



Title	液晶内包系を用いた電界応答特性の改善に関する研究
Author(s)	熊谷, 孝幸
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61761
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

液晶内包系を用いた電界応答特性の
改善に関する研究

熊谷 孝幸

2017 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 本博士論文の背景と目的	1
1.3 液晶の基礎	3
1.3.1 液晶の分類	4
1.3.2 液晶の配向	5
1.3.3 液晶の異方性	5
1.4 光重合性液晶の基礎	9
1.5 二光子光造形による三次元マイクロ構造作製	10
1.5.1 二光子光重合の基礎	10
1.5.2 二光子光造形の基礎	12
1.6 テラヘルツ波	15
1.6.1 テラヘルツ波の基礎	15
1.6.2 テラヘルツ波発生及び検出方法	16
1.6.3 テラヘルツ時間領域分光法	17
第2章 光重合性液晶を用いた二光子光重合による分子配向性マイクロ構造の作製	21
2.1 緒言	21
2.2 ジョーンズベクトルを用いた再配向角度評価手法	22
2.2.1 分子配向性マイクロ構造のリタデーション	26
2.3 光電場による光重合性液晶の再配向角度の評価	31
2.4 結言	34
第3章 二周波駆動特性を有する光重合性液晶の誘電特性	35
3.1 緒言	35
3.2 実験方法	35
3.2.1 素子作製	35

3.2.2	誘電率測定法	36
3.3	光重合性液晶の重合前における誘電特性.....	38
3.4	光重合性液晶の重合後における誘電特性.....	41
3.5	結言	46
第4章	光重合性液晶で作製した液晶内包系マイクロプレートにおける増幅された 二周波駆動特性.....	47
4.1	緒言	47
4.2	マイクロローターの作製.....	47
4.3	光重合性液晶中におけるマイクロプレートの電界駆動	51
4.4	低粘度液晶が導入された液晶中におけるマイクロプレートの電界駆動	58
4.5	結言	61
第5章	液晶内包系エタロンを用いることによるテラヘルツ帯液晶素子の応答速度改善.....	62
5.1	緒言	62
5.2	テラヘルツ帯における試料評価.....	62
5.2.1	素子作成.....	62
5.2.2	評価方法.....	64
5.2.3	実験結果及び考察.....	65
5.3	液晶を内包するエタロンの設計、作製及び評価	69
5.3.1	エタロンとは.....	69
5.3.2	4×4 マトリクス法による光伝播解析手法.....	71
5.3.3	液晶内包系エタロンの設計	74
5.3.4	液晶内包系エタロンの作製.....	77
5.3.5	実験結果及び考察.....	79
5.4	応答速度の評価.....	85
5.5	結言	87
第6章	結論.....	88

参考文献91

謝辭 98

研究業績100

内容梗概

液晶は、分子を一軸配向させることで光学異方性、誘電異方性や磁気異方性を発現する性質を有する。そのため、電界や磁界で配向制御を行うことで、能動光学素子として幅広く応用されている。一方で、液晶をある構造内に閉じ込めた液晶内包系においては、電界に対する応答速度、配向方向制御、誘電率などにおいて、一軸配向させた液晶とは異なる性質を有することが知られている。また、液晶の異方性を有したまま重合させることができる光重合性液晶で作製したマイクロアクチュエーターが提案されているが、駆動方向制御の自由度が低く実用化に至っていない。我々が見出した、周波数に依って誘電異方性が変わる二周波駆動特性を有する光重合性液晶を用いて作製したマイクロアクチュエーターであれば、印加電界の周波数を制御することで駆動方向の制御が可能となる。しかしながら、重合によって誘電異方性が低下するため、駆動特性が低下してしまう。そこで本博士論文では、光重合性二周波駆動液晶と液晶内包系とを組み合わせ誘電異方性を増幅することで、マイクロアクチュエーターの電界応答特性の改善を試みた。本研究は、二周波駆動特性を増幅した光重合性液晶で作製したマイクロアクチュエーターを始めて提案するものである。また、液晶内包系の電気光学素子応用として、電界応答性を向上させたテラヘルツ帯液晶内包系スイッチング素子についても報告する。以下では、これらの成果についてまとめた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と研究目的を述べたあと、液晶の基礎事項、光重合性液晶の性質、二光子光造形やテラヘルツ波について概説した。

第2章 光重合性液晶を用いた二光子光重合による分子配向性マイクロ構造の作製

本章では、二光子光重合による、分子配向性マイクロ構造の作製を試みた。ネマティック液晶にレーザーを照射した際の、光の電場による分子再配向現象が報告されている。光重合性液晶

の場合、分子再配向と光重合が同時に発生するため異なる現象が生じる可能性がある。そこで本章では、直線偏光のレーザーの偏光方向に対して一様配向した光重合性液晶の配向方向を変えながら分子配向性マイクロ構造を作製し、作製したマイクロプレート内での再配向方向(捻れ角)を実験的に評価した。直線偏光のレーザーの偏光方向と光重合性液晶の配向方向間の角度を 0° 、 15° 、 30° 、 45° と変化させ、またレーザーの強度を 6 mW、12 mW、18 mW と変えながら分子配向性マイクロ構造を作製した。得られたマイクロプレート内の捻れ角を調べた結果、 0° 以外の角度においてプレート内で液晶分子が捻れており、 45° において最大の捻れ角となることを見出した。またレーザー強度の上昇に応じて捻れ角が減少していることも見出した。

第3章 二周波駆動特性を有する光重合性液晶の誘電特性

本章では、二光子光重合に用いる材料である光重合性液晶の誘電特性を調べた。なお、以下では液晶分子の平均的な配向方向を表すダイレクタに対して平行方向成分の誘電率を $\epsilon_{\parallel}$ 、垂直方向成分の誘電率を $\epsilon_{\perp}$ と呼ぶ。重合前の光重合性液晶において、 $\epsilon_{\parallel}''$ に緩和が確認できた。Havriliak-Negami 式及びアレニウスの式を用いた解析により、確認された緩和は分子短軸周りの回転運動に依る誘電緩和であることがわかった。重合後の誘電率においては、ブロードな緩和が $\epsilon_{\perp}''$ において確認できた。Havriliak-Negami 式及びアレニウスの式を用いた解析により、この緩和は分子長軸周りの回転運動に関する誘電緩和であり、かつ複数の誘電緩和プロセスを含んだ現象であることがわかった。誘電異方性 ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$) について評価したところ、重合前においては、低周波側で正、高周波側で負の値が得られた。一方で、重合後は低温状態では常に正であったが、338 K 以上において、低周波側で負、高周波側では正の値へと変化した。この重合前後における誘電異方性の符号の変化は、重合前後で、誘電緩和を発現させる支配的な分子の回転運動の方向が変化したことが原因であることを見出した。

第4章 光重合性液晶で作製した液晶内包系マイクロプレートにおける増幅された二周波駆動特性

本章では、光重合性二周波駆動液晶を用いて二光子光重合により作製したマイクロプレートに液晶を内包させることで、二周波駆動特性を増幅し電界応答特性の改善を試みた。

一軸配向を施した光重合性液晶にレーザーを照射し二光子光重合により作製したマイクロプレートに電界を印加したところ、マイクロプレートが有する誘電異方性により回転運動が誘起された。10 kHz の電界を印加した際は電界に対して平行方向から垂直方向、100 kHz の電界を印加した際は垂直方向から平行方向への回転が確認できた。この結果から、10 kHz の際は誘電異方性が正、100 kHz の際は誘電異方性が負であることがわかった。温度変化におけるリタデーションの変化観察、及びモデル化したマイクロプレートの運動方程式解析により、マイクロプレートの二周波駆動特性が、内包した未重合の光重合性二周波駆動液晶により増幅されていることを見出した。また、内包された未重合の光重合性二周波駆動液晶の影響を調べるために温度を変化させた際の駆動特性を検証したところ、100 kHz の電界に対して、85 °C を境として回転方向の反転が確認出来た。この回転方向の変化は誘電異方性の符号の変化を意味しており、未重合の光重合性二周波駆動液晶の温度変化に伴うクロスオーバー周波数の変化傾向と一致していた。また、周囲の液晶を二周波駆動特性を有しない液晶である 5CB に置換したところ、マイクロプレートの誘電異方性と重合した光重合性二周波駆動液晶の誘電異方性の符号が一致していることを見出した。

第5章 液晶を内包したエタロンを用いることによるテラヘルツ帯液晶光学素子の応答速度改善

本章では、誘電体多層膜ミラー間に液晶を導入した液晶内包系エタロンを用いることで薄い液晶相層を実現し、テラヘルツ帯液晶素子の電界応答性の改善を試みた。

テラヘルツ時間領域分光法により、ネマティック液晶、テフロン、PET シート、カバーガラス、合成石英、無水合成石英の複素屈折率及び複屈折を得た。その結果、エタロンに用いる材料とし

てネマティック液晶 E47 及び無水合成石英を見出した。測定して得られた光学特性を元に 4×4 マトリクス法により、無水合成石英と空気層からなる誘電体多層膜ミラーを用いた E47 を有する液晶内包系エタロンを設計し、各々を積層することでエタロンを作製した。作製したエタロンに電界を印加しながら透過光強度を測定したところ、ストップバンド中に発現する透過ピークにおいて 12 GHz のシフトを得ることが出来た。一方で、スペーサーのバリによりシミュレーションと比較して空気層が厚く、かつ液晶層が薄くなっている事を見出し、液晶層厚は 75 μm であることがわかった。同じ厚さの液晶層を有する液晶セルにおける電界応答速度を測定したところ、電界を印加した際には 5.3 s、電界を除去した際には 12.2 s と、従来のテラヘルツ帯液晶素子の 10 倍以上高速な応答速度を実現した。

第 6 章 結論

本章では、第 2 章から第 5 章までで得られた液晶内包系を用いた電界応答測定の改善に関する研究を統括し、本研究の結論とした。

第1章 序論

1.1 緒言

光重合性液晶を重合して得られる分子配向性ポリマーは液晶の異方性を有しており、外場に応答する性質を用いてマイクロアクチュエーターとしての応用が検討されている。また、液晶をある構造内に閉じ込めた液晶内包系においては、電界に対する応答速度、配向方向制御、誘電率などにおいて、一軸配向させた液晶とは異なる性質を有することが知られている。本博士論文では、この分子配向性ポリマーと液晶内包系とを組み合わせることで、マイクロアクチュエーターの電界応答特性の改善を試みた。さらに、液晶内包系の電気光学応用についても検討した。

1.2 本博士論文の背景と目的

液晶は結晶と液体の中間相であり、結晶が有する異方性と液体が有する流動性を示す物質であり、一軸配向処理を施すことで液晶分子を一定の方向に一樣配向させることができる。この時、液晶分子はお互いに分子間力を感じており、弾性力を有する系を構築している。また、液晶分子が一樣配向することで、光学異方性、誘電異方性や磁気異方性が発現するようになる。この異方性により、電界や磁界を印加することで液晶分子の配向方向制御が可能であり、様々な応用が提案されている。液晶テレビを始めとして多くの素子では、2枚の平板間に液晶を挿入したサンドイッチセルと呼ばれる構造が用いられている。サンドイッチセルはシンプルな構造であり、作製が容易でかつ必要最低限の機能を有する素子である。一方で、液晶をある構造内に内包することにより、サンドイッチセルでは実装出来ない機能を発現させた素子も提案されている。例えば、高分子中に小球状に相分離させた液晶が内包されている高分子分散型液晶^{[1]-[3]}では、電界印加により小球内の液晶の配向方向を制御する高輝度分散型ディスプレイの実現が期待されている^{[4]-[6]}。また、液晶が相分離により分断され液晶の分子間力長が短くなることで弾性力が弱くなり、高速駆動が可能となることも知られている。また、浸潤した液晶が内包されたマイクロスフィアを一軸配向させた液晶溶媒中に分散させることで、浸潤した液晶の配向方向と周囲

の液晶溶媒の配向方向が一致するようにマイクロスフィアが回転する系も報告されている^[7]。さらに、浸潤した液晶が内包されたマイクロプレートでは、浸潤した液晶によってマイクロプレートの誘電率が変化する現象も報告されている^[8]。このように、液晶内包系においては液晶が有する様々な性質が変化することが知られている。

液晶分子の末端に重合性を示す官能基を付与した場合、従来の液晶分子には無い新しい機能を付与することができる。特にアクリレート基等の光照射によって重合反応が生じる末端基を有するものを光重合性液晶と呼ぶ。重合前の光重合性液晶は光重合性でない液晶と同様の性質を示し、配向処理によって一軸配向を得ることができる。そのため、一軸配向した光重合性液晶を重合することで、液晶分子の動きを”凍らせた”分子配向性ポリマーを作製することができる^[9]。この分子配向性ポリマーは重合していない液晶と同様に外場に応答する性質を有しているため、外場をトリガーとして駆動することが出来る能動素子、すなわちマイクロアクチュエーターの材料としても用いることができる。例えば、光によって構造を変化する光異性化材料と組み合わせると、光照射により形状を変化させることができるため、光駆動モーター^[10]や繊毛^[11]、マイクロポンプ^[12]等への応用が提案されている。また、光重合性液晶で作製したマイクロ構造にレーザーを集光して照射することで、光の角運動量の授受により誘起される力を利用したマイクロギアも提案されている^{[13][14]}。更に、分子配向による熱膨張異方性を有しているため、熱を加える事により駆動するマイクログリッパー^[15]や人工筋肉^[16]も報告されている。一方で、これら全ての駆動源は光や熱であり、大きな外部装置が必要であったり、安定駆動が難しいといった問題がある。そこで、より簡便な駆動方法である電界駆動を採用した、マイクロスフィアやマイクロロッドも報告されている^{[17][18]}。しかしながら、液晶の誘電異方性は電界の極性に対して不活性であるため、往復運動などの複雑な駆動のためには電極構造の工夫等が要求され、実用化を難しくしている。

我々は、ある二周波駆動特性を有する光重合性液晶が、重合後も二周波駆動特性を保っていることを見出した^[19]。二周波駆動特性とは、印加する電界の周波数によって誘電異方性の符号が変わる性質であり、周波数を変えるだけで液晶の再配向の向きを制御することが出来る

[20][22]。すなわち、当該光重合性液晶を重合して作製したマイクロアクチュエーターでは、電界駆動における自由度が高くなる。一方で、重合により分子の運動が制限されるため重合後は大きな誘電異方性を得ることが出来ない。そのため、電界応答性が低くなり、マイクロアクチュエーターとして用いることが難しくなる。そこで本博士論文では、液晶内包系と組み合わせ誘電異方性を増幅することで、マイクロアクチュエーターの電界応答特性の改善を試みた。本研究は、二周波駆動特性を増幅した光重合性液晶で作製した液晶内包系マイクロアクチュエーターを始めて提案するものである。また、液晶内包系を用いて電界応答性を向上させた電気光学素子についても報告する。まず第 1 章で基礎的な知識を述べた後に、第 2 章で光重合性液晶を用いた分子配向性マイクロ構造の作製について述べ、第 3 章で二周波駆動光重合性液晶の重合前後の誘電特性について述べる。第 4 章では二周波駆動光重合性液晶を用いて作製した、誘電異方性を増幅した液晶内包系マイクロプレート of 電界駆動特性を述べる。第 5 章で液晶内包系の電気光学効果を用いた、テラヘルツ帯液晶内包系スイッチング素子の応答速度改善について述べた後、第 6 章で結論を述べる。

1.3 液晶の基礎

液晶は 1888 年にオーストリアの植物学者であった F. Reinitzer によって発見され、1889 年にドイツの物理学者 O. Lehmann によって複屈折効果を持つことを示され「液晶」と名付けられた。一般的に、物質は温度を上げると、固体、液体、気体(固相、液相、気相ともいう)の順に 3 つの状態をとることが知られている。ところが、ある種の物質では固体結晶が溶けて液体になる前に、固体結晶や液体のいずれとも異なる中間の状態をとる場合がある。これが「液晶」と呼ばれる状態である^{[23][24]}。

液晶は結晶のように分子が規則正しく並んでいるわけではないが、全く不規則になっている液体に比べると、ある程度の規則性を持っている。すなわち、液晶は液体と同じように流動性を有しているが、光を当てたり、電界や磁界を加えたりすると、固体結晶のようにその加える方向に

よって異なった効果を示すという性質、つまり異方性を有している。この異方性は、液晶分子の構造、分子間相互作用、分子配列によってきわめて多様な性質を示す。本節では、液晶の分類や異方性の基礎的な知識について述べる。

1.3.1 液晶の分類

液晶は一般に細長い分子あるいは平板状分子からなる。その配列の仕方を大別するとネマティック(nematic)液晶、スメクティック(smectic)液晶、コレステリック(cholesteric)液晶の三つに分類され、それぞれ特有の性質を示す。例えば、ネマティック液晶の分子の多くは細長い分子であり、長軸方向を揃え配向しているが、分子の位置関係はランダムである。また、同一の物質であっても、温度や圧力、その他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、1つの物質がネマティック相、スメクティック相、コレステリック相など様々な相状態を呈することもある。図 1.1 に固相・液晶相・液相の分類、及び液晶の分類を示す。なお、これ以降、単に液晶と言った場合はネマティック液晶を指すものとする。

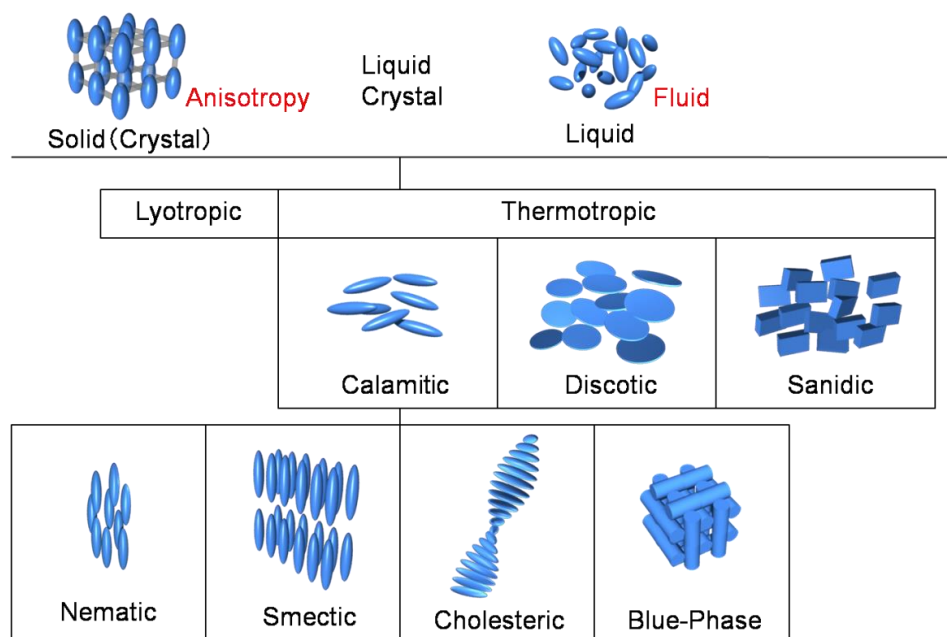


図 1.1 固相、液晶相、液相の分類及び種々の液晶相の概略図。

1.3.2 液晶の配向

ガラスなどの基板や空気などと液晶が接触する場合、その表面の状態や液晶材料の性質により、基板に対してある角度で液晶分子が配向する。界面近傍での分子の配向性は液晶内部に向かって長距離にわたって保たれるため、巨視的な配向が認められる。すなわち、水平方向となるか垂直方向となるか、またはその中間の傾斜配向となるかは表面の状態と液晶分子の性質によって決まる。したがって、表面配向の乱れも全体の配向性に影響し、実用デバイスに応用する場合はもちろんのこと、屈折率などの物理定数の測定といった基礎研究に用いる場合にも、所望の状態に液晶分子を配向制御することは重要になる。その基本となるのが液晶分子をセル基板に水平に配向させる水平配向と垂直に配向させる垂直配向である。

水平配向処理の中でも特に実用化が進んでいる手法にラビング法がある。ラビング法は、量産性や経済性に優れている手法であり、その名の通り基板を1方向にこすることで水平配向を得ることができる。基板表面に塗布した配向膜と呼ばれる、ポリイミドなどの高分子の表面をローラーに巻きつけた柔らかい布でこする方法が採用されている。ラビングすることで液晶分子はその方向へ配向し、水平配向が実現される。一方で、垂直配向を得るためには、垂直配向材を直接基板面に塗布する方法や液晶内へ配向材を混入する方法がある。垂直配向剤としては、撥水性のポリイミドなどがある。水平配向処理の際とは異なりラビング処理は不要であり、基板表面に塗布するだけで垂直配向を得る事ができる。

1.3.3 液晶の異方性

液晶はその分子構造と分子配列を反映して、屈折率、誘電率、導電率、磁化率、粘度の異方性を有している。これらの異方性が液晶を特徴付けており、液晶が様々なデバイスに応用されている所以である。本節では屈折率と誘電率の異方性について述べる。

屈折率異方性

液晶分子の多くはコア部にベンゼン環、ビフェニル環や二重結合を有している。図 1.2 に代表的な液晶でありコア部にビフェニル環を有する 5CB (Merck) を例示する。これらコア部に局在する π 電子は分子長軸方向に分極(電子分極)しやすいため、光の偏光面、すなわち光電界が分子長軸に平行な場合の屈折率(異常光屈折率、 n_e)が、分子長軸方向に垂直な場合の屈折率(常光屈折率、 n_o)に比べて大きい。分子長軸方向に平行もしくは垂直に直線偏光が入射した場合、異方性を感じないため入射光の偏光状態は変化しないが、それ以外の角度で入射した場合は、液晶の複屈折(もしくはリタデーション)により、その角度や入射光の波長に応じて偏光状態や位相の変化が引き起こされる。

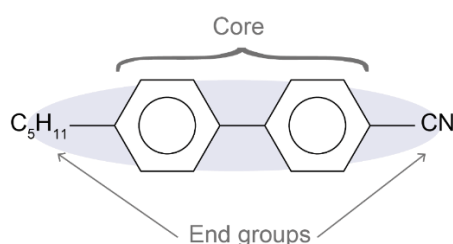


図 1.2 ネマティック液晶 5CB (Merck) の構造。ビフェニル基からなるコア部と、シアノ基及びアルキル基によって構成される。

また、入射光進行方向に対して液晶分子が垂直かつ“捻れて”配向している、すなわち複屈折が連続的に変化している場合、光の偏光面が回転する現象が生じる。2 つの偏光子を直交させ(クロスニコル)、偏光子間に液晶分子が 90° 捻れた液晶セルを、入射側の偏光子の透過方向と入射光に面した基板上的液晶分子の配向方向が平行になるように設置した場合、捻れの周期が光の波長より十分に長ければ、入射光の偏光方向が 90° 捻れて透過する(図 1.3)。このような系を twisted-nematic (TN) 素子と呼ぶ。TN 素子は液晶テレビに用いられている代表的な素子構造であり、液晶の光学異方性と配向性を活用した応用例の一つである。

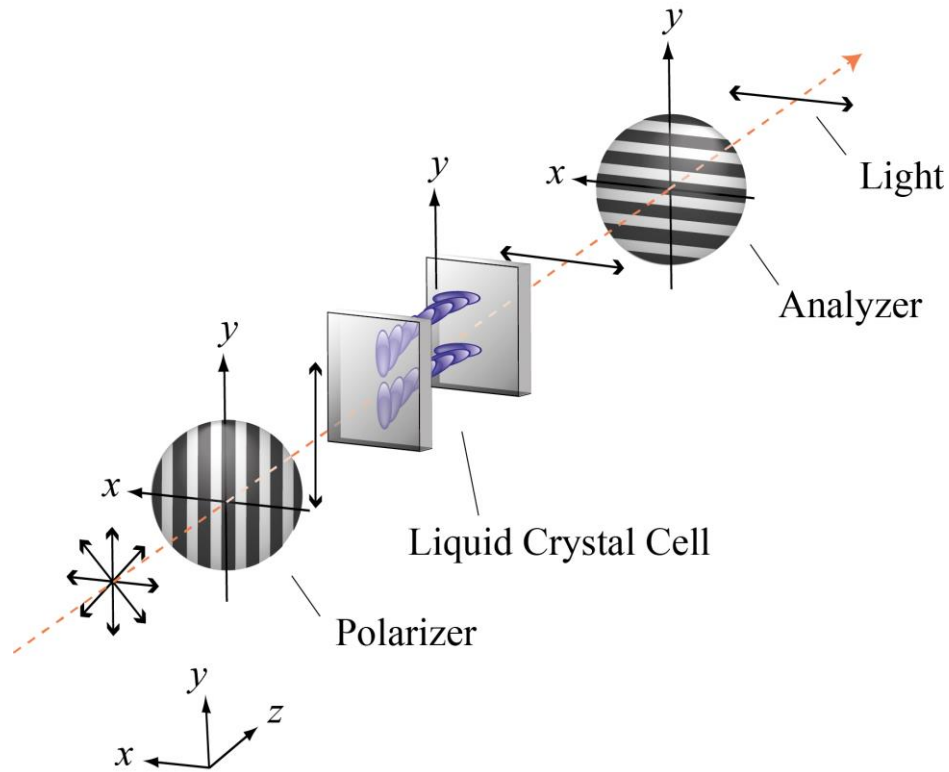


図 1.3 液晶分子が捻れて配向した素子を直交偏光子間に配置した、
twisted-nematic 素子による直線偏光光の偏光方向の回転。

誘電異方性

液晶の分極には電子分極、イオン分極、配向分極がある。これらの内、最も液晶の誘電率に寄与するのは配向分極である。液晶分子はその分子構造中に存在する極性基に起因する双極子モーメントを有しており、この双極子モーメントは液晶分子長軸方向に対して平行成分 $\mu_{\parallel}$ と垂直成分 $\mu_{\perp}$ に分けることが出来る。液晶に電界が印加された時、液晶分子の回転運動によりこれらの双極子モーメント成分が回転し、配向分極が誘起される。ここで、液晶分子の平均的な配向方向を表すベクトルをダイレクタベクトルと呼び、ダイレクタベクトルに平行な誘電率成分を $\epsilon_{\parallel}$ 、ダイレクタベクトルに垂直な誘電率成分を $\epsilon_{\perp}$ と呼ぶ。双極子モーメントの回転運動が $\epsilon_{\parallel}$ 、 $\epsilon_{\perp}$ に寄与する様子を図 1.4 に示す。図 1.4 において、 $\mathbf{E}$ は電界、 $\mathbf{n}$ はダイレクタベクトル、またそれぞれの矢印はベクトルの方向を表す。 $\epsilon_{\parallel}$ には図 1.4(a)、(b)に示すように液晶分子短軸周りの回転が寄与

し、 $\epsilon_{\perp}$ には図 1.4(c)、(d)に示すように液晶分子長軸周りの回転が寄与する。液晶の誘電異方性 $\Delta\epsilon$ はこれら二成分の誘電率によって決まり、 $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ と定義される。誘電異方性が正の時は、液晶分子は電界方向に、誘電異方性が負の時は、液晶分子は電界に垂直方向に再配向する。

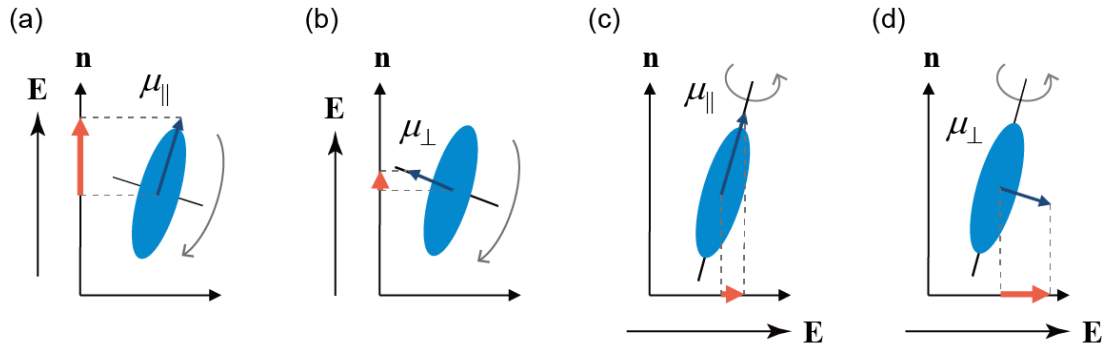


図 1.4 (a) $\mu_{\parallel}$ 及び(b) $\mu_{\perp}$ が $\epsilon_{\parallel}$ に寄与する双極子モーメントの回転運動。

(c) $\mu_{\parallel}$ 及び(d) $\mu_{\perp}$ が $\epsilon_{\perp}$ に寄与する双極子モーメントの回転運動。

軸上の矢印は、各々の双極子モーメントによる $\epsilon_{\parallel}$ もしくは $\epsilon_{\perp}$ への寄与分を表している。

これらの回転運動が印加電界の周波数に追従出来なくなった時、誘電緩和が発生する。誘電緩和は通常 $10^6 \sim 10^{11}$ Hz あたりに存在するが、印加電界の周波数の選び方や液晶材料によっては誘電異方性が周波数に依存する場合がある。例えば、二周波駆動液晶と呼ばれる液晶は、印加電界の周波数によって誘電異方性の符号が反転する。周波数が上昇するに従って支配的な回転運動が分子短軸周りの回転運動から分子長軸周りの回転運動へと変化した場合、誘電異方性の符号は正から負に反転する。一方で、支配的な回転運動が分子長軸周りの回転運動から分子短軸周りの回転運動へと変化した場合、誘電異方性の符号は負から正に反転する。

1.4 光重合性液晶の基礎

分子の末端にアクリレート基等の光重合性の末端基を有する液晶は光重合性液晶と呼ばれる。重合前の光重合性液晶は光重合性でない液晶と同様の性質を示し、配向処理によって一軸配向を得ることができる。そのため、一軸配向した光重合性液晶を重合することで液晶分子の動きを“凍らせた”分子配向性ポリマーを作製することができ、作製された分子配向性ポリマーは光学異方性を保っている。すなわち、自由に厚さや形状を制御した光学異方性を有する分子配向性フィルムを作製できることになる。このような特徴から、光重合性液晶は光学フィルムやマイクロアクチュエーターなど様々な面で応用されている^{[9][18]}。

図 1.5 にアクリレート基を有する光重合性液晶の構造式を示す。このような材料に紫外光を照射すると、末端の C の二重結合のうちの一对が解け（開裂反応）、不対電子を持った励起状態（成長ラジカル）となる。励起状態のモノマーは他のモノマーと重合反応を引き起こし、成長反応が連続的に起こることでポリマーネットワークが形成され分子配向性フィルムとなる。なお、成長ラジカルの発生を促進させる目的で開裂反応を起こしやすい材料を添加する場合があります、このような促進剤を重合開始剤と呼ぶ。

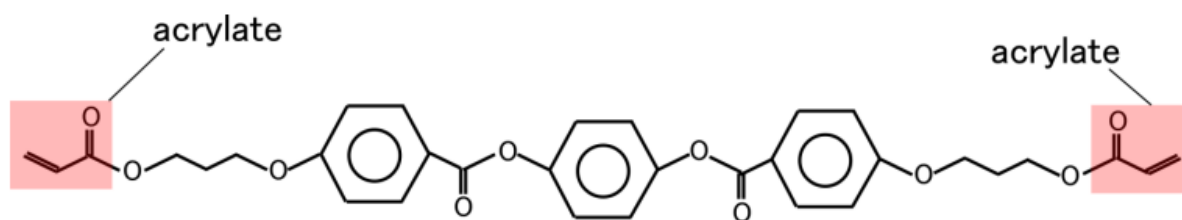


図 1.5 アクリレート基を有する光重合性液晶

光重合性液晶は液晶のコア 1 つが有している 2 つの末端基の内、いくつかの末端基が光重合性であるかによって分類される。末端基の内、2 つ共に光重合性のものを主鎖型光重合性液晶、1 つのみが光重合性末端基のものを側鎖型光重合性液晶と呼ぶ。主鎖型の場合、強固なポリマーネットワークが形成されるため安定性が高い。側鎖型の場合、重合反応によって形成された主

鎖とコアを有する側鎖の距離によってその性質は異なる。主鎖と側鎖が近い場合、コアの動きが制限されるため主鎖型と同様の性質を示す一方で、主鎖と側鎖が遠い場合、コアが比較的自由に運動することができるため、相転移挙動を示す、誘電異方性や磁化異方性を示すなどといった特徴を有している。

1.5 二光子光造形による三次元マイクロ構造作製

二光子光造形とは、フェムト秒レーザー等の短パルスレーザーを光重合性材料に集光し、焦点近傍でのみ二光子光重合を誘起させながら三次元構造を作製する技術である^[25]。以下では、まず二光子光重合について説明し、その後二光子光重合について説明する。

1.5.1 二光子光重合の基礎

二光子光重合は、光重合性材料において二光子吸収過程を経て誘起される重合反応である。二光子吸収とは非線形光学過程の一種であり、2 個の光子を同時に吸収し電子が励起される過程である(図 1.6)。光子 2 個で 1 個の電子が励起されることになるため、一光子吸収に比べて吸収されるエネルギーが半分の光が吸収される。したがって、二光子光重合で用いる光源には、光重合性材料の吸収波長の 2 倍の波長を有するものが必要となる。一般的に、光重合性材料の吸収波長は紫外領域であり 400 nm 程度に存在することが多いため、二光子光重合の光源波長としては 800 nm 程度のものが望ましい。また、二光子吸収は発生確率が非常に低く、高強度レーザーを集光して光子密度を高めなければならない。これらの性質から、光源として最も用いられているのは Ti: Sapphire を発信源とするフェムト秒レーザーである。フェムト秒レーザーを用いた場合、尖頭強度が高い一方で平均エネルギーは低いため、熱による材料へのダメージを与えにくいといった利点もある。

一光子光重合と二光子光重合の模式図を図 1.7 に示す。一光子光重合はレーザーの照射領域全域で重合反応が発生するが、二光子光重合は焦点近傍でのみ発生するため、空間選択的

に重合反応を誘起することが可能である。加えて、集光したビームスポット径より微少な領域で重合反応が誘起されるため、回折限界を超えた分解能で光重合を発生させることができる^[26]。

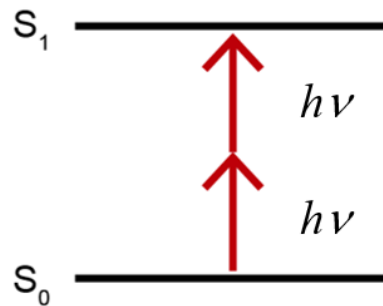


図 1.6 二光子吸収の模式図。光子が同時に 2 つの光子が吸収されることにより二光子吸収が発生する。

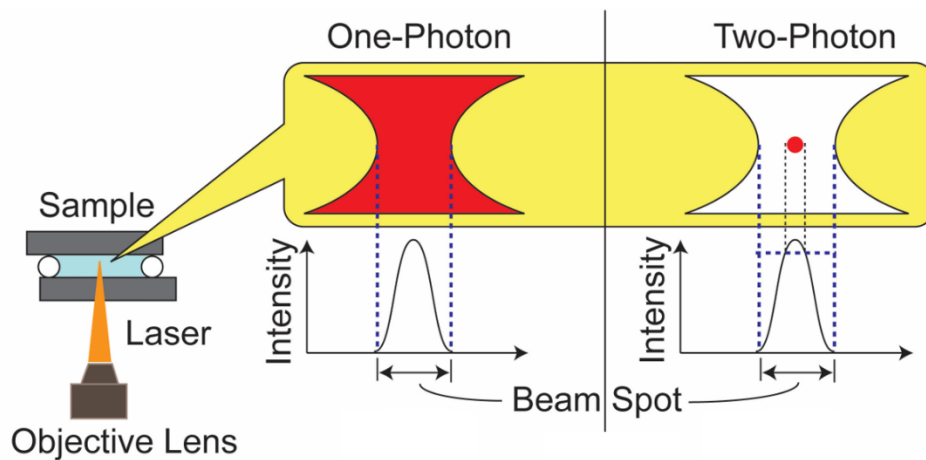


図 1.7 一光子光重合と二光子光重合の模式図。一光子重合では光が照射された領域全てにおいて重合反応が発生する。一方で、二光子重合では二光子吸収が発生する焦点近傍でのみ重合反応が発生する。

1.5.2 二光子光造形の基礎

1.5.1 節で概説した二光子光重合の大きな特徴として、

- 1) 空間選択的に光重合を誘起できる
- 2) 回折限界を超える小さい分解能で光重合を誘起することができる

の二つが挙げられる。これらの特徴を用いて、フェムト秒レーザーもしくは光重合性材料を走査しながら逐次的に重合反応を発生させることで、ミクロンオーダー更にはサブミクロンオーダーの分解能を持つ三次元マイクロ構造を作製することができる。この技術は 1997 年に提案されて以来^[26]大きな注目を集め、ポリマーベースのマイクロアクチュエーターを作製する技術として、マイクロ流路、マイクロロボット、マイクロセンサーなど様々な分野での応用が提案されてきた^{[27]–[34]}。本節では二光子光造形の手法について説明する。

今、マイクロサイズの半球を作製することを考える。まず、PC 上で CAD ソフト等を使用して三次元オブジェクトを作製する(図 1.8(a))。作製した三次元オブジェクトをコンター(等高線図)と呼ばれる、高さ方向に層を積み重ねたデータに変換する(図 1.8(b))。この等高線図の各層には、それぞれの層内での座標データが含まれている。このコンターを PC で読み取り、レーザーもしくは光重合性材料を座標データに従って走査することで一層毎に逐次的に二光子光重合を誘起し三次元構造を作製する(図 1.8(c))。図 1.9 に作製された半球の SEM 像を示す。なお、本半球及び本節で示す三次元構造は光重合性材料であるメチルメタクリレートを用いて実際に作製したものである。二光子光造形においては、走査速度、レーザーの強度、層間隔、座標間距離など様々なパラメータが存在し、それらのパラメータを最適化することで多様なマイクロ構造を作製することができる。例えば、図 1.10 に示したような中空のマイクロ構造や、図 1.11 のような“文字”を作製することも可能である。

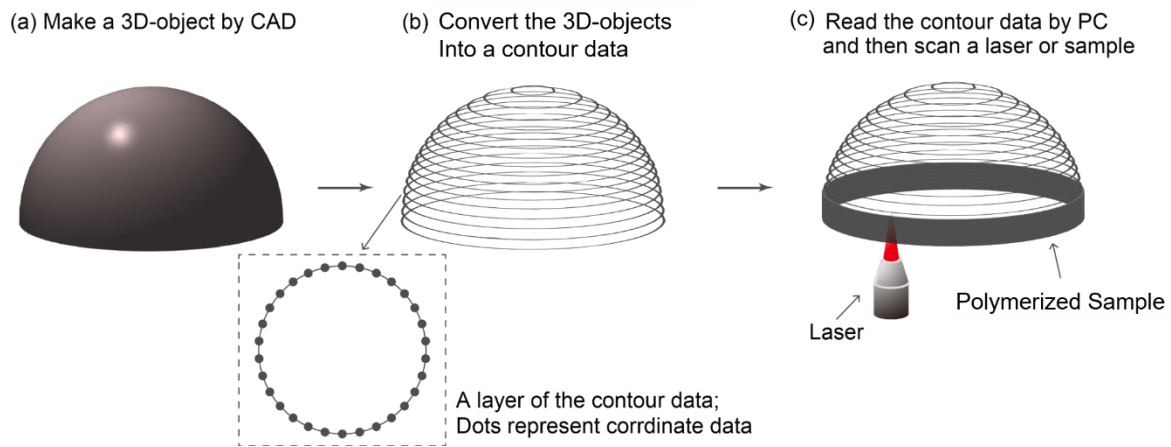


図 1.8 二光子光造形による三次元構造の作製プロセス。(a) CAD で作製した半球の三次元オブジェクト。(b) 三次元オブジェクトを変換して得た等高線図。高さ方向に層が積み重なっており、各層には座標データが含まれている(拡大図)。(c) 三次元構造作製時の模式図。各層の座標データに従ってレーザーを走査し、一層ずつ構造を作製する。

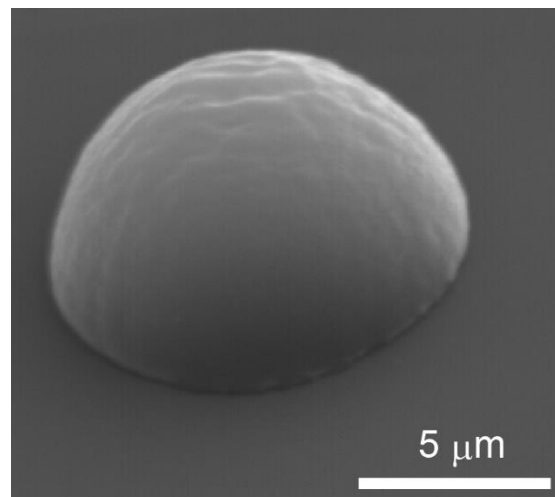


図 1.9 CAD データを元に、図 1.8 に示した手順で二光子光造形により作製した半球のSEM像。

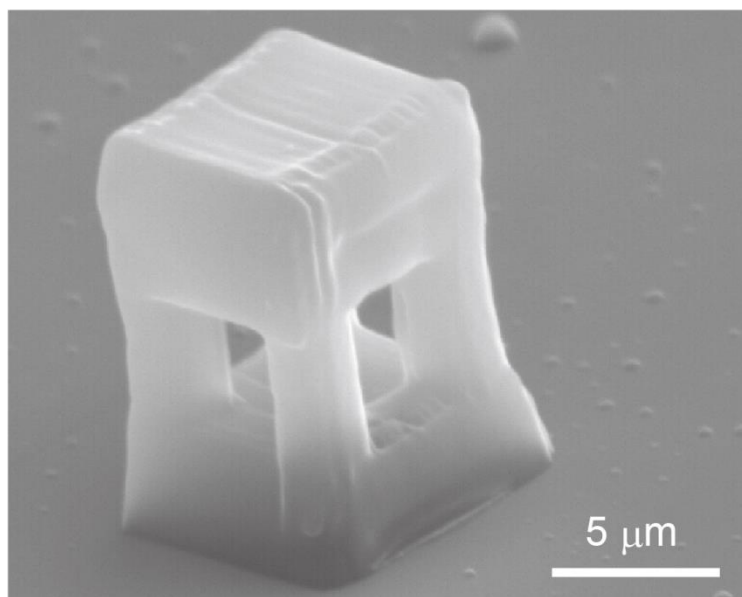


図 1.10 二光子光造形により作製した中空の直方体の SEM 像。
4 本の柱により上部の直方体を支持している。



図 1.11 二光子光造形により作製した文字の SEM 像。

1.6 テラヘルツ波

1.6.1 テラヘルツ波の基礎

電磁波と光の中間領域に位置しているテラヘルツ帯は、周波数 100 GHz～10 THz、波長にして 3 mm～30 μm 、光子エネルギーにして 0.4 meV～40 meV は、固体中の光学フォノン散乱・プラズマ周波数、イオン分極・配向分極などの誘導性、超電導エネルギーギャップ、分子・固体中の各種振動／分子間相互作用などの種々の興味深い物性が存在し関心を集めていたが、発生・検出の難しさから分光研究が最も立ち遅れている電磁波領域である。その理由として、発振器・検出器の極低温動作の必要性、電子デバイス中の電子速度の不足、適当なレーザー媒質が無いことなどが挙げられる。

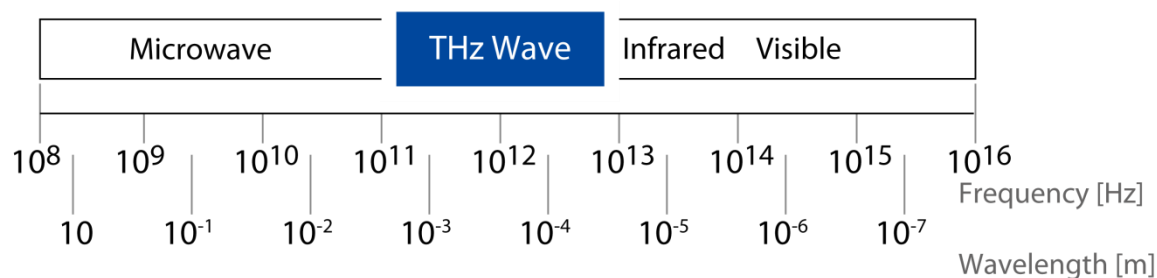


図 1.12 電磁波と光の中間領域に位置するテラヘルツ帯。

しかしながら、1980 年代にフェムト秒パルスレーザー技術が急速に普及し、更に 1984 年の D.H.Auston らによる光伝導素子を用いたフェムト秒レーザーパルス励起によるテラヘルツ波の発生^[35]を契機にこの事を分光応用に利用しようという試みが広がった。その後、現在幅広く応用されている室温動作可能な分光法である、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) が開発されるに至った^{[36][37]}。さらにこれを発展させ、センシング、イメージング、情報通信等の分野で盛んに研究が行われている^{[38][45]}。

1.6.2 テラヘルツ波発生及び検出方法

Auston らは、半導体光伝導アンテナ素子にフェムト秒レーザーを照射する事で過渡的に電流を生成し、次式に示すように双極子放射によってテラヘルツ波を発生させることに成功した^[35]。

$$E \propto \frac{\partial J}{\partial t} \quad (1.1)$$

ここで、 E は放射電場、 J は瞬時電流、 t は時間である。

一般的に、半導体光伝導アンテナ素子の半導体材料には低温成長 GaAs (LT-GaAs) が用いられ、LT-GaAs 上に電極としての機能も兼ねる、ダイポール型アンテナを加工した状態でテラヘルツ波発生素子として用いられる^{[46][47]}(図 1.13)。アンテナの中央には数 μm のギャップがあり、ギャップ間に数十 V (通常、10~40 V) の電圧を印加した状態でフェムト秒レーザーを照射すると、レーザーによって生成された光励起キャリアが印加電圧によって加速されて瞬時電流が流れ、式(1.1)に表されるようにその時間微分によってテラヘルツ波が発生する。これを分光利用することで、ボロメータを用いるなどした従来の手法に比べ、テラヘルツ領域の光学スペクトルを高速かつ簡便に測定できる。また、室温動作にも関わらず 10000:1 程度の S/N 比を得ることが出来る。また、テラヘルツ波のスペクトル形状はアンテナの形に依存することがわかっており、図 1.13 に示したダイポールアンテナ型以外にも、ストリップライン型、ボウタイアンテナ型などがある。更に、光励起キャリアの移動度やフェムト秒レーザーの強度に比例して発生するテラヘルツ波の強度が強くなることが知られている。

更に、半導体光伝導アンテナ素子は受光素子としても用いることができ、電圧を印加する代わりに電流計を接続して用いられる。アンテナにテラヘルツ波を集束し、同時にフェムト秒レーザーを照射すると、LT-GaAs 上に生成された光励起キャリアがテラヘルツ波の振動電界で加速されて電流として観測することができる。この電流は、式(1.1)の積分と、光励起キャリアの光伝導度(σ)を用いて

$$J(t) = \int \sigma(t - t') E(t') dt' \quad (1.2)$$

と表すことができる。この時発生する電流は極めて微弱なため、次節で説明する THz-TDS においては、得られた電流をロックインアンプを用いて増幅した後検出している。

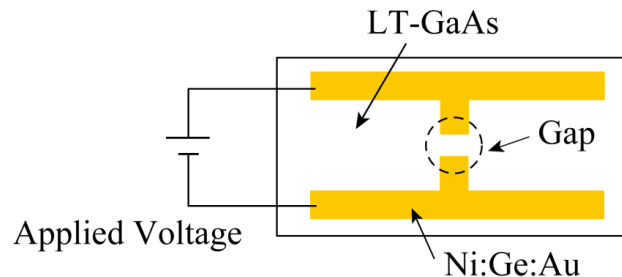


図 1.13 ダイポール型半導体光伝導アンテナ素子(発生素子)の模式図。

1.6.3 テラヘルツ時間領域分光法

テラヘルツ時間領域分光法(Terahertz Time-Domain Spectroscopy : THz-TDS)における光学系の基本構成を図 1.14 に示す。フェムト秒レーザーから放射された光パルスは、ビームスプリッタでポンプ光とプローブ光にわけられ、ポンプ光は発生素子へ、プローブ光は検出素子へと導かれる。発生したテラヘルツパルス波は試料を透過したのち、検出素子へと到達する。プローブ光の光路上には光学的に時間遅延を与えるための可動鏡が置かれている。発生素子から放射されるテラヘルツパルス波のパルス幅はサブピコ秒であるが、これを瞬時に測定するのは不可能である。そのため、テラヘルツパルス波が数十 MHz の周期で発生することと、フェムト秒レーザーとテラヘルツ波が同時に検出素子に入射しないと検出が出来ないことを利用して、ポンプ光とプローブ光の間に光学的な時間遅延を設けて測定する。図 1.15 にこの波形計測方法の概念図を示す。すなわち、可動鏡を移動させて光路長を変化させ、プローブ光が検出素子に到来するタイミングをずらすことで繰り返し到来するテラヘルツパルス波の波形をサンプリングし、これをロックイン検出して遅延時間の関数として時間領域波形を得ることができる。

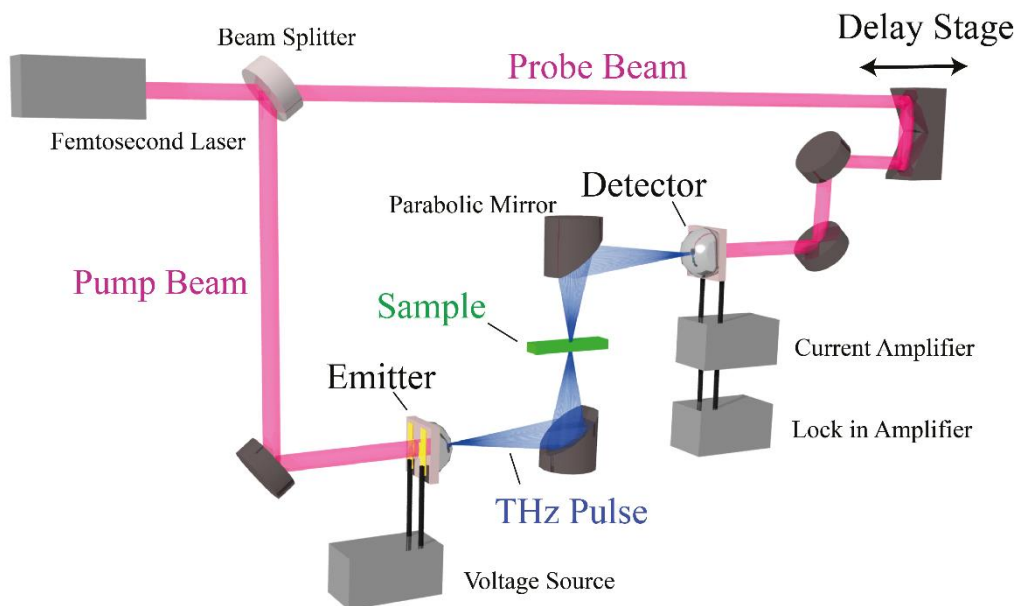


図 1.14 THz-TDS における光学系の基本構成

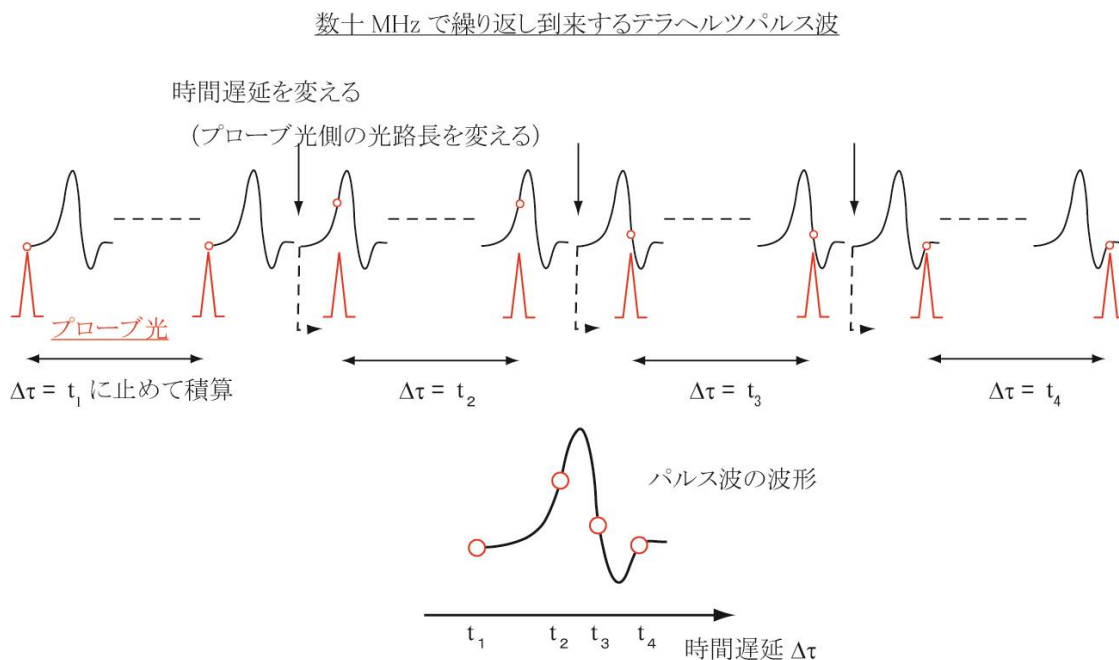


図 1.15 テラヘルツパルス波のサンプリングの概念

通常の分光法であれば、複素光学スペクトルを得るために、クラマース・クロニツヒ(KK)変換を行う必要がある。KK変換を行うためには0から無限大までの光学スペクトルが必要とされ、通常は放射光を用いて30 eV程度まで測定し、それ以上においては近似式によってスペクトルを仮定する。しかしながら、低エネルギーのスペクトルについては、近似によって得られた複素光学スペクトルの誤差が無視できないことがある。一方、THz-TDSにおいては、計測した強度の時間依存変化をフーリエ変換することで振幅と位相スペクトルを得ることができるため、複素光学スペクトルを近似式を用いずに容易に得ることができる。

いま、電磁波の振幅波形を $E(t)$ とすると、そのフーリエ変換スペクトル $E_{\text{ft}}(\omega)$ は

$$E_{\text{ft}}(\omega) = r(\omega)\exp\{i\theta(\omega)\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t)\exp(-i\omega t)dt \quad (1.3)$$

$$r(\omega) = |E_{\text{ft}}(\omega)|, \theta(\omega) = \arg E_{\text{ft}}(\omega)$$

と書ける。試料を透過したときの電磁波の波形と、試料を挿入する前の電磁波の波形のフーリエ変換スペクトルの比から試料の透過スペクトルを得ることができる。それぞれの添字をsam, refで表すとすると、透過係数 $t(\omega)$ は次式で与えられる。

$$t(\omega) = \frac{E_{\text{sam}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} = \frac{r_{\text{sam}}}{r_{\text{ref}}} \exp\{i(\theta_{\text{ref}} - \theta_{\text{sam}})\} \quad (1.4)$$

試料の屈折率を n 、消衰係数を κ 、複素屈折率を $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - i\kappa(\omega)$ とする。消衰係数はテラヘルツ波の吸収度合いを表す。試料の厚さを d とし、テラヘルツ波の試料内での多重反射を無視できるものとする

$$t_1(\omega) = t_{\text{as}}t_{\text{sa}} \exp\left\{-\frac{i\omega d(\tilde{n}(\omega) - 1)}{c}\right\} \quad (1.5)$$

ここで、 t_{as} 、 t_{sa} はそれぞれ空気(真空)から試料へ、試料から空気への透過係数であり、下式によって表される。

$$t_{\text{as}}(\omega) = \frac{2}{\tilde{n}(\omega) + 1} \quad (1.6)$$

$$t_{\text{sa}}(\omega) = \frac{2\tilde{n}}{\tilde{n}(\omega) + 1} \quad (1.7)$$

透過率 $T(\omega)$ は

$$T(\omega) = t^2 = \frac{r_{\text{sam}}^2}{r_{\text{ref}}^2} = \exp\left(-2 \frac{\omega d \kappa(\omega)}{c}\right) = \exp(-\alpha(\omega)d) \quad (1.8)$$

と表すことができる。ここで、 $\alpha(\omega) = 2\omega\kappa(\omega)/c$ は吸収係数である。この関係と実験的に求められた $T(\omega)$ が一致するように n, κ を求めることで、テラヘルツ帯における光学定数を求めることができる。図1.16に強度の時間依存変化とそのフーリエ変換スペクトルを示す。

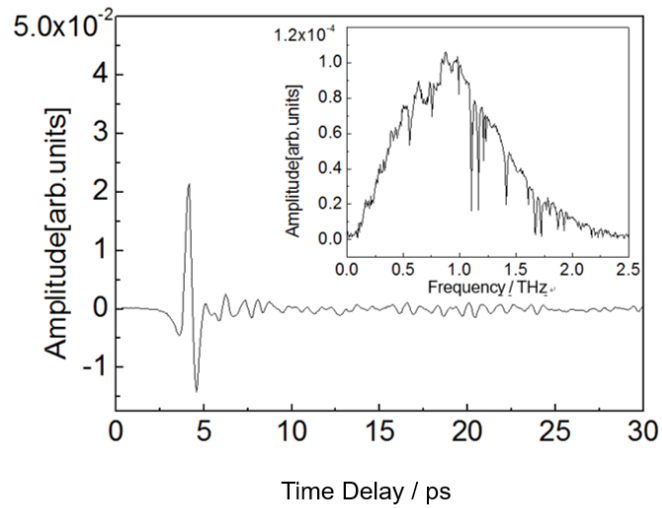


図 1.16 テラヘルツ波時間領域波形とフーリエ変換後の周波数スペクトル

第2章 光重合性液晶を用いた二光子光重合による分子配向性 マイクロ構造の作製

2.1 緒言

液晶の特徴である異方性を用いた素子を作製する場合、液晶分子を一軸配向させる必要がある。これは光重合性液晶においても同様であり、一軸配向させた光重合性液晶に、紫外光線を照射することで分子配向性フィルムを得ることが出来る^[9]。また、光重合性液晶の異方性を応用したマイクロアクチュエーターにおいても一軸配向を実現することは必要不可欠である。一方で、液晶に偏光した高強度レーザーを照射した場合、光電場による液晶分子の再配向が報告されている^{[48][51]}。電場による再配向という点では電界を印加した際の再配向に類似しているが、光電場による再配向の場合、光が液晶分子の複屈折を感じながら伝搬するため、液晶分子を再配向させながら入射光の偏光状態も変化している。この現象は非常に複雑であるため実験的な解析があまり進んでおらず、理論的な予測を中心に報告されている^{[48][51]}。一方で、それらの報告は比較的低強度のレーザーを想定したものであり、本研究で用いるフェムト秒レーザーのような高(尖頭)強度を有するレーザーには適用することができない。例えば、Ref. [51]において、水平配向液晶セルに配向方向に対して垂直方向に偏光したレーザーを照射した場合、液晶分子は光電場によってセルの深さ方向に対して(すなわち、レーザーの進行方向に対して)垂直な面内で”捻れて”再配向することが報告されている(図 2.1)。しかしながら、この研究で提案されている式は低強度レーザーでのみ収束解を得ることができるため、本研究に用いることが出来ない。更に、光重合性液晶の場合再配向と同時に光重合も誘起されるため、これまで報告されてきた結果とは異なる再配向挙動が誘起される可能性がある。そこで本章では、高強度レーザーを光重合性液晶に照射した場合の再配向挙動について実験的に検討した。

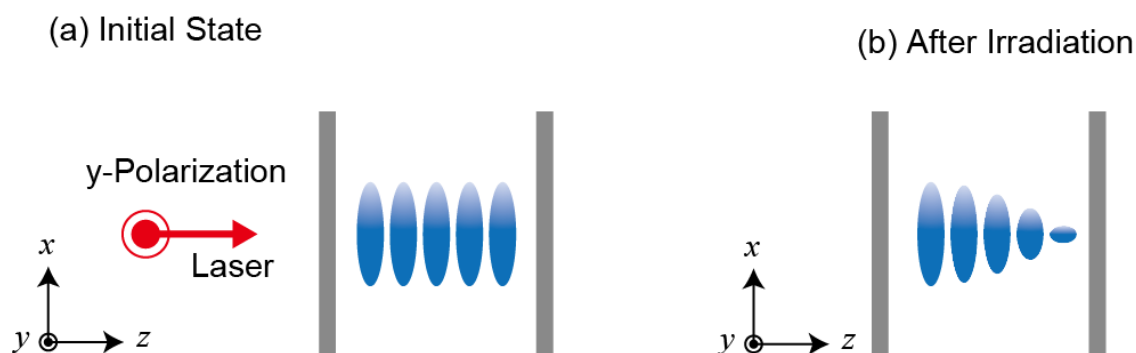


図 2.1 レーザーの電場による液晶分子再配向。青色の楕円は液晶分子を示している。(a) レーザー照射前の状態。液晶分子の配向方向に対して垂直方向に偏光したレーザーを照射している。(b) レーザー照射によって x 軸方向から y 軸方向へ捻れて再配向した状態。

2.2 ジョーンズベクトルを用いた再配向角度評価手法

光重合後の再配向角度、すなわち捻れ角の評価にはジョーンズベクトルを用いた。本手法は平面波光の偏光状態を記述する方法であり、光学的一軸性媒質が光路内に存在するときの偏光状態の変化や透過スペクトル変化の計算手法として広く用いられている^[52]。偏光状態を 2 成分ベクトルで表し、その光が伝搬する媒質を 2×2 行列で表す。解析したい光学系の各々の構成要素の行列を光が通過する順番に掛けて行くことにより、光学的一軸媒質のリタデーション（複屈折と厚さの積）と、入射光の偏光方向に対する光学軸の角度をパラメータとした光学系全体を表す行列が得られる。これに入射光の偏光状態を表すジョーンズベクトルを掛けることにより出射光の偏光状態を表すジョーンズベクトルを求めることができる。また、入射光の波長をパラメータとして変化させながら計算することで出射光のスペクトルを得ることもできる。すなわち、リタデーションが既知の分子配向性マイクロ構造について実験的に得られた透過スペクトルに対してフィッティングを行うことで、再配向配向角度を得ることができる。

本研究では、分子配向性マイクロプレートの小さいリタデーションを補償する目的で波長板を

用いるため、光学的一軸性媒質(波長板)と光学軸が連続的に捻れた媒質(分子配向性マイクロ構造)各々のジョーンズ行列を用いる。まず、光学的一軸性媒質のジョーンズ行列を考える。 z 軸方向に伝搬する光は

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} A_x \exp(i\delta_x) \\ A_y \exp(i\delta_y) \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

と表現することができる。ここで、 A は振幅、 δ は位相を表す。 $\mathbf{J}$ の複素共役を $\mathbf{J}^*$ と記すと、 $\mathbf{J}^* \cdot \mathbf{J}$ により規格化することで偏光状態のみを表現することができ、

$$\begin{array}{ccc} x \text{ 偏光} & y \text{ 偏光} & 45^\circ \text{ 偏光} \\ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} & \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \end{array} \quad (2.2)$$

となる。次に、光学的一軸媒質内を透過した光をジョーンズベクトルで表現する。今、 z 軸方向に伝搬する直線偏光

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

が入射した場合を考える。この伝搬光を光学軸に平行な成分である異常光 V_e と、それに直交した成分である常光 V_o に変換して考える。つまり、 x 軸と光学軸間の角度を ϕ として、座標変換

$$\begin{bmatrix} V_e \\ V_o \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi \\ -\sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

を施してやればよい。こうして得られた異常光 V_e 、常光 V_o はそれぞれの位相速度で伝搬する。したがって、常光屈折率を n_o 、異常光屈折率を n_e 、入射光の波長を λ すると、距離 d だけ伝搬した後の異常光 V'_e 、常光 V'_o はそれぞれ位相が $2\pi n_e d / \lambda$ 、 $2\pi n_o d / \lambda$ だけずれるため、

$$\begin{aligned} V'_e &= \exp\left(-\frac{i2\pi n_e d}{\lambda}\right) V_e \\ V'_o &= \exp\left(-\frac{i2\pi n_o d}{\lambda}\right) V_o \end{aligned} \quad (2.5)$$

となる。ここで、光学的一軸媒質内を伝搬する間の絶対的な位相差 Γ と位相の変化 Φ を

$$\Gamma = 2\pi|n_e - n_o|d/\lambda \quad (2.6)$$

$$\Phi = 2\pi(n_e + n_o)d/\lambda \quad (2.7)$$

とおくと、式(2.5)は

$$\begin{bmatrix} V'_e \\ V'_o \end{bmatrix} = e^{-i\Phi} \begin{bmatrix} e^{-i\Gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{i\Gamma/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_e \\ V_o \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

と書ける。最後に、出射光の xy 座標系での偏光状態は式(2.4)の逆の座標変換

$$\begin{bmatrix} V'_x \\ V'_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V'_e \\ V'_o \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

によって得られる。したがって、式(2.4)、(2.8)、(2.9)より、光学的一軸媒質内を伝搬した偏光ベクトルは次のような行列演算によって求められる。

$$\begin{bmatrix} V'_x \\ V'_y \end{bmatrix} = \mathbf{R}(-\phi) \mathbf{W}(\Gamma) \mathbf{R}(\phi) \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

ここで、 $\mathbf{R}(\phi)$ は回転行列、 $\mathbf{W}(\Gamma)$ は位相差 Γ の光学的一軸媒質のジョーンズ行列、

$$\mathbf{R}(\phi) = \begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi \\ -\sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix}, \mathbf{W}(\Gamma) = e^{-i\Phi} \begin{bmatrix} e^{-i\Gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{i\Gamma/2} \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

である。ここで多くの場合、媒質を伝搬することによる位相の変化 Φ は絶対的な位相差 Γ に比べて極めて小さいため、

$$\mathbf{W}(\Gamma) = \begin{bmatrix} e^{-i\Gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{i\Gamma/2} \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

と近似することが出来る。

次に、厚さ方向に光学軸が ϕ だけ捻れているような厚さ d の異方性媒質を考える。この捻れた媒質を N 等分し、光学軸方向が少しずつ捻れた N 枚の一軸性複屈折板の集まりとして考え、個々の複屈折板のジョーンズ行列を掛け合せて全体のジョーンズ行列を求める。ここで、この媒質が捻れていないとした時の全体の絶対的な位相差は $\Gamma = 2\pi|n_e - n_o|d/\lambda$ であるとし、捻れは全体にわたって均一であるとする、 N 等分した複屈折板の個々の位相差は Γ/N であり、それぞれの複屈折板はその光学軸の方向が ϕ/N ずつ回転しているとする。ここで、個々の複屈折

板のジョーンズ行列を $\mathbf{W}$ とし、 $\varphi' = \varphi/N$ とおくと、全体でのジョーンズ行列 $\mathbf{W}_t$ は

$$\mathbf{W}_t = \{\mathbf{R}(-N\varphi')\mathbf{W}\mathbf{R}(N\varphi')\} \cdots \{\mathbf{R}(-2\varphi')\mathbf{W}\mathbf{R}(2\varphi')\}\{\mathbf{R}(-\varphi')\mathbf{W}\mathbf{R}(\varphi')\} \quad (2.13)$$

となる。したがって、式(2.13)は

$$\mathbf{W}_t = \mathbf{R}(-\varphi')\{\mathbf{W}\mathbf{R}(\varphi')\}^N \quad (2.14)$$

となる。これを $N \rightarrow \infty$ とすると

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_t = \mathbf{R}(-\varphi) &= \begin{bmatrix} \cos X - i \frac{\Gamma}{2} \frac{\sin X}{X} & \varphi \frac{\sin X}{X} \\ -\varphi \frac{\sin X}{X} & \cos X + i \frac{\Gamma}{2} \frac{\sin X}{X} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \left(\cos X - i \frac{\Gamma}{2} \frac{\sin X}{X}\right) \cos \varphi + \varphi \frac{\sin X}{X} \sin \varphi & \varphi \frac{\sin X}{X} \cos \varphi - \left(\cos X - i \frac{\Gamma}{2} \frac{\sin X}{X}\right) \cos \varphi \\ \left(\cos X - i \frac{\Gamma}{2} \frac{\sin X}{X}\right) \sin \varphi - \varphi \frac{\sin X}{X} \cos \varphi & \varphi \frac{\sin X}{X} \sin \varphi + \left(\cos X + i \frac{\Gamma}{2} \frac{\sin X}{X}\right) \cos \varphi \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.15)$$

となる。ただし、

$$X = \sqrt{\varphi^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (2.16)$$

である。

今、光路内に偏光子、マイクロプレート、波長板、検光子を設置した系を考える。この時、波長板の設置角度は 45° なので式(2.10)より、波長板のジョーンズ行列 $\mathbf{W}_{wp}$ は

$$\mathbf{W}_{wp} = \begin{bmatrix} \cos \frac{\Gamma_{wp}}{2} & -i \sin \frac{\Gamma_{wp}}{2} \\ -i \sin \frac{\Gamma_{wp}}{2} & \cos \frac{\Gamma_{wp}}{2} \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

となる。ここで Γ_{wp} は波長板の位相差である。マイクロプレートのジョーンズ行列を $\mathbf{W}_{mp}$ とすると、

$\mathbf{W}_{wp} \mathbf{W}_{mp}$ によりこの系のジョーンズ行列 $\mathbf{W}_s$ を得ることができるため、式(2.15)及び(2.17)より

$$\mathbf{W}_s = \begin{bmatrix} \cos \frac{\Gamma_{wp}}{2} & -i \sin \frac{\Gamma_{wp}}{2} \\ -i \sin \frac{\Gamma_{wp}}{2} & \cos \frac{\Gamma_{wp}}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \left(\cos X - i \frac{\Gamma_{mp}}{2} \frac{\sin X}{X} \right) \cos \varphi + \varphi \frac{\sin X}{X} \sin \varphi & \varphi \frac{\sin X}{X} \cos \varphi - \left(\cos X - i \frac{\Gamma_{mp}}{2} \frac{\sin X}{X} \right) \cos \varphi \\ \left(\cos X - i \frac{\Gamma_{mp}}{2} \frac{\sin X}{X} \right) \sin \varphi - \varphi \frac{\sin X}{X} \cos \varphi & \varphi \frac{\sin X}{X} \sin \varphi + \left(\cos X + i \frac{\Gamma_{mp}}{2} \frac{\sin X}{X} \right) \cos \varphi \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

となる。ただし、 Γ_{mp} はマイクロプレートの位相差である。今、 x 軸偏光の光が入射し、 y 軸方向の光を取り出すとすると、出射光のジョーンズベクトルは

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{W}_s \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

と書くことが出来る。よって、式(2.18)を(2.19)に代入して整理すると

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} 0 \\ -i \sin \frac{\Gamma_{wp}}{2} W_{mp1} + \cos \frac{\Gamma_{wp}}{2} W_{mp3} \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

を得る。ここで、

$$\begin{aligned} W_{mp1} &= \left(\cos X - i \frac{\Gamma}{2} \frac{\sin X}{X} \right) \cos \varphi + \varphi \frac{\sin X}{X} \sin \varphi \\ W_{mp3} &= \left(\cos X - i \frac{\Gamma}{2} \frac{\sin X}{X} \right) \sin \varphi - \varphi \frac{\sin X}{X} \cos \varphi \end{aligned} \quad (2.21)$$

である。式(2.20)で得られたジョーンズベクトルの大きさを求めることで、出射光強度を得ることが出来る。

2.2.1 分子配向性マイクロ構造のリタデーション

前述したように、リタデーションが既知の光学的一軸性媒質について実験的に得られた透過スペクトルに対してジョーンズベクトルを用いてフィッティングを行うことで、再配向角度を得ることができる。本節では、リタデーションを得るために複屈折と厚さを測定した。

複屈折

再配向の影響が含まれない複屈折を得るため、一軸配向させた光重合液晶に対してレーザーではなく UV 光を照射して得られた分子配向性フィルムに対して複屈折の測定を行った。重合開始剤 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4'-orpholinobutyrophenone (東京化成) を 2.8 wt% 混合した光重合性液晶 RMS03-013C (Merck) を試料として用いた。スライドガラス 2 枚を基板として用い、2 つの基板の対向面には水平配向膜 (AL1254, JSR) をスピコート法により塗布しラビング処理を施し、16 μm のスペーサーを挟んでサンドイッチセルを作製した。サンドイッチセル作製後、等方相 (80 $^{\circ}\text{C}$) 状態で光重合性液晶を注入した。25 mW/cm^2 の 365 nm を中心とした UV 光 (Lightningcure LC9566, Hamamatsu Photonics) を 60 s 照射し、分子配向性フィルムを得た。セルを分解し、アセトンとエタノールで洗浄を行い未重合の光重合性液晶を取り除いた。直交偏光子間に設置した分子配向性フィルムの透過スペクトルを偏光顕微鏡 (Eclipse E600-POL, Nikon) 及び分光計を用いて測定した。また、透過スペクトル測定は温度ステージを用いて分子配向性フィルムの温度を 30 $^{\circ}\text{C}$ に設定して行った。

分子配向性フィルムの規格化透過光強度 I_1 は下式において表される。

$$I_1 = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \quad (2.22)$$

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

ここで、 λ は波長、 d は分子配向性フィルムの厚さを表す。 Δn は複屈折であり、第二式のコーシーの分散式によって表される。 A 、 B 、 C はフィッティングパラメータであり、測定した波長帯における透過スペクトルに対してフィッティングを行うことで、同波長帯における複屈折を得ることが出来る。図 2.2 は得られたコーシーの分散式であり、フィッティングパラメータはそれぞれ $A = 9.67 \times 10^{-2}$ 、 $B = 5.88 \times 10^{-3} [\text{nm}^2]$ 、 $C = -1.46 \times 10^{-6} [\text{nm}^4]$ であった。これにより、任意の波長における複屈折の値を得ることが出来る。例えば、 $\lambda = 530 \text{ nm}$ における複屈折は 0.116 であることがわかる。

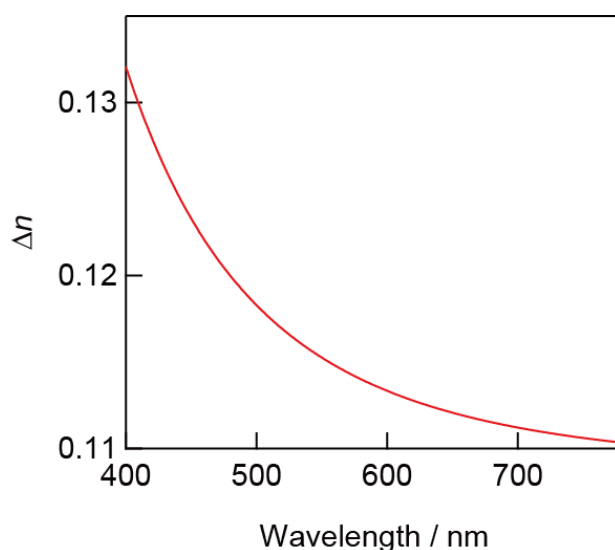


図 2.2 コーシーの分散式から得られた作製した分子配向性フィルム分散

分子配向性マイクロ構造の作製及び厚さ

リタデーションを得るには、複屈折の他に厚さの情報が必要となる。ここでは、分子配向性マイクロ構造の厚さを測定した。

スライドガラスとカバーガラスを基板として用い、2つのガラス基板の対向面には水平配向膜 (AL1254, JSR) をスピコート法により塗布しラビング処理を施し、16 μm のスペーサーを挟んでサンドイッチセルを作製した。サンドイッチセル作製後、等方相 (80 $^{\circ}\text{C}$) 状態で光重合性液晶を注入した。このようにして得た水平に一軸配向したサンドイッチセル内にレーザーを照射しながら走査することで、二光子光造形により分子配向性マイクロ構造を作製した。図 2.3 に二光子光造形の系を示す。レーザーにはパルス幅 150 fs、繰り返し周波数 80 MHz、中心波長 798 nm の Ti: Sapphire レーザー (Tsunami, Spectra Physics) を用いた。レーザーをエキスパンドした後に倒立顕微鏡 (IX71, Olympus) へと導入し、倍率 100 倍、NA1.4 の油浸対物レンズによりサンドイッチセルに照射した。この際、カバーガラスを油浸レンズ側に向けて設置し、両者の間にはマッチングオイルを注入した。レーザー強度は倒立顕微鏡入射前に測定し、6 mW、12 mW、18 mW とした。サンドイッチセルは倒立顕微鏡に固定されたピエゾステージ (P-563.3CD, Physik

Instrumente)に固定した。用いたピエゾステージは xyz 軸方向それぞれに $300\text{ }\mu\text{m}$ の駆動範囲を有しており、駆動分解能は 2 nm である。予め作成した分子配向性マイクロ構造の設計を基にPCと接続したピエゾステージを駆動し、一辺が $30\text{ }\mu\text{m}$ の正方形のマイクロプレートを作製した。作製後、セルを分解しレーザー顕微鏡(VK9710、Keyence)を用いて分子配向性マイクロ構造の厚さを測定した。

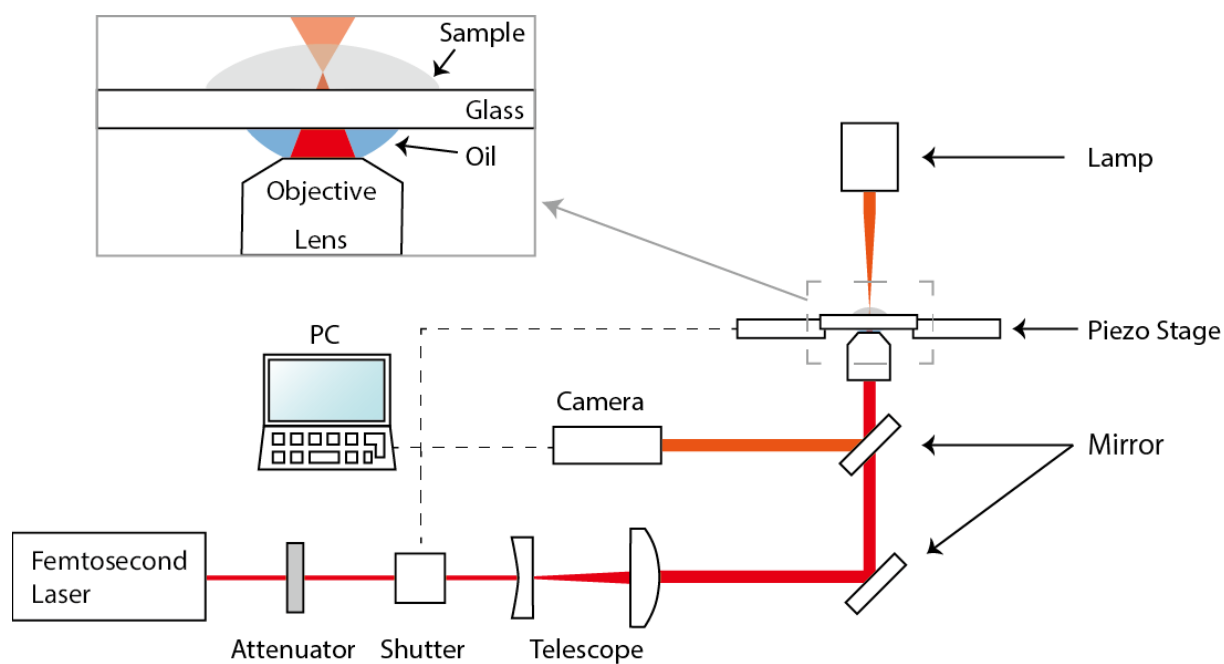


図 2.3 二光子光重合を用いた三次元構造作製系。

図 2.4 に、分子配向性マイクロ構造を作製する際の、光重合性液晶の配向方向とレーザーの偏光方向の配置を示す。まず、 y 軸方向に偏光したレーザーに対して光重合性液晶の配向方向が y 軸になるように設置し二光子光造形を行った。その後、サンドイッチセルを y 軸から x 軸方向に 0° 、 15° 、 30° 、 45° 回転させ、各々の状態で二光子光造形を行った。なお、今後はこの角度を配置角度と呼ぶこととする。

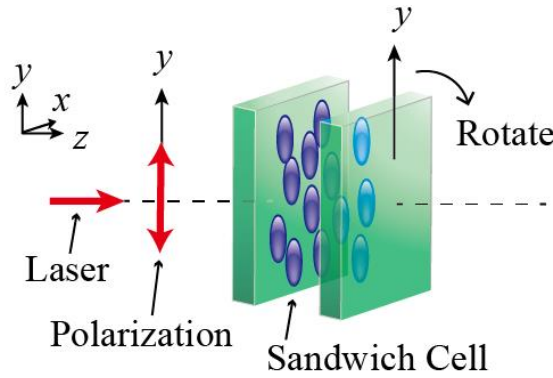


図 2.4 分子配向性マイクロ構造を作製する際の、光重合性液晶液晶(図中における Sandwich cell)の配向方向とレーザーの偏光方向

図 2.5 に各レーザー強度及びサンドイッチセルの各配置角度におけるマイクロプレートの厚さを示す。図におけるエラーバーは標準偏差を表す。レーザー強度が高くなるほど厚くなっていることがわかる。二光子吸収における光子の吸収確率は二光子吸収断面積 δ [$\text{cm}^4\text{s}/\text{photon}$] と呼ばれ、次式によって表すことができる^[25]。

$$\delta = \frac{8\pi^2 h \nu^2}{c^2 n^2 N} I_1^2 \text{Im}[\chi^{(3)}] \quad (2.23)$$

ここで、 h はプランク定数、 ν はレーザーの周波数、 c は光速、 n は屈折率、 N は光子を吸収する分子の密度、 I_1 はレーザーの強度、 $\chi^{(3)}$ は三次の非線形光学感受率である。すなわち、二光子光重合の発生確率はレーザーの強度の二乗に比例して大きくなることがわかる。したがって、レーザー強度が強くなることで二光子光重合の発生確率が高くなり、より厚いマイクロプレートが作製されたことがわかる。配置角度による厚さの違いは、サンドイッチセル深さ方向におけるレーザ

一照射位置の調整を手動によって行っているために生じたものであり、配置角度への依存性は見出されなかった。

本節で得られた複屈折と厚さの積をとることで分子配向性マイクロ構造のリタデーションを得ることができ、前節で導出したジョーンズベクトルを用いることで二光子光造形における再配向角度の評価を行う。

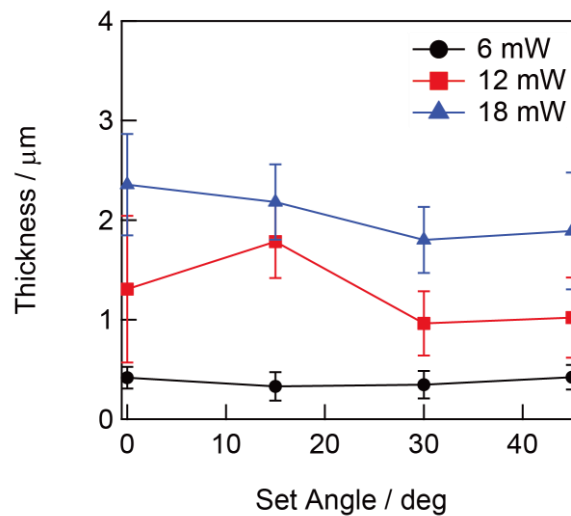


図 2.5 作製したマイクロプレートの厚さの配置角度依存性及びレーザー強度による相違。エラーバーは標準偏差を表す。

2.3 光電場による光重合性液晶の再配向角度の評価

分子配向性マイクロ構造を透過した光のスペクトルに対して、2.2.1 節で得られたリタデーションを代入した式(2.10)を用いてフィッティングを行うことで、再配向角度を得ることが出来る。図 2.6 に分子配向性マイクロ構造の透過スペクトル測定系を示す。直交した偏光子間に分子配向性マイクロ構造、波長板を設置している。この時、未重合の光重合性液晶の配向方向(図 2.4 における y 軸方向)と入射光の偏光方向(x 軸)が直交するように分子配向性マイクロ構造を配置した。すなわち、再配向が生じている場合は分子配向性マイクロ構造の複屈折を感じた光が透過してくることになる。分子配向性マイクロ構造、波長板、及び出射側の偏光子を透過してきた光のスペクトルを測定した。

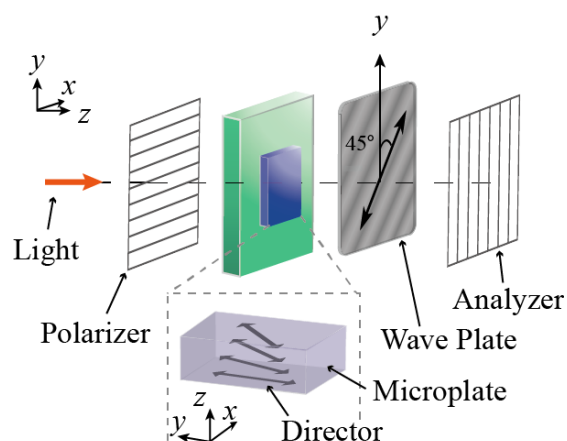


図 2.6 分子配向性マイクロ構造の透過光強度測定系。直交した偏光子間に分子配向性マイクロ構造、波長板を設置している。重合前の光重合性液晶の配向方向と入射光の偏光方向(x 軸方向)を直交させている。すなわち、再配向が生じている場合は分子配向性マイクロ構造の複屈折を感じた光が透過してくる。

測定によって得られた透過光強度に対して、式(2.20)において分子配向性マイクロ構造内での捻じれ角をパラメータとしてフィッティングを行った。図 2.7 にレーザー強度を 6 mW、配置角度を 0°、及び 45°とした際の規格化透過光強度の波長依存性及びそのフィッティング結果を示す。どちらも精度良くフィッティング出来ており、得られた捻じれ角は 0°及び 45°に対して、それぞれ 0°及び 11°であった。

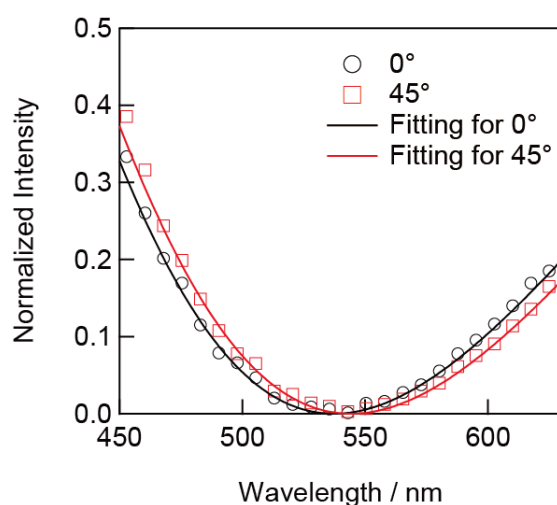


図 2.7 捻れた配向を有するマイクロプレートの規格化透過光強度の波長依存性及び配置角度による相違。実線はフィッティング結果。

他のレーザー強度及び配置角度についても同様にフィッティングを行い、得られた捻れ角を図 2.8 に示す。なお、偏光方向が 0° の時の捻れ角が 0° になるように規格化を行った。配置角度が大きくなるにつれて捻れ角が大きくなっている。これは、光電場により誘起される、光重合性液晶分子に働くトルクは 45° において最大となるためであり、この結果は他の報告例と矛盾しない。一方で、強度が強くなるに従って捻れ角が小さくなっていることが確認できる。例えば、配置角度 45° に対して、レーザー強度が 6 mW の場合の捻れ角は 11° であったが、レーザー強度が 18 mW の場合の捻れ角は 6.9° であった。この傾向は他に報告されている光電場再配向とは逆の傾向である。すなわち、再配向トルクは光電場の強度(レーザー強度)が大きくなるほど強くなるため、捻れ角も大きくなるはずであるが、本研究の場合は逆の結果となった。光電場による再配向が安定状態に達するには数秒程度要する^{[49][50]}一方で、二光子光重合過程に要する時間はサブミリ秒程度である^[29]ため、再配向よりも二光子光重合が優先的に誘起されたものと考えられる。また、式(2.23)に示した二光子吸収断面積から、レーザー強度が強くなることで二光子光重合の発生確率が高くなるため、レーザー強度が高くなるほど再配向よりも速く重合する分子の割合が増え、結果的に動きが制限される分子の割合が増えたものと考えられる。

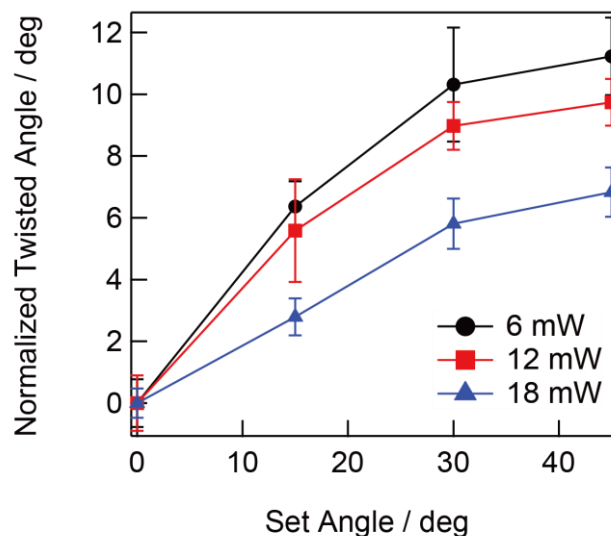


図 2.8 捻れ角のレーザー強度依存性及び配置角度依存性。
エラーバーは標準偏差を表す。

2.4 結言

本章では、二光子光重合における分子再配向効果について検討した。光重合性でない液晶分子の光電場による再配向は報告されているが、光重合性液晶の再配向に関する研究はこれまでされていなかった。光重合性液晶の配向方向に対するレーザー偏光方向を0°から45°まで変化させたところ、45°において最大の捻れ角を得た。この結果は他の液晶に関する報告と一致しており、光重合性液晶においても同様の再配向挙動を示すことがわかった。一方で、レーザー強度を強くすると、再配向による捻れ角は小さくなる傾向を示した。この結果はこれまでの報告と矛盾するもので、光重合性液晶に固有の性質であると考えられる。二光子光重合は光電場による再配向より 10^3 以上高速であり、またレーザー強度が高くなるほど二光子光重合の発生確率が上昇し、再配向よりも優先的に光重合が起きたためであるとの知見を得た。

第3章 二周波駆動特性を有する光重合性液晶の誘電特性

3.1 緒言

重合前の光重合性液晶は、配向処理を行うことで一様配向させることが出来る。配向した光重合性液晶に UV 光を照射することでポリマーを得ることが出来るが、このポリマー内では重合前の分子の配向状態が維持され、あたかも分子が“凍った”かのような状態になっている^[9]。そのため、このようなフィルムの事を分子配向性ポリマーと呼ぶ。分子配向性ポリマーは外場応答性を有しているため、光駆動モーター^[10]、繊毛^[11]やマイクロポンプ^[12]、マイクロギア^{[13][14]}、マイクログリッパー^[15]、人工筋肉^[16]などのマイクロアクチュエーターとしての応用が提案されている。しかしながら、これら全ての駆動源は光や熱であり、大きな外部装置が必要であったり、安定駆動が難しいといった問題がある。そこで、より簡便な駆動方法である電界駆動を採用した、マイクロスフィア^[17]やマイクロロッド^[18]も報告されている。一方で、液晶の誘電率には主に液晶分子が回転することによって生じる配向分極が寄与しているため、分子の運動が制限されるポリマー状態では重合前とは異なる誘電的性質を示すと予想されるものの、これまで十分に研究されてこなかった。そこで本章では、光重合性液晶の重合前後での誘電的性質を評価した。

3.2 実験方法

3.2.1 素子作製

本実験で用いた光重合性液晶は、ネマティック液晶相を示す RMS03-013C (Merck) に重合開始剤である 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4'-orpholinobutyrophenone (東京化成) を 2.8 wt% 混合して作製した。混合した光重合性液晶は 56 °C で等方相から液晶相へと相転移した。なお、RMS03-013C は混合溶液でありその全ての材料は公開されていないが、唯一公開されているのは 4-[[6-[(Acryloyl)oxy]hexyl]oxy]benzoic acid 4-cyanophenyl ester である。この物質は中央に液晶性を示すコア部を有し、片方の末端にアクリレート基を有する光重合性液晶である。誘電率

測定用のセルには indium-tin-oxide (ITO) 電極がスパッタされた二枚のガラス基板を用いた。ITO 電極が形成された面上に水平配向膜(AL1254, JSR)をスピンコート法により塗布し、この面を内側にしてサンドイッチセルを作製した。ガラス基板間にスペーサーを用いると、光重合性液晶の重合時に生じる収縮により、フィルムとガラス基板間に空気層が形成される。この空気層は誘電率測定上望ましくないため、本実験では第2章と異なりスペーサーを用いず、収縮に合わせてガラス基板間隔も変化する構造とした。サンドイッチセル作製後、等方相(80°C)状態で光重合性液晶を注入した。重合には 25 mW/cm^2 の 365 nm を中心とした UV 光 (Lightningcure LC9566, Hamamatsu Photonics) を 60 s 照射し分子配向性フィルムを得た。

3.2.2 誘電率測定法

インピーダンスアナライザー (4294A, Agilent Technologies) を用いて作製した素子のインピーダンスを測定した。その際、プローブ電圧 0.02 V 、周波数範囲 $1 \text{ kHz} - 100 \text{ kHz}$ の矩形波を印加した(図 3.1)。得られたインピーダンスから誘電率を算出する方法を以下に記述する。

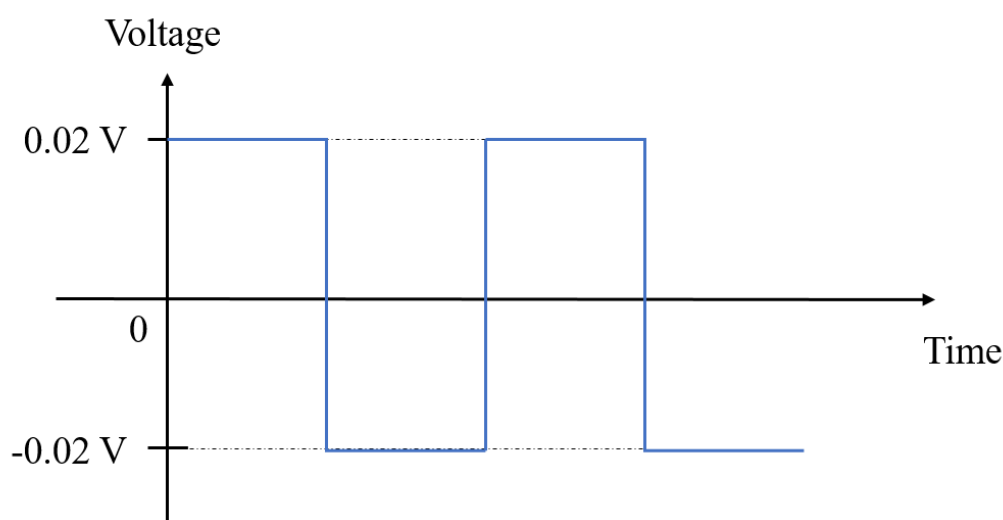


図 3.1 素子のインピーダンス測定時に印加した矩形波の模式図。
プローブ電圧は 0.02 V 、周波数範囲は $1 \text{ kHz} - 100 \text{ kHz}$ とした。

素子はコンダクタンス G とキャパシタンス C の並列回路と考えることができ、したがってインピーダンスは以下の式により記述することができる。

$$Z = \frac{1}{G + i\omega C} = \frac{G}{G^2 + \omega^2 C^2} - i \frac{\omega C}{G^2 + \omega^2 C^2} \quad (3.1)$$

なお、 ω は角周波数($\omega = 2\pi f$, f :周波数)を意味する。また、誘電率は以下の式で記述することができる^[54]。

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{1}{i\omega C_0 Z} \quad (3.2)$$

ここで、 C_0 は空セル容量を意味し、光重合性液晶を注入する前のセルの容量である。したがって、式(3.1)、(3.2)より誘電率は

$$\varepsilon = \frac{1}{i\omega C_0} \left(\frac{1}{\frac{G}{G^2 + \omega^2 C^2} - i \frac{\omega C}{G^2 + \omega^2 C^2}} \right) = \frac{C}{C_0} - i \frac{G}{\omega C_0} \quad (3.3)$$

と表現することができる。すなわち、インピーダンスアナライザーにより測定された空セル容量、コンダクタンス及びキャパシタンスを式(3.3)に代入することにより、光重合性液晶及び分子配向性フィルムの誘電率を得ることが出来る。この際、重合反応に伴う収縮により空セル容量が変化するため、誘電率測定後にフィルムの厚さを計測することで空セル容量を補正した後計算を行った。

3.3 光重合性液晶の重合前における誘電特性

303 K～323 Kにおいて測定された重合前における光重合性液晶の誘電率の周波数依存性を図 3.2 に示す。 ϵ_1' は測定周波数領域において一定値を示している(図 3.2(c))が、 ϵ_1'' は急な減少が確認出来た(図 3.2(a))。また、 ϵ_1'' においてピークが確認できる(図 3.2(b))一方で、 ϵ_1' にはピークが確認できない(図 3.2(d))ことから、分子短軸周りの回転に依る配向分極の緩和が存在していると考えられる。このことを確かめるため、コール・コールプロット及びアレニウスプロット

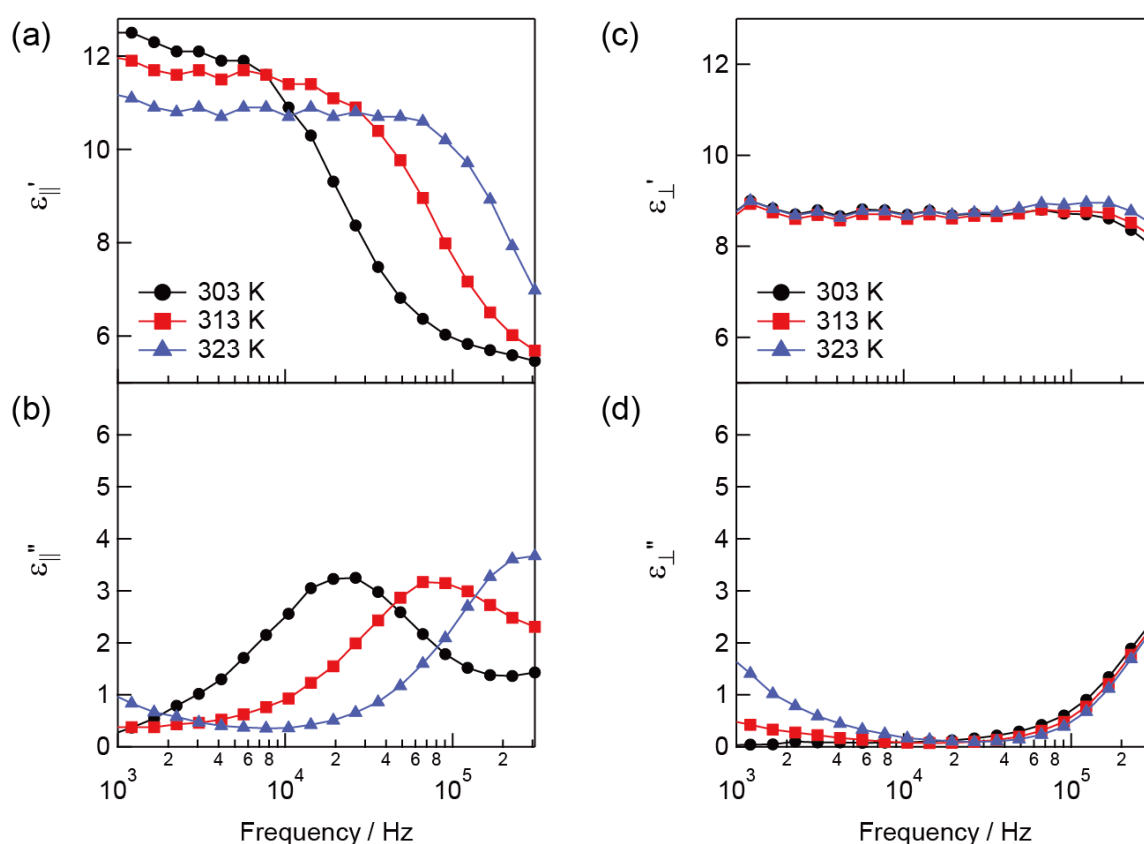


図 3.2 重合前の光重合性液晶の誘電率の周波数依存性及び測定温度による相違。

ダイレクタ平行方向の誘電率の(a)実部 ϵ_1' 及び(b)虚部 ϵ_1'' 。

ダイレクタ垂直方向の誘電率の(c)実部 $\epsilon_{\perp}'$ 及び(d)虚部 $\epsilon_{\perp}''$ 。

を作成した。緩和現象を評価する際に用いられるコール・コールプロットは y 軸に誘電率の虚部、 x 軸に誘電率の実部を置いたグラフであり、緩和周波数を頂点とした半円になる。本研究では、

緩和現象を記述するために以下に示す Havriliak-Negami 式を用いた^[53]。

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0}{\{1 + (i\omega\tau)^{\beta}\}^{\alpha}} \quad (3.4)$$

ここで、 ε_0 は $\omega = 0$ 、 ε_{∞} は $\omega = \infty$ における誘電率の値を示す。また τ は緩和時間を意味し、緩和周波数の逆数である。Havriliak-Negami 式は緩和現象を記述する代表的な式である Debye の式 ($\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0)/(1 + i\omega\tau)$) に実験的なパラメータを追加し、実験により得られた緩和現象を表現する汎用的な式である。この実験的なパラメータは式(3.4)において α 、 β として用いられており、形状パラメータとも呼ばれる。式(3.4)から、誘電率の実部 ε' と虚部 ε'' について、下記により表現出来る。

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \times \frac{\cos(\beta\theta_{\text{HN}})}{\left[1 + 2(\omega\tau)^{\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{\frac{\beta}{2}}} \\ \varepsilon'' &= (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \times \frac{\sin(\beta\theta_{\text{HN}})}{\left[1 + 2(\omega\tau)^{\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{\frac{\beta}{2}}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

ここで、 θ_{HN} は下式によって表される。

$$\theta_{\text{HN}} = \tan^{-1} \frac{(\omega\tau)^{\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{\alpha} \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \quad (3.6)$$

また、配向分極の緩和は活性型の現象であるため、活性化エネルギー E_{act} を用いて以下のアレニウスの式により表現することが出来る^[54]。

$$f_r \propto \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

f_r は緩和周波数であり、式(3.4)の τ を用いて $f_r = 1/2\pi\tau$ と表される。 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。図 3.3(a)にコール・コールプロット、図 3.3(b)にアレニウスプロットを示す。コール・コールプロットが単一の半円を示していることから、図 1.7 において確認された緩和は単一の緩和現象であることがわかる。用いたパラメータは $\alpha = 0.82$ 、 $\beta = 0.99$ であった。また、アレニウスプロットから算出された活性化エネルギーは $E_{\text{act}} = 87.9 \text{ kJ/mol}$ であり、この値は分子短軸

周りの回転に依る配向分極の緩和における一般的な値と一致している^{[54][55]}。以上の結果から、重合前の光重合液晶の場合、 $\epsilon_{\parallel}$ にのみ緩和が存在することがわかった。また、図 3.2 (a) 及び (b) における温度依存性は、温度上昇によって等方相状態に近くなることで液晶分子間の弾性力が弱まり、回転運動の自由度が上昇することで緩和周波数が上昇したことにより発現している。

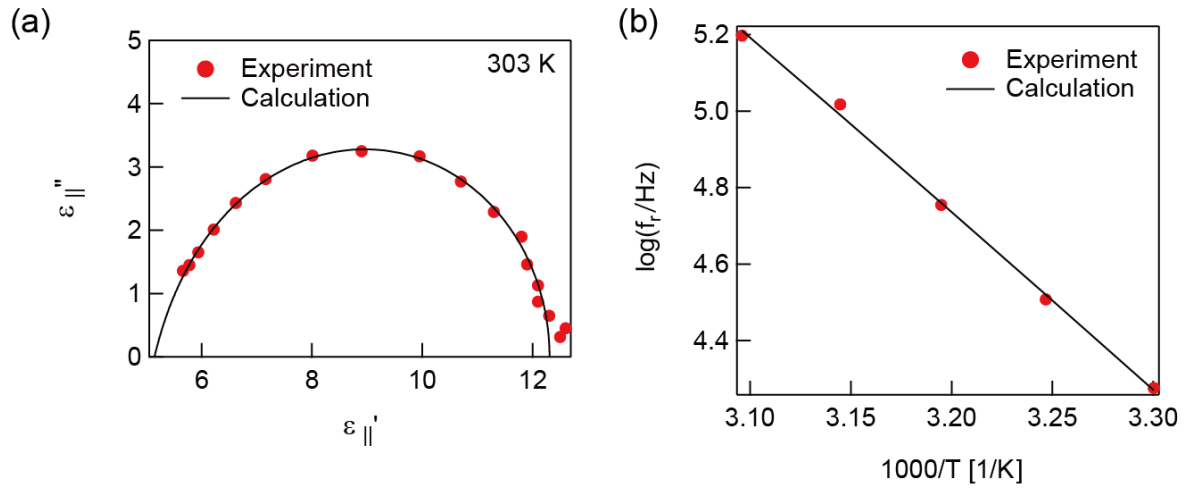


図 3.3 (a) ϵ'' のコール・コールプロット。黒の実線は Havriliak-Negami 式 ((3.4) 式) によるフィッティング結果を示す。計算により得られた形状パラメータは $\alpha = 0.82$ 、 $\beta = 0.99$ である。
 (b) ϵ'' の緩和周波数 f_r の温度依存性。黒の実線はアレニウスの式によるフィッティング結果を示す。得られた活性化エネルギーは 87.9 kJ/mol であった。

図 3.4 に重合前における光重合性液晶の 302 K から 323 K における誘電異方性 $\Delta\epsilon (= \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})$ の周波数依存性を示す。低周波数では正の値を示しているが、高周波側では負の値を示している。低周波側では $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ であった大小関係が、 $\epsilon_{\parallel}$ の緩和により高周波側において $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$ と変化したため、誘電異方性の符号が変化している。このような印加電界の周波数によって誘電異方性の符号が変化する液晶は二周波駆動液晶と呼ばれており、駆動速度改善などを目的として研究が行われている^{[20][22]}。

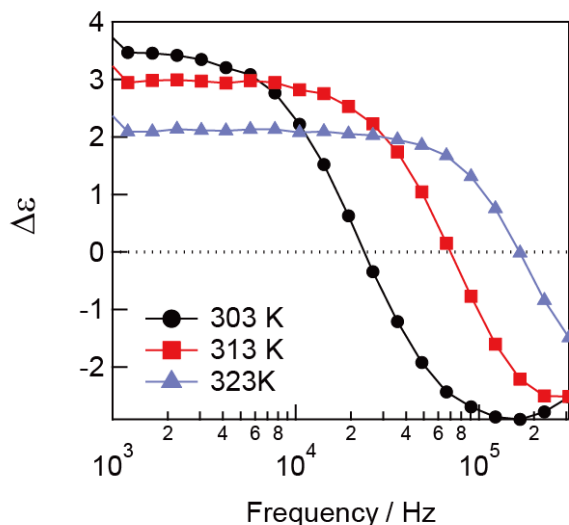


図 3.4 重合前の光重合性液晶の誘電異方性 $\Delta\epsilon(=\epsilon_{\parallel}-\epsilon_{\perp})$ の周波数依存性及び測定温度による相違。

3.4 光重合性液晶の重合後における誘電特性

303 K から 363 K において測定された、光重合性液晶の重合後における誘電率の周波数依存性を図 3.5 に示す。測定は重合により分子は鎖状に繋がり、結果として回転運動が制限されているため、重合前と比較して小さい誘電率を示している。一方で、重合前には確認出来なかった温度上昇に伴う誘電率の上昇が確認できた。 $\epsilon_{\parallel}$ 、 $\epsilon_{\perp}$ 共に同現象が確認出来るため分子の回転運動の方向に対する依存性が無いこと、明瞭なピークが確認出来ないことなどから、ガラス転移点(372 K)に比較的近い温度のため分子運動の制限が弱まり、マイクロブラウン運動が生じているためであると考えられる^{[56][57]}。

一方、 $\epsilon_{\perp}''$ において高温・低周波においてブロードな弱いピークが観察できた。図 3.6 に 3.054 kHz における $\epsilon_{\parallel}''$ 及び $\epsilon_{\perp}''$ の温度依存変化を示す。 $\epsilon_{\parallel}''$ には存在しないピークが $\epsilon_{\perp}''$ において明瞭に確認できる。この結果は、 $\epsilon_{\perp}''$ において損失のピークが温度に依って変化していることを示しており、これは誘電緩和現象に他ならない。そのため、本緩和現象に対して 3.3 節と同様の手法で解析を行った。

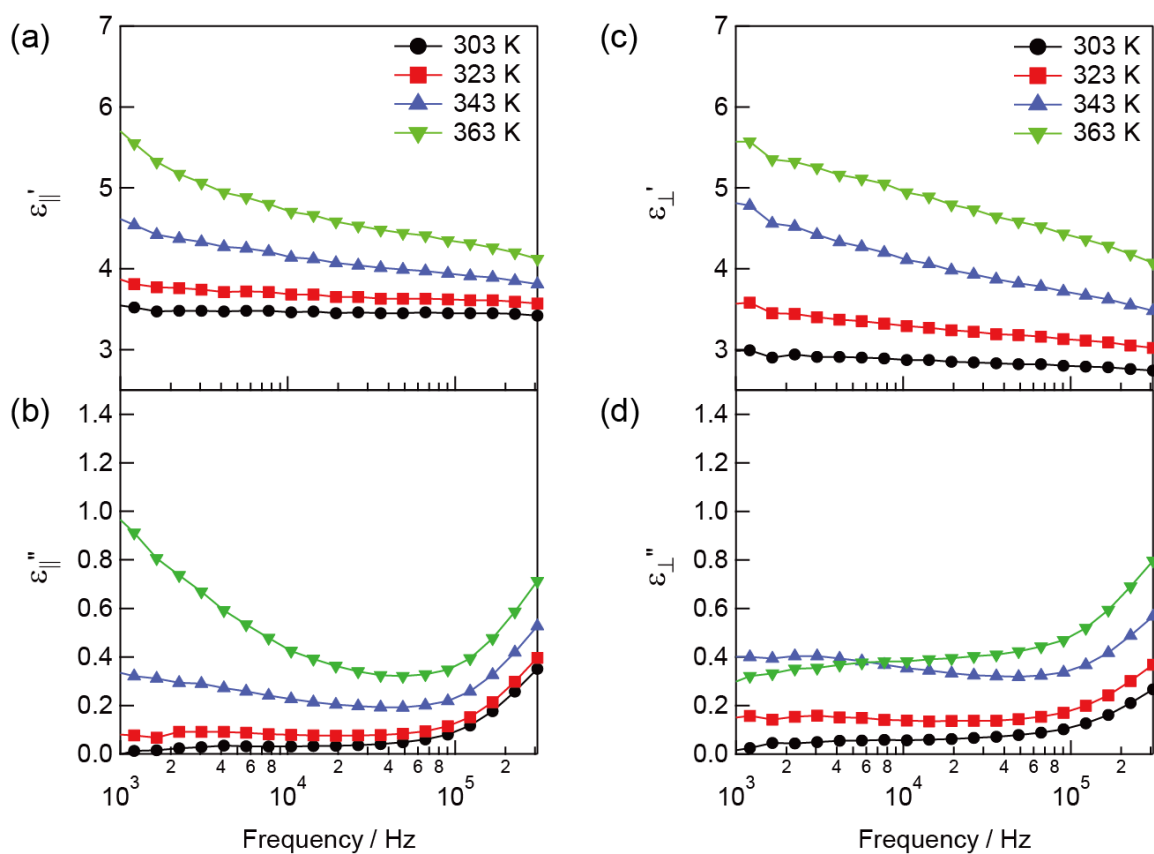


図 3.5 重合後における光重合性液晶の誘電率の周波数依存性及び測定温度による相違。
 ダイレクタ平行方向の誘電率の(a)実部 $\epsilon_{\parallel}'$ 及び(b)虚部 $\epsilon_{\parallel}''$
 ダイレクタ垂直方向の誘電率の(c)実部 $\epsilon_{\perp}'$ 及び(d)虚部 $\epsilon_{\perp}''$

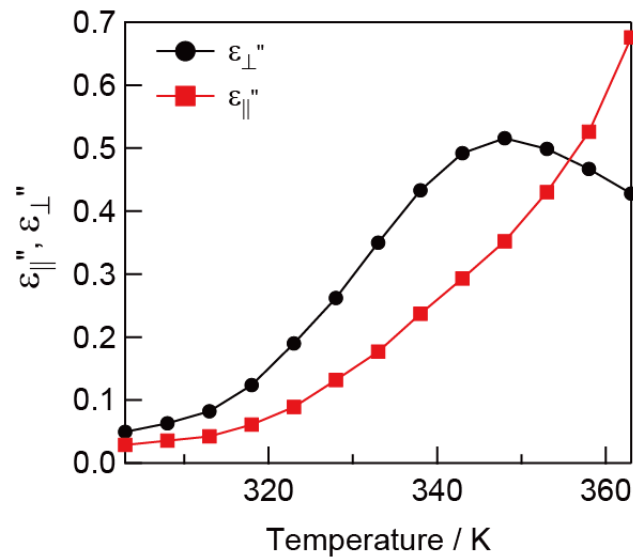


図 3.6 3.054 kHz における重合後の光重合性液晶の誘電率の虚部の温度依存性。
赤線はダイレクタ平行方向の誘電率の虚部 $\epsilon_{\parallel}''$ 、黒線はダイレクタ垂直方向の
誘電率の虚部 $\epsilon_{\perp}''$ である。

図 3.7(a) にコール・コールプロットを示す。得られた形状パラメータは $\alpha = 0.15$ 、 $\beta = 0.95$ であった。重合前のコール・コールプロットと異なり、半円から大きく崩れた形をとっている。これはすなわち、緩和周波数が近い複数の緩和が存在しており、各々の緩和を表す半円が包絡線で表現されていることを意味している。また、図 3.7(b) に示したアレニウスプロットから得られた活性化エネルギーは $E_{\text{act}} = 43.4 \text{ kJ/mol}$ と、重合前の活性化エネルギーより低い値であった。この値は、分子長軸周りの回転に依る配向分極の緩和における一般的な値と一致している^{[54][55]}。また、一般的に、分子長軸周りの回転運動に要するエネルギーは分子短軸周りの回転運動に要するエネルギーより低い。

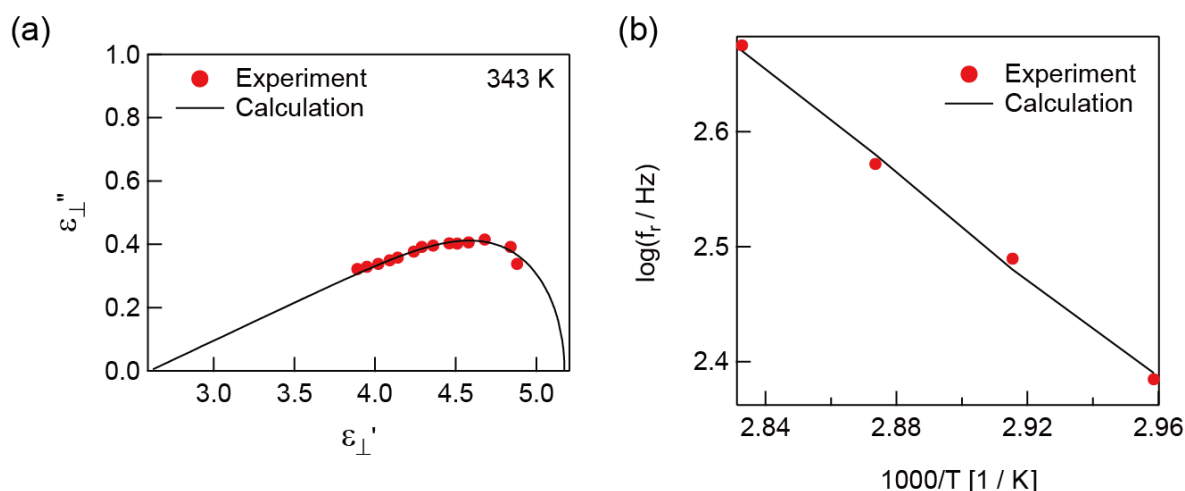


図 3.7 (a) $\epsilon_{\perp}''$ のコール・コールプロット。黒の実線は Havriliak-Negami 式 ((3.4) 式) によるフィッティング結果を示す。計算により得られた形状パラメータは $\alpha=0.15$ 、 $\beta=0.95$ である。
(b) $\epsilon_{\perp}''$ の緩和周波数 f_r の温度依存性。直線はアレニウスの式によるフィッティング結果を示す。得られた活性化エネルギーは 43.4 kJ/mol である。

以上の結果から、光重合性液晶の重合後の誘電的性質について以下のように考察した。図 3.7 に光重合性材料に混合されている材料である 4-[[6-[(Acryloyl)oxy]hexyl]oxy]benzoic acid 4-cyanophenyl ester の構造式を示す。この物質は 2 つのフェニル基間と末端のアクリレート基の近傍に極性基であるエステル基を有している。エステル基を有している液晶分子は、分子長軸周りの回転(図 3.7 の矢印)によって $\epsilon_{\perp}$ が誘起され、ある周波数で緩和現象が生じることが知られている^{[56][57]}。本実験で得られた結果も同様の現象を示しており、かつ本実験で用いた材料は二つのエステル基を有しているため、緩和周波数が複数存在するものと考えられる。

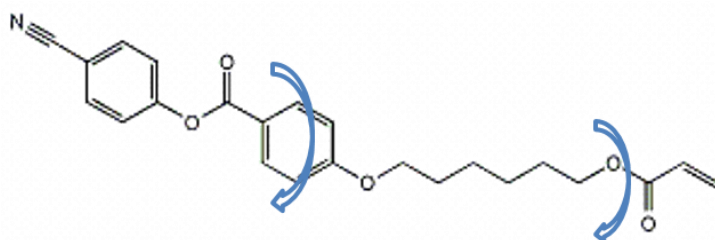


図 3.7 4-[[6-[(Acryloyl)oxy]hexyl]oxy]benzoic acid 4-cyanophenyl ester の構造式。
矢印は分子長軸周りの回転運動を表す。

図 3.8 に重合後の光重合性液晶における誘電異方性の 303 K から 363 K における周波数依存性を示す。343 K 及び 363 K において誘電異方性が負から正になる二周波駆動特性が確認できる。これは、先述した通り、高温かつ高周波状態では $\epsilon_{\perp}$ の緩和が誘起され、相対的に $\epsilon_{\parallel}$ が大きくなるためである。この符号の変化は重合前の誘電異方性と反対であり、誘電率を誘起している主な回転運動の向きが逆であることから生じた結果である。

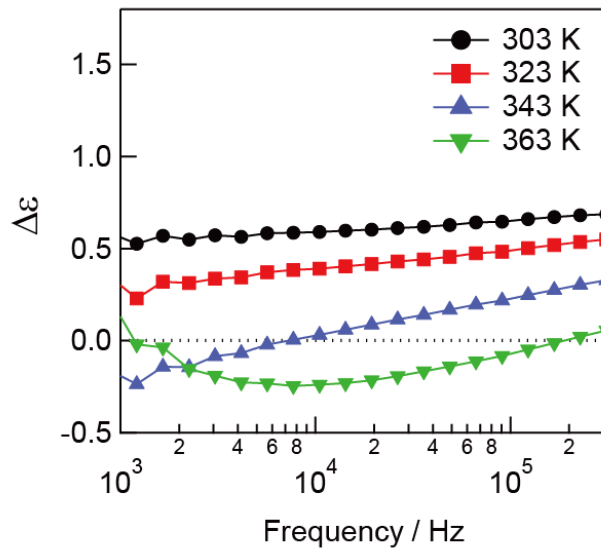


図 3.8 重合後における光重合性液晶の誘電異方性 $\Delta\epsilon(=\epsilon_{\parallel}-\epsilon_{\perp})$ の周波数依存性及び測定温度による相違。

3.5 結言

本章では、光重合性液晶(RMS03-013C, Merck)の重合前後での誘電的性質の変化について評価した。重合前の光重合性液晶は、分子短軸周りの回転において緩和現象を示した。同緩和現象は、ダイレクタ方向に垂直な誘電率の虚部(ϵ'')において明瞭なピークとして確認でき、そのピーク値から得られたアレニウスプロットから活性化エネルギーは 87.9 kJ/mol と算出された。また、コール・コールプロットは単一の半円を示し、同緩和現象は単一の緩和現象であることがわかった。重合後の光重合性液晶は一方で、分子長軸周りの回転において緩和現象を示した。同緩和現象はダイレクタ方向に平行な誘電率の虚部(ϵ'')においてブロードなピークとして確認でき、アレニウスプロットから活性化エネルギーは 43.4 kJ/mol であり、コール・コールプロットから複数の緩和現象を含んだ緩和であることがわかった。また、重合前の誘電異方性は周波数の増加に伴って正から負へと変化したのに対し、重合後は負から正へと変化した。この変化は、重合反応によって、配向分極に主に寄与する回転運動の回転方向が変化したことにより生じたものであるとの知見を得た。

これまで重合反応による光重合性液晶の誘電的性質を詳細に調べた報告は無く、本研究は光重合性液晶の研究の発展への寄与が期待できる。

第4章 光重合性液晶で作製した液晶内包系マイクロプレートにおける増幅された二周波駆動特性

4.1 緒言

光重合性液晶を重合させると、外場(光、熱、磁界、電界等)に応答する性質を有している分子配向性ポリマーを得ることができる。この分子配向性ポリマーはマイクロアクチュエーターの材料としても用いることができ、光駆動モーター^[10]や繊毛^[11]、マイクロポンプ^[12]等への応用が提案されている。また、光重合性液晶で作製したマイクロ構造にレーザーを集光して照射すると、光の角運動量の授受により誘起される力を利用したマイクロギアも提案されている^{[13][14]}。更に、分子配向により熱膨張異方性を有しているため、熱を加える事により駆動するマイクロリッパも報告されている^{[15][16]}。しかしながら、これら全ての駆動源は光や熱であるため、大きな外部装置が必要であったり、安定駆動が難しいといった問題がある。そこで、より簡便な駆動方法である電界駆動を採用した、マイクロスフィアやマイクロロッドも報告されている^{[17][18]}。しかしながら、液晶の誘電異方性は電界の極性に対して不活性であるため、往復運動などの複雑な駆動のためには電極構造の工夫等が要求され、実用化を難しくしている。

本章では、第2章及び第3章で得た知見を元に、光重合性液晶を用いてマイクロプレートを作製し、電界印加により回転運動を誘起した。この際、マイクロプレートを液晶内包系とすることで重合により低下する誘電異方性を改善し、二周波駆動特性の増幅を試みた。

4.2 マイクロローターの作製

マイクロローターに用いた材料はこれまでの章と同様に、RMS03-013C (Merck) に重合開始剤である 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-4'-orpholinobutyrophenone (東京化成) を 2.8 wt% 混合したものをを用いた。以下では、光重合性液晶とは混合した試料のことを指すものとする。第2章と同様のサンドイッチセルを作製し、当該試料を内部に注入して用いた。この際、表面に楕形電極を形

成したカバーガラスを用いた。この楕形電極は、カバーガラス上にクロム、金の順でスパッタを行い、フォトリソグラフィーとエッチングにより形成した。作製には第2章と同様の二光子光造形を用い、レーザー強度は 6.5 mW とした。マイクロプレート及びマイクロシャフトで構成されるマイクロローターの模式図を図 4.1 に示す。マイクロプレートは長辺、短辺、厚さをそれぞれ 25 μm 、10 μm 、1 μm とした。回転軸として高さ 13 μm のマイクロシャフトを設置し、厚さ 16 μm のサンドイッチセルの中央にマイクロプレートが位置するように作製した。この際、重合前の光重合性液晶がマイクロプレート短辺方向に平行になるように設定した。マイクロシャフトはガラス基板上に固定されている一方で、マイクロプレートは自由に動けるようにしている。

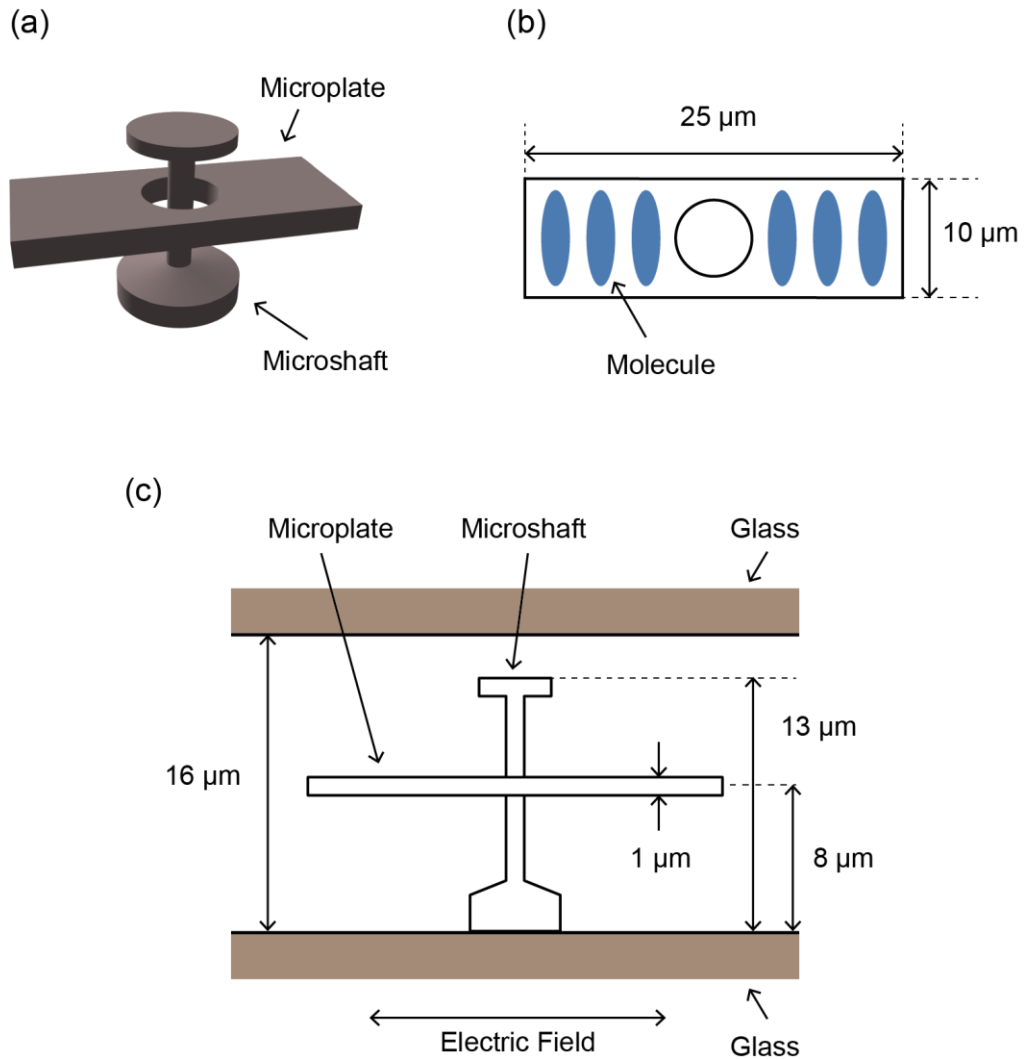


図 4.1 (a) 作製したマイクロプレート及びマイクロシャフトの模式図。(b) マイクロプレートのサイズ: 長辺 25 μm 、短辺 10 μm 、厚さ 1 μm 。楕円は重合前の光重合性液晶で、マイクロプレート短辺方向と平行に配向。(c) セル内のマイクロプレート及びマイクロシャフトの断面図。セルの中央にマイクロプレートが位置するように作製した。

作製したマイクロローターの SEM 像を図 4.2 に示す。マイクロローター及びマイクロシャフトが設計通りに作製されていることがわかる。また、図 4.3 (a) に示した直交偏光子間に設置したマイクロローターの偏光顕微鏡像を示す。同図において、P は入射側の偏光子、A は出射側の偏光子であり、矢印はそれぞれにおける偏光軸の方向を表す。マイクロプレートが一様に明るくなっていることから、マイクロプレート内で光重合性液晶が一軸配向していることがわかる。また、ベ

レックコンペンセーターを用いた観察により、重合した光重合性液晶の光軸が、重合前と同様にマイクロプレート短辺方向に対して平行になっている事が確認できた(図 4.3(b))。ここで、マイクロプレート短辺方向をダイレクタ水平方向の誘電率($\epsilon_{\parallel}$)、マイクロプレート長辺方向をダイレクタ垂直方向の誘電率($\epsilon_{\perp}$)と設定する(図 4.3(c))。

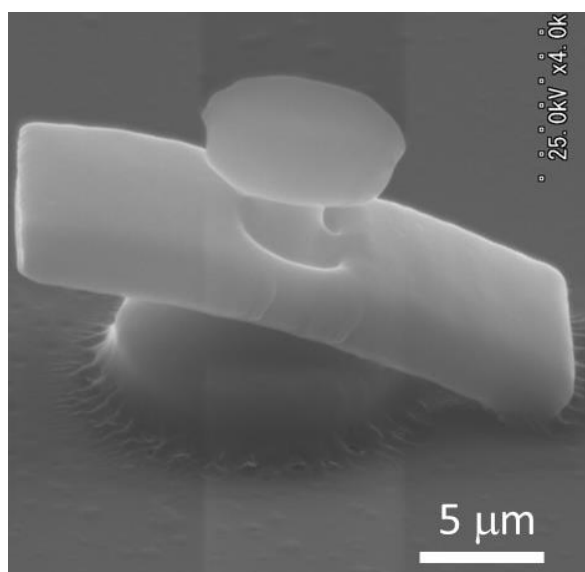


図 4.2 作製したマイクロプレート及びマイクロシャフトで構成されるマイクロローターのSEM像。

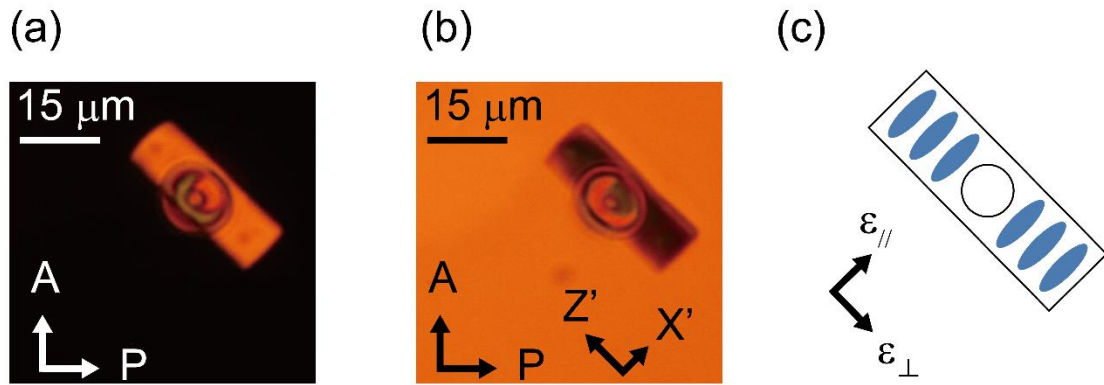


図 4.3 (a) 作製したマイクロローターの偏光顕微鏡像。P 及び A は偏光子と検光子の偏光軸方向を表す。(b) ベレックコンペーセーターを光路に挿入し、マイクロプレートのリタデーションを補償した偏光顕微鏡像。X' 及び Z' はベレックコンペーセーターのファスト軸とスロー軸を表す。(c) マイクロプレートの模式図とダイレクタ平行方向の誘電率 $\epsilon_{\parallel}$ とダイレクタ垂直方向の誘電率 $\epsilon_{\perp}$ 。楕円は、重合前におけるダイレクタ平行方向に配向した光重合性液晶。

4.3 光重合性液晶中におけるマイクロプレートの電界駆動

マイクロローター作製後、サンドイッチセルを分解せず観察を行った。この際、ホットステージを用いて 70 °C 以上に設定することでマイクロローター周囲の未重合の光重合性液晶を等方相とした。すなわち、マイクロローターには周囲の未重合の光重合性液晶から弾性力が働かない状態で以下の実験を行った。電界を印加した際の挙動は、撮影した動画をフレーム毎に解析することで評価した。なお、マイクロローターを構成する2つの部品のうち、今後は自由に動くマイクロプレートのみを対象として議論する。

マイクロプレートと同じ平面内(図 4.1(c))で 3 V/μm かつ 10 kHz もしくは 100 kHz の電界(矩形波)を印加した際に誘起された回転運動を図 4.4 に示す。10 kHz の際はマイクロプレート短辺が電界に対して垂直方向から平行方向となるように、100 kHz の際はマイクロプレート短辺が電界に対して平行方向から垂直方向となるように回転している。すなわち、10 kHz の際の誘電異方性 $\Delta\epsilon (= \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})$ は正、100 kHz の際の誘電異方性は負であることがわかる。なお、マイクロプレートの回転方向が時計回りか反時計回りかは初期角度に依存する。

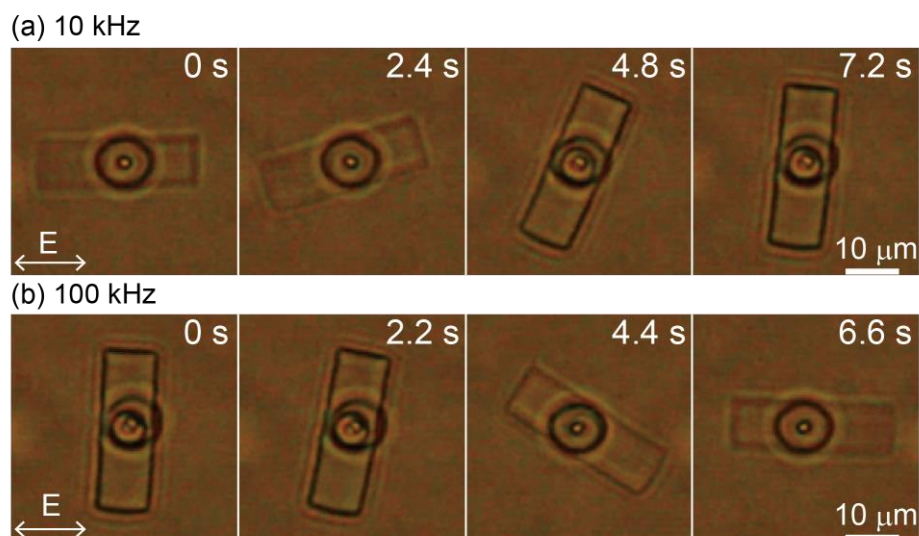


図 4.4 マイクロプレート上面から撮影した動画から、電界印加後の特定の時間(フレーム)を切り出した画像。3 V/μm かつ(a) 10 kHz (b) 100 kHz の電界を印加した際に誘起されたマイクロプレートの回転運動の様子が確認できる。

電界を印加した時を 0 s として、最終的に回転運動が止まった時点での角度の 90 %に達するまでに要した時間を回転時間と定義する。この時、電界方向に x 軸をとり(図 4.5)、 x 軸からの角度を考える。3 V/μm の電界を印加した際の時間依存角度変化を図 4.6 に示す。時間経過と共に角度が変化しており、かつその変化は非線型である。また、マイクロプレートの角度が 0° 及び 90° 近傍の時が最も回転速度が遅く、 45° の時が最も速いことがわかる。これらの回転運動における特徴は、電界印加による液晶分子再配向挙動と一致している^{[23][24]}。

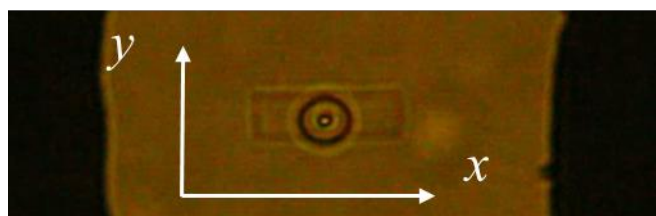


図 4.5 xy 座標軸の設定。 x 軸は電極に対して垂直方向、角度は x 軸から計測。

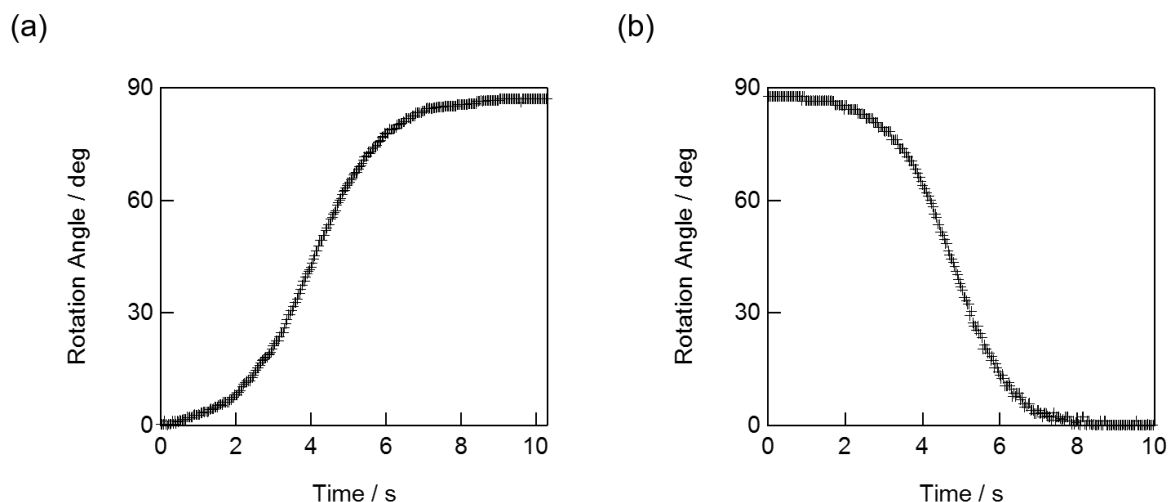


図 4.6 $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ かつ(a) 10 kHz (b) 100 kHz の電界を印加した際のマイクロプレート角度の時間依存性

周波数を変えた際の回転方向の反転は、誘電異方性の符号が周波数に依って反転していることを意味している。更に、10 kHz と 100 kHz の電界に対して同様の回転時間を示しているため、誘電異方性の値も同様であることがわかる^{[17][18]}。しかしながら、第 3 章で測定した重合後の誘電異方性 $\Delta\epsilon$ は 10 kHz において 0.02、102 kHz において 0.22 であり、本結果と一致しておらず、マイクロプレートの誘電特性に他の要素が影響を与えていることがわかる。図 4.7 に示した直交偏光子下での偏光顕微鏡像から、温度上昇に伴って複屈折の減少に依る色の変化が確認出来る。重合した光重合性液晶の複屈折は温度によってほぼ変わらないため、未重合の光重合性液晶がマイクロプレート内に内包されていることがわかる。一方で、マイクロプレート周囲の未重合の光重合性液晶が等方相状態であるにも関わらず、マイクロプレート内に浸潤した未重合の光重合性液晶が液晶相として存在していることになる。しかしながら、微小空間に内包された液晶の相転移温度が上昇すること^[58]、重合した光重合性液晶の配向方向に液晶が配向する^[7]ことが知られており、図 4.7 において示した現象も説明可能である。

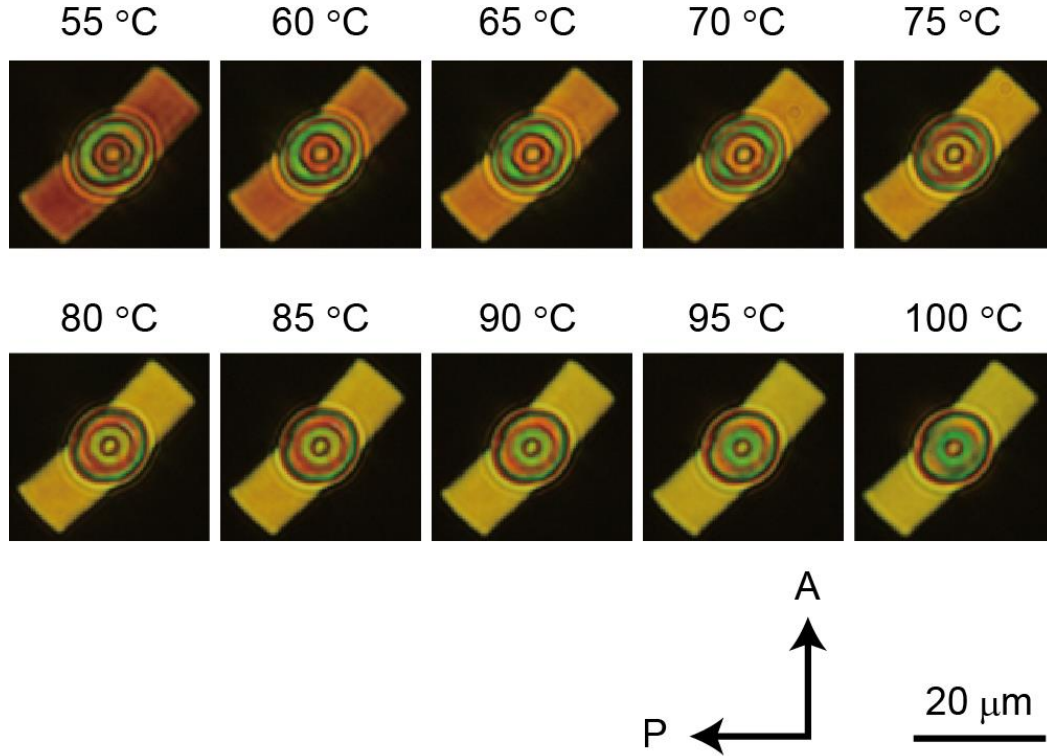


図 4.7 マイクロプレートの偏光顕微鏡像におけるリタデーシンの温度依存変化。
P 及び A は偏光子及び検光子の偏光軸方向を表す。

未重合の光重合性液晶が内包されることによる効果に関してより深い洞察を得るために、モデル化したマイクロプレートの回転運動を解析した。電界から受けるトルク T_e 、周囲の未重合の光重合性液晶から受ける粘性抵抗 T_d を用いて、マイクロプレートの回転の運動方程式を以下のように記述する^[17]。

$$I_m \frac{d^2\phi}{dt^2} = T_e - T_d \quad (4.1)$$

ここで、 ϕ は図 4.5 で定義したように x 軸から測定したマイクロローターの角度、 I_m は慣性モーメントを表す。電界から受けるトルクは

$$T_e = \frac{1}{2} \Delta\epsilon \epsilon_0 abc E^2 \sin 2\phi \quad (4.2)$$

と表現できる。ここで、 $\Delta\epsilon$ 、 ϵ_0 はそれぞれ誘電異方性及び真空の誘電率を表す。また、 a 、 b 、 c は

マイクロローターの長さ、幅、厚さであり、 E は印加電界強度を表す。次に、粘性抵抗を考える。本実験の場合、レイノルズ数が非常に小さい($1 \gg$ レイノルズ数)ため乱流は生じない。よって、マイクロプレートの表面に生じる層流によってのみ流体抵抗が発生し、マイクロプレートの断面には流体抵抗が生じないと近似することが出来る。また、簡単のためマイクロプレートの中央に空いている穴による影響も無視する。したがって、粘性抵抗は下式で記述できる。

$$T_d = \frac{\eta ab(a^2 + b^2)}{2d} \frac{d\phi}{dt} \quad (4.3)$$

ここで、 η はマイクロローター周囲の未重合の光重合性液晶の粘度、 d はセル厚である。本実験のようなマイクロ構造を考える場合、スケーリング則により慣性モーメントは無視することが出来る。よって、式(4.2)、(4.3)を式(4.1)に代入して整理することで下式の非線型微分方程式を得る。

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\Delta\epsilon}{\eta} \frac{3\epsilon_0 cdE^2}{2(a^2 + b^2)} \sin 2\phi \quad (4.4)$$

上式から、回転角度の変化量は電界の二乗に比例し、パラメータ $\Delta\epsilon/\eta$ に比例していることがわかる。図 4.8 に実験結果及び式(4.4)から得られたフィッティング結果を示す。10 kHz 及び 100 kHz の電界を印加した時のどちらにおいても、式(4.4)によってマイクロローターの回転運動が記述できている。初期角度は 10 kHz の際は 1.8° 、100 kHz の際は 89.4° とし、フィッティングに用いたパラメータはそれぞれ $\Delta\epsilon/\eta = 1.7, -2.0$ [$\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$]である。例えば、粘度を光重合性材料の一般的な値である $\eta = 1.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ^[59]とすると、誘電異方性は 10 kHz、100 kHz に対してそれぞれ $\Delta\epsilon = 1.7, -2.0$ となる。表 4.1 に示した第 3 章で得られた誘電異方性との比較から、内包された未重合の光重合性液晶により二周波駆動特性が増幅され、電界応答特性の改善に寄与していることを見出した。また、ここで示したシミュレーションにより得られた誘電異方性は未重合の光重合性液晶の誘電異方性より低い値であったことから、作製したマイクロプレートの電界駆動には、未重合及び重合した光重合性液晶の両方の誘電異方性が影響を与えていることがわかる。

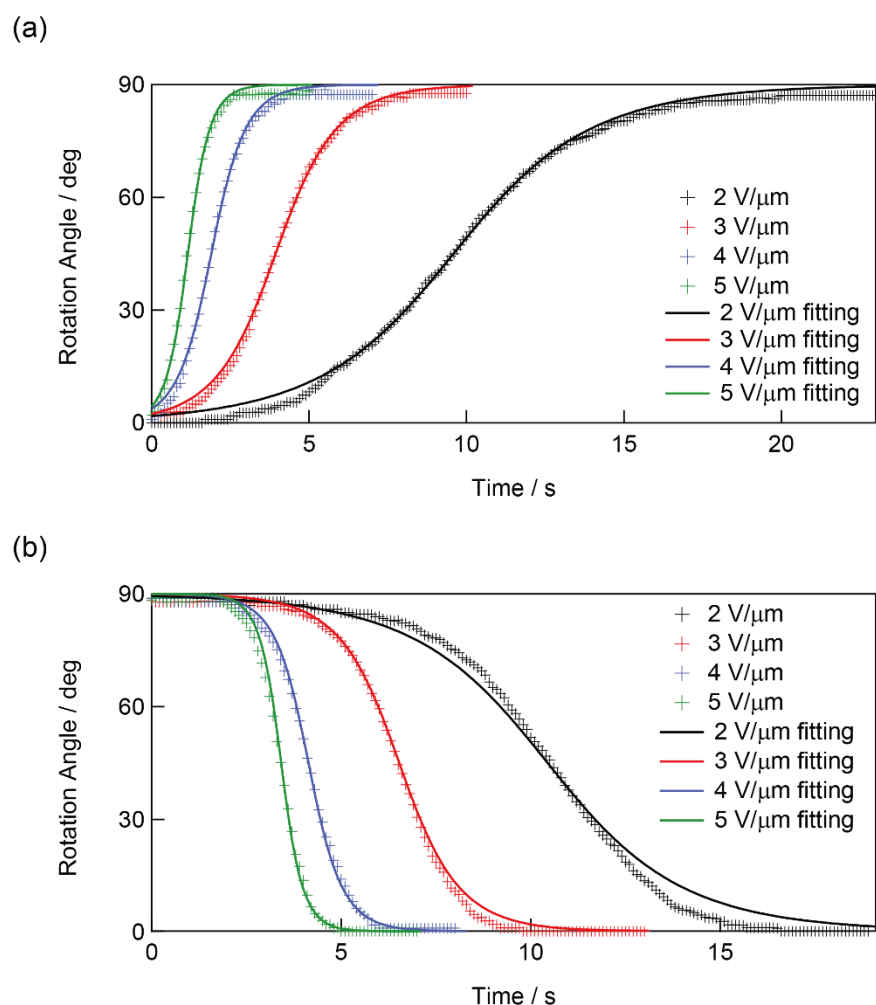


図 4.8 実験及びフィッティングによるマイクロプレートの回転角度の時間依存性における電界強度による相違。(a) 10 kHz、(b) 100 kHz の電界に対する応答。

表 4.1 第 3 章で得られた誘電異方性と本章のシミュレーションによって得られた誘電異方性。

印加電界の周波数	第 3 章における 誘電異方性	本節のシミュレーション における誘電異方性
10 kHz	0.02	1.7
100 kHz	-	-2.0
102 kHz	0.22	-

*第 3 章における誘電異方性は 10 kHz 及び 102 kHz における値、本章のシミュレーションにおける誘電異方性は 10 kHz 及び 100 kHz における値

なお、実験結果から 90°回転する前に回転運動が終了していることがわかる。これは、マイクロプレート内で完全な一軸配向が得られていないためであると考えられる。二光子光造形において構造が逐次的に形成されていく際に、形成された構造を固定する力は周囲に存在している未重合の液体による粘性抵抗のみである。粘性抵抗のみでは構造を固定する十分な力が得られないため歪みが生じ、結果的に一部不完全な一軸配向となった。これらの問題は、より重合速度が速い光重合性液晶を用いることで解決することができるため、新しい材料開発が望まれる^[25]。

内包した未重合の光重合性液晶の影響を調べるために、3 V/μm かつ 10 kHz 及び 100 kHz の電界を印加した際の回転運動の温度依存性を調べた(図 4.9)。10 kHz の電界を印加した場合、回転時間は温度上昇と共に減少した。一方で、100 kHz の電界を印加した際の回転時間は、温度上昇に伴い、85°C 以下では上昇、85°C 以上では減少した。また、85°C を境にして回転方向の反転も確認出来た。この反転は、誘電異方性の符号が負から正に反転したことを意味する。この現象は、式(4.4)に示したように、マイクロプレートの回転運動は誘電異方性と溶媒の粘度に依存していることから説明出来る。10 kHz における回転時間の減少は、溶媒である未重合の光重合性液晶の粘性の減少によるものであると考えられる。100 kHz における回転時間の上昇及び誘電異方性の符号の反転は、内包された未重合の光重合性液晶の影響として説明出来る。すなわち、第 3 章で報告したように、未重合の光重合性液晶の 100 kHz における誘電異方性は、温度上昇に依って符号が負から正に反転する。また、符号の反転に伴う誘電異方性の値の変化は連続的であり、負の値から徐々に 0 に近づき、正の値となりその後上昇していく。すなわち、マイクロローターの回転時間も減少から上昇へと変化することになる。

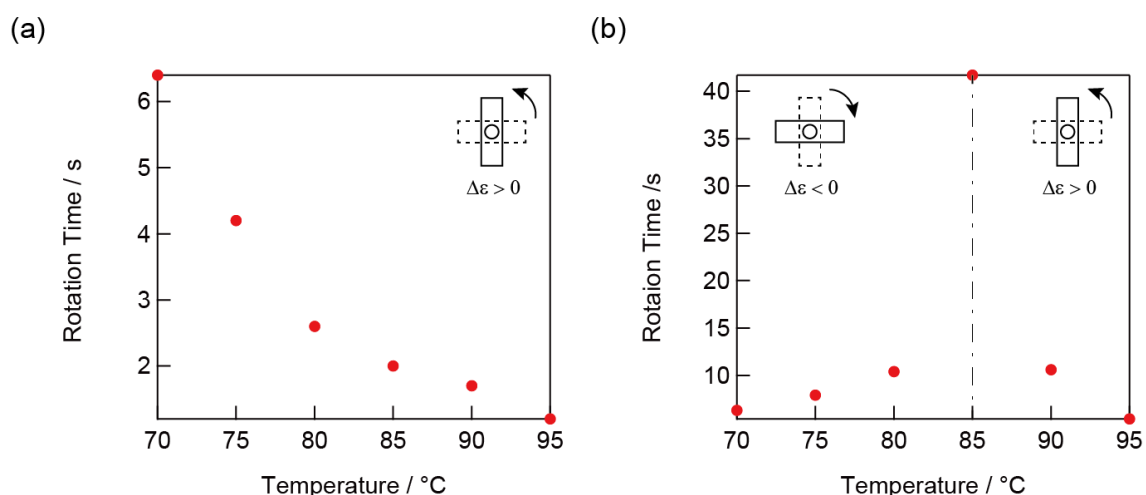


図 4.9 3 V/μm かつ (a) 10 kHz 及び (b) 100 kHz の電界を印加した際の回転時間の温度依存性。図中の矢印はマイクロプレートの回転方向を示している。10 kHz の際は誘電異方性 $\Delta\epsilon$ が常に正であるが、100 kHz の際は誘電異方性 $\Delta\epsilon$ の符号が負から正に逆転している。

4.4 低粘度液晶が導入された液晶中におけるマイクロプレートの電界駆動

本節では、セル内の未重合の光重合性液晶をネマティック液晶 5CB (Merck) で置換し、電界応答特性を評価した。5CB は二周波駆動特性を有しておらず、また相転移温度が 32 °C と光重合性液晶より低いため、マイクロプレートの誘電異方性のみによって回転運動が誘起されと考えられる。

電界を印加すると、4.3 節とは回転方向が異なる回転運動が誘起された。10 kHz 及び 100 kHz の電界を印加した際はマイクロプレート短辺が電界垂直方向から平行方向となるような、1 kHz の電界を印加した際はマイクロプレート短辺が電界平行方向から垂直方向となるような回転運動が観察された。図 4.10 に 0.33 V/μm かつ 10 kHz 及び 1 kHz の電界を印加した際の回転運動の様子を示す。4.3 節と比較し回転方向が異なるのみならず、回転時間が短くなっていることがわかる。回転時間の短縮は、低粘度の液晶を導入したことによる粘性抵抗の低下による影響が大きいものと考えられる。

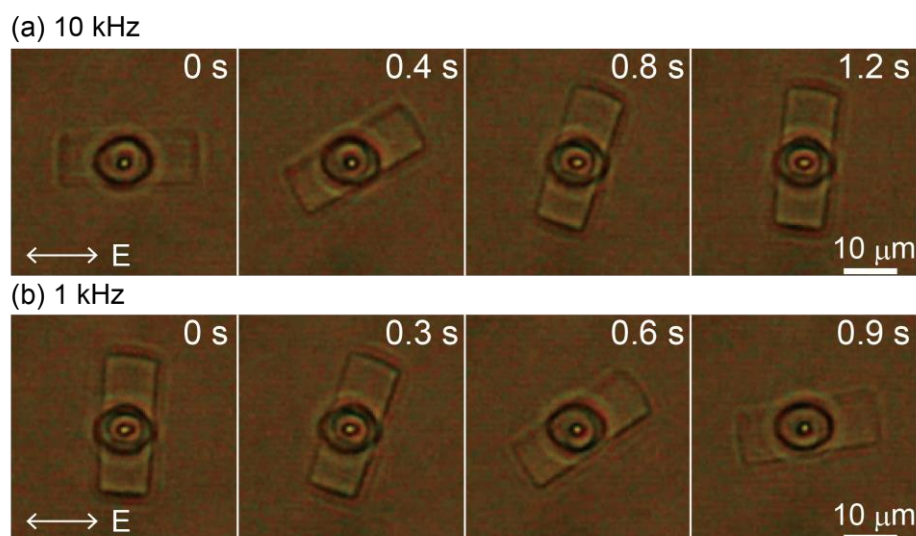


図 4.10 マイクロプレート上面から撮影した動画から、電界印加後の特定の時間(フレーム)を切り出した画像。0.33 V/μm かつ(a) 10kHz、(b) 1 kHz の電界を印加した際に誘起されたマイクロプレートの回転運動の様子が確認できる。

次に、式(4.4)を用いて本節で得た回転運動の数値解析を試みた。0.33 V/μm の電界を印加した際の回転角度の実験結果、及びフィッティング結果を図 4.11 に示す。フィッティングに用いたパラメータは 10 kHz、1 kHz に対してそれぞれ $\Delta\epsilon/\eta = 8.2 \times 10$ 、 -9.1×10 [Pa⁻¹s⁻¹]である。例えば、粘度を $\eta = 0.02$ とすると^[60]、誘電異方性は 10 kHz、1 kHz に対してそれぞれ $\Delta\epsilon = 1.64$ 、 -1.82 となる。表 4.2 に示した比較から、マイクロプレートの誘電異方性が増幅されていることがわかる。一方で、内包された 5CB は等方相状態であり誘電異方性を有していないと考えられ、正の誘電率を示しているはずであり、表 4.2 に示したように誘電異方性の符号が変わらず値が増幅されていることと矛盾する。すなわち、マイクロプレートと 5CB 以外の要素が誘電異方性に影響を与えていると考えられる。例えば光重合性液晶が残留しているとする、本節で行った解析に加え 3 種類の誘電体の誘電特性を考慮した解析が必要となり、今後の課題としたい。

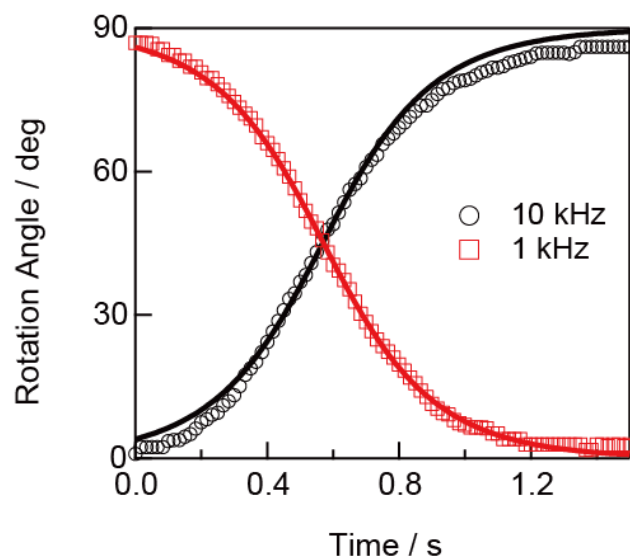


図 4.11 0.33 V/μm の電界を印加した際のマイクロプレートの回転角度の時間依存性。丸は 10 kHz、四角は 1 kHz の電界を印加した際の実験値、実線はフィッティング結果を表す。

表 4.2 第3章で得られた誘電異方性と本章のシミュレーションによって得られた誘電異方性。

印加電界の周波数	第3章における 誘電異方性	本節のシミュレーション における誘電異方性
10 kHz	0.02	1.64
1 kHz	-0.2	-1.82

4.5 結言

本章では、光重合性液晶で作製したマイクロプレートの電界印加による回転駆動を試みた。光重合性液晶を用いて二光子光重合により作製したマイクロプレートに電界を印加したところ、マイクロプレートが有する誘電異方性により回転運動が誘起された。10 kHz、100 kHz の電界(矩形波)に対してそれぞれ平行方向から垂直方向、垂直方向から平行方向への回転が確認でき、各々が回転に要する時間は同様であった。すなわち、10 kHz の際は誘電異方性が正、100 kHz の際は誘電異方性が負であり、かつ誘電異方性の値も同様であることがわかった。温度変化におけるリタデーションの変化観察、及びモデル化したマイクロプレートの運動方程式解析により、マイクロプレートの二周波駆動特性が、内包した未重合の光重合性二周波駆動液晶により増幅されていることがわかった。第 3 章 において測定した重合後の誘電異方性と比較すると、10 kHz の際は 0.02 から 1.7 に、100 kHz の際は 0.22 から -2.0 に変化していた。すなわち、第 3 章で得られた誘電異方性が増幅された結果、マイクロプレートの電界応答性が改善されたとの知見を得た。

また、内包された未重合の光重合性二周波駆動液晶の影響を調べるために温度を変化させた際の駆動特性を検証したところ、100 kHz の電界に対して、85 °C を境として回転方向の反転が確認出来た、この回転方向の変化は誘電異方性の符号の変化を意味しており、未重合の光重合性二周波駆動液晶の温度変化に伴うクロスオーバー周波数の変化傾向と一致していた。

更に、周囲の液晶を二周波駆動特性を有しない液晶である 5CB に置換したところ、10 kHz、100 kHz の電界を印加した際は平行方向から垂直方向に回転したが、1 kHz の電界を印加した際には垂直方向から平行方向に回転した。この回転方向の変化は、重合した光重合性二周波駆動液晶の誘電異方性の符号と一致しているものの、更なる解析が求められる。

本章で得られた知見は、光重合性液晶で作製したマイクロプレートに対して、液晶内包系を用いて二周波駆動特性を増幅した初めての例であり、今後のマイクロプレートの応用範囲拡大への寄与が期待できる。

第5章 液晶内包系エタロンを用いることによるテラヘルツ帯液晶素子の応答速度改善

5.1 緒言

テラヘルツ波を動的に制御する素子を実現する材料として液晶が注目されており、これまで液晶を用いた素子が報告されている^{[61]H[66]}。しかしながら、数百 μm という長い波長を有するテラヘルツ波を制御するためには、液晶層を厚くする必要がある。厚い液晶層は配向度の低下や応答速度の低下を招き、光学素子としての性能を著しく低下させる。そこで、テラヘルツ波に対する制御能力と薄さを両立した液晶素子の開発が望まれている。

そこで本研究では、液晶を内包したエタロンを用いた。エタロンとは、間隙を設けてミラーを2つ向かい合わせた構造のことであり、波長以下の間隙で光学素子としての機能を実装することができる。更に、この間隙に液晶を内包させ電界を印加することで液晶を駆動し、実効屈折率を制御することができる。すなわち、液晶を内包させたエタロンにより、薄い液晶層と制御能力の両立が期待出来る。

本章では、エタロンに用いるミラーである誘電体多層膜として適した材料を探索するために、テラヘルツ帯における様々な試料の特性評価、誘電体多層膜の設計・作製・評価、エタロンの設計・作製、そして液晶を導入したエタロンの制御能力と応答速度の評価を試みた。

5.2 テラヘルツ帯における試料評価

5.2.1 素子作成

テラヘルツ帯において様々な試料の光学特性の評価がされており^{[67]H[69]}、その成果として透過率をメインとした相互利用可能なデータベースが作成され、情報の共有化が進んでいる^[70]。しかしながら、液晶のデータは登録されておらず、他の素材についても十分に実用的なデータが揃っているとは言い難い。一方、テラヘルツ帯で機能する誘電体多層膜を作製するにあたり、透

過スペクトルや屈折率は必要不可欠な情報であるため、ネマティック液晶 E44 及び E47 (Merck)、テフロンシート、PET シート、合成石英、無水合成石英、カバーガラスについて、複素屈折率を評価した。なお、ネマティック液晶の常光・異常光屈折率を評価する際には、水平配向処理を施したサンドイッチセルに挿入した状態で行った。サンドイッチセルの作成方法は第2章と同様であるが、材料としてテラヘルツ帯で比較的吸収が少ない合成石英を用いた。また、セルの厚さが薄いと、セル内で多重反射したテラヘルツパルス波がメインパルスに重畳し、屈折率の解析をする際にその反射パルス波の影響で正しい屈折率が得られなくなってしまう^[71]。そこで本研究では、メインパルス内に反射パルス波が入り込まないよう、350 μm と十分に厚いセルを作製した(図 5.1)。

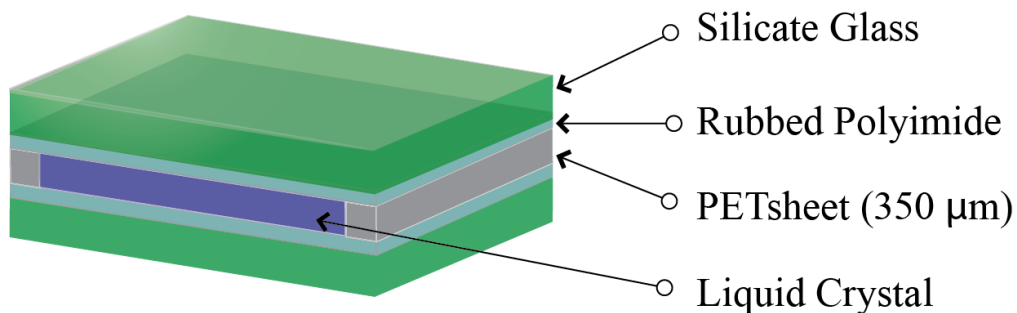


図 5.1 テラヘルツ帯における液晶試料の複素屈折率の測定に用いたサンドイッチセルの模式図

5.2.2 評価方法

測定には THz-TDS を用いた。パルス幅 80 fs、中心波長 800 nm、繰り返し周波数 82 MHz のモードロック Ti: Sapphire レーザーを用いて、テラヘルツ波の発生、検出を行った。また、ロックインアンプの時定数を 300 ms、同期周波数を 2 kHz とした。また、液晶の屈折率測定に用いた系を図 5.2 に示す。まず、ワイヤーグリッド偏光子でテラヘルツパルス波を直線偏光とし、水平配向処理を施した空セルの透過テラヘルツパルス波を測定した後、E44 もしくは E47 を空セルに注入した。液晶セルを回転することで、直線偏光となったテラヘルツ波が感じる屈折率を、異常光屈折率 n_e もしくは常光屈折率 n_o に設定して測定した。液晶セルを透過した後もワイヤーグリッド偏光子を設置した。

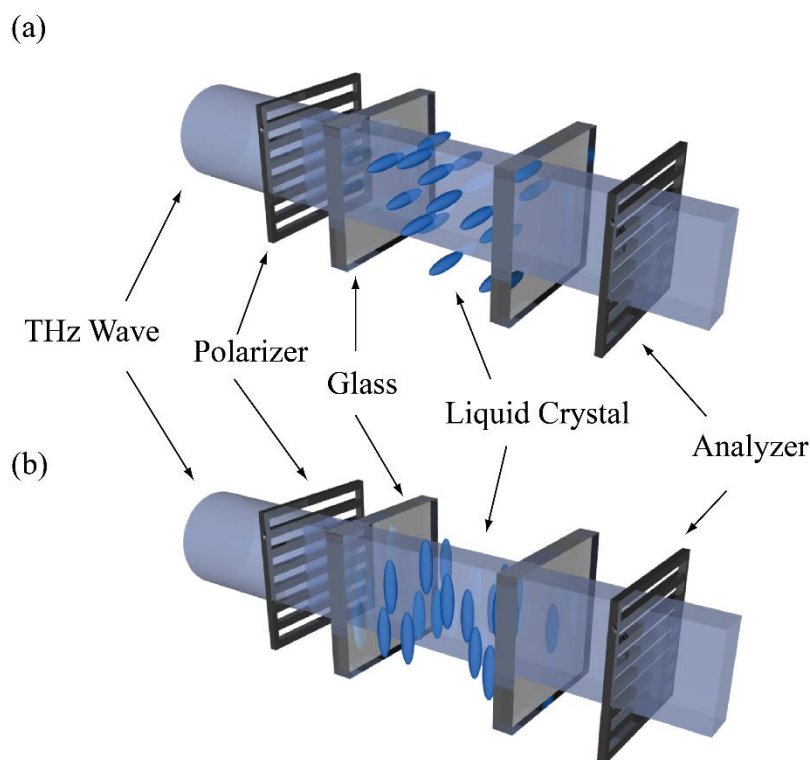


図 5.2 テラヘルツ帯における液晶試料の透過強度測定系。(a) n_o 測定系 (b) n_e 測定系であり、測定する屈折率に合わせ、サンドイッチセルを偏光方向に対して回転させる。

液晶以外の材料については得られた透過強度にフーリエ変換を適用し複素屈折率を、液晶試料については空セルをリファレンスとして液晶試料単独での透過強度を算出し、複素屈折率及び複屈折を得た。詳しい計算式は 1.6.3 節に記述しているが、計算に必要な各試料の厚さを表 5.1 にまとめる。

表 5.1 複素屈折率及び消衰係数の測定を行った各試料の厚さ

試料	テフロンシート	PET シート	合成石英	無水合成石英
厚さ[μm]	1.0×10^3	7.5×10	1.0×10^3	3.7×10
試料	カバーガラス	E44(液晶層厚)		E47(液晶層厚)
厚さ[μm]	1.5×10^2	3.5×10^2		3.5×10^2

5.2.3 実験結果及び考察

E44 の複素屈折率及び複屈折を図 5.3 に示す。エラーバーは標準偏差を表している。可視域における E44 の複屈折と同様に、テラヘルツ帯における複屈折も正であることがわかった。0.2-2.0 THz において n_o は 1.53-1.59、 n_e は 1.71-1.75 の幅で変化しているが、大きな分散は確認できなかった。複屈折は 0.13-0.18 であった。消衰係数を見ると、1.0-2.0 THz の領域で大きくなっている。これにより E44 に用いられている液晶分子固有の吸収がこの領域に存在していることがわかる。図 5.4 に E47 の測定結果を示す。E44 の場合と同様にエラーバーは標準偏差を表している。 n_o は 1.52-1.58、 n_e は 1.66-1.68 の幅で変化した。複屈折は 0.10-0.14 であり、E47 より小さい値を示した。消衰係数は 1.1-1.8 THz の領域で大きくなっており、E47 に用いられている液晶分子固有の吸収が存在していることがわかる。E44 と E47 の両方の消衰係数において、0 より小さい値を示している箇所があるが、これは、液晶と合成石英の境界における屈折の影響である。すなわち、本測定系ではサンプル上にテラヘルツ波の焦点が位置するように絞っているため、屈折の影響で焦点位置が変わり、ディテクターに入射するテラヘルツ波の光量が増加したためで

ある^[41]。いずれにせよ、E44 及び E47 の大きな吸収は確認できず、光学素子用途として使用出来ることが示された。

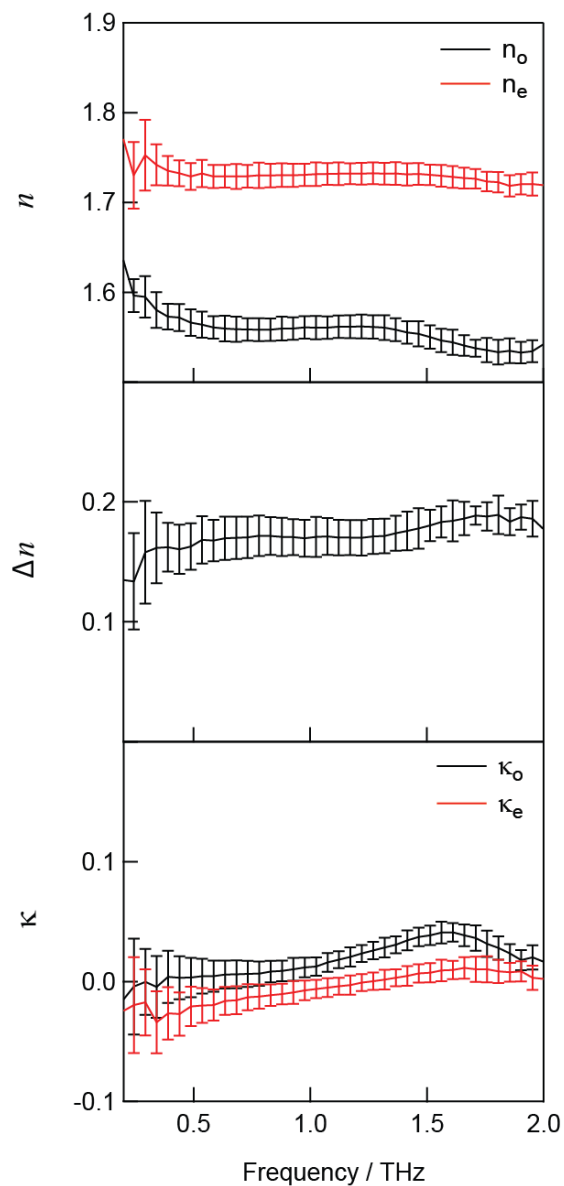


図 5.3 E44 のテラヘルツ帯における複素屈折率 n, κ 及び複屈折 Δn 。
複素屈折率は、常光成分(n_o, κ_o)を赤色で、異常光成分(n_e, κ_e)を黒色で示している。

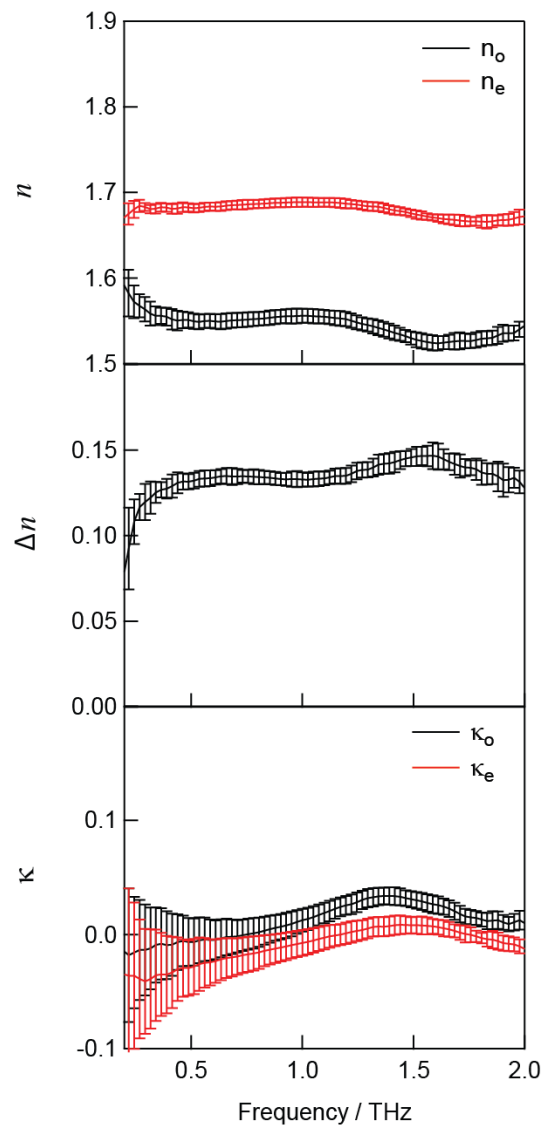


図 5.4 E47 のテラヘルツ帯における複素屈折率 n 、 κ 及び複屈折 Δn 。

複素屈折率は、常光成分(n_o 、 κ_o)を赤色で、異常光成分(n_e 、 κ_e)を黒色で示している。

他の試料の測定結果を図 5.5 に示す。カバーガラスの透過率低下が顕著であり、2.0 THz において透過率 0.22%となっている。カバーガラスの主成分は硼珪酸であり、合成石英や無水合成石英には含まれないホウ酸が含まれるため、両者と比較して損失が大きいと考えられる。一方で、合成石英や無水合成石英もテラヘルツ波の周波数上昇に従って透過率が低下している。PET シートも高周波数領域で透過率が下がっており、この傾向を示さなかったのは安定して高い透過率を保ったテフロンシートのみであった。なお、透過率に現れている振動は多重反射によるものであり、このままフーリエ解析をしても正しい結果を得ることが困難である。そこで、図

5.6 に示すように、多重反射成分は時間的に遅延が生じていることを利用し、時間領域波形から当該成分を取り除いた上でフーリエ変換を行った。複素屈折率の実部に関しては、カバーガラスを除いて波長依存性は確認できなかった。1 THz において、最も大きい屈折率を示したカバーガラスで $n = 2.48$ 、一番小さい値を示したテフロンシートで $n = 1.42$ であった。また、無水合成石英とテフロンシートの消衰係数が最も小さく、誘電体多層膜の材料として適していることがわかる。一方で、カバーガラス及び低・高周波数領域における PET シートは他の試料より非常に高い消衰係数を示した。合成石英の消衰係数は 2.0 以下と無水合成石英に比較すると消衰係数が高かった。テラヘルツ波は水分に強く吸収されるため、合成石英に含まれる水分が原因である。

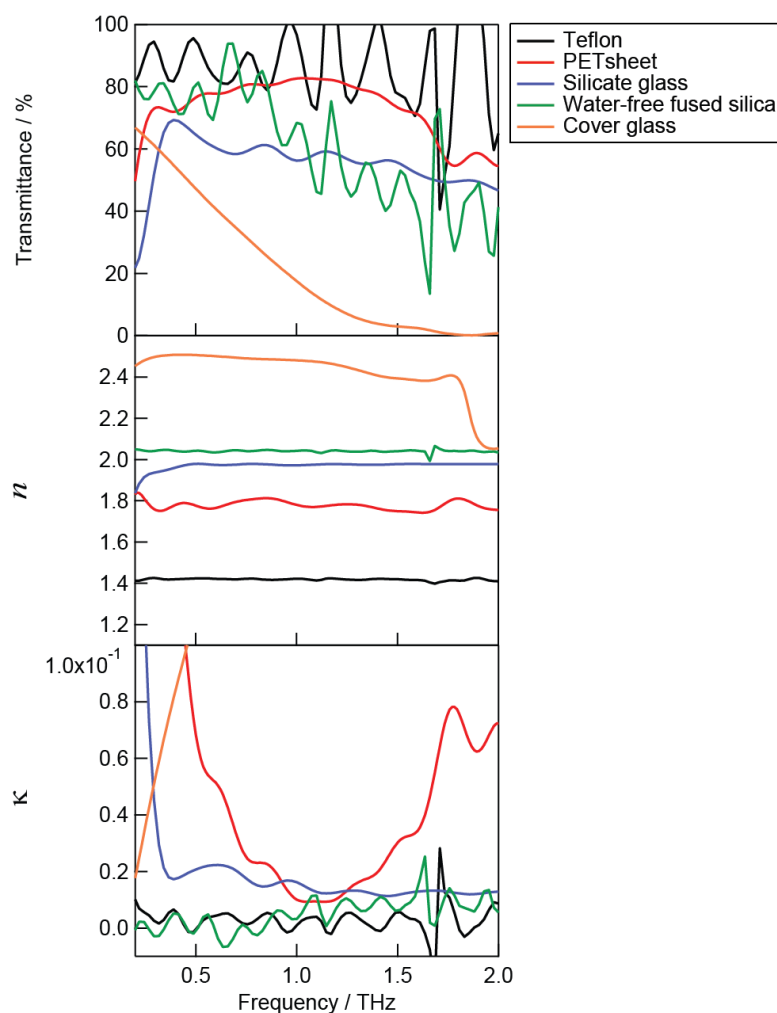


図 5.5 各試料の透過率 Transmittance 及び複素屈折率 n, κ 。

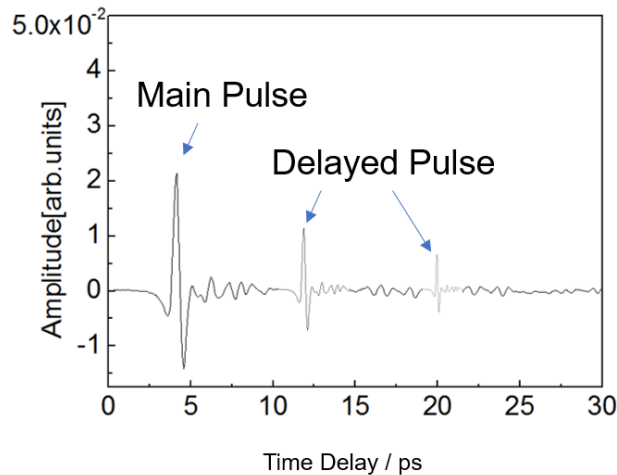


図 5.6 THz-TDS により得られた、多重反射により時間的に遅延して
検出されたパルス(Delayed Pulse)を含む時間領域波形。

5.3 液晶を内包するエタロンの設計、作製及び評価

5.3.1 エタロンとは

エタロンとは、1800年代の終わりに Charles Fabry と Alfred Perot が初めて作製した素子で、高反射率の 2 枚の平行平板の鏡を、ある距離だけ離し向かい合わせた構成となっている。極めて高い分解能の分光素子であると共に、レーザー共振器としても用いられる。2 枚の鏡の内一方の鏡を動かして間隙長を変化させることが出来る場合、干渉計と呼ばれる。また、2 枚の鏡がスペーサーなどを挟んで固定された場合(すなわち、間隙長が固定されている場合)ファブリ・ペローエタロン (Fabry・Perot Etalon)、もしくは単にエタロンと言われるが、本研究においてはエタロンと呼ぶこととする。

エタロンに使用する鏡として、本研究では誘電体多層膜を使用する。誘電体多層膜とは、屈折率の異なる誘電体を交互に積層した構造であり、特定の波長を反射する性質を有している。この反射は金属ミラーとは異なりブラッグ反射 (Bragg reflection) に起因しているため、光に対して

吸収の少ない誘電体を材料として用いた場合、熱の発生量を極めて少なく抑えることが出来る。

いま、図 5.7 に示すような屈折率が n_1 、 n_2 の誘電体を周期 a で積層した誘電体多層膜を考える。この周期構造の平均屈折率は

$$n_{av} = \sqrt{n_2^2 + (n_1^2 - n_2^2)f} \quad (f = d/a) \quad (5.1)$$

と表すことが出来る。この場合、ブラッグ反射の条件は、自然数 m を用いて

$$m \frac{\lambda}{n_{av}} = 2a \quad (5.2)$$

となる。つまり、波数が

$$k = \frac{2\pi}{\lambda/n_{av}} = \frac{m\pi}{n_{av}a} \quad (5.3)$$

の時、ブラッグ反射が生じることがわかる。

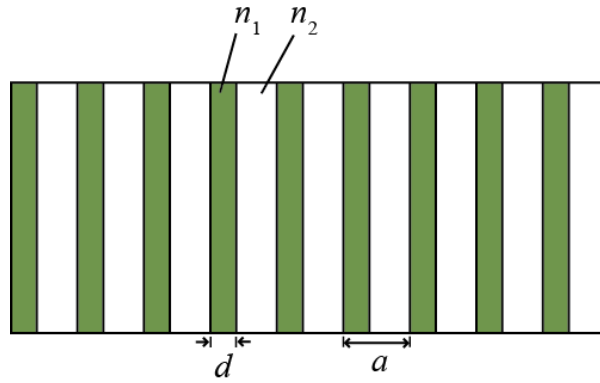


図 5.7 誘電体多層膜の模式図。 n_1 、 n_2 はそれぞれの誘電体の屈折率。
 d は屈折率 n_1 の誘電体の厚さ、 a は積層構造の周期。

次に、エタロンの模式図を図 5.8 に示す。ここでは、5 周期の多層膜を向かい合わせて設置している。エタロンに光を入射した場合、光が透過しない周波数帯であるストップバンド中に鋭い透過ピークが発現する。この透過ピークは多重干渉を起源としており、発現するための間隙長 d_{gap} の条件は

$$d_{\text{gap}} = m \frac{\lambda}{2n_3} \quad (5.4)$$

であり、 m は正の整数、 n_3 は間隙を満たしている媒質の屈折率、 λ は波長である。すなわち、波長以下の間隙長で機能する素子であるということがわかる。

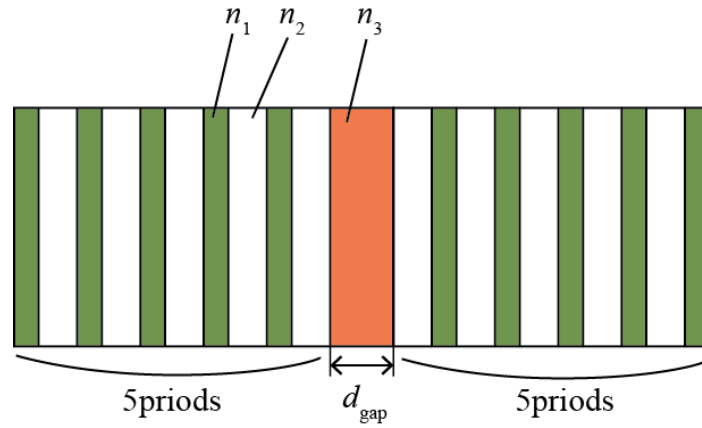


図 5.8 誘電体多層膜を用いたエタロン。 d_{gap} が間隙長、

n_1 、 n_2 はそれぞれの誘電体の屈折率、 n_3 は間隙を致している媒質の屈折率。

5.3.2 4×4 マトリクス法による光伝播解析手法

エタロンの基本的な光学特性の多くは、電磁波の基本方程式であるマクスウェルの方程式を解くことで求めることが出来る。解析方法は、平面波展開法、時間領域差分法、有限要素法、伝播マトリクス法、散乱マトリクス法など様々な手法を用いることが可能である。ここでは、本研究で用いている Berrman によって提唱された 4×4 マトリクス法の概略について述べる^[72]。

SI 単位系で Maxwell 方程式は、

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (5.5)$$

$$\text{rot}\mathbf{H} = -\frac{\partial\mathbf{D}}{\partial t} \quad (5.6)$$

$$\text{div}\mathbf{D} = 0 \quad (5.7)$$

$$\text{div}\mathbf{B} = 0 \quad (5.8)$$

である。ただし、媒質中に電荷、電流はないものとしている。また、 $\mathbf{D}$ と $\mathbf{B}$ はそれぞれ、

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (5.9)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (5.10)$$

である。ここで、 ε_0, μ_0 はそれぞれ真空の誘電率と透磁率である。

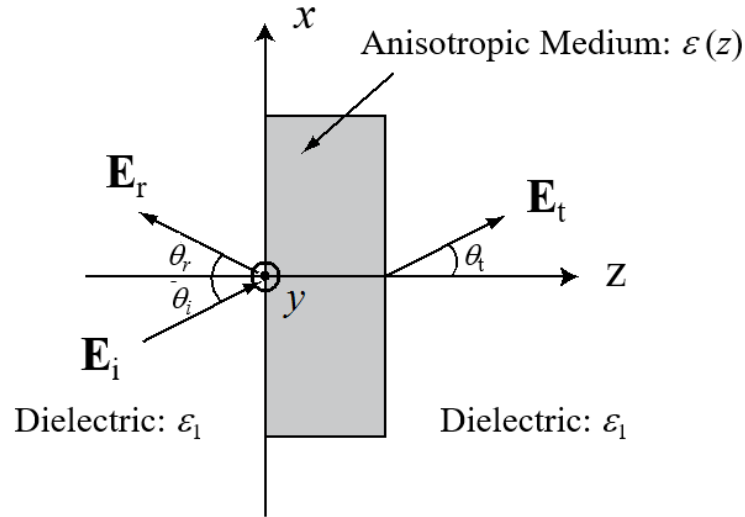


図 5.9 誘電率 ε_1 の媒質から誘電率 ε の異方性媒質へ入射角 θ_i で入射した光 $\mathbf{E}_i$ と、反射角 θ_r の反射光 $\mathbf{E}_r$ 、及び透過角 θ_t の透過光 $\mathbf{E}_t$ 。

図 5.9 のように、 xy 面内を伝搬する光を考えると、誘電率 ε が z のみに依存する場合には、電磁界はそれぞれ次式で表せる。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0(z) \exp(ik_x x + ik_z z - i\omega t) \quad (5.11)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0(z) \exp(ik_x x + ik_z z - i\omega t) \quad (5.12)$$

式(5.11), (5.12)をマクスウェル方程式に代入し、 x 軸方向の連続性を考慮して行列形式で表すと

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} E_{0x} \\ H_{0y} \\ E_{0y} \\ H_{0x} \end{bmatrix} = \frac{i\omega}{c} \begin{bmatrix} -\frac{\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} \frac{ck_x}{\omega} & 1 - \frac{1}{\varepsilon_{33}} \left(\frac{ck_x}{\omega} \right)^2 & -\frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} \frac{ck_x}{\omega} & 0 \\ \varepsilon_{11} - \frac{\varepsilon_{11}\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{31}} & -\frac{\varepsilon_{13}}{\varepsilon_{33}} \frac{ck_x}{\omega} & \varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{13}\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{32}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ \frac{\varepsilon_{23}\varepsilon_{31}}{\varepsilon_{33}} - \varepsilon_{21} & \frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{33}} \frac{ck_x}{\omega} & \left(\frac{ck_x}{\omega} \right)^2 - \varepsilon_{22} + \frac{\varepsilon_{23}\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{33}} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{0x} \\ H_{0y} \\ E_{0y} \\ H_{0x} \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

となる。ここで、比誘電率 ε を

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

とした。

電磁界成分からなるベクトルを $\Psi(z) = (E_x, H_y, E_y, H_x)^T$ とすると、式(5.13)は下式となる。

$$\frac{d\Psi(z)}{dz} = \frac{i\omega}{c} \mathbf{D}(z) \Psi(z) \quad (5.15)$$

ここで $\mathbf{D}(z)$ は微分伝搬マトリクスである。媒質の厚みを d とすると $\Psi(d)$ は

$$\Psi(d) = \exp\left(i \frac{\omega}{c} \mathbf{D} d\right) \Psi(0) = \mathbf{P} \Psi(0) \quad (5.16)$$

と表せる。ここで、 $\mathbf{P}$ は局所伝搬マトリクスと呼ばれ、

$$\mathbf{P} = \exp\left(i \frac{\omega}{c} \mathbf{D} d\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(i \frac{\omega d}{c}\right)^n \mathbf{D}^n \quad (5.17)$$

となる。実際の計算では、 $\mathbf{P}$ は伝搬媒質の積として考えることができるので、厚さ d の媒質を厚さ Δz の伝搬媒質が積層した構造とし、セル全体では

$$\Psi(d) = \mathbf{P}(d - \Delta z) \mathbf{P}(d - 2\Delta z) \cdots \mathbf{P}(0) \Psi(0) = \mathbf{F} \Psi(0) \quad (5.18)$$

と表すことができる。ここで、入射光と反射光と透過光の電磁界を Ψ_i 、 Ψ_r 、 Ψ_t とすると、 $\Psi(0) = \Psi_i + \Psi_r$ 、 $\Psi(d) = \Psi_t$ となり、 $\mathbf{E}_i$ 、 $\mathbf{E}_r$ 、 $\mathbf{E}_t$ を求めることで、セルを伝搬する光の状態を得ることが出来る。

5.3.3 液晶内包系エタロンの設計

誘電体多層膜における反射帯の発現周波数帯は、構成材料の厚さと屈折率に依存する。反射帯の中心周波数は式(5.2)によって決定する。また、エタロンは、間隙を満たしている材料の厚さと屈折率に依存する透過ピークを反射帯中に有する。この間隙に液晶を導入した場合、外部から電界を印加するなどすれば、外場応答性により屈折率が変化し、透過ピークが発現する周波数をシフトすることが可能である。本節では、液晶を内包したエタロンを 4×4 マトリクス法により設計した。

5.2 節の測定により、誘電体多層膜の材料として、損失の少ないテフロンシート及び無水合成石英が適していることがわかった。しかしながら、テフロンシートは非常に柔らかく、精度の良い積層構造を作製することが難しい。加えて、可視領域において光を透過しないため、間隙中の液晶の配向状態の観察が難しい。そこで、テフロンシートより強度があり扱いやすい無水合成石英を使用し、無水合成石英と空気の積層構造とした。式(5.2)において中心周波数を 1 THz とし、計算した結果、無水合成石英の厚さは $37 \text{ }\mu\text{m}$ 、空気層の厚さは $75 \text{ }\mu\text{m}$ とすればよいことがわかった。ここで用いた屈折率は、無水合成石英が 2.05 、空気が 1.0 である。間隙に液晶を内包させた状態で 1 THz 付近に透過ピークを発現させるために、適切な液晶相厚の条件を 4×4 マトリクス法を用いて計算した。マクスウェル方程式を時間について微分し、行列形式で表すと式(5.13)を得られるが、ここでは z 軸方向のみの一次元の伝播を考えるので、 $k_x = 0$ となる。したがって、式(5.13)は、

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} E_{0x} \\ H_{0y} \\ E_{0y} \\ H_{0x} \end{bmatrix} = \frac{i\omega}{c} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ \epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xx}\epsilon_{zx}}{\epsilon_{zz}} & 0 & \epsilon_{xy} - \frac{\epsilon_{xz}\epsilon_{zy}}{\epsilon_{zy}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ \frac{\epsilon_{yz}\epsilon_{zx}}{\epsilon_{zz}} - \epsilon_{yx} & 0 & -\epsilon_{yy} + \frac{\epsilon_{yz}\epsilon_{zy}}{\epsilon_{zz}} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{0x} \\ H_{0y} \\ E_{0y} \\ H_{0x} \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

となる。この微分伝播マトリクスにエタロンの屈折率分布を代入し、テラヘルツ波が伝播する全経

路の微分伝播マトリクスを求めることで、エタロンを伝播するテラヘルツ波の状態を知ることができる。

図 5.10 に本計算で用いたモデル図を示す。先ほど計算した厚さの無水合成石英 4 枚と空気層 3 層を積層した誘電体多層膜を二つ平行に向かい合わせ、その間に液晶が内包されている系をモデルとして計算した。液晶はホメオトロピック配向とし、分子長軸方向が z 軸と平行であるとした。このモデルを用いて計算した結果、最適な液晶層の厚さは $100\ \mu\text{m}$ であることがわかった。計算により得られた透過スペクトルを図 5.11 に示す。反射帯中に透過ピークが発現し、液晶の n_o 、 n_e の変化に応じて透過ピークの発現周波数も変化していることがわかる。ここで用いた液晶は E47 であり、屈折率は $n_o = 1.56$ 、 $n_e = 1.69$ とした。なお、E44 ではなく E47 を用いた理由は後述する。この計算結果から液晶を含むエタロンを設計し(図 5.12)、この設計を元に素子を作製した。

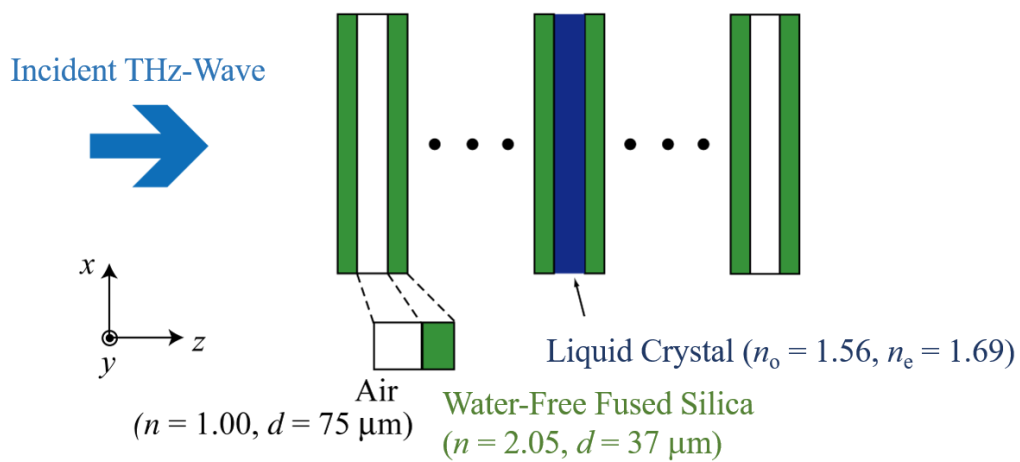


図 5.10 4×4 マトリクス法で用いた液晶を含むエタロンのモデル図

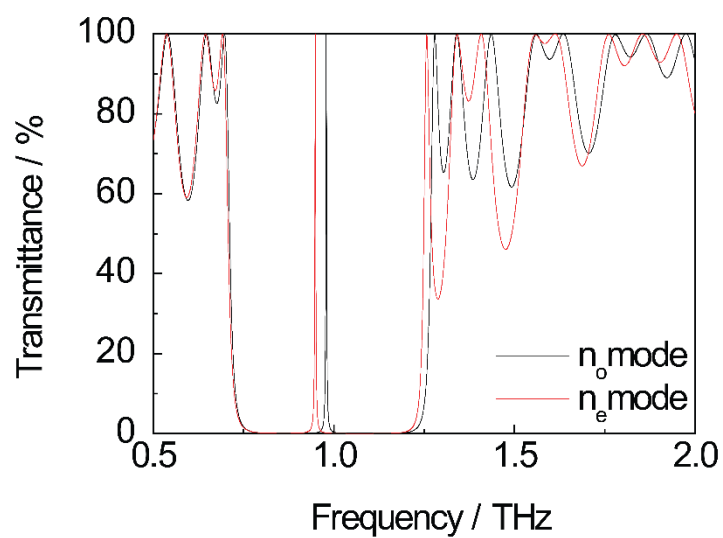


図 5.11 E47 を内包した無水合成石英と空気層の積層構造からなるエタロンにおける透過率の周波数依存性の計算結果。

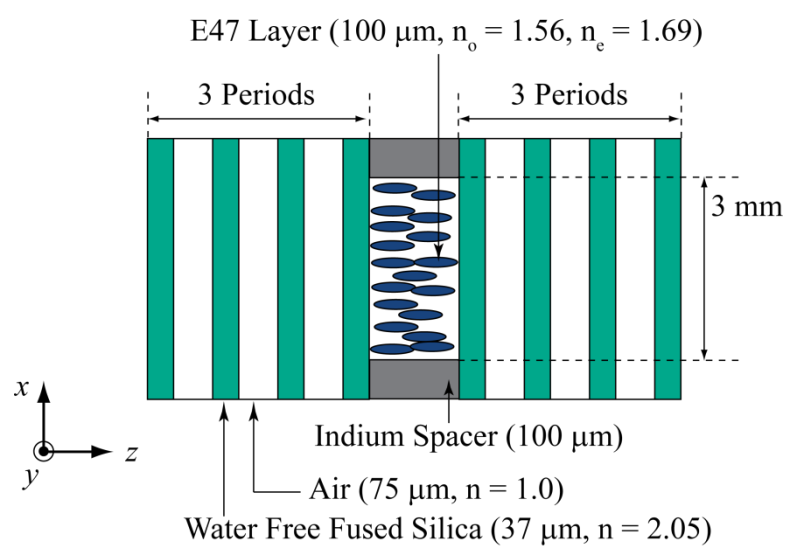


図 5.12 設計したエタロンの模式図。

5.3.4 液晶内包系エタロンの作製

液晶を内包した無水合成石英と空気層を積層したエタロンの作製手順を説明する。 2×2 cm、厚さ $37 \mu\text{m}$ の無水合成石英を 8 枚、 2×2 cm、厚さ $75 \mu\text{m}$ の PET シートを 6 枚用意した。なお、PET シートはテラヘルツ波透過用に中央に 6 mm 径の穴を開け、ヤスリで断面を整えた。厚さ $100 \mu\text{m}$ のインジウム板を 2 枚用意した。また、液晶層の両サイドに位置する無水合成石英には、垂直配向剤 (JSR, JALS-2021-R2) を塗布し、初期配向が垂直配向となるようにした。 2.1×2.1 cm の溝を掘ったアクリル板を治具として (図 5.13 (a))、その溝に無水合成石英、PET シートの順番で 3 周期分積層し、4 周期目に 2 枚のインジウム板を 3 mm 離して設置し、等方相の E47 を垂らした。その上に再び無水合成石英、PET シートの順で 3 周期分積層していき、最後に蓋を閉めてエタロンを作製した。

図 5.13 (b) に作製したエタロンを示す。アクリル製治具の横から、電極兼スペーサーとして用いているインジウム板を介して E47 に電界を印加する。治具には 6 mm の穴を開けてあり、テラヘルツ波の光軸をこの穴の中央に合わせるように設置して測定した。蓋の締める力によって積層構造の精度が変化するため、ネジを締める力で調節できるようにした。

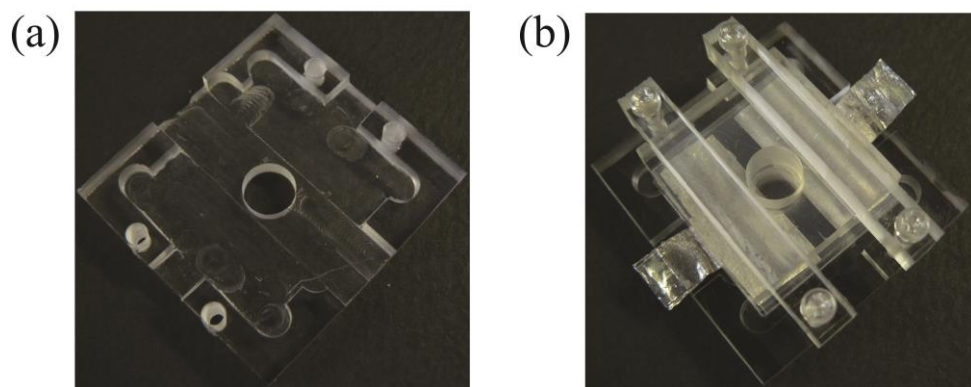


図 5.13 (a)アクリル板に溝を掘った治具及び (b) 当該治具を用いて作製したエタロンの写真。

液晶を挿入する際に良好な配向状態を得るためには等方相とする必要があるが、この際、治具ごと温度を上げなければならない E44 の液晶層から等方相への転移温度は 100 °C であり、これはアクリルのガラス転移点(80 °C -100 °C)より高温である。すなわち、E44 を用いる場合、ガラス転移点よりアクリルの温度を上げなければならず、結果として、アクリル製治具の破壊を招いてしまう。したがって、本実験で用いる液晶は、ガラス転移点より低い 61 °C で等方相に相転移する E47 とした。また、蓋を抑えるネジにステンレスネジを用いた場合、アクリルの熱膨張率(線膨張率)がステンレスの約4倍程度であることにより熱応力が生じる。このことも治具の破壊の原因となるため、ネジもアクリル製のものを使用した。なお、例えばガラス転移点が 145 °C 程度であるポリカーボネイトを治具として用いれば、E44 も使用可能となる。

無水合成石英と空気層の積層構造の断面図を図 5.14 に示す。同図では空気層の存在する箇所に PET シートが見える。幅が広い方が PET シート、狭い方が無水合成石英である。ほぼ一定の厚さで積層出来ていることがわかる。

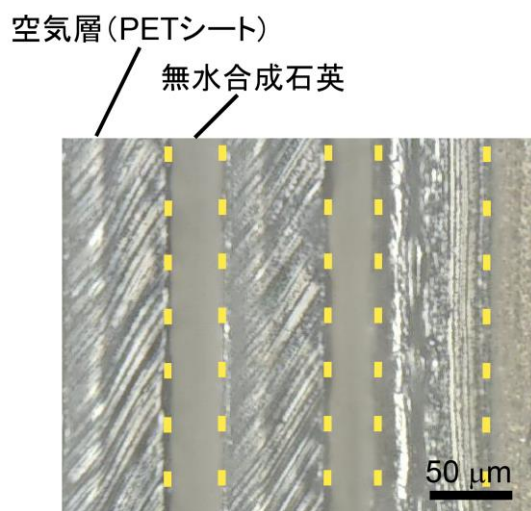


図 5.14 無水合成石英と空気層から成る積層構造の断面の光学顕微鏡像。
黄色の破線は無水合成石英と空気層(PET シート)の境界線を表す。

5.3.5 実験結果及び考察

作製したエタロンのテラヘルツ帯における特性評価には THz-TDS を用いた。直線偏光にした入射テラヘルツ波は、電界が印加されていない状態 (E_{off}) では n_o を感じ、電界が印加された状態 (E_{on}) になると液晶分子が電界方向に再配向するため n_e を感じるようになる (図 5.15)。印加電界は 5.0 kV/cm、1.1 kHz とした。

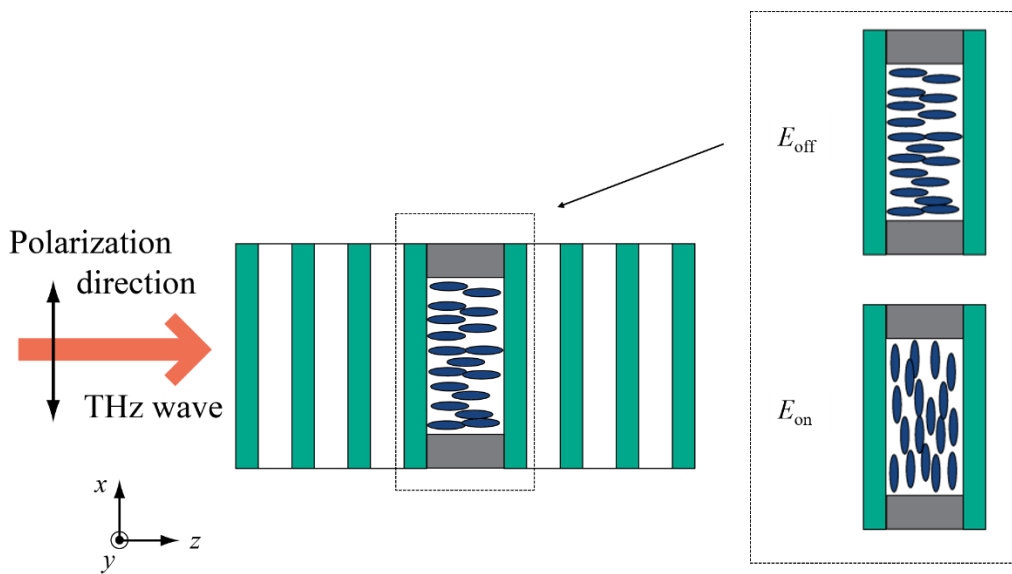


図 5.15 電界無印加時 (E_{off}) 及び印加時 (E_{on}) におけるエタロンに内包された液晶の配向方向。

本素子の透過スペクトルを図 5.16 に示す。ストップバンド中に n_o モード、 n_e モードの透過ピークがそれぞれ異なる周波数に発現している。その周波数は、 n_o モードが 1.025 THz、 n_e モードが 1.013 THz であり、12 GHz の透過ピークシフトが確認できた。高周波数側における透過率の低下は、5.2 節で確認された E47 と無水合成石英の吸収が原因である。更に、透過ピークの透過率が図 5.11 で示した計算結果より低くなっていることがわかる。これは空間的な厚さムラを反映した結果である。すなわち、テラヘルツ波のビーム径が 2～3 mm と有限の値を持っているため、その空間内に厚さムラが分布していると、測定データは各厚さにおける透過ピークを全て平均した包絡線となり、最終的に得られる透過ピークの透過率が減少してしまう。テラヘルツ波のビーム

径を回折限界まで小さくする、積層精度を向上するなどの対策で透過率を上げることが可能であると考えられる。

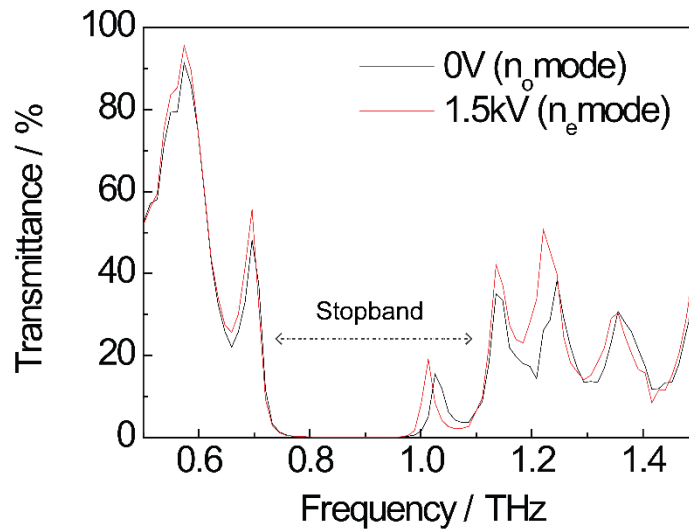


図 5.16 作製した E47 を内包したエタロンの透過スペクトル。
ストップバンド中に n_o モード、 n_e モードの透過ピークが確認できる。

また、図 5.11 の透過スペクトルと比較すると、ストップバンド及び透過ピークの発現周波数が異なることがわかる。これは次のことが原因であると考えられる。すなわち、スペーサーとして用いた PET シートに穴を開けた際に出来たバリが完全に除去できておらず、①このバリによって設計より空気層が厚くなっている。また、②液晶層を挟んでいる無水合成石英が、隣接する PET シートのバリによって押し曲げられ、結果として設計より液晶層が薄くなっている。これらのことを確認するために、図 5.17(a) に赤線で示した PET シートの穴の縁をレーザー顕微鏡 (KEYENCE, VK-9710) によって観察したところ、ヤスリでは除去しきれなかったバリが確認された (図 5.17(b))。この PET シートのバリ高は約 $15\ \mu\text{m}$ であったが、いくつかの PET シートを観察した結果、その高さは $12 - 20\ \mu\text{m}$ であることがわかった (表 5.2)。この結果を元に、空気層を $90\ \mu\text{m}$ 、液晶層を $75\ \mu\text{m}$ として再計算を行った。図 5.18 に示した再計算結果と測定結果のスペクトルを見ると、比較的よく一致していることがわかる。

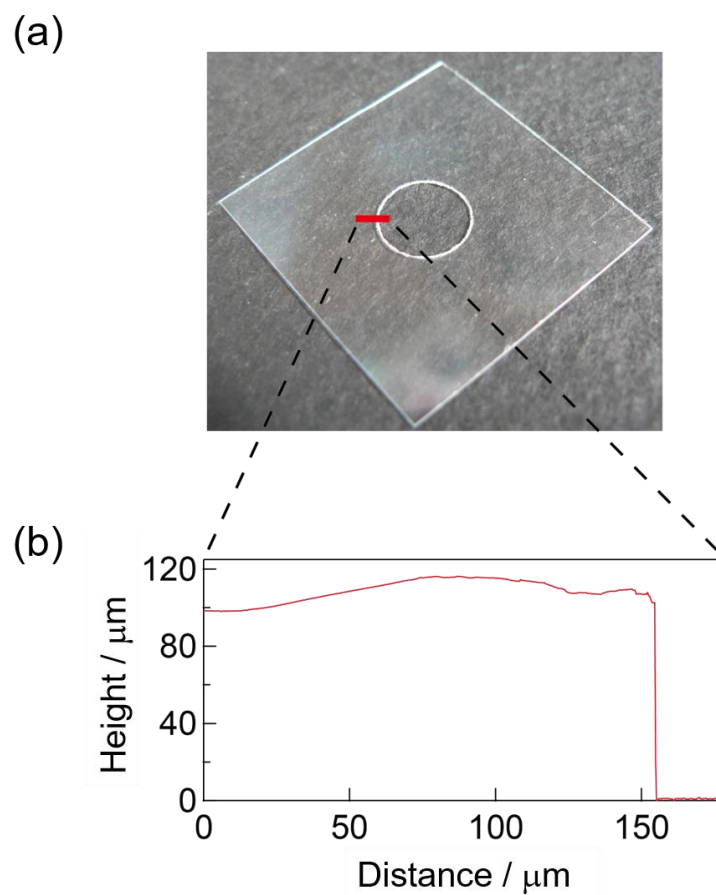


図 5.17 (a)穴を開けたPETシートの写真。赤線はレーザー顕微鏡で観察した箇所を示す。(b)赤線で示した箇所の高さ方向のプロファイル。

表 5.2 PET シートのバリ高の測定結果

	Smample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5
バリ高 [μm]	1.3×10	1.5×10	2.0×10	1.2×10	1.6×10

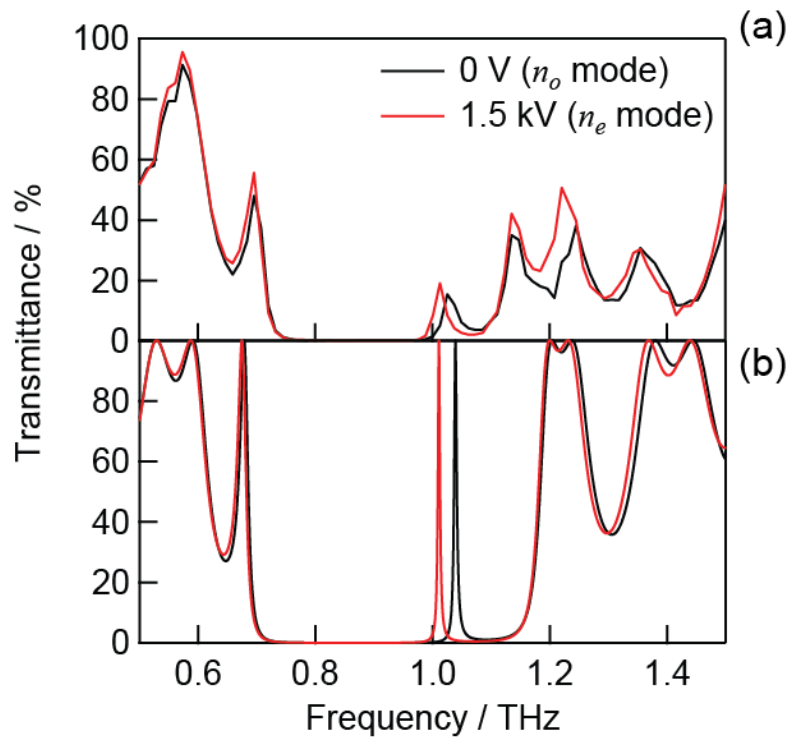


図 5.18 液晶を内包したエタロンの(a)実験により得られた透過率の周波数依存性及び (b) 4×4 マトリクス法による計算結果。

設計と異なる厚さの液晶層が得られたため、 5.0 kV/cm の電界印加時におけるエタロンに内包された E47 の配向状態について、厚さ $75 \text{ }\mu\text{m}$ の垂直配向液晶セルにおけるリタデーション変化を観察することで評価した。測定系の模式図を図 5.19 及び図 5.20 に示す。E47 垂直配向セルを、液晶分子の長軸方向(n_e)が光の伝搬方向と平行になるように直交した偏光子間に設置した(図 5.19)。この際、電界印加時の液晶のダイレクタと偏光子のなす角を 45° とした(図 5.20)。作製したセルを透過してくる透過光強度の電界依存変化を測定することで、液晶の配向状態の観察が出来る。

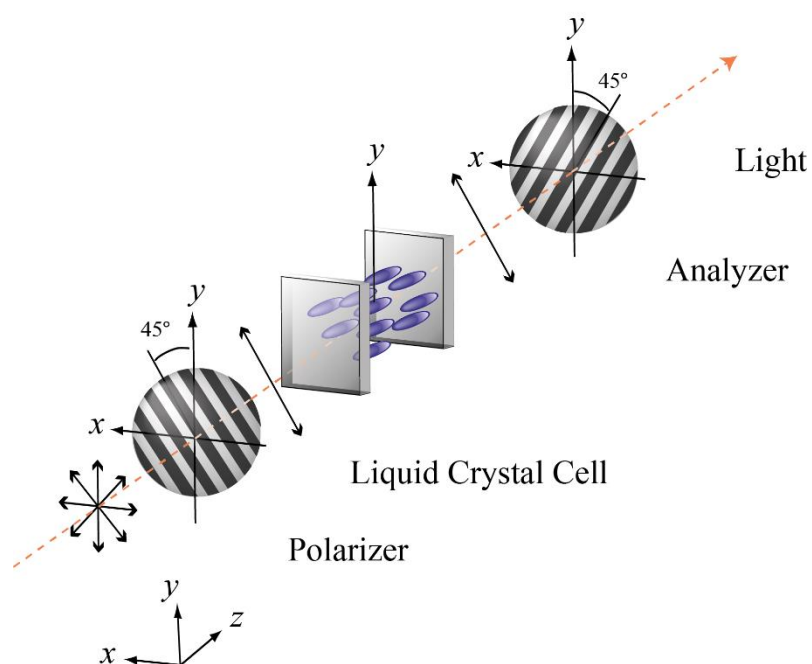


図 5.19 電界無印加時のリタデーション測定系の模式図。

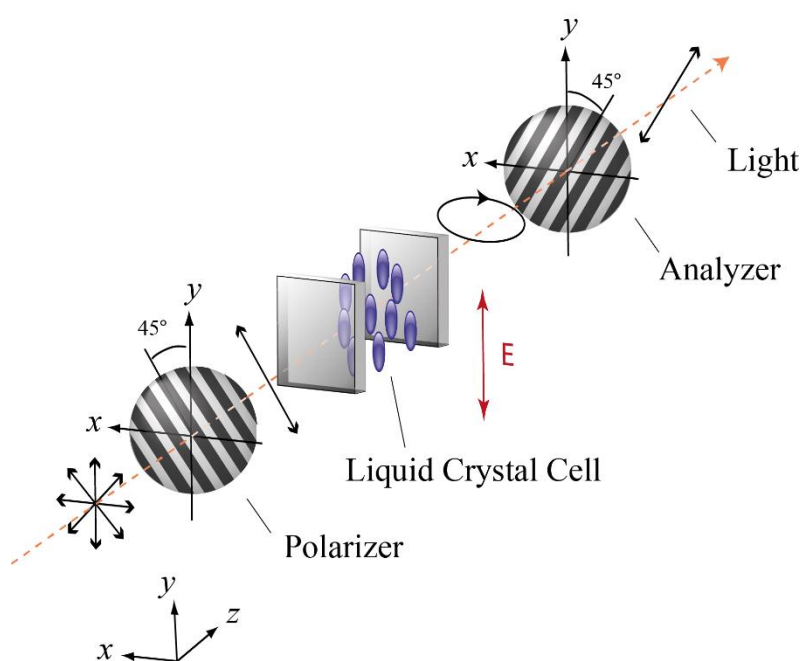


図 5.20 電界印加時のリタデーション測定系の模式図。

この規格化透過光強度 I_1 とリタデーション R は下式で結びつけられる。

$$I_1 = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\pi R}{\lambda} \quad (R = \Delta n d) \quad (5.20)$$

λ は波長、 Δn は複屈折、 d はセル厚である。セル厚は $75 \mu\text{m}$ で固定されているため、上式における未知のパラメータは複屈折のみであり、複屈折は液晶のダイレクタによって決定される。このことは定性的には以下のように説明できる。電界が印加されていない状態では入射光は n_o のみ感じるため、偏光状態及び方向が変わらず検光子を透過することができない(図 5.19)。一方、電界が印加され液晶分子が再配向すると、入射光はリタデーションを感じ始め、直線偏光から楕円偏光となり検光子を透過できるようになる(図 5.20)。このリタデーションを電界強度に対して式 (5.20)により算出することで、ある電界における液晶の配向方向がわかる。完全に再配向した状態、すなわち、ダイレクタと電界が平行となった時に、リタデーションは最大となる。図 5.21 に示す計算結果より、液晶再配向のしきい値電界は 430 V/cm であり、エタロンに印加した 5.0 kV/cm において、リタデーションが定常状態であることがわかる。

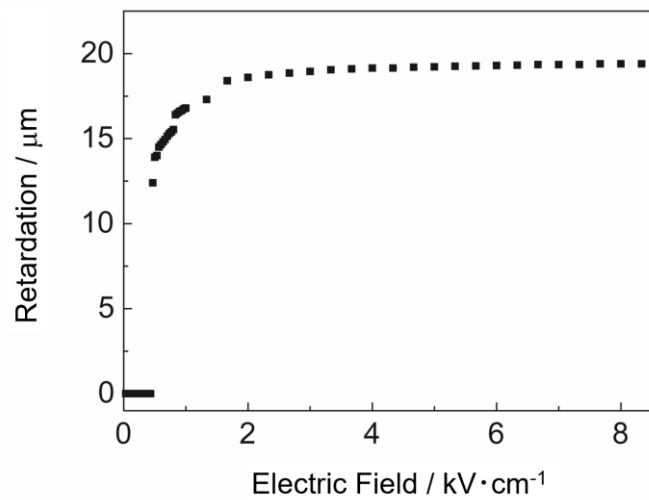


図 5.21 E47 垂直配向セルの印加電界によるリタデーション変化。

5.4 応答速度の評価

本節では、前節までに作製した素子で実装した厚さ $75\ \mu\text{m}$ の液晶層における応答速度を測定した。図 5.22 に測定系の模式図を示す。偏光子と検光子を互いに直交させ、その間に E47 垂直配向セルを設置した。E47 セルでは、ガラス基板間に $75\ \mu\text{m}$ 厚のアルミ電極兼スペーサーを $3\ \text{mm}$ 離して平行に設置した。また、JALS-2021-R2 (JSR) をスピコートした後、オーブンで焼成して垂直配向処理を行った。光源には波長 $632.8\ \text{nm}$ の He-Ne レーザーを用い、偏光子-E47 セル-検光子の系を透過してきた光をフォトダイオードで検出し、オシロスコープで測定した。5.3.5 節で行ったリタデーション測定と同じ測定原理であるが、電界印加による透過光強度の過渡応答を測定することで、応答速度を得ることができる。

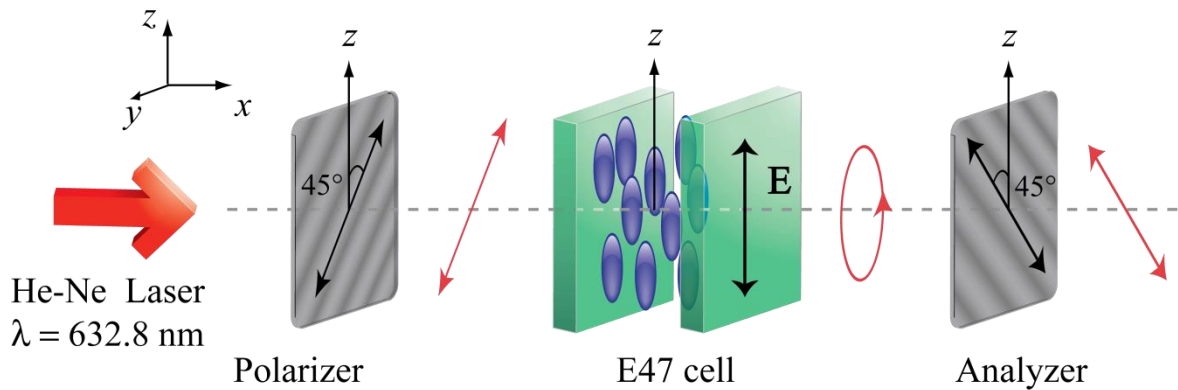


図 5.22 応答速度測定系。偏光子(Polarizer)を透過した He-Ne レーザーが E47 の複屈折を感じることで偏光状態が変化し、検光子(Analyzer)を透過する透過光強度が変化する。電界 E を印加した際の透過光強度の時間依存変化を測定することで応答速度を得ることが出来る。

本節では、次の 2 つの応答速度について考える。一つは印加電界を除去した時の応答速度 (decay time, τ_d)、もう一つは電界を印加した時の応答速度 (rise time, τ_r) である。垂直配向処理された液晶の場合、それぞれの応答速度は下式で表される^[73]。

$$\tau_d = \frac{\gamma_1 d^2}{K \pi^2} \quad (5.21)$$

$$\tau_r = \frac{\gamma_1 d^2}{K \pi^2 \left\{ \left(\frac{V}{V_{th}} \right)^2 - 1 \right\}} \quad (5.22)$$

ここで、 γ_1 は粘性係数、 d は液晶層厚、 K は液晶の弾性係数、 V_{th} は閾値電圧、 V は印加電圧を表す。液晶が垂直配向から水平配向となる時は、曲がり弾性係数と広がり弾性係数の両方を考慮しなければならないが、ここでは簡単のため、両方の弾性係数をまとめて K とした。なお、応答速度は、最大透過光強度を1.0とした時、強度が0 - 0.9と変化するのに要した時間を τ_d 、1.0 - 0.1と変化するのに要した時間を τ_r と定義した。

図 5.23 に測定した結果を示す。この結果から、応答速度は $\tau_d = 12.2$ s、 $\tau_r = 5.3$ sであることがわかった。この速度は、これまで報告されてきたテラヘルツ帯液晶素子よりも高速であり、最大で10倍以上の高速化に成功した^{[61]-[63]}。図 5.23 (b) の $x = 20$ には軸破断線を書いているが、測定に用いたオシロスコープの測定レンジの制限により20 s以上の時間は測定出来なかったため、それ以降は別に測定した透過光強度が0の時の値をプロットしてある。この処置は decay time の評価には影響していない。また、図 5.23 (a) において、電界が印加された直後に透過光強度が瞬間的に高くなっているが、これはバックフロー効果として説明できる。すなわち、液晶に急激に強電界を印加した場合、強電界によって弾性的な歪みが生じる。垂直配向状態の液晶に対してインプレーン方向に電界を印加した場合の最終的な状態は、初期状態から90°回転した水平配向状態であるが、この歪みによって液晶が瞬間的に90°以上回転させられ、その結果として、鋭いピークが発現している。この一連の現象をバックフロー効果と呼ぶ^[74]。また、図 5.23 (b) において透過光強度が振動している。これは、今回作製した液晶セルが厚いためリタデーションが大きいことが原因である。式(5.20) から、波長に対するリタデーションの割合が大きいほど透過光強度が振動することがわかる。この振動が rise time の測定結果において確認できなかったのは、測定に用いたオシロスコープの分解能では、高速な透過光強度の変化に追従できなかったためであると考えられる。

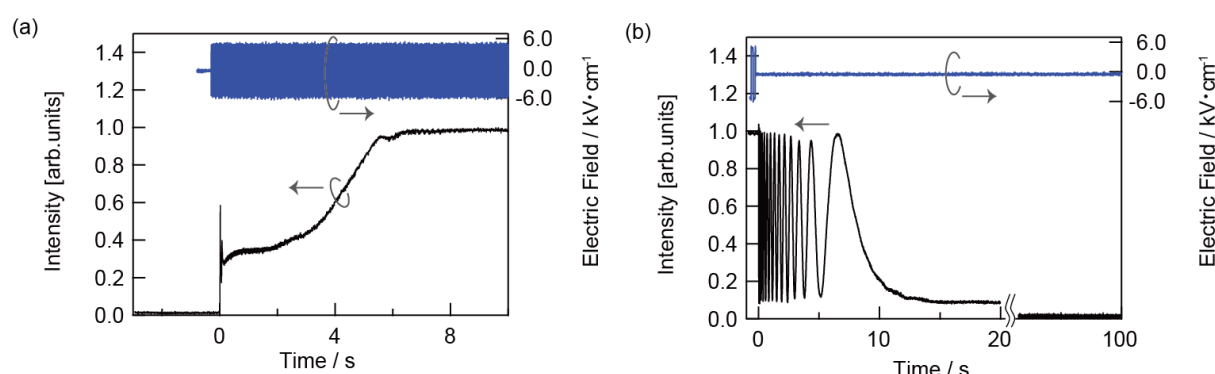


図 5.23 (a)印加した電界の波形(上部)、及び透過光強度の時間変化(下部)。
(b)除去した電界の波形(上部)、及び透過光強度の時間変化(下部)。

5.5 結言

本章では、液晶内包系エタロンを用いることで薄い液晶相層を実現し、テラヘルツ帯液晶素子の電界応答性の改善を試みた。複数の材料のテラヘルツ帯における光学特性を測定し、エタロンに用いる材料としてネマティック液晶 E47 及び無水合成石英を見出した。得られた光学特性を元にして 4×4 マトリクス法により、無水合成石英と空気層からなる誘電体多層膜ミラーを設計した。 $75 \mu\text{m}$ の液晶相を有する液晶内包系エタロンを作製し、電界を印加しながら透過光強度を測定したところ、ストップバンド中に発現する透過ピークにおいて 12 GHz のシフトを得ることが出来た。 $75 \mu\text{m}$ の液晶相を有する液晶セルにおける電界応答速度を測定したところ、電界を印加した際には 5.3 s 、電界を除去した際には 12.2 s の応答速度が得られた。この応答速度は従来のテラヘルツ帯液晶素子の 10 倍以上高速であり、電界応答性の向上が確認できた。

第6章 結論

本博士論文では、液晶内包系を用いた電界応答特性の改善に関して研究を行った。まず、光重合性液晶を用いた二光子光重合による分子配向性マイクロ構造の作製技術について検討し、同光重合性液晶の重合前後における誘電特性を評価した。得られた知見を基に、光重合性液晶を用いて作製された液晶内包系マイクロプレートの電界印加による回転運動を解析した。また、液晶を内包させたエタロンによりテラヘルツ帯液晶素子の電界応答特性の改善を試みた。本研究で得られた知見をまとめると以下のようになる。

光重合性液晶を用いた二光子光重合による分子配向性マイクロ構造の作製(第2章)

二光子光重合における分子再配向効果について検討した。光重合性でない液晶分子の光電場による再配向は報告されているが、光重合性液晶の再配向に関する研究はこれまででなかった。光重合性液晶の配向方向に対するレーザー偏光方向を 0° から 45° まで変化させたところ、 45° において最大の捻れ角を得た。この結果は他の液晶に関する報告と一致しており、光重合性液晶においても同様の再配向挙動を示すことがわかった。一方で、レーザー強度を強くすると、再配向による捻れ角は小さくなる傾向を示した。この結果はこれまでの報告とは異なるものであり、光重合性液晶に固有の性質であると考えられる。この結果は、二光子光重合は光電場による再配向より 10^3 以上高速であり、またレーザー強度が高くなるほど二光子光重合の発生確率が上昇し、再配向よりも優先的に光重合が起きたためであるとの知見を得た。

二周波駆動特性を有する光重合性液晶の誘電特性(第3章)

重合前の光重合性液晶は、分子短軸周りの回転に伴う緩和現象を示した。同緩和現象は ϵ'' において明瞭なピークとして確認でき、そのピーク値から得られたアレニウスプロットから活性化エネルギーは 87.9 kJ/mol と算出された。また、コール・コールプロットは単一の半円を示し、同緩和現象は単一の緩和現象であることがわかった。重合後の光重合性液晶は一方で、分子長軸

周りの回転に伴う緩和現象を示した。同緩和現象は a'' においてブロードなピークとして確認できた。アレニウスプロットから活性化エネルギーは 43.4 kJ/mol、コール・コールプロットから複数の緩和現象を含んだ緩和であることがわかった。また、重合前の誘電異方性は周波数の増加に伴って正から負へと変化したのに対し、重合後は負から正へと変化した。この変化は、重合反応によって、配向分極に主に寄与する分子の回転運動の回転方向が変化したことにより生じたものであるとの知見を得た。

光重合性液晶で作製した液晶内包系マイクロプレートにおける増幅された二周波駆動特性(第4章)

本章では、光重合性液晶で作製したマイクロプレートに未重合の光重合性二周波駆動液晶を内包させ、電界駆動特性の改善を試みた。光重合性液晶を用いて二光子光重合により作製したマイクロプレートに電界を印加したところ、マイクロプレートが有する誘電異方性により回転運動が誘起された。10 kHz、100 kHz の電界に対してそれぞれ平行方向から垂直方向、垂直方向から平行方向への回転が確認でき、各々が回転に要する時間は同様であった。すなわち、10 kHz の際は誘電異方性が正、100 kHz の際は誘電異方性が負であり、かつ誘電異方性の値も同様であることがわかった。温度変化におけるリタデーションの変化観察、及びモデル化したマイクロプレートの運動方程式解析により、マイクロプレートの二周波駆動特性が、内包した未重合の光重合性二周波駆動液晶により増幅されていることがわかった。第3章において測定した重合後の誘電異方性と比較すると、10 kHz の際は 0.02 から 1.7 に、100 kHz の際は 0.22 から -2.0 に変化していた。すなわち、第3章で得られた誘電異方性が増幅された結果、マイクロプレートの電界応答性が改善されたとの知見を得た。

また、内包された未重合の光重合性二周波駆動液晶の影響を調べるために温度を変化させた際の駆動特性を検証したところ、100 kHz の電界に対して、85°C を境として回転方向の反転が確認出来た、この回転方向の変化は誘電異方性の符号の変化を意味しており、未重合の光重合性二周波駆動液晶の温度変化に伴うクロスオーバー周波数の変化傾向と一致していた。

更に、周囲の液晶を二周波駆動特性を有しない液晶である 5CB に置換したところ、10 kHz、100 kHz の電界を印加した際は平行方向から垂直方向に回転したが、1 kHz の電界を印加した際には垂直方向から平行方向に回転した。この回転方向の変化は、第3章で得られた重合した光重合性二周波駆動液晶の誘電異方性の符号と一致していることを見出した。

本章で得られた知見は、光重合性液晶で作製したマイクロプレートに対して、液晶内包系を用いて二周波駆動特性を増幅した初めての例であり、今後のマイクロプレートの応用範囲拡大への寄与が期待できる。

液晶を内包したエタロンを用いることによる テラヘルツ帯液晶素子の応答速度改善(第5章)

複数の材料のテラヘルツ帯における光学特性を測定し、エタロンに用いる材料としてネマティック液晶 E47 及び無水合成石英を見出した。4×4 マトリクス法により、無水合成石英と空気層からなる誘電体多層膜ミラーを用いた液晶内包系エタロンを設計した。75 μm の液晶相を有するエタロンを作製し、電界を印加しながら透過光強度を測定したところ、ストップバンド中に発現する透過ピークにおいて 12 GHz のシフトを得ることが出来た。75 μm の液晶相を有する液晶セルにおける電界応答速度を測定したところ、電界を印加した際には 5.3 s、電界を除去した際には 12.2 s の応答速度が得られた。この応答速度は従来のテラヘルツ帯液晶素子の 10 倍以上高速であり、電界応答性の向上が確認できた。

参考文献

- [1] F. Simoni: Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals and Polymer Dispersed Liquid Crystals (World Scientific Publishing, Farrer Road, 1997)
- [2] J. L. West, "Phase Separation of Liquid Crystals in Polymers," Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt. **157**, 427-441 (1988).
- [3] P. S. Drzaic, "Reorientation Dynamics of Polymer Dispersed Nematic Liquid Crystal Films," Liq. Cryst. **3**, 1543-1559 (1988).
- [4] P. S. Drzaic, "Polymer dispersed nematic liquid crystal for large area displays and light valves," J. Appl. Phys. **60**, 2142-2148 (1986).
- [5] J. W. Doane, A. Golemme, J. L. West, J. B. Whitehead Jr., and B.-G. Wu, "Polymer Dispersed Liquid Crystals for Display Application," Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt. **165**, 511-532 (1988).
- [6] C. D. Sheraw, L. Zhou, J. R. Huang, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson M. G. Kane, I. G. Hill, M. S. Hammond, J. Campi, and B. K. Greening J. Franel, and J. West, "Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates," Appl. Phys. Lett. **8**, 1088-1090 (2002).
- [7] J.-H. Lee, T. Kamal, S. V. Roth, P. Zhang, and S.-Y. Park, "Structures and alignment of anisotropic liquid crystal particles in a liquid crystal cell," RSC Adv. **4**, 40617-40625 (2014).
- [8] K. Imamura, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Reversible switching of liquid crystal micro-particles in a nematic liquid crystal," Soft Matter **12**, 750-755 (2016).
- [9] J. Lub and D. J. Broer: Cross-Linked Liquid Crystalline Systems: From Rigid Polymer Networks to Elastomers, ed. D. J. Broer, G. P. Crawford, and S. Zumer (CRC Press, Boca Raton, 2011)
- [10] Y. Yu, M. Nakano, and T. Ikeda, "Photomechanics: Directed bending of a polymer film by light,"

- Nature **425**, 145 (2003).
- [11] C. L. van Oosten, C. W. M. Bastiaansen, and D. J. Broer, "Printed artificial cilia from liquid-crystal network actuators modularly driven by light," *Nat. Mater.* **8**, 677–682 (2009).
- [12] E.-K. Fleischmann, H.-L. Liang, N. Kapernaum, F. Giesselmann, J. Lagerwall, and R. Zentel, "One-piece micropumps from liquid crystalline core-shell particles," *Nat. Commun.* **3**, 1178 (2012).
- [13] K. Ito and M. Kimura, "Optically Induced Rotation of Microcylinders Made of Photopolymerizable Nematic Liquid Crystal," *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 040208 (2010).
- [14] K. Ito, H. Frusawa, and M. Kimura, "Precise switching control of liquid crystalline microgears driven by circularly polarized light," *Opt. Express* **20**, 4254–4259 (2012).
- [15] A. Sánchez-Ferrer, T. Fischl, M. Stubenrauch, H. Wurmus, M. Hoffmann, and H. Finkelmann, "Photo-Crosslinked Side-Chain Liquid-Crystalline Elastomers for Microsystems," *Macromol. Chem. and Phys.* **210**, 1671–1677 (2009).
- [16] A. Buguin, M.-H. Li, P. Silberzan, B. Ladoux, and P. Keller, "Micro-Actuators: When Artificial Muscles Made of Nematic Liquid Crystal Elastomers Meet Soft Lithography," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1088–1089 (2006).
- [17] D. R. Cairns, M. Sibulkin, and G. P. Crawford, "Switching dynamics of suspended mesogenic polymer microspheres," *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2643-2645 (2001).
- [18] D. R. Cairns, M. S. Shafran, K. A. Sierros, W. W. Huebsch, and A. J. Kessman, "Stimulus-responsive fluidic dispersions of rod shaped liquid crystal polymer colloids," *Mater. Lett.* **64**, 1133–1136 (2010).
- [19] T. Kumagai, H. Yoshida, and M. Ozaki, "Dielectric Properties of Dual-Frequency Reactive Mesogens before and after Photopolymerization," *Materials* **7**, 1113-1121 (2014).
- [20] H. Xianyu, S. -T. Wu, and C.-L. Lin, "Dual frequency liquid crystals: A review," *Liq. Cryst.* **36**,

717-726 (2009).

- [21] A. B. Golovin, S. V. Shiyanovskii, and O. D. Lavrentovich, "Fast switching dual-frequency liquid crystal optical retarder, driven by an amplitude and frequency modulated voltage," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3864-3866 (2003).
- [22] S. Suyama, M. Date, and H. Takada, "Three-dimensional display system with dual-frequency liquid-crystal varifocal lens," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 480 (2000).
- [23] 吉野勝美、尾崎雅則:液晶とディスプレイ応用の基礎(コロナ社, 1994).
- [24] 液晶便覧編集委員会:液晶便覧(丸善, 2000).
- [25] H.-B. Sun and S. Kawata, "Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication," *Adv. Polym. Sci.* **170**, 169–273 (2006).
- [26] S. Maruo, O. Nakamura, and S. Kawata, "Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization," *Opt. Lett.* **22**, 132–134 (1997).
- [27] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, "Finer features for functional microdevices," *Nature* **412**, 697–698 (2001).
- [28] J. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H.-B. Sun, and S. Kawata, "Multiple-spot parallel processing for laser micronanofabrication," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 044102 (2005).
- [29] H.-B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, and S. Kawata, "Two-photon photopolymerization and diagnosis of three-dimensional microstructures containing fluorescent dyes," *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1411 (2001).
- [30] H.-B. Sun, T. Kawakami, Y. Xu, J.-Y. Ye, S. Matuso, H. Misawa, M. Miwa, and R. Kaneko, "Real three-dimensional microstructures fabricated by photopolymerization of resins through two-photon absorption," *Opt. Lett.* **25**, 1110–1112 (2000).
- [31] N. Takeyasu, T. Tanaka, and S. Kawata, "Fabrication of 3D metal/polymer microstructures by site-selective metal coating," *Appl. Phys. A* **90**, 205–209 (2007).

- [32] V. Tribuzi, D. S. Correa, W. Avansi, C. Ribeiro, E. Longo, and C. R. Mendonca, "Indirect doping of microstructures fabricated by two-photon polymerization with gold nanoparticles," *Opt. Express* **20**, 21107–21113 (2012).
- [33] E. Stankevičius, M. Malinauskas, and G. Račiukaitis, "Fabrication of Scaffolds and Micro-Lenses Array in a Negative Photopolymer SZ2080 by Multi-Photon Polymerization and Four-Femtosecond-Beam Interference," *Phys. Procedia* **12**, 82–88 (2011).
- [34] J. Serbin, A. Ovsianikov, and B. Chichkov, "Fabrication of woodpile structures by two-photon polymerization and investigation of their optical properties," *Opt. Express* **12**, 5221–5228 (2004).
- [35] D. H. Auston, K.P. Cheung, and P. R. Smith, "Picosecond photoconducting Hertzian dipoles," *Appl. Phys. Lett.* **45**, 284-286 (1984).
- [36] 斗内政吉, 田中耕一郎:テラヘルツ時間領域分光法 (電子情報通信学会誌 **89**, 474-481, 2006).
- [37] 山本晃司, 谷正彦, 萩行正憲:テラヘルツ時間領域分光法の基礎と分子科学研究への応用 (液晶 **12**, 94-109, 2008)
- [38] 斗内政吉(監修), テラヘルツテクノロジー動向調査委員会(編集):テラヘルツ技術 (オーム社, 2006).
- [39] 大森豊明:テラヘルツテクノロジー: 発生・計測・応用技術・展望 (NTS, 2005).
- [40] 伊藤弘昌:テラヘルツ波の課題と展望 (電子情報通信学会誌 **89**, 450-455, 2006).
- [41] Dwight L. Woolard, William R. Loerop, and Michael S. Shur (大森豊明監訳、廣瀬千秋翻訳):テラヘルツセンシングテクノロジー (NTS, **1**, 2006).
- [42] Dwight L. Woolard, William R. Loerop, and Michael S. Shur (大森豊明監訳、廣瀬千秋翻訳):テラヘルツセンシングテクノロジー (NTS, **2**, 2006).
- [43] M. Tonouchi, "Cutting-edge terahertz technology," *Nat. Photon.* **1**, 97-105 (2007).

- [44] P. H. Siegel, “Terahertz technology,” *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **50**, 910-928 (2002).
- [45] A. Dobroiu, C. Otani, and K. Kawase, “Terahertz-wave sources and imaging applications (Invited Review),” *Meas. Sci. Tech.* **17**, R161-R174 (2006).
- [46] 谷正彦: テラヘルツ波の発生・検出とその応用 (第一分科会).
- [47] 深澤亮一: テラヘルツパルス波の発生と検出 (電子情報通信学会誌 **89**, 467-473, 2006).
- [48] S. D. Durbin, S. M. Arakelian, and Y. R. Shen, “Optical-Field-Induced Birefringence and Freedericksz Transition in a Nematic Liquid Crystal,” *Phys. Rev. Lett.* **47** 1411–1414 (1981).
- [49] D. O. Krimer, “Optically induced orientational transitions in nematic liquid crystals with planar alignment,” *Phys. Rev. E* **79**, 030702 (2009).
- [50] E. Santamato, G. Abbate, P. Maddalena, and Y. R. Shen, “Optically induced twist Fréedericksz transitions in planar-aligned nematic liquid crystals,” *Phys. Rev. A* **36**, 2389–2392 (1987).
- [51] D. Andrienko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, and T. J. Sluckin, “Nematic director slippage: Role of the angular momentum of light,” *Phys. Rev. E* **63**, 011701 (2000).
- [52] R. C. Jones, “A New Calculus for the Treatment of Optical Systems,” *J. Opt. Soc. Am.* **31** 488 (1941).
- [53] S. Havriliak and S. Negami, “A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers,” *Polymer* **8**, 161–210 (1967).
- [54] F. Kremer and A. Schonhals: *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Springer, Berlin, 2003).
- [55] M. Davies, R. Moutran, A. H. Price, M. S. Beevers, and G. Williams, “Dielectric and optical studies of a nematogen (4,4-n-heptyl-cyanobiphenyl),” *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **72**, 1447–1458 (1976).
- [56] R. Zentel, G. R. Strobl, and H. Ringsdorf, “Dielectric relaxation of liquid crystalline polyacrylates and polymethacrylates,” *Macromol.* **18**, 960–965 (1985).
- [57] W. Haase, H. Pranoto, and F. J. Bormuth, “Dielectric Properties of Some Side Chain Liquid

- Crystalline Polymers,” *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 1229–1234 (1985).
- [58] L. Bedjaouia, N. Gogibus, B. Ewenb, T. Pakulab, X. Coqueretc, M. Benmounaa, and U. Maschke, "Preferential solvation of the eutectic mixture of liquid crystals E7 in a polysiloxane," *Polymer* **45**, 6555-6560 (2004).
- [59] K. Studer, C. Decker, E. Beck, and R. Schwalm, "Measurement of the dissolved oxygen concentration in Acrylate monomers with a novel photochemical method," *Prog. Org. Coat.* **48**, 92-100 (2003).
- [60] A. G. Chmielewski, "Viscosity Coefficients of Some Nematic Liquid Crystals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **132**, 339-352 (1984).
- [61] C. Chen, C. Hsieh, Y. Lin, R. Pan, C. Pan, "Magnetically tunable room-temperature 2π liquid crystal terahertz phase shifter," *Opt. Exp.* **12**, 2630-2635 (2004).
- [62] S. A. Jewell, E. Hendry, T. H. Isaac, and J. R. Sambles, "Tuneable Fabry-Perot etalon for terahertz radiation," *New J. Phys.* **10**, 033012 (2008).
- [63] C. Hsieh, H. Chen, C. Chen, R. Pan, and C. Pan, "Voltage Controlled Crystal Terahertz Quarter Wave Plate," *Opt. Lett.* **31**, 1112-1114 (2006).
- [64] Z. Ghattan, T. Haseka, R. Wilka, M. Shahabadib, and M. Koch, "Sub-terahertz on-off switch based on a two-dimensional photonic crystal infiltrated by liquid crystals," *Opt. Commun.* **281**, 4623-4625 (2008).
- [65] H. Zhang, P. Guo, P. Chen, S. Chang, and J. Yuan, "Liquid-crystal-filled photonic crystal for terahertz switch and filter," *J. Opt. Soc. Am. B* **26**, 101-106 (2009).
- [66] C. Chen, C. Pan, C. Hsieh, Y. Lin, and R. Pan, "Liquid-crystal-based terahertz tunable Lyot filter," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 101107 (2006).
- [67] M. Naftaly and R. E. Miles, "Terahertz time-domain spectroscopy of silicate glasses and the relationship to material properties," *J. App. Phys.* **102**, 0435171-0435176 (2007).

- [68] N. Nagai and R. Fukasawa, “Abnormal dispersion of polymer films in the THz Frequency region,” *Chem. Phys. Lett.* **388**, 479-482 (2004).
- [69] R. Pan, C. Hsieh, C. Pan, and C. Chen, “Temperature-dependent optical constants and birefringence of nematic liquid crystal 5CB in the terahertz frequency range,” *J. Appl. Phys.* **103**, 0935231-0935237 (2008).
- [70] 理化学研究所. THz database. 2007, (online database),
- [71] T. Tsai, C. Chen, C. Pan, R. Pan, and X. Zhang, “Terahertz time-domain spectroscopy studies of the optical constants of the nematic liquid crystal 5CB,” *Appl. Opt.* **42**, 2372-2376 (2003).
- [72] 赤羽正志:液晶ディスプレイ入門 (液晶 **4**, 165-175, 2000).
- [73] H. Wang, “Correlations between liquid crystal director reorientation and optical response time of a homeotropic cell,” *J. Appl. Phys.* **95**, 5502-5508 (2004).
- [74] L. Chen and S. Chen, “Homeotropic liquid-crystal device with two metastable states,” *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3779 (1999).

謝辞

本論文を結ぶにあたり、終始手厚い御指導御鞭撻を賜り、大学生活においても数多くのご助言を頂きました大阪大学の尾崎雅則教授に衷心より感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、御親切な御助言をいただきました大阪大学の森勇介教授、伊藤利道教授、また、同じく御懇切な御指導を賜りました、大阪大学の片山光浩教授、片山竜二教授、近藤正彦教授、森伸也教授、八木哲也教授、谷口研二名誉教授、森田清三名誉教授、栖原敏明名誉教授、大森裕名誉教授に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり実験設備の御提供や御助言を頂きました斗内政吉教授に深く感謝の意を表します。

本研究の遂行及び論文作成にあたり、直接御指導、御助力を頂きました大阪大学の吉田浩之助教に深く感謝の意を表します。

本研究において種々の御指導、御助言を頂きました大阪大学の藤井彰彦准教授、久保等技術専門職員に深く感謝の意を表します。

本研究活動において種々の御協力を頂き、研究室生活を過ごすうえで大変お世話になった秋田県立大学の伊東良太助教、(株)日立製作所の尾島正禎博士、JNC(株)の三宅康雄博士、防衛大学校の井上曜助教、ポリプラスチック(株)の山崎修幸博士、トヨタ自動車(株)の磯村拓哉氏、ローム(株)の徳岡和樹氏、福岡直輝氏、日本生命保険(相)の沼田直樹氏、キャノン(株)の益山公博氏、デンソー(株)の美浦裕介氏、山浦広大氏、日東電工(株)の渡邊聖彦氏、堀哲郎博士、パナソニック(株)の Kittichungchit Varutt 氏、津野充司氏、田頭健司博士、シャープ(株)の浅木大明氏、村田浩二氏、森藤弘樹氏、旭硝子(株)の鈴木智史氏、大研医器(株)の藤本真大氏、大阪大学特任助教の Dao Quang Duy 氏、(株)ジャパンディスプレイの小川康宏氏、尾崎研究室秘書の松本光子氏、前秘書の西川千恵子氏、その他皆様に心から感謝いたします。

著者の研究活動に理解と援助を惜しまず、様々な面から支えとなってくれた父 熊谷猛、母 熊谷眞理子に深く感謝いたします。

最後に、著者の研究活動及び本博士論文の執筆活動において多方面に渡り支えとなってくれた妻 ト淵博士に心より深く感謝致します。

研究業績

I. 学術発表論文

1. **Takayuki Kumagai**, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki
“Enhanced dual-frequency operation of a polymerized liquid crystal microplate by liquid crystal infiltration”
Japanese Journal of Applied Physics (in press) **56**, (2017).
2. **Takayuki Kumagai**, Hiroyuki Yoshida and Masanori Ozaki
“Dielectric properties of dual-frequency reactive mesogen before and after photopolymerization”
Materials **7**, 1113-1121 (2014).
3. **Takayuki Kumagai**, Ryouta Ito, Kei Takeya, Hiroyuki Yoshida, Hitoshi Kubo, Akihiko Fujii, Toshiaki Nose, Masayoshi Tonouchi and Masanori Ozaki
“Tunable Terahertz Filter Using an Etalon with a Nematic Liquid Crystal Layer and its response speed”
Molecular Crystals and Liquid Crystals **561**, 82-88 (2012).
4. Ryouta Ito, **Takayuki Kumagai**, Hiroyuki Yoshida, Kei Takeya, Masanori Ozaki, Masayoshi Tonouchi and Toshiaki Nose
“THz Nematic Liquid Crystal Devices Using Stacked Membrane Film Layers”
Molecular Crystals and Liquid Crystals **543**, 77-84 (2011).
5. Yo Inoue, Hiroyuki Yoshida, Kenta Inoue, **Takayuki Kumagai**, Hitoshi Kubo, Akihiko Fujii, and Masanori Ozaki

“Slope Efficiency Improvement in Mode-hop Driven Tunable Single-mode Cholesteric Liquid Crystal Laser”

Japanese Journal of Applied Physics **50**, 072702 (2011).

6. Hiroyuki Yoshida, Kenji Tagashira, **Takayuki Kumagai**, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki

“Alignment-to-polarization projection in dye-doped nematic liquid crystal microlasers”

Optics Express **18** 12562-12568 (2010).

II. その他の学術発表論文

1. **熊谷孝幸**、伊東良太、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、能勢敏明、斗内政吉、尾崎雅則

「テラヘルツ帯液晶素子の応答速度改善及び閾値電圧の低下」

電子情報通信学会技術研究報告 (IEICE Technical Report) **112**, 19-23 (2013).

III. 国際学会発表

1. **Takayuki Kumagai**, Hiroyuki Yoshida, Ryota Ito, Hitoshi Kubo, Akihiko Fujii, Toshiaki Nose, Masanori Ozaki (Poster Presentation Pl-156, 20 August 2012) “Liquid Crystal Quarter Wave Plate using a PEDOT:PSS Electrode in the Terahertz Region”
24th International Liquid Crystal Conference, Mainz, Germany, 19-24 August 2012.

2. **Takayuki Kumagai**, Hiroyuki Yoshida, Kei Takeya, Akihiko Fujii, Masayoshi Tonouchi and Masanori Ozaki (Poster Presentation P-5, 27 September 2011)
“PEDOT:PSS as an electrode in terahertz liquid crystal devices”
14th International Topical Meeting Optics of Liquid Crystals, Yerevan, Armenia, 26-30 September 2011.

The Best Young Researcher Award

3. **Takayuki Kumagai**, Ryouta Ito, Kei Takeya, Hiroyuki Yoshida, Hitoshi Kubo, Akihiko Fujii, Toshiaki Nose, Masayoshi Tonouchi and Masanori Ozaki (Poster Presentation P-55, 27 September 2011)
“Frequency tunable filter using a nematic liquid crystal in terahertz region”
14th International Topical Meeting Optics of Liquid Crystals, Yerevan, Armenia, 26-30 September 2011.
4. Ryouta Ito, **Takayuki Kumagai**, Hiroyuki Yoshida, Kei Takeya, Toshiaki Nose, Masanori Ozaki and Masayoshi Tonouchi (Poster Presentation P-1.214, 13 July 2010)
“THz nematic liquid crystal devices using stacked membrane film layers”
23rd International Liquid Crystal Conference, Krakow, Poland, 11-16 July 2010.

5. Hiroyuki Yoshida, Kosuke Kawamoto, Yuma Tanaka, **Takayuki Kumagai**, Hitoshi Kubo, Akihiko Fujii and Masanori Ozaki (Poster Presentation P-1.189, 13 July 2010)
"Dispersion metallic nanoparticles in liquid crystals by sputter-doping"
23rd International Liquid Crystal Conference, Krakow, Poland, 11-16 July 2010.
6. **Takayuki Kumagai**, Ryouta Ito, Kei Takeya, Hiroyuki Yoshida, Hitoshi Kubo, Akihiko Fujii, Toshiaki Nose, Masayoshi Tonouchi and Masanori Ozaki
(Poster Presentation P-2.221, 13 July 2010)
"Tunable terahertz filter based on one-dimensional photonic structure with a nematic liquid crystal layer"
23rd International Liquid Crystal Conference, Krakow, Poland, 11-16 July 2010.
7. Ryouta Ito, Kei Takeya, **Takayuki Kumagai**, Hiroyuki Yoshida, Toshiaki Nose, Masanori Ozaki, and Masayoshi Tonouchi (Poster Presentation 2P-41, 2 December 2009)
"Fundamental properties of diffraction type optical elements in THz region"
2nd International Workshop on Terahertz Technology, Osaka, Japan, 30 November-3 December 2009.
8. **Takayuki Kumagai**, Ryouta Ito, Kei Takeya, Hitoshi Kubo, Hiroyuki Yoshida, Akihiko Fujii, Toshiaki Nose, Masayoshi Tonouchi and Masanori Ozaki (Poster Presentation 2P-42, 2 December 2009)
"Study of terahertz switching device using one-dimensional photonic crystal with a nematic liquid crystal defect layer"
2nd International Workshop on Terahertz Technology, Osaka, Japan, 30 November-3 December

IV. 国内学会・研究会発表

1. 熊谷孝幸、吉田浩之、尾崎雅則(口頭発表 3b02, 2013/9/10)
「光重合性液晶で作製したマイクロローターの電界駆動」
2013 年 日本液晶学会討論会、大阪大学、2013/9/8-9/10
2. 熊谷孝幸、伊東良太、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、能勢敏明、斗内政吉、尾崎雅則 (口頭発表 OME2012-95, 2013/3/5)
「テラヘルツ帯液晶素子の応答速度改善及び閾値電圧の低下」
有機エレクトロニクス研究会、産総研九州センター、2013/3/5
3. 熊谷孝幸、吉田浩之、竹家啓、藤井彰彦、尾崎雅則
(口頭発表 1a10, 2011/9/11)
「テラヘルツ帯液晶素子における ITO 代替電極としての PEDOT:PSS」
2011 年 日本液晶学会討論会、東京都市大学、2011/9/11-9/13
4. 伊東良太、熊谷孝幸、吉田浩之、竹家啓、斗内政吉、能勢敏明、尾崎雅則
(口頭発表 25p-CF-5, 2011/3/25)
「THz領域におけるテフロンシート積層構造の構造複屈折」
2011 年 春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会、神奈川工科大学、2011/3/24-3/27
5. 熊谷孝幸、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、尾崎雅則
(ポスター発表 14a-ZC-27, 2010/9/14)
「スパッタドーブ法により作製した金ナノ粒子分散溶液における屈折率変調効果に関する検討」

2010 年 秋季第 71 回応用物理学会学術講演会、長崎大学、2010/9/14-9/17

6. 2010 年 秋季第 71 回応用物理学会学術講演会、長崎大学、2010/9/14-9/17

熊谷孝幸、吉田浩之、久保等、藤井彰彦、尾崎雅則(ポスター発表 PB51, 2010/9/6)「液晶の屈折率に対する金ナノ粒子ドーピング効果の検討」

2010 年 日本液晶学会討論会、九州大学、2010/9/6-9/8

7. 伊東良太、熊谷孝幸、吉田浩之、竹家啓、能勢敏明、尾崎雅則、斗内政吉(ポスター発表 17a-ZN-18, 2010/3/17)

「液晶を浸透させたメンブレンフィルムの THz 領域における透過特性」

2010 年 春季第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学、2010/3/17-3/20

8. 熊谷孝幸、伊東良太、竹家啓、久保等、吉田浩之、藤井彰彦、能勢敏明、斗内政吉、尾崎雅則(ポスター発表 G6-40, 2009/1/8)

「チューナブル一次元フォトニック結晶を用いた THz スイッチング素子に関する研究」

2009 年 電気関係学会関西支部連合大会、大阪大学、2009/11/7-11/8

電気関係学会関西支部連合大会奨励賞受賞

9. 熊谷孝幸、伊東良太、竹家啓、久保等、吉田浩之、藤井彰彦、能勢敏明、斗内政吉、尾崎雅則(ポスター発表 PB26, 2009/9/13)

「ネマティック液晶欠陥層を含む一次元 THz フォトニック結晶における欠陥モード制御」

2009 年 日本液晶学会討論会、東京農工大学、2009/9/13-9/15

10. 伊東 良太、熊谷 孝幸、吉田 浩之、竹家 啓、能勢 敏明、尾崎 雅則、斗内政吉

(口頭発表 8p-Q-14/Ⅲ, 2009/9/8)

「液晶欠陥層を有する 1 次元 THz フォトニック結晶の基礎特性Ⅱ」

2009 年 秋季 第 70 回 応用物理関係連合講演会、富山大学、2009/9/8-9/11

11. 伊東良太、熊谷孝幸、吉田浩之、竹家啓、能勢敏明、尾崎雅則、斗内政吉

(口頭発表 2p -ZD -2, 2009/4/2)

「液晶欠陥層を有する 1 次元 THz フォトニック結晶の基礎特性」

2009 年 春季 第 56 回 応用物理関係連合講演会、筑波大学、2009/3/ 30 -4/2

V. 受賞

1. 2011 年 The Best Young Researcher Award

“PEDOT:PSS as an electrode in terahertz liquid crystal devices”

(14th Topical Meeting Optics of Liquid Crystals, Yerevan, Almenia, 26-30 September 2011)

2. 2009 年 平成 21 年電気関係学会関西支部連合大会 奨励賞

「チューナブル一次元フォトニック結晶を用いた THz スイッチング素子に関する研究」

(2009 年 電気関係学会関西支部連合大会、大阪大学、2009/11/7-11/8)

VI. 採択

1. 2009 年 平成 23 年度 日本学術振興会特別研究員 (DC1)

「液晶を用いたテラヘルツ帯高速制御素子の研究」