

平成 29 年 5 月 17 日現在

機関番号：14101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820111

研究課題名(和文)自己組織化液晶マイクロドロプレットの新規光学機能探索

研究課題名(英文) Novel optical functionalities in self-organized liquid crystal microdroplets

研究代表者

松井 龍之介 (Matsui, Tatsunosuke)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80452225

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：熱硬化型のポリジメチルシロキサンをマトリクスとし、ネマチック液晶E7を分散することで5ミクロン径の液晶マイクロドロプレットを作製し、レーザー照射によるフォトリソグラフィによるフォトニックナノジェット生成と外部電界による液晶分子の再配向に基づく動的制御を試みた。自作のレーザー走査型共焦点顕微鏡によりフォトニックナノジェットの観測に成功した。電界印加によるフォトニックナノジェットの動的制御も確認した。金属ナノ粒子を分散させた液晶によるメタマテリアルにおいて見られる特異な表面波についての理論的な解析についても併せて進めた。

研究成果の概要(英文)：A liquid crystal (LC) microdroplet of 5-micron diameter was formed by dispersing nematic LC E7 molecules in PDMS matrix. A formation of photonic nanojet (PNJ) and active control of it by applying external voltage based on reorientation of LC molecules were examined. We have successfully observed PNJ from LC microdroplet utilizing a home-built laser-scanning confocal microscope. We have also succeeded in active control of PNJ by applying external voltage. We have also theoretically analyzed surface waves can be supported on the nanoparticle dispersed LC metamaterials.

研究分野：電子材料工学

キーワード：液晶 フォトリソグラフィ・ナノジェット 共焦点顕微鏡 メタマテリアル Dyakonov表面波

1. 研究開始当初の背景

液晶ディスプレイは現在広く市場に流通しており、薄型、軽量、低消費電力なフラットパネル・ディスプレイの主力格としての地位を確立している。そこでは液晶材料の誘電・光学異方性が巧みに利用されているが、これらは液晶という材料の本来有しているポテンシャルのごく一部を利用しているに過ぎない。液晶材料の有する多様な機能性を有効に活用した、ディスプレイに限らない新たなデバイス開発に関する研究が国内外において活発になされてきている。本研究では、液晶分子を高分子マトリクスに分散させることにより自己組織化的に形成される液晶マイクロドロプレットを活用した新規光学効果の探索に関する研究を行った。また、申請当初の計画には無かったが、誘電体によるメタマテリアルに関する研究が近年盛り上がりを見せる中、等方性媒質と異方性媒質など対称性の異なる誘電体の界面に存在する特異な表面波に関する研究もあわせて行った。以下に、それぞれの研究開始当初の背景について簡潔にまとめる。

(1) フォトニックナノジェット

数ミクロン径の誘電体の微小球あるいは円柱に平面波を入射させれば、光の波長程度に収束された光が数波長分にわたり伝搬するジェット状の光として得られることが2004年にChenらによりFDTDシミュレーションにより見出された(Chen, Opt. Express (2004))。この効果はフォトニックナノジェット(Photonic Nanojet: PNJ)効果と呼ばれ、理論・実験の両面から活発に研究がなされている。光の回折限界以下に収束された光のジェットが近接場光としてではなく伝搬光として得られる系はめずらしく、数ミクロン径の誘電体の微小球あるいは円柱に平面波を入射するだけで比較的容易に得られるのも魅力である。PNJ効果を利用した高感度・高分解能な分光技術やリソグラフィへの応用(McLeod, Nat. Nanotech. (2008))なども報告されている。また、多層構造導入によりPNJ効果が著しく向上するとの報告(Kong, Opt. Express (2009))もなされており、誘電体微小球・円柱内部の屈折率分布の調整によりPNJ効果のさらなる高効率化ならびに新規光学機能の発現が期待される。そこで本研究では、液晶分子を高分

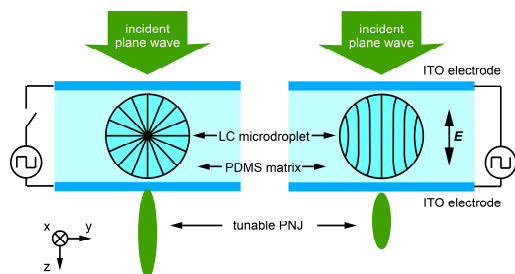


図1: 液晶マイクロドロプレットによるPNJ生成・制御素子の概念図

子マトリクスに分散させることにより自己組織化的に形成される液晶マイクロドロプレットを活用したPNJ効果とその電界による動的制御に関する研究に取り組んだ(図1)。

(2) Dyakonov 表面波

近年、金属と誘電体の界面に存在する表面波である表面プラズモンに関する研究が活発になされている。表面プラズモンによれば、光の回折限界を超えた集光などが実現可能となる。しかしながら、金属表面を利用するために吸収による損失は避けられないといった本質的な課題もある。一方で、等方性媒質と異方性媒質など対称性の異なる誘電体の界面に存在する表面波の存在も知られており(D'yakonov, Sov. Phys. JETP (1988))。理論的な提唱者の名前をとりDyakonov表面波と呼ばれている。伝搬損失を受けない表面波としてセンシングデバイスなどへの応用の高いポテンシャルを有しているものの、その存在条件は厳しく例えばE7と呼ばれる典型的なネマチック液晶におけるDyakonov表面波の存在角は1°程度と狭い。また、理論的な研究は進んでいるものの、実験的な観測の報告は数件にとどまる(Takayama, Phys. Rev. Lett. (2009))状況である。本研究では、液晶をマトリクスとして金属ナノ粒子を分散することにより得られるメタマテリアルにおける光学特性の高い設計自由度に着目し、その等方性媒質との界面におけるDyakonov表面波(図2)の存在条件緩和について理論的な検証を行なった。

2. 研究の目的

(1) 液晶マイクロドロプレットによるフォトニックナノジェットと電界制御

研究代表者等は液晶による新規光学素子の開発に関する研究にこれまで従事してきており、自己組織化液晶マイクロドロプレットによる新規PNJ素子を発案するに至った。液晶分子を高分子などのマトリクスに分散させた系においては数~数十ミクロンサイズのマイクロドロプレットを自己組織的に形成するが、その内部での液晶分子の配向状態は分散マトリクス界面での表面ぬれ性などに応じて様々な特徴的配向状態を取り、屈折率分布もそれを反映した多様なものとなる。研究代表等々は本研究開始時までに様々な配向状態を取った液晶マイクロシリンダーにおけるPNJ生成のFDTD解析に取

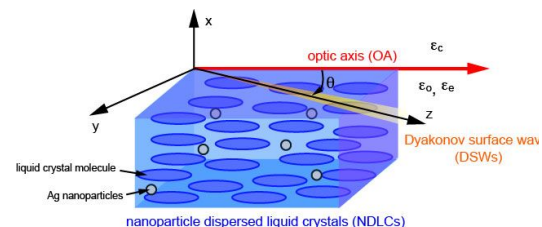


図2: 金属ナノ粒子分散液晶メタマテリアルにおけるDyakonov表面波の概念図

組み、その光学異方性を反映した特異な偏光特性を示すことを見出していた (Matsui, Jpn. J. Appl. Phys. (2014))。これは、PNJ 効果に偏光制御性といった新たな自由度の付与の可能性を示唆するものであり、新規光学素子の開発へと繋がるものと期待される。また、液晶分子の配向状態は外部電界印加によっても制御可能であり、つまり PNJ 効果への動的制御性の付与が可能となると期待される (図 1)。そこで本研究では、動的制御性を備えた PNJ 生成素子の開発を目標として、液晶マイクロドロップレットにおける PNJ 生成の共焦点顕微鏡による実観測と、電界印加による PNJ の動的制御に関する研究に取り組んだ。

(2) 金属ナノ粒子を分散した液晶メタマテリアルによる Dyakonov 表面波

上述のように、誘電体同士の界面に存在可能な Dyakonov 表面波は吸収損失を受けず様々な新規光学素子への応用が期待されるが、その存在条件は極めて厳しく、その観測すら容易にはままならない。Dyakonov 表面波の存在条件の緩和を目的として、様々なメタマテリアルの採用が提案されてきたが、いずれも素子作製は容易ではなく現実的なアプローチとは言い難い。そこで本研究では、より現実的な Dyakonov 表面波の支持媒質として、金属ナノ粒子を分散した液晶メタマテリアルの採用を検討した。

3. 研究の方法

(1) 液晶マイクロドロップレットによるフォトリックナノジェットと電界制御

レーザー走査型共焦点顕微光学系の構築
本研究では、光の波長程度に収束されたジェット状の PNJ を実際に観測するために、まずは共焦点光学系の構築に取り組んだ。特に、安価な光学部品類を組み合わせることによる低コストなシステムの構築に取り組んだ。光源としては発光波長 532nm の連続発振 (CW) DPSS レーザーを用いた。光ビームの 2 次元面内の走査にはガルバノミラーペアを、深さ方向の走査には対物レンズを装着可能なピエゾ素子を用いた。光強度取得には MPPC (multi-pixel photon counter) モジュールを用いた。DAQ ボードによりガル

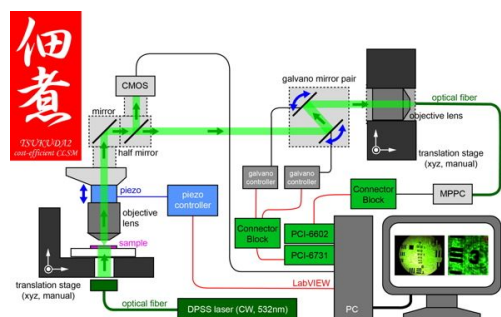


図 3：構築したレーザー走査型共焦点顕微光学系の概略図

バノミラー走査および光強度取得を同期させ、LabVIEW により全自動にて行なえるようなシステムとした (図 3)。

液晶マイクロドロップレット試料の作成
液晶マイクロドロップレットの作成には、熱硬化型のポリジメチルシロキサン (PDMS) をマトリクスとし、ネマチック液晶 E7 を分散させるという手法をとった。PDMS の熱硬化による液晶分子と高分子との相溶性の低下に伴いドロップレット形状のネマチック液晶が析出する。本研究では、粒径 5 μm 程度の液晶マイクロドロップレットを用いて実験を行なった。試料への電界印加を可能とするために、ITO 透明電極がスパッタされたガラス板を基板として使い、試料を封入する素子を作製した。

レーザー走査型共焦点顕微光学系による PNJ の観測

試料下部よりレーザー光を照射し、透過配置にて PNJ の観測を試みた。ピエゾ素子により光軸 (z 軸) 上の対物レンズ位置、つまり焦点位置を 0.5 μm ずつ動かしては光軸に垂直な面 (xy 面) 内で 2 次元断面像を取得した。得られた断面像から PNJ 像 (xz 像) を再構築し、光強度、線幅、伝搬長などを評価した。液晶マイクロドロップレットを用いた実験に先立ち、予備実験として直径 5 μm のガラス球を試料とし、Ferrand 等による共焦点顕微鏡を用いた PNJ の観測実験 (Ferrand, Opt. Express (2008)) の再現を行い、光の回折限界程度に絞られた光束が数波長分わたって伸びる PNJ 像を確認した。

(2) 金属ナノ粒子を分散した液晶メタマテリアルによる Dyakonov 表面波の存在条件の理論解析

ネマチック液晶ホスト中にサブ波長サイズの銀ナノ粒子が粗に分散しているものと仮定し、その実効誘電率を、光学異方性を考慮に入れるために拡張されたマクスウェル・ガーネットの有効媒質近似 (Sihvola, Subsurf. Sens. Tech. Appl. (2000)) により求めた。得られた誘電関数を元に、Dyakonov 表面波の伝搬角などを D'yakonov による理論 (D'yakonov, Sov. Phys. JETP (1988)) に基づいて解析した。

4. 研究成果

(1) 液晶マイクロドロップレットによるフォトリックナノジェットと電界制御

PDMS をマトリクスとし、ネマチック液晶 E7 を分散させることで液晶マイクロドロップレットを作製した。試料の偏光顕微鏡像からは、液晶マイクロドロップレット内にて液晶分子長軸が中心から放射状に配向 (radial hedgehog) している様子がわかる (図 4)。作製した液晶マイクロドロップレットを試料として PNJ の観測を試みた。粒径 5 μm 程度の液晶マイクロドロップレットにおいて、5 μm 径のガラス球で得られたものと同様の

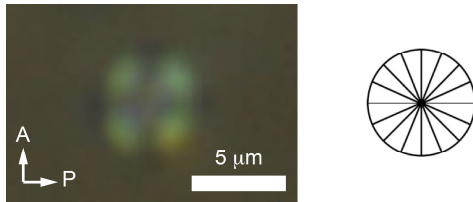


図4：PDMS マトリクス中に形成されたネマチック液晶 E7 のマイクロドロプレットの偏光顕微鏡像と内部での液晶分子の配向状態の概略図

PNJ が観測され、電界印加によりその特性も制御可能であることが明らかとなった（論文投稿準備中）。PNJ 効果の外場による動的制御に関しては、液晶を用いたもの（Liu, J. Mod. Opt. (2013)）や相転移材料を用いたもの（Soh, Appl. Opt. (2016)）などが理論的に提案されているが、実験的に PNJ の動的制御やその観測に成功したという報告はなされておらず、世界に先駆ける研究成果を得ることができたと考えている。

(2) 金属ナノ粒子を分散した液晶メタマテリアルによる Dyakonov 表面波の存在条件の理論解析

ネマチック液晶ホスト中にサブ波長サイズの銀ナノ粒子が粗に分散しているものと仮定して実効誘電率を解析したところ、5%程度の低い銀ナノ粒子の充填率であっても実効誘電率は強い分散を示すようになり、波長域に応じて誘電体的・金属的・ハイパボリック分散を示すことが分かった（図5(a)）。誘電体的な応答を示す波長 406nm における

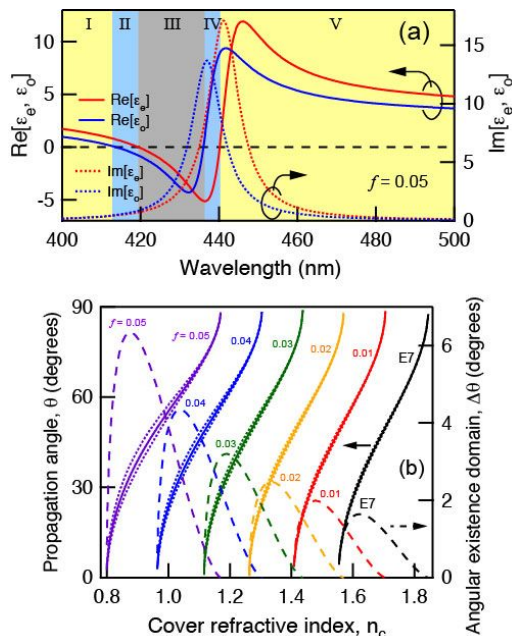


図5：(a) 拡張マクスウェル・ガーネット有効媒質近似により求めた銀ナノ微粒子を5%分散させた液晶メタマテリアルの実効誘電関数 (b) 波長 406 nm における Dyakonov 表面波の存在条件

Dyakonov 表面波の存在条件につき解析したところ、ごく少量の銀ナノ粒子添加が同条件の緩和に効果的であることが明らかとなった（図5(b)）。液晶分子の配向方向は電界印加により調整可能であり、無損失 Dyakonov 表面波にもとづく新規光学素子の開発につながるものと期待される（Matsui, Appl. Phys. Express (2015)）。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 4 件)

佃 和弥、松井 龍之介、「液晶マイクロドロプレットによるフォトニックナノジェットの共焦点レーザー走査型顕微鏡による構造観察」、電気学会研究会資料、査読無、DEI 2017(1-13), pp. 29-33 (2017)

松井 龍之介、佃 和弥、「低コスト共焦点レーザー走査型顕微システムの構築」、電子情報通信学会技報、査読無、vol. 116, no. 392, OME2016-69, pp. 23-27 (2017)

Tatsunosuke Matsui, “Dyakonov surface waves in nanoparticle-dispersed liquid crystal metamaterials,” Appl. Phys. Express **8**, pp.072601-1-4 (2015). 査読有
DOI:10.7567/APEX.8.072601

松井 龍之介、「金属ナノ粒子分散液晶メタマテリアルにおける Dyakonov 表面波」、電子情報通信学会技報、査読無、114(393), pp.25-30 (2015).

〔学会発表〕(計 11 件)

松井 龍之介、佃 和弥、「液晶マイクロドロプレットによるフォトニックナノジェット生成と共焦点顕微鏡観察」、第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月17日、パシフィコ横浜（神奈川県・横浜市）

佃 和弥、松井 龍之介、「液晶マイクロドロプレットによるフォトニックナノジェットの共焦点レーザー走査型顕微鏡による構造観察」、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス(OME)研究会、電気学会 誘電・絶縁材料研究会（連催）、2017年1月18日、アイランドホテル浦島（愛知県・知多郡）

松井 龍之介、佃 和弥、「低コスト共焦点レーザー走査型顕微システムの構築」、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス(OME)研究会、電気学会 誘電・絶縁材料研究会（連催）、2017年1月18日、アイランドホテル浦島（愛知県・知多郡）

佃 和弥、松井 龍之介、「低コスト共焦点レーザー走査型顕微鏡の構築とフォトニックナノジェットの構造観察」、電子情報通信学会 エレクトロニクスサイティ 有機エレクトロニクスデバイス・材料に関する研究討論会、2016年9月30日、大阪大学吹田キャンパス 銀杏会館（大阪府・吹田市）

Tatsunosuke Matsui, “Nanoparticle dispersed liquid crystal metamaterials as supporting media of Dyakonov surface waves,” NFO-14: The 14th International Conference of Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques, 2016年9月7日、アクトシティ浜松（静岡県・浜松市）

松井 龍之介、「液晶メタマテリアルにおける Dyakonov 表面波の存在条件に対する分散金属ナノ粒子の影響」、第63回応用物理学会春季学術講演会、2016年3月19日、東京工業大学大岡山キャンパス（東京都・目黒区）

松井 龍之介、「金属ナノ粒子分散液晶メタマテリアルによる Dyakonov 表面波の存在条件緩和」、2015年日本液晶学会討論会、2015年9月9日、東京工業大学すずかけ台キャンパス（神奈川県・横浜市）

T. Matsui, “Dyakonov surface waves in nanoparticle dispersed liquid crystal metamaterials,” META'15, the 6th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, 2015年8月5日、ニューヨーク（アメリカ合衆国）

松井 龍之介、「金属ナノ粒子を分散した液晶メタマテリアルにおける無損失 Dyakonov 表面波の存在条件」、応用物理学会・光波センシング技術（LST）研究会、2015年6月10日、東京理科大学神楽坂校舎森戸記念館（東京都・新宿区）

松井 龍之介、「金属ナノ粒子分散液晶メタマテリアルにおける Dyakonov 表面波」、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月12日、東海大学湘南キャンパス（神奈川県・平塚市）

松井 龍之介、「金属ナノ粒子分散液晶メタマテリアルにおける Dyakonov 表面波」、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス（OME）研究会有機デバイス・材料研究討論会、電気学会誘電・絶縁材料研究会（連催）、2015年1月21日、自然科学研究機構岡崎コンフェレンスセンター（愛知県・岡崎市）

〔その他〕

ホームページ等

http://www.meta.elec.mie-u.ac.jp/matsui_top.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 龍之介（MATSUI, Tatsunosuke）
三重大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80452225

(4) 研究協力者

佃 和弥（TSUKUDA, Kazuya）