

Title	自己集合過程を用いたナノ構造の形成とその電子・光 物性に関する研究
Author(s)	尾島,正禎
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/23488
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

自己集合過程を用いたナノ構造の形成と その電子・光物性に関する研究

IP 14266

2010年



4

12

自己集合過程を用いたナノ構造の形成と その電子・光物性に関する研究

2010年

尾島 正禎

目次

第1章	序	"論	l
1-1	研究	3背景と目的	1
1-2	本研	「究に関する基礎事項	3
1-2	2-1	人工オパール及び反転オパール構造	3
1-2	2-2	電界電子放出	5
1-2	2-3	液晶材料	7
1-2	2-4	フォトニック結晶15	5
1-2	2-5	表面プラズモン11	7
第2章	炭	素反転オパールのグラファイト化と構造変化2:	5
2-1	緒言	i	5
2-2	作製	と技術及び評価方法	5
2-2	2-1	炭素反転オパール作製方法25	5
2-2	2-2	電界電子放出特性評価方法	7
2-3	炭素	反転オパールの構造と焼成温度依存性28	3
2-4	炭素	反転オパールの電界電子放出特性とその焼成温度依存性	2
2-5	結言	Ť	7
第3章	コ	レステリック・ブルー相の光学特性解析及び発現温度範囲拡大)
3-1	緒言	ř)
3-2	光学	*特性解析手法及び用いた液晶材料)
3-2	2-1	時間領域差分法)
3-2	2-2	用いた液晶材料42	2
3-3	ブル	~一相の光学特性解析	3
3-3	-1	フォトニックバンド構造解析 43	3
3-3	-2	光伝搬解析	5
3-4	セル	ロース混合エステルメンブレンによる発現温度範囲拡大54	1
3-4	-1	孔径依存性	5
3-4	-2	表面材料依存性	3
3-5	結言	ř	2
第4章	お	じれネマティック液晶を用いた表面プラズモン特性制御65	5
4-1	緒言	۶ 6	5
4-2	試彩	▶作製方法及び光学特性解析方法65	5
4-2	2-1	試料作製方法	5
4-2	2-2	Recursive Convolution 法	7
4-3	表面	iプラズモン偏光特性の液晶相依存性70)
4-4	表面	ゴプラズモン吸収特性の印加電圧依存性	2

4-5	結言	75
第5章	結論	77

謝辞

研究業績

内容梗概

近年、生体由来の材料やシステムは幅広い分野において注目されているが、特に電子デバイス 分野においては新たなデバイス作製手法として着目されている。それらは、自発的に構造を形成す る「自己集合」によって特徴づけられる。この自己集合を利用した応用例として、液晶ディスプレイを 挙げることができる。液晶ディスプレイは液晶が本来持つ自己集合性と外場応答性を利用したデバ イスと言え、自己集合の多様性から様々な形式のディスプレイが開発されている。このようなディスプ レイ分野のみならず、フォトニック結晶などの分野においても自己集合化材料の応用が盛んに検討 されている。

本論文は、自己集合過程を用いて形成されたナノ構造材料について、その電気的及び光学的性質に関する研究を行い、その成果をまとめたものであり、5章より構成されている。以下に、各章の内容を要約する。

第1章 序論

本章では、本研究を行うに至った背景、研究目的を述べ、自己集合材料のデバイス応用に向け た取り組みにおける本研究が占める位置づけを明らかにした。また、本論文で着目した自己集合材 料である人工オパールや液晶材料について概説し、電界電子放出特性、フォトニック結晶や表面プ ラズモン特性などの基礎事項について述べた。

第2章 炭素反転オパールのグラファイト化と構造変化

本章では、自己集合材料である人工オパールを鋳型として用いて炭素反転オパールを作製した。 また、孔径や焼成温度が異なる炭素反転オパールについて、その電界電子放出特性を評価した。

炭素前駆体としてレゾール型フェノール樹脂を人工オパールの微小空隙中に浸透させたのち、炭 化させ、フッ化水素酸で人工オパールを除去することで炭素反転オパールを作製した。この際、球 径の異なるシリカ球を用いることで、炭素反転オパールの周期性を制御した。また、炭素反転オパー ルを高温で焼成することで、焼成温度が高くなるにつれグラファイト化することを見出した。周期性の 異なる炭素反転オパールの電界電子放出特性を評価した結果、孔径が小さくなるにつれて放出源 密度が増加するため放出特性が向上することを見出した。同様に焼成温度の異なる炭素反転オパ ールの電界電子放出特性の評価から、グラファイト化により仕事関数が低下するため放出特性が向 上することを見出した。また、グラファイト化により孔が収縮する場合、その放出特性がより向上するこ とを見出した。一方で、グラファイト化により乳が収縮する場合、その放出特性がより向上するこ とを見出した。一方で、グラファイト化により表面の周期構造が円形から六角形に変形する場合、そ の放出特性の向上が阻害されること見出した。このことから、自己集合炭素材料を電界電子放出源 として用いる場合、孔径が小さい炭素材料を孔の形状を維持したままグラファイト化することで放出 特性のよい電子源となると考えられる。

第3章 コレステリック・ブルー相の光学特性解析及び発現温度範囲拡大

本章では、自己集合的に三次元周期構造をとる液晶材料であるコレステリック・ブルー相について、 数値解析による光学特性評価を行った。また、ネットワーク構造に液晶を浸透させることでその発現 温度範囲を広げる手法の提案を行った。

時間領域差分法を用いブルー相のフォトニックバンド構造解析と透過光特性解析を行った。過去 に報告された平面波展開法により求めたフォトニックバンド構造と同様の解析結果を、二重ねじれシ リンダーの三次元配列から時間領域差分法を用いて得ることが出来た。同様の配向モデルを用いた 透過光特性解析を行うことで、透過光特性の円偏光依存性を解析的に明らかにした。また、コレステ リック相において観測される選択反射バンドと同様の選択反射バンド内に全反射バンドが存在するこ とを報告した。これは、ブルー相を構成する二重ねじれシリンダーには様々な方向のねじれ構造が 含まれているためと考えられる。

セルロース混合エステルメンブレンが有する三次元ネットワーク中にブルー相を浸透させることで、 冷却時にブルー相の発現温度範囲が拡大することを見出し、発現温度範囲拡大手法として提案し た。ただし、拡大したブルー相の発現温度範囲は降温速度に依存し、降温速度が非常に遅い場合 においてはブルー相を示す液晶材料のみの場合の発現温度範囲と同程度であることを報告した。 そのため、拡大した発現温度範囲においてブルー相は準安定状態であると考えられる。また、ネット ワーク構造の表面材料が発現温度範囲に与える影響についても言及した。

第4章 ねじれネマティック液晶を用いた表面プラズモン特性制御

本章では、表面プラズモン特性の偏光依存性に着目し、ねじれネマティック液晶による表面プラズ モン光学特性制御方法を提案し、その光学特性解析を行った。光干渉法を用いてレジスト材料の一 次元周期構造を作製したのち、金を蒸着することで金属一次元周期構造を作製した。作製した金属 一次元周期構造とラビング配向処理をした対向基板を用いて液晶セルを作製する際に一次元周期 構造の溝方向とラビング方向を直交させることで、基板間に浸透させたネマティック液晶が自己集合 的にねじれ配向をとると考えられる。このようなねじれネマティック液晶層を有する金属一次元周期構 造に直線偏光を有する光を垂直に入射した場合、ねじれネマティック液晶層内で入射光の偏光方 向が 90°回転するため、表面プラズモン吸収特性の偏光依存性が逆転することを見出した。また、 ねじれネマティック液晶層に電界を印加し、液晶分子を電界方向に再配向させることで、表面プラズ モン吸収の ON-OFF スイッチを実現した。

第5章 結論

本章では、第2章から第4章までで得られた自己集合過程を利用したナノ構造材料の電子・光物 性に関する研究成果を総括し、本研究の結論とした。

第1章 序論

1-1研究背景と目的

近年、ユビキタス社会の実現に向けて、多種多様のユーザ・インターフェースや新たなネットワーク システムが求められている。その実現に向けて、電子デバイスやコンピュータ・システムなどの幅広い 分野において生体由来のシステムや材料が注目されている[1]-[4]。それらは、自発的に構造を形成す る「自己集合」によって特徴づけられる。そのような自己集合を利用したデバイス例として、液晶ディ スプレイがあげられる。液晶ディスプレイは液晶が本来持つ自己集合性と外場応答性を利用したオ プト・エレクトロニクス・デバイスと言える^[5]。液晶の自己集合性が多様であるため、様々な形式のディ スプレイが開発され、今日のフラットパネル・ディスプレイ市場において大きなシェアを占めている。 一方、半導体加工技術の分野においては、リソグラフィーなどのトップダウン法に対して、走査型プロ ーブ顕微鏡を用いた原子操作や自己集合や自己組織化を利用したデバイス作製技術はボトムアッ プ法と呼ばれ、近年盛んに研究がなされている。しかし、トップダウン法に比べると自己集合の制御 が不十分であるため、従来の半導体材料に置き換えるのは困難であると考えられる。一方、液晶材 料と薄膜トランジスタを組み合わせることでフラットパネル・ディスプレイが実現されたように、オプト・ エレクトロニクス分野においては自己集合材料と半導体技術を組み合わせることで様々なデバイス 応用が実現可能になると思われる。そこで、本研究では自己集合材料として炭素反転オパールと液 晶材料に着目し、ナノ構造の作製とオプト・エレクトロニクス・デバイス応用に向けた電子・光物性評 価を行った。第2章から第4章では、本研究で得られた結果を述べ、第5章でこれらの結果を総括し た。以下に、第2章から第4章における研究対象と目的を簡単にまとめる。

炭素反転オパールのグラファイト化と構造変化(第2章)

ナノスケールのシリカ球が自己集合により三次元周期構造を形成した人工オパールを鋳型として 用いることで、様々な材料の反転オパール構造を作製可能であることが知られている^{[6],[7]}。その中で、 炭素反転オパールは三次元周期構造を有する多孔性炭素材料として、その電気的特性が焼成温 度により変化し、高い温度で焼成することでグラファイト反転オパールが作製できることが示唆されて いる^[8]。そこで、炭素前駆体としてレゾール型フェノール樹脂を用いて炭素反転オパールを作製し、 焼成温度と構造の関係を評価し、焼成温度とグラファイト化の関係を明らかにすることを目的とした。

一方、ナノカーボン材料の一つであるカーボン・ナノチューブ(CNT: Carbon Nanotube)はアスペクト比の高い構造を有し、機械的・化学的に安定な材料であるため電界電子放出源としての応用が検討されている^{[9],[10]}。また、リングラフィーを用いて放出源を配列することで優れた放出特性を示すことが知られている^[11]。しかしながら、その放出源の作製に複雑な微細加工が必要となるため製造コストが高くなるという問題が指摘されている。そこで、炭素反転オパールの電界電子放出特性を評価し、自己集合による電界電子放出源の配列手法の提案を行うことを目的とした。具体的には、周期性や焼成温度の異なる炭素反転オパールの電界電子放出特性から、自己集合材料による放出源密度の制御やグラファイト化による仕事関数の変化を評価した。

1

コレステリック・ブルー相の光学特性解析及び発現温度範囲拡大(第3章)

可視光波長程度の三次元周期性を有するコレステリック・ブルー相(BP: Blue Phase)は、フォトニック結晶などのへの応用が期待されているが、光伝搬特性については未だ詳細な解析がなされていな^{[12], [13]}。そこで、本研究では時間領域差分法を用いた BP の光伝搬特性解析を行い、透過光特性の円偏光依存性を明らかにすることを目的とした。また、BP を構成する二重ねじれシリンダーには様々な方向のねじれ構造が含まれているため、その二重ねじれシリンダー構造が円偏光依存性に与える影響についての知見を得ることを目的とした。

また、BPの発現温度範囲は数℃と極めて狭く、デバイス応用には発現温度範囲拡大手法の開発 が不可欠である。そこで、本研究においては三次元ネットワーク中に BP を浸透させることで発現温 度範囲を拡大させる浸透法の提案を行うことを目的とした。セルロース混合エステルメンブレンが有 する三次元ネットワーク中にブルー相を浸透させ、冷却時のブルー相の発現温度範囲を評価した。 また、ネットワーク構造の表面材料が発現温度範囲に与える影響についても言及した。

ねじれネマティック液晶を用いた表面プラズモン特性制御(第4章)

表面プラズモンとは、表面を持つ金属に存在する自由電子の特殊な振動であり、その性質を様々 な応用に結び付けようとする「プラズモニクス」という分野が注目されている[14]。ナノ周期構造を有す る金属膜上においては伝搬型表面プラズモンによる光吸収が観測され、その性質を動的に制御した デバイスとして、反射・吸収型ディスプレイなどが提案されている[15]、[16]。液晶材料を用いた表面プラ ズモン特性制御としては、これまで液晶分子の再配向による実効屈折率変化を利用した表面プラズ モン吸収波長制御の手法が提案されてきた^[17]。表面プラズモンを利用したアクティブデバイスの実 現に向けては、このような波長制御のみならず、ON-OFF 制御が重要であると考えられる。そこで、本 研究ではねじれ配向させたネマティック液晶層を用いて表面プラズモン特性の ON-OFF 制御手法を 提案することを目的とした。具体的には、光干渉法を用いてレジスト材料の一次元周期構造を作製し たのち、金を蒸着することで金属一次元周期構造を作製した。作製した金属一次元周期構造とラビ ング配向処理をした対向基板を用いて液晶セルを作製する際に一次元周期構造の溝方向とラビン グ方向を直交させることで、基板間に浸透させたネマティック液晶が自己集合的にねじれ配向をとる と考えられる。このようなねじれネマティック液晶層を有する金属一次元周期構造に直線偏光を有す る光を垂直に入射した際の表面プラズモン吸収特性の偏光方向依存性を評価した。また、ねじれネ マティック液晶層に電界を印加し、液晶分子を電界方向に再配向させることで、表面プラズモン吸収 の ON-OFF スイッチの実現を試みた。

1-2 本研究に関する基礎事項

以下に、本研究で用いた自己集合材料の構造や電気的及び光学的基礎特性について述べる。

1-2-1 人工オパール及び反転オパール構造

人工オパールとはシリカ球やポリスチレン球などの球状材料が自己集合し、三次元周期構造を形成したものである。また、人工オパールの空隙中に異なる材料を導入し、人工オパールのみを除去することで様々な材料の反転オパール構造を作製することが可能である。以下に、その代表的な作製方法と特徴的な性質を述べる。

人工オパールの作製方法

1, 沈澱法

シリカ球などの比較的比重の大きい粒子などを用いて人工オパールを作製する際によく用いられる手法で、粒子の沈降による積層を利用した方法である^[18]。沈澱法とは、均一な球径を有する粒子が単一分散したコロイド溶液を溶媒の揮発とともに沈澱させる手法である。この際、粒子径、用いる粒子と溶媒の比重差、粒子同士の相互作用力、温度や湿度など周辺の環境など様々な要因が結晶成長の条件となる。また、得られた結晶は一般的に多結晶となる。

2, 溶媒流による粒子集積法

ポリスチレン球など比重の小さい粒子は、沈降が起こりにくいため沈澱法を用いることができない。 そこで、溶媒に様々な手法で流れを引き起こし、粒子を集積させる手法が提案されている。最も広く 用いられているのは、引き上げ法と呼ばれる手法である。引き上げ法は、コロイド溶液中に基板を垂 直に浸した後、その基板を垂直に引き上げることで人工オパール膜を作製する手法である^[19]。この 際、溶媒流により粒子が気体-溶媒-基板界面に集積される。この際、基板と溶液の接触角、溶媒流、 引き上げ速度などが結晶成長の条件となる。その他の溶媒流を利用した作製方法としては、毛管法 ^[20]、電気泳動法^[21]などがある。沈澱法に比べ、結晶方向のそろった人工オパールを得ることが出来 る。

反転オパール構造の作製方法

反転オパール構造は、人工オパールの空隙中を他の材料で充填し、その後人工オパールを除去した構造体である。種々の材料を用いて反転オパール構造を作製することで、様々な機能性材料を作製することが可能となる。代表的な作製方法としては、化学気相成長法(CVD: Chemical Vapor Deposition)や浸透法がある^[6]。CVD 法については、人工オパールの空隙中に目的とする材料を直接堆積させる方法である^[7]。浸透法においては、前駆体溶液などを空隙中に浸透させたのち、電解重合や焼成などを行うことで目的とする材料を得る^{[22],[23]}。

光学特性

古くから天然オパールは宝石として活用されており、その特徴的な遊色効果が人々を魅了してき

3

た。このような発色は、色素などによる吸収の結果ではなく、天然オパールが珪酸粒子の最密充填 構造を主体とする含水コロイドゲルであるため、入射した光が散乱や回折を起こすために引き起こさ れるものである。この様な構造による発色を構造色と呼び、モルフォ蝶の鱗粉など様々な生体のなか で見られる。近年、この構造色は 1-2-4 に示すフォトニック結晶としての光学特性が着日され、光学 特性解析など盛んに研究が行われている。以下に、人工オパール及び反転オパール構造の基本的 光学特性について示す。

引き上げ法を用いてポリスチレン球の人工オパールを作製し、その光学特性を測定した例を図 1.1 に示す^[24]。図 1.1(a)より、立方対称性最密充填構造の(111)面が基板に平行に堆積していること が分かる。また、異なる球径のポリスチレン球を用いることで図 1.1(b)に示すように、様々に色付いた 人工オパールを作製できる。図 1.1(c)に、それらの透過スペクトルを示す。その透過ピーク波長は式 1.1 に示す Bragg の式に従うと考えられる。但し、D は粒子直径、*n*_{sphere}と*n*_{void}はそれぞれ粒子と空隙 の屈折率(ポリスチレン球を用いた場合、*n*_{sphere}=1.6, *n*_{void}=1.0)、*V*_{sphere}と*V*_{void}はそれぞれ粒子と空隙の 体積率(*V*_{sphere}=0.74, *V*_{void}=0.26)とする。



図 1.1 ポリスチレン球を用いた人工オパールの光学特性[24]

(a) 引き上げ法を用いて作製された人工オパールの構造の走査電子顕微鏡像, (b) 異なる球径の ポリスチレン球(左から、211, 233, 246, 263 nm)を用いて作製された人工オパールの光学写真, (c)異 なる球径のポリスチレン球(左から、211, 233, 246, 263, 288 nm)を用いて作製された人工オパールの 透過光スペクトル

1-2-2 電界電子放出

物質に何らかの方法でエネルギーを与えた際に表面から電子が放出される現象を電子放出と呼び、熱電子放出や電界電子放出、光電子放出などに分けられる。熱電子放出は、物質表面を加熱し、電子が仕事関数以上のエネルギー、状態に熱励起された際に観測される現象で、真空管や蛍光灯などに利用されている。また、エネルギー・ポテンシャルは物質に印加した電界によって変調され、微細加工された電子源においてはトンネル電流による電界電子放出現象(FE: Field Emission)が観測される。熱電子放出を利用した陰極を熱陰極と呼ぶのに対して、FE を利用した陰極は冷陰極と呼ばれ、細径・小型の蛍光灯に用いられている。また、FE を利用した電界電子放出ディスプレイ(FED: Field Emission Display)は高輝度・高速応答可能な次世代ディスプレイとして注目されている。

本研究においては、炭素反転オパールのFE特性に着目したため、以下にFEの基本的特性と放 出源について述べる。

電界電子放出特性

金属中の電子がエネルギー u_F (フェルミエネルギー)までのエネルギー準位を占めているとする。 u_F よりはるかに小さいエネルギーを持つ電子は、パウリの排他律のため自由に動くことができず、 u_F 近傍のエネルギーをもつ電子のみが熱運動、電気伝導などに関与する。このことを考慮して、エネル ギー u_F の電子だけに注目すると、金属内部の電子を外部(真空)に引き出すには最小限のエネルギ ー ϕ (仕事関数)が必要である。したがって、金属の表面上に原点を選び、これに垂直に x 軸をとって、 x > 0 が外部、x < 0 が内部とすれば、電子のエネルギーは、図 1.2(a)のように表される。鏡像ポテン シャルを無視したとすると、これからわかるように x > 0 で電子に働くポテンシャルは一定値 $u_F + \phi$ であ ると考えて良い。x = 0 の近傍で x 軸に沿い左向きに電界 Eを印加したとする。(図 1.2 (b))電子の電 荷を-eとすると電界によるポテンシャルは - eEx で与えられる。この電界は電子に右向きの力、すな わち金属内部から外部へ向かう力を及ぼす。一方、金属内部に電界は侵入しないので、そこでのエ ネルギーは(a)と同じ状況となる。よって電界が働くとき x >0 におけるポテンシャル U(x)は式 1.2 の ように表される。 ϕ の電界依存性を無視できるとし U(x)と x 軸の交点を a とし、x > a では電界は 0 とす る。また U(x) = u_F を満たす点を P とし、その x 座標を L とすると、L = ϕ /eE となる。

 $U(x) = u_F + \phi - eEx \quad \cdots \quad \exists 1.2$



図 1.2 電界電子放出の模式図

印加電界が強くなると、ポテンシャルの幅Lが狭くなり、トンネル電流が流れるようになる。この現象が電界電子放出である。その放出電流密度Jは、以下のように表される。

$$J = e \int_0^\infty N(U) D(U) dU \quad \cdots \quad \not \exists 1.3$$

ここで、N(U)は電子分布密度、D(U)はポテンシャル障壁を電子が通過する確率である。金属中の電子分布密度はフェルミ分布で与えられ、簡単のため温度 T = 0 K の時を考える。一方、透過確率 D(U)は WKB 近似を用いることで式 1.4 で与えられる。

$$D(U) = \exp\left\{\frac{-2\sqrt{2m}}{\hbar}\int_0^L (u_F + \phi - eEx - U)^{1/2} dx\right\} \quad \cdots \quad \not \exists 1.4$$

ただし、m は自由電子の質量、 \hbar はディラック定数である。式 1.3 と式 1.4 より電界電子放出特性を 表す Fowler-Nordheim の式(式 1.5)が求まる。ただし、hはプランク定数、e は素電荷である。

$$J = \frac{e^3 E^2}{8\pi h \phi} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar} \frac{\phi^{3/2}}{eE}\right) \quad \cdots \quad \not \exists 1.5$$

ここで、金属放出源(エミッタ)に対して距離 z だけ離したアノードを置き、アノード・エミッタ間に電 圧 Vを印加した時、放出源に局所電界 F が印加されているとし、式 1.5 を書き換えると次のように表 される。

$$\log\left(\frac{I}{V^2}\right) = -\left(\frac{b\log e \cdot \phi^{\frac{3}{2}}z}{\beta}\right)\left(\frac{1}{V}\right) + \log\left(\frac{aA\beta^2}{z^2\phi}\right) \quad \cdots \quad \not \exists 1.6$$

(但し、
$$J = I/A$$
、 $F = \beta \frac{V}{z}$ 、 $a = \frac{e^3}{8\pi h}$ 、 $b = \frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar e}$ とする。)

ここで、*I*は電界電子放出電流、*A*は放出実効面積、*β*は電界集中係数である。式 1.6 の右辺の第 2 項は、印加電圧に依存しない定数となることから、この式よりlog(*I*/*V*²)と1/*V*の関係は線形となる。このことから、縦軸に log(*I*/*V*²)、横軸に 1/*V*をプロットしたものを Fowler-Nordheim(FN)プロットと呼び、電界電子放出現象を表すものとしてよく用いられる。

放出源

電界電子放出源としては、局所電界を大きくするために先鋭な構造体を用いる必要がある。代表 的な構造としては、回転蒸着法を用いて作製した Spindt型放出源が挙げられる^[25]。このような Spindt 型放出源を用いた FED が開発されているが、超大型の真空蒸着装置が必要になるほか放出源の損 傷などの問題がある。また、アスペクト比の高い構造を有する CNT が放出源として注目されている。 CNT を放出源として用いた場合、高い電界集中係数が得られる。しかし、Spindt 型放出源の配列方 法には大面積な半導体微細加工技術が必要である。また、その他に様々な配列源の作製手法が提 案されているが、電子放出に伴う CNT の劣化や寿命の問題など解決すべき問題も多い。

1-2-3 液晶材料

液晶は液体の有する流動性と結晶の有する異方性を兼ね備えた物質であり^[5]、1888年にオーストリアの植物学者 F. Reinitzer により発見され、翌年ドイツの物理学者 O. Lehmann により複屈折が示され液晶と命名された^[26]。その後、その構造に関する基礎的な研究が幾つかなされた程度であったが、1960年代に入りその特異な動的挙動が再確認され学術的興味を引くとともに盛んに応用が検討されるようになった^[27]。現在では、液晶は主にディスプレイとして応用されているが、当初は液晶が有機分子であることからその寿命や安定性が危惧されていた。しかし、多くの研究者が液晶研究に参画することでこれらの問題が解決されるとともに、高度に進歩した半導体技術と融合することによって、今日ではブラウン管に置き換わるディスプレイとして液晶ディスプレイは発展したと言える。これは、一般的に小型、軽量、薄型、省電力など様々な優れたディスプレイ特性を有しているからである。しかし、液晶は未だ解明されていない様々な物性を有しており、研究が進むにつれてディスプレイ以外の様々な分野に応用が可能となると考えられる。

本研究ではコレステリック・ブルー相という三次元周期構造を有した液晶相に着目し、その光学特 性解析及び発現温度範囲拡大手法の提案を行ったので、以下に液晶材料についてその基本的性 質などを述べる。

<u>液晶の分類</u>

液晶は様々な観点から多くの液晶相に分類できる。まず、その発現形態によりサーモトロピック液 晶とリオトロピック液晶に分けられる。サーモトロピック液晶はある特定の温度範囲で液晶相が現れる もので、固体相と液体相の中間に液晶相が存在することになる。一方、リオトロピック液晶とは、適当 な物質を混合した際に、その混合比率を変えたときに特定の濃度範囲で出現する液晶相のことをさ す。次に、液晶相を構成する液晶分子の形状によって、棒状のカラムティック液晶、円盤状のディス コティック液晶、板状のサニディック液晶などに分類される。さらに、それらの液晶分子が分子間相互 作用によって様々な配列をとり、大別するとネマティック相とスメクティック相の二つに分類され、それ ぞれ特有の性質を示す。また、同一の物質であっても、温度や圧力などの種々の条件により配列の 仕方が変化する場合が多い。つまり、一つの物質がネマティック相やスメクティック相など様々な相状 態を呈することがある。図 1.3 に、棒状分子からなる液晶相の代表的な配列を示す。ネマティック相 では分子長軸の方向が揃うのみで分子の重心に関しての秩序がほとんどないのに対し、スメクティッ ク相では層構造をなしており、さらに、液晶分子が層の法線に対して傾いているか否かなどによりさら に細かく分類される。また、ネマティック相やスメクティック相の分子内に不斉炭素が存在した場合、 分子どうしが少しずつねじれて配列するようになり、その結果、螺旋構造を有する配列をとる。例えば、 ネマティック相に螺旋構造を付したような構造を有する状態をコレステリック相と呼び、スメクティックC 相に螺旋構造を付したような構造を有する液晶をカイラル・スメクティック C 相と呼ぶ。特に、カイラ ル・スメクティック C相を構成する分子が分子長軸に垂直な方向に永久双極子モーメントを持つ場合、 強誘電性液晶となり得る。一般的に、液晶ディスプレイには棒状分子のネマティック相が用いられて いる。

7









(a) ネマティック相

(b) スメクティックA相 (c) スメクティックC相

(d) コレステリック相

図 1.3 分子配列による棒状液晶の分類

オーダーパラメータ

棒状分子がネマティック相をとる場合、図 1.3(a)のように液晶分子はその長軸方向をそろえ配向し ているが、分子の位置関係はランダムである。また、液晶分子も熱運動しているため、分子の配向方 向がそろっているといっても完全には平行でなく、ある程度の時空間的な揺らぎが存在し、局所領域 を見れば図 1.4 のようにほぼ一方向を向いているという程度である。そこで、巨視的には十分小さく ても液晶分子の大きさに比べれば十分に大きな領域(物理的無限小領域*8V*)を考えたとき、その中 での平均的な分子の配向方向は単位ベクトルnを用いて定義され、それをダイレクタまたは配向ベク トルと呼ぶ。δV で個々の分子の方向がどの程度そろっているのかの目安となるのが配向秩序度ある いはオーダーパラメータと呼ばれる変数Sである。一般に、液晶のオーダーパラメータSは個々の分 子の長軸方向が n に対してなす角 θ を用いて

$$S = \frac{1}{2} \left(3 \left\langle \cos^2 \theta_i \right\rangle - 1 \right) \quad \cdots \quad \exists 1.7$$

で表される。ここで、 $\left<\cos^2 heta_i \right>$ は $\cos^2 heta_i$ の δV 内における平均値を意味する。完全に分子がnに平 行にそろっている場合には、 $\theta_i = 0$ となって $\left< \cos^2 \theta_i \right> = 1$ となるのでS = 1となる。一方、等方相のよう に完全に液晶分子の方向がランダムである場合には $\left<\cos^2 heta_i\right> = 1/3$ となるのでS = 0となる。



図 1.4 液晶のダイレクタとオーダーパラメータ



図 1.5 誘電率の温度依存性の測定例[28]

誘電率の異方性

液晶の物性にはその分子構造を反映して異方性が現れる。その一例として、誘電率の異方性が 挙げられる。すなわち、ダイレクタ方向の比誘電率 ε_{\parallel} とそれに垂直な成分 ε_{\perp} とは一般に異なり、分 子の双極子の種類と大きさ及びその向き、ベンゼン環などの芳香環の面の向きと方向、さらには分 子間相互作用がこの異方性をもたらしている。液晶の誘電異方性は $\varepsilon_{a} = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ で表され、その値 は物質により異なる。図 1.5 に 4-Cyano-4'-Pentylbiphenyl(5CB)の分子構造とその誘電率の温度依 存性を示す。5CB においては分子長軸方向にシアノ基を有しているため、 $\varepsilon_{a} > 0$ となる。また、相転 移温度を超えて等方相(液体相)になると、 $\varepsilon_{\parallel} \ge \varepsilon_{\perp}$ が一致し異方性が消滅する。この際、ネマティッ ク相での ε_{\parallel} 、 ε_{\perp} から $(\varepsilon_{\parallel} + 2\varepsilon_{\perp})/3$ を求めると、これが等方相における誘電率と一致する。これは、等 方相では液晶分子の誘電率が平均化されるためである。

電界との相互作用

誘電率の異方性をもつ液晶に電界を印加すると、液晶は全体のエネルギーが最小となるような向きにその配向方向を揃えようとする。特に、閾値以上の電界を印加すると液晶の配向が変化する現象をフレデリクス(Frederiks)転移と呼ぶ^[29]。

図 1.6(a)に示すような液晶分子が、電界 E 中におかれた場合に生じるエネルギーを考える。この 内、分子の配向を考える上で必要となる電気的エネルギー密度 g_{ob} は、

$$g_{ele} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_a (n \cdot E)^2 \quad \cdots \quad$$
 I.8

と表され、このエネルギーが最小となるように液晶分子は配向する。ここで、& は真空中の誘電率を 表す。したがって、図 1.6(b)、(c)に示すように、 *ε_a* > 0の場合には液晶分子は電界と同じ方向を向 き、*ε_a* < 0の場合には液晶分子は電界と垂直方向を向くことになる。



図 1.6 誘電異方性と電界との相互作用

コレステリック相

図 1.3(d)に示すように、コレステリック相は層構造をとるが、分子長軸は各層で層の面内にあり互 いに平行に配向しており、しかも層ごとにその配向方向が回転している。コレステリック液晶の螺旋ピ ッチはそれぞれの物質によって非常に長いものから、可視光線の波長やそれよりも短いものまで 様々である。この螺旋ピッチと液晶の平均屈折率の積に対応する波長では、螺旋と同じ巻きの円偏 光成分が選択的に反射されることが古くから知られている。例えば右巻きの螺旋構造を有する液晶 に、その螺旋軸に平行に円偏光の光を入射した場合、液晶の螺旋ピッチから求まるある波長の右円 偏光の光は完全に反射され、同じ波長でも左円偏光の光はそのまま透過する。すなわち、液晶の螺 旋の巻き方と同じ円偏光の光だけが選択的に反射させるものであり、一般に選択反射と呼ばれる。 図 1.7 に時間領域差分法を用いて計算したコレステリック相における選択反射を示す。計算では、 右手系の螺旋を有するコレステリック液晶を 25 ピッチ配置し、入射光の偏光を左円偏光(L-Circular: Left-handed circular polarization)、右円偏光(R-Circular: Right-handed circular polarization)、直線偏 光(Linear: Linear polarization)と変えた場合の透過スペクトルを求めた。コレステリック液晶と同じ巻き 方向である右円偏光を入射した際には、ある波長域において反射が起きることが分かる。一方、左円 偏光を入射した際には、コレステリック液晶を透過することが分かる。このことから、この波長域におい て円偏光の選択反射が観測される。また、直線偏光は、等しい強度の右円偏光と左円偏光を重ね 合わせた光であるので、右円偏光成分は反射され、左円偏光成分は透過する。その結果、50%の光 が透過することになる。



図 1.7 コレステリック相における選択反射

この選択反射の中心波長 λ_s は、螺旋ピッチをp、液晶の平均屈折率をnとすると、

$\lambda_s = np \cdots$ 式 1.9

で表される。コレステリック相の場合、平均屈折率nは分子長軸及び短軸の屈折率をそれぞれ $n_{\prime\prime}$ 、 n_{\perp} とすると、 $n = (n_{\prime\prime} + n_{\perp})/2$ で表される。一般に、コレステリック相などの螺旋ピッチは温度により 変化することから、選択反射波長も温度とともにシフトする。そのため、温度によって色が変化する温 度計として実用化されている。

コレステリック・ブルー相

コレステリック・ブルー相(BP: Blue Phase)は十分短いピッチ長(約 500 nm 以下)のコレステリック相 (Ch: Cholesteric)と等方相(Iso: Isotropic)の間の狭い温度範囲に現れることのある液晶相のことであり、 その名の通り鮮やかに青く色付いて見える事が多い。この BP は、Ch とは異なる螺旋構造の三次元 周期構造体であるが、その歴史は古く、液晶の発見と位置づけられる 1888 年の Reinitzer から Lehmann に宛てた手紙の中に、すでに BP らしき状態を観測したという記述がある^[26]。しかし、BP が 固有の液晶相として学術的に認知され始めるにはそれから 80 年以上も必要とされた。これは、BP の 発現温度範囲が数°C と極めて狭く、液晶のデバイス応用に際して重要な性質の一つである複屈折 を有していなかったためと考えられる。そのため、長きにわたり BP は Ch の準安定状態によるものと 考えられてきた。1970 年代になり、Gray らによる複数の物質における光学組織の観察によりブルー "相"として判定されて以降^[30]、BP は多くの研究者の関心を集めるようになった。そして、熱測定より Ch-BP-Iso の相転移が一次相転移であることが示されたことにより、BP が明確な熱力学的安定相とし て広く認知され始めるようになった。その後、多くの理論的解析や実験が行われ、1980 年代にはそ のきわめてユニークな性質が明らかとなった。ここで明らかとなった BP の主な特徴をまとめると以下 のようになる。

- ・ 狭い発現温度範囲(典型的には数℃)
- 光学的に等方性
- ・ 紫外・可視波長域に回折をおこす
- ・ 偏光顕微鏡像において、着色した板状組織(platelet)として観察される
- ・ 低温から BP I、BP I I、BP I I I の3種類が確認され、それぞれ体心立方、単純立方、等方性の 対称性を有する
- ・ 規則的に配列した配向欠陥線(ディスクリネーション)と共存したフラストレート相である

これらの対称性は、回折現象を利用した光学的コッセル図より確認されている。しかし、位相幾何学的に言えば、コレステリック相の螺旋構造を連続的に変形させることで欠陥なしに立方格子にすることはできない。そのため、BPIとBPIIについては自然に現れた転傾線からなる規則的な三次元格子という珍しい構造を有しているといえる。そこで、次に BPの構造について述べる。

ネマティック相の構成分子にキラリティを導入すると、ねじれ構造が生じる。図 1.8(a)は分子長軸 に垂直方向(分子ラテラル方向)のある1つの軸(x 軸)に沿ってねじれが生じる1軸ねじれ構造であ る。ねじれは分子のキラリティが隣接する分子間で平行に配列するよりも平均的な僅かな角度を生じ させて配列することに由来する。このねじれが三次元的に拡張された結果、コレステリック相の1軸螺 旋構造となる。1軸ねじれでは、ねじれ軸に垂直なもう一方の分子ラテラル方向の軸(図 1.8(a)ではy 軸)に対しては平行配向となり、ねじれが抑制されている。



図 1.8 ねじれ構造を有する分子配向

一方、BPでは図 1.8(b)に示す2重ねじれが基本構造となる。中心分子からの螺旋形成を考えると、 単一の螺旋軸を有する1軸ねじれ構造より、あらゆる方向へねじれを発生する方が自然である。その ため、2 重ねじれ構造では、分子ラテラル方向のすべての方向にねじれが生じた構造で、中心付近 の分子にとってはキラリティからくるねじれの要請を1軸ねじれよりも満足する。すなわち、ローカルな 構造としては2重ねじれ構造の方が1重ねじれ構造よりも弾性エネルギー的に安定であると言える。

しかし、2 重ねじれ構造は空間を連続的につなげることができず、三次元的に拡張するためには 構造的に不連続な分子配列(欠陥)を伴うこととなる。このことは、以下のように理解できる。図 1.9 に、 二つのねじれ構造による三次元分子配列のモデルを示した。ここでは、まず点 A に、分子長軸を z 方向に向けて分子が存在するとする。そして、それぞれのねじれ配列を満足するように xy 平面内の 対角にある点 B に至るとする。図 1.9(a)に示した1 軸ねじれの場合、ねじれ軸を x 軸とすれば、点 A からx軸に沿って分子が一定のねじれ角で少しずつねじれ、点Cから直角にy軸方向に進路を変え、 今度はねじれずに点 B に到達する。一方、点 A から最初に y 軸に沿って並び点 D に行き、次に x 軸に沿ってねじれて点 B に至る場合も考える。この 2 通りのルートで点 B での分子の配向は完全に 一致する。すなわち、1 軸ねじれ構造では、点 A から点 B への道筋に依存せず、点 A の配向方向 がわかれば、点 B の配向が自ずと決まる。同じことが空間中任意の点で言えるので、三次元空間の 全配向を決定でき、その全てが 1 軸ねじれ構造を連続的に満たす。



図 1.92 軸ねじれにおける三次元分子配列

一方、2重ねじれ構造の場合を図 1.9(b)に示した。1重ねじれの場合とは異なり、2重ねじれではx 軸、y 軸の両方に沿ってねじれを生じる。この結果 A→C→BとA→D→Bの異なる2つのルートによ り点 B での配向が異なる。すなわち、点 B の配向が点 A からの道筋に依存し、点 A の配向が分かっ ても点 B での配向を決めることが出来ない。このことは、空間中に分子の配向が不連続となるところ が生じることを意味する。つまり、2 重ねじれはローカルにはねじれの要求を満たすため安定だが、 欠陥を伴う事で系全体の不安定化を招く。このようにローカルな安定構造をとることによりグローバル な安定性が低下することをフラストレーションと呼び^[32]、それらを有する相をフラストレート相と呼ぶ^[33]。 一般に、ネマティック相にキラリティを導入すると、1 軸ねじれのコレステリック相となるのは、ローカル な安定構造をとるよりも系全体において安定構造をとる方が安定であるためである。BP においては その逆であると言える。

図 1.9(b)の2 重ねじれ構造をそのまま xy 平面上に拡張していくと2 重ねじれ構造は次第に失われ、半径方向をねじれ軸とする1 軸ねじれとなる。同時に、原点を中心とする円周に沿ってベンド歪みが生じ安定性が低下する。そのため安定な2 重ねじれは z 軸の周囲のみで、z 軸を中心軸とする限られた半径の円柱の内部に限られる。このようにして、図 1.10 に示した2 重ねじれシリンダー(DTC: Double-twisted Cylinder)と呼ばれる構造が BPの素構造体となる。この DTC 内で分子は中心軸から円周の外周まで45°ねじれている。この場合、2 つのシリンダーが互いに直角に接した場合、その接点を通り両シリンダー軸に垂直な直線上では分子のねじれ構造は連続的につながる。したがって、シリンダーが交差する構造では、その各接点を通じてねじれ構造が連続的に伸びることが分かる^[33]。そして、BP I、BP II それぞれの対称性にあわせて図 1.11(a)、(c)に示した DTC を直交させ

た立体構造が提案されている[34],[35]。



この際、シリンダー間の隙間は分子が連続的につながろうと配列していると考えられる。しかし、3 つのシリンダーのコーナーでは配向の特異点が生じる場合があり、ディスクリネーションが発生する。こ

のディスクリネーションはシリンダー間を斜めに突き通すように線状に形成され、その配列も図 1.11(b)、(d)に示したように立方晶系の格子構造となる。ただし、ディスクリネーションは全てのコーナ ーに現れるのではなく、右手系か左手系のどちらかにのみ発生する(ねじれが右手系の場合、ディス クリネーションも右手系のコーナーにのみ発生する)。ディスクリネーション近傍の分子配列は等方的 に乱れていると考えられる。また、自由エネルギーの計算により、その等方的に乱れた領域からなる ディスクリネーション・コアの直径は3 nm 程度と見積もられている^[36]。このように、BP は線欠陥である ディスクリネーションと共存しており、どちらも同じ結晶系をもつ。図 1.11 は BP の単位格子を表して おり、1 辺の長さ(格子定数)に関して BP I の場合はねじれ 1 周期、BP II の場合はねじれ半周期の 長さとなる。したがって、コレステリック相のねじれの周期(ピッチ長)と同様、分子のキラリティによりこ の周期及び格子定数は変化する。

1-2-4 フォトニック結晶

フォトニック結晶は異なる屈折率をもつ物質を周期的に配列した構造体であり、その周期は光の 波長程度の長さ程度である。また、フォトニック結晶は、光の禁止帯であるフォトニックバンドギャップ (PBG: Photonic Band Gap)を有する構造物であり、1987年に E. Yablonovitch、S. John により導入さ れた新しい概念である^{[37], [38]}。これらは、固体中において電子が周期ポテンシャルを感じることでバ ンドギャップという電子が存在できないエネルギー領域が発現するが、その類似性から、光が周期的 な屈折率を感じることでフォトニックバンドギャップが存在することを予期したものである。このようなフ オトニック結晶はその周期性により一次元フォトニック結晶、二次元フォトニック結晶、三次元フォトニ ック結晶に分けられる。

ー次元フォトニック結晶としては、誘電体多層膜が知られており反射鏡などの光学素子として広く 利用されている。また、コレステリック液晶や強誘電性液晶などの螺旋周期構造を有する液晶が、光 の波長程度の螺旋ピッチを有する場合、一次元フォトニック結晶としての性質を示す。液晶は自己集 合的に螺旋を巻き周期構造を形成するため、ナノ周期構造を簡単に得ることができる。近年、コレス テリック液晶や強誘電性液晶のバンド端を利用した液晶レーザーなどが報告されている^{[39]-[41]}。

三次元フォトニック結晶としては、ウッドパイル構造と呼ばれる角柱を積層させる方法や^[42]、光干 渉や光造形技術を利用してナノ周期構造を作製する方法などが盛んに研究されている^{[43], [44]}。また、 1-2-1、1-2-3 で示した人工オパールや反転オパール構造、コレステリック・ブルー相も自己集合三 次元フォトニック結晶として注目されており、そのフォトニックバンド構造に関する研究がなされている ^{[12], [13], [45]-[47]}。

フォトニックバンド構造

フォトニックバンド構造とは、フォトニック結晶中の光伝搬特性を表したもので、固体物性における 逆格子やブリルアンゾーンといった考え方を光伝搬に取り入れたものである。一般的に、縦軸が電磁 波の周波数ω、横軸が波数 k からなるバンド構造として表現される。シリカ球が最密充填した構造を 有する人工オパールは面心立方格子構造(FCC: Face-centered Cubic)構造を有しており^{[48],[49]}、その フォトニックバンド構造が解析されている。図 1.12 に FCC 構造のブリルアンゾーン(ただしΓ点は原 点とする)、図 1.13 に人工オパールのフォトニックバンド構造を示す^[50]。Γ-L 方向は(111)方向を表し ており、図 1.13 に示すように Γ -L 方向には光の伝搬が抑制されるストップバンド(SB: Stop Band)が存在する。このストップバンドの中心波長は式 1.1 より計算される Bragg の回折波長と一致する。また、誘電率の大きなシリコンなどを用いて反転オパール構造を作製した場合、あらゆる方向に光の伝搬が禁止される PBG が存在する^[51]。このバンド端ではエネルギーと波数の関係が自由空間とは異なり水平となる。光のエネルギーが伝搬する速さ v_g (群速度)は $v_g=\partial\omega/\partial k$ から決定される。したがって、バンド端領域での光の群速度は非常に遅くなる。そのため、バンド端の波長の光は群速度がゼロに近づき、あたかも光が止まっているかのように見える。この光の群速度異常を利用することで、伝搬媒質と光の相互作用の時間が長くなり、通常の光より増強された効果を得ることが可能となる。





図 1.12 FCC 構造のブリルアンゾーン^[50]

図 1.13 人工オパールのフォトニックバンド構造[50]



図 1.14 シリコン反転オパール構造のフォトニックバンド構造[51]

1-2-5 表面プラズモン

金属には自由電子が多く含まれており、自由電子はお互いに相互作用して集団振動を引き起こ す。このことを、フォノンなどと同様に量子力学的な準粒子とみなし、プラズモンと呼ぶ。固体中での プラズモンは自由電子の疎密波であり、電荷の振動に伴い電磁場の振動が誘起される。この電磁場 の振動は電荷の振動に影響するため、両者の振動が結合した系をつくることになる。固体物理学で は、粒子の振動と電磁波の振動が結合したものをポラリトンと呼んでいる。したがって、自由電子の集 団振動が電磁波と結合した系はプラズモンポラリトンと呼ばれる^[14]。表面や境界面が存在する系(例 えば、金属薄膜や金属微粒子など)においては、固体中でのプラズモンとは状況が異なり、表面で の境界条件を満たす別の集団振動、つまり表面プラズモンポラリトンが存在する。表面プラズモン (以後、簡単のためポラリトンを省略する)は、電場をナノ空間に局在させ、電場強度を増大させるな どの特異な性質を有している。近年、金属ナノ構造の作製技術向上に伴い、表面プラズモンの持つ 性質を様々な応用に結び付けようとする「プラズモニクス」という分野が注目されている^[14]。

本研究においては、表面プラズモンの液晶材料による制御を行ったため、以下に表面プラズモン の基本的性質と、その研究例などを述べる。

伝搬型表面プラズモン

金属の誘電関数は、自由電子が外部電場の振動により揺さぶられるといったモデルによって表される。各周波数ので振動する光の電場に対する自由電子の運動方程式より、金属の誘電関数は

$$\varepsilon_{(\omega)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad \cdots \quad \vec{r} \quad 1.10$$

と導かれる。これをドルーデ型の誘電関数と呼ぶ。ここで、ωpはプラズマ周波数、γは減衰定数と呼ばれる量である。振動の減衰の度合を表すγを無視して考えると、ε(ω)はω < ωpのとき負の値をとる。つまり、この領域において光は全反射し、金属光沢を示すこととなる。



図 1.15 媒質と接した金属の半無限平面

次に、表面の存在する系における表面プラズモンについて考える。平面や薄膜は開いた表面を 持っているといえ、一方で微粒子は閉じた表面を持っていると言える。一般的には、電磁気学の Maxwell 方程式と表面の境界条件を組み合わせて電磁場の方程式を解くことで、表面プラズモンの 解が得られる。本論文において着目した伝搬型表面プラズモンは、開いた表面を持つ系に存在する プラズモンであり、表面に沿って伝搬する波である。そこで、図 1.15 に示したような金属の半無限平面を考えるとする。 *Em*を媒質の誘電率とする。 まず、界面における TM(Transverse Magnetic)モードの電場及び磁場は、ある位置 *x* における *z* > 0 において、

$$H_{y}(z) = A_{2} e^{i\beta x} e^{-k_{2}z}$$

$$E_{x}(z) = iA_{2} \frac{1}{\omega\varepsilon_{0}\varepsilon_{m}} k_{2} e^{i\beta x} e^{-k_{2}z} \quad \cdots \quad \overrightarrow{\mathbb{R}} \quad 1.11$$

$$E_{z}(z) = -A_{2} \frac{1}{\omega\varepsilon_{0}\varepsilon_{m}} \beta e^{i\beta x} e^{-k_{2}z}$$

z<0において、

$$H_{y}(z) = A_{1} e^{i\beta x} e^{k_{1}z}$$

$$E_{x}(z) = -iA_{1} \frac{1}{\omega\varepsilon_{0}\varepsilon_{m}} k_{1} e^{i\beta x} e^{k_{1}z} \qquad \cdots \qquad \vec{\Xi} \quad 1.12$$

$$E_{z}(z) = -A_{1} \frac{1}{\omega\varepsilon_{0}\varepsilon_{m}} \beta e^{i\beta x} e^{k_{1}z}$$

のように表される。ただし、 A_j , k_j (j = 1, 2)はそれぞれの境界面における強度及び z 方向の波数、 β は 表面プラズモンの波数とする。式 1.11、式 1.12 及び境界条件より β は次のように求まる。

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_{(\omega)}}{\varepsilon_m + \varepsilon_{(\omega)}}} \quad \cdots \quad \not \exists 1.13$$

一方、TE(Transverse Electric)モードの場合には境界条件を満足する解がないため、表面プラズ モンが存在できない。



図 1.16 伝搬型表面プラズモンの分散関係

式 1.13 において、式 1.10より β (= k_{SP} :表面プラズモンの波数)が実数となるには、右辺の括弧内は 正の値をとる必要がある。そのためには、 $\epsilon_{(\omega)} < -\epsilon_m$ が条件となる。ここで、金属の誘電率を、 γ を無視し たドルーデモデルとすると、 k_{SP} は図 1.16 のように表される。ここで、 $\varepsilon_{(\omega)} < -\varepsilon_m$ の条件は $\omega < \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_m}$ に対応しており、 $\omega = \omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_m}$ の下側に表面プラズモンの分散関係が存在す る。一般に、分散関係がライトライン($k_x = \omega \sqrt{\varepsilon_m} / c$)の左側に位置する電磁波は輻射的と呼ばれ、 右側に位置するものは非輻射的と呼ばれる。したがって、表面プラズモンは非輻射的な電磁波であ り、金属の半無限平面に媒質側から光を入射しただけでは表面プラズモンを励起することは出来な い。そのため、表面プラズモンを励起するためには入射波と表面プラズモンの位相速度が一致する、 つまり両者の分散関係が交点を持つ必要があるため、様々な工夫が必要となる。具体的には、プリ ズムを使った全反射減衰(ATR: Attenuated Total Reflection)法^{[53], [54]}や、金属表面に周期構造を設 ける方法^[55]、ランダムな表面粗さを使った励起方法^[56]などが存在する。

本論文では、金属膜の表面プラズモンを直接励起させることが可能で、その励起波長を制御する ことが出来ることから金属表面に周期構造を設ける方法に着目し、その表面プラズモン特性の液晶 材料による制御を行った。この様な表面プラズモンの励起方法をグレーティング結合法と呼び、以下 にその概要を述べる。

グレーティング結合法

金属表面に、 $A\cos(qx)$ の形状のグレーティング構造が存在しているとする。ここで、qはグレーティン グ周期Aを用いて $q=2\pi/A$ で表される。これは、表面がフラットであると仮定したときに、 $J_s\cos(qx)$ の形 で表される表面電流が存在することと等価であることが分かっている。そのため、電磁場の境界条件 に表面電流が入ることとなる。 $\cos(qx)=(\exp(iqx)+\exp(-iqx))/2$ であることから、 $\exp(ik_xx)$ の電磁場は境 界条件の適用により $\exp(i(k_x\pm q)x)$ となる。すなわち、x 方向の波数成分を q だけ変化させることがで きる。通常、グレーティングの形状は正弦波になっているわけではなく、様々な周期構造が考えられ る。その場合、周期構造は q とその高調波成分 mq(|m|は 2 以上の整数)の正弦波を組み合わせた 構造と考えられる。そのため、波数のx成分は $k_x\pm mq$ となり、 $k_x\pm mq$ が表面プラズモンの波数と一致 するとき、グレーティングによって入射光が表面プラズモンと結合して表面プラズモンを励起する。図 1.17 に m=1の場合を示す。



図 1.17 グレーティング結合法における分散関係

<u>アクティブ素子</u>

近年、表面プラズモンを利用した導波路や蛍光増強効果などの光デバイスへの応用が盛んに研究されている^[57]。その中で、金属微細周期構造が有する表面プラズモン光学特性は詳細に検討されており、その特性を動的に制御することで表面プラズモンを利用したアクティブデバイスが実現可能になると考えられる。図 1.18 にポリマー分散型液晶(PDLC: Polymer dispersed liquid crystal)を利用した表面プラズモン特性の制御例を示す^[17]。式 1.13 に示した通り、表面プラズモン特性は金属上の誘電率に敏感である。そのため、金属構造上の PDLC に電圧を印加することで、液晶の再配向を誘起し、実効屈折率が変化することで図 1.18(b)に示したように表面プラズモン励起波長の制御が可能となる。



図 1.18 液晶を利用した表面プラズモン特性の制御例 (a)PDLC 層を有する金属一次元周期構造の模式図, (b)反射率の印加電圧依存性

- [1] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, "Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures", Science **254** (1991) 1312.
- [2] J. S. Lindsey, "Self-assembly in synthetic routes to devices. Biological principles and chemical perspectives: a review", New J. Chem. **15** (1991) 153.
- [3] T. Kohonen and P. Somervuo, "Self-organizing maps of symbol strings", Neurocomputing 21 (1998) 19.
- [4] J. V. Barth, G. Costantini, and K. Kern, "Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces", Nature 437 (2005) 671.
- [5] 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年.
- [6] A. Stein and R.C. Schroden, "Colloidal crystal templating of three-dimensionally ordered macroporous solids: materials for photonics and beyond", Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 5 (2001) 553.
- [7] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. van Driel, "Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres", Nature 405 (2000) 437.
- [8] H. Kajii, Y. Kawagishi, H. Take, K. Yoshino, A. A. Zakhidov, and R. H. Baughman, "Optical and electrical properties of opal carbon replica and effect of pyrolysis", J. Appl. Phys. 88 (2000) 758.
- [9] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature 354 (1991) 56.
- [10] W. A. de Heer, A. Châtelain, and D. Ugarte, "A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source", Science 270 (1995) 1179.
- [11] M. Katayama, K.-Y. Lee, S. Honda, T. Hirao, and K. Oura, "Ultra-Low-Threshold Field Electron Emission from Pillar Array of Aligned Carbon Nanotube Bundles", Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) L774.
- [12] R. M. Hornreich, S. Shtrikman, and C. Sommers, "Photonic bands in simple and body-centered-cubic cholesteric blue phases", Phys. Rev. E 47 (1993) 2067.
- [13] W. Cao, A. Munoz, P. Palffy-Muhoray, and B. Taheri, "Lasing in a three-dimensional photonic crystal of the liquid crystal blue phase II", Nature Mater. 1 (2002) 111.
- [14] 福井万寿夫、大津元一: "光ナノテクノロジーの基礎", コロナ社, 2003年.
- [15] Y. Wang, "Voltage-induced color-selective absorption with surface plasmons", Appl. Phys. Lett.
 67 (1995) 2759.
- [16] P. A. Kossyrev, A. Yin, S. G. Cloutier, D. A. Cardimona, D. Huang, P. M. Alsing, and J. M. Xu, "Electric Field Tuning of Plasmonic Response of Nanodot Array in Liquid Crystal Matrix", Nano Lett. 5 (2005) 1978.
- [17] S. Massenot, R. Chevallier, J.-L. de Bougrenet de la Tocnaye, and O. Parriaux, "Tunable

grating-assisted surface plasmon resonance by use of nano-polymer dispersed liquid crystal electro-optical material", Opt. Commun. 275 (2007) 318.

- [18] H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, V. Fornés, and A. Mifsud, "Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO2 spheres", Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 1148.
- [19] Z. Z. Gu, A. Fujishima, and O. Sato, "Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness", Chem. Mater. 14 (2002) 760.
- [20] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayama, "Two-dimensional crystallization", Nature 361 (1993) 26.
- [21] A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh, J. W. Ostrander, and G. A. Ragoisha, "Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: A Technique for Rapid Production of High-Quality Opals", Chem. Mater. 12 (2000) 2721.
- [22] T. Cassagneau and F. Caruso, "Semiconducting polymer inverse opals prepared by electropolymerization", Adv. Mater. 14 (2002) 34.
- [23] H. Kayashima, K. Sumioka, S. H. Lee1, B. B. Jang1, K. Fujita and T. Tsutsui, "Fabrication and Optical Properties of π-Conjugated Polymer Inverse Opal", Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 5731.
- [24] Z. Z. Gu, A. Fujishima, and O. Sato, "Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness", Chem. Mater. 14 (2002) 760.
- [25] C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, and E. R. Westerberg, "Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", J. Appl. Phys. 47 (1976) 5248.
- [26] F. Reinitzer, "Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins", Montash. Chem. 9 (1888) 421.
- [27] P. G. de Gennes: "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press, Oxford.
- [28] 液晶便覧編集委員会: "液晶便覧", 丸善, 2000年.
- [29] V. Fredericks and Y. Zolina, "Forces causing the orientation of an anisotropic liquid", Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 919.
- [30] D. Coates and G. W. Gray, "Optical studies of the amorphous liquid-cholesteric liquid crystal transition: The "blue phase", Phys. Lett. 45A (1973) 115.
- [31] A. Hauser, M. Thieme, A. Saupe, G. Heppke, and D. Krüerke, "Surface-imaging of frozen blue phases in a discotic liquid crystal with atomic force microscopy", J. Mater. Chem. 7 (1997) 2223.
- [32] G. Toulouse, "Theory of the frustration effect in spin glasses: I", Commun. Phys. 2 (1977) 115.
- [33] J. P. Sethna, "Frustration, curvature, and defect lines in metallic glasses and the cholesteric blue phase", Phys. Rev. B **31** (1985) 6278.
- [34] S. Meiboom, M. Sammon, and W. F. Brinkman, "Lattice of disclinations: The structure of the blue phases of cholesteric liquid crystals", Phys. Rev. A 27 (1983) 438.
- [35] S. Meiboom, M. Sammon, and D. W. Berreman, "Lattice symmetry of the cholesteric blue phases", Phys. Rev. A 28 (1983) 3553.
- [36] S. Meiboom, J. P. Sethna, P. W. Anderson, and W. F. Brinkman, "Theory of the Blue Phase of

Cholesteric Liquid Crystals", Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1216.

- [37] E. Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics", Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 2059.
- [38] S. John, "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices", Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 2486.
- [39] V. I. Kopp, B. Fan, H. K. Vithana, and A. Z. Genack, "Low-thresholdlasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals", Opt. Lett. 23 (1998) 1707.
- [40] M. Ozaki, M. Kasano, D. Ganzke, W. Haase, and K. Yoshino, "Mirrorless lasing in a dye-doped ferroelectric liquid crystal", Adv. Mater. 14 (2002) 306.
- [41] T. Matsui, R. Ozaki, K. Funamoto, M. Ozaki, and K. Yoshino, "Flexible mirrorless laser based on a free-standing film of photopolymerized cholesteric liquid crystal", Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3741.
- [42] S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, and A. Chutinan, "Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths", Science 289 (2000) 604.
- [43] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, and A. J. Turberfield, "Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography", Nature 404 (2000) 53.
- [44] S. Shoji and S. Kawata, "Photofabrication of three-dimensional photonic crystals by multibeam laser interference into a photopolymerizable resin", Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 2668.
- [45] K. Yoshino, Y. Shimoda, Y. Kawagishi, K. Nakayama, and M. Ozaki, "Temperature tuning of the stop band in transmission spectra of liquid-crystal infiltrated synthetic opal as tunable photonic crystal", Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 932.
- [46] Y. Shimoda, M. Ozaki, and K. Yoshino, "Electric field tuning of a stop band in a reflection spectrum of synthetic opal infiltrated with nematic liquid crystal", Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3627.
- [47] M. Ozaki, Y. Shimoda, M. Kasano, and K. Yoshino, "Electric field tuning of the stop band in a liquid-crystal-infiltrated polymer inverse opal", Adv. Mater. 14 (2002) 514.
- [48] L. V. Woodcock, "Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures", Nature **385** (1997) 141.
- [49] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Mifsud, J. S. Moya, and L. Vazquez, "Self-assembly of submicron particles between electrodes", Langmuir 13 (1997) 6009.
- [50] E. Pavarini, L. C. Andreani, C. Soci, M. Galli, and F. Marabelli, "Band structure and optical properties of opal photonic crystals", Phys. Rev. B 72 (2005) 045102.
- [51] S. John and K. Busch, "Photonic bandgap formation and tunability in certain self-organizing systems", J. Lightwave Technol. 17 (1999) 1931.
- [52] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics", Nature 424 (2003) 824.
- [53] A. Otto and Z. Phys. "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method

of frustrated total reflection", 216 (1968) 398.

- [54] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light", Z. Naturforsch. A 23 (1968) 2135.
- [55] R. H. Ritchie, E. T. Arakawa, J. J. Cowan, and R. N. Hamm, "Surface-plasmon resonance effect in grating diffraction", Phys. Rev. Lett. **21** (1968) 1530.
- [56] A. R. McGurn, A. A. Maradudin, and V. Celli, "Localization effects in the scattering of light from a randomly rough grating", Phys. Rev. B 31 (1985) 4866.
- [57] 山田淳: "プラズモンナノ材料の設計と応用技術", シーエムシー出版, 2006年.

第2章 炭素反転オパールのグラファイト化と構造変化

2-1 緒言

人工オパールはシリカ球などの球状物質が自己集合的に三次元周期構造をとった材料であり、それを鋳型として用いて作製される反転オパール構造は空孔が三次元周期的に連結したネットワーク 構造を有した材料である^{[1], [2]}。このような反転オパール構造は様々な材料を用いて作製することが 可能であり、種々の有機材料を人工オパールの空隙中に浸透させたのち炭化させ、人工オパール を除去することで炭素反転オパールを作製することができる^[3]。このようにして作製された炭素反転 オパールは、これまで触媒担持材料として燃料電池の電極などへの応用が検討されてきた^{[4], [5]}。ま た、その電気的特性が焼成温度により変化し、高い温度で焼成することでグラファイト反転オパール が作製できることが示唆されている^[6]。そこで、本章では炭素反転オパールを作製する際の焼成温 度と結晶状態の関係を明らかにすることを目的とした。また、電界電子放出は蛍光灯やフラットパネ ル・ディスプレイなどに応用されており、自己集合材料のオプト・エレクトニクス分野への応用という観 点から、炭素反転オパールの電界電子放出特性を評価した。炭素反転オパールの表面には微細突 起構造が周期的に配列しているため、放出源として優れた特性が期待される。そこで、炭素反転オ パールの構造や結晶状態と電界電子放出特性の関係を明らかにすることを本章の目的とした。

2-2 作製技術及び評価方法





図 2.1 炭素反転オパールの作製手順

図 2.1 に炭素反転オパールの作製手順を示した。以下に順を追って述べる。

人工オパールの作製

1. 鋳型となる人工オパールを沈澱による自己集積により作製した。球径が 550 nm、300 nm、120 nm、74 nm 及び 43 nm のシリカ球がそれぞれ分散した溶液を用いることで、異なる周期性を有する人工オパールを作製した。

2. 沈澱、乾燥後に 550~900°C で熱処理を行うことで、隣り合うシリカ球同士を融着させた。図 2.2 に球径 300 nm のシリカ球を用いて作製した人工オパールの走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)(日立製作所、S-2100)像を示す。図 2.2 より均一な球径のシリカ球が最密充 填しており、隣り合うシリカ球同士の間に微小な空隙が存在することが分かった。



図 2.2 作製した人工オパールの SEM 像(球径 300 nm)



図 2.3 レゾール型フェノール樹脂の分子構造

炭素前駆体の浸透と焼成

3. 炭素前駆体としてレゾール型フェノール樹脂(旭有機材工業、KP3808)を作製した人工オパールの空隙中に浸透させた。図 2.3 にその分子構造を示した。レゾール型フェノール樹脂は任意のアルコールで希釈することができ、希釈するほどその粘度は低くなる。また空気中で加熱することにより硬化するという特性も有する。そのため、有機溶媒で希釈すると、適度な粘性をもち、人工オパールの内部まで浸透し、また熱硬化後に人工オパール外へ流出しにくいといった特徴を有する。そこで、

レゾール型フェノール樹脂をエタノールで希釈した物質(重量比 樹脂:エタノール= 50 : 50)を 人工オパールに浸透させた後、ホットプレートを用いて大気中で樹脂の硬化及び未重合フェノール の除去を行った。その際、室温から1°C/minで昇温し、予備昇温のため50°Cで15 min、予備硬化 のため100°Cで30分、硬化反応のため150°Cで60分、未重合フェノールの除去のため190°Cで 60分それぞれ保持した。硬化後は溶媒が揮発し、フェノール樹脂の充填率が低下すると考えられる。 樹脂の充填率が後の残炭率に影響するため、この樹脂の浸透と硬化の過程を最大で5回繰り返す ことで十分にフェノール樹脂を人工オパールの空隙中に充填させた。

4. このようにして炭素前駆体を人工オパールの空隙中に浸透させた後、電気炉(いすゞ製作所、 EKRO-12K)を用いてアルゴンガス雰囲気にて 600°C で 60 分保持することで炭化させた。この時、 人工オパールの空隙部分の体積に占める炭素の割合を残炭率とすると、その残炭率が理論上は約 40%と低い。そこで、一度炭化させた試料に再び樹脂を浸透させ、この浸透と炭化の工程を3回繰り 返すことで残炭率を高めた。

シリカ球の除去と炭素反転オパールの作製

5. 炭化により人工オパールの表面には余剰炭素層が形成されているため、そのままではフッ化 水素酸が人工オパールまで浸透しない。そこで、表面を研磨、平坦化させることで人工パールを露 出させた。

6. フッ化水素酸によりシリカ球が除去され、シリカ球が除去された部分が空隙となりその空隙が規 則正しく配列した炭素反転オパールが作製されると考えられる。熱処理をした人工オパールは球同 士が融着しており、表面に露出したシリカ球からフッ化水素酸により溶かされていき、結合部分を通 じて内部までフッ化水素酸が浸透するものと考えられる。30分から1時間程度フッ化水素酸(約20% 水溶液)に漬けた後、試料は純水中に取り出しておき、残ったフッ化水素酸は水酸化カルシウム水 溶液を用いて中和した。純粋水中から取り出した試料は110℃で真空加熱を行うことにより乾燥させ た。

以上に述べた方法により、三次元ナノ周期を有する炭素反転オパールを作製できるものと考えられる。作製した試料は高温(1100°C,1時間)で焼成し不純物を除去した後に、構造観察や電界電子放出特性評価を行った。また、焼成温度と炭素反転オパールの結晶状態の関係を評価する際には、 電気炉で不純物を除去したのち、進成電炉社製のカーボンヒータを用いた横型抵抗加熱炉でより高 温での焼成(1時間)を行った。この高温焼成の際の不純物除去は1000°C で3時間保持することで 行った。なお、焼成はすべてアルゴンガス中で行った。

2-2-2 電界電子放出特性評価方法

作製した炭素反転オパールをエミッタ、タングステン・プローブをアノードとして用い電界電子放出 特性を測定した。直径 500 μm のタングステン・プローブを使用し、アノード・エミッタ間距離 z は 45 μm とした。高電圧電源(浜松ホトニクス、MODEL C3350)を用いて電圧を印加し、放出電流を微小 電流源(KEITHLEY、617)を用いて測定した。測定時の真空度は約 5×10⁻⁷ Torr であった。

2-3 炭素反転オパールの構造と焼成温度依存性

図 2.4 に異なる球径のシリカ球を用いて作製した炭素反転オパール(焼成温度 1100°C)の SEM (日立製作所、S-5000)像を示す。SEM 像より、炭素反転オパールの孔径は用いたシリカ球の球径 に対応することが分かり、今後炭素反転オパールについては用いたシリカ球の球径を孔径として扱う ことにする。また、シリカ球同士が融着していた部分が、空孔同士をつなぐ小さな連結孔として観察さ れた。孔径 550 nm ~ 74 nmの炭素反転オパールについては周期的な多孔構造が観測されたが、 43 nm の炭素反転オパールについては孔の形状は維持しているが、周期的な配列は観測されなか った。これは、人工オパールを沈澱法により作製したため、球径が小さくなるにつれ最密充填構造が とりにくくなったためと考えられる。引き上げ法などを用いることで数十 nm のシリカ球を用いて人工オ パールを作製することは可能であると考えられるが、逆に引き上げ法では数百 nm のシリカ球を用い て人工オパールを作製することは困難である。その為、数百~数十 nm のより幅広い周期性を有する 炭素反転オパールを作製する際には、異なる作製手法を用いて人工オパールを作製する必要があ る。

次に、焼成温度の異なる炭素反転オパール(孔径 550 nm, 300 nm)の SEM(日立製作所、 S-4300)像をそれぞれ図 2.5、図 2.6に示す。また、同様に観測した SEM 像より、孔の直径を見積も った結果を図 2.7 に示す。これらより、孔径 550 nm の炭素反転オパールについては、焼成温度約 2000°C までは孔の形状に大きな変化が観測されず、2760°C で焼成した場合にのみ約 13%の孔の 収縮が観測された。孔径 300 nm の炭素反転オパールについては、孔の収縮は観測されなかったが、 2620℃ で焼成した場合には SEM 像より孔の形状が六角形へと変形していることが分かった。このよ うな焼成温度が高い際の孔の収縮や形状変化は、焼成により炭素の結晶状態が変化したためと考 えられるため、次に透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)(日立製作所、 H-8100)観察を行った。図 2.8、図 2.9 にその結果を示す。 孔径 550 nm の炭素反転オパールにつ いて、焼成温度が 1100°C の場合には一部に 1~2 nm 程度のグラファイト構造が確認されるが、その 成長方向はランダムであり、そのため炭素の結晶状態はアモルファス状態であると考えられる。焼成 温度が高くなるにつれて多結晶化していき、焼成温度 2140℃ の場合には湾曲したグラファイト層の 形成が確認できた。さらに、焼成温度2800°Cの場合には図 2.8(d)に示したようなグラファイト層が孔 に沿って観測された。このことから、図 2.7 に示した孔の収縮はグラファイト層の形成にともなう体積 収縮によるものだと考えられる。孔径 300 nm の炭素反転オパールについては、孔と孔の間において 図 2.9 に示すようにグラファイト層が折れ曲がって接しており、このため孔形が六角形になったと考え られる。これは、孔径が小さくなったときにグラファイト層の曲率半径が小さくなり、グラファイト層が平 坦に成長できなくなったためと考えられる。



図 2.4 異なる球径のシリカ球を用いて作製した炭素反転オパールの SEM 像 球径: (a) 550 nm, (b) 300 nm, (c) 120 nm, (d) 74 nm, (e) 43 nm


図 2.5 焼成温度の異なる炭素反転オパールの SEM 像(孔径 550 nm) (a) 1100°C, (b) 1470°C, (c) 2050°C, (d) 2760°C



図 2.6 焼成温度の異なる炭素反転オパールの SEM 像(孔径 300 nm) (a) 1100°C, (b) 1750°C, (c) 2220°C, (d) 2620°C



図 2.7 炭素反転オパールの孔径の焼成温度依存性



図 2.8 焼成温度の異なる炭素反転オパールの TEM 像(孔径 550 nm) (a) 1100°C, (b) 1470°C, (c) 2140°C, (d) 2800°C



図 2.9 高温で焼成した炭素反転オパールの TEM 像(孔径 300 nm、焼成温度 2620°C)

2-4 炭素反転オパールの電界電子放出特性とその焼成温度依存性

2-3 において作製した孔径の異なる炭素反転オパールや焼成温度の異なる炭素反転オパールについて、その電界電子放出特性を評価した。

図 2.10 に炭素反転オパールの電界電子放出特性の孔径依存性を示す。孔径が小さくなるにつ れて放出特性が向上することが分かる。炭素反転オパールのエミッションサイトは図 2.11 に示すよう な孔間の三角柱状の突起構造であると考えられる^[7]。そのため、孔径 43 nm の炭素反転オパールの 放出特性が孔径 74 nm のものに比べて向上が僅かであるのは、図 2.4(e)に示したように孔の一部が 潰れ、エミッションサイトが減少したためと考えられる。



図 2.10 電界電子放出特性の孔径依存性



図 2.11 エミッションサイトの SEM 像 (孔径 550 nm, 焼成温度 1100°C)

図 2.11 に示したエミッションサイトは、孔径が小さくなるにつれてその密度が高くなると考えられる。 そこで、図 2.10 に示した焼成温度(1100°C)が等しく孔径の異なる炭素反転オパールからの電界 電子放出特性について FN プロットによる評価を行った。図 2.12 に図 2.10 に示した電界電子放出 特性の FN プロットを示す。但し、孔径 43 nm の炭素反転オパールについては SEM 像より孔の一部 がつぶれてしまい周期性が乱れていることが分かっているので除外した。FN プロットにおいて、低印 加電圧領域において得られた電子放出特性が線形性を示すことから、得られた電子放出が電界電 子放出によるものであることが確認された。また、低印加電圧領域における FN プロットを線形近似し、 その傾きと切片を用いて式 1.6 より電界電子放出特性のパラメータである放出実効面積 A、電界集 中係数β、仕事関数φを見積もることができる。焼成温度が等しく、孔径の異なる炭素反転オパール について仕事関数が等しいと仮定し、放出実効面積の相対的広さを算出したものを図 2.13 にまと める。但し、孔径 550 nm の炭素反転オパールにおける放出実効面積で規格化した。図 2.13 に示し た近似直線の傾きがおよそ-2 であることから、放出実効面積 A が孔径 r の-2 乗に比例することが分 かった。これは、エミッションサイトとなる突起構造の個々の放出実効面積 Asite がr に依らず一定であ り、 $A = A_{site} \times (\mathcal{T}$ ローブ面積) ÷ (孔の面積)×2 $\propto r^{-2}$ と表されるためと考えられる。このことから、孔 径が小さくなるにつれて個々のエミッションサイトの面積を維持したまま放出源密度が高くなることが 分かった[7]。



図 2.12 孔径の異なる炭素反転オパールからの電界電子放出特性の FN プロット



図 2.13 放出実効面積の孔径依存性

次に、焼成温度の異なる炭素反転オパールの電界電子放出特性を同様に測定し、閾値電界(放 出電流密度が10⁻⁶ A/cm²以上となる電界)をまとめたものを図 2.14 に示す。孔径 550 nm の炭素反 転オパールについては、焼成温度 1100°C において閾値電界が45 V/µm であったのが2760°C の 焼成によって閾値電界が16 V/µm にまで低下した。一方、孔径 300 nm の炭素反転オパールについ ては焼成温度 1100°C に比べると焼成温度 1750°C については放出特性が向上しているが、より高温 の焼成を行ってもさらなる特性の向上は観測されず、また素子による特性のばらつきが大きくなって しまった。



図 2.14 電界電子放出特性の焼成温度依存性

これらの放出特性の変化は結晶状態や孔形の変化によるものと考えられるため、放出特性の FN プロットよりそれらについて考察を行った。図 2.15 に、それぞれの作製条件における放出特性の FN プロットを示す。これらの作製条件における炭素反転オパールからの電界電子放出についても、図 2.12と同様に低電界領域において FN プロットが線形性を示すことから、FN の式で評価することが可 能であると考えられる。

孔径 550 nm の炭素反転オパールにおいて孔の収縮がない焼成温度範囲について、電界電子放出の FN プロットを図 2.15(a)に示した。また、図 2.5 よりこの温度範囲においては孔形にもほとんど変化がないことから、式 1.6 における放出実効面積や電界集中係数はほぼ一定であると考えられる。そのため、図 2.14 に示した放出特性の向上は主に仕事関数の低下によるものと考えられる。そこで、FN プロットの傾きが – $(b \log e \cdot \phi^{3/2} z/\beta)$ で表されることから、図 2.15(a)に示す FN プロットの傾きから $\phi/\phi = ($ 便き'/ 便き'^{3/3} より仕事関数の関係を見積もる。焼成温度 1100°C の仕事関数 ϕ_{1100} を基準とした焼成温度 1470°C, 2050°C の炭素反転オパールの仕事関数(ϕ_{1470}, ϕ_{2050})を求めると、式 2.1 のようになった。

$$\phi_{1470} = 0.90\phi_{1100}$$

$$\phi_{2050} = 0.79\phi_{1100}$$
 ... $\ddagger 2.1$

このことより、約 2000°C までの焼成による炭素反転オパールの電界電子放出特性の向上は、仕事 関数の低下によるものであると考えられる。孔径 300 nm の炭素反転オパールについても、焼成温度 1100°Cと1750°C については同様の傾向を示しており、図 2.15(b)より焼成温度 1750°C の仕事関数 は焼成温度 1100°C の仕事関数の 0.77 倍であることが分かった。



図 2.15 焼成温度が異なる炭素反転オパールの電界電子放出特性の FN プロット

グラファイト化による仕事関数の変化に関して、Mrozowski らが易グラファイト化材料におけるグラ ファイト化の過程のバンド構造変化を提案している^[8]。それによると、焼成温度 1200°C から 2000°C 付近までは、炭素間の結合が進行しトラップ準位が減少するためにフェルミ準位が上昇すると考えら れる。このことから、孔の収縮や変形が起きない焼成温度における炭素反転オパールの電界電子放 出特性は、焼成によるグラファイト化の過程でフェルミ準位が上昇するため放出特性が向上すると考 えられる。

孔径 550 nm の炭素反転オパールについては、2760℃ で焼成した際にさらに電界電子放出特性 が向上している。これには、仕事関数の低下以外に孔の収縮により構造が先鋭化した影響が考えら れる。構造の先鋭化は式 1.6 における放出実効面積や電界集中係数に影響すると考えられる。そこ で、 φ₂₇₆₀ が φ₂₀₅₀ に近いと仮定し、2760℃ で焼成した際と 2050℃ で焼成した際の電界電子放出特 性の FN プロットを比較すると、放出実効面積が約 30%狭くなる一方、電界集中係数が 3 倍程度大き くなることが分かった。よって、孔の収縮による放出特性の向上は電界集中係数の増大によるもので あることが分かった。

一方、孔径 300 nm の炭素反転オパールについては、2200°C 以上の焼成により孔径 550 nm の際 と同様に仕事関数は低下していると考えられるが、図 2.14 より放出特性は低下している。図 2.8(d)、 図 2.9 より、2760°C で焼成した孔径 550 nm の炭素反転オパールと2620°C で焼成した孔径 300 nm の炭素反転オパールはグラファイト層がともに十分発達しており、その仕事関数はほとんど等しいと 考えられる。そこで、図 2.16 に示すようにそれぞれの電界電子放出特性の FN プロットより、それぞ れの電界集中係数(550 nm: $\beta_{550-2760}$ 、300 nm: $\beta_{300-2620}$)と放出実効面積(550 nm: $A_{550-2760}$ 、300 nm: $A_{300-2620}$)を比較すると、

 $\begin{array}{l} \beta_{300-2620} = 0.18 \beta_{550-2760} \\ A_{300-2620} = 0.43 A_{550-2760} \end{array} \qquad \cdots \qquad \vec{\texttt{R}} \ 2.2 \end{array}$

となり、電界集中係数、放出実効面積ともに低下していることが分かった。これは、グラファイト化により孔と孔の間の突起構造が三角柱状から壁状に変形したためと考えられる。この事より、グラファイト化により孔形が六角形へと変化することは、電界集中係数及び放出実効面積の低下を引き起こし電界電子放出特性の向上を妨げることが分かった^[9]。



図 2.16 グラファイト化した炭素反転オパールの電界電子放出特性の FN プロット

2-5 結言

本章で得られた、炭素反転オパールのグラファイト化と構造変化についての知見をまとめると以下のようになる。

- 1. レゾール型フェノール樹脂を前駆体として用いて作製した炭素反転オパールの結晶状態は、 焼成温度を1100°Cから2760°Cへと変化させることでアモルファス状態からグラファイトと制御 できることが分かった。
- 2. グラファイト層が孔に沿って成長するため、グラファイト化により孔の収縮や変形が起こること を見出した。
- 3. 炭素反転オパールからの電界電子放出は孔径が小さくなるにつれて向上することが分かった。 この放出特性の向上は孔径が小さくなるにつれて放出源密度が高くなったためと考えられ る。
- 4. 孔形が変化しない場合、グラファイト化につれて仕事関数が低下するため炭素反転オパールの電界電子放出特性が向上することが分かった。一方、孔形が六角形に変化すると、エミッションサイトが壁状に変形するため、電界集中係数及び放出実効面積が低下し放出特性が低下することが分かった。

- H. Míguez, F. Meseguer, C. López, A. Mifsud, J. S. Moya, and L. Vázquez, "Evidence of FCC Crystallization of SiO₂ Nanospheres", Langmuir 13 (1997) 6009.
- [2] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Míguez, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, and H. M. van Driel, "Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres", Nature 405 (2000) 437.
- [3] H. Kajii, H. Take, and K. Yoshino, "Novel Properties of periodic porous nanostructured carbon materials", Synth. Met. **121** (2001) 1315.
- [4] J. S. Yu, S. Kang, S. B. Yoon, and G. Chai, "Fabrication of Ordered Uniform Porous Carbon Networks and Their Application to a Catalyst Supporter", J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 9382.
- [5] H. Take, T. Matsumoto, and K. Yoshino, "Anodic Properties of Porous Carbon with Periodic Nanostructure", Synth. Met. 135 (2003) 731.
- [6] H. Kajii, Y. Kawagishi, H. Take, K. Yoshino, A. A. Zakhidov, and R. H. Baughman, "Optical and electrical properties of opal carbon replica and effect of pyrolysis", J. Appl. Phys. 88 (2000) 758.
- [7] M. Ojima, S. Hiwatashi, H. Araki, A. Fujii, M. Ozaki, and K. Yoshino, "Pore size dependence of field emission from nanoscale porous carbon", Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 053103.
- [8] S. Mrozowski and A. Chberski, "Hall Effect and Magnetoresistivity in Carbons and Polycrystalline Graphites", Phys. Rev. **104** (1956) 74.
- [9] M. Ojima, S. Hiwatashi, H. Araki, A. Fujii, K. Yoshino, and M. Ozaki, "Heat treatment effect of field emission from carbon inverse opals", J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 115414.

第3章 コレステリック・ブルー相の光学特性解析及び発現温度範囲拡大

3-1 緒言

コレステリック・ブルー相(BP: Cholesteric Blue Phase)は三次元周期構造を有する液晶相であり、 高速応答ディスプレイやフォトニック結晶など様々な応用が提案されている^{[1]-[3]}。そのような BP の光 学的性質は、フォトニックバンド構造や回折特性などは数値解析により評価されているが^{[4], [5]}、光伝 搬特性やその円偏光依存性などについては不明な点が多い^[6]。そのため、BP のフォトニック結晶と しての応用を目指すためには、光学特性の解明が必要不可欠であると考えられる。また、BP はディ スクリネーションと呼ばれる欠陥線と共存した液晶相であり、その発現温度範囲が数°C と極めて限ら れている。近年、そのディスクリネーションを高分子ネットワークにより固定化することで、その発現温 度範囲を 60°C 以上に拡大する高分子安定化 BP が提案され、高速応答ディスプレイへの応用が盛 んに研究されている^{[1], [2], [7]}。高分子安定化においては、BP の格子構造を固定化してしまうためフォ トニック結晶としては、光学特性の柔軟性が失われてしまうという欠点が存在する。そのため、格子構 造のダイナミクスを失わせない発現温度範囲拡大手法の開発が望まれている。

そこで、本章では BP の光伝搬特性の解析と、新たな発現温度範囲拡大手法の提案を目的とした。 3-2 で基礎事項として光学特性解析手法の一つである時間領域差分法と本章で用いた液晶材料に ついて述べた後、3-3 では BP の光学特性解析について、3-4 ではセルロース混合エステルメンブレ ンによる発現温度範囲拡大についてそれぞれ述べた。

3-2 光学特性解析手法及び用いた液晶材料

3-2-1 時間領域差分法

FDTD(Finite difference time domain)法は光伝搬特性などの解析によく用いられる手法であり、偏微分方程式である Maxwell 方程式を時間と空間に対して差分することにより電磁界の時間変化を解析する手法である^[8]。フォトニック結晶の解析においては、フォトニックバンド構造、光局在効果、導波路解析など幅広い応用が可能な計算手法である^{[9],[10]}。以下にその概要を述べる。

Maxwell 方程式は、導電率 $\sigma(\mathbf{r}) = 0$ 、比透磁率 $\mu(\mathbf{r}) = 1$ とすると、

$$\frac{\partial E(r)}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon(r)} \nabla \times H(r) \quad \cdots \quad \vec{x} \quad 3.1(a)$$
$$\frac{\partial H(r)}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times E(r) \quad \cdots \quad \vec{x} \quad 3.1(b)$$

と書きかえることが出来る。

まず、時間について差分するとする。FDTD 法では $t = n\Delta t$ の時の電界を $E^n(r)$ 、 $t = (n-1/2)\Delta t$ の時の磁界を $H^{n-1/2}(r)$ として扱う。 Δt は差分する際の時間間隔である。このように FDTD 法では電界、 磁界の時間が $\Delta t/2$ だけずれている。すると、式 3.1(a)、(b)はそれぞれ

$$\frac{E^{n}(\mathbf{r})-E^{n-1}(\mathbf{r})}{\Delta t}=\frac{1}{\varepsilon_{0}\varepsilon(\mathbf{r})}\nabla\times H^{n-1/2}(\mathbf{r})\quad\cdots\quad \vec{x}\quad 3.2(a)$$

$$\frac{H^{n+1/2}(r) - H^{n-1/2}(r)}{\Delta t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times E^n(r) \quad \cdots \quad \exists 3.2(b)$$

となる。これらの式を整理すると、

$$E^{n}(\mathbf{r}) = E^{n-1}(\mathbf{r}) + \frac{\Delta t}{\varepsilon_{0}\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times H^{n-1/2}(\mathbf{r}) \quad \cdots \quad \exists 3.3(a)$$

$$H^{n+1/2}(r) = H^{n-1/2}(r) - \frac{\Delta t}{\mu_0} \nabla \times E^n(r)$$
 ... 式 3.3(b)

となる。次に空間について差分する。空間についての差分は、Yee セルと呼ばれる図 3.1 のように電磁界を配置する。空間についても、電界、磁界の配置は格子間隔Δx、Δy、Δz に対して半分ずつずれている。この配置に従って差分すると、



図 3.1 Yee セルにおける電磁界の配置

$$\begin{aligned} H_x^{n+1/2}(i, j+1/2, k+1/2) \\ &= H_x^{n-1/2}(i, j+1/2, k+1/2) \\ &- \frac{\Delta t}{\mu_0} \times \left[\frac{E_z^n(i, j+1, k+1/2) - E_z^n(i, j, k+1/2)}{\Delta y} \right. \\ &- \frac{E_y^n(i, j+1/2, k+1) - E_y^n(i, j+1/2, k)}{\Delta z} \right] \end{aligned}$$

··· 式 3.4(d)

$$\begin{aligned} H_{y}^{n+1/2}(i+1/2, j, k+1/2) \\ &= H_{y}^{n-1/2}(i+1/2, j, k+1/2) \\ &- \frac{\Delta t}{\mu_{0}} \times \left[\frac{E_{x}^{n}(i+1/2, j, k+1) - E_{x}^{n}(i+1/2, j, k)}{\Delta z} \right. \\ &- \frac{E_{z}^{n}(i+1, j, k+1/2) - E_{z}^{n}(i, j, k+1/2)}{\Delta x} \right] \end{aligned}$$

··· 式 3.4(e)

$$H_{z}^{n+1/2}(i+1/2, j+1/2, k)$$

$$= H_{z}^{n-1/2}(i+1/2, j+1/2, k)$$

$$-\frac{\Delta t}{\mu_{0}} \times \left[\frac{E_{y}^{n}(i+1, j+1/2, k) - E_{y}^{n}(i, j+1/2, k)}{\Delta x} - \frac{E_{x}^{n}(i+1/2, j+1, k) - E_{x}^{n}(i+1/2, j, k)}{\Delta y}\right]$$
.... \mathbb{R} 3.4(f)

となる。これにより、三次元空間に対する電磁界の振る舞いを知ることができる。

また、解が発散しないためには、Δt、Δx、Δy、Δz は

$$v\Delta t \leq \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{\Delta x}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Delta y}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Delta z}\right)^2}} \quad \cdots \qquad \text{ If } 3.5$$

を満たす必要がある。ただし、いは電磁波の位相速度である。

電磁波の伝搬を調べるには、初期条件として入力波を励起しなければならないが、ここでは2種類の励振源について述べる。まず、単一の周波数を有した CW(Continuous wave)は

 $y(t = n\Delta t) = A\sin(\omega n\Delta t) \cdots \exists 3.6$

と表される。ただし、A、のはそれぞれ振幅と角周波数である。一方、フォトニック結晶の周波数特性を 解析するには様々な周波数成分を含んだ Gaussian パルスを入力波とすることが有益である。 Gaussian パルスは

$$y(t = n\Delta t) = A \exp\left[-\{(n\Delta t - T)/0.29\}^2\right] \cdots \exists 3.7$$

と表される。ただし、A は振幅であり、T = 0.646×2π/ a_b である。このとき、y(t)を時間についてフーリエ 変換すると、Gaussian パルスは a_b の周波数で電力スペクトルが3 dB 低下する^[9]。一方、フォトニック バンド構造解析の際には、ある波数 k に対する初期電界を考える必要がある。そして、その初期電界 の時間発展を FDTD 法により計算し、各時間における電磁界分布と初期分布との相関関数を時間ス テップごとに記録する。その後、得られた相関関数のフーリエ変換を行い、ピーク周波数を検出する ことで、はじめに与えた k に対するピーク周波数とする。kを変えてこのような計算を同様に繰り返すこ とでバンド構造が得られる^[11]。

FDTD 法で重要となるのが境界条件である。解析領域に応じて、吸収境界条件や周期境界条件を適用しなければならない。本章の計算では、吸収境界条件としては Mur の一次の吸収境界条件、周期境界条件としては Bloch の周期境界条件を用いた^[11]。

3-2-2 用いた液晶材料

本章で用いた BP を発現する液晶材料(BP-LC)は、低分子液晶 4-cyano-4'-pentylbiphenyl(5CB, Merck) 、 フ ッ 素 系 混 合 液 晶 JC-1041XX(Chisso) 、 カ イ ラ ル 剤 2,5-bis[4'-(hexyloxy)-phenyl-4-carbonyl]-1,4;3,6 -dianhydride-D-sorbitol (ISO-(6OBA)₂, synthesized) を混合したものである。混合比は 5CB: JC-1041XX: ISO-(6OBA)₂ = 46.5: 46.5: 7.0 wt.%である^[7]。こ の BP-LC が降温時(降温速度 0.1 °C /min)に示す BP の偏光顕微鏡(ニコン、Eclipce E600 pol)像を 図 3.2 に示す。BP の結晶方向に対応して色付いたプレートレット・テクスチャーが観測された。この 際、BP-LC が示す液晶相の相転移温度は図 3.3 に示す通りである。



図 3.2 BP-LC の偏光顕微鏡像 (a) BP II, (b) BP I



3-3ブルー相の光学特性解析

BP は三次元周期構造を有し、フォトニック結晶としての応用が期待される反面、その光学特性に 関しては未知の点が多い。数値計算を用いた BP の光学特性解析としては、過去にフォトニックバン ド構造や回折光特性については解析が行われている^{[4], [5]}。一方で、透過光特性については、その 円偏光依存性について実験的に知られているのみ^[6]で数値解析が行われていない。

フォトニックバンド構造解析としては、BP の誘電率分布をフーリエ展開し、平面波展開法によりバンド構造を求めた例が挙げられる^[4]。しかしながら、誘電率分布を求めるために用いられたランダウの自由エネルギー計算について、得られたキラリティと BP の発現温度範囲の関係について実験結果と異なる点が多いなどの問題が指摘されている^[12]。そのため、近年 BP のオプト・エレクトロニクス・デバイス応用が検討されるにつれて、自由エネルギーの計算については様々な検討が行われているが、未だ実験結果を正確に再現することは出来ていない^{[13], [14]}。そこで、BP のフォトニックバンド構造解析についても再検討が必要であると考えられ、FDTD 法を用いた解析を行った。また、この際に用いた誘電率分としては自由エネルギー計算により求められたモデルではなく、図 1.11 に示した 2 重ねじれシリンダー(DTC: Double-twisted Cylinder)配置モデルを用いた。

回折光特性解析においては、DTC 配置モデルによるBP の誘電率分布を一次元近似することで、 4×4 マトリクス法を用いた解析を行った例がある^[5]。回折像に偏光依存性があることが示され、実験 結果とよい一致を示している。しかしながら、一次元近似は BP の螺旋構造に起因する光学特性に ついてのみ成り立つと考えられ、フォトニック結晶としての幅広い特性解析には用いることが出来な いと考えられる。そこで、FDTD 法を用いた BP の透過光特性解析において、DTC 配置モデルと一次 元近似モデルの比較を行った。また、透過光特性については実験結果との比較を行った。

本章では、以上の FDTD 法を用いた BP の光学特性解析を BP II にたいして行った。

3-3-1 フォトニックバンド構造解析

図 1.11(c)に示した BP II の DTC 配置モデルのフォトニックバンド構造について FDTD 法を用いて 評価した。ただし、液晶の常光屈折率 $n_o = 1.5$ 、異常光屈折率 $n_e = 1.7$ 、DTC 間は液晶の平均屈折 率 $n_{ave} = (2n_o + n_e)/3$ を有する等方性媒質が占めているとした。また、BP II の単位格子を $32 \times 32 \times 32$ 個の単位グリッドに区切り、その内部では一様媒質とした。図 3.4 にその結果を示す。ただし、初期 電界分布としては、直線偏光を有する電界分布を用いた。



図 3.4 FDTD 法により求めた BP II のフォトニックバンド構造

BP II は単純立方構造を有しているとし、その第一ブリルアン領域内でのバンド構造を求めた^[15]。 G、X、M、R はそれぞれ ka/2π = (0,0,0)、(0.5,0,0)、(0.5,0.5,0)、(0.5,0.5)の格子点を示す。た だし、a を格子定数、c を光速とする。これより、バンド構造の概形は、平面波展開法を用いて求めた 過去の解析例と同様であることが分かった^[4]。また、初期電界分布として円偏光を有する電界分布を 用いた場合においても、バンド構造に明確な違いは確認できなかった。図 3.4の格子点X付近の拡 大図を図 3.5 に示す。図 3.5 より、Γ-X 点間において比較的幅の広いバンド A と幅の狭いバンド B が観測された。同様のバンド構造解析を、コレステリック液晶に対して行うと、図 3.6 に示すようになる。 コレステリック相に関しては、初期電界分布として用いる円偏光 (L-Circular: Left-handed circular polarization、R-Circular: Right-handed circular polarization)によりバンド構造が変化し、コレステリッ ク液晶のねじれの向きと同じ円偏光(R-Circular)には広いバンドが観測され、ねじれと逆の円偏光 (L-Circular)にはバンドが観測されい。そのため、コレステリック液晶においては、図 1.7 に示したよう な選択反射が観測される。そこで、BP のおいて観測された二つのバンドの性質を評価するため、 Γ-X 方向に対する透過光特性解析を行った。



図 3.6 コレステリック液晶のバンド端での分散関係

3-3-2 光伝搬解析

BP II のΓ-X 方向に対応する(100)方向の透過光特性を評価するために、まず3-2-2に示した液晶 材料を用いて、BP II の(100)面における透過光測定を行った。次に、FDTD 法を用いて測定結果を 評価した。この際、BP II の単位格子を(100)面が接するように N 周期配置し、(100)面に垂直に平面 波を入射した。また、計算領域の都合により、BP II の単位格子は 16×16×16 個の単位グリッドに区 切った。

図 3.7 に BP II の(100)面における透過光測定結果を示す。ただし、偏光顕微鏡(ニコン、Eclipce E600 pol)を用い、透過光を CCD マルチチャネル分光器(浜松ホトニクス、PMA-11)を用いて測定した。セル厚 9 µm のサンドウィッチセルを用いて観察を行った。入射光が R-Circular の場合、430 nm 付近に反射バンドが観測された。一方、L-Circular の場合、反射バンドは観測されなかった。液晶セルの影響により透過光のベースラインが 80%程度になるため、BP のみの透過率は約 27% となると考えられる。



図 3.7 BPIIの(100)面における透過光特性

次に、フォトニックバンド構造解析の際と同様の液晶材料の条件を用いて、BP II の透過光特性を FDTD 法により解析した。この際、BP II の DTC は右巻きの螺旋構造を有しているとし、格子定数は 137 nm、周期数 N = 15 とした。図 3.8 に示した解析結果より、DTC と同様のねじれ構造を有する円 偏光である右円偏光にたいして反射バンドが存在することが分かり、一方で左円偏光にたいしては 反射バンドが確認されなかった。



図 3.8 FDTD 法による BP II の透過光特性の計算例

FDTD 法による透過光特性評価を、格子定数と液晶材料の屈折率差($\Delta n = n_e - n_o$)をパラメータとして、次のような手順で行った。まず、格子定数を見積もるために、液晶材料の屈折率を実験に用いた液晶材料のうち、物性値が一般に知られている 5CB の物性値 $n_o = 1.539$ 、 $n_e = 1.702$ とし、右円偏

光に対する反射ピーク波長が測定結果と一致するように格子定数を求めた^[2]。この際、周期数 N は 格子定数により BP の合計の厚さが 9 μm に近くなるように定めた。図 3.9 に反射ピーク波長の格子 定数依存性を示す。反射ピーク波長は格子定数に対して線形に変化し、スケーリング則が確認され た。スケーリング則とは、フォトニック結晶において二つの異なる格子定数を有する周期構造が相似 形であれば、その光学特性は格子定数に比例することである^[9]。これより、格子定数を 135.2 nm と定 めた。

反射ピーク波長における透過率は、液晶分子の屈折率差に依存すると考えられるため、平均屈 折率 n_{ave} = (2n_o+n_e)/3 が一定となるように屈折率差(*Δn*)を求めた。図 3.10 に屈折率差と反射ピーク 波長における透過率の関係を示す。これより、*Δn* = 0.0586 の際に測定結果と同等の透過率を持つこ とが分かった。このようにして求めた BP II の透過光特性を図 3.11 に示す。右円偏光に対する透過 光特性について、図 3.7 と図 3.11 を比較すると図 3.12 のようになり、測定結果において反射バンド が広く観測されていることが分かる。これは、一つの結晶面の光学特性を測定するためには、コンデ ンサーレンズを用いて入射光を集光する必要があるため、斜め方向の入射光に対する反射バンドが 重複したためと考えられる。また、FDTD 法により求めた屈折率差が 5CB の屈折率差に比べて小さ いのは、フッ素系混合液晶 JC-1041XX の影響のほかにDTC 配置モデルの影響が考えられる。実際 のブルー相においては、液晶分子の配向が単位グリット内で変化している。そのため、DTC 配置モ デルにおいて単位グリット内で液晶分子が一軸配向していると仮定すると、実効的な屈折率差として はもとの液晶分子の屈折率差よりも小さくなると考えられるためである。ただし、周期数 N =30 とした 場合について、単位グリットの分割数を 32×32×32 個としても、得られた光学特性には変化がなかっ た。このことから、配向方向が非常に短い周期で変化しているため、格子定数よりも大きな波長領域 においては実際の実効屈折率差が小さくなっているのではないかと考えられる。

これらのことから、FDTD法を用いたBPIIの光学特性解析は、実験結果とよい一致を示していると 考えられ、透過光特性における円偏光の選択性を初めて解析的に示すことが出来たと言える。



図 3.9 反射ピーク波長の格子定数依存性



図 3.10 屈折率差と反射ピーク波長における透過率の関係



図 3.11 FDTD 法による BP II の透過光特性解析結果



図 3.12 透過光特性解析結果と測定結果の比較

図 3.5 に示したバンド A、B における透過光特性を評価するために、周期数 Nを多くし、図 3.8 と 同様の計算条件を用いた場合の解析結果を比較し、図 3.13 に示す。図 3.8 で観測された右円偏 光の反射バンドに関して、そのバンド端がより明確になった。さらに、非常に狭いバンド幅であるが図 3.8 では観測されなかった左円偏光に対して反射バンドが現れることが分かった。また、これらの右円 偏光と左円偏光における反射バンドがそれぞれバンド構造解析により求めたバンド A、B(図 3.5)に 対応することから、バンド A は BP を構成する螺旋構造と同じねじれを有する円偏光を反射する選択 反射バンドを示し、バンド B は左右両円偏光を反射する全反射バンドを示すことが分かった。ねじれ 構造を有するコレステリック液晶に螺旋軸と平行に光を入射した場合、図 1.7 に示した円偏光の選 択反射が観測される。螺旋軸に斜めに光を入射した場合は、その選択反射バンド内にバンド幅の狭 い全反射バンドが現れることが知られている^{[16], [17]}。BP を構成する二重ねじれシリンダーのシリンダ 一軸に垂直に光が入射した際には、図 3.14 に示すように入射方向と平行な螺旋構造のみならず入 射方向に対して斜めの螺旋構造が必然的に存在するため、BP II の(100)面の透過光特性において、 この斜めの螺旋構造の影響により全反射バンドが現れるものと考えられる。



図 3.13 透過光特性の周期数依存性



図 3.14 二重ねじれシリンダーに垂直に光が入射した際の螺旋構造

一次元近似した場合

BP II の誘電率テンソル分布を入射方向に垂直な平面内で平均化したモデルを用いて、回折光 特性を数値計算により評価する手法が提案されている^[5]。本研究において、三次元的な誘電率テン ソル分布を用いて透過光特性を求めることができたため、一次元近似における誘電率テンソル分布 の妥当性を検証する。

図 3.15 に x 軸方向に光を入射した際の BP II の単位格子 3 周期分の誘電率テンソルを一次元 近似した ϵ_y 、 ϵ_z 成分を示す。ただし、常光屈折率 $n_o = 1.5$ 、異常光屈折率 $n_e = 1.7$ 、単位格子を 16×16×16 個の単位グリッドに分け、yz 平面内の誘電率テンソルを平均化した。 ϵ_x 成分については 単位格子内でほぼ一定であったのに対し、 ϵ_y 、 ϵ_z 成分は図 3.15 に示したように周期的に変化するこ とが分かった。このようにして求めた一次元近似された誘電率テンソル分布を用い、BP II の透過光 特性解析を行った結果を図 3.16 に示す。ただし、格子定数は 137 nm、周期数 N = 100 とした。図 3.16に示した透過光特性が図 3.13と一致することから、誘電率テンソル分布を一次元近似した際に も BP II の(100)面の光学特性を評価可能であることが分かった。ただし、回折現象が起きる入射方 向や、より高次のフォトニックバンドに対応する波長領域においては、この一次元近似は成り立たな いと考えられる。



図 3.15 一次元近似した BP II の誘電率テンソル分布(x 軸方向)



図 3.16 一次元近似した誘電率テンソル分布を用いた透過光特性解析結果

BP テンプレート構造の透過光特性解析

液晶材料中に誘電体や金属などの微小球を分散させた場合、微小球の周辺には欠陥が誘起されることが知られている^[18]。図 1.11(b), (d)に示した BP のディスクリネーション部分は液晶の配向秩

序が低く、液晶分子が等方的な配向をしていると考えられているため、BP 中に微小球を分散させた 場合はディスクリネーション部分に集合すると考えられる。また、BP を示す液晶材料に混合した光重 合性材料についても、重合に伴い液晶材料との相分離が引き起こされるため、BP を示す温度にお いて重合することでディスクリネーション部分に高分子が集合すると考えられている。そのため、BPを 示す液晶材料に誘電体微粒子と光重合性材料を混合し、BP を示す温度範囲において光重合を行 うことで、ディスクリネーション部分に集合した微粒子が高分子材料により固定化されると考えられる。 BP II のディスクリネーションはネットワーク構造が連結しているため、液晶材料を取り除くことで微粒 子の三次元ネットワーク構造を取り出すことが可能であると考えられる。このように、BP のディスクリネ ーションをテンプレートとして誘電体周期構造を作製することで、三次元フォトニック結晶を自己集合 的に作製することが可能になると考えられる。そこで、その BP テンプレート構造の透過光特性を FDTD 法を用いて評価した。

まず、図 3.11 で示した光学特性を有する BP II のディスクリネーションに誘電体微粒子が固定化された状態を仮定する。誘電体微粒子配列をSiO₂やTiO₂の屈折率(*n_{SiO₂}* = 1.46, *n_{TiO₂}* = 2.35)を有する等方性媒質の単位グリット配列として求めた光学特性を図 3.17 に示す。誘電体微粒子の屈折率に応じて反射ピーク波長が変化しているが、反射率に大きな変化がないことが分かる。これは、BP のディスクリネーションは等方的な配置をしているため、実効屈折率差には変化がないためと考えられる。

次に、液晶材料を取り除き微粒子三次元ネットワーク構造を取り出した状態を仮定する。この際、 螺旋構造に起因する反射バンドは発現しにくくなると考えられ、格子定数に対応する紫外領域に反 射バンドが観測されると考えられる。そのため、単位格子は 32×32×32 個の単位グリッドに分割し、 周期数 N = 10 とした。図 3.18、図 3.19 に TiO₂ 及び Si の屈折率を有する BP II テンプレート構造の 透過光特性解析結果を示す。TiO₂ の場合、格子定数(135.2 nm)に対応した反射バンドのみが観測 されるが、Si のような高屈折率材料を用いることで格子定数の二倍に対応する反射バンドが観測さ れ、BP II テンプレート構造が可視光波長領域におけるフォトニック結晶となることが示唆された。

螺旋周期構造を有するフォトニック結晶は完全フォトニックバンドを有する可能性があることが知られている^{[19]-[21]}。BP に電界を印加した際はディスクリネーションの配向が様々に変化し、ある条件下ではディスクリネーションが螺旋構造をとる事が自由エネルギーの計算より示されている^{[22], [23]}。このようにBPに電界を印加した状態でBPテンプレート構造を作製することで、螺旋構造を有する誘電体周期構造を作製することが可能になると考えられる。

52



図 3.17 BP II のディスクリネーションに誘電体微粒子が固定化された際の光学特性解析結果



図 3.18 TiO2の屈折率を有する BP II テンプレート構造の透過光特性解析結果



図 3.19 Siの屈折率を有する BP II テンプレート構造の透過光特性解析結果

3-4 セルロース混合エステルメンブレンによる発現温度範囲拡大

フラストレート相である BP は発現温度範囲が数℃ と極めて限られている。しかし、その光学的特性はフォトニック結晶として非常に興味深く、多くの研究者が発現温度範囲拡大を試みている。その 手法は、材料設計によるもの^{[24]-[26]}と構造制御によるもの^{[7], [27]}に分けられる。構造制御による発現温 度範囲拡大手法に関しては、BP が三次元構造を有する液晶相であるため、通常の基板表面の配 向処理ではなく、三次元的な配向制御技術が有用であると考えられる。九州大学の菊池らが提案し た高分子安定化法は、光重合性樹脂と BP-LC の混合物に BP を示す温度範囲において紫外線照 射を行うことで BP の発現温度範囲を 60°C 以上に拡大する手法である^[7]。この際、光重合により BP 内のディスクリネーションがポリマーネットワーク構造に置き換わるため、ディスクリネーションが固定 化される。そのため、BP の格子そのものが固定化されてしまう。また、ネットワーク構造の作製は液晶 材料と光重合性材料の相分離過程によるものであるため、用いることのできる材料が限られるなどの 問題がある。そこで、本章では予め用意したネットワーク構造中に BP-LCを浸透させることで BP の発 現温度範囲を拡大させる手法の提案を目的とした。この浸透法においては、ネットワーク中において BP が存在するため、格子の自由度が維持されていると考えられる。また、ネットワーク材料が BP の発現温 度範囲に与える影響を調べることができると考えられる。

本研究においては、三次元ネットワーク構造としてセルロース混合エステルメンブレン(MCEM: Mixes Cellulose Ester Membranes)(Advantec)を用いた。用いた MCEM は、空隙の大きさにより異な る孔径 3 µm、1 µm、0.2 µm、0.1 µm、空隙率 81~65%のネットワーク構造を有している。図 3.20 に その SEM 像を示す。



図 3.20 孔径(a) 3 µm、(b) 0.2 µm の MCEM の SEM 像

MCEMをガラス-ITO 基板で挟み、サンドウィッチセルを作製し、真空中で 90°C に加熱、放冷させ て除湿したのち、真空中で BP-LCを浸透させた。このようにして作製した試料の、光学特性を偏光顕 微鏡(Nikon, Optiphot-2 POL)及び CCD マルチチャンネル分光器(浜松ホトニクス: PMA-11)を用い て評価し、誘電特性をインピーダンス・アナライザ(HP, 4192A)をもちいて周波数 1 MHz、振幅電圧 2 V の交流電圧を印加し評価した。



図 3.21 BP-LC を浸透させた MCEM の偏光顕微鏡像



図 3.22 BP-LC を浸透させた MCEM の反射スペクトル



図 3.23 BP-LC を浸透させた MCEM(孔径1µm)の反射ピーク波長の温度依存性

図 3.21、図 3.22 に BP-LC を浸透させた孔径 1 µm の MCEM の偏光顕微鏡像及び反射スペクト ルを示す。図 3.21 において、BP の特徴的なテクスチャーであるプレートレットは観測されていない。 プレートレットは結晶面がそろった BP の集合であるが、MCEM 内においてはネットワーク構造により BP の結晶構造が空孔内の限られた領域でのみ同じ方向を向くためと考えられる。図 3.22 に示した 反射スペクトルにおいて、反射ピーク波長が BP II において 430 nm、BP I において 515 nm と、 BP-LC のみの試料からの反射ピーク波長と同程度であるため、MCEM 内において BP が発現してい ると考えられる。そのピーク波長の温度依存性を図 3.23 に示した。ただし、試料を BP-LC が等方相 を示す 50°C から 0.5 °C /min の速度で降温した。これより、BP II の発現温度範囲は 1.3°C、BP I の 発現温度範囲は 8.4°C となり、BP-LC にくらべ BP I の発現温度範囲が拡大することが分かった。BP II の発現温度範囲においては、降温に伴い BP-LC のみの試料と同様に反射ピーク波長の短波長 側への変化が観測された。BP I の発現温度範囲においては、降温に伴いBP-LC のみの試料と同様

3-4-1 孔径依存性

孔径の異なる MCEM (孔径 3 μ m、1 μ m、0.2 μ m、0.1 μ m)を用いて、同様に MCEM 内での BP の 発現温度範囲を調べた。ただし、孔径がサブミクロ以下の場合、顕微鏡像をもちいて相転移を正確 に同定することが困難なため試料の静電容量測定により相転移を評価した。50°C から 30°C の温度 範囲において、MCEM 自身の静電容量はほぼ一定であるため、図 3.24 における静電容量の変化 は MCEM 中の BP によるものと考えられる。図 3.23、図 3.24(a)より BP における静電容量は等方相 に比べると高いことが分かる。同様に孔径 0.2 μ m の MCEM に関して静電容量を測定すると図 3.24(b)のようになり、これから BP の発現温度範囲を求めた。降温速度を 0.1 °C /min とした際の発現 温度範囲を図 3.25 にまとめる。 孔径 0.2 μm の MCEM の空隙の直径は数百 nm 程度であり、 つまり BP の格子とネットワーク構造の大きさが同じか少し大きい程度の場合に最も大きい BPI の発現温度 範囲拡大が観測された。



図 3.24 BP-LC を浸透させた MCEM(孔径(a)1 µm、(b)0.2 µm)の静電容量の温度依存性



図 3.25 BP 発現温度範囲の MCEM の孔径依存性

しかし、孔径 0.2 μm の MCEM 中における BPI の発現温度範囲の降温速度依存性を調べると図 3.26 のようであった。MCEM 中では BPI の発現温度範囲が降温速度により大きく変化し、降温速度 が 0.005 °C /min と非常に遅い場合は BP-LC と同程度であった。また、昇温時にはこのような発現温 度範囲の拡大が観測されない。これらのことから、MCEM 中で観測された BP の発現温度範囲は、 熱力学的な安定相ではなく準安定な相であると言えることが分かった。



図 3.26 BP-LC を浸透させた MCEM(孔径 0.2 µm)における

BPI の発現温度範囲の降温速度依存性

これらのことから、BP の格子サイズと同程度のネットワーク構造中に BP を浸透させることで BP の 発現温度範囲を準安定的に広げることが可能であることが示唆された^[28]。

3-4-2 表面材料依存性

菊池らが報告した高分子安定化 BP においては、BP-LC とアクリレート系光重合性材料の相分離 を用いて、BP の格子中に高分子ネットワークを作製し BP を安定化している。この際、相分離過程を を用いて作製されたネットワーク構造によるBPの安定化には液晶性を有する二官能性モノマーが必 要不可欠であると考えられている^[29]。また、一官能性モノマーとしてはアルキル鎖が長く分枝構造を 有するモノマーが適していると考えられている。これは、立体的にかさ高いモノマーは液晶材料の配 向を乱す効果が大きいため、ディスクリネーションに高分子ネットワークが形成された場合に、よりデ ィスクリネーションを安定化させることが出来るためと考えられている^[7]。

そこで、ネットワーク構造を形成する材料が BPの発現温度範囲に与える影響について調べた。浸透法においては、BP を浸透させる前にネットワーク構造を他の材料でコートすることが可能である。 そこで、光重合性材料を MCEM にコートして、その発現温度範囲に与える影響を調べた。図 3.27 にもちいたアクリレート系材料と光重合開始剤を示す。アクリレート系材料として、一官能性モノマー 2-ethylhexyl acrylate(EHA)及び二官能性モノマー Reactive Mesogen (Merck、RM257)、 1,6-Hexanediol diacrylate(HDDA)を用いた。EHA と RM257 は高分子安定化に用いられており、 EHA については分枝構造を有しているため、比較的短いアルキル鎖長においても高分子安定化効 果を有することが知られている。また、RM257 については、液晶性を有しており 70~126°C でネマテ ィック相を発現する。また、光重合開始剤としては 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone(DMPAP)を 用いた。コート方法としては、光重合性モノマーと光重合開始剤の混合物をトルエンで 10 倍に希釈 させた溶液を MCEM に浸透させた後、溶媒を揮発させることでメンブレンのネットワーク構造に光重 合性モノマーをコートした。さらに、95℃ において紫外線照射(山下電装、HC-200)することでポリマ ー化させた。その後、先ほどと同様に BP-LC を真空中で浸透させた。



10 µm



図 3.28 ポリマー・コートした MCEM(孔径 1 µm)の SEM 像 (a) コート前、(b) コート後

まず、高分子安定化 BP に用いられている材料である EHA、RM257、DMPAP を 85.3: 9.5: 5.2 mol% の割合で混合した材料を孔径 1 µm の MCEM にコートした。図 3.28 にポリマー・コート前後 におけるネットワーク構造の SEM 像を示した。SEM 像より、ネットワーク構造が全体的に太くなるもの の、空隙の大きさは維持されていることが分かる。このことから、ポリマー・コートによる孔径変化が BP の発現温度範囲に与える影響は小さいと考えられる。次に、ポリマー・コートした MCEM に BP-LC を 浸透させ、BP の発現温度範囲を評価した。図 3.25 に示したポリマー・コートしない場合と同様に、 BP I についてのみ発現温度範囲の拡大が観測され、その発現温度範囲の降温速度依存性を図 3.29 に示す。図 3.29 より、ポリマー・コートしない場合に比べてポリマー・コートすることにより BPIの 発現温度範囲が広がることが分かった。数um 程度のギャップ幅を有する平行基板間においては、 基板の配向処理によらず BPの発現温度範囲は一定である。これは、基板の界面エネルギーが基板 間の液晶全体には影響しないためと考えられる。一方で、MCEMのネットワーク構造においては微小な界面が三次元的に存在するために、界面エネルギーがBPの発現温度範囲に影響したと考えられる。

次に、液晶性を有さない二官能性モノマーである HDDA を用いた場合について、同様に孔径 1 µmの MCEM に対してポリマー・コートを行った。混合割合は EHA: HDDA: DMPAP = 85.1: 9.5: 5.4 mol% である。SEM 観察より図 3.28と同様に空隙の大きさは維持されていることを確認した。BP-LC を浸透させ、観測された BP I の発現温度範囲を図 3.30 にまとめる。二官能性モノマーにおける液 晶性の有無によらず、ほぼ同等の発現温度範囲を得られることが分かった。このことから、浸透法に おいては高分子安定化法に必要であった二官能性モノマーにおける液晶性が必要なくなると考えら れ、今後種々の二官能性モノマーを用いて発現温度範囲の更なる拡大が見込めると考えられる。特 に、主鎖の短い二官能性モノマーや多官能性モノマーを用いることで、立体的にかさ高い一官能性 モノマーの影響がより強くなり発現温度範囲が拡大すると考えられる。



図 3.29 ポリマー・コートした MCEM(孔径1µm)における BPIの発現温度範囲の降温速度依存性



図 3.30 非液晶性モノマーを用いた場合のポリマー・コートした MCEM(孔径1µm)における BP1の発現温度範囲の降温速度依存性

3-4-1 において、もっとも BP I の発現温度範囲が拡大した孔径 0.2 μm の MCEM に対して、 HDDA を用いてポリマー・コートした際の発現温度範囲を評価した。図 3.31 に、その結果をまとめる。 降温速度が速い(>0.01°C/min)場合、ポリマー・コートした際の BP I の発現温度範囲拡大幅はポリ マー・コートしない場合に比べて狭いことが分かる。これは、図 3.32 に示す SEM 像より、ポリマー・コ ートによる空隙のサイズ変化の影響が無視できなくなったためと考えられる。一方で、降温速度がも っとも遅い(0.005°C/min)場合、BP I の発現温度範囲は 2.2°C と MCEM に浸透させた BP-LC のな かで最も広いことが分かる。このことから、今後ネットワーク構造や表面材料を最適化することで、浸 透法による更なる BP の発現温度範囲拡大の可能性が考えられる。



図 3.31 ポリマー・コートした MCEM(孔径 0.2 µm)における

BP1の発現温度範囲の降温速度依存性



図 3.32 ポリマー・コートした MCEM(孔径 0.2 µm)の SEM 像

(a) コート前、(b) コート後

3-5 結言

本章で得られた、コレステリック・ブルー相の光学特性解析と浸透法による発現温度範囲拡大についての知見をまとめると以下のようになる。

- 1. 平面波展開法により求めた過去の解析例と同様のフォトニックバンド構造を、FDTD 法を用いた DTC 配置モデルの BP II のフォトニックバンド解析より得ることが出来た。そのバンド構造において、Γ-X 点間においては比較的幅の広いバンド A と幅の狭いバンド B が存在することが分かった。
- 2. FDTD 法を用いた BP II のΓ-X 方向に対応する(100)方向の透過光特性解析より、透過光特 性における円偏光の依存性を明らかにした。また、バンド解析により得られたバンド A が DTC を形成する螺旋構造と同じねじれ構造を有する円偏光に対する選択反射バンドに対応し、バ ンド B は左右の両円偏光に対する全反射バンドに対応することを見出した。
- 3. 回折光特性解析に用いられている BP の誘電率テンソル分布の一次元近似が妥当であること が示された。
- 4. BP II のディスクリネーション構造をテンプレートとして誘電体周期構造を作製することで、紫外光や可視光の波長程度に反射バンドを有する三次元フォトニック結晶を得ることが出来る可能性を示唆した。
- 5. セルロース混合エステルメンブレンのネットワーク構造中に BP を示す液晶を浸透させることで、 BP I の発現温度範囲が準安定的に拡大することを見出した。また、ネットワーク構造の孔径が BP の格子と同じか少し大きい程度の場合に、最も発現温度範囲が拡大することが分かった。
- 6. ネットワーク構造の表面材料により、BPIの発現温度範囲が変化することを見出した。
- 7. 二官能性モノマーにおける液晶性の有無は BP I の発現温度範囲に影響しないことが分かった。

- Y. Hisakado, H. Kikuchi, T. Nagamura, and T. Kajiyama, "Large Electro-optic Kerr Effect in Polymer-Stabilized Liquid-Crystalline Blue Phases", Adv. Mater. 17 (2005) 96.
- [2] H. H. Lee, J. -S. Yu, J. -H. Kim, S. Yamamoto, and H. Kikuchi, "Fast electro-optic device controlled by dielectric response of planarly aligned cholesteric liquid crystals", J. Appl. Phys. 106 (2009) 014503.
- [3] W. Cao, A. Munoz, P. Palffy-Muhoray, and B. Taheri, "Lasing in a three-dimensional photonic crystal of the liquid crystal blue phase II", Nature Mater. 1 (2002) 111.
- [4] R. M. Hornreich, S. Shtrikman, and C. Sommers, "Photonic bands in simple and body-centered-cubic cholesteric blue phases", Phys. Rev. E 47 (1993) 2067.
- [5] C. Bohley and T. Scharf, "Matrix optics approach for liquid crystalline blue phases ", Optics and Lasers in Engineering 43 (2005) 329.
- [6] H. Zink and W. Van Dael, "Selective reflection in the cholesteric and blue phases of a chiral-racemic mixture of CE6", Liq. Cryst. 14 (1993) 603.
- [7] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, and T. Kajiyama, "Polymer-stabilized liquid crystal blue phases", Nat. Mater. 1 (2002) 64.
- [8] 宇野亨: "FDTD 法による電磁界およびアンテナ解析", コロナ社, 1998年.
- [9] 吉野勝美、武田寛之: "フォトニック結晶の基礎と応用", コロナ社, 2004年.
- [10] 迫田和彰: "フォトニック結晶入門", 森北出版, 2004年.
- [11] 川上彰二郎: "フォトニック結晶技術とその応用", シーエムシー出版, 2002年.
- [12] H. Grebel, R. M. Hornreich, and S. Shtrikman, "Landau theory of cholesteric blue phases: The role of higher harmonics", Phys. Rev. A 30 (1984) 3264.
- [13] J. Englert, L. Longa, H. Stark, and H. -R. Trebin, "Fluctuations Dominate the Phase Diagram of Chiral Nematic Liquid Crystals", Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1457.
- [14] A. Dupuis, D. Marenduzzo, and J. M. Yeomans, "Numerical calculations of the phase diagram of cubic blue phases in cholesteric liquid crystals", Phys. Rev. E 71 (2005) 011703.
- [15] 柳瀬章: "ブリルアン・ゾーンとは", 丸善, 1997年.
- [16] A. Sugita, H. Takezoe, Y. Ouchi, A. Fukuda, E. Kuze, and N. Goto, "Numerical Calculation of Optical Eigenmodes in Cholesteric Liquid Crystals by 4×4 Matrix Method", Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 1543.
- [17] 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 (1983) 1080.
- [18] T. Yamamoto, Y. Tabe, and H. Yokoyama, "Photochemical transformation of topological defects formed around colloidal droplets dispersed in azobenzene-containing liquid crystals", Colloid Surf. A 334 (2009) 155.
- [19] O. Toader and S. John, "Proposed square spiral microfabrication architecture for large

three-dimensional photonic band gap crystals", Science 292 (2001) 1133.

- [20] A. Chutinan and S. Noda, "Spiral three-dimensional photonic-band-gap structure", Phys. Rev. B 57 (1998) 2006.
- [21] K. K. Seet, V. Mizeikis, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Three-dimensional horizontal circular spiral photonic crystals with stop gaps below 1 μm", Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 221101.
- [22] G.P. Alexander and D. Marenduzzo, "Cubic blue phases in electric fields", Europhys. Lett. 81 (2008) 66004.
- [23] J. Fukuda, M. Yoneya, and H. Yokoyama, "Simulation of cholesteric blue phases using a Landau-de Gennes theory: Effect of an applied electric field", Phys. Rev. E **80** (2009) 031706.
- [24] H. J. Coles and M. N. Pivnenko, "Liquid crystal 'blue phase' with a wide temperature range" Nature **436** (2005) 997.
- [25] A. Yoshizawa, M. Sato, and J. Rokunohe, "A blue phase observed for a novel chiral compound possessing molecular biaxiality", J. Mater. Chem. 15 (2005) 3285.
- [26] W. He, G. Pan, Z. Yang, D. Zhao, G. Niu, W. Huang, X. Yuan, J. Guo, H. Cao, H. Yang, "Wide Blue Phase Range in a Hydrogen-Bonded Self-Assembled Complex of Chiral Fluoro-Substituted Benzoic Acid and Pyridine Derivative", Adv. Mater. 21 (2009) 2050.
- [27] T. Noma, M. Ojima, H. Asagi, Y. Kawahira, A. Fujii, M. Ozaki, and H. Kikuchi, "Effects of Polymer Network Surfaces on Expansion of Cholesteric Blue Phases Temperature", e-J. Surf. Sci. Nanotech. 6 (2008) 17.
- [28] M. Ojima, T. Noma, H. Asagi, A. Fujii, M. Ozaki, and H. Kikuchi, "Pinning Effect of Mixed Cellulose Ester Membrane on Appearance of Cholesteric Blue Phases", Appl. Phys. Express 2 (2009) 021502.
- [29] T. Iwata, K. Suzuki, N. Amaya, H. Higuchi, H. Masunaga, S. Sasaki and H. Kikuchi, "Control of Cross-Linking Polymerization Kinetics and Polymer Aggregated Structure in Polymer-Stabilized Liquid Crystalline Blue Phases", Macromolecules 42 (2009) 2002.

第4章 ねじれネマティック液晶を用いた表面プラズモン特性制御

4-1 緒言

表面プラズモンとは、金属表面に存在する自由電子の特殊な振動であり、自由電子の振動と電磁 場の振動が結合することにより引き起こされる。表面プラズモンは、主に金属ナノ粒子において観測 される局在型表面プラズモンと、金属膜上で観測される伝搬型表面プラズモンに大別される。ナノ周 期構造を有する金属膜上においては、伝搬型表面プラズモンによる光吸収が観測される^[1]。そのプ ラズモン吸収波長が金属表面の誘電率に敏感であるため、これまで表面プラズモン吸収を利用した センサなどが開発されてきた^[2]。一方、表面プラズモン特性を動的に制御したアクティブデバイスとし て、反射・吸収型ディスプレイなどが提案されている。その一つに、液晶材料を用いた表面プラズモ ンの光学特性制御方法が挙げられる^{[3], [4]}。具体的には、金属グレーティング構造上に高分子分散 型液晶を導入し、電圧印加による実効屈折率変化を利用した表面プラズモン吸収波長制御などが 提案されている^[5]。一方、アクティブデバイス応用に向けては、表面プラズモン吸収の ON-OFF 制御 が必要になると考えられる。

そこで、本章では自己集合材料である液晶を用いて表面プラズモンの偏光特性を制御し、表面プ ラズモン特性の ON-OFF 制御を実現することを目的とした。

4-2 試料作製方法及び光学特性解析方法



図 4.1 液晶による表面プラズモン特性制御に用いた試料の作製方法

本章で用いた試料の作製手順を図 4.1 に示した。まず、フォトレジストを用いて、光干渉法による 誘電体一次元微細周期構造を作製した。光源としてQスイッチNd:YAGレーザーの第3高調波(355 nm)、パルス幅8ns、繰り返し周波数10Hzを用い、ロイドのミラー干渉系により干渉露光を行った。ロ イドのミラー干渉系において、レジスト材料を塗布した基板を、その表面がアルミ平面ミラーの表面と 垂直になるように固定し、その構成を維持したまま、ミラー表面と入射光のなす角がθとなるように露 光を行った。基板表面において、直接入射される光とミラーに反射された後に入射する光が基板上 で交差することで干渉し、周期的な強度分布を作る。この際、作製される一次元周期構造の繰り返し 周期Aは、入射光の波長をλとすると、A = λ/2sin θ と表わせる。フォトレジストとしては、ネガ型フォト レジストである SU-8 2005(Micro Chem)を用いた。SU-8 は 350 nm 以下の波長の露光に最適化され
ているため、Nd:YAG レーザーの第3高調波を用いることで一光子反応においてもレジスト内部にま で光が到達し、高いアスペクト比を有した構造を作製することができる。SU-8をシクロペンタノンで重 量比1:9で希釈した材料を用い、スピンコートを二段階(1500 rpm で5s、4000 rpm で30s)行うこと で、膜厚80 nm 程度の薄膜を得ることが出来る。薄膜作製後、溶媒の揮発と膜の高密度化のため、 65°C で1 min、95°C で1 min 加熱を行った。干渉露光は104 mJ/cm² で5パルス照射することで行っ た。露光後に架橋反応を促すために、再度65°C で1 min、95°C で1 min 加熱を行った。ジアセトン アルコール中で10分現像した後、イソプロピルアルコールを用いてリンスを行った。その後、乾燥さ せることで誘電体一次元周期構造を作製した。作製した誘電体一次元周期構造上に電子ビーム蒸 着法を用いて金を200 nm 堆積させることで、金属一次元周期構造を作製した。図4.2 に示した作製 した金属一次元周期構造のSEM像(θ=30°)より、金蒸着後も誘電体周期構造の形状を維持している ことが分かった。この際、周期約370 nm、溝の幅約170 nm の構造が観測された。



図 4.2 作製した金属一次元周期構造の SEM 像



図 4.3 TN 液晶層を有する金属一次元周期構造の模式図

次に、液晶配向用ポリイミド(JSR、AL 1254)をスピンコートし、熱処理(150°C, 60 min)の後、ラビ ング処理を行った対向基板と作製した金属一次元周期構造を用い、図 4.1(d)に示したようなサンド ウィッチセルを作製した。スペーサとして厚さ 16 μm のポリエチレンテレフタレート・シートを用いた。 サンドウィッチセルを作製後、ネマティック液晶(Merck、5CB, n_o = 1.522, n_e = 1.706)を浸透させるこ とで液晶層を形成させた。一次元周期構造上では液晶分子が溝に沿って配向することが知られてい る^[6]。また、ポリイミドをラビングした場合、ラビング方向に液晶分子が配向する。そのため、金属一次 元周期構造の溝方向と対向基板のラビング方向を直交させてサンドウィッチセルを作製することで、 図 4.3 に示したように基板間の液晶分子は自己集合的にねじれ配向(TN: Twisted Nematic)を形成 すると考えられる。TN 液晶は液晶パネルの動作モードとして広く使われており、透過光の偏光方向 を電界により制御している^[7]。

このようにして作製した、TN液晶層を有する金属一次元周期構造の反射光特性をCCDマルチチャンネル分光器(浜松ホトニクス、PMA-11)を用いて測定した。測定の際には、入射光としてタングステンランプを用い、偏光子を通して直線偏光を入射した。反射光については、無偏光ハーフミラーを用いて垂直反射光を測定した。また、その光学特性をFDTD法により解析した。

4-2-2 Recursive Convolution 法

3-2-1 で示した FDTD 法では、解析可能な媒質は等方性媒質に限られている。しかし、可視光領域における金などの貴金属の光学的特性は、ドルーデモデルやローレンツモデルなどで表される分散性媒質である。この様な、誘電率が周波数に依存している場合、電束密度 D は比誘電率 *e*(*r*, *t*)と電界 E の畳み込み積分式 4.1 で表されるため、場所ごとに電界の過去の値を保持しておく必要がある。

$$D(\mathbf{r},t) = \varepsilon_0 \int_0^t \varepsilon(\mathbf{r},t) E(\mathbf{r},t-\tau) d\tau \quad \cdots \quad \not \exists 4.1$$

しかし、*ε*(*r*, *t*)がドルーデモデルやローレンツモデルで表せるような場合には、式 4.1 の畳み込み積 分が帰納的に計算でき、これをRC(Recursive-Convolution)法という。以下に、そのRC法の概略を述 べる。ただし、空間的には 3-2-1 で示した Yee アルゴリズムが使えるので、ここでは時間に関する定 式化までを述べる。そのため、以下では場所*r*は省略する。

ある周波数領域で比誘電率が

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \chi(\omega) \quad \cdots \quad \exists t 4.2$$

と表されるものとする。ここで、 ε_{∞} は周波数に依存しない比誘電率、 $\chi(\omega)$ は周波数領域における電気感受率で $\chi(\infty)=0$ とする。このとき、式 4.1 は

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E + \varepsilon_0 \int_0^t \chi(\tau) E(t-\tau) d\tau \quad \cdots \quad \exists \zeta \ 4.3$$

と表される。ただし、 $\chi(\tau)$ は時間領域での電気感受率である。

FDTD 法の定式化を行うために、式 4.3 に $t = n\Delta t$ を代入し、電界が時間間隔 Δt で一定であると 近似して畳み込み積分を計算すると次式を得る。ただし、3-2-1 と同様に $t = n\Delta t$ の時の電束密度を D^n として扱う。

$$D(n\Delta t) = D^{n}$$

$$= \varepsilon_{0}\varepsilon_{\infty}E^{n} + \varepsilon_{0}\int_{0}^{n\Delta t}\chi(\tau)E(n\Delta t - \tau)d\tau$$

$$= \varepsilon_{0}\varepsilon_{\infty}E^{n} + \varepsilon_{0}\sum_{m=0}^{n-1}E^{n-m}\int_{m\Delta t}^{(m+1)\Delta t}\chi(\tau)d\tau$$

$$= \varepsilon_{0}\varepsilon_{\infty}E^{n} + \varepsilon_{0}\chi^{0}E^{n} + \varepsilon_{0}\sum_{m=1}^{n-1}E^{n-m}\chi^{m}$$

$$= \varepsilon_{0}(\varepsilon_{\infty} + \chi^{0})E^{n} + \varepsilon_{0}\sum_{m=0}^{n-2}E^{n-1-m}\chi^{m+1}\cdots \quad \overrightarrow{x} 4.4$$

ただし、

$$\chi^{m} = \int_{m\Delta t}^{(m+1)\Delta t} \chi(\tau) d\tau \quad \cdots \qquad \vec{\mathrm{x}} \quad 4.5$$

である。同様に t = (n-1) ムt に対しては、

$$D^{n-1} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} E^{n-1} + \varepsilon_0 \sum_{m=0}^{n-2} E^{n-1-m} \chi^m \quad \cdots \quad \overrightarrow{\mathrm{R}} 4.6$$

となるから、

$$\Delta \chi^m = \chi^m - \chi^{m+1} \cdots \exists 4.7$$

と定義すると、電束密度の時間差分は

$$D^{n} - D^{n-1} = \varepsilon_0 \Big(\varepsilon_{\infty} + \chi^0 \Big) E^n - \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} E^{n-1} - \varepsilon_0 \sum_{m=0}^{n-2} E^{n-1-m} \Delta \chi^m \quad \cdots \quad \not \exists t 4.8$$

となる。

一方、アンペアの法則において、J=0、σ=0とし、時間について差分すると、

$$\frac{D^n-D^{n-1}}{\Delta t}=\nabla\times H^{n-\frac{1}{2}}\quad\cdots\quad \vec{x}\quad 4.9$$

となることから、左辺に式 4.8 を代入して E" についてまとめると、

$$E^{n} = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{\infty} + \chi^{0}} E^{n-1} + \frac{1}{\varepsilon_{\infty} + \chi^{0}} \sum_{m=0}^{n-2} E^{n-1-m} \Delta \chi^{m} + \frac{\Delta t/\varepsilon_{0}}{\varepsilon_{\infty} + \chi^{0}} \nabla \times H^{n-\frac{1}{2}} \quad \cdots \quad \not \exists 4.10$$

を得る。このように、電界が過去の値の総和として与えられる。つまり、RC 法とは、式 4.10 右辺第 2 項の電界に対する総和を帰納的表現に変換することとなる。このとき、式 4.10 右辺第 2 項の電界に 関する和を

$$\Psi^{n-1} = \sum_{m=0}^{n-2} E^{n-1-m} \Delta \chi^m \quad \cdots \quad \text{if } 4.11$$

とおいて、これを畳み込み和と呼ぶ。なお、透磁率µには周波数分散がないと仮定したため、磁界については通常の FDTD 法と同じである^[8]。

金属の誘電関数は簡単には式 1.11 に示したドルーデモデルで表される。しかし、金などについては、波長 600 nm 以下においてはバンド間遷移の影響により補正項としてローレンツモデルを考慮に入れる必要がある^[9]。ドルーデ・ローレンツモデルにおける誘電関数は

$$\varepsilon_{(\omega)} = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_D^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} - \frac{\Delta \varepsilon \cdot \Omega_L^2}{\left(\omega^2 - \Omega_L^2\right) + i\Gamma_L \omega} \quad \cdots \quad \not \exists \quad 4.12$$

で与えられる。ここで、 ω_D はプラズマ角周波数、 γ_D は減衰定数、 Ω_L は振動子強度、 Γ_L は振動子 強度のスペクトル幅、 $\Delta \varepsilon$ は重み因子である。ドルーデモデル、ローレンツモデルそれぞれの畳み込 み和を Ψ_D 、 Ψ_L とすると、式 4.12 は

$$E^{n} = C^{\alpha} E^{n-1} + C^{\beta} \nabla \times H^{n-\frac{1}{2}} + C^{\gamma} \operatorname{Re} \left(\Psi_{D}^{n-1} + \Psi_{L}^{n-1} \right) \quad \cdots \quad \overrightarrow{\mathfrak{R}} 4.15$$

と表される。ただし、 C^{α} 、 C^{β} 、 C^{γ} 、 C^{δ} 、 C^{ρ} は式 4.12 より以下のようにして求められる定数である。

まず、ドルーデモデルの項に関して考える。 $\delta_{\varepsilon} = -(\omega_D/\gamma_D)^2$ 、 $\chi_D^0 = \delta_{\varepsilon} (1 - e^{-\gamma_D \Delta t})$ 、 $\Delta \chi_D^0 = \delta_{\varepsilon} (1 - e^{-\gamma_D \Delta t})^2$ 、 $\sigma_D = \omega_D^2/\gamma_D$ とおくと、 C_D^ρ 、 C_D^δ は $C_D^\rho = e^{-\gamma_D \Delta t}$ ··· 式 4.16 $C_D^\rho = \Delta \chi_D^0$ ··· 式 4.17

と表される。

次に、ローレンツモデルの項に関して、 $\alpha = \Gamma_L/2$ 、 $\beta = \sqrt{\Omega_L^2 - \alpha^2}$ 、 $\gamma = \Delta \varepsilon \cdot \Omega_L^2 / \beta$ とすると、

$$\chi_L^0 = -i \frac{\gamma}{\alpha - i\beta} \left(1 - e^{(-\alpha + i\beta)\Delta t} \right) \quad \dots \quad \text{ If } 4.18$$

$$\Delta \chi_L^0 = -i \frac{\gamma}{\alpha - i\beta} \left(1 - e^{(-\alpha + i\beta)\Delta t} \right)^2 \quad \cdots \qquad \exists t \quad 4.19$$

と表される。これより、 C_L^{g} 、 C_L^{δ} は

$$C_L^{
ho} = e^{-(-lpha + ieta)\Delta t}$$
 ··· 式 4.20
 $C_L^{\delta} = \Delta \chi_L^0$ ··· 式 4.21

となる。最後に、 $\chi^0 = \chi_D^0 + \operatorname{Re}(\chi_L^0)$ とおくことで、式 4.15の係数は

$$C^{\alpha} = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{\infty} + \chi^{0} + \sigma_{D}\Delta t} \qquad \cdots \quad \vec{x} \quad 4.22$$

$$C^{\beta} = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon_0 \left(\varepsilon_{\infty} + \chi^0 + \sigma_D \Delta t \right)} \quad \cdots \quad \text{ If } 4.23$$

$$C^{\gamma} = \frac{1}{\varepsilon_{\infty} + \chi^{0} + \sigma_{D} \Delta t} \qquad \cdots \quad \not \exists 4.24$$

と表される[10]。

金の物理定数としては以下の値を用いた[10]。

\mathcal{E}_{∞}	$\frac{\omega_D}{2\pi}$ (THz)	$\frac{\gamma_D}{2\pi}$ (THz)	$rac{\Omega_L}{2\pi}$ (THz)	$\frac{\Gamma_L}{2\pi}$ (THz)	Δε
5.9673	2113.6	15.92	650.07	104.86	1.09

表 4.1 金の物理定数

4-3 表面プラズモン偏光特性の液晶相依存性

一般に、直線偏光を有する光を金属一次元周期構造に入射した場合、溝方向と垂直な偏光方向の場合にのみ表面プラズモン吸収が起きることが知られている。また、直線偏光を有する光を TN 液晶に入射すると、TN 液晶に電界を印加することで透過光の偏光状態を制御できることが知られている。そのため、TN 液晶を用いることで表面プラズモン吸収の偏光特性を制御できると考えられる。そこで、まず FDTD-RC 法を用いて TN 液晶層を有する金属一次元周期構造の反射光特性解析を行った。図 4.4 にそのモデル図を示す。ただし、金属一次元周期構造の凝り返し周期A、金の膜厚 h_{Au}、誘電体高さ h_{step}、誘電体幅 W_{step}、金属膜から対向基板までの距離を 16 μ m、ガラスの屈折率を 1.6、SU-8 の屈折率を 1.52 とする。TN 液晶層に関しては、n_o = 1.522、n_e = 1.706 の一軸性材料が図 4.4(b)に示したように金属構造上では溝方向(z 軸方向)に配向し、対向基板にかけて 90°ねじれ、対向基板上では溝方向と垂直(x 軸方向)に配向しているとした。また、金属一次元周期構造の反射光特性解析に関しては、図 4.4(a)に示したように液晶セル中には液晶の平均屈折率 n_{ave} = (2 n_o + n_e)/3 を有する等方性媒質が存在するとした。FDTD 法の条件としては、z 軸方向に一様な 2 次元構造モデルを用い、x 軸方向には周期境界条件、y 軸方向にはMurの1次の吸収境界条件を用いた。



図 4.4 FDTD-RC 法による反射光特性解析モデル



図 4.6 直線偏光を有する光が液晶セル中を伝搬する際の偏光方向の模式図

図 4.5 に図 4.4 のモデルの解析結果を示す。ただし、 Λ =390 nm、 h_{Au} =200 nm、 h_{step} =100 nm、 W_{step}=280 nm とした。また、直線偏光の光を対向基板側から入射し、その偏光方向が x 軸方向の場 合を TM(Transverse Magnetic)モード、z 軸方向の場合を TE(Transverse Electric)モードとした。図 4.5(a)に示した通り、金属一次元周期構造において TM モードにのみ表面プラズモン吸収による反 射光の減衰が確認された。一方、TN 液晶層を有する金属一次元周期構造に関しては、図 4.5(b)に 示した通り表面プラズモン吸収の起きる入射偏光が逆転し、TE モードに対してのみ表面プラズモン 吸収が起きていることが分かった。まず、TM モードの入射光について、それぞれのモデルにおける 反射光特性を考える。まず、TM モードの入射光は対向基板上においては x 軸方向に偏光している。 液晶セル中が等方性媒質で占められている場合(図 4.6(a))、偏光方向は維持されたまま金属周期 構造上に入射されるために表面プラズモン吸収が起きる。一方、液晶セル中が TN 液晶で占められ ている場合(図 4.6(b))は、液晶分子のねじれに沿って偏光面が回転するために金属周期構造上での偏光方向は z 軸方向となるために表面プラズモン吸収が起きない。一方、TE モードに関してはその逆となるため、TN 液晶層を有する金属一次元微細周期構造の表面プラズモン吸収の偏光特性は金属構造上が等方性媒質である場合と逆転したと考えられる。

本章で用いた液晶材料である5CBは約25℃~35℃の範囲でネマティック相を示し、35℃以上で は等方相となる。そこで、試料の温度を制御することで等方相とネマティック相、それぞれの場合で の反射光特性を測定した。図 4.7 にその結果を示す。



図 4.7 液晶層を有する金属一次元周期構造の反射光特性(実験結果)

等方相においては、液晶層は液晶材料の平均屈折率を有する等方性媒質であると考えられ、図 4.5(a)の解析結果同様にTMモードでのみ表面プラズモン吸収が起きることが分かる。ネマティック相 においてはTEモードでのみ表面プラズモン吸収が観測され、図 4.5の解析結果と一致する。このこ とから、金属一次元周期構造と対向基板間においてTN液晶が形成され、表面プラズモン吸収の偏 光特性が逆転したと考えられる。

4-4 表面プラズモン吸収特性の印加電圧依存性

TN 液晶に電界印加することにより液晶分子の配向状態が変化し、光の偏光状態を制御可能であることが知られている。そのため、4-3 で作製した TN 液晶層を有する金属一次元周期構造の表面プラズモン吸収特性は TN 液晶層に電界を印加することで制御可能であると考えられる。

そこで、対向基板をガラス-ITO 基板とし、ITO-Au 間に電圧を印加し、その際のTEモードに対する 反射光特性を測定した。図 4.8 にその結果を示す。印加電圧が増加するにつれて、表面プラズモン に起因する吸収が減少することが分かった。図 4.9 に表面プラズモン吸収波長(607 nm)における反 射率の印加電圧依存性を示す。約1 V 付近から急激に反射率の増加がみられ、閾値特性を有する ことが分かった。TN 液晶セルにおいて、電界印加による液晶分子の再配向には閾値電界 *E*。が存在 することが知られており、閾値電界以上で再配向が起きる現象をフレデリクス転移と呼ぶ。また、閾値 電界 Ec は液晶分子の弾性定数 Kii と誘電率差 Ea を用いて、

$$E_{c} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{11} + (K_{33} - 2K_{22})/4}{\varepsilon_{0}\varepsilon_{a}}} \quad \cdots \quad \vec{x} \quad 4.25$$

と表される^[7]。但し、d はセル厚、 K_{11} 、 K_{22} 、 K_{33} はそれぞれ液晶材料の広がり、ねじれ、曲がり変形に 対応するフランクの弾性定数である。用いた液晶材料(5CB)の物性値(K_{11} =7.0×10⁻¹² (N)、 K_{22} =4.4×10⁻¹² (N)、 K_{33} =9.7×10⁻¹² (N)、 ϵ_a =11)よ $0^{[11]}$ 、閾値電圧 $E_e \times d$ は約1.2 V であることが分かり、 図 4.9 に得られた閾値電圧とほぼ一致することが分かる。このことから、図 4.9 に得られた表面プラ ズモン吸収の変化は、電界を印加したことによる液晶のフレデリクス転移によるものであることが分か った。また、約2 V 以上の電圧を印加した際には反射率の増加はみられず、液晶分子がほぼ一様に 電界方向に再配向したものと考えられる。図 4.10 に TE モードの入射光が液晶セル中を伝搬する際 の偏光方向の模式図を示す。電界無印加時において TN 液晶層により偏光面が回転するが、閾値 電界 E_e 以上の電界を印加すると液晶分子が基板に垂直に配向し、TE モードの偏光状態が維持さ れたまま金属周期構造上に入射されると考えられる。そのため、電界を印加することで表面プラズモン吸収が起きなくなると考えられる。印加電圧が約 1 V~2V の範囲においては、液晶層により偏光 状態が楕円偏光となり金属周期構造に光が入射されるため、その溝方向に平行な偏光成分には表 面プラズモン吸収が起きなくなるため、反射率が増加したと考えられる。これらのことより、TN 液晶層 を有する金属一次元周期構造に電界を印加することにより、液晶の再配向を誘起し、表面プラズモン吸収の ON-OFF 制御が可能であることを示した。

表面プラズモンに起因する異常光透過現象や表面プラズモン・クロスカップリングなどの様々な光 学特性においても、金属一次元周期構造における表面プラズモン吸収と同様の偏光依存性を有し ている。そのため、本章で示された液晶による偏光特性制御技術をそれらと組み合わせることで、表 面プラズモンを利用した様々なアクティブデバイスが実現可能になるのではないかと考えられる。



図 4.8 液晶層を有する金属一次元周期構造の反射光特性の印加電圧依存性



図 4.9 表面プラズモン吸収波長(607 nm)における反射率の印加電圧依存性



4-5 結言

本章で得られた、TN 液晶を用いた金属一次元周期構造の表面プラズモン特性制御についての 知見をまとめると以下のようになる。

- 金属一次元微細周期構造の溝方向と対向基板のラビング方向を垂直になるようにサンドウィ ッチセルを作製し液晶を浸透させることで、TN 液晶層を有する金属一次元周期構造を作製 した。そのようにして作製したセルの光学特性解析及び測定より、TN 液晶を用いることで金 属周期構造の表面プラズモン吸収の偏光特性が逆転することが分かった。この際、通常は TM モードでのみ起こるはずの表面プラズモン吸収が、TN 液晶により偏光面が回転するため TE モードでのみ表面プラズモン吸収が起きることが分かった。
- 2. TN 液晶層を有する金属一次元周期構造に電界を印加することで、液晶分子の再配向を誘 起し、表面プラズモン吸収の ON-OFF 制御が可能であることを見出した。

- [1] 福井万寿夫、大津元一: "光ナノテクノロジーの基礎", コロナ社, 2003年.
- [2] J. Homola, S.S. Yee and G. Gauglitz, "Surface plasmon-resonance sensors: review", Sens Actuat B 54 (1999) 3.
- [3] Y. Wang, "Voltage-induced color-selective absorption with surface plasmons", Appl. Phys. Lett.
 67 (1995) 2759.
- [4] P. A. Kossyrev, A. Yin, S. G. Cloutier, D. A. Cardimona, D. Huang, P. M. Alsing, and J. M. Xu, "Electric Field Tuning of Plasmonic Response of Nanodot Array in Liquid Crystal Matrix", Nano Lett. 5 (2005) 1978.
- [5] S. Massenot, R. Chevallier, J.-L. de Bougrenet de la Tocnaye, and O. Parriaux, "Tunable grating-assisted surface plasmon resonance by use of nano-polymer dispersed liquid crystal electro-optical material", Opt. Commun. 275 (2007) 318.
- [6] 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 (2008) 173509.
- [7] 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年.
- [8] 宇野亨: "FDTD 法による電磁界およびアンテナ解析", コロナ社, 1998年.
- [9] S.G. Rodrigo, F.J. Garcia-Vidal, L. Martin-Moreno, "Influence of material properties on extraordinary optical transmission through hole arrays", Phys. Rev. B 77 (2008) 075401.
- [10] Alexandre Vial, Anne-Sophie Grimault, Demetrio Macias, Dominique Barchiesi, and Marc Lamy de la Chapelle, "Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method", Phys. Rev. B 71 (2005) 085416.
- [11] D. A. Dunmur, A. Fukuda and G. R. Luckhurst, "Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics", INSPEC, LONDON.

第5章 結論

本研究で得られた知見をまとめると、以下のようになる。

炭素反転オパールのグラファイト化と構造変化(第2章)

レゾール型フェノール樹脂を前駆体として用いた場合、焼成温度を1100°Cから2760°Cへと変化 させることで結晶状態をアモルファス状態からグラファイトと制御できることが分かった。グラファイト層 が孔に沿って成長するため、グラファイト化により孔の収縮や変形が起こることを見出した。炭素反転 オパールからの電界電子放出について、孔径が小さくなるにつれて放出源密度が高くなるため、孔 径が小さくなるにつれて放出特性が向上することが分かった。孔形が変化しない場合、グラファイト 化につれて仕事関数が低下するため炭素反転オパールの電界電子放出特性が向上することが分 かった。一方、孔形が六角形に変化すると、電界集中係数及び放出実効面積が低下するため放出 特性が低下することが分かった。これらのことから、炭素反転オパールのグラファイト化と構造変化の 関係についての知見を得ることができ、自己集合過程を利用した電界電子放出源の配列手法を提 案することが出来た。

コレステリック・ブルー相の光学特性解析及び発現温度範囲拡大(第3章)

コレステリック・ブルー相(BP: Blue Phase) II の光学特性について、FDTD(Finite difference time domain)法を用いた2重ねじれシリンダー(DTC: Double-twisted Cylinder)配置モデルのフォトニック バンド解析より、Γ-X 点間においては比較的幅の広いバンドAと幅の狭いバンドBが存在することが 分かった。Γ-X 方向に対応する(100)方向の透過光特性解析より、透過光特性における円偏光の依存性を明らかにした。また、バンド解析により得られたバンドAがDTCを形成する螺旋構造と同じねじれ構造を有する円偏光に対する選択反射バンドに対応し、バンドBは左右の両円偏光に対する全反射バンドに対応することを見出した。BP II のディスクリネーション構造をテンプレートとして誘電体周期構造を作製することで、紫外光や可視光の波長程度に反射バンドを有する三次元フォトニック 結晶を得ることが出来る可能性を示唆した。これらのことから、BP II の透過光特性をFDTD 法により

セルロース混合エステルメンブレンのネットワーク構造中に BP を示す液晶を浸透させることで、BP I の発現温度範囲が準安定的に拡大することを見出した。また、ネットワーク構造の孔径が BP の格 子と同じか少し大きい程度の場合に、最も発現温度範囲が拡大することが分かった。ネットワーク構 造の表面材料により、BPIの発現温度範囲が変化することを見出した。これらのことから、三次元ネッ トワーク構造内における発現温度範囲拡大に関する知見を得ることが出来た。

ねじれネマティック液晶を用いた表面プラズモン特性制御(第4章)

ねじれネマティック(TN: Twisted Nematic)液晶層を有する金属一次元周期構造を、金属一次元周 期構造の溝方向と対向基板のラビング方向を垂直になるようにサンドウィッチセルを作製し液晶を浸 透させることで作製した。TN 液晶層を有する一次元周期構造の表面プラズモン特性について、通 常は TM(Transverse Magnetic)モードでのみ起こるはずの表面プラズモン吸収が、TN 液晶により偏 光面が回転するため TE(Transverse Electric)モードでのみ表面プラズモン吸収が起きることが分かっ た。TN 液晶層に電界を印加することで、液晶分子の再配向を誘起し、表面プラズモン吸収の ON-OFF 制御が可能であることを見出した。これらのことから、表面プラズモン吸収を利用した反射型 デバイス応用の実現に向けて、TN 液晶層を用いた光学特性制御手法の提案を行うことが出来た。

これらの研究を通して、自己集合過程を用いて形成したナノ構造のオプト・エレクトロニクス・デバ イス応用に向けた電気的及び光学的特性に関する知見を得ることが出来た。 謝辞

本論文を結ぶにあたり、平素から御懇切な御指導と御鞭撻を賜りました、大阪大学 尾﨑雅則教授に心から感謝の意と御礼の言葉を申し上げます。

本論文の作成にあたり御親切な御助言を頂きました、大阪大学 片山光浩教授、大森裕教授、ま た著者が大阪大学大学院工学研究科に在学中に御懇切な御指導を賜りました、大阪大学 伊藤利 道教授、森勇介教授、杉野隆教授、栖原敏明教授、近藤正彦教授、谷口研二教授、森田清三教授、 八木哲也教授に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行し、また本論文を作成するにあたり、御親切な御助言を頂き、御指導、御教授頂きました大阪大学 吉野勝美名誉教授に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、数々の御指導、御厚意を頂きました、大阪大学 藤井彰彦准教授、 吉田浩之助教、久保等技術専門職員に衷心より深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、有益かつ的確な御指導、御助言そして御討論頂いた防衛大学校 尾崎良太郎助教に衷心より深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、数々の御助言、ご協力を頂いた大阪大学 元技官 荒木久博士、日 東電工(株) 武弘義博士、日産自動車(株) 樋渡伸二氏に心より感謝の意を表します。

コレステリック・ブルー相の研究に関しまして、液晶材料を提供して頂き、また数々の御助言を頂い た九州大学 菊池裕嗣教授、メルク(株)に心から感謝の意を表します。

研究の遂行、研究室生活にあたり、お世話になりましたシャープ(株) 西原雄祐博士、梅田時由 博士、吉田悠一博士、高橋健二氏、水上大義氏、川平雄一氏、石田守氏、野間健史氏、パナソニッ ク電工(株) 松久裕子博士、KITTICHUNGCHIT VARUTT 氏、三菱電機(株)大野剛典氏、岩井祐 次氏、三洋電機(株) 中島崇暁氏、辻本直生氏、関西電力(株) 西村哲治氏、高島徹也氏、住友電 気工業(株) 橋本友樹氏、(株)村田製作所 田中大志氏、東京電力(株) 野田秀樹氏、(株)IPS アル ファテクノロジ 松本純氏、(株)日立ディスプレイズ 芝田岳史氏、シスメックス(株) 鷹尾祐樹氏、 (株)島津製作所 中尾孝氏、富士ゼロックス(株) 八木響二氏、シンガポール交通省 LEE CHEE HENG 氏、トヨタ自動車(株) 磯村拓哉氏、日本生命保険相互会社 沼田直樹氏、キヤノン(株) 益 山公博氏、(株)デンソー 美浦裕介氏、大阪大学大学院博士後期課程の三宅康雄氏、博士前期課 程の淺木大明氏、井上曜氏、鈴木智史氏、藤本真大氏、堀哲郎氏、村田浩二氏、山崎修幸氏、小 川康宏氏、熊谷孝幸氏、田頭健司氏、津野充司氏、福岡直輝氏、森藤弘樹氏、山浦広大氏、大阪 大学学部生の内海秀之氏、川本晃祐氏、坂本隼規氏、田中雄真氏、富永翔太氏、藤原保正氏、秘 書の松本光子氏、その他御協力頂きました皆様に感謝致します。

最後に、筆者の研究活動に理解と援助を惜しまず、様々な面からの支えとなってくれた父 尾島 正啓、母 尾島美和子に深く感謝いたします。

研究業績

学術雑誌発表論文

- Hiroyoshi Mizukami, <u>Masayoshi Ojima</u>, Shinji Hiwatashi, Hisashi Araki, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Katsumi Yoshino
 "Fabrication and Field Emission Properties of C₆₀ Nanorod Formed by Spin-Cast Treatment" Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, pp. L851 - L853 (2005).
- <u>Masayoshi Ojima</u>, Shinji Hiwatashi, Hisashi Araki, Akihiko Fujii, Katsumi Yoshino and Masanori Ozaki "Field Emission Properties of Periodic Porous Carbon with Various Pore Size"
 J. Soc. Elect. Mat. Eng., Vol. 14, pp. 81 - 84 (2005).
- <u>Masayoshi Ojima</u>, Shinji Hiwatashi, Hisashi Araki, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Katsumi Yoshino "Pore Size Dependence of Field Emission from Nanoscale Porous Carbon" Appl. Phys. Lett., Vol.88, pp. 053103-1 - 053103-3 (2006).
- Katsumi Yoshino, Ryotaro Ozaki, Jun Matsumoto, <u>Masayoshi Ojima</u>, Shinji Hiwatashi, Yuko Matsuhisa and Masanori Ozaki
 "Properties of Liquids and Liquid Crystals in Nano-Scale Space"
 IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 13, pp. 678 - 686 (2006).
- Norifumi Fujita, Yoshimine Sakamoto, Michihiro Shirakawa, <u>Masayoshi Ojima</u>, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, and Seiji Shinkai
 "Polydiacetylene Nanofibers Created in Low-Molecular-Weight Gels by Post Modification: Control of Blue and Red Phases by the Odd-Even Effect in Alkyl Chains"
 J. Am. Chem. Soc., Vol. 129, pp. 4134 4135 (2007).
- Michihiro Shirakawa, Norifumi Fujita, Takahiro Tani, Kenji Kaneko, <u>Masayoshi Ojima</u>, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Seiji Shinkai "Organogels of 8-Quinolinol/Metal(II)-Chelate Derivatives That Show Electron- and Light-Emitting Properties" Chemistry - A European Journal, Vol. 13, pp. 4155 - 4162 (2007).
- Takeshi Noma, <u>Masayoshi Ojima</u>, Hiroaki Asagi, Yuichi Kawahira, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Hirotsugu Kikuchi

"Effects of Polymer Network Surfaces on Expansion of Cholesteric Blue Phases Temperature" e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 6, pp. 17 - 20 (2008).

- Masayoshi Ojima, Takeshi Noma, Hiroaki Asagi, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, and Hirotsugu Kikuchi "Pinning Effect of Mixed Cellulose Ester Membrane on Appearance of Cholesteric Blue Phases" Appl. Phys. Express, Vol. 2, pp. 021502-1 - 021502-3 (2009).
- Masayoshi Ojima, Naoki Numata, Yasuhiro Ogawa, Koji Murata, Hitoshi Kubo, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki
 "Electric Field Tuning of Plasmonic Absorption of Metallic Grating with Twisted Nematic Liquid Crystal" Appl. Phys. Express, Vol. 2, pp. 086001-1 - 086001-2 (2009).
- Masayoshi Ojima, Shinji Hiwatashi, Hisashi Araki, Akihiko Fujii, Katsumi Yoshino, and Masanori Ozaki
 "Heat treatment effect of field emission from carbon inverse opals"
 J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 42, pp. 115414(5 pp.) (2009).
- Masayoshi Ojima, Takeshi Noma, Hiroaki Asagi, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, and Hirotsugu Kikuchi "Expanded temperature range of cholesteric blue phase by three dimensional network structures" Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 34, pp. 339 – 342 (2009).
- Masayoshi Ojima, Takeshi Noma, Hiroaki Asagi, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki, and Hirotsugu Kikuchi "Effect of Mixed Cellulose Ester Membrane Structure on Appearance of Cholesteric Blue Phases" Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 512, pp. 136 - 142 (2009).

国際学会発表

- <u>Masayoshi Ojima</u>, Shinji Hiwatashi, Hisashi Araki, Akihiko Fujii, Katsumi Yoshino and Masanori Ozaki (Oral Presentation 23, 16 July)
 "Field Emission Properties of Periodic Porous Carbon with Various Pore Size"
 4th International Conference on Electrical and Electronic Material Engineering (ICEME2005), Osaka, Japan, 15-16 July 2005.
- <u>Masayoshi Ojima</u>, Shinji Hiwatashi, Hisashi Araki, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Katsumi Yoshino (Poster Presentation 46-M, 3 July)
 "Fabrication of Nanoscale Periodic Porous Carbon with Various Pore Sizes and Its Field Emission Characteristics" International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2006), Dublin, Ireland, 2-7 July 2006.
- 3. <u>Masayoshi Ojima</u>, Takeshi Noma, Hiroaki Asagi, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Hirotsugu Kikuchi (Poster Presentation SUR40, 1 July)

"Effect of Mixed Cellulose Ester Membrane Structure on Appearance of Cholesteric Blue Phases" 22nd International Liquid Crystal Conference (ILCC 2008), Jeju, Korea, 29 June - 4 July 2008.

- 4. Hiroaki Asagi, Takeshi Noma, <u>Masayoshi Ojima</u>, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Hirotsugu Kikuchi (Poster Presentation PHA45, 3 July)
 "Effect of Polymer Network Structure on Expansion of Cholesteric Blue Phase Temperature"
 22nd International Liquid Crystal Conference (ILCC 2008), Jeju, Korea, 29 June - 4 July 2008.
- <u>Masayoshi Ojima</u>, Takeshi Noma, Hiroaki Asagi, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Hirotsugu Kikuchi (Poster Presentation P-3, 8 July)
 "Pinning Effect of Membrane on Appearance of Cholesteric Blue Phases" 4th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals (JILC '08), Nara, Japan, 7-9 July 2008.
- 6. Hiroaki Asagi, Takeshi Noma, <u>Masayoshi Ojima</u>, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Hirotsugu Kikuchi (Poster Presentation P-4, 8 July)
 "Dependence of the Expansion of Cholesteric Blue Phases Temperature on Polymer Network Structure" 4th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals (JILC '08), Nara, Japan, 7-9 July 2008.
- Masayoshi Ojima, Takeshi Noma, Hiroaki Asagi, Akihiko Fujii, Hirotsugu Kikuchi and Masanori Ozaki (Poster Presentation P-9, 1 August)
 "Pinning Effect of Three Dimensional Structures on Appearance of Blue Phase"
 1st Global COE Student Conference on Innovative Electronic Topics (SCIENT2008), Osaka, Japan, 31 July – 1 August 2008.
- Masayoshi Ojima, Takeshi Noma, Hiroaki Asagi, Akihiko Fujii, Masanori Ozaki and Hirotsugu Kikuchi (Poster Presentation DP-11, 12 December)
 "Expanded temperature range of cholesteric blue phase by three dimensional network structures" The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), Nagoya, Japan, 9-13 December 2008.

国内学会発表

- <u>尾島正禎</u>、樋渡伸二、吉野勝美(口頭発表 30a-ZG-10、3 月 30 日)
 「ナノ周期ポーラスカーボンの作製と熱処理効果」
 第 52 回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学、2005 年 3 月 29 日 4 月 1 日
- 2. <u>尾島正禎</u>、樋渡伸二、荒木久、藤井彰彦、尾﨑雅則、吉野勝美(口頭発表 G7-24、11 月 13 日) 「ナノスケール周期多孔性炭素の作製とその特性の焼成温度依存性」

平成 17 年電気関係学会関西支部連合大会、京都大学、2005 年 11 月 12 日,13 日 (平成 17 年電気関係学会関西支部連合大会奨励賞受賞)

- <u>尾島正禎</u>、樋渡伸二、荒木久、藤井彰彦、尾﨑雅則、吉野勝美(ポスター発表 10、1 月 13 日)
 「ナノ周期炭素反転オパールの作製とその熱処理効果」
 特定領域研究「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」第2回全体会議・公開シンポジウム、大阪大学、 2006 年 1 月 12 日、13 日
- 4. <u>尾島正禎</u>、樋渡伸二、荒木久、藤井彰彦、尾﨑雅則、吉野勝美(口頭発表 25p-F-10、3 月 25 日)
 「ナノ周期炭素反転オパールの結晶性と電界電子放出特性」
 第 53 回応用物理学関係連合講演会、武蔵工業大学、2006 年 3 月 22 日–26 日
- 5. <u>尾島正禎</u>、樋渡伸二、荒木久、藤井彰彦、尾﨑雅則、吉野勝美(ポスター発表 11、7月13日)
 「多孔性カーボンの電界放出特性」
 第220回電気材料技術懇談会、中央電気倶楽部、2006年7月13日
- 6. <u>尾島正禎</u>、樋渡伸二、荒木久、藤井彰彦、吉野勝美、尾﨑雅則(口頭発表 ED 2006-127、8月4日)
 「炭素反転オパールからの電界電子放出特性とその熱処理効果」
 電子情報通信学会電子デバイス研究会、大阪大学、2006 年 8 月 3 日,4 日
- 野間健史、<u>尾島正禎</u>、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則、菊池裕嗣(ポスター発表 PA23、9 月 14 日)
 「コレステリックブルー相の誘電特性と高分子安定化効果」
 2006 年日本液晶学会討論会、秋田大学、2006 年 9 月 12 日–15 日
- <u>尾島正禎</u>、樋渡伸二、荒木久、藤井彰彦、尾崎雅則、吉野勝美(口頭発表 3、12 月 13 日)
 「多孔性炭素材料の結晶性と電界電子放出特性」
 第 237 回電気材料技術懇談会、中央電気倶楽部、2007 年 12 月 13 日
- 9. <u>尾島正禎</u>、野間健史、浅木大明、藤井彰彦、菊池裕嗣、尾﨑雅則(口頭発表 28p-ZS-10、3 月 28 日)
 「コレステリックブルー相発現に及ぼすセルロース混合エステルメンブレンのピン留め効果」
 第 55 回応用物理学関係連合講演会、日本大学、2008 年 3 月 27 日–30 日
- <u>尾島正禎</u>、野間健史、浅木大明、藤井彰彦、尾崎雅則、菊池裕嗣(ロ頭発表 3b15、9月 19日)
 「三次元構造体によるコレステリックブルー相の発現温度範囲拡大」
 2008年日本液晶学会討論会、キャンパスプラザ京都、2008年9月17日-19日
- 11. <u>尾島正禎</u>、野間健史、浅木大明、藤井彰彦、尾﨑雅則、菊池裕嗣(口頭発表 1S09、9 月 24 日) 「コレステリックブルー相発現に及ぼす高分子三次元構造体のピン留め効果」

第 57 回高分子討論会、大阪市立大学、2008 年 9 月 24 日-26 日

- 12. <u>尾島正禎</u>、沼田直樹、村田浩二、小川康宏、久保等、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則(ポスター発表 8a-A-3、9月8日)
 「液晶層を有する金属微細周期構造の光学特性制御」
 第70回応用物理学会学術講演会、富山大学、2009年9月8日-11日
- 13. 村田浩二、尾島正禎、小川康宏、久保等、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則(ロ頭発表 8a-C-9、9月8日)
 「一次元プラズモニックバンドギャップを用いた導電性高分子の蛍光増強」
 第70回応用物理学会学術講演会、富山大学、2009年9月8日-11日
- 14. 堀哲郎、森藤弘樹、<u>尾島正禎</u>、福岡直輝、八保等、藤井彰彦、尾﨑雅則(ロ頭発表 8p-ZE-10、9月8日)
 「ドナー/アクセプタ相互浸透界面を有する有機薄膜太陽電池へのバッファ層挿入効果」
 第70回応用物理学会学術講演会、富山大学、2009年9月8日-11日
- 15. 森藤弘樹、堀哲郎、<u>尾島正禎</u>、福岡直輝、Xiaohui Ju、久保等、藤井彰彦、尾﨑雅則(口頭発表 8p-ZE-11、9 月8日)
 「電界析出法による ZnO ナノピラーの作製と有機薄膜太陽電池への挿入効果」
 第70 回応用物理学会学術講演会、富山大学、2009 年 9 月 8 日–11 日
- 16. <u>尾島正禎</u>、吉田浩之、藤井彰彦、福田順一、尾崎雅則(ポスター発表 PA10、9月13日)
 「FDTD 法を用いたコレステリックブルー相のフォトニックバンド構造評価」
 2009 年日本液晶学会討論会、東京農工大学、2009 年 9月13日-15日
- 17. 小川康宏、<u>尾島正禎</u>、村田浩二、久保等、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則(口頭発表 3a06、9月15日)
 「液晶配向変化による金属微細周期構造の表面プラズモン特性の制御」
 2009年日本液晶学会討論会、東京農工大学、2009年9月13日–15日
- 18. 堀哲郎、森藤弘樹、<u>尾島正禎</u>、福岡直輝、久保等、藤井彰彦、尾崎雅則(口頭発表 C-13-4、9月15日)
 「C₆₀/ポリ(3-ヘキシルチオフェン)相互浸透構造を有する有機薄膜太陽電池へのバッファ層挿入効果」
 2009 年電子情報通信学会ソサイエティ大会、新潟大学、2009 年 9月15日–18日
- 19. 村田浩二、尾島正禎、小川康宏、久保等、吉田浩之、藤井彰彦、尾崎雅則(ポスター発表 3Pc111、9月18日)
 「一次元バイハーモニック構造による表面プラズモン効果を利用した導電性高分子の蛍光増強」
 第58回高分子討論会、熊本大学、2009年9月16日-18日

<u>受賞</u>

- 2005 年 11 月 平成 17 年電気関係学会関西支部連合大会 奨励賞 「ナノスケール周期多孔性炭素の作製とその特性の焼成温度依存性」
- 2006 年 7 月 平成 18 年度猪瀬学術奨励賞 「三次元ナノ周期構造を有する炭素反転オパールの作製と電界電子放出特性に関する研究」
- 2008 年 3 月
 平成 19 年度研究科長表彰

 「博士学生フォーラムの企画運営に対する貢献」
- 2008年8月
 GCOE Outstanding Contribution Award

 "1st Global COE Student Conference on Innovative Electronic Topics (SCIENT2008)"

採択

2007 年 4 月 平成 19 年度日本学術振興会特別研究員 DC1 「人工オパールを用いた三次元ナノ周期構造の作製と電気的及び光学的性質に関する研究」

