

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

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1	0
1.5.	.1 二光子光重合の基礎1	0
1.5.	.2 二光子光造形の基礎1	2
1.6	テラヘルツ波1	5
1.6.	.1 テラヘルツ波の基礎1	5
1.6.	.2 テラヘルツ波発生及び検出方法1	6
1.6.	.3 テラヘルツ時間領域分光法1	7
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
2.1	緒言2	1
2.2	ジョーンズベクトルを用いた再配向角度評価手法2	2
2.2.	.1 分子配向性マイクロ構造のリタデーション	6
2.3	光電場による光重合性液晶の再配向角度の評価3	1
2.4	結言	4
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	5
3.1	緒言	5
3.2	実験方法	5
3.2.	.1 素子作製	5

3.2	.2	誘電率測定法	36
3.3	光重	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	Ē	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	
	<u> </u>	周波駆動特性	47
4.1	緒		47
12		イクロローターの作制	17
т.2 4 2	<u>الا</u>	f / f = f = 0 / f の $f = 0 / f$	ד/
4.5	光重合性液晶中におけるマイクロフレートの電界駆動		51
4.4	低料	粘度液晶が導入された液晶中におけるマイクブレートの電界駆動	58
4.5	結	葺	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	Ē	62
5.2	テラ	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	応谷	答速度の評価	85
5.5	結	Ē	87
第6章	結	論	88

参考文献91

謝辞 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へ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6mW、12mW、18mW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a、垂 直方向成分の誘電率をaと呼ぶ。重合前の光重合性液晶において、a"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a"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($\Delta \varepsilon = a - \varepsilon_1$)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。

ー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 ℃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様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 晶分子が一様配向することで、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 ロパンプ[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](^{20]}。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の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、テラへ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、ne)が、分子長軸方向に垂直な場合の屈折率 (常光屈折率、no)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の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。

該電異方性

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μと垂 直成分μ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a、ダイ レクタベクトルに垂直な誘電率成分をaと呼ぶ。双極子モーメントの回転運動がa、aに寄与す る様子を図 1.4に示す。図 1.4において、Eは電界、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。a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、 α 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 $\Delta \varepsilon$ はこれら二成分の誘電率によって決まり、 $\Delta \varepsilon = a - \alpha$ 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) μ及び(b) μ」が alに寄与する双極子モーメントの回転運動。 (c) μ及び(d) μ」が ε」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による alもしくは ε」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随出来なくなった時、誘電緩和が発生する。誘電 緩和は通常 10⁶~10¹¹ 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対が解け(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、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ーが含まれている(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]。

$$E \propto \frac{\partial J}{\partial t} \tag{1.1}$$

ここで、Eは放射電場、Jは瞬時電流、tは時間である。

ー般的に、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+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

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



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・クロニッヒ(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 $E_{\rm ft}(\omega)$ は

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

$$r(\omega) = |E_{\rm ft}(\omega)|, \theta(\omega) = \arg E_{\rm ft}(\omega)$$
(1.3)

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(ω)は次式で与えられる。

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

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

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

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

透過率 T(ω)は

$$T(\omega) = t^2 = \frac{r_{\text{sam}}^2}{r_{\text{ref}}^2} = \exp\left(-2\frac{\omega d\kappa(\omega)}{c}\right) = \exp(-\alpha(\omega)d)$$
(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
¹⁹。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

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} A_x \exp(i\delta_x) \\ A_y \exp(i\delta_y) \end{bmatrix}$$
(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。Jの複素共役をJ*と記すと、J*・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、

x 偏光 y 偏光 45°偏光

$$\begin{bmatrix} 1\\0 \end{bmatrix}$$
 $\begin{bmatrix} 0\\1 \end{bmatrix}$ $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1\\1 \end{bmatrix}$ (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

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \end{bmatrix}$$
(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Veと、それに直交した成分である常光Ve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

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

$$V'_{e} = \exp\left(-\frac{i2\pi n_{e}d}{\lambda}\right)V_{e}$$

$$V'_{o} = \exp\left(\frac{-i2\pi n_{o}d}{\lambda}\right)V_{o}$$
(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」と位相の変化のを

$$\Gamma = 2\pi |n_{\rm e} - n_{\rm o}|d/\lambda \tag{2.6}$$

$$\Phi = 2\pi (n_{\rm e} + n_{\rm o}) d/\lambda \tag{2.7}$$

とおくと、式(2.5)は

$$\begin{bmatrix} V_{\rm e}'\\ V_{\rm o}' \end{bmatrix} = e^{-i\Phi} \begin{bmatrix} e^{-i\Gamma/2} & 0\\ 0 & e^{i\Gamma/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{\rm e}\\ V_{\rm o} \end{bmatrix}$$
(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

$$\begin{bmatrix} V'_{x} \\ V'_{y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\phi & \cos\phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V'_{e} \\ V'_{o} \end{bmatrix}$$
(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。

$$\begin{bmatrix} V'_{x} \\ V'_{y} \end{bmatrix} = \mathbf{R}(-\phi)\mathbf{W}(\Gamma)\mathbf{R}(\phi)\begin{bmatrix} V_{x} \\ V_{y} \end{bmatrix}$$
(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、

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

$$\mathbf{W}(\Gamma) = \begin{bmatrix} e^{-i\Gamma/2} & 0\\ 0 & e^{i\Gamma/2} \end{bmatrix}$$
(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と、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Wとし、 $\varphi' = \varphi/N$ とおくと、全体でのジョーンズ行列W_tは

$$\mathbf{W}_{\mathbf{t}} = \{\mathbf{R}(-N\varphi')\mathbf{W}\mathbf{R}(N\varphi')\}\cdots\{\mathbf{R}(-2\varphi')\mathbf{W}\mathbf{R}(2\varphi')\}\{\mathbf{R}(-\varphi')\mathbf{W}\mathbf{R}(\varphi')\}$$
(2.13)

となる。したがって、式(2.13)は

$$\mathbf{W}_{\mathbf{t}} = \mathbf{R}(-\varphi') \{ \mathbf{W} \mathbf{R}(\varphi') \}^{N}$$
(2.14)

となる。これを $N \rightarrow \infty$ とすると

$$\mathbf{W}_{t} = \mathbf{R}(-\varphi) = \begin{bmatrix} \cos X - i\frac{\Gamma}{2}\frac{\sin X}{X} & \varphi\frac{\sin X}{X} \\ -\varphi\frac{\sin X}{X} & \cos X + i\frac{\Gamma}{2}\frac{\sin X}{X} \end{bmatrix}$$

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

となる。ただし、

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

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Wwpは

$$\mathbf{W_{wp}} = \begin{bmatrix} \cos\frac{\Gamma_{wp}}{2} & -i\sin\frac{\Gamma_{wp}}{2} \\ -i\sin\frac{\Gamma_{wp}}{2} & \cos\frac{\Gamma_{wp}}{2} \end{bmatrix}$$
(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 W_{mp} とすると、 $W_{wp}W_{mp}$ によりこの系のジョーンズ行列 W_s を得ることができるため、式(2.15)及び(2.17)より

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

$$\begin{bmatrix} \left(\cos X - i\frac{\Gamma_{mp}}{2}\frac{\sin X}{X}\right)\cos\varphi + \varphi\frac{\sin X}{X}\sin\varphi & \varphi\frac{\sin X}{X}\cos\varphi - \left(\cos X - i\frac{\Gamma_{mp}}{2}\frac{\sin X}{X}\right)\cos\varphi \\ \left(\cos X - i\frac{\Gamma_{mp}}{2}\frac{\sin X}{X}\right)\sin\varphi - \varphi\frac{\sin X}{X}\cos\varphi & \varphi\frac{\sin X}{X}\sin\varphi + \left(\cos X + i\frac{\Gamma_{mp}}{2}\frac{\sin X}{X}\right)\cos\varphi \end{bmatrix}$$

$$(2.18)$$

となる。ただし、「「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

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} 0 & 0\\ 0 & 1 \end{bmatrix} \mathbf{W}_{\mathbf{s}} \begin{bmatrix} 1\\ 0 \end{bmatrix}$$
(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

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

を得る。ここで、

$$W_{\rm mp1} = \left(\cos X - i\frac{\Gamma}{2}\frac{\sin X}{X}\right)\cos\varphi + \varphi\frac{\sin X}{X}\sin\varphi$$

$$W_{\rm mp3} = \left(\cos X - i\frac{\Gamma}{2}\frac{\sin X}{X}\right)\sin\varphi - \varphi\frac{\sin X}{X}\cos\varphi$$
(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。
<u>複屈折</u>

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 では無く 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)をスピン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 °C)状態で光重合性液晶を注入した。25 mW/cm² 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℃ 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liは下式において表される。

$$I_{1} = \frac{1}{2} \sin^{2} \frac{\pi \Delta n d}{\lambda}$$

$$\Delta n = A + \frac{B}{\lambda^{2}} + \frac{C}{\lambda^{4}}$$
(2.22)

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 $A = 9.67 \times 10^2$ 、 $B = 5.88 \times 10^3$ [nm²]、 $C = -1.46 \times 10^6$ [nm⁴]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、 $\lambda = 530$ 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の分散

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)をスピン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 °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 µm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 µm 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 2.4 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 [cm⁴s/photon]と呼 ばれ、次式によって表すことができる^[25]。

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

ここで、hはプランク定数、v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、I₁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

ー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 一強度を強くすると、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10³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]やマイクロパンプ^[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も 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/cm²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 kHz-100 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。



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。

$$Z = \frac{1}{G + i\omega C} = \frac{G}{G^2 + \omega^2 C^2} - i\frac{\omega C}{G^2 + \omega^2 C^2}$$
(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]。

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{1}{i\omega C_0 Z} \tag{3.2}$$

ここで、C₀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

$$\varepsilon = \frac{1}{i\omega C_0} \left(\frac{1}{\frac{G}{G^2 + \omega^2 C^2} - i\frac{\omega C}{G^2 + \omega^2 C^2}} \right) = \frac{C}{C_0} - i\frac{G}{\omega C_0}$$
(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。 ει'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、 ει'は急な減 少が確認出来た(図 3.2(a))。また、 ει''においてピークが確認できる(図 3.2(b))一方で、 ει''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 a' 及び(b)虚部 a''。 ダイレクタ垂直方向の誘電率の(a)実部 ε_⊥'及び(b)虚部 ε_⊥"。

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]。

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

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}) \times \frac{\cos(\beta \theta_{\rm HN})}{\left[1 + 2(\omega\tau)^{\alpha}\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{\frac{\beta}{2}}}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}) \times \frac{\sin(\beta \theta_{\rm HN})}{\left[1 + 2(\omega\tau)^{\alpha}\cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{\frac{\beta}{2}}}$$
(3.5)

ここで、 θ_{HN} は下式によって表される。

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

$$f_{\rm r} \propto \exp\left(-\frac{E_{\rm act}}{k_B T}\right)$$
 (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 $E_{act} = 87.9$ 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、alc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) q"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α=0.82、β=0.99 である。 (b) q"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 $\Delta \varepsilon$ (=a|- ε_1) 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a> ϵ_1 であった大小関係が、a|の緩和により高周波側においてa|< ϵ_1 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Aε(=ε-ε)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。a、LL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、&I"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q"及び&I"の温度依存変化を示す。q"には存在しないピークが&I"において明瞭 に確認できる。この結果は、&I"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a'及び(b)虚部a" ダイレクタ垂直方向の誘電率の(a)実部εL'及び(b)虚部εL"



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 al"、黒線はダイレクタ垂直方向の 誘電率の虚部 al"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 $E_{act} = 43.4$ 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) a"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α=015、β=0.95 である。 (b) a"の緩和周波数fr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)によってを」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 aの緩和が誘起され、相対的に a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Δε(=ε-ε)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(&!")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(a")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]、マイクロパンプ^[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][4]}。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ーも報 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、表面に櫛形電極を形

47

成したカバーガラスを用いた。この櫛形電極は、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(g)、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(g)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'はベレックコンペン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&とダイレクタ垂直方向の誘電率&し。 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 $\Delta \varepsilon$ (= $\epsilon_{\rm H}$ - $\epsilon_{\rm L}$)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0s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。



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Δε 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ョンの温度依存変化。 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]。

$$I_{\rm m}\frac{d^2\phi}{dt^2} = T_{\rm e} - T_{\rm d} \tag{4.1}$$

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

$$T_{\rm e} = \frac{1}{2} \Delta \varepsilon \varepsilon_0 abc E^2 \sin 2\phi \tag{4.2}$$

と表現できる。ここで、 $\Delta \varepsilon$ 、 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 ≫ 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。

$$T_{\rm d} = \frac{\eta a b (a^2 + b^2)}{2d} \frac{d\phi}{dt} \tag{4.3}$$

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。

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\Delta\varepsilon}{\eta} \frac{3\varepsilon_0 c dE^2}{2(a^2 + b^2)} \sin 2\phi \tag{4.4}$$

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 $\Delta \varepsilon / \eta$ 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 $\Delta \varepsilon / \eta = 1.7$ 、-2.0 [Pa⁻¹s⁻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 $\eta = 1.0$ Pa·s^[59]とすると、誘電異方性は 10 kHz、100 kHz に対してそれぞれ $\Delta \varepsilon = 1.7$ 、 -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	本節のシミュレーション
	誘電異方性	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10kHz及び102kHz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10kHz及び100kHz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 重合成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。

57



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 ℃ 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よって回転運動が誘起されると考え 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。



(a) 10 kHz

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 $\Delta s'\eta$ = 8.2×10、-9.1×10 [Pa⁻¹s⁻¹]である。例えば、 粘度を η = 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 $\Delta \varepsilon$ = 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と、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 ℃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始めての例であり、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。

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

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]-[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]-[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)。



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 neもしくは常光屈折率 noに設定して測定した。液晶セルを透過した後にもワイヤーグリッ

(a)



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。測定系 (b) ne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。

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}	

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

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 n₀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。n₀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年代の終わりごろに 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n1、n2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

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

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

$$m\frac{\lambda}{n_{\rm av}} = 2a \tag{5.2}$$

となる。つまり、波数が

$$k = \frac{2\pi}{\lambda/n_{\rm av}} = \frac{m\pi}{n_{\rm av}a}$$
(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。n1、n2はそれぞれの誘電体の屈折率。 dは屈折率 n1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

$$d_{\rm gap} = m \frac{\lambda}{2n_3} \tag{5.4}$$

であり、mは正の整数、n₃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。dgapが間隙長、

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、

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \tag{5.5}$$

 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。

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

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0 \tag{5.7}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{B} = 0 \tag{5.8}$$

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、DとBはそれぞれ、

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \tag{5.9}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \tag{5.10}$$

である。ここで、ε0,μ0はそれぞれ真空の誘電率と透磁率である。



図 5.9 誘電率 \mathfrak{s}_i の媒質から誘電率 \mathfrak{s} 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}_t 、及び透過角 θ_t の透過光 \mathbf{E}_{to}

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。

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

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

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

となる。ここで、比誘電率εを

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

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

ここで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Ψ(d)は

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

と表せる。ここで、Pは局所伝搬マトリクスと呼ばれ、

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

となる。実際の計算では、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

$$\Psi(d) = \mathbf{P}(d - \Delta z)\mathbf{P}(d - 2\Delta z)\cdots\mathbf{P}(0)\Psi(0) = \mathbf{F}\Psi(0)$$
(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、 $\Psi(0) = \Psi_i + \Psi_r$ 、 $\Psi(\delta) = \Psi_t$ となり、 E_i 、 E_r 、 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 て計算した結果、無水合成石英の厚さは 37 μ m、空気層の厚さは 75 μ 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、

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} E_{0x} \\ H_{0y} \\ E_{0y} \\ H_{0x} \end{bmatrix} = \frac{i\omega}{c} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ \varepsilon_{xx} - \frac{\varepsilon_{xx}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zx}} & 0 & \varepsilon_{xy} - \frac{\varepsilon_{xz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zy}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}} - \varepsilon_{yx} & 0 & -\varepsilon_{yy} + \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{0x} \\ H_{0y} \\ E_{0y} \\ H_{0x} \end{bmatrix}$$
(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 µm 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_0 、 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_0 = 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。





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 µm の無水合成石英を 8 枚、2×2 cm、厚さ 75 µm 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 µm 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 ℃ であり、これ はアクリルのガラス転移点(80 ℃ -100 ℃)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 ℃ 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 ℃ 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_{of})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(Em)及び印加時(Em)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noモード、ne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、noモードが 1.025 THz、ne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 no モード、ne 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 µm 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 µm 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 µm、液晶 層を 75 µm 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	宦結果
----------------------	-----

	Smaple1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5
バリ高 [µm]	1.3 imes 10	1.5 imes 10	2.0 imes 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 µm 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。





この規格化透過光強度IdとリタデーションRは下式で結びつけられる。

$$I_{1} = \frac{1}{2}\sin^{2}\frac{\pi R}{\lambda} \quad (R = \Delta nd)$$
(5.20)

λは波長、Δnは複屈折、dはセル厚である。セル厚は 75 μm 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 no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 µm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 µm 厚のアルミ電極兼スペーサーを3 mm 離して平行に設置した。また、JALS-2021-R2(JSR)をスピンコートした後、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 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]。

$$\tau_{\rm d} = \frac{\gamma_1 d^2}{K\pi^2} \tag{5.21}$$

$$\tau_{\rm r} = \frac{\gamma_1 d^2}{K \pi^2 \left\{ \left(\frac{V}{V_{\rm th}} \right)^2 - 1 \right\}} \tag{5.22}$$

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 τ_d = 12.2 s、 τ_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20s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随できなかったた 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 µm 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 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。

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。先ず、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へ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10³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&" 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q"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。

<u>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)</u>

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。

89

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始めての例であり、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

- 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. Francl, 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. Gogibusb, B. Ewenb, T. Pakulab, X. Coqueretc, M. Benmounaa, and U. Maschkec, "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, "Measurment 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 propaties," 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﨑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) の淺木大明氏、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 ト渊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).

 <u>Takayuki Kumagai</u>, 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, <u>Takayuki Kumagai</u>, 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).
- Yo Inoue, Hiroyuki Yoshida, Kenta Inoue, <u>Takayuki Kumagai</u>, 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).

 Hiroyuki Yoshida, Kenji Tagashira, <u>Takayuki Kumagai</u>, 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

 <u>熊谷孝幸</u>、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

- <u>Takayuki Kumagai</u>, 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 Electrodein the Terahertz Region"
 24th International Liquid Crystal Conference, Mainz, Germany, 19-24 August 2012.
- <u>Takayuki Kumagai</u>, 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

 <u>Takayuki Kumagai</u>, 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.

 Ryouta Ito, <u>Takayuki Kumagai</u>, 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.

- Hiroyuki Yoshida, Kosuke Kawamoto, Yuma Tanaka, <u>Takayuki Kumagai</u>, 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.
- <u>Takayuki Kumagai</u>, 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, <u>Takayuki Kumagai</u>, 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.
- <u>Takayuki Kumagai</u>, 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. <u>熊谷孝幸</u>、吉田浩之、尾崎雅則(ロ頭発表 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
- <u>熊谷孝幸</u>、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(ロ 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

(ロ頭発表 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、<u>熊谷孝幸</u>、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)

「スパッタドープ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
 <u>熊谷孝幸</u>、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プ効果の検討」
 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、<u>熊谷孝幸</u>、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. <u>熊谷孝幸</u>、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)
 「チューナブルー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. <u>熊谷孝幸</u>、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、<u>熊谷 孝幸</u>、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、<u>熊谷孝幸</u>、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

- 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
 「チューナブルー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」