

論文の内容の要旨

論文題目 Fabrication and Applications of Tunable Photonic Crystals Responsive to External Stimuli
(外場応答性フォトニック結晶の作製とその応用に関する研究)

氏 名 久保 祥一

フォトニック結晶は誘電体が光の波長程度の周期で配列した構造体であり、特定の波長の光が存在できないフォトニックバンドギャップと呼ばれるエネルギー領域をもつ。これによって光の伝播が抑制されるなど、特異な光学特性が現れることから、フォトニック結晶は光導波路、反射材料、低閾値レーザーなどの光デバイスへの応用が期待されている。ここで、フォトニック結晶に外場応答性を付与することは、フォトニック結晶を用いる光デバイスの多機能化の点で重要である。従来の研究では、結晶を構成する物質の屈折率や周期間隔を変調することによって外場応答性フォトニック結晶を作製する試みがなされてきたが、フォトニックバンドの大きな変化はほとんど実現されていなかった。本研究では、単分散の粒子が最密充填に配列したオパール構造と、その粒子と空隙が反転した逆オパール構造を用い、これらに液晶を導入することによって外場応答性フォトニック結晶の作製を目指した。さらに、外場応答性フォトニック結晶の応用可能性について検討した。

第 1 章では序論として、本研究の背景や意義について述べた。フォトニック結晶は、大高や E. Yablonovitch、S. John などによってフォトニックバンドという概念が提唱され、実験的には Yablonovite と呼ばれる 3 次元構造によってマイクロ波領域でフォトニックバンドギャップが現れるということ、Yablonovitch が初めて示した。これ以来、光の伝播を制御できる材料として注目を集め、様々な構造体が提案・作製されてきた。一方、自然界に目を向けてみると、天然オパールやモルフォ蝶、ルリスズメダイなどの鮮やかな色は、その内部に存在する周期構造に由来する、いわゆる構造色であり、自然のフォトニック結晶であるということが出来る。さらに、ルリスズメダイなどは周囲の環境によってその周期の間隔を変え、色が変化するという特徴も有している。このような動的な構造色変化を人工のフォトニック結晶でも起こすことができれば、フォトニックバンドの外場応答性につながる。これによって、フォトニック結晶を用いる光デバイスの多機能化が図られるなど、重要な意味を持つ。そこで本研究では、外場応答性フォトニック結晶の作製を目指した。さらに、これを用いた応用の可能性について検討した。

第 2 章では、本研究で用いたフォトニック結晶であるオパール構造と逆オパール構造の作製方法を述べた。天然のオパールを模して単分散の微粒子からなる細密充填構造を形成した構造がオパール構造であり、この粒子と空隙が反転したものは逆オパール構造と呼ばれる。これらの構造は、最

も基本的な 3 次元フォトニック結晶であり、自己集積によって比較的容易に作製可能であることで注目されている。さらに、可視光の領域にストップバンドを示す点でも重要な構造である。全方向への光の伝播を抑制する完全なフォトニックバンドギャップを形成することはできないものの、フォトニックバンドの外場制御についての知見を得ることはできると考えられることから、これらの構造を選択した。オパール構造は、自己集積法の一つである垂直堆積法によって作製した。シリカや酸化チタンの逆オパール構造は、これまでに開発した、ナノ粒子を用いる方法によって、高品質の膜を得た。これらの構造は、走査型電子顕微鏡による観察によって確認した。

第 3 章では、逆オパール構造の空隙に液晶を浸透した試料について、液晶の屈折率変化を用いて光学特性を制御することを目指し、まず温度の変化による制御を検討した。ここでは、SiO₂ の逆オパール構造にネマチック液晶 5CB(4-pentyl-4'-cyanobiphenyl)を導入した。その結果、液晶の相転移によって光学特性が大きく変化することを見出した。液晶がネマチック相の状態では散乱のために反射率が弱い状態であったのに対し、等方相へと相転移した後ではストップバンドによる強い反射を示す状態へと変化することが分かった。これに伴って、この試料は白濁した状態から赤色を呈する状態へと変化した。このような大きな変化は、これまでに実現されていなかったものである。さらに、逆オパール構造の空隙における液晶の有効屈折率を評価することによって、液晶の配向状態を明らかにするとともに、相転移によって光学特性の変化が誘起される機構を明らかにした。さらに、ここで明らかにした機構に基づき、液晶の配向状態を制御することによって光学特性を変化できるということを示した。また、この結果は、先に示した光学特性変化の機構が妥当であることを示している。

第 4 章では、光応答性フォトニック結晶の作製について検討を行った。前章で、逆オパール構造の空隙に液晶を浸透することで、温度によって光学特性を制御できることを示した。しかし、温度を高速かつ正確に制御することは難しいという問題点があると考えられる。これを解決するため、温度変化を伴わない相転移である光相転移という現象を導入することによって、光によって制御可能なフォトニック結晶を作製することを試みた。5CB にアゾベンゼン誘導体の液晶分子 AzoLC(4-butyl-4'-methoxyazobenzene)を 3 vol% 混合することによって、この光相転移を誘起することができる。この混合液晶を SiO₂ の逆オパール構造の空隙に浸透した結果、紫外光と可視光の照射によって光学特性を可逆的に変化させることに成功した。また、定常光による透過率の時間変化や、パルス光を用いた時間分解測定によって、逆オパール構造の内部における光相転移の挙動について検討した。

第 5 章では、光応答性フォトニック結晶の応用可能性について検討した。光応答性フォトニック結晶は、光を照射された部分のみが光学特性の変化を示すことから、フォトマスクを通して露光することによってパターンングが可能になると考えた。その結果、光が照射された部分のみが鮮やかな色を呈し、はっきりとしたパターンの形成が確認された。また、現れる色は、逆オパール構造の格子定数に依存することから、複数の種類の格子定数を有する逆オパール構造を用いることによって、多色表示が可能であることを示した。さらに、微細なパターンングの可能性について調べるた

め、ストライプ状のフォトマスクを通して試料に光を照射し、それによる試料の変化を顕微鏡によって観察した。これによって、ストライプ・パターンが形成されていることが確認され、限界の解像度はおよそ 50um 程度であることが明らかになった。この材料が示す色はフォトニック結晶のストップバンドに基づくものであることから、従来の液晶ディスプレイデバイスなどと異なり、偏光板などを用いることなく単独でパターンの表示が可能であるという特徴を有している。

第 6 章では、フォトニック結晶の内部における発光挙動を検討した。フォトニック結晶の内部で蛍光物質が発光する場合、光を結晶中に閉じこめることや、励起状態を制御することが可能になると考えられている。これを、これまでに研究してきたフォトニックバンドの外部刺激による制御と組み合わせることにより、物質の励起状態を外場によって直接制御できる可能性があり、基礎と応用の両面から新しい展開が期待できる。しかしながら、蛍光物質の励起状態や発光挙動がフォトニック結晶によってどのような影響を受けるのかについて、いまだに結論が出ていない。そこで、ポリスチレンのオパール構造膜に Rhodamine 6G を吸着し、その発光挙動を観測することによって、フォトニック結晶がどのような影響を与えるかを検討した。発光挙動は時間分解蛍光スペクトルの測定によって評価した。まず、ストップバンドによって蛍光スペクトルの大きな変化が観測された。また、発光に影響を与えない、粒径の小さいオパール構造をリファレンスとし、蛍光寿命のストップバンドによる変化を評価した。その結果、フォトニック結晶の影響を受けることによって短寿命成分が現れることが明らかとなった。これは、これまでの予想と逆の結果である。これまでの報告ではストップバンドによる発光の抑制が注目されていたが、これに加えて、ストップバンドのバンド端における発光の促進の効果を考慮することによって、この結果を説明することができた。さらに、ストップバンドとバンド端の効果のバランスによって、短寿命化のみならず長寿命化する現象も記述できることから、これまでの様々な報告を包括的に説明できるという点で重要な結果であると考えられる。

第 7 章で、以上の研究内容の結論を述べた。逆オパール構造膜に液晶を浸透することにより、ストップバンドの大きな変化を実現した。そして、その変化が液晶の配向状態に基づいていることを明らかにするとともに、液晶の配向状態を制御することによってストップバンドを変化できることを示した。また、光応答性・電場応答性の組み合わせにより、異なる状態間を可逆的に切り替えることに成功した。このような変化は、これまでに報告されたことのないものである。さらに、外場応答性フォトニック結晶を発光挙動の制御へ展開するために、フォトニック結晶が内部での発光に与える影響について検討を行った。これは、これまでの研究でははっきりとした結論が得られておらず、今回の研究が重要な知見を与えると考えられる。