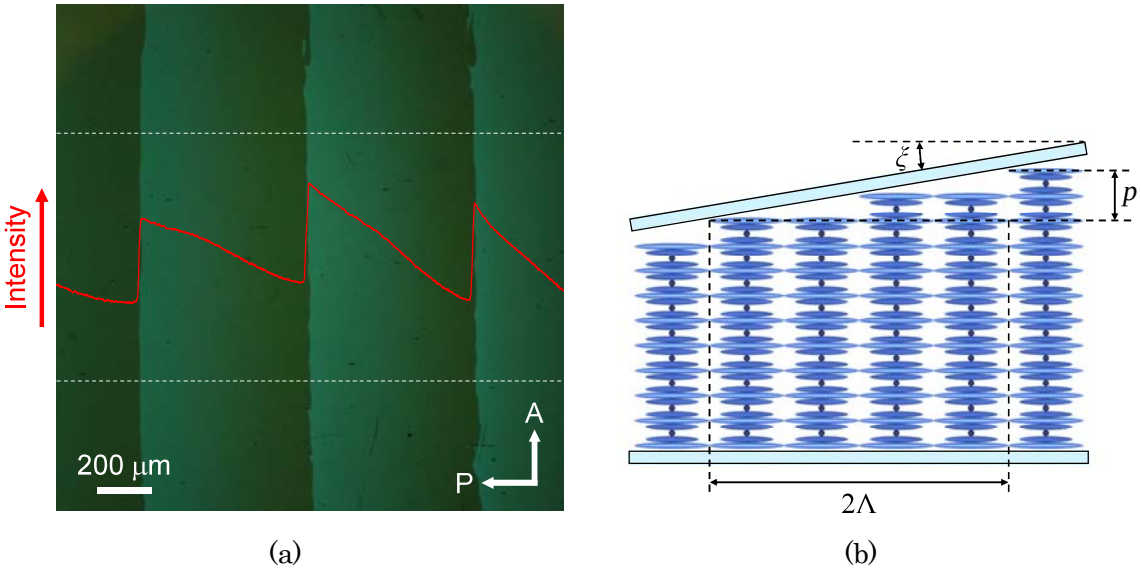


図 4.2: (a) くさび型セルにおける光重合性コレステリック液晶の反射偏光顕微鏡像. 赤線は, 白破線内の領域において平均化された光強度のプロファイルを示す. (b) くさび型セルにおけるコレステリック液晶の不連続な半ピッチ分の巻き数の変化を示す模式図.

行った．図 4.2a にコレステリック液晶充填後の反射偏光顕微鏡像を示す．なお，素子の不要な重合を避けるために，カットオン波長 475 nm のロングパスフィルタを顕微鏡の光路に挿入した．一般に，くさび型セルにおいては，セル厚の勾配が存在する方向にコレステリック液晶の不連続な半ピッチ分の巻き数の変化に伴う欠陥線が周期的に生じる．このとき，図 4.2b より，螺旋ピッチ p は，欠陥線の間隔を Λ，セルにおけるくさびの角度を ξ とすると，$p = 2\Lambda \tan\xi$ で与えられる．ここで，ξ はコレステリック液晶充填前にあらかじめセル厚の勾配を測定することにより得られ，今回は $\tan\xi = 2.2 \times 10^{-7}$ であった．また，Λ は図 4.2a における破線内の領域において平均化された光強度のプロファイル（赤線）から，$2\Lambda = 1.23$ mm と求められた．したがって，p はおよそ 270 nm と見積もられた．

4.2.2　構造体表面の分子配向

螺旋秩序構造体の表面の分子配向を調べるために作製した素子，およびその観察手法を図 4.3a に模式的に示す．ここでは，4.2.1 項と同様の方法で，螺旋秩序構造体を一方の基板上に固定されるように作製した．このとき，4 つの螺旋秩序構造体をレーザーの偏光方向を 45° ずつ異なる 4 つの方向に変えながら作製した．その後，セルを分解し，未重合の残留試料を除去した後，片面の基板を 90° 回転させて両基板における配向処理方向が互いに直交するようにセル厚 15 μm の TN セルを作製し，ネマティック液晶（Merck, 5CB）を充填した．この素子を用いて，偏光子の偏光軸を下基板のラビング方向に一致させ，検光子の偏光軸を 45° ずつ 4 つの異なる方向に変えながら，透過偏光顕微鏡像を撮影した．なお，透過偏光顕微観察に際し，構造体の反射バンドの影響を避けるために，中心波長 632 nm，半値全幅 10 nm のバンドパスフィルタを用いた．図 4.3b に，得られた構造体の透過偏光顕微鏡像を示す．4 つの構造体すべてにおいて，検光子の偏光軸がレーザー直接描画におけるレーザーの偏光方向と平行なとき明るく，垂直なとき暗く観察された．この結果より，セル内におけるネマティック液晶の分子配向が，下基板上でラビング方向に，構造体上でレーザーの偏光方向に一致しており，両者の間の配向ねじれに沿って入射直線偏光の偏光面が回転していることがわかる．よって，レーザー直接描画におけるレーザーの偏光方向によりコレステリック構造体表面の分子配向が決定されることが明らかとなった．一般に，分子配向構造体の配向規制力はその表面の分子配向で決まる．以上のことから，レーザー直接描画により作製された構造体は，その内部のバルクでは螺旋秩序を維持しながら，表面の配向のみがレーザーの偏光方向に揃っていると考えられる．

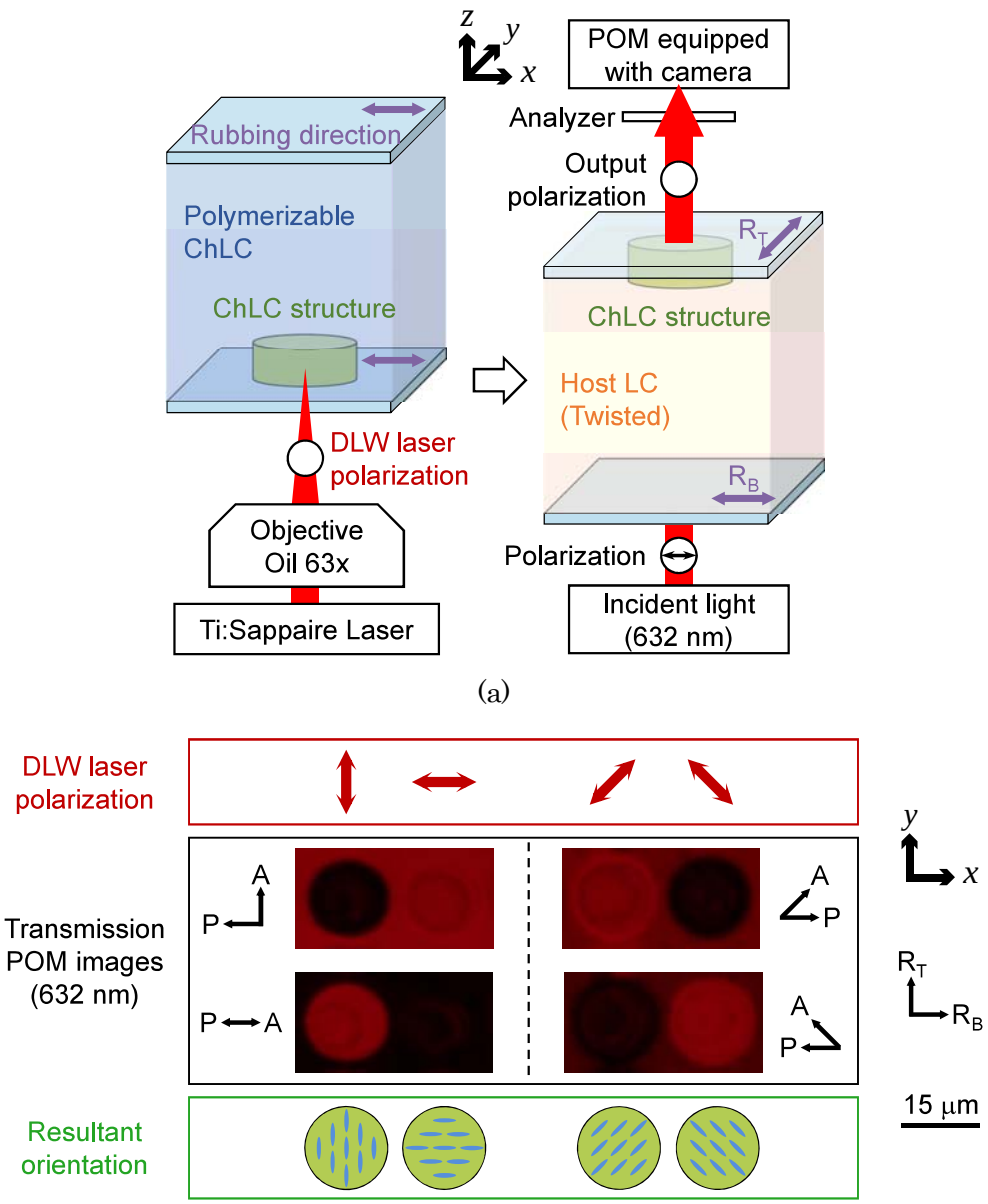


図 4.3: (a) 構造体表面の配向を明らかにするための実験における模式図．レーザー直接描画において 4 つの異なるレーザー偏光方向でプラナー配向したセルの基板上に作製したコレステリック構造体（左）および同じ基板を用いて作製した TN セルにおいて異なる検光子の角度による透過偏光顕微観察（右）．(b) 直接描画における異なるレーザーの偏光方向（上）に対する構造体の透過偏光顕微鏡像（中），および構造体表面の分子配向（下）．顕微鏡像は中心波長 632 nm のバンドパスフィルタを用いて，検光子の角度を変えながら撮影した．

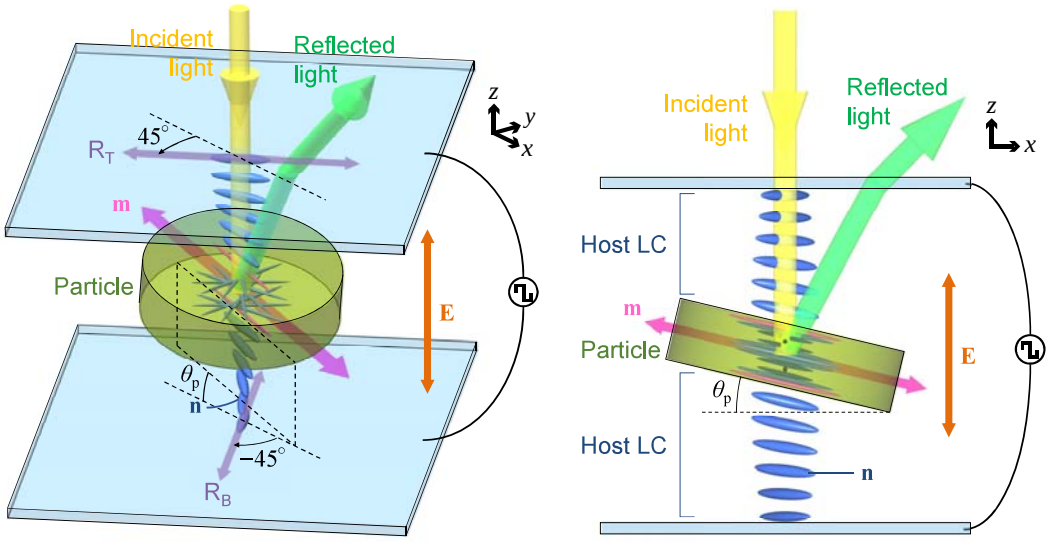


図 4.4: 螺旋秩序を有する円形プレート形状の分子配向構造体を含む 90°TN モード液晶セルの模式図.

4.3 素子作製

4.3.1 素子作製

図 4.4 に作製した素子の模式図を示す．4.2.1 項と同様の方法で，螺旋秩序構造体を作製した．構造体の作製後，セルを分解し，構造体のまわりの残留試料の吸収紙による除去と 5CB の追加を繰り返し，最終的に 5CB 内に構造体が分散された複合材料を得た．これを厚さ 15 μm の ITO 電極付きサンドイッチセルに封入した．セルの内側の両面には，構造体の作製に用いたセルと同様の水平配向処理を施しており，配向処理方向が上下基板で互いに直交する 90°TN セルの構成とした．

4.3.2 ホスト液晶置換の評価

構造体のまわりのホスト液晶が 5CB に置換されたことを確認するため，構造体のまわりのホスト液晶の偏光透過スペクトルを 2.3.1 項と同様の方法で測定した．その結果を図 4.5 に黒線で示す．一般に，90°TN セルにおける偏光透過率 T の理論式は，1.4 節に示した Jones 計算法より，以下のように与えられる．

$$T = T_{max} \cos^2 \sqrt{\left(\frac{\pi}{2}\right)^2 + \left(\frac{\pi \Delta nd}{\lambda}\right)^2} \tag{4.1}$$

上式を用いて，ホスト液晶が純粋な 5CB であると仮定した場合の計算値を，表 4.1 に示すパラメータを用いて計算した．ここで，A, B, C は 2.3.1 項で得た値を用いた．その結果を

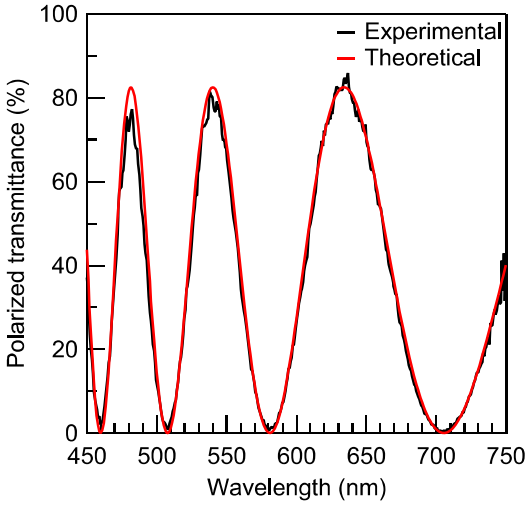


図 4.5: 構造体のまわりのホスト液晶（実験値）と純粋な 5CB（理論値）の偏光透過スペクトル.

表 4.1: 計算に用いたパラメータの値.

パラメータ	ホスト液晶
T_{max}	82.5%
d	14.8 μm
A	0.151
B	0.00429 μm^2
C	0.00133 μm^4

図 4.5 に赤線で示す．図 4.5 より，黒線（実験値）と赤線（理論値）はほぼ一致していることがわかる．このことから，ホスト液晶がほとんど完全に純粋な 5CB に置換されたことが確認された．

4.4 構造体の回転角度の電圧依存性

4.4.1 実験手法

構造体の回転運動の観察は，偏光顕微鏡下において，倍率 100×，NA = 0.90 の対物レンズ，および 27 °C に設定した加熱ステージ（Linkam, LTS420）を用いて行った．ファンクションジェネレータ（Agilent, 33220A）により発生させた矩形波交流電界を素子の電極間に印加し，応答をデジタルカメラを用いて撮影した．

4.4.2　実験結果

螺旋秩序構造体の電圧印加時における反射偏光顕微鏡像を図 4.6 に示す．電圧無印加時には底面を基板に対し平行に向けていた円形プレート形状の構造体は，電圧の増加に伴い底面を基板に対し垂直に向ける方向へ回転した．観測された構造体の回転挙動を解析するために，座標系を図 4.4 のように定義した．構造体が存在しない領域における 90°TN セルにおいて，素子中央部におけるホスト液晶は，上下基板において互いに直交するラビング方向に対して 45° の方向に配列しており，この方向を x 軸と定義し，上基板および下基板におけるラビング方向をそれぞれ +45° と −45° とした．また，構造体の回転を記述するために，構造体の上下面の分子配向方向を示す単位ベクトル m を導入した．0 V においては，セル内の構造体は m を x 軸および基板に対し平行に向けた．ここで，この構造体の状態を初期状態とし，m の x 軸に対する極角 θ_p を用いて，$\theta_p = 0$ とした．次に，基板間（z 軸方向）に電圧を印加すると，構造体は y 軸まわりに回転し，θ_p が増加した．得られた偏光顕微鏡像を用いて，構造体底面の楕円形状の投影に関し，その見かけの短軸を測定することにより θ_p を評価した．図 4.7 に，θ_p の印加電圧依存性を示す．構造体の回転における印加電圧のしきい値はホスト液晶の Frederiks 転移のしきい値と同等のおよそ 0.6 V であり，それ以上で電圧の増加に伴い単調に増加した．また，電圧を除去すると初期状態に戻る可逆的な応答を示した．

4.5　理論モデルによる解析

構造体の回転の駆動力は，構造体が有する静電エネルギー F_{elec} を最小化するためにはたらく静電トルク，およびホスト液晶の自由エネルギー F_{LC} を最小化するためにはたらく弾性トルクの 2 つであると考えられる．電界下における F_{elec} は，$F_{elec} = -(1/8)\varepsilon_0\Delta\varepsilon_p\pi D^2 h(\mathbf{m}\cdot\mathbf{E})^2$ で与えられる．ここで，ε_0 は真空の誘電率，$\Delta\varepsilon_p$ は螺旋秩序構造体の実効的な誘電異方性，D は構造体底面の直径，h は構造体の高さ，E は電界である．一方，電界下における F_{LC} は，$F_{LC} = \int_{LC}\left(f_{Frank} - (1/2)\varepsilon_0\Delta\varepsilon_{LC}(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})^2\right) dV_{LC}$ で与えられる．ここで，f_{Frank} はホスト液晶が有する Frank の弾性エネルギー密度，$\Delta\varepsilon_{LC}$ はホスト液晶の誘電異方性，n はホスト液晶の配向ベクトルを表す．また，$\int_{LC} dV_{LC}$ は構造体のまわりのホスト液晶全体の体積を表す．

今回の系では，全体のエネルギー $F = F_{LC} + F_{elec}$ を最小化するために印加電圧に応じ n の分布および m が変化すると考えられる．このモデルを基に，F を最小化する n の分布および m を数値的に求めた．解析では，構造体は TN セルの素子中央部で並進運動をすることなく回転運動のみ行うと仮定した．次に，F_{LC} の計算では，螺旋秩序を有する構造体を内部の配向が m に平行な薄い一軸配向を有する構造体として取り扱い，構造体の厚みとこれに伴う側面の影響を無視した．構造体の表面全体を考えると，m に平行な配向の面積は $\pi D^2/2+\pi Dh/2$ であり，m に垂直な配向の面積は $\pi Dh/2$ であることから，結局 $D/h+1 \gg 1$

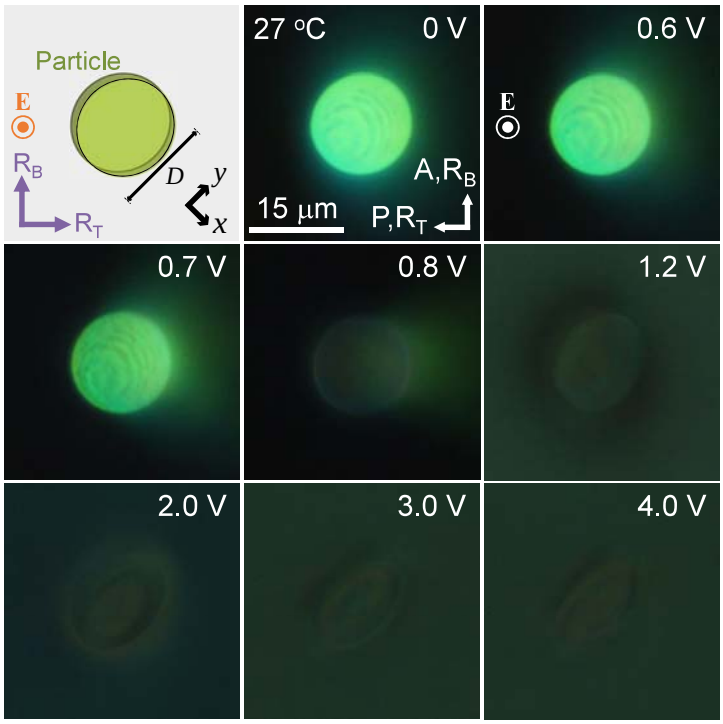


図 4.6: 電界印加時における構造体の模式図（左上）と反射偏光顕微鏡像の印加電圧依存性（その他）。

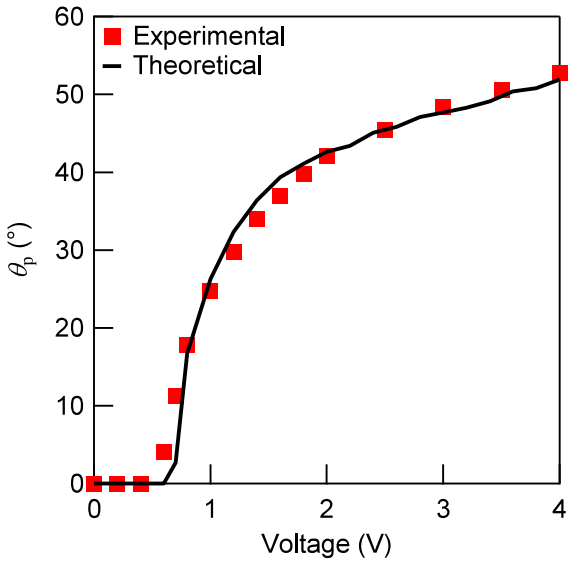


図 4.7: 構造体の回転角度の印加電圧依存性（点）とその理論曲線（実線）。

の条件が成り立てばこの取り扱いは妥当であるといえるが，今回の条件では，$D/h+1 \sim 5.3$ であり，条件を満たしているといえる．また，構造体の回転により，そのまわりのホスト液晶に三次元的に配向変形が誘起されるが，ここでは簡単のために，xz 平面における配向変形を解析し，自由エネルギーを y 方向に積算することにより準三次元的な解析を行った．この取り扱いにより，y 方向の配向変形が無視されるが，y 方向に基板と構造体間の液晶層厚の勾配が存在せず，構造体が一様な配向を有していることから，その寄与は小さいと考えられる（y 方向の配向変形が生じる領域の大きさは主に構造体の縁のみで生じることから D に依存する一方で，xz 平面の変形は D^2 に依存することからも明らかである）．境界条件は，基板上でラビング方向，構造体表面で m 方向に沿い，ともにプレチルト角 θ_0 で強い配向規制力を有するとした．次に，F_{elec} の計算においては，構造体全体の体積（$= \pi D^2 h/4$）を考慮した．また，作製した構造体内の螺旋ピッチは h に対し十分小さいため，螺旋軸方向の誘電率が m 方向の誘電率に比べ小さい一軸性誘電体として取り扱うことができ，構造体内の分子の配向ベクトルに平行方向の誘電率と垂直方向の誘電率をそれぞれ ε_k，$\varepsilon_?$ とすると，構造体の実効的な誘電異方性 $\Delta\varepsilon_p$ は，$\Delta\varepsilon_p \approx (\varepsilon_k + \varepsilon_?)/2 - \varepsilon_? = (\varepsilon_k - \varepsilon_?)/2$ で与えられる．いま，n の方位角 $\psi(x,z)$ と極角 $\theta(x,z)$，m の極角 θ_p および電界強度 E を用いて，$n = (\cos\psi(x,z)\cos\theta(x,z), \sin\psi(x,z)\cos\theta(x,z), \sin\theta(x,z))$，$m = (\cos\theta_p, 0, \sin\theta_p)$ および $E = (0,0,E)$ として記述でき，ゆえに F は

$$F = \int_{LC}\left(f_{Frank} - \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon_{LC}E^2\sin^2\theta(x,z)\right)dV_{LC} - \frac{1}{8}\varepsilon_0\Delta\varepsilon_p E^2\pi D^2 h\sin^2\theta_p \tag{4.2}$$

となり，

$$\begin{aligned}
f_{Frank} = {} & \frac{1}{2}K_{11}\left(\sin\psi(x,z)\cos\theta(x,z)\frac{\partial\psi(x,z)}{\partial x}\right. \\
& \qquad \left. + \sin\theta(x,z)\cos\psi(x,z)\frac{\partial\theta(x,z)}{\partial x} - \cos\theta(x,z)\frac{\partial\theta(x,z)}{\partial z}\right)^2 \\
& + \frac{1}{2}K_{22}\left(\sin\theta(x,z)\cos\theta(x,z)\cos\psi(x,z)\frac{\partial\psi(x,z)}{\partial x}\right. \\
& \qquad \left. - \cos^2\theta(x,z)\frac{\partial\psi(x,z)}{\partial z} - \sin\psi(x,z)\frac{\partial\theta(x,z)}{\partial x}\right)^2 \\
& + \frac{1}{2}K_{33}\left[\cos^2\theta(x,z)\left(\cos\psi(x,z)\cos\theta(x,z)\frac{\partial\psi(x,z)}{\partial x} + \sin\theta(x,z)\frac{\partial\psi(x,z)}{\partial z}\right)^2\right. \\
& \qquad \left. + \left(\cos\psi(x,z)\cos\theta(x,z)\frac{\partial\theta(x,z)}{\partial x} + \sin\theta(x,z)\frac{\partial\theta(x,z)}{\partial z}\right)^2\right]
\end{aligned} \tag{4.3}$$

である．ここで，K_{11}，K_{22} および K_{33} はそれぞれ広がり，ねじれ，曲がりの弾性定数を表す．（ここで，$E = V/d$ であり，d はセル厚，V は印加電圧を示す．）また，構造体のまわ

表 4.2: 計算に用いたパラメータの値.

パラメータ			値
セル厚		d	14.8 μm
プレチルト角		θ_0	1.8°
ホスト液晶	広がりの弾性定数	K_{11}	5.7 pN
	ねじれの弾性定数	K_{22}	3.7 pN
	曲がりの弾性定数	K_{33}	7.5 pN
	誘電異方性	$\Delta\varepsilon_{LC}$	12
構造体	誘電異方性	$\Delta\varepsilon_p$	2.5
	直径	D	15 μm
	高さ	h	3.5 μm

りのホスト液晶（$\int_{LC} dV_{LC}$）における積分領域は，深さ方向にはセル厚全体，y 方向には構造体の直径サイズとし，x 方向には，計算上，構造体の縁から 10 μm までの領域とした．表 4.2 に計算に用いたパラメータを示す．また，得られた構造体の回転角度の電圧依存性を図 4.7 に実線で示す．モデルに基づく計算結果は，螺旋秩序構造体の回転挙動について，実験で得られた依存性をよく再現した．なお，計算に用いた物性値は，第 2 章において取り扱った，同一の光重合性液晶材料より作製した一軸配向を有する構造体の場合と同一の値であり，フィッティングパラメータは用いていない．

得られた構造体の回転は，表面の配向規制力に由来した構造体とホスト液晶の弾性結合によるものであり，ゆえに電圧により角度の精密な制御が可能である．構造体はその底面で m に沿った強い配向規制力を有しているため，その回転により基板と構造体との間のホスト液晶の広がり・曲がり変形が生じ，結果として両者の応答が結合する．さらに，4.6.2 項で比較するように，プラナー配向セルの代わりに TN セルを用いることも再現性のある応答を得るために重要である．図 4.8 に，プラナー配向セルおよび TN セルにそれぞれ構造体を導入した場合の模式図を示す．底面の配向が m に揃った螺旋秩序構造体を配向ベクトル n 方向にプラナー配向したネマティック液晶セル内に導入した場合，構造体は m と n が平行になるように自発的に配列する．しかしながら，この場合には構造体の n（k x 軸）まわりの回転に対し，yz 面内で配向変形が誘起されない（図 4.8a において灰色の網掛け領域の配向は変化していない）ため，構造体の側面の寄与が非常に小さいことを考慮すれば，構造体は n まわりにほとんど自由に回転することが可能である．これは，電界無印加時における構造体の初期配向が一意に定まらないことを意味しており，したがって立下り応答が非常に低速と

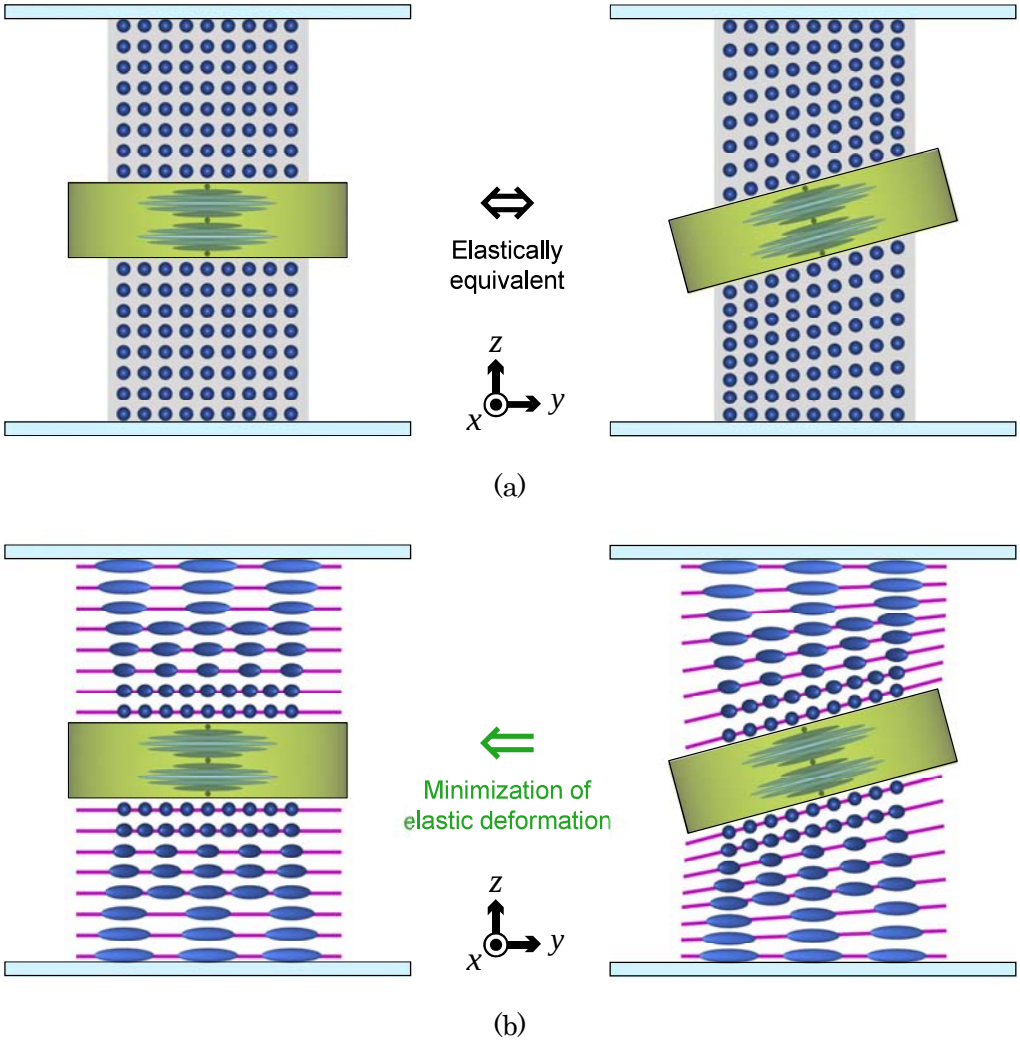


図 4.8: (a) プラナー配向セル，および (b)TN セル内に分散された構造体の x 軸まわりの回転前（左）および回転後（右）におけるホスト液晶の配向．図において，灰色の網掛け領域では配向ベクトルはすべて x 軸方向を向いており，赤紫線は，向きが等しい配向ベクトルを結んでいる．

なる．それに対し，TN セルの場合，あらかじめ与えられた深さ方向のねじれ変形によって，構造体の x 軸まわりを含む任意の回転に対し，ホスト液晶の配向変形が誘起される（図 4.8b において赤紫線の傾きが変化している）ため，初期配向が一意に定まる．以上のことから，TN セル内における構造体の可逆的な応答は，電界除去時において弾性エネルギー的に最も安定な配向への弾性的復元により実現されているといえる．

4.6 電気光学特性

4.6.1 実験手法

螺旋秩序構造体の剛体回転に伴う反射光の強度および偏向角の変化の評価は，偏光顕微鏡下において，倍率 100×，NA = 0.90 の対物レンズ，および 27 °C に設定した加熱ステージ上で行った．ファンクションジェネレータにより発生させた矩形波交流電界を素子の電極間に印加し，マルチチャンネル分光器を用いて，反射および透過スペクトルの電圧依存性を取得した．また，偏向特性は，光路に Bertrand レンズを挿入し，対物レンズの後焦点面像をデジタルカメラを用いて撮影し測定した．動特性は，偏光顕微鏡下において中心波長 532 nm, 半値全幅 10 nm のバンドパスフィルタを光路に挿入し，電圧印加および除去に伴う反射光強度の時間変化を光電子増倍管（Hamamatsu Photonics, H10722）を介してオシロスコープ（Tektronix, TDS3012）を用いて測定した．このとき，コア径 200 μm の光ファイバーを用いており，測定スポット径はおよそ 2 μm である．なお，比較のために構造体が存在しない領域におけるホスト液晶の動特性についても 2.2.2 項と同様の方法で測定した．

4.6.2 実験結果

図 4.9a,b に構造体の反射および透過スペクトルの電圧依存性を示す．電圧を印加すると，構造体が角度 θ_p 回転し，反射光が $2\theta_p$ の角度で偏向する．電圧の増加に伴い偏向角が増大するが，反射モードにより偏向した反射光を検出する場合，対物レンズの NA で決まる偏向角の検出限界が存在することから，図 4.9a における反射率の低下は偏向角が検出限界を超えたため生じたものと考えられる．この検出限界角度を θ_{NA} とすると，$NA = \sin\theta_{NA}$ の関係から $\theta_{NA} = 64°$ と求められる．また，このときホスト液晶の平均屈折率を n_{LC} とすると，Snell の法則より，

$$n_{LC} \sin 2\theta_p = \sin\theta_{NA} \tag{4.4}$$

であるから，5CB の平均屈折率 $n_{LC} = 1.593$ [55] を用いて 17° と求められる．反射率の低下は 0.7–0.8 V で起こっており，図 4.7 に示した θ_p の電圧依存性と一致した．また，図 4.9b の透過スペクトルでは．構造体の回転に伴う入射角の増加により，螺旋構造の見かけのピッチが短くなり反射バンドが短波長シフトした [80]．また，螺旋構造を変歪させることなく構造体の剛体回転を利用しているため，反射特性が劣化することなくバンド形状が維持されている．なお，反射スペクトルにおいてバンドの短波長シフトが見られないのは，今回の測定系では反射モードにおいて入射光の角度広がりが大きく（~16°），反射スペクトルはその積算として得られるためである．

次に，顕微鏡における対物レンズの後焦点面像の電圧依存性を図 4.10 に示す．各像において，緑色の六角形の大きさは入射光の角度広がり（空気中でおよそ 16°）を示しており，

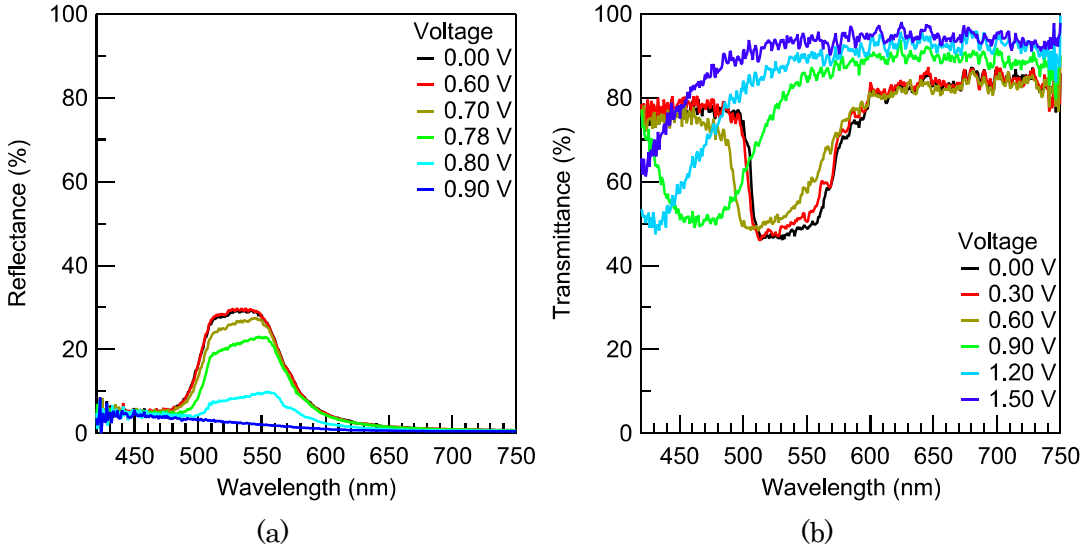


図 4.9: 構造体の (a) 反射スペクトルおよび (b) 透過スペクトルの印加電圧依存性.

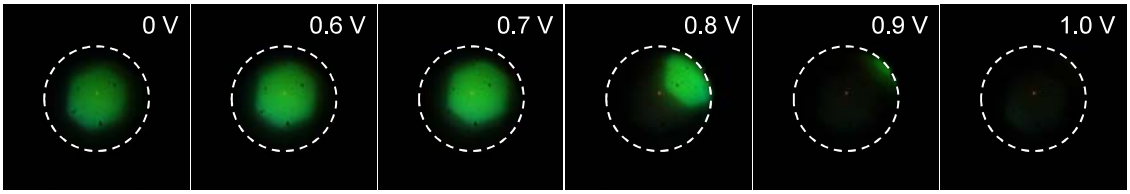


図 4.10: 対物レンズの後焦点面像の電圧依存性.

白色の破線が対物レンズの NA で決まる偏向した反射光の検出限界（空気中でおよそ 64°）を示している．偏向角は，六角形の中心と破線で示された円の中心の距離に対応している．図より，構造体の回転による反射光の偏向が明瞭に観察でき，およそ 0.6 V が印加電圧のしきい値であり，およそ 0.9 V で検出限界角の 64° を超えていることがわかる．

続いて，電気光学効果の応答時間を測定した．図 4.11a,b に，構造体上に測定スポットを合わせ取得した，2.0 V の電圧印加時および除去時の典型的な反射光強度の時間変化をそれぞれ示す．また，図 4.11c に，電圧印加，除去に伴う反射光強度の時間変化に対する全変化量における 10–90% の変化に要する時間として評価した構造体の応答時間，および，構造体が存在しない領域において計測した電圧印加，除去に伴う偏光透過光強度の時間変化に対する全変化量における 10–90% の変化に要する時間として評価したホスト液晶の応答時間の電圧依存性を示す．構造体の応答特性は，ホスト液晶と同様に，立ち上がり時間は電界強度の増加に伴い単調に減少する一方で，立下り時間はほとんど電界強度に依存しなかった．

構造体の応答時間はホスト液晶と比べ低速であるが，サイズを小さくすることにより応答時間を改善することが可能である．本複合系において，構造体のサイズは十分小さ

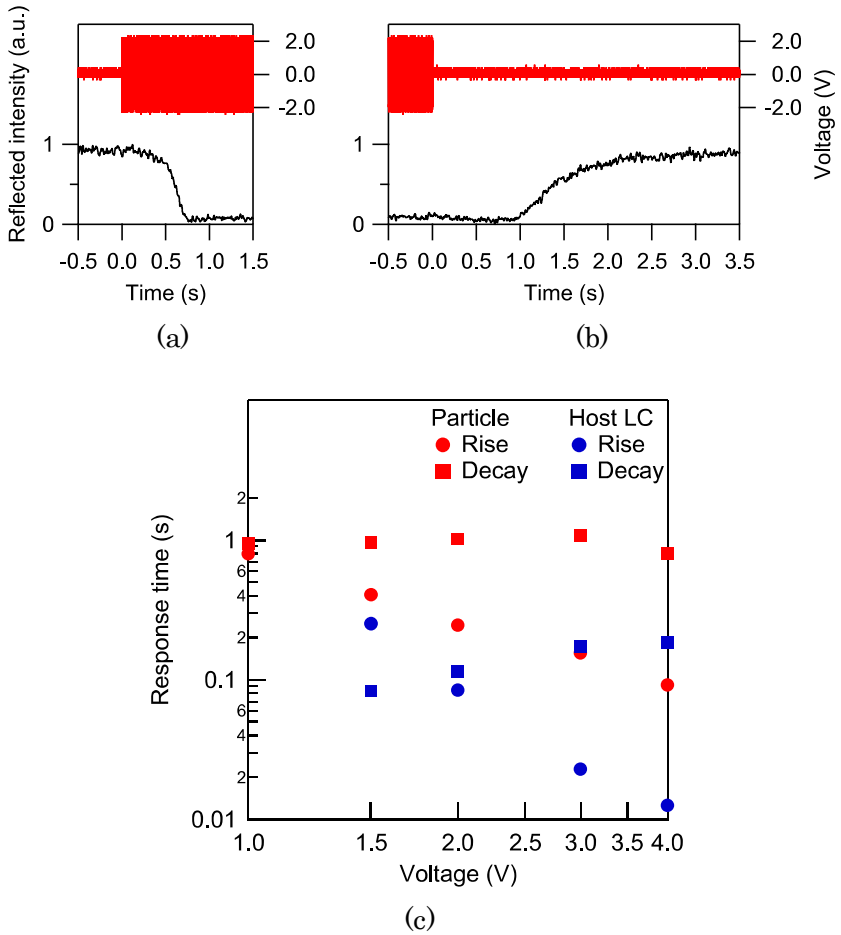
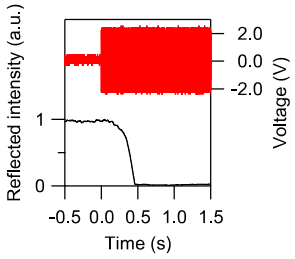


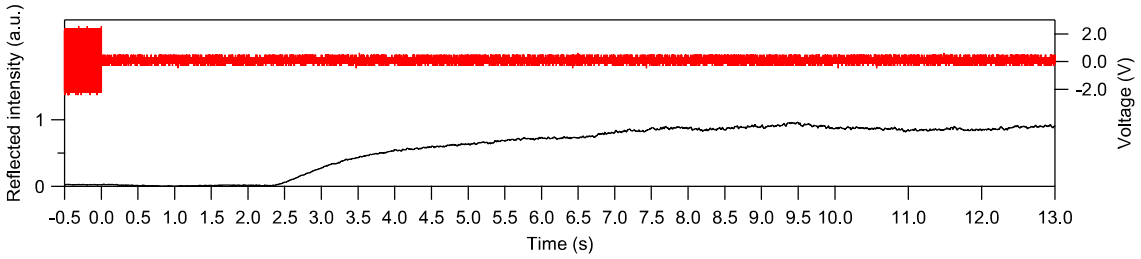
図 4.11: TN 配向セルにおける構造体の (a) 電圧（2.0 V）印加時，および (b) 除去時の過渡応答波形．(c) 構造体およびホスト液晶の応答時間の印加電圧依存性．

く，慣性モーメントは無視できる．これより，構造体の運動方程式は，電圧除去時を考えると $T_{elas} = T_v$ と表され，構造体の直径 D，および $\dot{\theta}_p = (\partial\theta_p/\partial t)$ を用いて $T_{elas} \propto D^2$, $T_v \propto D^3\dot{\theta}_p$ [6] となる．したがって，$\dot{\theta}_p \sim D^{-1}$ が得られ，応答時間が D に比例することがわかる．また，2.3.3 項で明らかにしたように，構造体とホスト液晶のそれぞれの応答は互いに結合しているため，セル厚を減少させホスト液晶の応答を高速化することも応答改善に有効であると考えられる．ただし，このような解析はホスト液晶の配向ベクトルに対し十分に大きな構造体サイズを仮定し，また流れ場を無視しているため，より小さいサイズの構造体を取り扱う場合には，構造体の側面を含めた形状の効果，あるいは流れ場の影響を考慮する必要があると考えられる．

また，比較のためにプラナー配向セルを用いた場合の応答を測定した．図 4.12a,b にその結果を示す．TN セルに比べ，立下り応答が大幅に低速になっており，また値の変動が継続することがわかる．これは，プラナー配向セルにおいては，電圧除去時におけるホスト液晶



(a)



(b)

図 4.12: プラナー配向セルにおける構造体の (a) 電圧（2.0 V）印加時，および (b) 除去時の過渡応答波形．

の配向ベクトルまわりの構造体の回転に対し，弾性トルクがはたらかないためであると考えられる．この結果から，ホスト液晶へのねじれの付与により応答が改善することが示された．なお，今回は TN セルを用いることによりホスト液晶に 90° のねじれ変形を与えているが，必ずしもねじれ角が 90° でなくてもよく，またねじれ変形でなくてもよい．一般に，初期状態において構造体の上下にホスト液晶の配向変形が付与されるようなジオメトリとすることにより，同様の応答改善効果が得られると考えられる．

4.7 結言

内部にコレステリック構造を有し，かつ底面の配向が揃った構造体をねじれネマティック液晶内に導入し，その電気光学特性を実験的に評価した．構造体の回転角度は，ホスト液晶の Frederiks 転移のしきい値以上の電圧印加により連続的かつ可逆的に制御可能であり，上下面の配向が平行な構造体の場合には，一軸配向を有する構造体と同様の取り扱いによる理論予測が可能であることを見出した．電圧印加に伴う構造体の回転により，連続的かつ可逆的に Bragg 反射の制御および偏向角の制御が可能であり，0.9 V で 64° の偏向角が得られた．さらに，TN 素子を用いることにより，電界除去時において構造体に対し効果的に弾性復元力がはたらくため，プラナー配向素子を用いた場合と比べ，立下り応答が改善することを示した．

第 5 章

結論

本研究では，分子配向微小構造体／液晶複合系における両者の弾性結合と各々の誘電異方性に基づく電気光学特性を実験的に明らかにした．また，複数の複合系における挙動を理論モデルを構築して明らかにすることにより，弾性結合した構造体とホスト液晶それぞれの物性値の釣り合いによりその応答が決まることを示した．さらに，機能化の実証例として，構造体に光反射機能を付与することにより，電圧による構造体の回転制御に基づいた連続的かつ可逆的な Bragg 反射および偏向角制御を実現した．各章において得られた知見を以下に示す．

第 2 章では，一軸配向を有する分子配向微小構造体とネマティック液晶とを組み合わせることにより，構造体の回転角度を電界により連続的かつ可逆的に制御できることを実験および理論の両面から明らかにした．はじめに，液晶セル内における構造体の電界に対する応答特性を，偏光顕微観察により評価した．電界無印加時に表面の配向をホスト液晶の配向と一致させ静止した構造体は，電界印加により表面の配向と電界の方向のなす角を小さくする向きに剛体回転した．構造体の回転角度は，電界強度の増加に伴い単調増加し，表面の配向と電界の方向が平行になる回転角度で最大となった．また電界を切ると初期状態に戻る可逆的な応答特性を示した．得られた回転角度の電界強度依存性は，ホスト液晶の自由エネルギーおよび構造体が有する静電エネルギーの和が最小化される角度として，理論的に記述できることを見出した．次に，過渡応答特性について，偏光透過光強度の時間変化を測定し，応答時間として評価した．構造体の応答はサイズの微細化に伴い高速化し，ホスト液晶に近づくことが明らかとなった．一方で，構造体近傍のホスト液晶は，構造体が存在しない場合と比べ立下り応答が高速化することが明らかとなった．このときの構造体およびホスト液晶の動特性は，ホスト液晶と構造体の両者の運動方程式を連立して解くことにより，理論的に記述できることを見出した．

第 3 章では，一軸配向を有する分子配向微小構造体と誘電異方性の絶対値および符号が印加電界の周波数に依存する二周波駆動液晶との複合系を用いて，ホスト液晶および構造体それぞれの誘電異方性の均衡と系全体の電界応答特性との関係を明らかにした．偏光顕微観察により，印加電界の強度および周波数を変化させた場合の構造体の回転角度を評価した．その結果，構造体の回転方向は必ずしもホスト液晶の再配向方向に従わないことが確認され

た．観測された電界応答について理解するために，構造体のまわりのホスト液晶の三次元的な配向変形を考慮したホスト液晶の自由エネルギーと構造体が有する静電エネルギーの和の最小化計算を行い，理論的な考察を行った．その結果，ホスト液晶の誘電異方性の絶対値が構造体に比べ十分大きい場合には，ホスト液晶の自由エネルギーが支配的となり，ホスト液晶の再配向方向に従い構造体が回転する一方，ホスト液晶の誘電異方性が小さくなると，構造体が有する静電エネルギーが支配的となり，これを最小化する方向に回転することが明らかとなった．さらに，両者の誘電異方性の絶対値が同等で，かつ符号が異なる場合，低電界下ではホスト液晶の自由エネルギーが，高電界下では構造体が有する静電エネルギーがそれぞれ支配的となることにより，低電界下でホスト液晶の再配向方向に回転していた構造体は，高電界下で回転方向を反転させ，自身が有する静電エネルギーを最小化する方向へ回転する特異な振る舞いを発見した．以上の結果から，ホスト液晶と構造体の誘電異方性の釣り合いを考慮することにより，複合系における構造体とホスト液晶の両者の配向構造を制御できることを見出した．

第 4 章では，表面配向が制御された螺旋秩序を有する分子配向微小構造体とねじれネマティック液晶素子を組み合わせることにより，構造体の回転角度を連続的かつ可逆的に制御できることを実験および理論的な考察により明らかにした．さらに，本素子の利用により構造体の回転に起因した反射バンドおよび偏向角の制御が可能であることを示した．はじめに，光重合性コレステリック液晶を用いてレーザー直接描画法により作製される構造体の分子配向について偏光顕微観察により調べた．その結果，構造体内部に螺旋秩序が保持されたが，そのピッチは重合前と比べおよそ 20% 伸長した．また，直線偏光のレーザーを用いることにより，上下面の分子配向がレーザーの偏光方向に揃うことが確認された．作製した構造体をねじれネマティック液晶内に導入し，その電気光学応答を偏光顕微鏡下で観察した．構造体は，電界無印加時には底面を基板に対して平行に向け，底面の配向を素子中央部におけるホスト液晶の分子配向に一致させた．また，ホスト液晶の Frederiks 転移のしきい値以上の電圧印加により，底面を基板に垂直に向ける方向，すなわち底面の配向と電界の方向のなす角を小さくする向きに回転し，その回転角度は電圧の増加に伴い単調増加した．得られた回転角度の電界強度依存性は，ホスト液晶の自由エネルギーおよび構造体が有する静電エネルギーの和が最小化される角度として，理論的に記述できることを見出した．また，構造体内部の螺旋秩序に起因した反射バンドは，構造体の剛体回転に伴い短波長側にシフトすることが確認された．次に，反射光の偏向角を評価するために，対物レンズの後焦点面における反射偏光顕微鏡像の電圧依存性を取得した．その結果，およそ 0.9 V で 64° の偏向角が得られることが確認された．最後に，過渡応答特性について，反射光強度の時間変化を測定した結果，構造体の応答時間は数秒程度であり，プラナー配向したネマティック液晶素子を用いた場合と比べ，ねじれネマティック液晶素子を用いた場合の立下り時間が改善することを示した．

以上の結果により，単一の分子配向微小構造体とネマティック液晶の複合系における基礎的な電界応答特性が明らかとなり，さらに構造体への光機能の付与および適切な駆動モードの選択による複合系の光制御への適用例が示された．今後，分子配向微小構造体／液晶複合系の光学素子への応用に向けたさらなる研究の発展が期待される．例えば，パターン電極を形成したサンドイッチセルを用いるなどして構造体の回転方向を制御することにより，螺旋秩序を有する構造体を用いた光偏向が二次元面内で実現できる可能性がある．また，本研究では，構造体表面の分子配向が一軸かつ上下面で揃った構造体を用いたが，光配向法などを利用することで，表面配向がパターン制御された構造体の作製も可能であると考えられる．このとき，例えば，構造体底面の中心に配向の特異点を与えるなどして，構造体のトポロジーを変化させることが可能である．構造体のトポロジーは，液晶内での構造体の相互作用および配列挙動に影響を与えることが知られており，とりわけ素子の大面積化を前提とした，多数の構造体が含まれる液晶複合系を取り扱うときに，重要であると考えられる．

本博士論文において，構造体表面の分子配向と周囲の液晶の弾性結合を考慮に入れた駆動モードに基づく構造体の連続的かつ可逆的な回転制御手法を駆動モデルにより考察するとともに，機能の付与による液晶の新規光制御を提案した．これにより，液晶の新しい光学素子応用の可能性が示された．

参考文献

[1] P. Yeh and C. Gu, Optics of Liquid Crystal Displays, Wiley, Hoboken, 2010.

[2] 液晶便覧編集委員会, 「液晶便覧」, 丸善, 2000.

[3] D. Coates, "Polymer-dispersed liquid crystals," J. Mater. Chem., 5, 2063 (1995).

[4] T. A. Wood, J. S. Lintuvuori, A. B. Schofield, D. Marenduzzo, and W. C. K. Poon, "A self-quenched defect glass in a colloid-nematic liquid crystal composite," Science, 334, 79 (2011).

[5] T. Zhang, C. Zhong, and J. Xu, "CdS-nanoparticle-doped liquid crystal displays showing low threshold voltage," Jpn. J. Appl. Phys., 48, 55002 (2009).

[6] C. P. Lapointe, S. Hopkins, T. G. Mason, and I. I. Smalyukh, "Electrically driven multiaxis rotational dynamics of colloidal platelets in nematic liquid crystals," Phys. Rev. Lett., 105, 178301 (2010).

[7] H. Yoshida, K. Asakura, and M. Ozaki, "Three-dimensional positioning and control of colloidal objects utilizing engineered liquid crystalline defect networks," Nat. Commun., 6, 7180 (2015).

[8] Y. Yuan, G. N. Abuhaimed, Q. Liu, and I. I. Smalyukh, "Self-assembled nematic colloidal motors powered by light," Nat. Commun., 9, 5040 (2018).

[9] D. R. Cairns, M. Sibulkin, and G. P. Crawford, "Switching dynamics of suspended mesogenic polymer microspheres," Appl. Phys. Lett., 78, 2643 (2001).

[10] E. Beltran-Gracia and O. L. Parri, "A new twist on cholesteric films by using reactive mesogen particles," J. Mater. Chem. C, 3, 11335 (2015).

[11] T. Kumagai, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Enhanced dual-frequency operation of a polymerized liquid crystal microplate by liquid crystal infiltration," Jpn. J. Appl. Phys., 56, 41601 (2017).

[12] T. Z. Kosc, K. L. Marshall, S. D. Jacobs, J. C. Lambropoulos, and S. M. Faris, “Electric-field-induced motion of polymer cholesteric liquid-crystal flakes in a moderately conductive fluid,” Appl. Opt., 41, 5362 (2002).

[13] S. Haseloh and R. Zentel, “Synthesis of liquid-crystalline colloids in nonpolar media and their manipulation in electric fields,” Macromol. Chem. Phys., 210, 1394 (2009).

[14] D. R. Cairns, M. S. Shafran, K. A. Sierros, W. W. Huebsch, and A. J. Kessman, “Stimulus-responsive fluidic dispersions of rod shaped liquid crystal polymer colloids,” Mater. Lett., 64, 1133 (2010).

[15] H. Yoshida, G. Nakazawa, K. Tagashira, and M. Ozaki, “Self-alignment behaviour of photopolymerized liquid crystal micro-particles in a nematic liquid crystal,” Soft Matter, 8, 11323 (2012).

[16] 吉野勝美，尾﨑雅則，「液晶とディスプレイ応用の基礎」, コロナ社, 1994.

[17] F. Reinitzer, “Beiträge zur kenntniss des cholesterins,” Monatsh. Chem., 9, 421 (1888).

[18] O. Lehmann, “Über fliessende krystalle,” Z. Phys. Chem., 4, 462 (1889).

[19] G. H. Heilmeier, L. A. Zanoni, and L. A. Barton, “Dynamic scattering: a new electrooptic effect in certain classes of nematic liquid crystals,” Proc. IEEE, 56, 1162 (1968).

[20] M. Schadt and W. Helfrich, “Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal,” Appl. Phys. Lett., 18, 127 (1971).

[21] 福田順一, “液晶の連続体シミュレーションとその背景（その 1）,” 液晶, 19, 38 (2015).

[22] P. G. de Gennes and J. Prost, The Physics of Liquid Crystals, Oxford, New York, 1995.

[23] R. C. Jones, “A new calculus for the treatment of optical systems,” J. Opt. Soc. Am., 31, 488 (1941).

[24] 栖原敏明, 「光波工学」, コロナ社, 1998.

[25] Z. Yang, W. T. S. Huck, S. M. Clarke, A. R. Tajbakhsh, and E. M. Terentjev, “Shape-memory nanoparticles from inherently non-spherical polymer colloids,” Nat. Mater., 4, 486 (2005).

[26] A. Fernández-Nieves, G. Cristobal, V. Garcés-Chávez, G. C. Spalding, K. Dholakia, and D. A. Weitz, "Optically anisotropic colloids of controllable shape," Adv. Mater., 17, 680 (2005).

[27] S. Haseloh, P. van der Schoot, and R. Zentel, "Control of mesogen configuration in colloids of liquid crystalline polymers," Soft Matter, 6, 4112 (2010).

[28] J.-H. Lee, T. Kamal, S. V. Roth, P. Zhang, and S.-Y. Park, "Structures and alignment of anisotropic liquid crystal particles in a liquid crystal cell," RSC Adv., 4, 40617 (2014).

[29] M. Vennes, R. Zentel, M. Rössle, M. Stepputat, and U. Kolb, "Smectic liquid-crystalline colloids by miniemulsion techniques," Adv. Mater., 17, 2123 (2005).

[30] H. P. C. van Kuringen, D. J. Mulder, E. Beltran, D. J. Broer, and A. P. H. J. Schenning, "Nanoporous polymer particles made by suspension polymerization: spontaneous symmetry breaking in hydrogen bonded smectic liquid crystalline droplets and high adsorption characteristics," Polym. Chem., 7, 4712 (2016).

[31] A. Trajkovska Petkoska, T. Z. Kosc, K. L. Marshall, K. Hasman, and S. D. Jacobs, "Motion of doped-polymer-cholesteric liquid crystal flakes in a direct-current electric field," J. Appl. Phys., 103, 94907 (2008).

[32] A. Trajkovska-Petkoska, R. Varshneya, T. Z. Kosc, K. L. Marshall, and S. D. Jacobs, "Enhanced electro-optic behavior for shaped polymer cholesteric liquid-crystal flakes made using soft lithography," Adv. Funct. Mater., 15, 217 (2005).

[33] E. M. Korenic, S. D. Jacobs, S. M. Fare, and L. Li, "Cholesteric liquid crystal flakes — a new form of domain," Mol. Cryst. Liq. Cryst., 317, 197 (1998).

[34] K. G. Noh and S. Y. Park, "Smart molecular-spring photonic droplets," Mater. Horiz., 4, 633 (2017).

[35] H. J. Seo, S. S. Lee, J. Noh, J.-W. Ka, J. C. Won, C. Park, S.-H. Kim, and Y. H. Kim, "Robust photonic microparticles comprising cholesteric liquid crystals for anti-forgery materials," J. Mater. Chem. C, 5, 7567 (2017).

[36] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, "Finer features for functional microdevices," Nature, 412, 697 (2001).

[37] C. H. Lee, H. Yoshida, Y. Miura, A. Fujii, and M. Ozaki, "Local liquid crystal alignment on patterned micrograting structures photofabricated by two photon excitation direct laser writing," Appl. Phys. Lett., 93, 173509 (2008).

[38] H. Yoshida, Y. Miura, K. Tokuoka, S. Suzuki, A. Fujii, and M. Ozaki, "In-plane pitch control of cholesteric liquid crystals by formation of artificial domains via patterned photopolymerization," Opt. Express, 16, 19034 (2008).

[39] H. Yoshida, C. H. Lee, Y. Matsuhisa, A. Fujii, and M. Ozaki, "Bottom-up fabrication of photonic defect structures in cholesteric liquid crystals based on laser-assisted modification of the helix," Adv. Mater., 19, 1187 (2007).

[40] H. Yoshida, "Functionalisation of cholesteric liquid crystals by direct laser writing," Liq. Cryst. Today, 21, 3 (2012).

[41] 吉田浩之，尾﨑雅則, "蛍光偏光レーザー走査顕微法による液晶ダイレクターの観察," 液晶, 15, 100 (2011).

[42] B. Senyuk, Q. Liu, S. He, R. D. Kamien, R. B. Kusner, T. C. Lubensky, and I. I. Smalyukh, "Topological colloids," Nature, 493, 200 (2013).

[43] A. Martinez, M. Ravnik, B. Lucero, R. Visvanathan, S. Žumer, and I. I. Smalyukh, "Mutually tangled colloidal knots and induced defect loops in nematic fields," Nat. Mater., 13, 258 (2014).

[44] Y. Yuan, A. Martinez, B. Senyuk, M. Tasinkevych, and I. I. Smalyukh, "Chiral liquid crystal colloids," Nat. Mater., 17, 71 (2017).

[45] Y.-H. Lin, H. Ren, S. Gauza, Y.-H. Wu, Y. Zhao, J. Fang, and S. . Wu, "IPS-LCD using a glass substrate and an anisotropic polymer film," J. Disp. Technol., 2, 21 (2006).

[46] Y.-K. Moon, Y.-J. Lee, S. In Jo, Y. Kim, J. Uk Heo, J.-H. Baek, S.-G. Kang, C.-J. Yu, and J.-H. Kim, "Effects of surface modification with reactive mesogen on the anchoring strength of liquid crystals," J. Appl. Phys., 113, 234504 (2013).

[47] K. Sandomirski, S. Martin, G. Maret, H. Stark, and T. Gisler, "Highly birefringent colloidal particles for tracer studies," J. Phys. Condens. Matter, 16, S4137 (2004).

[48] M. Vennes, S. Martin, T. Gisler, and R. Zentel, "Anisotropic particles from LC polymers for optical manipulation," Macromolecules, 39, 8326 (2006).

[49] L. Chen, Y. Li, J. Fan, H. K. Bisoyi, D. A. Weitz, and Q. Li, "Photoresponsive monodisperse cholesteric liquid crystalline microshells for tunable omnidirectional lasing enabled by a visible light-driven chiral molecular switch," Adv. Opt. Mater., 2, 845 (2014).

[50] J. Fan, Y. Li, H. K. Bisoyi, R. S. Zola, D.-k. Yang, T. J. Bunning, D. A. Weitz, and Q. Li, "Light-directing omnidirectional circularly polarized reflection from liquid-crystal droplets," Angew. Chem. Int. Ed., 54, 2160 (2015).

[51] H. K. Bisoyi and Q. Li, "Light-directing chiral liquid crystal nanostructures: from 1D to 3D," Acc. Chem. Res., 47, 3184 (2014).

[52] K. Imamura, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Reversible switching of liquid crystal micro-particles in a nematic liquid crystal," Soft Matter, 12, 750 (2016).

[53] K. Imamura, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Field-induced dynamics of liquid crystal/liquid crystal micro-particle composites," Mol. Cryst. Liq. Cryst., 646, 125 (2017).

[54] T. J. Scheffer and J. Nehring, "Accurate determination of liquid-crystal tilt bias angles," J. Appl. Phys., 48, 1783 (1977).

[55] J. Li, S. Gauza, and S.-T. Wu, "Temperature effect on liquid crystal refractive indices," J. Appl. Phys., 96, 19 (2004).

[56] R. A. M. Hikmet, B. H. Zwerver, and D. J. Broer, "Anisotropic polymerization shrinkage behaviour of liquid-crystalline diacrylates," Polymer, 33, 89 (1992).

[57] D. A. Dunmur, in Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics, ed. D. A. Dunmur, A. Fukuda, and G. R. Luckhurst, INSPEC/IEE, Londres (G-B), 2001, ch. 5.2.

[58] R. Manohar, K. K. Pandey, A. K. Srivastava, A. K. Misra, and S. P. Yadav, "Sign inversion of dielectric anisotropy in nematic liquid crystal by dye doping," J. Phys. Chem. Solids, 71, 1311 (2010).

[59] T. Kumagai, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Dielectric properties of dual-frequency reactive mesogens before and after photopolymerization," Materials, 7, 1113 (2014).

[60] A. G. Chmielewski, "Viscosity coefficients of some nematic liquid crystals," Mol. Cryst. Liq. Cryst., 132, 339 (1986).

[61] H. Xianyu, S.-T. Wu, and C.-L. Lin, "Dual frequency liquid crystals: a review," Liq. Cryst., 36, 717 (2009).

[62] K. Imamura, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Field strength and frequency tunable, two-way rotation of liquid crystal micro-particles dispersed in a liquid crystal host," Soft Matter, 13, 4433 (2017).

[63] M. Schadt and F. Muller, "Physical properties of new liquid-crystal mixtures and electrooptical performance in twisted nematic displays," IEEE Trans. Electron Devices, 25, 1125 (1978).

[64] E. Nowinowski-Kruszelnicki, J. Kedzierski, Z. Raszewski, L. Jaroszewicz, M. A. Kojdecki, W. Piecek, P. Perkowski, M. Olifierczuk, E. Miszczyk, K. Ogrodnik, and P. Morawiak, "Measurement of elastic constants of nematic liquid crystals with use of hybrid in-plane-switched cell," Opto-Electron. Rev., 20, 255 (2012).

[65] K. Tagashira, K. Asakura, G. Nakazawa, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Increase in interparticle distance of colloidal dipolar chain in nematic liquid crystal by trapping it on splay-bend wall," AIP Adv., 2, 042156 (2012).

[66] A. de la Cotte, P. Merzeau, J. W. Kim, K. Lahlil, J.-P. Boilot, T. Gacoin, and E. Grelet, "Electric field induced birefringence in non-aqueous dispersions of mineral nanorods," Soft Matter, 11, 6595 (2015).

[67] C.-H. Wen and S.-T. Wu, "Dielectric heating effects of dual-frequency liquid crystals," Appl. Phys. Lett., 86, 231104 (2005).

[68] M. Schadt, "Low-frequency dielectric relaxations in nematics and dual-frequency addressing of field effects," Mol. Cryst. Liq. Cryst., 89, 77 (1982).

[69] M. Buscaglia, G. Lombardo, L. Cavalli, R. Barberi, and T. Bellini, "Elastic anisotropy at a glance: the optical signature of disclination lines," Soft Matter, 6, 5434 (2010).

[70] H. de Vries, "Rotatory power and other optical properties of certain liquid crystals," Acta Crystallogr., 4, 219 (1951).

[71] W. Haas, J. Adams, and G. Dir, "Optical storage effects in liquid crystals," Chem. Phys. Lett., 14, 95 (1972).

[72] L. V. Natarajan, J. M. Wofford, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland, H. Koerner, R. A. Vaia, and T. J. Bunning, "Electro-thermal tuning in a negative dielectric cholesteric liquid crystal material," J. Appl. Phys., 103, 93107 (2008).

[73] S. S. Choi, S. M. Morris, W. T. S. Huck, and H. J. Coles, "Electrically tuneable liquid crystal photonic bandgaps," Adv. Mater., 21, 3915 (2009).

[74] D.-K. Yang and S.-T. Wu, Fundamentals of Liquid Crystal Devices, Wiley, Hoboken, 2006.

[75] R. A. M. Hikmet and H. Kemperman, "Electrically switchable mirrors and optical components made from liquid-crystal gels," Nature, 392, 476 (1998).

[76] Y. Inoue, H. Yoshida, H. Kubo, and M. Ozaki, "Deformation-free, microsecond electro-optic tuning of liquid crystals," Adv. Opt. Mater., 1, 256 (2013).

[77] M. E. McConney, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, K. M. Lee, T. J. White, and T. J. Bunning, "Electrically induced color changes in polymer-stabilized cholesteric liquid crystals," Adv. Opt. Mater., 1, 417 (2013).

[78] K. Imamura, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Giant light deflection via electro-mechanical modulation of liquid crystals," Appl. Phys. Lett., 114, 061901 (2019).

[79] R. Cano, "An explanation of Grandjean discontinuities," Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 91, 20 (1968).

[80] H. Takezoe, Y. Ouchi, M. Hara, A. Fukuda, and E. Kuze, "Experimental studies on reflection spectra in monodomain cholesteric liquid crystal cells: total reflection, subsidiary oscillation and its beat or swell structure," Jpn. J. Appl. Phys., 22, 1080 (1983).

謝辞

本論文を結ぶにあたり，終始御親切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学の尾崎雅則教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます．

本論文の執筆にあたり，御親切な御助力を頂きました大阪大学の片山竜二教授，森伸也教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます．また，著者が大阪大学大学院工学研究科に在学中，御親切な御指導を賜りました大阪大学の森勇介教授，片山光浩教授，近藤正彦教授，八木哲也教授，大森裕名誉教授，栖原敏明名誉教授，伊藤利道名誉教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます．

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり，直接の御親切な御指導と御教示を賜りました大阪大学の吉田浩之助教に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます．

本研究の遂行にあたり，多くの御指導や御助言を賜りました大阪大学の藤井彰彦准教授に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます．

本研究で用いた材料の一部をご提供いただきましたメルクパフォーマンスマテリアルズ株式会社に深く御礼申し上げます．

本研究の遂行にあたり多くの御協力を頂き，また研究生活を過ごす上で大変お世話になりました大阪大学大学院特任研究員の澁谷義一博士，李蕣里博士，Korea Electronics Technology Institute の金會慶博士，メルコ・ディスプレイ・テクノロジー株式会社の東卓也博士，株式会社ジャパンディスプレイの小橋淳二博士，株式会社リガクの大森雅志博士，トヨタ自動車株式会社の朝倉啓太氏，国土交通省の片山満吉氏，トヨタ・モーター・アジア・パシフィック・エンジニアリング＆マニュファクチャリング株式会社の Anucha Konkanok 氏，トヨタ自動車株式会社の河田優人氏，株式会社リコーの田中秀氏，パナソニック株式会社の臼井稔喜氏，株式会社ジャパンディスプレイの仲川大氏，株式会社リコーの中野知佳氏，パナソニック株式会社の藤田健斗氏，日本放送協会の前田恭孝氏，トヨタ自動車株式会社の毛利文律氏，パナソニック株式会社の大川拓真氏，キヤノン株式会社の角南寛太氏，三菱重工業株式会社の山野翔平氏，大阪大学大学院博士後期課程学生の趙成龍氏，樊子健氏，大阪大学大学院博士前期課程学生の小野優氏，高橋実咲氏，大内智弘氏，大阪大学学生の岩田悠人氏，坪井雄都氏，西川朋紘氏，秘書の松本光子氏，前秘書の西川千恵子氏，並びに尾崎研究室の諸先輩，諸氏に衷心より感謝の意と御礼の言葉を申し上げます．

最後に，本研究は筆者の学生生活および研究活動に理解と援助を惜しまず御協力下さった両親や家族に支えられたものであることを記し，心から感謝の言葉を申し上げます．

研究業績

学術雑誌発表論文（査読有り）

1. Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki
   "Reversible switching of liquid crystal micro-particles in a nematic liquid crystal"
   Soft Matter, Vol. 12, Issue. 3, pp. 750–755, 2016.

2. Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki
   "Field-induced dynamics of liquid crystal/liquid crystal micro-particle composites"
   Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 646, Issue. 1, pp. 125–131, 2017.

3. Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki
   "Field strength and frequency tunable, two-way rotation of liquid crystal micro-particles dispersed in a liquid crystal host"
   Soft Matter, Vol. 13, Issue. 25, pp. 4433–4440, 2017.
   (Inside Front Cover)

4. Kanta Sunami, Koki Imamura, Tomohiro Ouchi, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki
   "Shape control of surface-stabilized disclination loops in nematic liquid crystals"
   Physical Review E, Vol. 97, Issue. 2, pp. 020701(R), 2018.

5. Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki
   "Giant light deflection via electro-mechanical modulation of liquid crystals"
   Applied Physics Letters, Vol. 114, Issue. 6, pp. 061901, 2019.

国際学会発表

1. Kanta Sunami, Koki Imamura, Tomohiro Ouchi, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Poster Presentation, P07)
   "Elliptical topological defects lines in nematic liquid crystals generated by surface orientation control"
   8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop, Kyoto, Japan, July 5–7, 2016.

2. Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Poster Presentation, P09)
"Static and dynamic electro-optic properties of liquid crystal micro-particles in a nematic liquid crystal host"
8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop, Kyoto, Japan, July 5–7, 2016.

3. Hiroyuki Yoshida, Junji Kobashi, Kanta Sunami, Yoshinori Mouri, Koki Imamura and Masanori Ozaki (Invited Oral Presentation, J01)
"Controlling particles and light with patterned liquid crystals"
8th Japanese-Italian Liquid Crystal Workshop, Kyoto, Japan, July 5–7, 2016.

4. Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Poster Presentation, P-6-13)
"Reversible field-induced switching of anisotropic micro-particles in nematic liquid crystals"
26th International Liquid Crystal Conference, Ohio, USA, July 31–August 5, 2016.

5. Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Poster Presentation, P-01)
"Field-induced orientation control of liquid crystal micro-particles in liquid crystal hosts"
CEMS Topical Meeting 2016 on Nanoparticles/Nanotubes/Nanosheets, Saitama, Japan, September 7–8, 2016.

6. Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Poster Presentation, PI-8)
"Electrical switching behavior of liquid crystal micro-particles in nematic liquid crystals"
20th International Symposium On Advanced Display Material and Devices, Shanghai, China, October 19–21, 2016.

7. Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Poster Presentation, PP003)
"Field-induced orientation of liquid crystal micro-particles in a dual-frequency liquid crystal host"
3rd Asian Conference on Liquid Crystals, Tainan, Taiwan, February 13–15, 2017.

8. Hiroyuki Yoshida, Junji Kobashi, Kanta Sunami, Yoshinori Mouri, Tomohiro Ouchi, Koki Imamura and Masanori Ozaki (Invited Oral Presentation, C3-I01-008)
"Functionalizing liquid crystals through patterned alignment"
15th International Conference on Advanced Materials, Kyoto, Japan, August 27–September 1, 2017.

9. Kanta Sunami, Koki Imamura, Tomohiro Ouchi, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Poster Presentation, PI-18)
"Loop defects in nematic liquid crystals generated by surface alignment control"
21st International Symposium On Advanced Display Material and Devices, Aichi, Japan, July 24–26, 2017.
(Poster Award)

10. Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Poster Presentation, P10)
"Complex rotational motion of liquid crystalline microparticles in nematic liquid crystals"
6th TOYOTA RIKEN International Workshop on Chirality in Soft Matter, Aichi, Japan, November 24–26, 2017.

11. Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Oral Presentation, 5-D-6)
"Reversible switching of cholesteric liquid crystal microparticles in a nematic liquid crystal"
27th International Liquid Crystal Conference, Kyoto, Japan, July 22–27, 2018.

12. Hiroyuki Yoshida, Kanta Sunami, Koki Imamura, Tomohiro Ouchi and Masanori Ozaki (Poster Presentation, P4-C0-30)
"Stable disclination loops generated in liquid crystals by surface patterning"
27th International Liquid Crystal Conference, Kyoto, Japan, July 22–27, 2018.

13. Yuto Iwata, Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Poster Presentation, P1-C1-23)
"Translational motion of liquid crystal microparticles in a nonuniformly twisted nematic liquid crystal"
27th International Liquid Crystal Conference, Kyoto, Japan, July 22–27, 2018.

14. Tomohiro Ouchi, Kanta Sunami, Koki Imamura, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Poster Presentation, P2-C1-12)
"Surface-stabilized non-singular wall defects in nematic liquid crystals"
27th International Liquid Crystal Conference, Kyoto, Japan, July 22–27, 2018.

15. Koki Imamura, Yuto Iwata, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Oral Presentation, OS9)
"Electro-optic properties of polymerized cholesteric liquid crystal microparticles in liquid crystal hosts"
7th Workshop on Liquid Crystals for Photonics, Jastrzębia Góra, Poland, September 17–21, 2018.
(Distinguished Student Presentation)

16. Hiroyuki Yoshida, Koki Imamura, Yuto Iwata and Masanori Ozaki (Oral Presentation, O2-01)
"Electro-mechanical modulation of light in liquid crystals"
4th Asian Conference on Liquid Crystals, Shenzhen, China, January 17–18, 2019.

17. Koki Imamura, Yuto Iwata, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki (Poster Presentation, P-47)
"Translational and rotational motion of liquid crystal microparticles in a nonuniformly aligned nematic host"
4th Asian Conference on Liquid Crystals, Shenzhen, China, January 17–18, 2019.

18. Hiroyuki Yoshida, Tomohiro Ouchi, Koki Imamura, and Masanori Ozaki (Poster Presentation, P-43)
"Stabilization of wall defects through orientation control in a nematic liquid crystal"
4th Asian Conference on Liquid Crystals, Shenzhen, China, January 17–18, 2019.

国内学会発表

1. 吉田浩之，熊谷孝幸，片山満吉，今村弘毅，尾﨑雅則（口頭発表，20a-E6-7）
「光重合性液晶を用いたマイクロアクチュエータの作製と駆動」
第 61 回応用物理学会春季学術講演会，青山学院大学相模原キャンパス，2014 年 3 月 17–20 日

2. 片山満吉，今村弘毅，吉田浩之，尾﨑雅則（ポスター発表，PA54）
「光重合性コレステリック液晶を用いた光反射性マイクロ粒子の作製」
2014 年日本液晶学会討論会，島根県松江市くにびきメッセ，2014 年 9 月 8–10 日

3. 今村弘毅，片山満吉，吉田浩之，尾﨑雅則（口頭発表，11p-D4-15）
「分子配向性ネマティックマイクロ粒子の液晶中における電界応答」
第 62 回応用物理学会春季学術講演会，東海大学湘南キャンパス，2015 年 3 月 11–14 日

4. 今村弘毅，吉田浩之，尾﨑雅則（口頭発表，3A02）
「ネマティック液晶中における分子配向性マイクロ粒子の電界応答機構の解明」
2015 年日本液晶学会討論会，東京工業大学すずかけ台キャンパス，2015 年 9 月 7–9 日

5. 今村弘毅，吉田浩之，尾﨑雅則（口頭発表，G6-1）
「液晶中における分子配向性マイクロ粒子の電界による方位スイッチング」
平成 27 年電気関係学会関西連合大会, 摂南大学寝屋川キャンパス, 2015 年 11 月 14–15 日
（電気学会優秀論文発表賞）

6. 今村弘毅，吉田浩之，尾﨑雅則（ポスター発表，27）
「ネマティック液晶中における分子配向性マイクロ粒子の電界応答特性」
第 6 回京都若手ソフトマター研究会，京都大学理学研究科セミナーハウス，2016 年 3 月 14 日
（優秀ポスター賞）

7. 今村弘毅，吉田浩之，尾﨑雅則（口頭発表，20a-W351-7）
「液晶配向場中における分子配向性マイクロ粒子まわりの面内弾性歪」
第 63 回応用物理学会春季学術講演会，東京工業大学大岡山キャンパス，2016 年 3 月 19–22 日

8. 今村弘毅，吉田浩之，尾﨑雅則（口頭・ポスター発表，304-8）
「二周波駆動液晶中における分子配向性マイクロ粒子の電界応答特性」
第 304 回電気材料技術懇談会，三菱電機 (株) 保健センター，2016 年 7 月 14 日

9. 今村弘毅，吉田浩之，尾﨑雅則（ポスター発表，PA57）
「二周波駆動液晶中における分子配向性マイクロ粒子の電界印加による方位制御」
2016 年日本液晶学会討論会，大阪工業大学大宮キャンパス，2016 年 9 月 5–7 日
（日本液晶学会虹彩賞）

10. 角南寛太，今村弘毅，吉田浩之，尾﨑雅則（ポスター発表，PB52）
「液晶の界面配向制御により誘起されるトポロジカル楕円欠陥の形状制御」
2016 年日本液晶学会討論会，大阪工業大学大宮キャンパス，2016 年 9 月 5–7 日

11. 今村弘毅，吉田浩之，尾﨑雅則（口頭発表，P-16）
「液晶配向場中における分子配向性マイクロ粒子の電界印加による運動制御」
平成 28 年電気関係学会関西連合大会，大阪府立大学中百舌鳥キャンパス，2016 年 11 月 22–23 日

12. 角南寛太，今村弘毅，大内智弘，吉田浩之，尾﨑雅則（ポスター発表，PA44）
「ネマティック液晶の界面配向制御によるループ状欠陥の誘起」
2017 年日本液晶学会討論会，弘前大学文京町キャンパス，2017 年 9 月 13–15 日
（日本液晶学会若葉賞）

13. 大内智弘，角南寛太，今村弘毅，吉田浩之，尾﨑雅則（ポスター発表，PB52）
「界面配向制御によりコレステリック液晶中に誘起した線欠陥形状の温度依存性に関する研究」
2017 年日本液晶学会討論会，弘前大学文京町キャンパス，2017 年 9 月 13–15 日

14. 吉田浩之，角南寛太，今村弘毅，大内智弘，尾﨑雅則（口頭発表，O8）
「ネマティック液晶中における転傾ループの弾性収縮」
第 7 回ソフトマター研究会，京都大学益川ホール，2017 年 10 月 23–25 日

15. 大内智弘，今村弘毅，角南寛太，吉田浩之，尾﨑雅則（口頭・ポスター発表，315-16）
「ネマティック液晶中に生じるウォール欠陥の生成と安定化に関する研究」
第 315 回電気材料技術懇談会，関西電力 (株) 技術研究所，2018 年 7 月 18 日

16. 今村弘毅，岩田悠人，吉田浩之，尾﨑雅則（口頭発表，1B02）
「ネマティック液晶中における光反射性コレステリックマイクロ粒子の電界駆動」
2018 年日本液晶学会討論会，岐阜大学，2018 年 9 月 4–6 日

17. 大内智弘，今村弘毅，角南寛太，吉田浩之，尾﨑雅則（ポスター発表，PA51）
「界面配向制御によりネマティック液晶中に生じるウォール欠陥の生成と安定化」
2018 年日本液晶学会討論会，岐阜大学，2018 年 9 月 4–6 日

18. 岩田悠人，今村弘毅，吉田浩之，尾﨑雅則（ポスター発表，PA52）
「液晶配向パターンを利用したネマティック粒子の並進運動」
2018 年日本液晶学会討論会，岐阜大学，2018 年 9 月 4–6 日

19. 大内智弘，今村弘毅，角南寛太，吉田浩之，尾﨑雅則（口頭発表，20a-232-4）
「界面配向制御を用いたウォール欠陥の生成と安定化」
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会，名古屋国際会議場，2018 年 9 月 18–21 日

受賞

1. 平成 27 年電気関係学会関西連合大会（2015 年 11 月）
   電気学会優秀論文発表賞

2. 第 6 回京都若手ソフトマター研究会（2016 年 3 月）
   優秀ポスター賞

3. 2016 年日本液晶学会討論会（2016 年 9 月）
   日本液晶学会虹彩賞

4. 7th Workshop on Liquid Crystals for Photonics (2018 年 9 月)
   Distinguished Student Presentation

特許

1. 吉田浩之，今村弘毅，尾﨑雅則
   「光学素子」
   出願番号：特願 2018-153222，出願日：2018 年 8 月 16 日，出願人：大阪大学

採択

1. 第 32 回（平成 28 年度）公益財団法人村田学術振興財団　研究助成　H28 助自 11
   「トポロジカル配向欠陥を利用した異方性マイクロ粒子の準周期配列制御」

2. 平成 30 年度日本学術振興会特別研究員 （DC2）　18J10027
   「分子配向性ナノ粒子添加液晶の開発と低駆動電圧高速応答厚膜素子への展開」