



Title	3次元微細光ファブリケーションに関する研究
Author(s)	丸尾, 昭二
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3129036">https://doi.org/10.11501/3129036</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

---

3次元微細光ファブリケーションに関する研究

Three-dimensional Optical Microfabrication

丸尾 昭二  
Shoji Maruo

*December, 1996*

---

Department of Applied Physics,  
Osaka University

3次元微細光ファブリケーションに関する研究  
Three-dimensional optical microfabrication

丸尾 昭二  
Shoji Maruo

## 3次元微細光ファブ리케이션に関する研究 Three-dimensional optical microfabrication

第1章 序論	1
第2章 2光子吸収を利用した3次元ファブ리케이션	4
2-1 2光子吸収	4
2-1-1 2光子吸収過程	4
2-1-2 集束光による2光子吸収の誘起	6
2-2 2光子吸収を利用した3次元ファブ리케이션	8
2-2-1 2光子吸収による光硬化反応	8
2-2-2 3次元ファブ리케이션の原理	8
2-3 3次元微小構造体の作製実験	12
2-3-1 試作システムの光学系	12
2-3-2 使用した光硬化性樹脂	12
2-3-3 作製プロセス	12
2-3-4 作製した構造体の例	16
2-3-5 硬化形状の露光時間依存性	20
2-4 1光子吸収を利用した3次元ファブ리케이션との比較	20
2-5 作製プロセスおよび光硬化性樹脂の改良	26
第3章 ファイバー構造の自己形成	28
3-1 ファイバー構造の自己形成実験	28
3-1-1 実験光学系	28
3-1-2 ファイバー構造の自己形成実験	28
3-1-3 ファイバー構造の入射光強度依存性	31
3-2 ファイバー構造の自己形成のメカニズム	34
3-2-1 光硬化性樹脂における屈折率変化	34
3-2-2 光硬化性樹脂中での光の伝搬	35
3-2-3 ビーム伝搬法による自己形成過程の解析方法	37
3-2-4 解析結果	38
3-3 他の非線形な光伝搬現象との比較	40

## 目次

第4章 エバネッセント波によるホログラムの形成	42
4-1 エバネッセント波によるグレーティング形成	42
4-1-1 エバネッセント波	42
4-1-2 エバネッセント波によるグレーティング形成法	44
4-2 エバネッセント波を利用したホログラフィの原理	46
4-3 エバネッセント波ホログラムの記録・再生実験	49
4-3-1 記録材料	49
4-3-2 記録基板の作製	49
4-3-3 記録・再生光学系	49
4-3-4 記録・再生実験	51
4-4 薄型ホログラフィック・ディスプレイへの応用	51
4-5 エバネッセント波ホログラムの回折効率	53
第5章 表面プラズモンによるホログラムの形成	54
5-1 表面プラズモン	54
5-1-1 表面プラズモンとは	54
5-1-2 エバネッセント波による表面プラズモンの光励起	56
5-2 表面プラズモンホログラムの原理	59
5-3 表面プラズモンホログラムの記録・再生実験	63
5-3-1 記録基板の作製	63
5-3-2 記録・再生光学系	63
5-3-3 記録・再生実験	63
5-4 有限要素法による表面プラズモンホログラムの回折効率の解析	66
5-4-1 有限要素法に基づく回折効率の計算方法	66
5-4-2 銀薄膜の膜厚による回折効率の変化	66
5-4-3 グレーティングの溝深さによる回折効率の変化	70
5-4-4 回折効率のグレーティングの溝深さ／銀薄膜の膜厚依存性	70
5-5 表面プラズモンによる回折効率の向上	73
5-6 表面プラズモンホログラムの波長選択性	73
5-7 表面プラズモンをホログラフィに応用するための光学配置	75
総括	80
謝辞	82
Appendix	83
参考文献	92

## 第1章 序論

光が物質（高分子、金属など）に吸収されると、物質には物理的あるいは化学的な構造変化が生じる。この原理を利用して材料を加工し、デバイスやシステムを製造する技術は、光ファブ리케이션技術と呼ばれる。光ファブ리케이션技術は、光の波長がサブミクロンオーダーであることを積極的に利用すれば、微細な構造を形成することができるという特長を持つ。

この特長を利用した光ファブ리케이션の1つに、フォトリソグラフィがある。これは、半導体集積回路の製造に用いられており、回路のマスクパターンを、フォトレジストと呼ばれる感光性樹脂の表面に縮小投影し、フォトレジストを露光・現像することによって、そのパターンを基板上に転写する技術である。現在実用化されている装置では、高圧水銀ランプのi線（波長: 365nm）を露光用の光源に用いて、線幅が約0.4～0.5 $\mu\text{m}$ のパターン形成が可能となっている[寺澤恒男, 1995]。

しかし、製造される半導体素子の高密度化、微細化に伴い、より高い面内分解が要求されている。この要求に対して、近年、1) KrFエキシマレーザー（波長: 248nm）やArFエキシマレーザーを用いることによって、光源の波長を短波長化する[渡部俊太郎, 1995]、2) レンズのN.A.を高くする、3) 変形照明法や位相シフト法などの超解像技術を利用する[福田 宏, 1995]、などの試みがなされているが、それぞれいくつかの課題を持っている。1) の方法では、エキシマレーザーの光源の安定化、長寿命化、および各波長に適した新しいレジスト材料の開発が必要である。2) の方法では、面内分解能は高くなるが、同時に焦点深度が浅くなるので、レジストの膜厚内でデフォーカスの効果が生じ、正確なパターンの露光ができないという問題がある。また、3) の方法では、形成されるパターン形状の忠実性を向上する必要がある。したがって、今後も、これらの課題の克服と同時に、より高い面内分解を実現するための新しい手法に関する研究への期待は大きい。

一方、2次元パターンではなく、3次元モデルの製作に用いられる光ファブ리케이션技術に、積層光造形法（ラピッド・プロトタイピング）がある。これは、作製したい3次元構造の2次元スライス形状を積層することによって、3次元構造を形成する技術であり、積層する原理や材料の違いによって、光造形法[Kodama, H., 1981; 丸谷洋二, 1990]、粉末結合法（Selective Laser Sintering）、インクジェット方式（Ink-jet Method）、樹脂押し出し法（Fused Deposition Modeling）、シート積層法（Laminated Object Manufacturing）など色々な名称が付いている[Lightmann, A., 1995; 丸谷洋二, 1996; 清水貴

志, 1996]。これらはいずれも、数cm～数10cmの大きさの3次元モデルの試作品や鋳造型を高速に作製する方法として用いられてきた。

ところが、近年、数mm程度さらには1mm以下の大きさのマイクロマシンを作製する方法として、光造形法の応用が試みられ始めた。これまでマイクロマシンの作製技術（マイクロマシーニング）として用いられてきた、フォトリソグラフィと薄膜形成・エッチング技術を組み合わせた方法[Petersen, K., 1982; 江刺正喜, 1992]では、フォトリソグラフィによる2次元パターンの転写を利用しているために、パイプやコイルのような3次元構造を作製するのが困難であるという問題があったからである。これに対して、光造形法は、簡単な加工プロセスで、複雑な3次元構造を形成できるので、より複雑な構造を持つマイクロマシンを実現できる。

しかし、実用化されている光造形装置（例えば、DMEC社, SCS-1000HD）などでは、300 $\mu\text{m}$ の線幅が限界であり[Watanabe, T., 1993]、1mm以下の複雑な3次元構造を形成するには、その加工分解が足りない。そこで、光造形法の加工分解を向上し、実際にマイクロマシンを試作する試みが行われている。例えば、マイクログリップ（幅: 1.6mm, 奥行き: 0.7mm, 高さ: 1.4mm）、直径50mmのコイルや静電アクチュエーター（幅: 60 $\mu\text{m}$ , 奥行き: 120 $\mu\text{m}$ , 高さ: 700 $\mu\text{m}$ ）、マイクロ集積化流体システム(幅: 6mm, 奥行き: 6mm, 高さ: 2mm)などが試作されている[Takagi, T., 1994; Ikuta, K., 1993; Ikuta, K., 1994, Ikuta, K., 1996]。ただし、これらの研究においても、その加工の限界は、数10 $\mu\text{m}$ であり、今後、バイオ工学やマイクロ化学などの分野に応用できる、ミクロンオーダーのマイクロマシンを実現するためには、さらに高い加工分解が要求される。

このように、“加工分解の向上”は、ほとんどの光ファブリケーション技術に要求される課題である。この光ファブリケーションの加工分解は、光源の波長 ( $\lambda$ ) およびレンズの開口数(N.A.)によって決まる回折限界によって制限される。例えば、レンズによって集光させた光スポットを利用して加工や記録を行う場合には、その面内分解は、 $1/\text{N.A.}$ に比例し、奥行き分解は、 $1/(\text{N.A.}^2)$ に比例する。したがって、加工分解が波長とN.A.によって制限される。

本研究では、回折限界による制限を受けない微細光ファブリケーションの開発とその工学的応用を目的として、1) 2光子吸収、2) エバネッセント波、3) 光の自己集束現象などの物理現象を利用することを検討する。2光子吸収では、非常に強度の強い光を照射することによって、同時に2つの光子を物質に吸収させる。この2光子吸収の遷移確率は、照射させた光強度の2乗に比例するために、照射した集光スポットよりも狭い領域でのみ光吸収を誘起することができる[Strickler, J., 1990]。したがって、レンズによる回折限界を超えた加工が実現できる。さらに、この2乗特性によって、3次元分

解能を有する加工が実現できる。また、エバネッセント波は、物質の界面に局在し、界面から離れるに従って、その強度が指数関数的に減衰する。したがって、エバネッセント波を利用すれば、物質の表面のみを選択的に加工することができる。さらに、エバネッセント波の波長は、伝搬光の波長よりも短いので、回折限界を超えた微細加工を実現できる。さらに、光の自己集束によって、与えた光強度とは異なった形状の構造が自己形成される現象を利用して、回折限界を超えた構造の形成を目指す。

本論文は、これらの方法を利用した微細光ファブリケーションに関する研究成果をまとめたものである。以下に、本論文の構成を述べる。

第2章では、2光子吸収を利用した3次元ファブリケーションの原理を示し、加工材料に用いた光硬化性樹脂、試作したシステム、および実際にミクロンオーダーの3次元構造体を作製した実験について述べる。本手法では、2光子吸収の2乗特性を利用することによって、積層造形法を用いない3次元ファブリケーションが実現できる。さらに、奥行き方向の加工分解能を向上させることができる。

第3章では、本研究で実験的に見出した、光硬化性樹脂のファイバー状構造の自己形成現象について述べる。この現象は、光硬化性樹脂に光を照射したときに生じる屈折率変化によって、入射光の強度分布が乱された結果として生じる。この光硬化性樹脂の屈折率変化と光の相互作用を考慮して、ファイバーの自己形成過程を解析する。

第4章では、エバネッセント波を利用して、フォトレジストを加工することを試みる。特に、エバネッセント波と伝搬光とを干渉させることによって、波長よりも微細な周期を持つブレードグレーティングが形成できることを示す。さらに、この技術を用いたホログラムの作製を試みる。

第5章では、第4章で行ったエバネッセント波を利用したホログラムの再生光に、表面プラズモンを利用することを試みる。表面プラズモンを利用したホログラムは、表面プラズモンによる電場増強の効果によって、高い回折効率が得られることを実験および解析によって示す。

最後に、総括では、これらの光ファブリケーションに関する研究の成果をまとめ、今後の展開について述べる。

## 第2章 2光子吸収を利用した3次元ファブリケーション

本章では、2光子吸収による光硬化反応を用いて、3次元微小構造を形成する手法を提案する。提案する手法では、従来の3次元ファブリケーション技術[Ikuta, K., 1993; Takagi, T., 1993]で用いられている積層法を用いない。したがって、任意の3次元構造を形成できる。また、2光子吸収の2乗特性によって、加工分解能の向上が期待できる。

### 2-1 2光子吸収

#### 2-1-1 2光子吸収過程

分子による光吸収は、通常、1個のフォトンのエネルギーを受け取って、基底状態 $S_0$ から励起状態 $S_n$ へ遷移する1光子過程である。これに対して、照射される光の強度、つまりフォトン密度が高い場合には、2光子吸収過程が生じる。2光子吸収過程とは、照射されたフォトン1個のエネルギーの2倍のエネルギー差を持った励起状態に遷移する過程である(図2-1) [Shen, Y., 1984]。このとき、フォトン1個のエネルギーに対する固有状態は必要ではなく、2個のフォトンと同時に吸収する。

ここで、周波数 $\omega$ の単色光による2光子吸収について考える。この相互作用を表す非線形分極は、 $z$ 方向に伝搬する平面波 $E(z, t)$ を照射させた場合には、

$$\begin{aligned} P^{(3)}(z, t) &= \frac{3}{8} \epsilon_0 [\chi^{(3)}(\omega, -\omega, \omega) E_\omega E_\omega^* E_\omega e^{i(kz-\omega t)} + \text{c.c.}] \\ &= \frac{3}{8} \epsilon_0 [\chi^{(3)}(\omega, -\omega, \omega) |E_\omega|^2 E_\omega e^{i(kz-\omega t)} + \text{c.c.}] \end{aligned} \quad (2-1)$$

$$E(z, t) = \frac{1}{2} E_\omega e^{i(kz-\omega t)} + \text{c.c.} \quad (2-2)$$

で表される[広田 修, 1992]。ここで、 $\chi^{(3)}$ 、 $E_\omega$ 、 $E_\omega^*$ 、 $\epsilon_0$ 、 $\text{c.c.}$ はそれぞれ、3次の非線形感受率、振動数 $\omega$ の電界とその複素共役、真空中の誘電率、複素共役を表している。(2-1)式を用いることにより、2光子吸収を起こす非線形媒質の屈折率 $n_t$ は、

$$\begin{aligned} n_t^2 &= 1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |E_\omega|^2 \\ &= n^2 + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |E_\omega|^2 \end{aligned} \quad (2-3)$$

で与えられる[広田 修, 1992]。ここで、 $\chi^{(1)}$ 、 $n$ はそれぞれ、線形感受率、線形な屈折率を表す。この式より、非線形媒質では、照射光の強度 $|E_\omega|^2$ によって、屈折率が変化することがわかる。その屈折率変化の大きさは、(2-3)式の第2項で与えられる。したがって、この第2項の係数の虚部 $\text{Im} \left[ \frac{3}{4} \chi^{(3)} \right]$ 、つまり、3次の非線形感受率の虚部が2光子吸収の

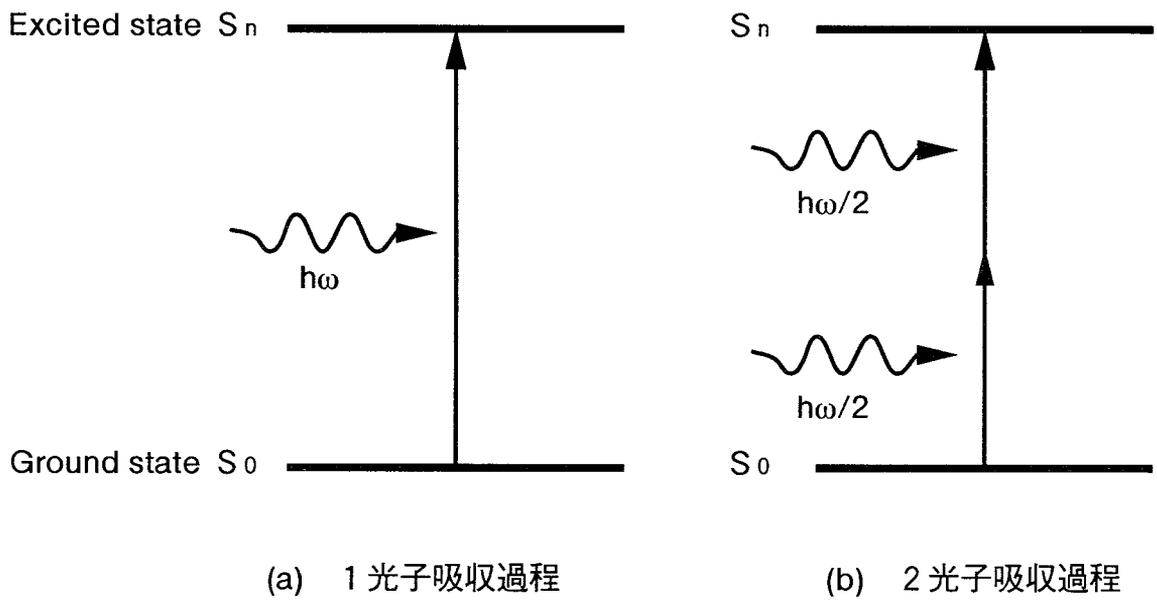


図2-1 エネルギー遷移図

起こりやすさを表す。

2光子吸収の遷移確率 $W_{ij}$ は、この3次の非線形感受率の虚部と比例関係にあり、照射された光の光子密度の2乗に比例する[Shen, Y., 1984]。したがって、非線形媒質に光を照射した場合、光強度の強い領域では、その場所における光子密度の2乗に比例して、2光子吸収の起こる確率が増加する。

### 2-1-2 集束光による2光子吸収の誘起

レーザー光を非線形媒質中に集光した場合、光子密度の高い集光点近傍でのみ2光子吸収が起こる。この2光子吸収の起こる確率、すなわち遷移確率は、前節より、集束光の強度分布の2乗に比例する。したがって、集束光によって誘起される2光子吸収の遷移確率の分布は、焦点近傍の光強度分布の2乗分布を計算することによって求められる。

波長 $\lambda$ 、振幅 $A$ の平面波を、レンズ（焦点距離： $f$ 、開口径： $2a$ ）によって集光した場合の焦点近傍の点 $P(x, y, z)$ の振幅分布 $U(P)$ は、

$$U(P) = -\frac{i}{\lambda} \frac{a^2 A}{f^2} e^{i\left(\frac{f}{a}\right)^2 u} \int_0^1 J_0(v\rho) e^{-\frac{1}{2} i u \rho^2} \rho \, d\rho \quad (2-4)$$

で与えられる[Born, M., 1980]。ここで、 $u$ 、 $v$ 、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ、

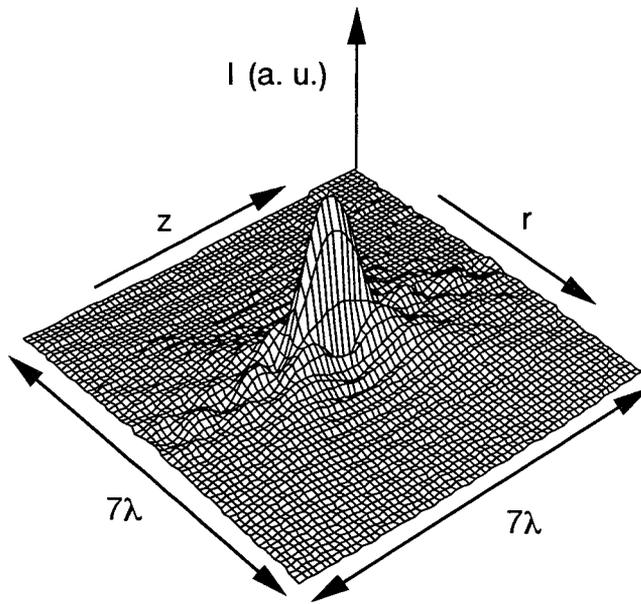
$$u = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{a}{f}\right)^2 z, \quad v = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{a}{f}\right) r = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{a}{f}\right) \sqrt{x^2 + y^2} \quad (2-5)$$

（ただし、 $x = r \sin \psi$ 、 $y = r \cos \psi$ ； $r$ 、 $\psi$ ：レンズ上の動径方向、角度方向の座標）

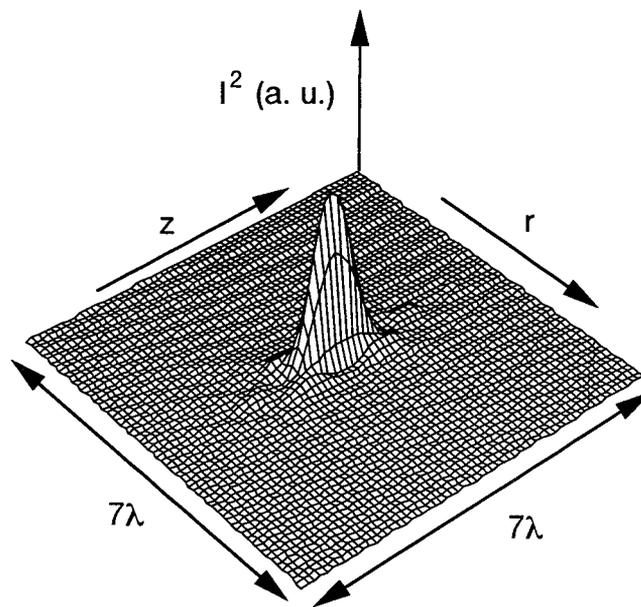
である。また、 $\rho$ は、 $0 \leq \rho \leq 1$ を満たす変数であり、レンズの開口平面内における光軸からの距離を表すパラメータである。(2-4)式を2乗することによって、焦点近傍の光強度分布が求められる。したがって、集束光によって誘起される2光子吸収の遷移確率の分布は、(2-4)式を4乗した分布となる。

図2-2(a), (b)に、(2-4)式を用いて、焦点近傍の光強度分布 $I(r, z)$ およびその2乗分布 $I_2(r, z)$ を計算した例をそれぞれ示す。この計算では、波長を770nm、集光レンズの開口数(N.A.)を0.85とした。図2-2(a), (b)はそれぞれ、1光子吸収と2光子吸収の遷移確率に対応する。これらの計算結果から、2光子吸収を利用すれば、照射光が吸収される領域を、1光子吸収よりも狭くできることがわかる。さらに、2光子吸収では、遷移確率の分布のサイドローブを小さくできることがわかる。

図2-2(a), (b)に示した遷移確率の分布を、光軸に垂直な面内で積分すると、集束光の各断面において励起される分子の数を求めることができる。図2-3に、図2-2(a), (b)の結果



(a) 焦点近傍の光強度分布



(b) 焦点近傍の光強度の2乗分布

図2-2 集光点近傍の光強度分布とその2乗分布  
(波長: 770nm、集光レンズのN.A.: 0.85)

を各断面について積分した結果を示す。この結果から、1光子吸収では、各断面において励起される分子の数は一定であるのに対して、2光子吸収では、光強度の強い焦点近傍において、励起される分子の数が急激に増加していることがわかる。したがって、非線形媒質に光を集光すると、集光点の近傍のみで、吸収や蛍光を誘起できる。これが、2光子吸収を利用することによって、3次元分解能を持つ顕微鏡[Denk, W., 1990]や光メモリー[Strickler, J., 1991]が実現できる原理であり、本研究で提案する微細加工法を可能にする。

## 2-2 2光子吸収を利用した3次元ファブリケーションの原理

### 2-2-1 2光子吸収による光硬化反応

2光子吸収に基づく光硬化反応は、光重合反応[大津隆行, 1971]によって液状のモノマーが重合固化することを原理とする。図2-4に、2光子吸収によって生じる光重合反応の概略図を示す。光硬化性樹脂は、主に、光重合開始剤、反応性モノマー、反応性オリゴマーによって構成されている。この光硬化性樹脂中に、近赤外パルス光を集光すると、集光点近傍では、光子密度が非常に高くなる。その結果、光重合開始剤は、2光子吸収によって、2つのラジカルを生成する。生成されたラジカルは、モノマーやオリゴマーのアクリロイル基の炭素の2重結合 ( $C=C$ ) を切り離し、モノマーやオリゴマーの端に、新たなラジカルを形成する。このラジカルが、さらに他のモノマーと結合することによって、光重合反応は連鎖的に進行する。このとき、モノマーに重合性の官能基が3つ以上あると、3次元的に重合反応が進行するので、重合したモノマーは、3次元網目構造を形成し、硬化する。

### 2-2-2 3次元ファブリケーションの原理

提案する手法は、2光子吸収を利用することによって、集光点近傍の光硬化性樹脂のみを硬化させることを原理とする。図2-5に、その概略図を示す。光硬化性樹脂は、カバーガラスの表面に配置される。この樹脂に近赤外パルス光を集光することによって、紫外域の遷移エネルギーに対する2光子吸収を、集光点近傍に誘起する。このとき、集光点近傍の樹脂は、光重合反応によって硬化する。集光点を3次元走査することによって、光硬化性樹脂を3次元的に硬化させ、立体構造を形成する。

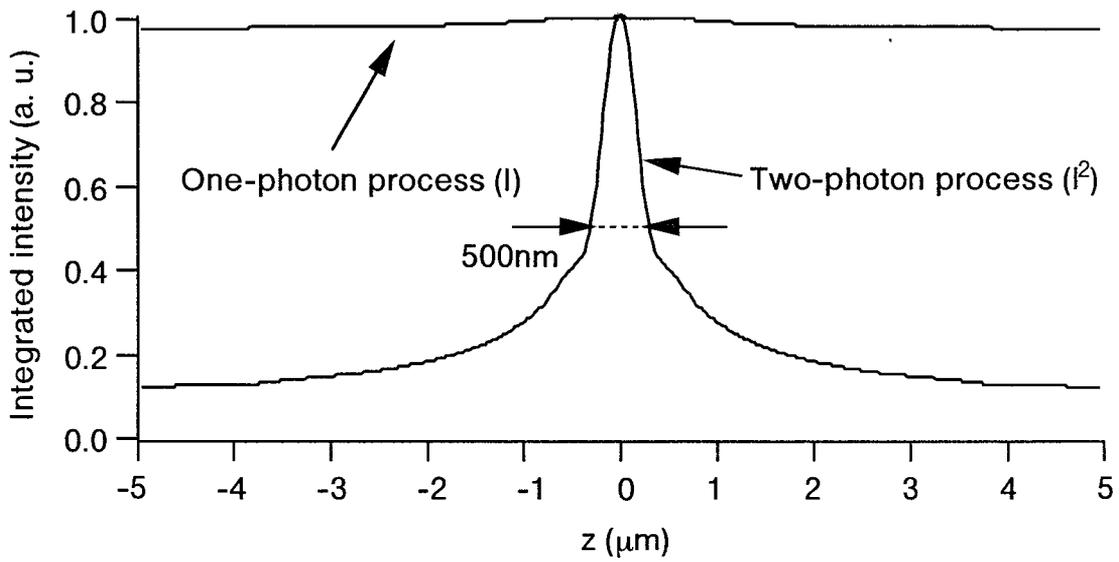


図2-3 集光点近傍の光強度分布およびその2乗分布の面内積分値の光軸方向距離依存  
(積分範囲： $0 \leq r \leq 200 \mu\text{m}$ ,  $-5 \leq z \leq 5 \mu\text{m}$ , 分割点数： $r$ 方向10,000点,  $z$ 方向200点)

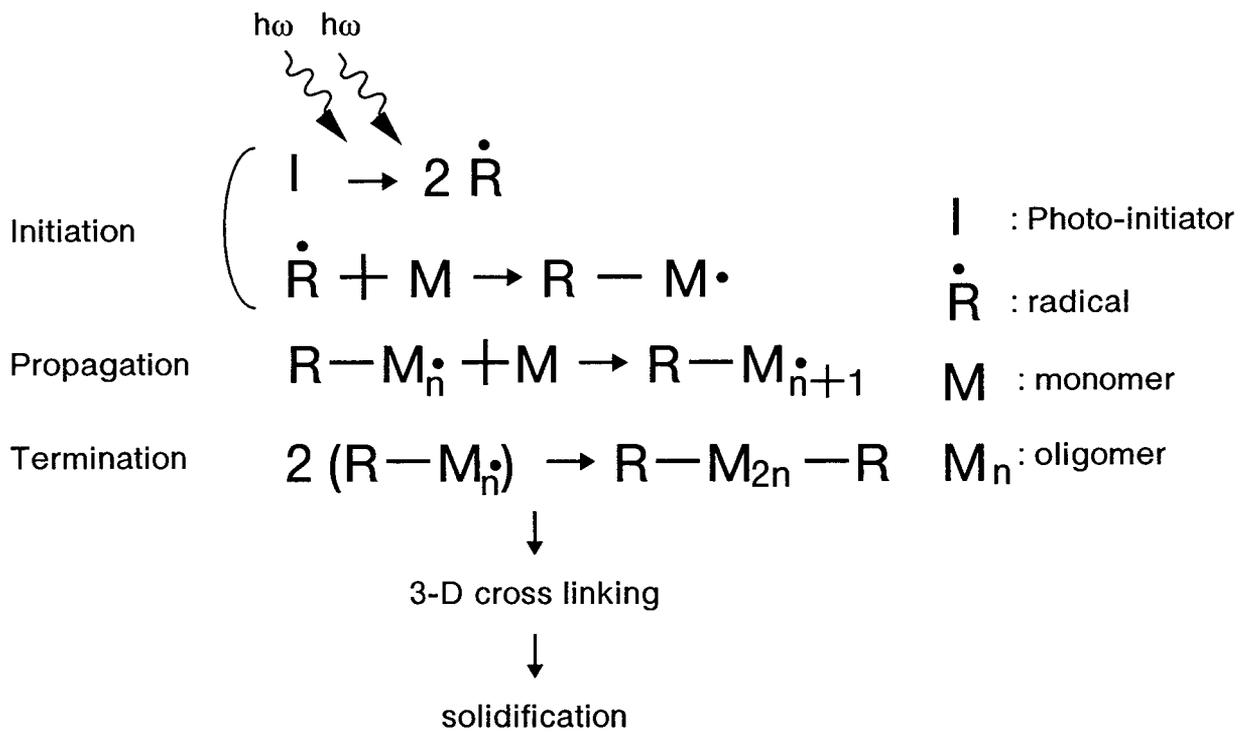


図2-4 2光子吸収による光重合反応の概略図

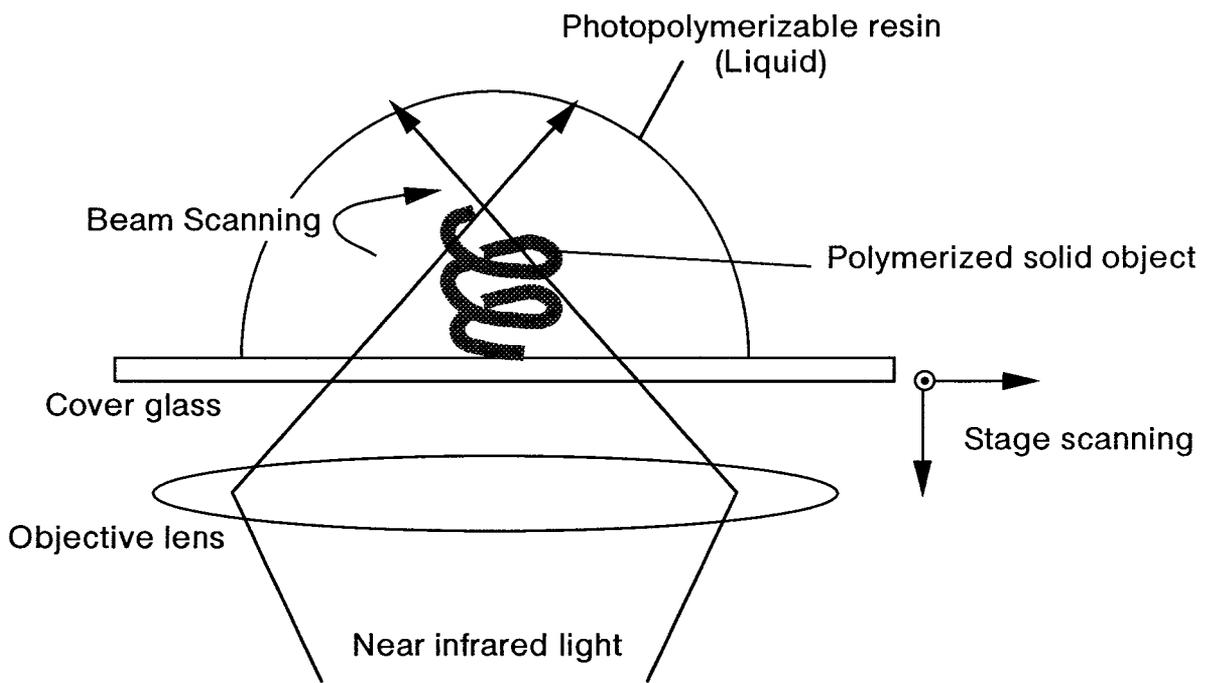


図2-5 2光子吸収を利用した3次元ファブリケーションの概略図

### 2-3 3次元ファブリケーションシステムの試作

#### 2-3-1 使用した光硬化性樹脂

本研究で使用した光硬化性樹脂は、SCR-500（日本合成ゴム）であり、主に光重合開始剤、ウレタンアクリレートモノマー、ウレタンアクリレートオリゴマーによって構成されており、光照射前は液状である[Watanabe, T., 1993]。図2-6に、この樹脂\*の吸収スペクトルの測定結果を示す。この結果から、この樹脂は、近赤外域の光に対しては全く吸収をもたず、紫外領域に大きな吸収をもつことがわかる。したがって、この樹脂は、近赤外パルス光を照射することによって、2光子吸収を誘起するのに適していると考えられる。

その他の物性値は、屈折率、粘度、密度がそれぞれ、1.53 (波長: 441.6nm)、850cps (25°C)、1.11g/cm<sup>3</sup> (25°C)である。また、硬化後のポリマーの屈折率、熱変形温度、ロックウェル硬度はそれぞれ、1.55 (波長: 441.6nm)、75°C、115 (Rスケール)である。

#### 2-3-2 試作システムの光学系

図2-7に、試作システムの光学系を示す。光源には、アルゴンイオンレーザー(マルチモード、8W)励起のTi:Sapphireレーザー(波長: 770nm、パルス幅: 200fs、繰り返し周波数: 76MHz)を用いた。このレーザーにより、波長385nmのエネルギーに対応する光吸収を誘起する。レーザーからのパルス光は、X-Yスキャニング系を通過させた後、対物レンズ(Nikon Fluor, 40倍, N.A.0.85)を用いて樹脂中に集光させる。3次元構造体を形成するには、集光点をステップ動作させ、各点においてシャッターを一定時間だけ開放することによって各集光点近傍の樹脂を硬化させ、最終的に3次的に硬化させた構造体を得る。また、樹脂中に形成される微小構造体は、側方に配置した長作動対物レンズ(Nikon M Plan, 40倍, N.A.0.4)を用いて観察することもできる。

#### 2-3-3 作製プロセス

図2-8に、本手法を用いて3次元構造を作製するプロセスの概略図を示す。まず、薬さじを用いて、カバーガラスの上に樹脂を滴下する。滴下する樹脂の量は、1ml程度である。つぎに、樹脂中で、集光点を3次的に走査することによって、3次元構造を形

---

\* 樹脂とは、通常、複雑な有機酸およびその誘導体からなる物質で、無定形の固体または半固体であるが、光造形法に関する分野においては、一般に、光硬化性樹脂と呼ばれる液状の高分子材料を”樹脂”と呼ぶことが多い。したがって、本論文では、液状の光硬化性樹脂を”樹脂”と表現する。また、光照射によって固化した光硬化性樹脂は、”硬化した樹脂”と表現する。

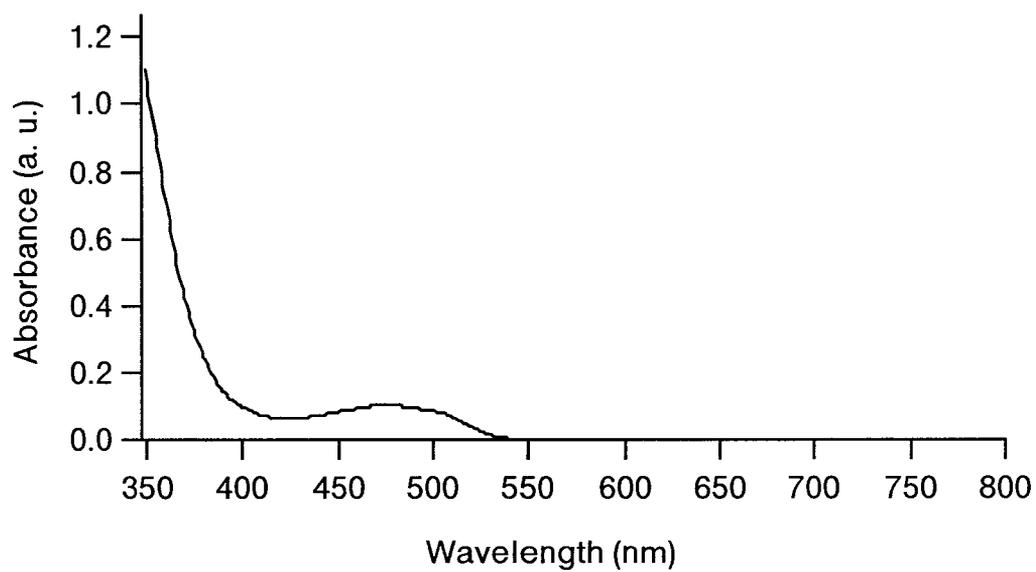


図2-6 光硬化性樹脂の吸収スペクトル(樹脂: SCR-500)

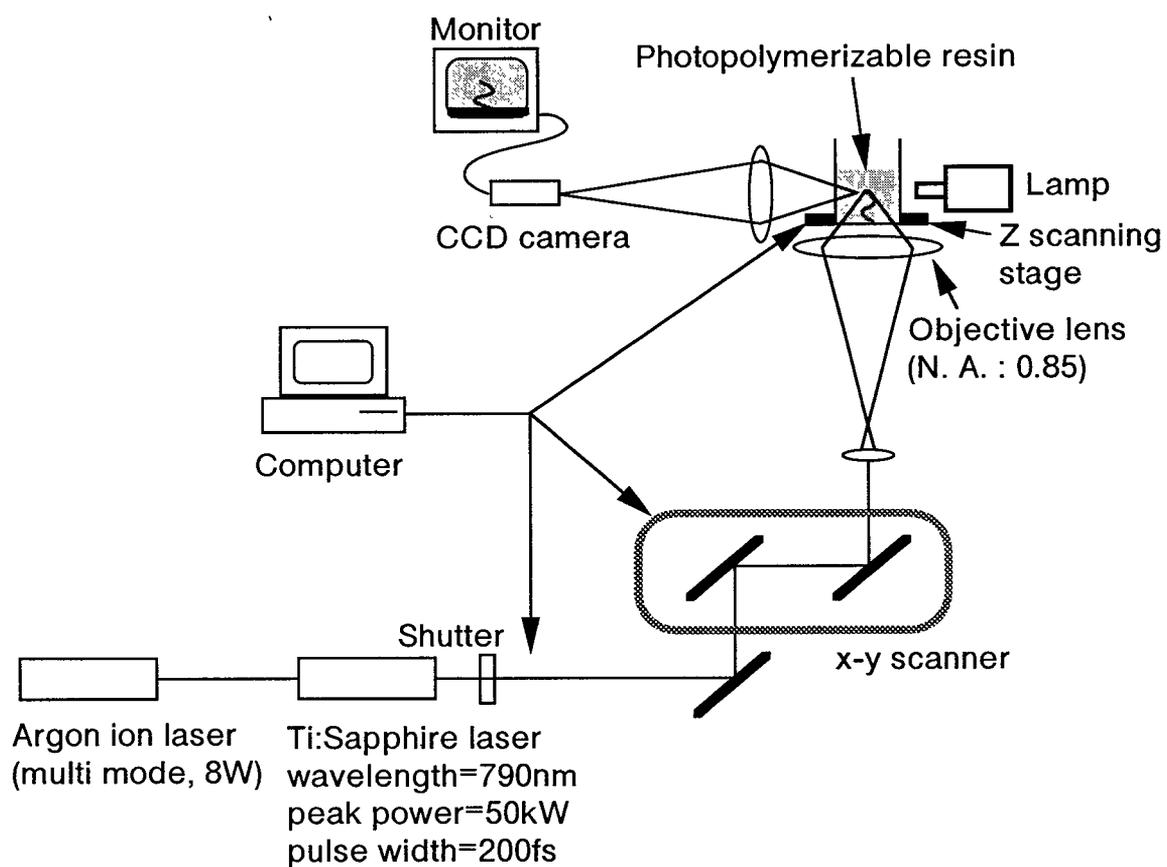


図2-7 試作システムの光学系

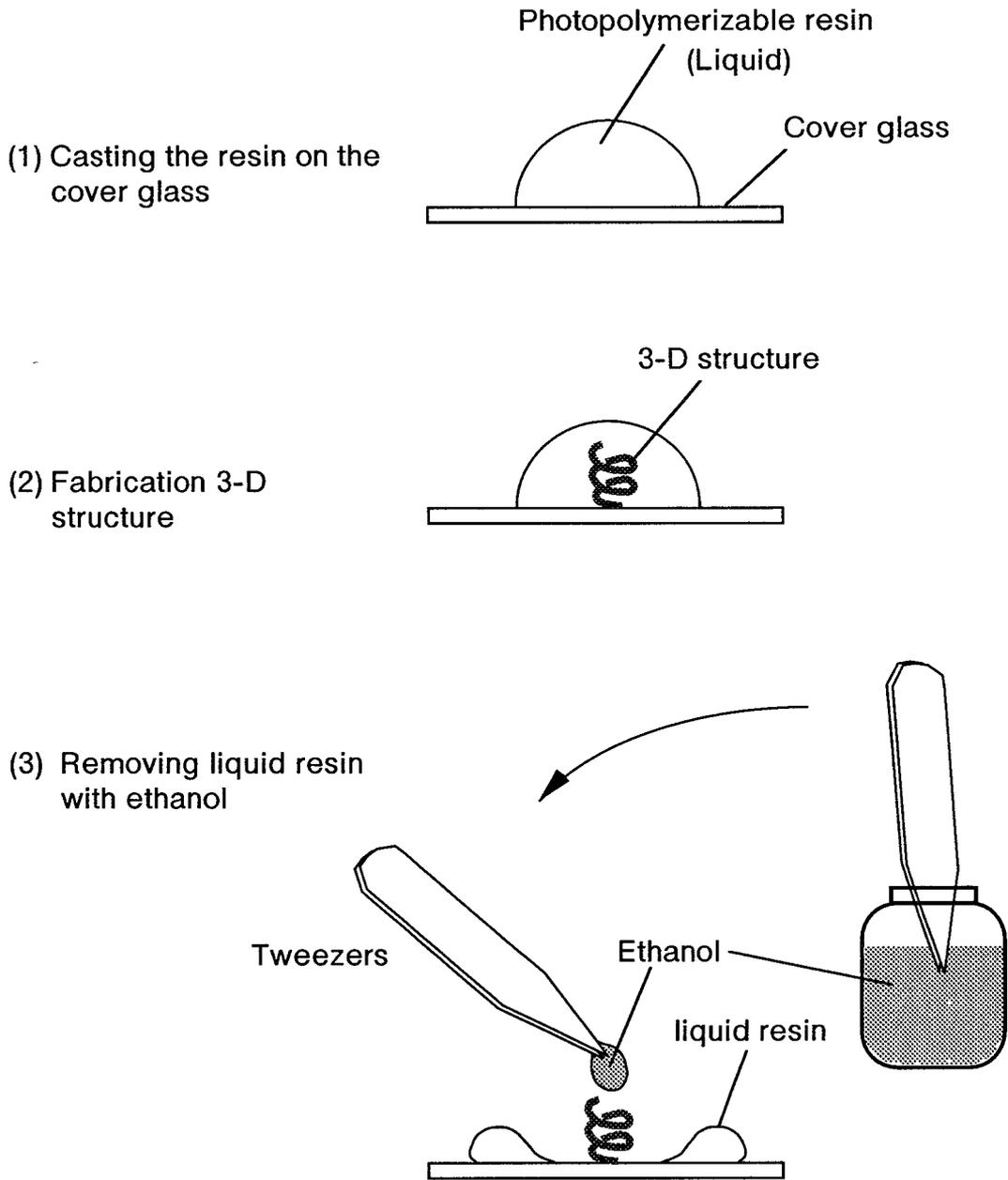


図2-8 3次元構造体の作製プロセス

成する。このとき、露光中に形成している構造が揺らぐのを防ぐために、構造体の底面が、カバーガラスに接着した状態で造形する。造形後、エタノールを用いて、未硬化樹脂を取り除き、形成した構造体を取り出す。このとき、エタノールを樹脂に滴下する際には、ピンセットを使用した。ピンセットをエタノールの中に浸けて、引き上げると、ピンセットの間にエタノールを数ml蓄えることができる。このエタノールを1、2滴、時間間隔をおいて、樹脂に真上から静かに滴下した。この洗浄過程では、1滴目で、大まかに未硬化樹脂が取り除かれ、2滴目で、形成した構造体の周囲に付着している樹脂がさらに洗い流される。

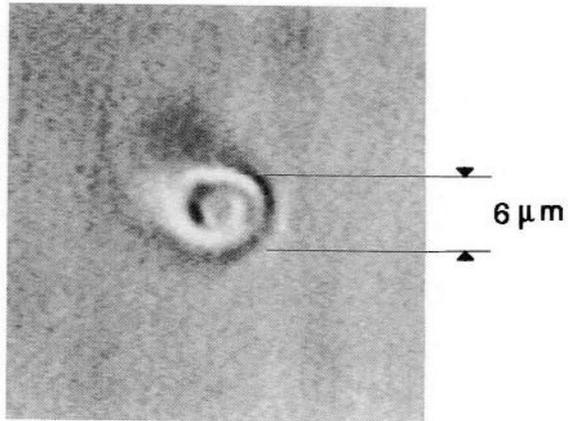
#### 2-3-4 作製した構造体の例

提案する方法を用いて、3次元構造体が形成できることを示すために、螺旋構造体を樹脂中に形成した。図2-9(a), (b)に、形成した螺旋構造体を観察した例を示す。図2-9(a), (b)はそれぞれ、螺旋構造体を底面および側面から観察した写真である。この実験では、螺旋1周を72点に分割して、カバーガラス側から集光点をステップ動作させた。各点の露光時間は8msであった。また、対物レンズに入射させた光の平均パワーは20mWであり、このエネルギーが集光スポットの第1暗環までの面積に集中しているとすると、集光点では約11.8kWの平均パワーが与えられていると見積もられる。

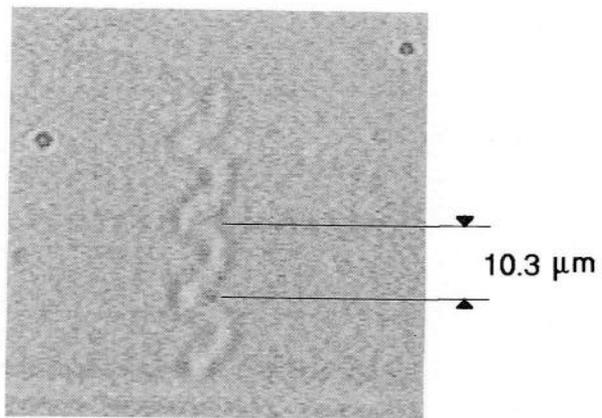
これらの結果から、線幅約1.3 $\mu\text{m}$ で、直径6 $\mu\text{m}$ 、螺旋間隔10.3 $\mu\text{m}$ の螺旋構造が形成できていることがわかる。また、約45 $\mu\text{m}$ の深さまで、集光点の手前にある構造に影響されることなく、同じ線幅で螺旋構造が形成できている。

図2-10(a), (b)に、洗浄後の螺旋構造体の例を示す。これらは、洗浄後の構造体に金を40nmコーティングした後、走査型電子顕微鏡を用いて観察したものである。樹脂中では、光軸方向に螺旋を形成したが、形成した螺旋が、洗浄によって基板表面に倒れている。図2-10(a)に示した螺旋構造の上側部分が、樹脂中で基板に接触していた部分である。この実験から、直径7 $\mu\text{m}$ の螺旋が形成されており、奥行き方向に約2.2 $\mu\text{m}$ の解像度が達成できていることがわかる。なお、この実験のパラメーターはそれぞれ、入射平均パワーが34mW、螺旋1周の分割数は40点、露光時間は8msであった。

図2-11(a), (b)に、パイプを形成した例を示す。図2-11(a)のパイプの長さは、55.6 $\mu\text{m}$ である。図2-17(b)のパイプの内径と厚みはそれぞれ、1.8 $\mu\text{m}$ と0.62 $\mu\text{m}$ である。これらは、光軸方向に1 $\mu\text{m}$ の間隔で、下側からビームを円状に走査することによって形成したものであり、未硬化樹脂を取り除いた際に、カバーガラス上に横たえられた。写真の左側がカバーガラス側にあった部分である。また、図2-11(c)に、螺旋状のパイプを形成した例を示す。パイプの外径と長さはそれぞれ、4.0 $\mu\text{m}$ と74.3 $\mu\text{m}$ である。

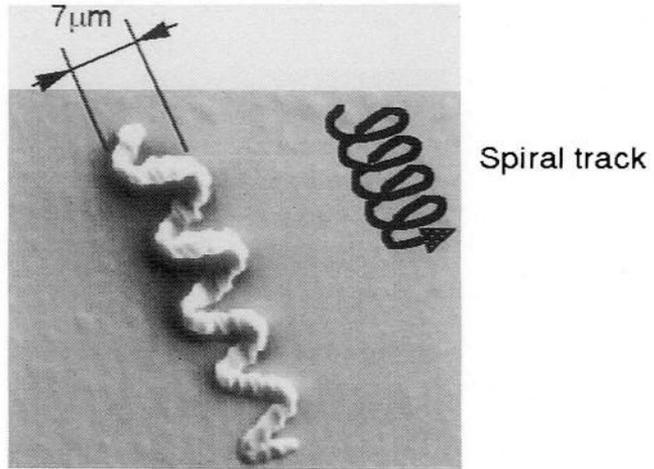


(a) 底面から観察した象

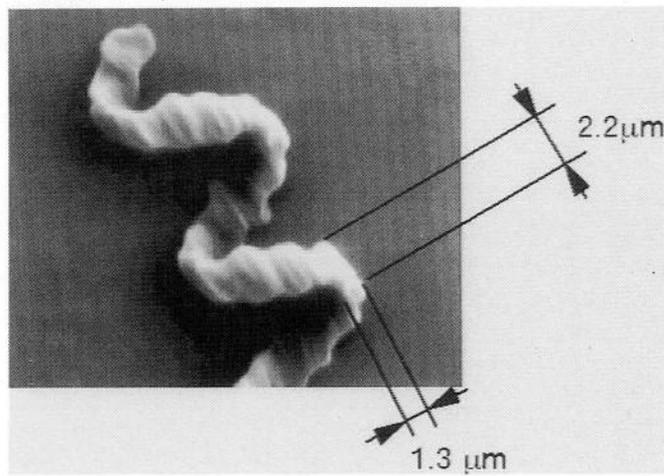


(b) 側面から観察した象

図2-9 樹脂中に形成した螺旋構造体を光学顕微鏡で観察した例

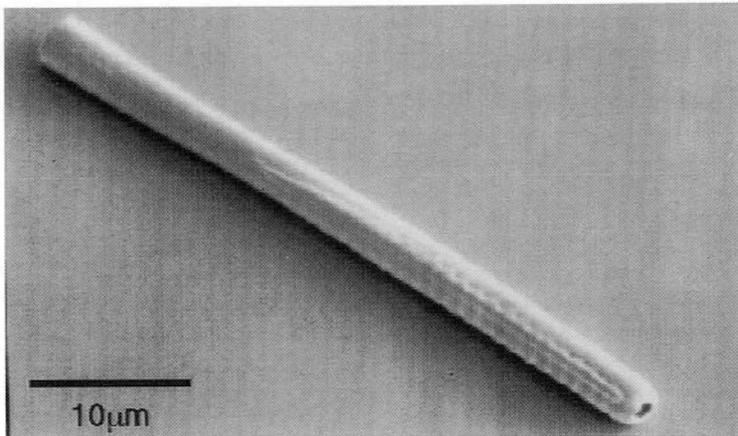


(a) 全体図 (Spiral trackに沿って焦点を移動させて形成した螺旋構造)

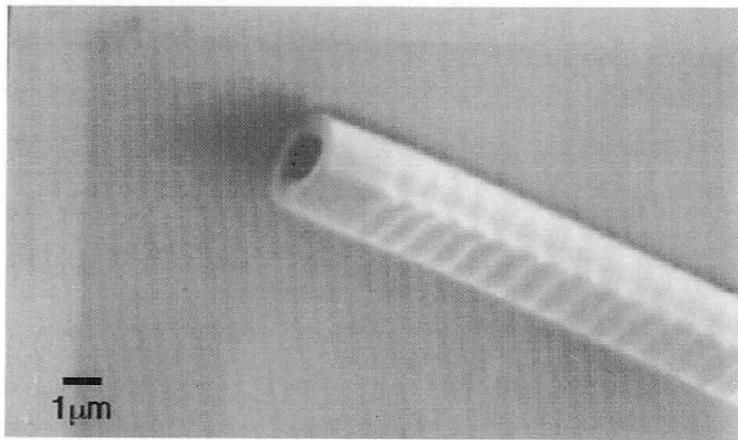


(b) 拡大図

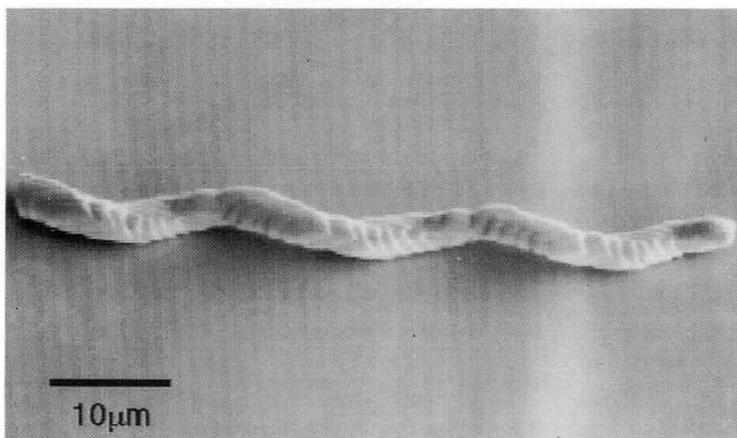
図2-10 洗浄後の螺旋構造体の電子顕微鏡写真



(a) パイプ (長さ : 55.6 $\mu\text{m}$ )



(b) パイプの拡大写真 (内径 : 1.8 $\mu\text{m}$ , パイプの厚み : 0.62 $\mu\text{m}$ )



(c) 螺旋状のパイプ (長さ : 74.3 $\mu\text{m}$ )

図2-11 形成した3次元構造体の電子顕微鏡写真

### 2-3-5 硬化形状の露光時間依存性

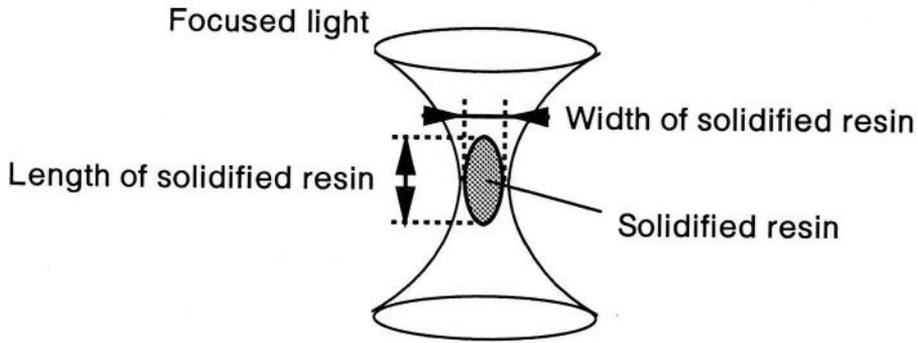
図2-7に示した光学系を用いて、焦点近傍において硬化する樹脂の形状について調べた。実験では、試料セル（図3-1(b)に示した試料セルと同じもの）の中に、樹脂を満たし、樹脂中（セルの底面のカバーガラスの上面から約20 $\mu\text{m}$ 奥）にレーザー光を集光させた。このとき、集光点において硬化した樹脂の形状を、側方に配置した長作動対物レンズで観察した。図2-12(b)は、樹脂中の硬化形状を側面から観察した例である。この実験では、入射平均パワーが40mWであり、露光時間を10msから100msまで、10ms間隔で変化させた。その結果、硬化した樹脂の横幅は、露光時間を長くしてもほとんど変化せず、硬化した樹脂の長さも約10 $\mu\text{m}$ でほぼ一定値となることがわかった。図2-12(c), (d)に、入射平均パワーが40mW、80mWの場合について、硬化幅と硬化長さの露光時間依存性を示した。ここで、硬化幅と硬化長さは、樹脂の硬化形状を評価するために決めたパラメーターである（図2-12(a)）。いずれの入射光パワーにおいても、硬化幅は露光時間を変化させてもほとんど変化していない。また、硬化長さは、それぞれの入射光パワーにおいて、ある一定値に落ちつく傾向にある。これらのことから、長時間露光しても、焦点近傍以外の領域は硬化しないことが確認できる。したがって、2光子吸収を利用すれば、樹脂中にレーザー光を集光して造形しても、集光点近傍以外の領域の樹脂は硬化しないので、3次元ファブリケーションが可能となる。

また、試作したシステムでは、樹脂を硬化させるのに必要な最小の平均パワーは、露光時間8msのときに20mWであった。この結果から、硬化に必要な最小露光量は、18 J/ $\mu\text{m}^2$ と見積もることができる。

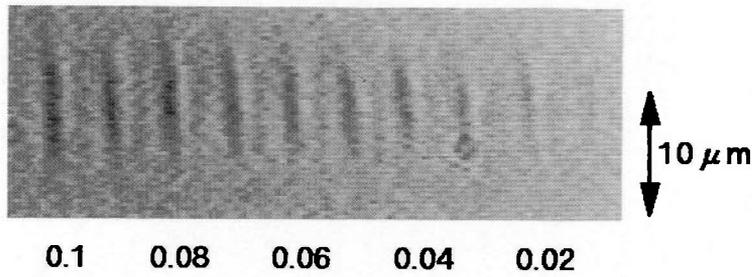
### 2-4 1光子吸収を利用した3次元ファブリケーションとの比較

提案する手法では、2光子吸収を利用することによって、樹脂中に光を集光させた場合でも、集光点近傍の樹脂のみを硬化させることができた（2-4-2節）。これに対して、1光子吸収を誘起する波長の光を樹脂中に集光した場合に、硬化する樹脂の形状を実験的に調べた。実験では、光源として、Ti: Sapphireレーザー光の第2高調波（波長：385nm）を利用した。この第2高調波を発生させるには、図2-7に示した光学系において、X-Yスキヤニング系の手前に、2つのレンズ（焦点距離：150mm）を300mmの距離だけ離して配置し、それらの焦点が一致する位置に、BBO結晶を挿入した。

図2-13に、発生させた第2高調波を、樹脂中に集光させた場合に硬化した樹脂の形状の露光時間による変化を示した。これらは、2-3-5節で述べた実験と同様の方法で観察した結果である。このときの入射光パワーは、0.01mWであり、露光時間は、0.03sか

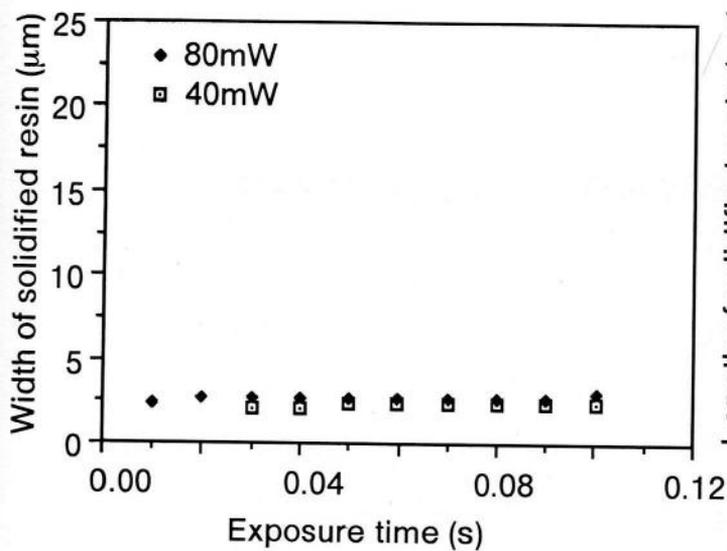


(a) 硬化形状を評価するパラメーター（硬化幅と硬化長さ）

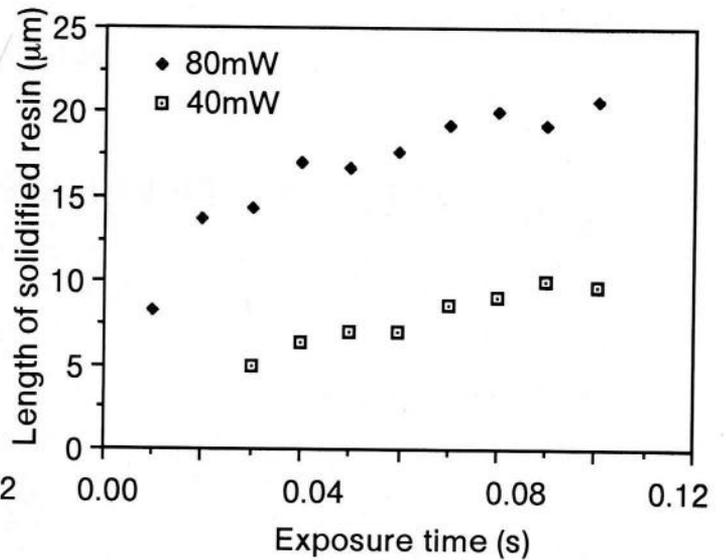


Exposure time (s)

(b) 硬化した樹脂を側面から観察した例



(c) 硬化幅の露光時間依存性



(d) 硬化長さの露光時間依存性

図2-12 樹脂の硬化形状の露光時間依存性（入射光強度: 40mW, 80mWの場合）

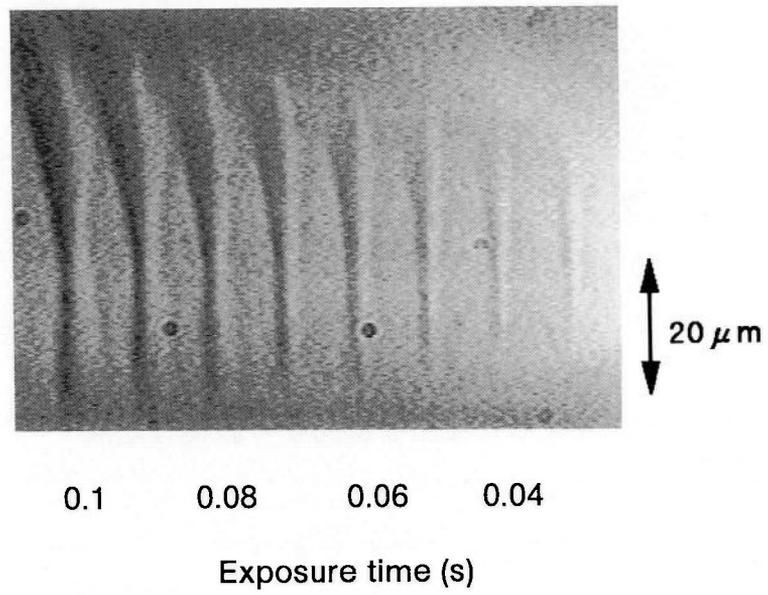


図2-13 1光子吸収を利用した場合の硬化形状の露光時間依存性

ら0.1sまで、0.01s間隔で変化させた。この結果から、1光子吸収では、集光点近傍以外の領域も硬化するので、1光子吸収を利用した3次元ファブ리케이션では、樹脂中での3次元加工が困難であることがわかる。したがって、1光子吸収を利用した3次元ファブ리케이션では、光造形法が用いられてきた[丸谷洋二, 1990]。図2-14(a), (b)に、代表的な光造形法の加工プロセスを示す。これらの手法では、硬化領域を制限するために、樹脂の層を作り、層ごとに硬化させたパターンを積層することによって、3次元構造を形成する。したがって、奥行き方向の解像度が、積層する樹脂の層の厚みによって制限される。

また、積層する樹脂の膜厚を集光スポットの奥行き方向のサイズと同じ、あるいはそれ以下に薄くすることができた場合には、加工分解の最大値は、集光スポットの奥行き方向のサイズによって決定される。面内方向の加工分解もまた、集光スポットの面内方向のサイズによって決まる。

集光スポット位置において硬化する樹脂のサイズは、ラジカルの拡散、硬化した樹脂によって散乱された光による硬化などの効果を見無視すると、光重合開始剤が光を吸収する遷移確率の空間分布に比例する。したがって、1光子吸収では、集光スポット近傍の光強度分布によって決定され、2光子吸収では、集光スポット近傍の光強度の2乗分布によって決定される。そこで、1光子吸収を誘起する波長(385nm)の光強度分布および2光子吸収を誘起する波長(770nm)の光強度の2乗分布をそれぞれ計算した。計算には、(2-4)式を用いた。図2-15(a), (b)に、それらの計算結果を示す。さらに、集光点を中心とする球面内の遷移確率の総和を、球面の半径の関数として計算した結果が、図2-15(c)である。これらの結果から、半径が小さい領域、つまり焦点近傍の吸収量は、2光子吸収の方が大きくなっている。これは、2光子吸収では、1光子吸収に比べて波長が2倍になっているために、集光スポットのサイズが大きくなっているためである。しかしながら、半径が大きくなると、2光子吸収の吸収量の方が小さくなる。これは、2光子吸収の2乗特性によって、集光スポットのサイドローブが小さくなっているためである。

以上の結果から、光強度の高い領域のみで光硬化を起こすことができれば、1光子吸収の方が、樹脂が硬化する領域を小さくできるので、高い分解能を得ることができると推察できる。しかしながら、実際の実験では、紫外光に対する樹脂の感度が高いために、集光スポットの中心部分だけで樹脂を硬化させることが困難であるため、これまでのところ高い分解能が得られていない。そこで、高木らは、紫外光よりも感度の低い青色レーザーを光源に用いる試みも行っており、その結果、水平方向約 $2\mu\text{m}$ 、奥行き方向 $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度の解像度まで達成できたと報告している[高木太郎, 1994]。

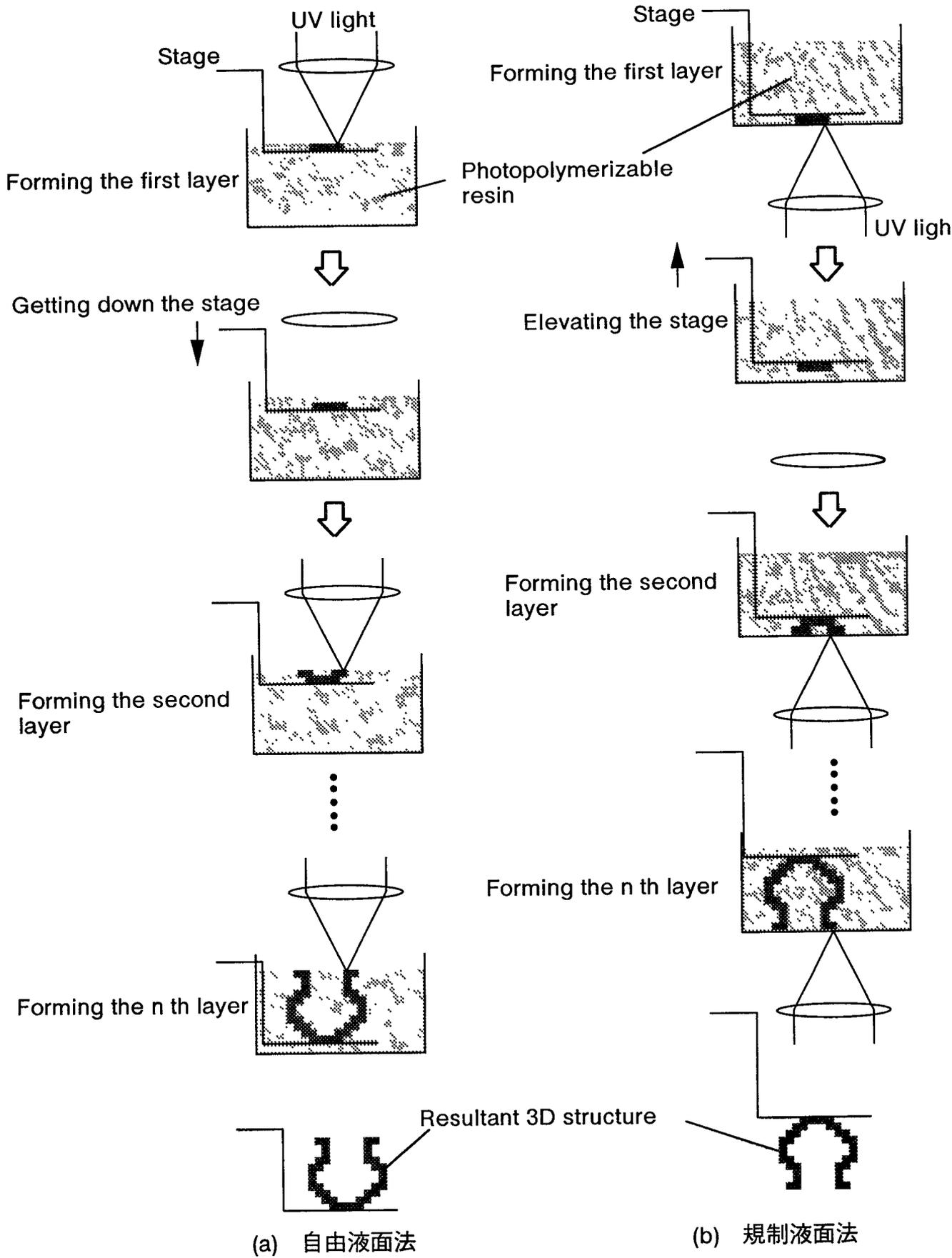
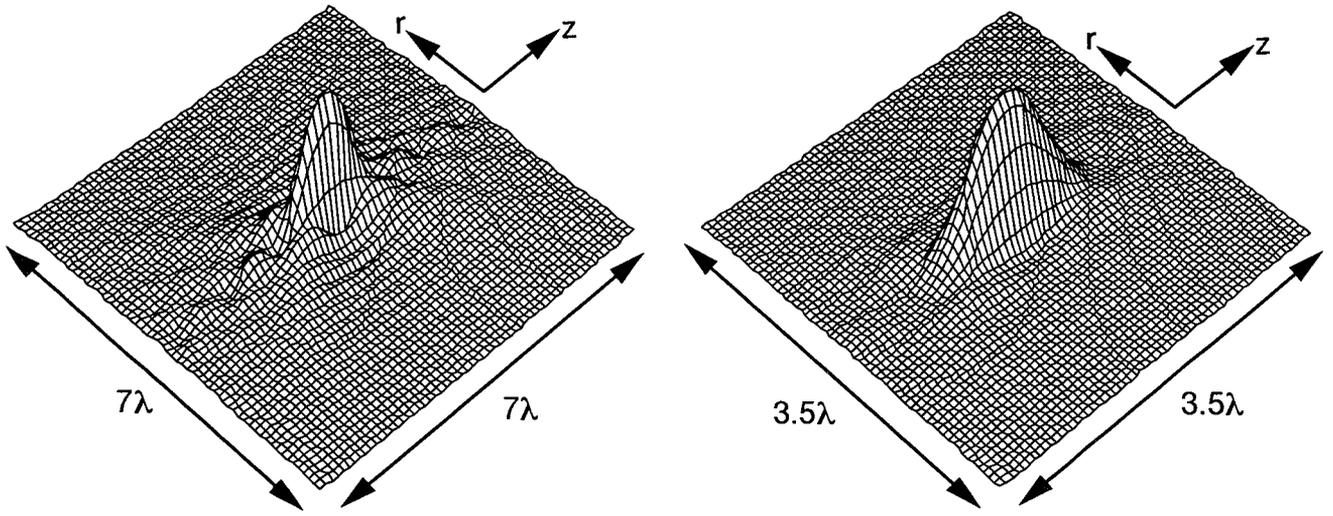
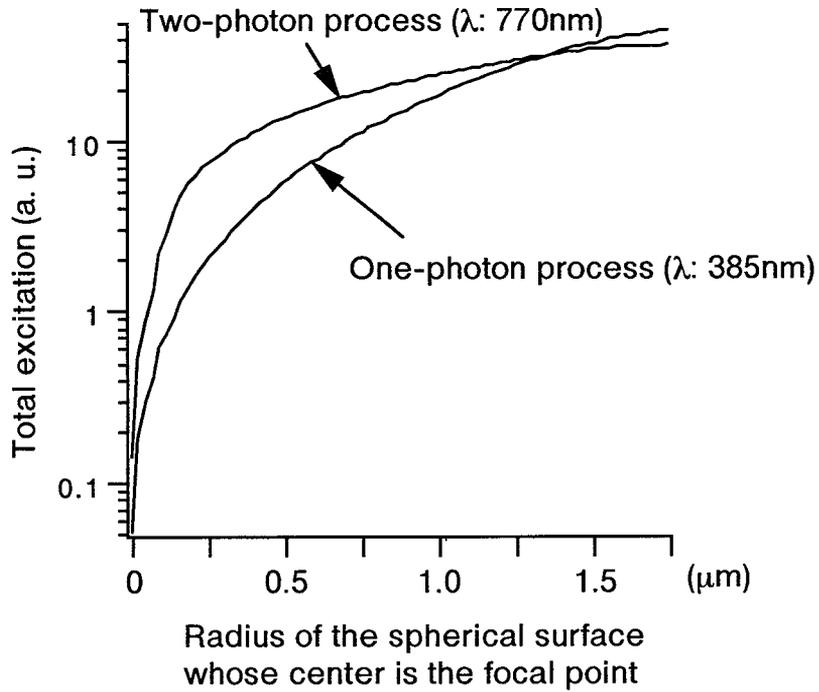


図2-14 1光子吸収を利用した光造形法の加工プロセス



(a) 光強度分布  
(波長: 385nm, N.A.: 0.85)

(b) 光強度の2乗分布  
(波長: 770nm, N.A.: 0.85)



(c) 焦点を中心とする球の内部における光の吸収量

図2-15 加工分解能に対する1光子吸収と2光子吸収との比較

これに対して、2光子吸収では、2乗特性によってサイドローブが抑えられているために、光硬化が起こる領域が焦点近傍に制限される。その結果、我々の実験では、面内方向 $1.3\mu\text{m}$ 、奥行き方向 $2.2\mu\text{m}$ の解像度が得られている。

## 2-5 作製プロセスおよび光硬化性樹脂の改良

提案する手法では、硬化させた樹脂を未硬化樹脂（液状）から取り出す場合に、未硬化樹脂をエタノールなどのアルコールによって取り除く。この過程を観察すると、未硬化樹脂がアルコールに溶け出すときに生じる未硬化樹脂の流れや、エタノールが蒸発する際に生じる気泡のようなものによって、形成した樹脂の3次元構造体の形状が崩されることが多かった。このため、使用する樹脂の量は、 $1\text{ml}$ 以下にし、未硬化樹脂を溶かし出すエタノールも数 $\text{ml}$ 以下にすることによって、形状の崩れる度合いを最小限にするように工夫した。さらに、樹脂中に形成した構造体は、エタノール添加後、基板から離れるようにした。これは、構造体の硬度が十分でないのに、構造体が基板に接着している力が強い場合には、エタノールの対流によって、構造体の上側部分が切り放されてしまうからである。

このような構造体の変形・崩壊は、今後、サブミクロンの解像度で微細な構造体の形成を試みる場合、重要な問題となると考えられる。

形成した構造体を崩さないで取り出すには、

- 1) 硬化させた樹脂の硬度を高くする
  - 2) 未硬化樹脂がアルコールに溶け出す速度を小さくする
- などの方法が考えられる。

1) を実現するには、多官能モノマーの濃度を増やして架橋密度を上げたり、連鎖移動剤を混ぜることによって、未反応モノマーの量を減少させるなど、光硬化性樹脂を構成しているモノマーやオリゴマーの成分を最適化し、より高い架橋密度が得られる樹脂を開発しなければならない[大津隆行, 1971; 近岡里行, 1996]。また、照射させるパルスレーザーのパルス間隔によっても未反応モノマーの量や、平均分子量が制御できるという報告[Holdcroft, S., 1991]もあり、これも樹脂の硬度をあげる1つの方法として利用できると考える。

また、2光子吸収を誘起する確率の高い光重合開始剤を使用し、重合率を上げる必要がある。2-4節で述べた我々の実験では、2光子吸収を利用して樹脂を硬化させるのに必要な平均パワーの最小値は、約 $20\text{mW}$ (露光時間:  $8\text{ms}$ )であり、1光子吸収を用いた場合の最小値 $7.5\mu\text{W}$ (露光時間:  $8\text{ms}$ )と比較すると、約 $0.04\%$ の効率しか得られていない。したがって、2光子吸収を高効率に誘起できる光重合開始剤を開発しなければならない

が、そのような光重合開始剤に関する研究は行われておらず、今後の研究課題であると考える。

2) を実現するには、樹脂を溶かさないう溶媒に、アルコールを分散させ、樹脂を溶かす速度を遅くする、あるいは、アルコールで取り出すときに、低温にしてアルコールの粘度を高くすることによって、樹脂を溶かす速度を遅くするなどの方法が考えらる。エタノールの粘度は、25℃、1気圧では、 $1.084 (10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s})$ であるが[理科年表p.448, 1991]、例えば-28℃に冷却すると、 $2.854(10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s})$ まで高くすることができる。

また、未硬化樹脂をエタノールによって取り除くというようなウエットプロセスのない3次元ファブリケーションが行うことができれば、再現性よく、安定に微小な構造体が形成できると考えられる。このような試みとして、光CVD (Chemical Vapor Deposition) を用いた3次元マイクロ加工[Takashima, K., 1994; Lehmann, O., 1994]がある。この手法では、MMA (Methylmethacrylate) や  $(\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3)$  (Trimethylamine alane)などを原料ガスに用いて、ガス中にレーザー光を集光し、集光点近傍において高分子や酸化アルミニウムを堆積させる。集光点を3次元的に走査することによって、立体ワイヤーフレームが形成できる。この方法は、原料が気体であるので、形成した構造体を取り出すためのウエットプロセスがいらぬ。よって、形成した構造体を壊してしまうことがない。しかしながら、彼らの実験では、入射させた光の強度に比例する光化学反応を利用しているため、集光点以外の領域でも、光化学反応が起こる。このため、集光スポット程度の解像度を実現することが困難であると考えられる。したがって、今後、このようなドライプロセスを利用した3次元ファブリケーションに、2光子吸収のような非線形性を持った物理現象を利用することを検討する必要があると考える。

## 第3章 ファイバー構造の自己形成

本研究では、光硬化性樹脂に光を集光することによって、ファイバー状の構造が自己形成される現象を実験的に見いだした。この現象は、光硬化性樹脂の硬化によって生じた屈折率分布が、入射した光強度分布を変化させることによって生じると考えられる。本章では、この自己形成過程の実験、および解析について述べる。

### 3-1 ファイバー構造の自己形成実験

#### 3-1-1 実験光学系

図3-1(a)に、実験光学系を示す。光硬化性樹脂を硬化させるには、光源として、ヘリウムカドミウムレーザー(波長:441.6nm、出力:14mW)を用いた。光源からのレーザー光をビームエキスパンダーで拡げたのち、無限系対物レンズ(Zeiss, Plan-APOCHROMAT, 20倍, N.A.0.6)を用いて、試料セルとその中に入れられた樹脂との境界面に集光する。光照射によって硬化した樹脂の形状を調べるために、側面からファイバー光源で照明し、光源の反対側に設置した長作動対物レンズ(Nikon M Plan, 40倍, N.A.0.4)を用いて、硬化形状を観察した。

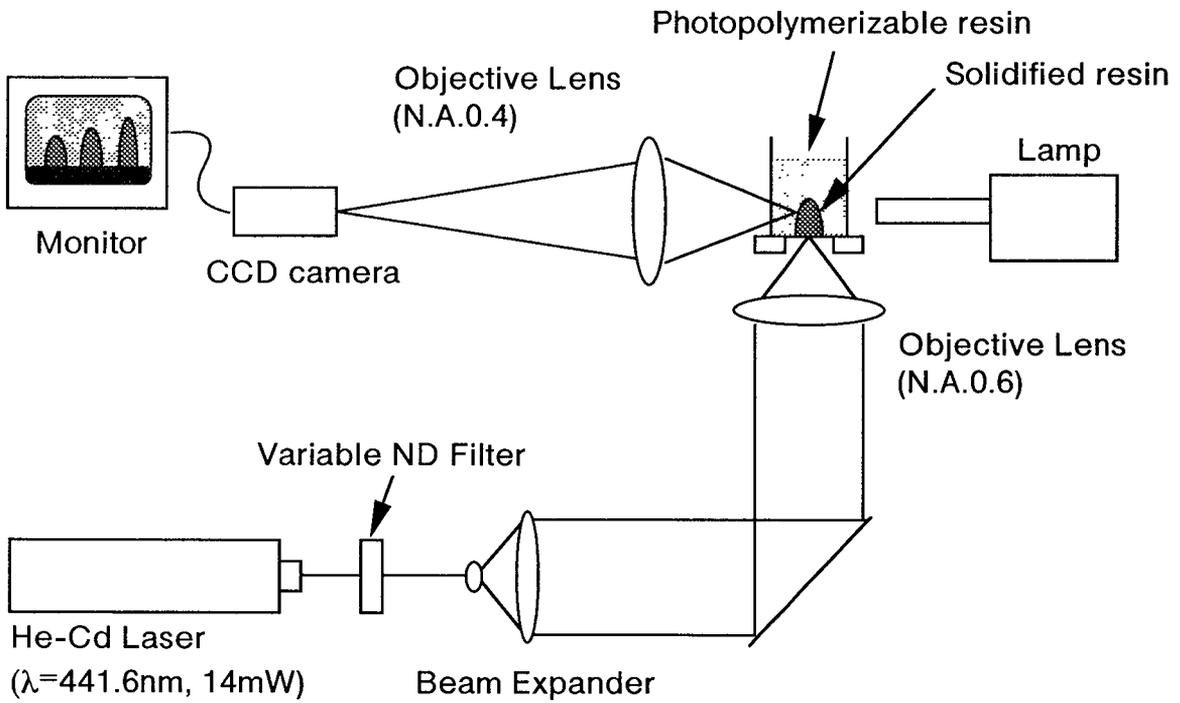
図3-1(b)に、樹脂を入れるための試料セルの概略図を示す。試料セルの側面は、2枚のカバーガラスで構成されており、観察側のカバーガラスは、観察用対物レンズの球面収差の影響を少なくするために、厚み80 $\mu\text{m}$ のものを使用した。

実験に用いた樹脂は、第2章で述べた2光子吸収を利用した3次元ファブリケーションで用いたものと同じである(2-3-1節参照)。この樹脂の硬化前、硬化後の屈折率はそれぞれ、波長441.6nmの光に対して、1.53と1.55である。これらの値は、硬化前と硬化後の樹脂をプリズムに接着して、その臨界角を測定することで求めた。

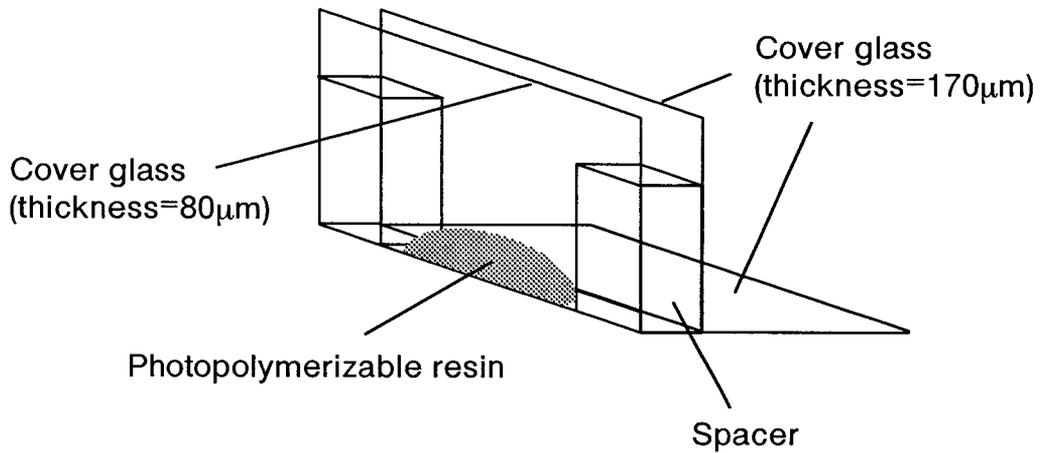
#### 3-1-2 ファイバー構造の自己形成実験

図3-2に、自己形成されたファイバー構造を側方から観察した例を示す。この実験では、可変NDフィルター透過後の光強度が、2.5mWで、露光時間を0.3sから1.3sまで、0.1s間隔で変化させた。この結果から、形成されたファイバー構造の長さが、100 $\mu\text{m}$ を超えた部分から先端までの領域では、直径がほぼ一定のファイバーとなっており、その直径は10.6 $\mu\text{m}$ である。また、ファイバー構造の長さは、露光時間に対して線形に増加しており、この実験において、ファイバー構造が成長する速度は、343 $\mu\text{m}/\text{s}$ であった。

ファイバー構造が形成される際の光強度分布を観察した。図3-3(a), (b)はそれぞれ、光



(a) 実験光学系



(b) 試料セル

図3-1 ファイバー構造を形成するための実験系

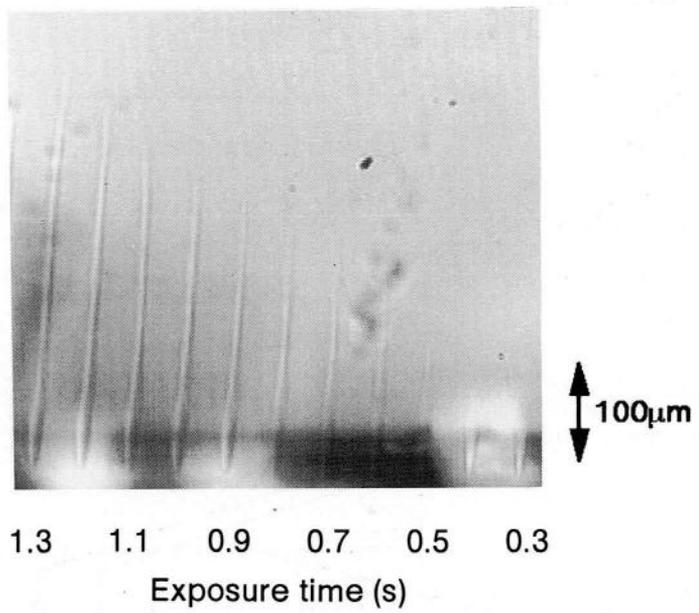


図3-2 形成されたファイバー構造

照射直後と0.4s後の光強度分布である。観察された光強度は、照射された光の散乱光である。図3-3(a), (b)から、光強度の強い領域が、照射直後は、集光点近傍であるが、その後、光軸周辺に変化することがわかる。このような樹脂中での光伝搬経路の時間的变化は、樹脂の硬化に伴って生じる屈折率変化が原因であると考えられる。つまり、光照射直後は、光強度の強い集光スポット近傍の樹脂が硬化し、その領域の屈折率が高くなる。その屈折率の高くなった領域は、凸レンズの集光作用を示し、入射させたビームの拡がりを抑え、最終的には、光軸近傍に閉じ込めてしまうと予想できる。この現象のメカニズムの解析については、3-2節で述べる。

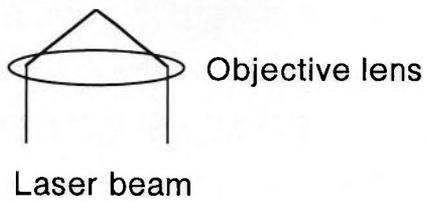
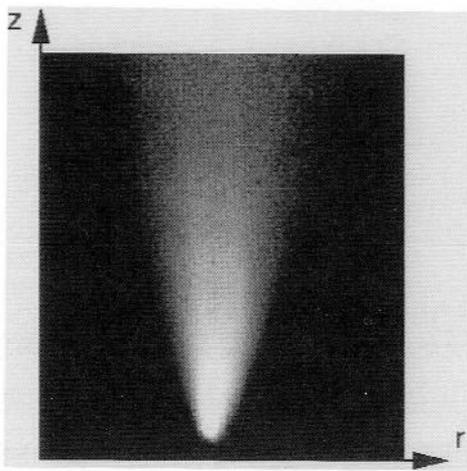
### 3-1-3 ファイバー構造の入射光強度依存性

ファイバー構造の形状が、入射光強度を変化させることによって、どのように変化するかを実験的に調べた。ファイバー構造の形状の評価には、ファイバー構造の長さ（硬化長さ）と、ファイバーがカバーガラスに接触している底面の直径（硬化幅）をパラメーターとして選んだ。

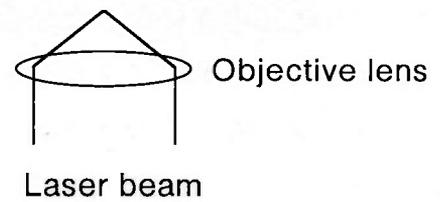
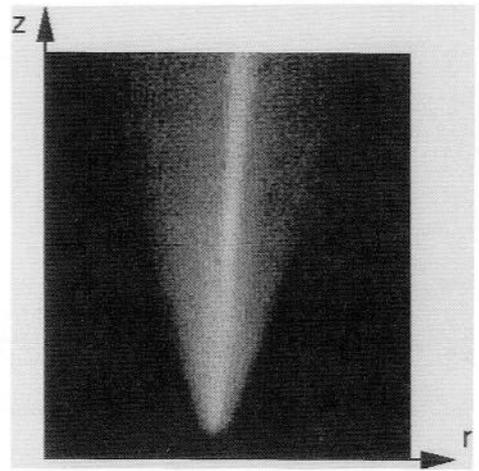
図3-4(a)は、いくつかの入射光強度について、硬化長さの露光時間依存性を調べた結果である。それぞれの入射光強度に対して、硬化長さが、露光時間に対してほぼ線形に増加していることがわかる。つまり、長時間露光することによって、ファイバー構造の長さが100 $\mu\text{m}$ 程度になった場合においても、硬化長さの増加量は一定であった。また、硬化長さの増加率は、入射光強度が大きいほど、大きくなっている。

通常、吸収をもつ媒体に光を入射させた場合に、その強度が指数関数的に減衰すること（ランバート・ベールの法則）を考慮すると、硬化長さの増加量は、露光時間と共に減少すると予測することができる。しかしながら、図3-4(a)に示した実験結果では、硬化長さの増加量は、露光時間つまり、ファイバー構造の長さによらず一定である。これは、硬化した領域では、光重合開始剤が分解されているので入射光を吸収せず、入射光はファイバー構造の中を導波する間に減衰しないためであると考えられる。

図3-4(b)は、いくつかの入射光強度について、硬化幅の露光時間依存性を調べた結果である。各入射光強度に対して、硬化幅は露光時間の増加とともに拡がり、ある一定値に落ちつく傾向にある。この最大硬化幅の値は、入射光強度によって異なっており、入射光強度が強いほど、その値は大きくなっている。これは、入射光強度が大きいほど、硬化した樹脂によって散乱される光強度が大きいために、入射した光強度分布よりも広がった領域の樹脂が硬化するためであると考えられる。また、モノマーの拡散による、硬化幅の増加の影響も含まれていると考えられる。

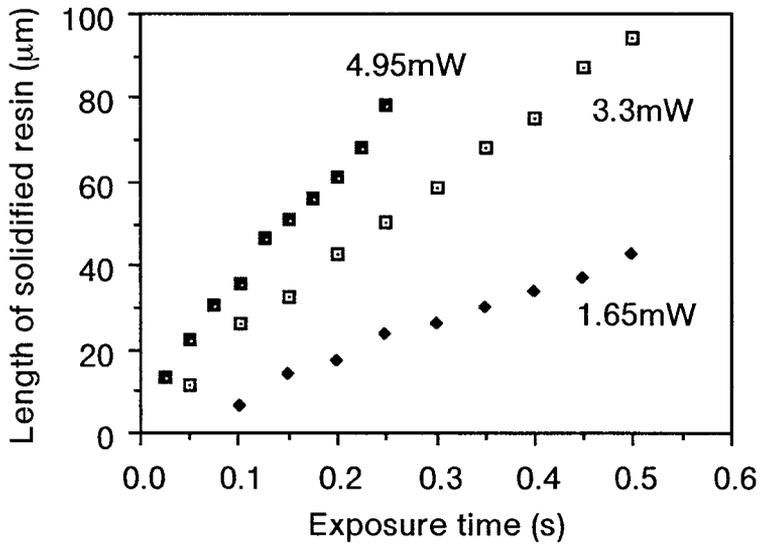


(a) 樹脂の表面にレーザー光を集光した直後の光強度分布

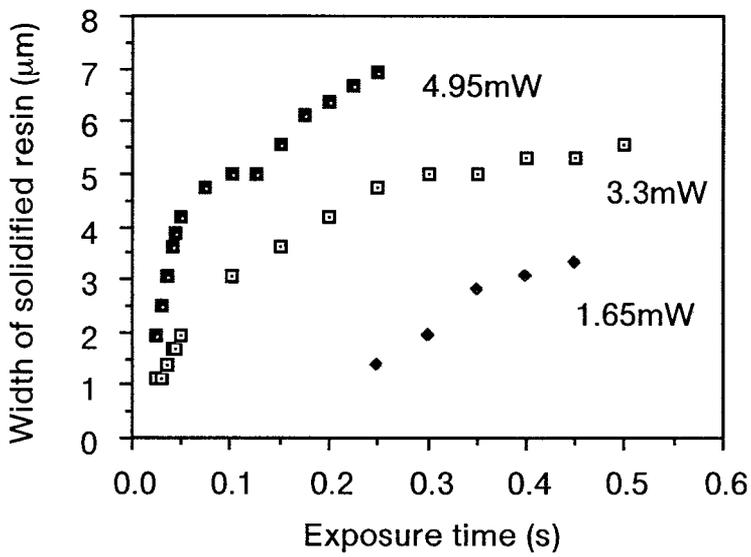


(b) 光を照射し続けて0.4秒後の光強度分布

図3-3 ファイバー構造が形成されているときの光強度分布の変化



(a) 硬化長さの露光時間依存性



(b) 硬化幅の露光時間依存性

図3-4 入射光強度によるファイバー形状の変化

## 3-2 ファイバー構造の自己形成のメカニズム

## 3-2-1 光硬化性樹脂における屈折率変化

光硬化性樹脂に光を照射した場合、モノマーやオリゴマーが重合反応によってポリマー化する。このとき、重合反応が進むにつれて、単位体積あたりの分子の数が増加するため、ポリマー化した領域の屈折率が高くなり、完全に硬化反応が終了した時点で屈折率は一定の値となる。以下では、この屈折率変化の時間変化を表す関係式を決定する。

光重合反応は、樹脂に含まれている光重合開始剤が、光を吸収し、2つのラジカルを形成することによって開始される。その開始剤の分解速度定数を $k_d$ とすると、重合開始速度 $V_i$ は、

$$V_i = \frac{d[M\cdot]}{dt} = 2 k_d f [I_n] \quad (3-1)$$

で与えられる[荒井健一郎, 1994]。ここで、 $f$ 、 $[M\cdot]$ 、 $[I_n]$ はそれぞれ、開始剤効率、成長ラジカルの濃度、開始剤の濃度である。

また、光重合反応は、2つの成長ラジカルが再結合することによって停止する。したがって、この停止反応の速度 $V_t$ は、

$$V_t = -\frac{d[M\cdot]}{dt} = k_t [M\cdot]^2 \quad (3-2)$$

で与えられる。ここで、 $k_t$ は、停止反応の速度定数である。

光重合反応が平衡状態になった場合を考えると、開始反応速度 $V_i$ と停止反応速度 $V_t$ を等しいと置くことができ、(3-1)、(3-2)式から、

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{2 k_d f [I_n]}{k_t}} \quad (3-3)$$

を得ることができる。ただし、平衡状態であることから、成長ラジカルの濃度 $[M\cdot]$ が一定であるとした。

一方、重合速度 $V_p$ は、成長ラジカルの反応性がラジカル鎖の長さに無関係であるとする

$$V_p = k_p [M\cdot] [M] \quad (3-4)$$

で与えられる。ここで、 $k_p$ 、 $[M]$ はそれぞれ、成長反応の速度定数およびモノマー濃度である。(3-4)式に、(3-3)式を代入することによって、重合速度 $V_p$ は、

$$V_p = k_p [M] \sqrt{\frac{2 k_d f [I_n]}{k_t}} \quad (3-5)$$

となる。この式から、重合速度は、開始剤濃度の平方根に比例することがわかる。開始

剤濃度は、1光子吸収に基づく光重合反応の場合には、光強度 $I$ に比例するので、(3-5)式より、位置 $(x, y, z)$ における、時刻 $t$ の重合速度と入射した光強度の関係は、

$$V_p(x, y, z, t) = k \sqrt{I(x, y, z, t)} \quad (3-6)$$

となる。ここで、 $k$ は、重合開始剤、開始剤効率、その他の速度定数などで決まる定数である。

ここで、光重合反応によって生じる屈折率が、重合速度に比例して増加すると仮定すると、光硬化性樹脂の屈折率 $n(x, y, z, t)$ は、

$$n(x, y, z, t) = \begin{cases} n_l + \delta n \\ n_s (\delta n \geq \delta n_{\max}) \end{cases} \quad (3-7)$$

$$\delta n = \int_0^{t-\tau} V_p(I(x, y, z, t')) dt'$$

とおける。ここで、 $n_l$ 、 $n_s$ はそれぞれ、光照射前の液状樹脂の屈折率、硬化反応が完全に終了した固体状樹脂の屈折率である。また、 $\delta n_{\max} = n_l - n_s$ であり、 $\tau$ は、ラジカルの寿命を表す。

(3-7)式では、樹脂の屈折率が、硬化後の屈折率 $n_s$ に到達するまで、重合速度を露光時間の間だけ積分した値に比例して増加するとしている。つまり、樹脂に光を照射した際に生じる屈折率分布は、樹脂の各位置での光強度の平方根の積分によって与えられると考える。

このように、光重合反応の反応速度と光強度との関係式(3-6)を用いて、樹脂の硬化過程を解析する方法は、生田らによって提案されている [Ikuta, K., 1994]。生田らの解析ではまず、幾何光学を用いて、硬化した樹脂の表面に形成される光強度分布を求める。次に、その光強度分布から(3-7)式を用いて、硬化した樹脂の領域を光軸方向に成長させる。この方法を用いて、硬化した樹脂のレンズ硬化によって、樹脂の硬化形状の先端が先鋭化されることを示している。

### 3-2-2 光硬化性樹脂中での光の伝搬

光硬化性樹脂の中を光が伝搬すると、3-2-1節で述べたように、光重合反応によって屈折率変化が生じるので、形成される屈折率変化によって光伝搬の様子が変化する。図3-5に、樹脂に光を集光した場合の、光伝搬のメカニズムのモデルを示す。樹脂に光を集光すると、まず、入射させた光強度分布にしたがって、屈折率分布が形成される。形成された屈折率分布は、入射光を屈折、散乱させるので、光の伝搬経路が変化する。

Photopolymerizable resin

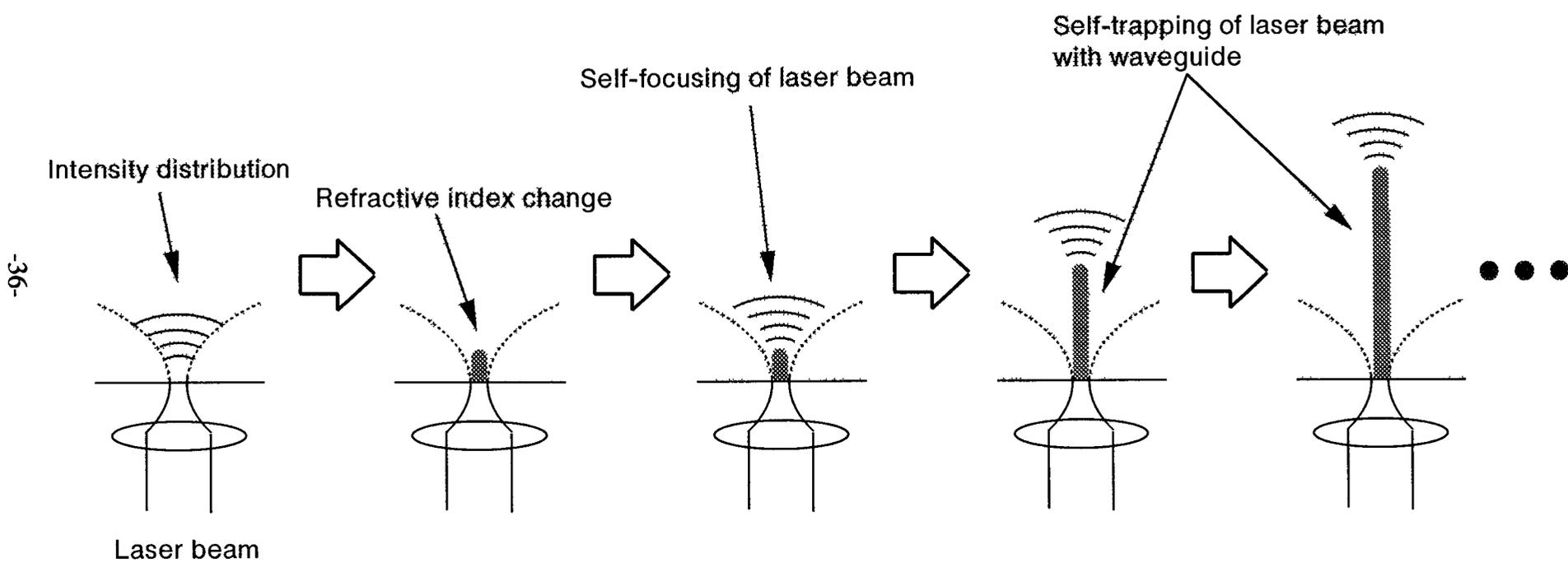


図3-5 光硬化性樹脂中での光伝搬のメカニズム

その結果、新たな光強度分布が形成される。この散乱光の強度分布は、さらに次の屈折率変化を誘起する。

このような、屈折率分布が時間的に変化する媒質中における光の伝搬は、マックスウェル方程式より、電場Eを用いて、

$$\nabla^2 E(x, y, z, t) - \left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) [n^2(x, y, z, t) E(x, y, z, t)] = 0 \quad (3-8)$$

で表すことができる[Shen, Y. R., 1984]。ここで、nは、光重合反応に基づいて時間的に変化する屈折率分布であり、cは真空中の光速である。

### 3-2-3 ビーム伝搬法による自己形成過程の解析方法

3-2-2節において、時間的に屈折率が変化する媒質中における光伝搬の式を示した。光重合反応に基づく屈折率の時間変化は、拡散律速に従うので、光の伝搬速度に対して非常に遅い。このため、(3-8)式における屈折率の時間変化は、光伝搬の時間変化と分離して考えることができる。その結果、樹脂中の光伝搬は、ある時刻 $t_0$ の屈折率分布 $n(x, y, z, t_0)$ を用いて、ヘルムホルツ方程式より、

$$\nabla^2 E(x, y, z) + k_0 n^2(x, y, z, t_0) E(x, y, z) = 0 \quad (3-9)$$

で表すことができる。ここで、 $k_0$ は真空中の光の波数である。(3-9)式によって与えられる光強度分布を、(3-7)式に代入することによって、次の時刻 $t_1$ の屈折率の屈折率分布を決定する。屈折率分布の時間変化は、(3-9)式と、(3-7)式とを交互に計算することによって、屈折率の時間変化を逐次的に求められる。

(3-9)式から光強度分布 $|E|^2$ を求める方法には、有限要素法に基づく2次元ビーム伝搬法[松原正則, 1989; 丸田 章博, 1994]を用いた。ビーム伝搬法は、光の伝搬方向に対して垂直な断面における既知の電場を用いて、微小距離 $\delta z$ だけ離れた面上での電場を求める。このため、屈折率が緩やかに変化する媒質中の光伝搬を解析するのに適した方法であり、ファイバー構造の自己形成過程における光伝搬の解析にも有効であると考えられる。また、実際の実験は、3次元であるが、光軸に平行に光を入射しているため、軸対称な現象であり、2次元モデルで解析した。

そこで、z方向へ伝搬する2次元のビームを、

$$E(x, z) = \varphi(x, z) \exp(-i k_0 n_0 z) \quad (3-10)$$

とおく。ここで、 $n_0$ は、硬化前と硬化後の樹脂の屈折率の平均値とする。(3-10)式を、(3-9)式で、yに関する項を省略した2次元ヘルムホルツ方程式に代入すると、

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - 2i k_0 n_0 \frac{\partial \varphi}{\partial z} + k_0^2 (n^2 - n_0^2) \varphi = 0 \quad (3-11)$$

が得られる。ここで、+z方向に伝搬する波動のみを考え、z方向に対しては $\varphi(x, z)$ のz依存性は非常に緩やかであると仮定すると、

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \ll 2 k_0 n_0 \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} \ll k_0 n_0 \varphi \quad (3-12)$$

とおけるので、(3-11)式および(3-12)式から、2次元ヘルムホルツ方程式は、

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - 2i k_0 n_0 \frac{\partial \varphi}{\partial z} + k_0^2 (n^2 - n_0^2) \varphi = 0 \quad (3-13)$$

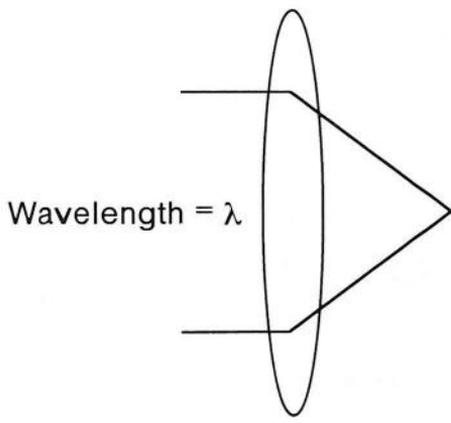
と近似できる。ここでnは、(3-7)式で与えられる、時刻tの樹脂の屈折率分布である。

この(3-13)式を、媒質の境界面で、Eおよび、 $n \cdot \nabla E$ が連続であるという境界条件を満足する形状関数を用いたガラーキソ法(Appendix A)に従って、(3-13)式を離散化し、伝搬方向を表す座標zについての常微分方程式を作る。この常微分方程式を、ルンゲ・クッタ法を用いて数値解析した。

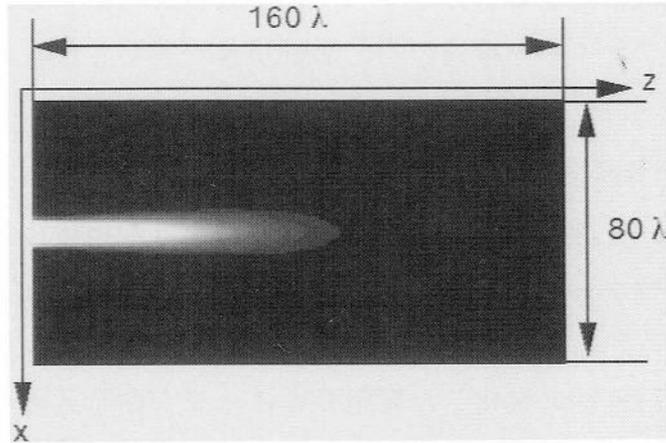
#### 3-2-4 解析結果

解析では、パラメーターとして用いる光硬化性樹脂の硬化前、硬化後の屈折率をそれぞれ、 $n_1=1.53$ 、 $n_2=1.55$ とした。これらの値は、3-1節で述べた実験で用いた樹脂の屈折率である。また、(3-10)式に用いる $n_0$ は、硬化前と硬化後の屈折率の平均値1.54とした。図3-6に、解析結果の例を示す。ここで、stepは、光強度分布から屈折率分布を求めた計算の繰り返し回数を表す。この結果から、N.A.0.6対物レンズで集光しているにも関わらず、硬化形状は、面内方向にはほとんど広がらず、光軸方向に伸びていくことがわかる。

以上の解析では、樹脂中での光硬化反応を、(3-7)式で表される屈折率変化として考えた。したがって、樹脂中で、モノマーやオリゴマーの分布がどのようになっているか、さらには、モノマーとモノマーが重合するときの反応性、モノマーとオリゴマーとの反応性、あるいは、硬化した樹脂(固体)の表面へのモノマーやオリゴマーの反応性の違いなどは考慮していない。しかしながら、実験結果からも分かるように、ファイバー構造の側面からエバネッセント波がしみだしているにも関わらず、ファイバー構造の直径が太くならない原因としては、上に述べた固液界面での重合反応の反応性の違いなどの影響も関与しているのではないかと推察できる。したがって、今後、液体中での重合反応の速度と固体表面での重合反応の速度の違いなどを調べる必要あると考える。さらに、



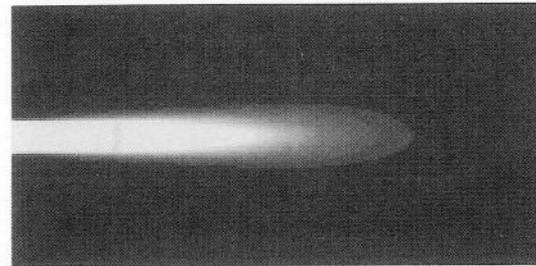
Objective lens  
(N.A.=0.6)



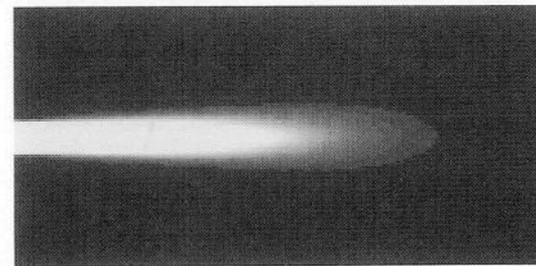
(100step)



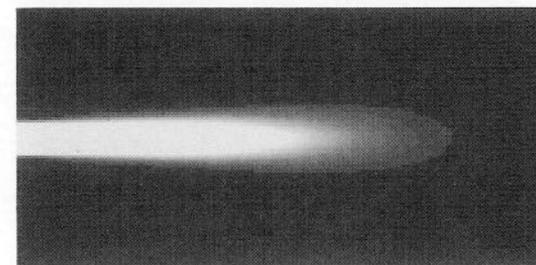
(200step)



(300step)



(400step)



(500step)

図3-6 ファイバー構造の自己形成過程の解析結果

それらの実験結果から、分子レベルの反応性を考慮に入れた硬化過程の解析を行うことによって、ファイバー構造の自己形成現象が解明されると考える。

### 3-3 他の非線形な光伝搬現象との比較

本章では、光硬化性樹脂と光との多重の相互作用によって、ファイバー構造が形成されることが分かった。これは、3-2節における考察から、照射させたビームが、樹脂の硬化に伴う屈折率分布の形成によって自己集束（セルフフォーカシング）し、最終的に、ファイバー状に硬化した樹脂の中に、光が閉じ込められて伝搬する現象（セルフトラッピング）が関与していることが分かった。このようなビームのセルフフォーカシングやセルフトラッピングが、光硬化性樹脂中を伝搬する光に対して生じることを示したのは、本研究が最初であるが、その他の非線形媒質においては、このような現象が生じることは、古くから知られていた[Shen, Y., 1984]。例えば、R. Chiaoらは、光カー効果による屈折率変化を利用したセルフトラッピング現象を報告している[Chiao, R., 1964]。この現象と光硬化性樹脂におけるセルフトラッピングを比較すると、樹脂の場合には、数10mWのCWレーザー光を用いてセルフトラッピングを起こすことができるのに対して、光カー効果の場合には、数MWのパワーのパルスレーザー光が必要である。また、応答速度については、樹脂では、 $\sim$ msであるのに対して、光カー効果では $\sim$ fsである。

一方、光硬化性樹脂の場合と同様に、CWレーザー光によって誘起されるセルフトラッピング現象もいくつか報告されている。例えば、ローダミン6Gを用いた色素レーザーの発振波長を、ナトリウム原子ガスの吸収線に近い波長に合わせて、原子ガスに入射させることによって、セルフフォーカシングやセルフデフォーカシングを誘起できる現象が報告されている[Bjorkholm, J. E., 1974]。この現象は、原子の吸収線に近い波長域で屈折率が大きく変化することを利用して、ビームのパターンを制御している。

また、サブミクロンの大きさの誘電体微小球を満たした溶液に、アルゴンイオンレーザーからの光(波長: 514.5nm)を集光することによって、セルフフォーカシングやセルフトラッピングが生じることも報告されている[Ashkin, A., 1982]。この実験では、入射させた光強度分布による勾配力によって、微小球がビームの中心軸に引き寄せられた結果、屈折率分布が形成される。その結果、入射ビームのセルフフォーカシングやセルフトラッピングが生じると考えられる。この現象は、誘電体微小球の自律的な配列や結合に応用し、導波効率の高い導波路やニアフィールド顕微鏡のためのプローブとしても応用できる可能性があると考ええる。

一方、最近、本研究と同様に、光硬化性樹脂中でのビームのセルフフォーカシングおよびセルフトラッピング現象に関する研究成果が発表された[Kewitsch, A., 1996a]。彼ら

### 第3章

は、セルフトラッピングが生じるための光強度の値は、樹脂を硬化させるために必要な最小露光量を、ラジカルの寿命でわり算した値であると報告している。さらに、彼らは、このようなセルフフォーカシングは、光硬化性樹脂中だけでなく、フォトレジスト中에서도生じることを報告している [Kewitsch, A., 1996b]。

## 第4章 エバネッセント波によるホログラムの形成

本章では、エバネッセント波を利用して物質を加工することを試みる。エバネッセント波は、伝搬光よりも短い波長を持ち、かつ界面に局在するため、物質の表面の選択的な微細加工を実現できる。特に、エバネッセント波の干渉を利用して波長よりも細かい周期構造を形成する手法について考察する。さらに、この技術を用いたホログラムを試作する。

### 4-1 エバネッセント波によるグレーティング形成

#### 4-1-1 エバネッセント波

高屈折率媒質から低屈折率媒質に、臨界角以上の入射角で光を入射させた場合、入射光は、2つの媒質の境界面で全反射される。このとき、低屈折率媒質側にしみ出す光波が存在する。この光波は、エバネッセント波と呼ばれ、2つの媒質の境界面に平行な方向にのみ伝搬し、その振幅は境界面に垂直な方向に指数関数的に減衰する。

図4-1に、高屈折率媒質（屈折率： $n_1$ ）から低屈折率媒質（屈折率： $n_2$ ;  $n_2 < n_1$ ）に、臨界角以上の入射角 $\theta_1$ で、平面波を入射させた場合に生じるエバネッセント波の様子を示す。図4-1より、エバネッセント波の波長は、高屈折率媒質側を伝搬する光波の境界面に平行な成分に一致することがわかる。ここで、系を簡単にするために、入射させる平面波の真空中での波長を $\lambda_0$ 、伝搬方向をx方向とすると、エバネッセント波の波長 $\lambda_e$ は、

$$\lambda_e = \frac{\lambda_0}{n_1 \sin \theta_1} \quad (4-1)$$

となり、入射角 $\theta_1$ が臨界角以上であることを考慮すると、

$$n_1 \sin \theta_1 \geq n_2 \quad (4-2)$$

であるから、エバネッセント波の波長は、低屈折率媒質側を伝搬する光の波長 $\lambda_0/n_2$ よりも短くなる。

また、x方向に伝搬するエバネッセント波を式で表すと、

$$E(x, z, t) = A_e \exp \left[ \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 z \left[ \left( \frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1 \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \times \exp \left[ i \left( \omega t - \frac{2\pi}{\lambda_e} x \right) \right] \quad (4-3)$$

で表される。 $A_e$ は、境界面でのエバネッセント波の振幅の最大値である。(4-3)式より、エバネッセント波は、x方向に伝搬する項と、z方向に減衰する振幅項からなることがわ

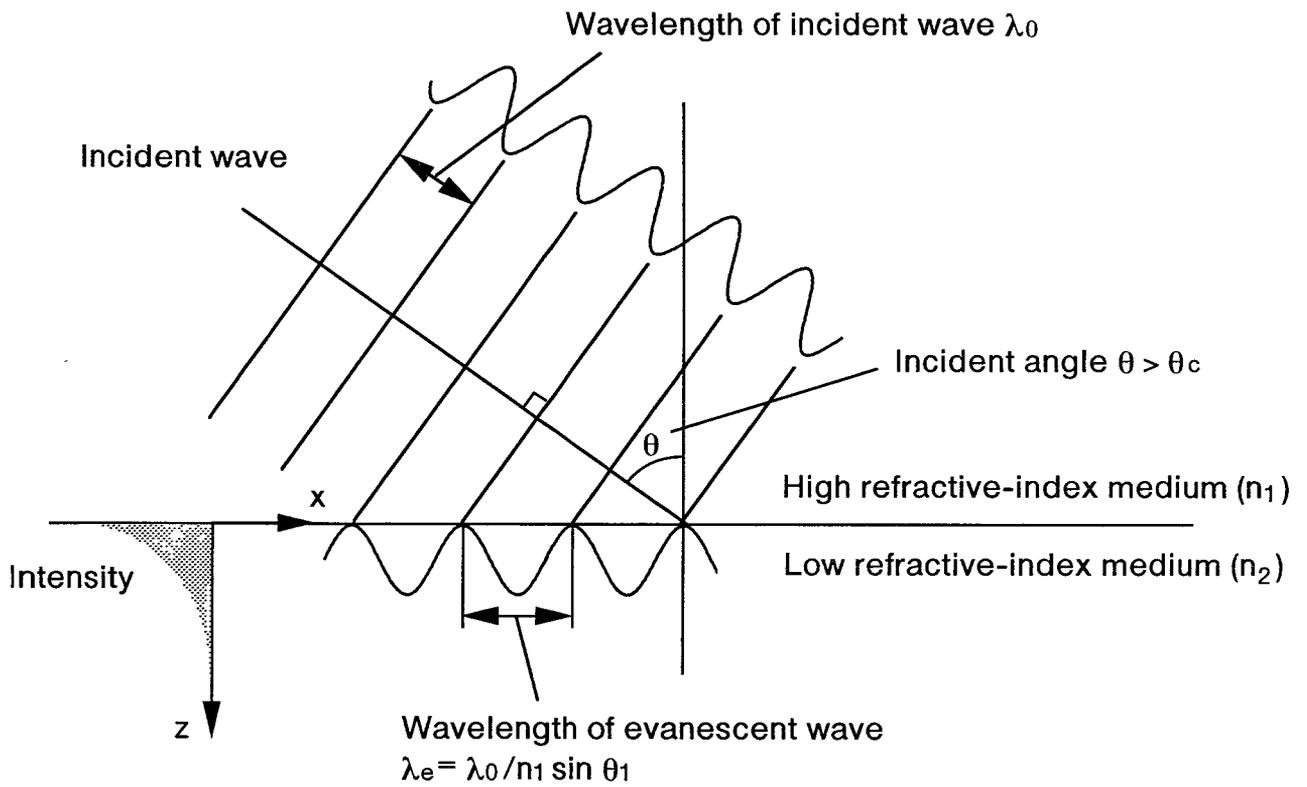


図4-1 全反射によって生じるエバネッセント波

かる。

ここでは、全反射によって生じるエバネッセント波について述べたが、エバネッセント波を発生させる方法には、全反射以外に、微小開口、微細グレーティング、微小プローブ[Inouye, Y., 1994]などを利用する方法もある。

#### 4-1-2 エバネッセント波によるグレーティング形成法

感光材料中に、2光束を干渉させて干渉縞を形成すれば、グレーティングを形成できる。形成されるグレーティングの周期は、波長の1/2が限界である。しかしながら、エバネッセント波を利用すれば、エバネッセント波の波長が伝搬光よりも短いので、波長の1/2よりも短い周期のグレーティングを形成できる。その形成法としては、1) エバネッセント波同士を干渉させる[Shank, C., 1973]、2) エバネッセント波と伝搬光を干渉させる[Nassenstein, H, 1969a; Cowan, J., 1980]、という2種類の方法が考えられる。図4-2(a), (b)に、これらの方法の模式図を示す。

方法1) では、反対方向に伝搬するエバネッセント波同士を干渉させた場合に、最も微細な周期のグレーティングを形成することができる。その干渉縞の光強度分布 $I(x, z)$ は、(4-3)式を用いることにより、

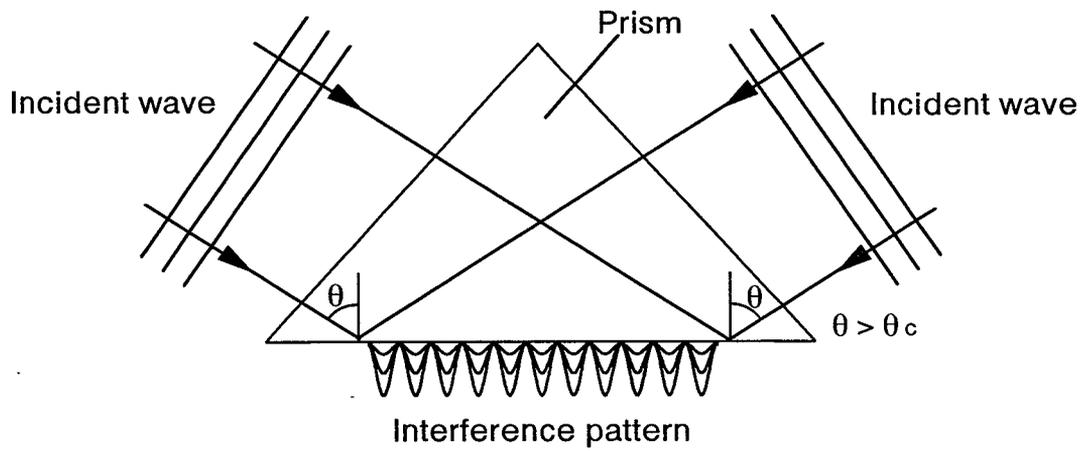
$$I(x, z) = |A_d|^2 \left( 1 + 2 \exp \left[ \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 z \left[ \left( \frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1 \right)^2 - 1 \right] \right] \times \cos \left( \frac{4\pi}{\lambda_e} x \right) \right) \quad (4-4)$$

で表される。ここで、簡単のために、2つのエバネッセント波の振幅は等しいとした。(4-4)式より、この干渉縞の周期は、エバネッセント波の波長 $\lambda_e$ の半分となっていることがわかる。さらに、この干渉縞の強度分布は、エバネッセント波と同様に、境界面から離れるに従って指数関数的に減衰する。このことから、対向して伝搬するエバネッセント波によって形成した干渉縞は、エバネッセント波の発生している境界面に局在することがわかる。

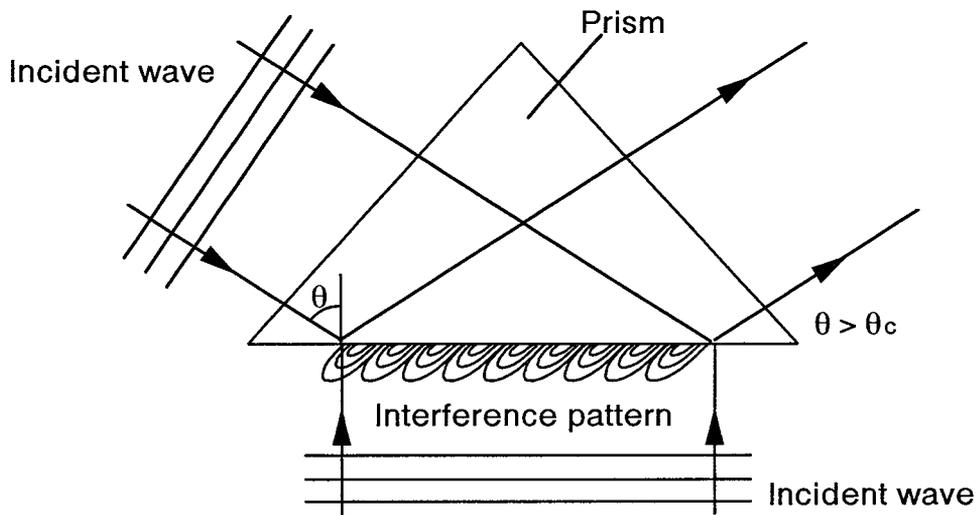
方法2) の例として、エバネッセント波と、その伝搬方向に対して垂直に伝搬する平面波との干渉縞について考える。(4-3)式で表されるエバネッセント波に対して、垂直に伝搬する平面波を、

$$E(z, t) = A_p \exp \left[ i \left( \omega t + \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 z \right) \right] \quad (4-5)$$

とおくと、エバネッセント波と平面波との干渉縞の光強度分布 $I(x, z)$ は、



(a) エバネッセント波とエバネッセント波との干渉



(b) エバネッセント波と伝搬光との干渉

図4-2 エバネッセント波によるグレーティング形成法

$$I(x, z) = |A_p|^2 + |A_d|^2 \exp \left[ \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 z \left[ \left( \frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1 \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \right] + 2 |A_p| |A_d| \cos \left( \frac{2\pi}{\lambda_e} x - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 z \right) \times \exp \left[ \frac{2\pi}{\lambda_0} n_2 z \left[ \left( \frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1 \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4-6)$$

となる。この干渉縞の光強度分布の例を、図4-3に示す。これは、 $n_1=1.76$ 、 $n_2=1.64$ 、 $\theta_1=70$ 度のときの光強度分布である。また、 $A_e=A_p=1$ とした。この結果より、エバネッセント波と伝搬光によって形成される干渉縞は、傾いているため、ブレード・グレーティングを形成することができることがわかる。

このブレードグレーティングのブレード角 $\gamma$ は、

$$\gamma = \tan^{-1} \left( \frac{\lambda_0}{\lambda_e} \right) = \tan^{-1} \left( \frac{1}{n_1 \sin \theta_1} \right) \quad (4-7)$$

で表される。したがって、高屈折率媒質の屈折率 $n_1$ とエバネッセント波の入射角 $\theta_1$ によって、任意のブレード角を実現できる。この特長は、ブレード角が小さい場合（1度以下）や大きい場合（40度以上）には、ブレードグレーティングの形成が困難である、従来のイオンビーム加工によるブレードグレーティング形成法の問題[佐野一雄, 1990]を解決する可能性がある。

#### 4-2 エバネッセント波を利用したホログラムの原理

図4-4(a), (b)に、エバネッセント波を参照光に用いたフレネル型ホログラム（エバネッセント波ホログラム）の記録および再生の原理図を示す[Nassenstein, H, 1969; Bryngdahl, O., 1973]。エバネッセント波ホログラムでは、エバネッセント波を発生させるために、ホログラム記録材料の裏面に高屈折率プリズムを設置する。記録する際には、プリズム側から臨界角以上の入射角でレーザー光を入射させ、記録材料中にエバネッセント波を発生させる。一方、物体からの散乱光は、記録材料側から入射させる。このとき、エバネッセント波と物体からの散乱光との干渉縞が記録材料に記録される。

記録されたホログラムを再生する際には、記録時と同様に、プリズム側からレーザー光を入射させ、ホログラム中にエバネッセント波を発生させる。このとき、エバネッセント波は、ホログラムによって回折されて、伝搬光に変換される。この伝搬光がホログラムの再生像を形成する。図4-4(b)に示したように、再生像は、プリズムの反対側から観察される。

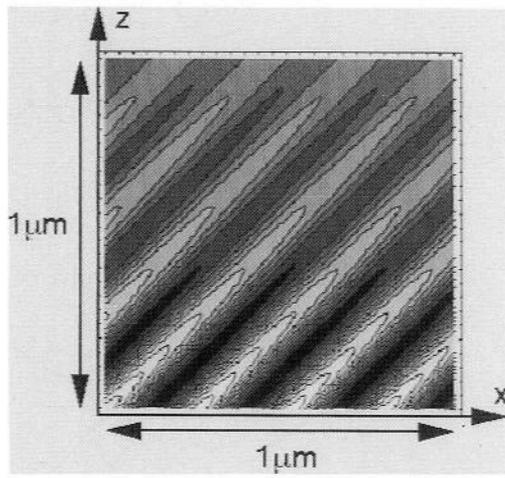
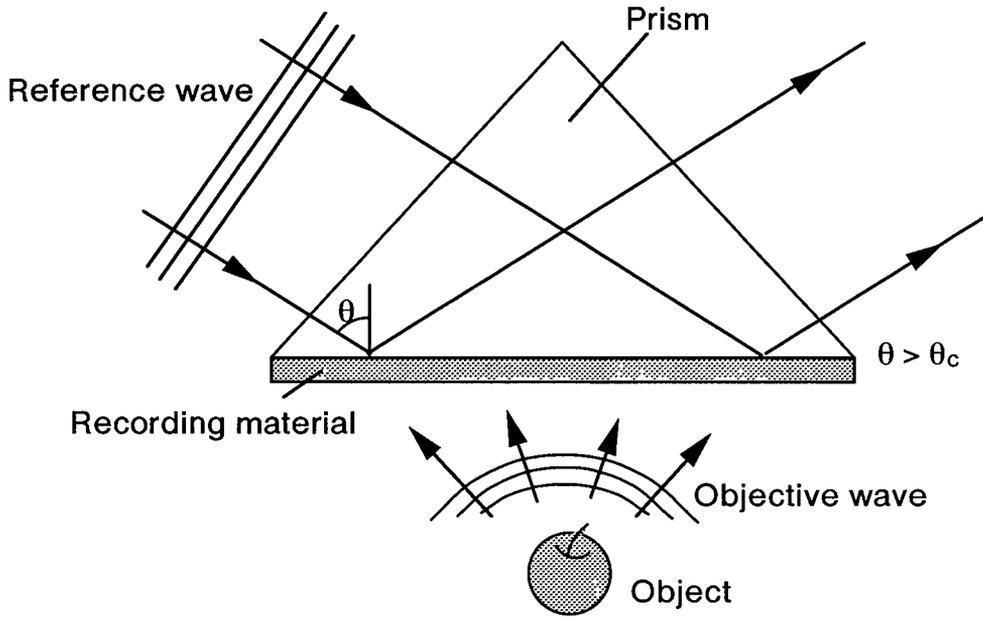
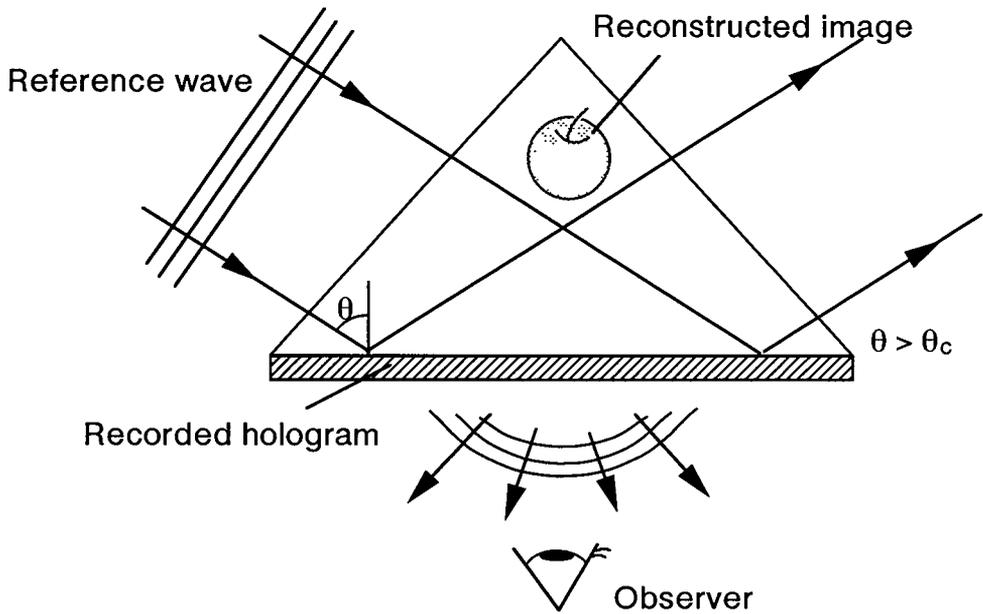


図4-3 エバネッセント波と伝搬光との干渉縞の計算例



(a) エバネッセント波ホログラムの記録



(b) エバネッセント波ホログラムの再生

図4-4 エバネッセント波ホログラムの記録再生の原理

### 4-3 エバネッセント波ホログラムの記録・再生実験

#### 4-3-1 記録材料

エバネッセント波ホログラムの記録材料には、1) 解像度が高い、2) 屈折率が低い、3) 記録材料の膜厚制御が容易、などの条件が必要である。これらの条件を満足する記録材料として、フォトレジスト(フジハント:HPR-204)を選んだ。フォトレジストは、LSIなどの微細なパターンニングに用いられており、4000lines/mm程度の解像度を持つ。また、屈折率は、1.6程度と低くはないが、スピニングコーティングを利用することによって、サブミクロンの膜厚の薄膜にできる。さらに、フォトレジストは、表面の凹凸として波面の位相情報を記録するため、光が吸収されることがないので、銀塩乾板などの振幅型の記録材料よりも高い回折効率を得ることができる。

#### 4-3-2 記録基板の作製

フォトレジストを高屈折率プリズムに直接塗布するのは困難であるので、フォトレジストをまず、プリズムと同じ材質のスライドガラスに塗布する。塗布する方法としては、スピニングコート法を用い、1.2 $\mu\text{m}$ の厚さのフォトレジスト薄膜をコートした。フォトレジストをコートしたスライドガラスは、空気循環式オーブンで105 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、30分間ベーキングする。このスライドガラスを記録基板に用いた。

プリズムとスライドガラスの材質には、可視域の光に対して高い屈折率を持つ重フリントガラス(SF10)を用いた。SF10の屈折率は、波長441.6nmの光に対して、1.76である。プリズムの形状は、正三角形で、一辺70mm、厚み25mmである。スライドガラスは、縦25mm、横70mmであり、厚みは0.8mmである。

#### 4-3-3 記録・再生光学系

図4-5に、記録光学系を示す。前節で述べた手順にしたがって作製した記録基板は、プリズム裏面にマッチングオイル(岩本鉱産物商会, a-プロモナフタレン, 屈折率: 1.74)で接着しておく。光源には、He-Cdレーザー(Liconix社, 波長: 441.6nm, 出力パワー: 14mW)を用いた。光源からの光を、可変NDフィルターで2光束に分ける。一方の光束はレンズで拡げたのち、記録物体に照射する。このとき、物体からの散乱光が、記録基板に照射されるように、物体を照明する。もう一方の光束は、ビームエキスパンダーで拡げたのち、プリズム側から臨界角以上の角度で、記録基板に入射させる。

記録したホログラムを再生するは、記録したホログラム基板を再び、プリズム裏面に接着し、図4-5に示した光学系に配置する。記録物体を取り外し、物体を照明していた

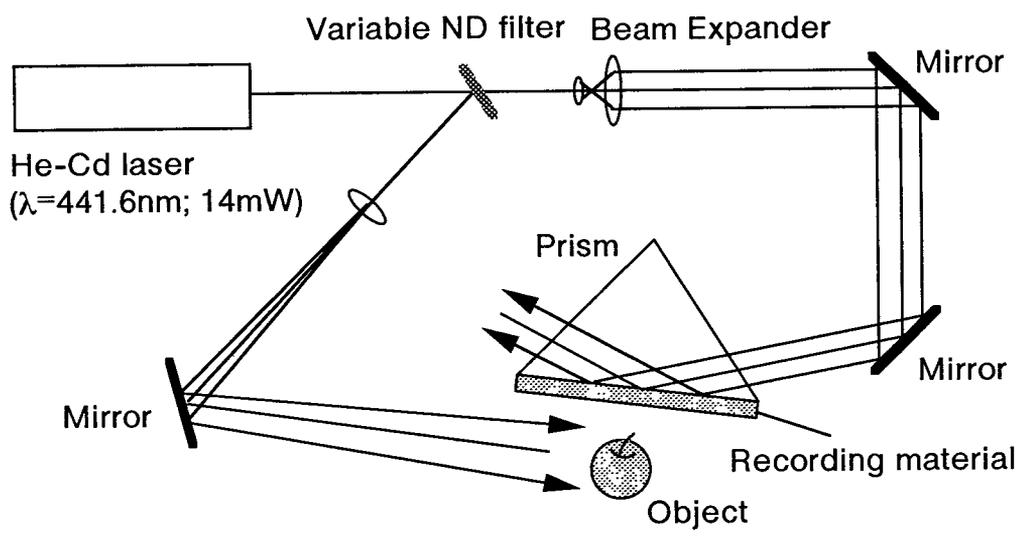


図4-5 エバネッセント波ホログラムの記録光学系

光は、遮光しておく。He-Cdレーザーからの光をビームエキスパンダーで拡げたのち、プリズム側から、記録時と同じ入射角で入射させる。このとき再生される像は、プリズムの反対側から観察することができる。

#### 4-3-4 記録・再生実験

図4-6(a)に、記録に用いた物体（大阪城の模型）の写真を示す。記録の際には、物体からの散乱光と、参照光の強度比がほぼ同じになるように、可変NDフィルターで強度比を調整した。露光時間は60秒であった。露光後の記録基板は、MIF現像液を用いて、1分間現像したのち、純粋で洗浄する。洗浄した記録基板は、空気循環式オーブンで125℃に加熱し、30分間ベーキングする。

図4-6(b)に、再生像の写真を示す。これは、記録基板への入射角が69度のときの再生像である。記録した物体の上部が再生されていることがわかる。写真の中央で水平方向に明るい帯状の部分が見られるが、これは、全反射している照明光がホログラム表面で散乱された光である。

#### 4-4 薄型ホログラフィック・ディスプレイへの応用

エバネッセント波ホログラムは、参照光がホログラム表面で全反射するために、像の再生に寄与しない0次回折光が観察者側に伝搬しないという特長をもつ。この特長を利用すれば、ホログラムの照明系を単純化したり、あるいはホログラム再生に必要な空間を小さくできる。

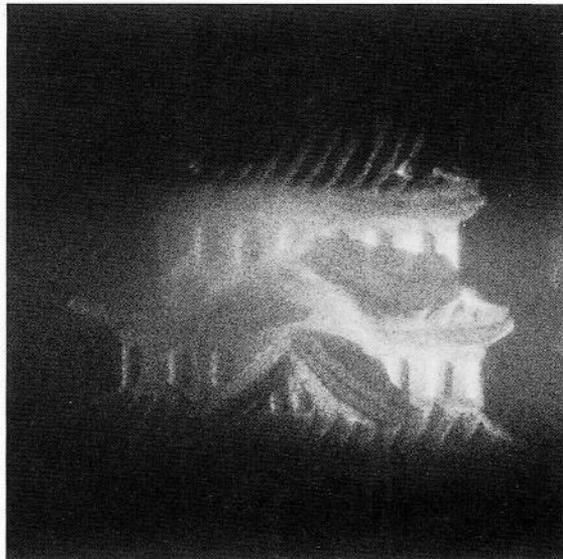
例えば、通常、ホログラフィック・ディスプレイに応用されているリップマン・ホログラムのように反射型や透過型のホログラムでは、像を再生するために、ホログラムの前方や後方に大きな空間を必要とする。これは、ホログラフィック・ディスプレイの展示場所などを制限することがある[本田捷夫, 1991]。これに対して、エバネッセント波ホログラムでは、ホログラムの裏面に接着しているプリズム中に照明光を閉じ込めて伝搬させることによって、ホログラムの前方に空間を必要としない再生系を実現できる。これは、エッジ・リットホログラムとも呼ばれている[久保田敏弘, 1990]。

さらに、実験では、プリズムを用いてエバネッセント波を発生させたが、光導波路の表面にしみ出すエバネッセント波を参照光に用いれば、導波路表面にホログラムを記録した超薄型ホログラフィック・ディスプレイ[Wüthrich, A., 1980a; Wüthrich, A., 1980b; Sahara, T, 1976; Putillin, A., 1991]を実現できる可能性がある。しかしながら、ホログラムによってエバネッセント波が回折されるので、ホログラムに沿って伝搬するに従って、導波光の強度が減衰するので、ホログラムの面積をあまり大きくできないという問題が



↔  
1 cm

(a) 記録に用いた物体



(b) エバネッセント波ホログラムの再生像

図4-6 記録した物体とその再生像

ある。この問題点は、形成するホログラムの形状、導波路の厚み、ホログラムと導波路との間隔などのパラメーターを変化させ、それらを最適化する必要がある。このような解析の簡単な例として、導波路型のグレーティング・カップラーにおける回折光のビームプロファイルの解析[Tamir, T., 1977; Bao, Y., 1992]などが適応できると考えられる。

#### 4-5 エバネッセント波ホログラムの回折効率

エバネッセント波ホログラムの問題点は、その回折効率が低いことである。本研究における実験では、回折効率の最大値は4%程度である。他の研究者らの報告においても、例えば、Szyjerらの実験[Szyjer, M., 1983]では、最大4%であり、Sainovらの実験[Sainov, S., 1988]で、最大0.16%しか得られていない。この問題を解決するには、1) ホログラムの屈折率分布を最適化して、ブレード化する、あるいは、2) 第5章で述べる、表面プラズモンを利用してエバネッセント波の強度を増強するなどの方法が考えられる。

## 第5章 表面プラズモンによるホログラムの形成

本章では、第4章で行ったエバネッセント波を利用したホログラム形成に、表面プラズモンを応用することを目指す。表面プラズモンは、金属と誘電体の境界面に存在する自由電子の集団的な縦波振動であり、光による励起が可能である。また、この表面プラズモンは、金属表面から指数関数的に減衰するエバネッセント波を伴っており、その強度は入射光の数10倍に増強される。この増強効果を利用すれば、回折効率の高いホログラムを形成できる。

### 5-1 表面プラズモン

#### 5-1-1 表面プラズモンとは

固体金属中では、伝導電子は、固定した陽イオンの背景の中を自由に運動することができる。また、伝導電子の負の電荷は、同じ濃度の陽イオンのもつ正電荷とつり合っているため、電氣的に中性である。このように、正、負の荷電粒子が電氣的な中性を保っており、少なくとも一方の電荷が動けるような状態を、プラズマという。プラズマの電氣的な中性が局所的に破れ、空間電荷が生じると、荷電粒子がこれを中性に戻そうと振動する。この電荷の集団的な縦波振動はプラズマ振動と呼ばれ、これを量子化したものは、プラズモンと呼ばれる[宇野良清, 1991]。

プラズモンには、プラズマ内部の電荷の振動であるバルクモードと、その表面電荷の振動である表面モードが存在する。この表面モードは、特に表面プラズモンと呼ばれ、図5-1に示すような振動電磁場を伴っている。表面プラズモンに伴う振動電場の強度は、境界面から離れるにしたがって、指数関数的に減衰する。また、このとき、進行方向(x方向)と直交し、境界面と平行な方向(y方向)に振動磁場を生じる。

表面プラズモンの伝搬定数 $K_x$ は、Maxwell方程式と、境界面での電磁場の連続条件から求めることができる。金属の誘電率を $\epsilon_m$ 、それに接する媒質の屈折率を $n_2$ とすると、伝搬定数 $K_x$ は、

$$K_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m n_2^2}{\epsilon_m + n_2^2}} \quad (5-1)$$

で表される[Raether, H., 1988]。ここで、 $c$ は光速、 $\omega$ は振動数を表す。(5-1)式から、表面プラズモンの伝搬定数は、金属とそれに接する媒質の誘電率によって決定されることがわかる。また、金属の誘電率 $\epsilon_m$ は、複素数であるため、 $K_x$ も複素数となる。つまり、表面プラズモンは、伝搬するにしたがって、金属の吸収によってエネルギーを失い、減衰

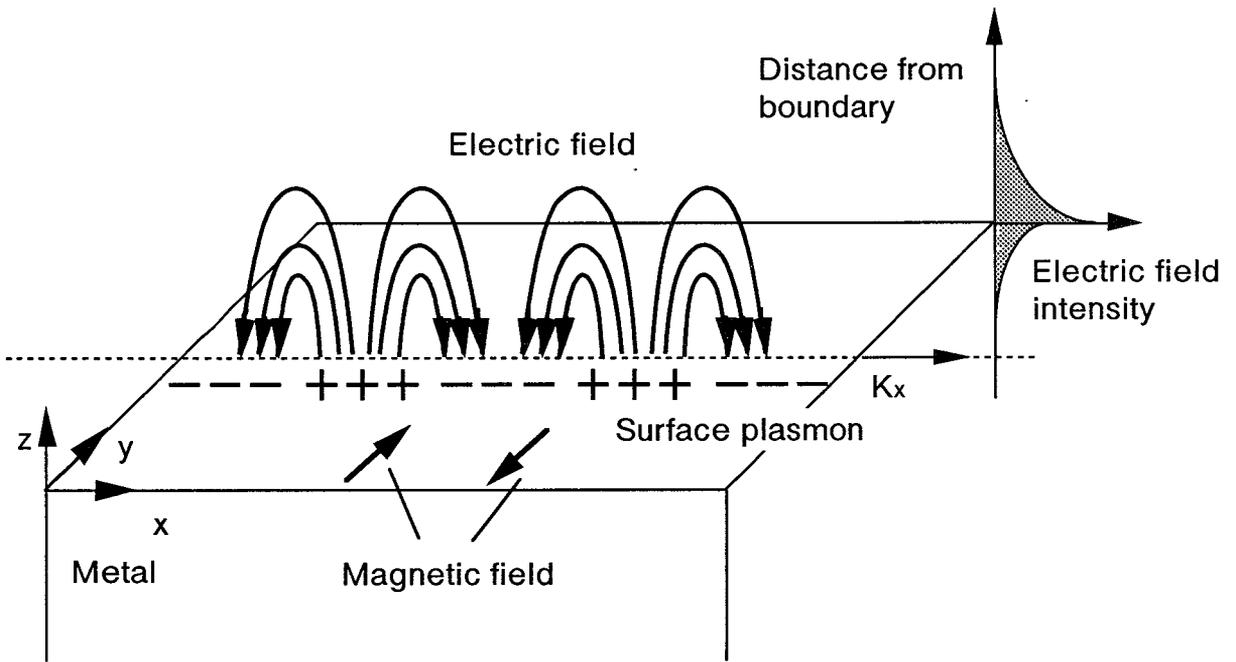


図5-1 表面プラズモンに伴う振動電磁場

する。ここで、金属の誘電率を $\epsilon_m = \epsilon_m' + i\epsilon_m''$ とし、 $\epsilon_m'' < |\epsilon_m'|$ とすると、 $K_x$ の実数部分 $K'$ と虚数部分 $K''$ は、

$$K_x' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m' n_2^2}{\epsilon_m' + n_2^2}} \quad (5-2)$$

$$K_x'' = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_m' n_2^2}{\epsilon_m' + n_2^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon_m''}{2(\epsilon_m')^2} \quad (5-3)$$

で表される。

### 5-1-2 エバネッセント波による表面プラズモンの光励起

誘電率 $\epsilon_m$ の金属と屈折率 $n_2$ の誘電体の境界面に表面プラズモンを励起する場合を考える。光によって、これらの境界面に表面プラズモンを励起するには、表面プラズモンの伝搬定数と、入射光の伝搬定数の境界面に平行な成分の大きさを一致させる必要がある。しかしながら、屈折率 $n_2$ の媒質中を伝搬する光の伝搬定数は、

$$k = n_2 \frac{\omega}{c} \quad (5-4)$$

であり、(5-1)式で与えられる表面プラズモンの伝搬定数よりも常に小さい(図5-2)。したがって、表面プラズモンを光励起するには、伝搬光よりも大きな伝搬定数を持つエバネッセント波が用いられる。さらに、入射させる光の偏光方向をp偏光(TM偏波)にする必要がある。これは、縦波振動である表面プラズモンを励起するには、波の進行方向に電場成分を持たなければならないからである。

エバネッセント波は、全反射やグレーティングの回折によって発生させることができる。したがって、エバネッセント波による表面プラズモンの励起法にも、全反射を利用したOtto配置[Otto, A., 1968]やKretschmann配置[Kretschmann, E., 1971]、およびグレーティングを利用する手法[Popov, E., 1993; Zaidi, S., 1991]などがある。図5-3(a), (b)に、全反射を利用した表面プラズモンの励起法の1つであるKretschmann配置、およびグレーティングを用いた励起法をそれぞれ示す。

Kretschmann配置は、高屈折率プリズム、金属薄膜、低屈折率媒質から構成される。プリズム側から臨界角以上の入射角で入射させた光は、金属薄膜を通り抜け、低屈折率媒質側にエバネッセント波を形成する。このとき、入射角を掃引することによって、エバネッセント波の伝搬定数を表面プラズモンの伝搬定数に一致させれば、表面プラズモンを励起できる。図5-4に、エバネッセント波と表面プラズモンの伝搬定数の関係を示す。エバネッセント波の伝搬定数の境界面に平行な成分 $k_x$ は、

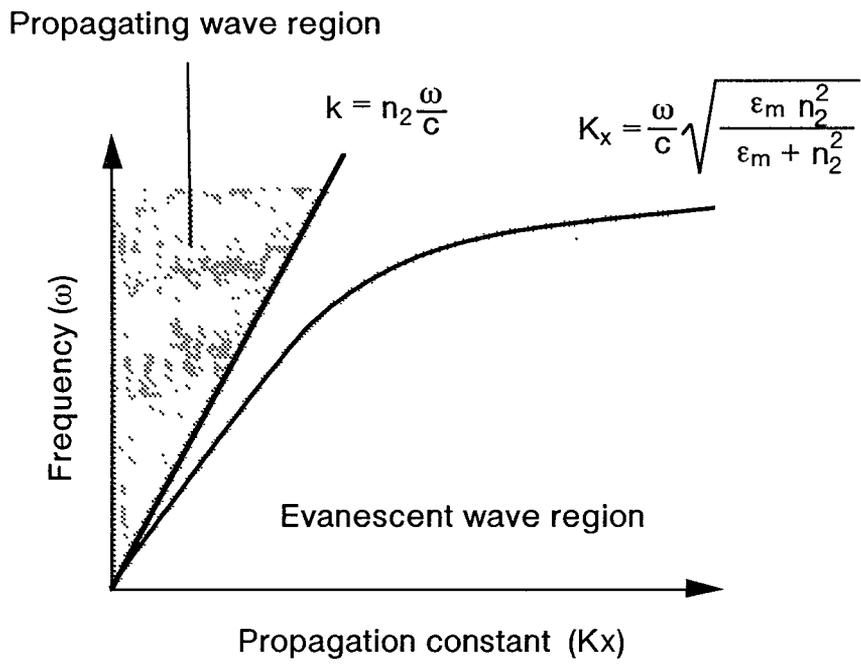
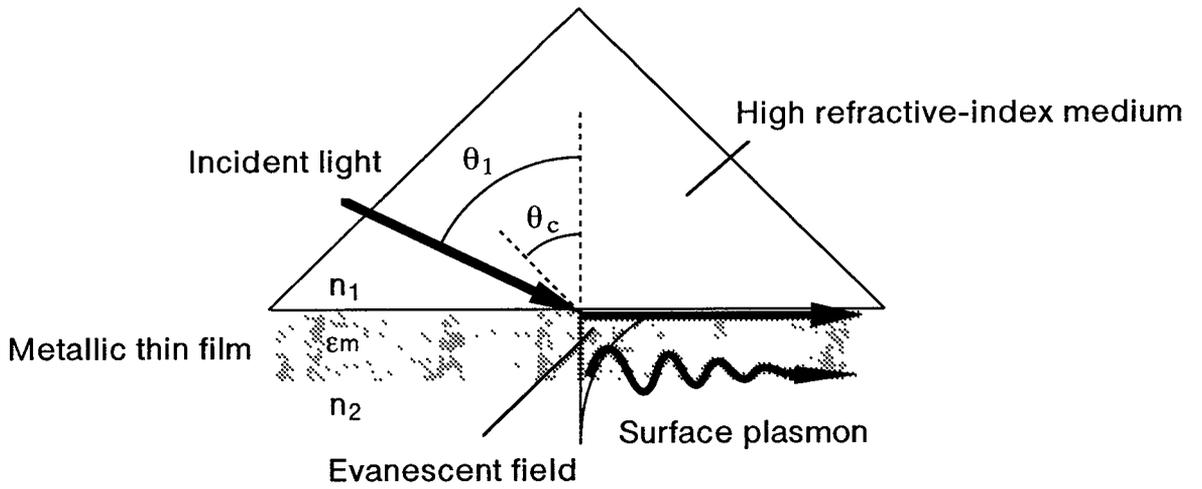
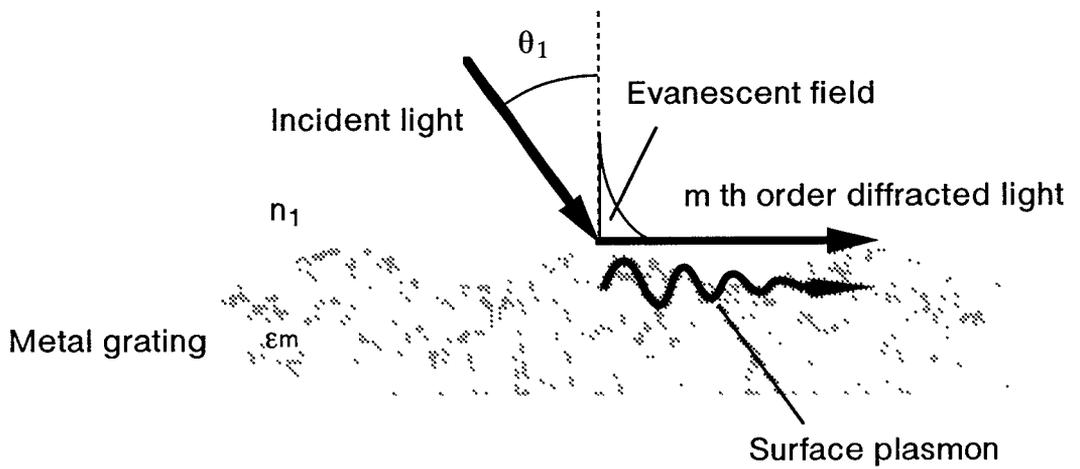


図5-2 表面プラズモンと光の伝搬定数の関係



(a) 全反射を利用した励起法



(b) グレーティングを利用した励起法

図5-3 表面プラズモンの励起法

$$k_x = \frac{2\pi}{\lambda_e} = \frac{2\pi n_1 \sin \theta_1}{\lambda_0} \quad (5-5)$$

で与えられ、入射角 $\theta_1$ を変えることにより、振動数 $\omega$ の表面プラズモンの伝搬定数 $K_x$ に一致させることができることがわかる。

一方、グレーティングを利用した励起法では、 $m$ 次回折光の伝搬定数を表面プラズモンの伝搬定数に一致させることによって、表面プラズモンを励起する。いま、入射角 $\theta_i$ で、格子ベクトル $k_g$ のグレーティングに光を入射させると、 $m$ 次回折光の波数ベクトル $k_d$ は、

$$k_d = \frac{2\pi n_1 \sin \theta_i}{\lambda_0} + m k_g \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (5-6)$$

となる。(5-6)式から、格子ベクトル $k_g$ 、入射角 $\theta_i$ 、回折次数 $m$ を変えることにより、 $m$ 次回折光の伝搬定数を、その媒質中を伝搬する光の伝搬定数よりも大きくできることがわかる。このような回折光は、媒質中を伝搬することができず、グレーティング表面に局在するエバネッセント波となる。したがって、図5-5に示すように、適当な格子ベクトル、入射角および回折次数を選べば、エバネッセント波の伝搬定数を表面プラズモンの伝搬定数に一致させることができる。

## 5-2 表面プラズモンホログラムの原理

提案する表面プラズモンホログラムは、図5-3(a)に示したKretschmann配置の低屈折率媒質を、ホログラムに置き換えた光学配置によって構成される。図5-6に、表面プラズモンホログラムの構造を示す。これは、高屈折率プリズム、金属薄膜、ホログラムの3層構造からなる。言い換えると、これは、4-2節で述べたエバネッセント波ホログラムにおいて、プリズムとホログラムとの間に金属薄膜を挟んだ構造となっている。

ホログラム部分の記録は、1) 表面プラズモンに伴うエバネッセント波を参照光に用いる方法、2) 伝搬光を参照光に用いる方法、のどちらかが用いられる。いずれかの方法で記録されたホログラムを再生するには、 $p$ 偏光したレーザー光をプリズム側から臨界角以上の入射角で入射させる。入射角度を適当に選ぶと、図5-4に示した原理に基づき、金属薄膜とホログラムの境界面に表面プラズモンを励起することができる。励起された表面プラズモンに伴うエバネッセント波は、ホログラムによって回折されて伝搬光となり、再生像を形成する。

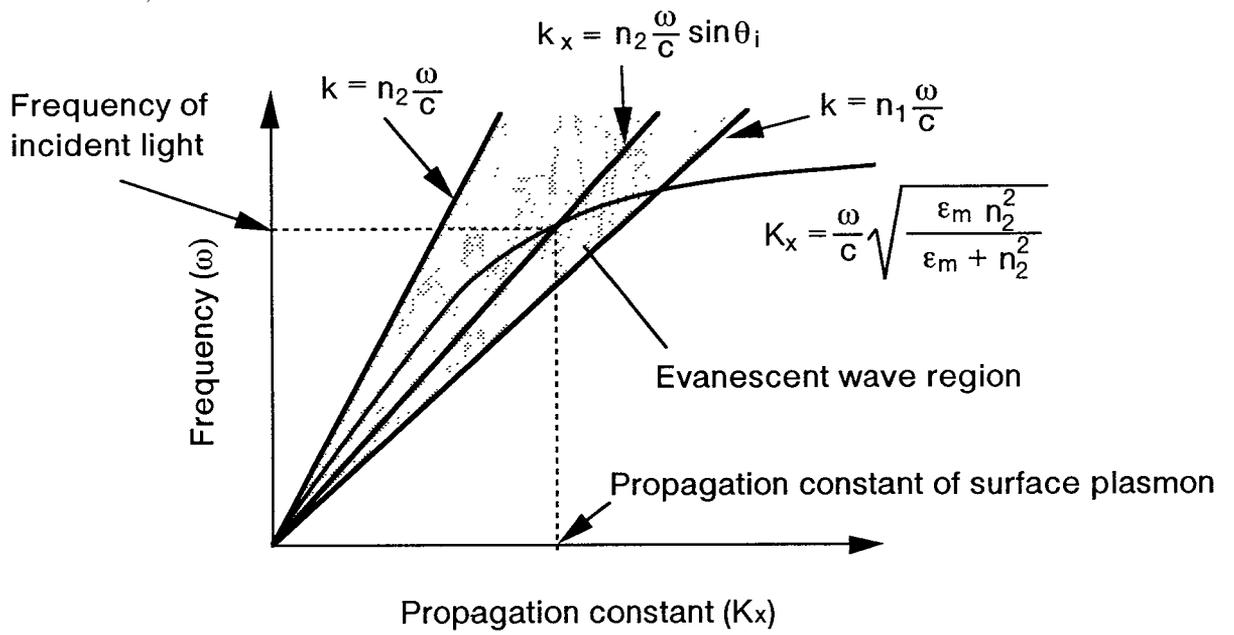


図5-4 全反射による表面プラズモン励起の原理

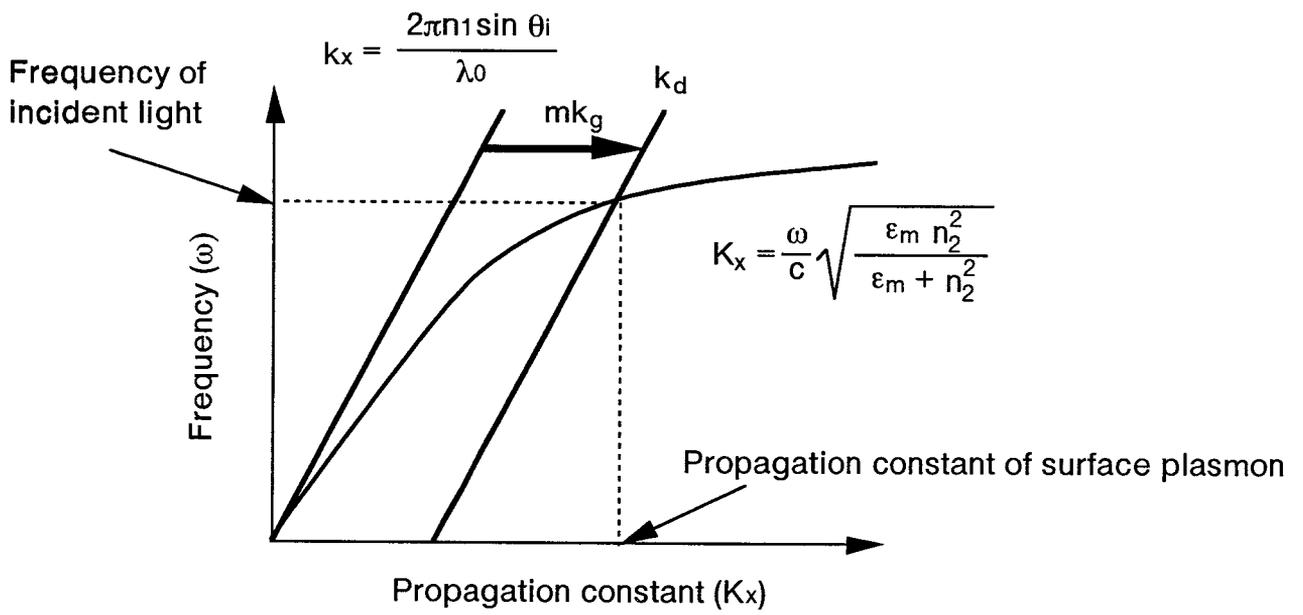


図5-5 グレーティングによる表面プラズモン励起の原理

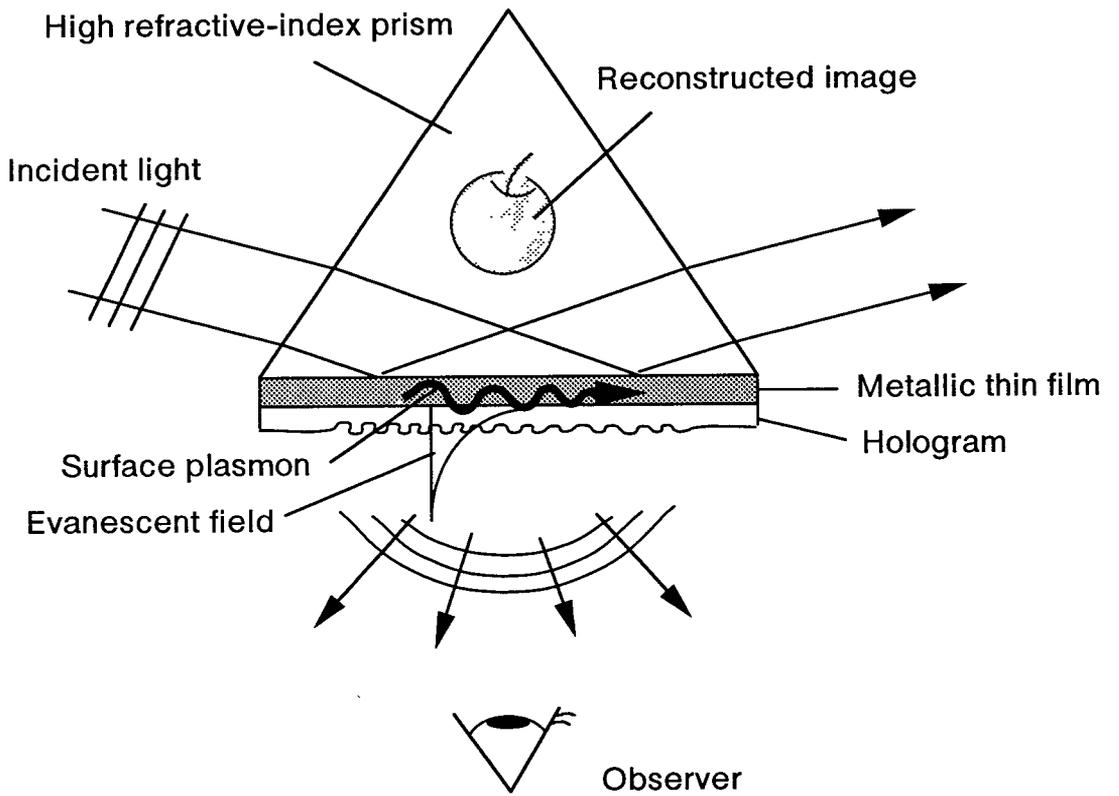


図5-6 表面プラズモンホログラムの構造

### 5-3 表面プラズモンを利用したホログラムの作製

#### 5-3-1 記録基板の作製

記録基板は、スライドガラス、金属薄膜、フォトレジスト膜の3層構造で構成した。スライドガラス（サイズ: 70mm×25 mm、厚み: 8mm、材質: SF10）は、4-3-2節で用いたものを用いた。スライドガラスの上に、真空蒸着法によって、銀薄膜(厚み: 35nm)を蒸着し、その上に、フォトレジスト（シップレー社: AZ1350, 厚み: 65nm）をスピンコートした。この基板を、空気循環式オープンを用いて80℃に加熱し、20分間プレベーキングを行なった。

#### 5-3-2 記録・再生光学系

実験では、ホログラムの記録方法として、伝搬光を用いる方法を採用した。図5-7(a)に、記録光学系を示す。これは、通常のoff-axis型のフレネルホログラムの記録系である。光源には、He-Cdレーザー（波長: 441.6nm, 出力パワー: 14mW）を用いた。光源からの光を、ビームエキスパンダー（10倍）で拡げ、ビームスプリッターで3光束に分ける。このうち2光束を3次元形状を持つ物体に照射し、残りの1光束を参照光として、作製した記録基板に照射した。ここで、3光束に分けた理由は、記録する物体を2方向から照明し、陰をなくすためである。

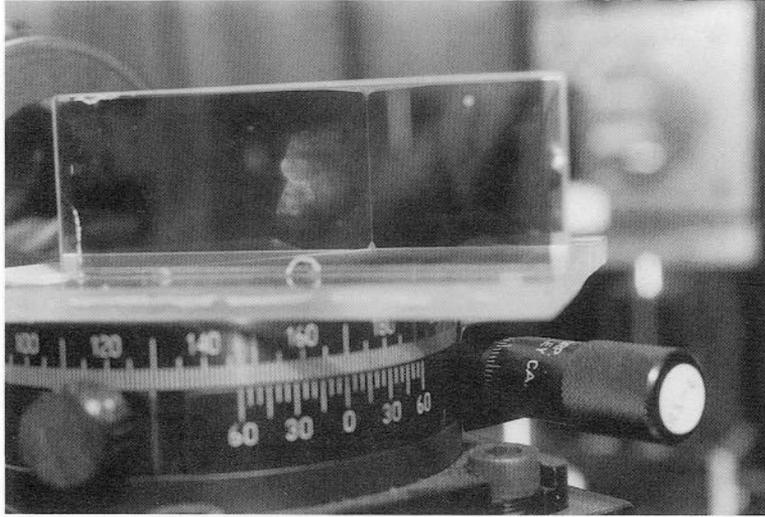
記録したホログラムを再生する際には、記録基板を、スライドガラスと同じ屈折率のプリズム（一辺70mmの正三角形プリズム, 厚み: 25mm, 材質: SF10）の裏面に、マッチングオイル(岩本鉱産物商会, a-プロモナフタレン, 屈折率: 1.74)で密着させる。これを、図5-7(b)に示した光学系に配置する。ホログラム再生用の光源には、He-Neレーザー（日本レーザー, 波長: 632.8nm, 出力パワー: 30mW）を用いた。レーザーからの光は、偏光板によってp偏光にしたのち、ビームエキスパンダーで拡げ、プリズム側から臨界角以上の角度で入射させる。このとき再生される像は、プリズムの向かい側から観察できる。

#### 5-3-3 記録・再生実験

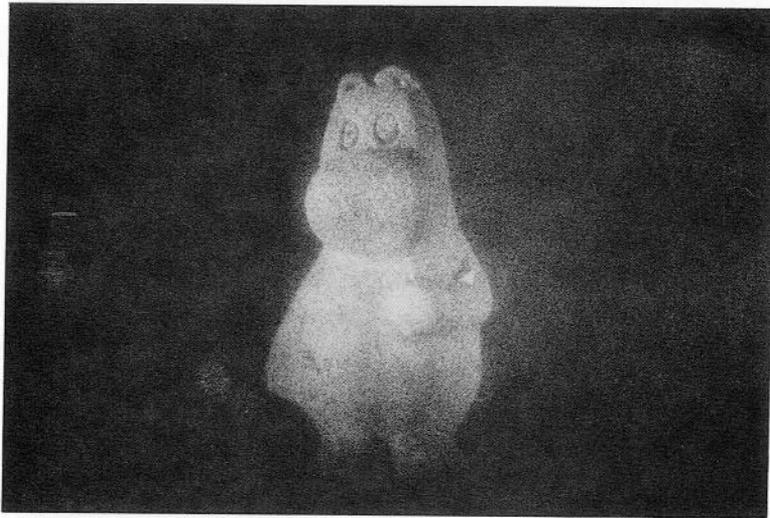
ホログラムに記録する物体として、高さ17mm、幅9mmの模型を用いた。露光時間は25秒であり、参照光のパワーは、0.9mWであった。露光した記録基板を、現像液（AZシンナーと純水を1:1で混合したもの）を用いて、30秒間現像した。

図5-8(a), (b), (c)に、再生像の写真を示す。これらは、記録基板への入射角が56度のときに得られた再生像である。図5-8(a)は、像が再生されているときのホログラムの全体写真である。図5-8(b), (c)はそれぞれ、再生像を左側および右側から観察したときの拡大

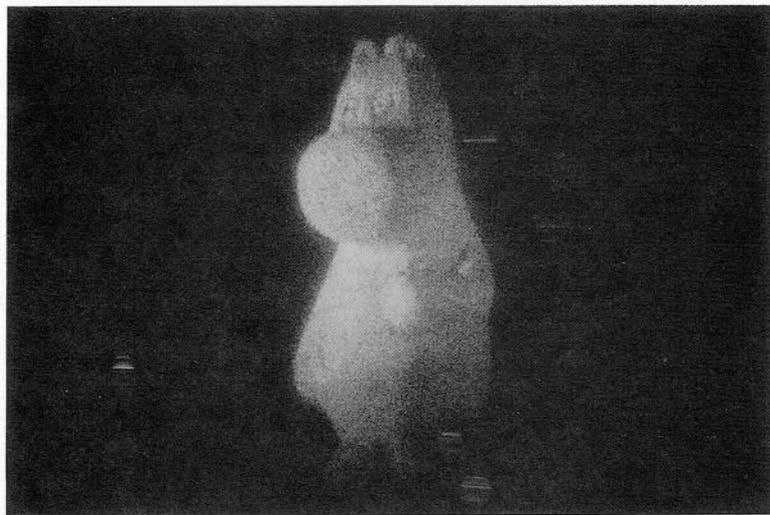




(a) 全体図



(b) 左側から観察した再生像の拡大図



(c) 右側から観察した再生像の拡大図

図5-8 表面プラズモンホログラムの再生像

写真である。これらの写真より、照明光の散乱光はほとんど観察されず、高いSN比で像が観察できていることがわかる。また、この実験では、再生像は、31度から81度の入射角の範囲で観察することができた。この範囲以外の入射角では、表面プラズモンが励起されないために、ホログラムが再生されなかったと考えられる。

## 5-4 有限要素法による表面プラズモンホログラムの回折効率の解析

### 5-4-1 有限要素法に基づく回折効率の計算方法

表面プラズモンホログラムは、プリズム、金属薄膜、ホログラム（グレーティング）の3層によって構成されている。このような多層膜構造を含むグレーティングによる光の回折現象を解析する方法として、有限要素法に基づく電磁場解析法を採用した [Appendix A]。有限要素法では、計算領域を要素に分割し、各要素に屈折率を設定できるので、多層膜やグレーティングなど任意の形状を含むモデルの解析が可能である。

表5-1に、解析に用いた媒質とその屈折率を示す。ホログラムに入射させる光の波長は、ホログラムの再生に用いたHe-Neレーザーの波長である632.8nmとした。プリズムおよび金属薄膜の材質には、実験で用いたSF10と銀をそれぞれ用い、それらの屈折率は、入射光の波長の値を採用した。

図5-9に、解析に用いたモデルを要素に分割した例を示す。ホログラムの形状は正弦波状グレーティングと仮定した。各要素の形状は三角形とし、1波長を8個以上の要素で分割した。計算では、このモデルにおいて、p偏光の平面波がプリズム側から入射させたときに、空気側へ回折される-1次回折光の回折効率を求める。

### 5-4-2 銀薄膜の膜厚による回折効率の変化

銀薄膜の膜厚の違いによって、表面プラズモンホログラムの回折効率がどのように変化するかを調べた。図5-10(a)は、グレーティングの周期、溝深さを480nm、60nmにそれぞれ固定して、銀薄膜の膜厚を20nmから60nmまで変化させたときの回折効率の変化の様子を示している。図5-10(a)から、銀薄膜の膜厚を変化させると、回折効率が最も大きくなる最適膜厚が存在することがわかる。この場合、膜厚40nm付近が最適膜厚となっている。最適膜厚よりも膜厚が薄くなると、回折効率のピークが入射光の大きい側に移り、その幅が広くなることがわかる。また、最適膜厚よりも膜厚が厚くなると、ピーク的位置は変わらずに、回折効率の大きさだけが小さくなる。

このように銀薄膜の膜厚によって回折光の強度が変化するのは、表面プラズモンの励起状態が銀薄膜の膜厚に依存するからである。表面プラズモンの励起状態は、0次反射

表5-1 解析に用いた媒質の屈折率

Medium	Refractive index
Prism	1.72
Silver	$0.135 + i 3.99$
Grating	1.64

at  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$

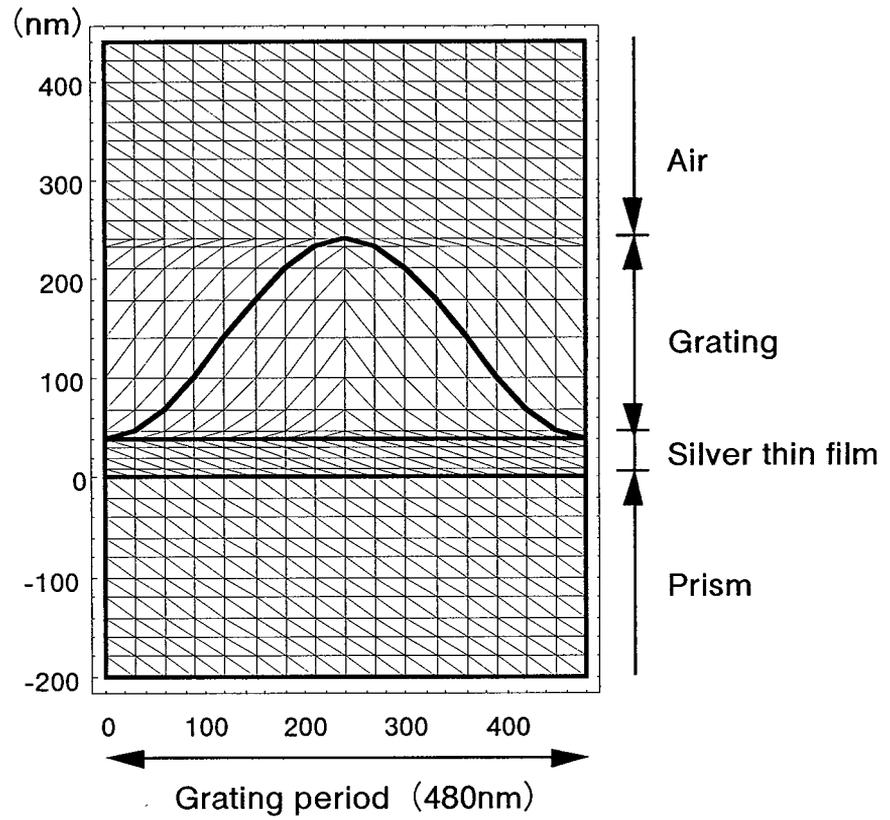
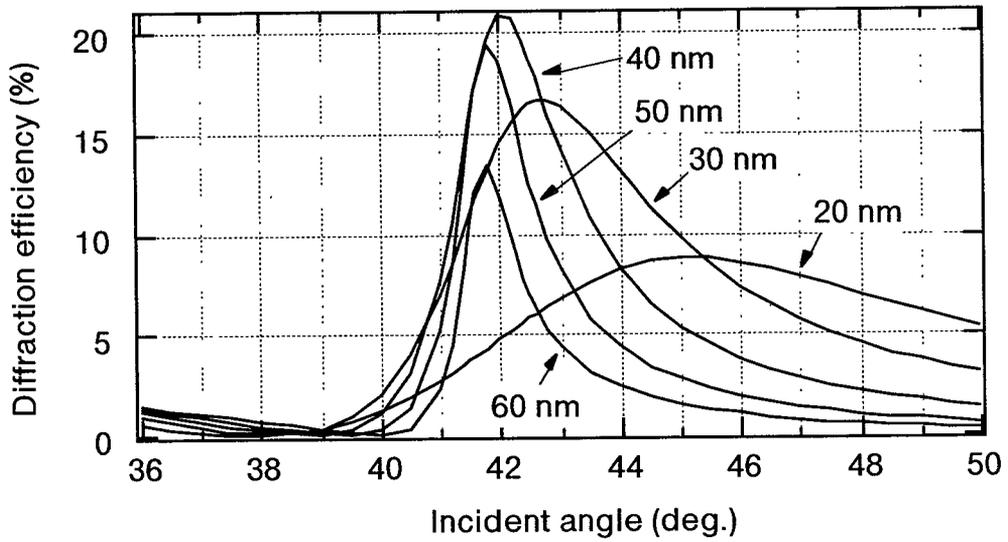
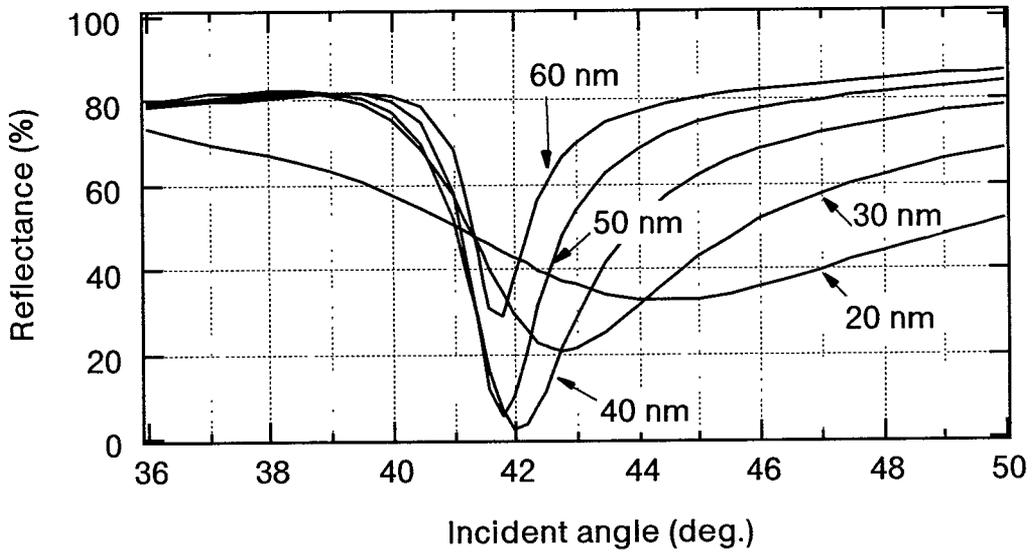


図5-9 解析モデルを要素に分割した例（節点数561、要素数1024）



(a) 銀薄膜の膜厚による回折効率の変化（溝深さ: 60nm）



(b) 銀薄膜の膜厚による0次反射光の変化（溝深さ: 60nm）

図5-10 回折効率の銀薄膜の膜厚に対する依存性

光の反射率から推察することができる[Raether, 1988]。図5-10(b)に、図5-10(a)のそれぞれに対応する0次反射光の反射率を示した。図5-10(b)より、0次反射光が鋭く減衰するピークを示す膜厚40nmのときに、最も高い回折効率が得られていることがわかる。したがって、表面プラズモンホログラムを作製する際には、金属薄膜の膜厚を最適化する必要がある。

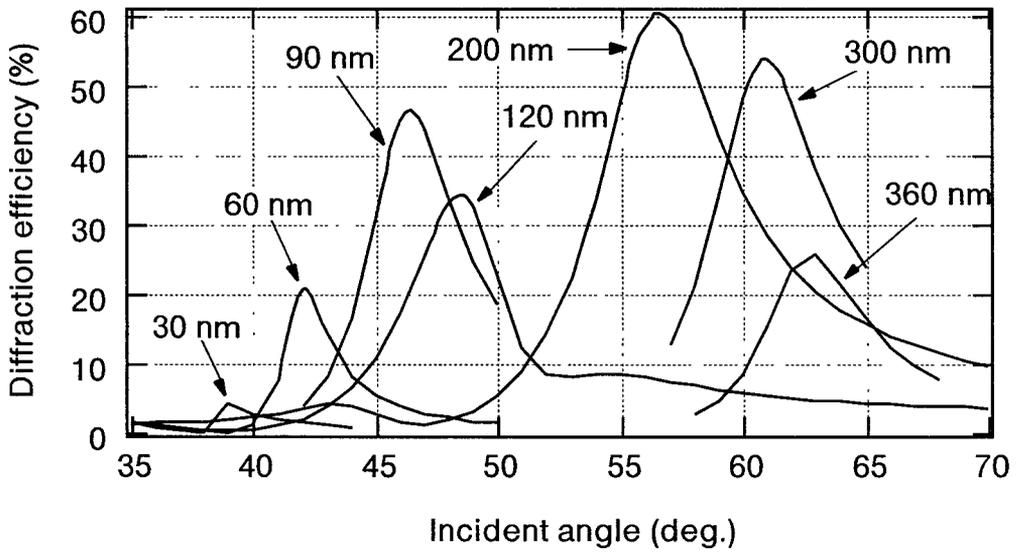
#### 5-4-3 グレーティングの溝深さによる回折効率の変化

グレーティングの溝深さの違いによって、表面プラズモンホログラムの回折効率がどのように変化するかを調べた。図5-11(a)に、銀薄膜の膜厚を40nm、グレーティングの周期を480nmに固定して、回折格子の溝深さを30nmから360nmの範囲で変化させたときの、-1次回折光の回折効率の変化の様子を示す。この結果より、溝深さを深くすれば、回折効率のピークを与える入射角が大きくなることがわかる。これは、溝深さが深くなると、銀薄膜に接している回折格子の実効屈折率が大きくなるために、表面プラズモンの伝搬定数が大きくなるためであると考えられる。また、回折効率の大きさは、溝深さが深くなれば、大きくなるというわけではなく、溝深さによって変動することがわかる。

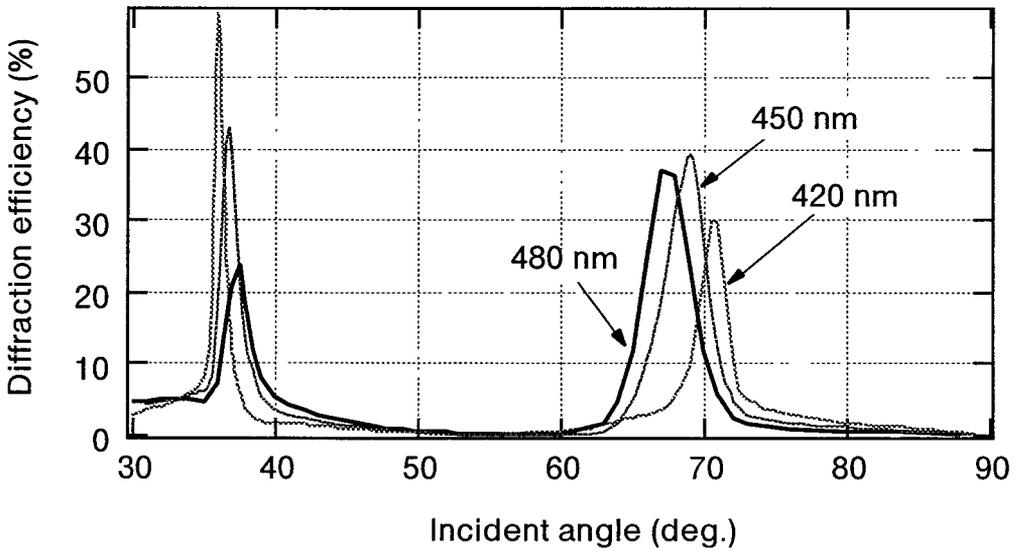
図5-11(b)に、さらに溝深さを深くした場合の計算結果を示す。これは、溝深さが390nmから480nmの範囲で計算した結果である。この結果より、臨界角以上の入射角において、回折光強度が大きくなるピークが2つ存在することがわかる。2つのピークのうち、入射角の大きい側に生じているピークは、s偏光の計算では現れないことから、表面プラズモンの励起によるものであると考えられる。一方、入射角の小さい側に生じているピークは、銀薄膜からグレーティング側にしみ出したエバネッセント波が、グレーティングの内部を導波する導波モードを形成し、それがグレーティングによって回折されたために生じたものであると考えられる。導波モードが形成されると、入射光とグレーティングとの相互作用が強くなり、回折効率が大きくなっていると考えられる。

#### 5-4-4 回折効率のグレーティングの溝深さ／銀薄膜の膜厚依存性

図5-12に、周期480nmのグレーティングの溝深さを30nmから360nm、銀薄膜の膜厚を25nmから60nmの範囲で、それぞれ変化させたときの回折効率の最大値を計算した結果を示す。この範囲では、溝深さ200nm、銀薄膜35nmのときに、回折効率が最も大きくなっている。その最大値は、60%となっている。



(a) 銀薄膜: 40nm, 溝深さ: 30nm~360nmの場合



(b) 銀薄膜: 40nm, 溝深さ: 390nm~480nmの場合

図5-11 回折効率のグレーティング溝深さに対する依存性

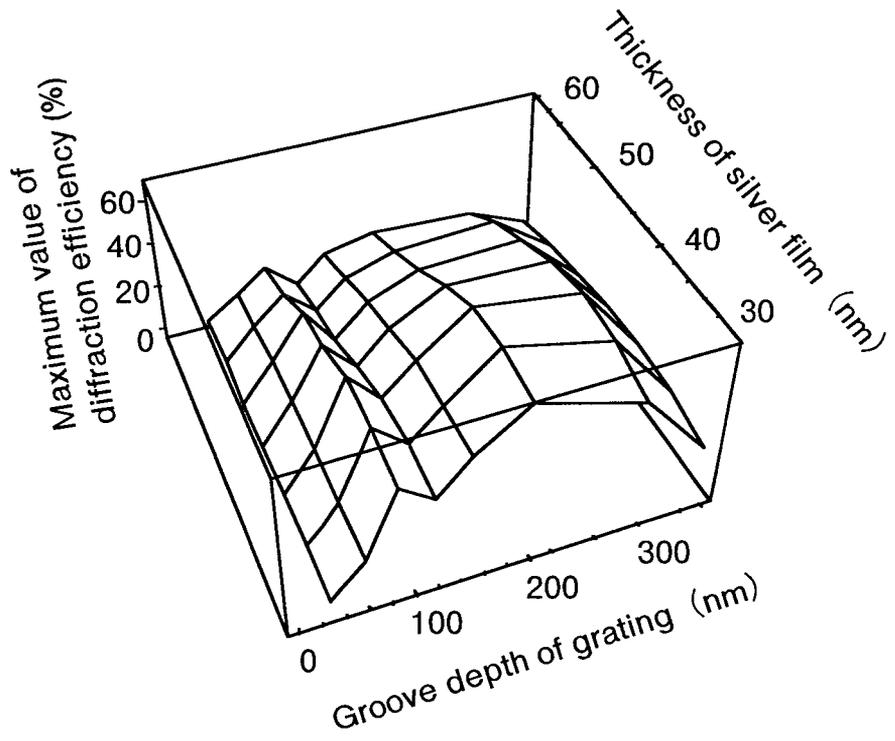


図5-12 銀薄膜の膜厚/グレーティング溝深さによる回折効率の最大値の変化

## 5-5 表面プラズモンによる回折効率の向上

表面プラズモンは、入射光のエネルギーを受け取ったのち、その伝搬長だけ金属表面を伝搬するため、伝搬する間エネルギーを蓄えていると考えることができる。したがって、表面プラズモンに伴って発生するエバネッセント波の強度は、入射させた光の強度よりも増強される[Weber, W., 1981]。この増強されたエバネッセント波によって、ホログラムが再生されるので、表面プラズモンホログラムの回折効率は、4章で述べたエバネッセント波ホログラムの回折効率よりも向上されると考えられる。この向上度を、実験的に調べた。

実験では、5-3-1節で述べた方法によって作製した記録基板に、2光束干渉法を用いて正弦波状グレーティングを形成した。このとき、蒸着した銀の膜厚は36nm、スピコートしたフォトレジストの膜厚は90nmであった。

回折効率を比較するために、エバネッセント波ホログラムも作製した。作製したホログラムは、スライドガラス(SF10)にフォトレジストを90nm塗布した記録基板に、表面プラズモンホログラムの作製法と同様に、グレーティングを形成した。

これらの回折効率を測定する際には、プリズム側から光を入射し、グレーティングによってプリズムと反対側に回折された回折光の強度を測定した。光源には、He-Neレーザー(波長:632.8nm)を用いた。入射角走査には、ガルバノミラーを用いた。各入射角に対する-1次回折光は、レンズで角度分解され、マルチチャンネル検出器で強度測定される。図5-13に、それぞれの測定結果を示す。グラフの縦軸は、回折光強度をプリズムに入射した光の強度で規格化した値である。図5-13から、表面プラズモンホログラムでは、p偏光を入射したときのみ、入射角45度付近で、回折光強度が大きくなるピークがあることがわかる。一方、エバネッセント波ホログラムでは、s偏光を臨界角付近の入射角で入射させたときに、最も高い回折効率が得られている。これらの値を比較すると、この実験では、表面プラズモンによって、回折効率が約5倍に向上されていることがわかる。

## 5-6 表面プラズモンホログラムの波長選択性

5-1-2節で述べたように、表面プラズモンの伝搬定数は、励起光の波長によって異なる。したがって、表面プラズモンを励起するために、白色平行光を一定の角度で入射させた場合、ある波長の光によってのみ、表面プラズモンが励起されると考えられる。この波長選択性を利用すれば、ホログラムを白色再生する際に生じる再生像のボケ[W. T. Cathey, 1974]を軽減することができる。この波長選択性について、5-4-1節で述べた有限要素法解析を用いて調べた。

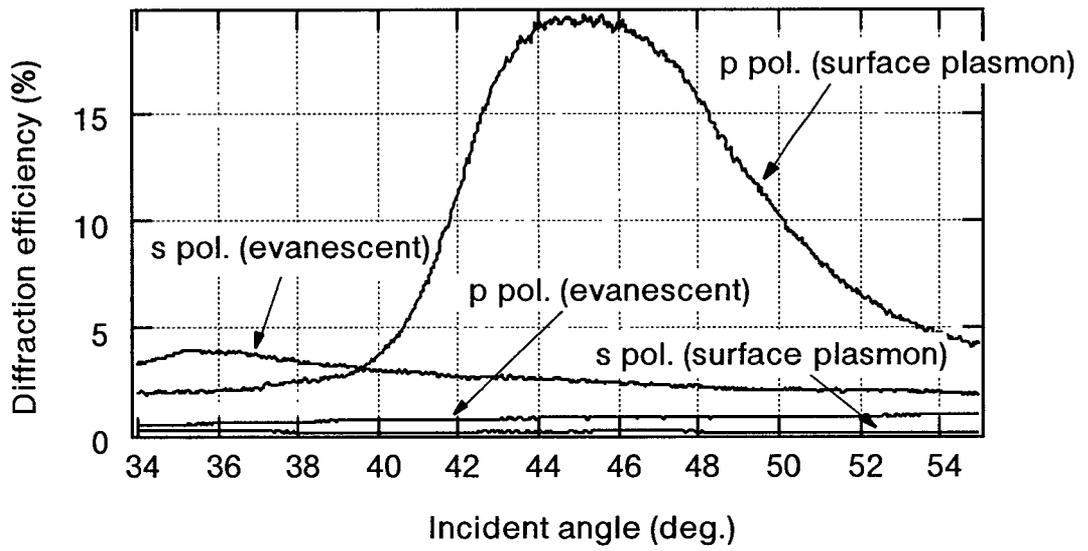


図5-13 表面プラズモンホログラムとエバネッセント波ホログラムの回折効率

計算では、入射光の波長を変えて、表面プラズモンホログラムの回折効率の入射角依存性を求め、それらの計算結果から、入射角を固定した場合の回折効率の波長による違いを調べた。計算に用いたモデルのグレーティングの周期、溝深さ、屈折率はそれぞれ、480nm、200nm、1.64とし、銀薄膜の膜厚は40nmとした。また、表5-2に、計算に用いたプリズムおよび銀の屈折率の各波長に対する値を示した。

図5-14(a)に、各波長に対する回折効率の計算結果を示す。計算結果から、励起光の波長が短くなるにしたがって、回折効率のピークを与える入射角が大きくなっていることがわかる。これは、波長が短いほど、表面プラズモンの伝搬定数が大きいためである。

エバネッセント波ホログラムの回折効率の波長依存性についても同様に計算した。計算に用いたモデルのグレーティングの周期、溝深さ、屈折率は、すべて表面プラズモンホログラムと同じ値とし、プリズムの屈折率も、表5-2に示した値を用いた。図5-14(b)に、各波長に対するエバネッセント波ホログラムの回折効率の計算結果を示す。計算結果から、入射角による回折効率の変化が、表面プラズモンホログラムよりも小さいことがわかる。

図5-14(a), (b)に示した計算結果から、入射角を固定した場合の各ホログラムの波長選択性を求めた。図5-14(c)に、入射角を57度および67度に固定した場合の例を示す。これらの結果から、表面プラズモンホログラムでは、入射角を変えることによって、高い回折効率を与える波長域を変化させることができることがわかる。つまり、表面プラズモンホログラムは、入射角によって再生像の色調を変化させることができるという特長をもつ。

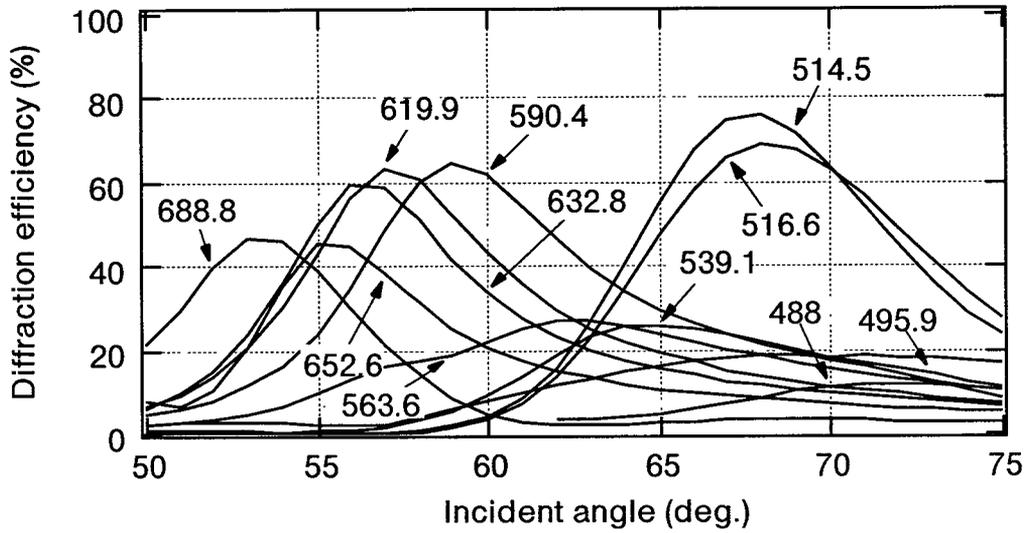
また、入射角を固定しているにもかかわらず、高い回折効率を与える波長が、数10nmから数100nmの幅をもっている。これは、表面プラズモンが伝搬するに従って金属に吸収されることによって、伝搬定数に拡がりが生じるため、表面プラズモンを励起できる波長にスペクトル幅が生じるからである。

## 5-7 表面プラズモンをホログラフィに応用するための光学配置

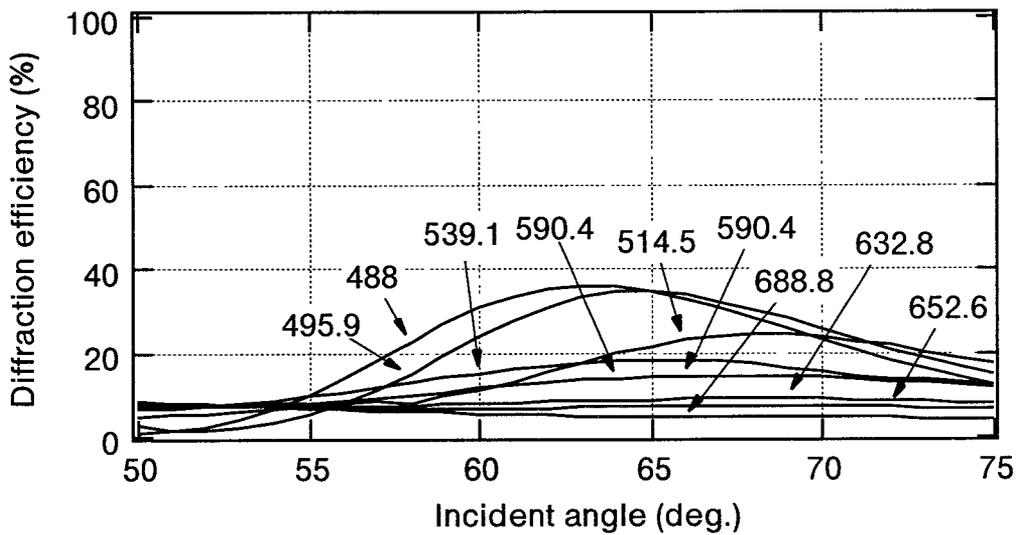
5-1-2節で述べたように、表面プラズモンの励起法には、全反射を利用する方法だけでなく、グレーティングを利用する方法もある。このグレーティングを利用した励起法を利用すれば、5-2節で示した方式とは別の形態の表面プラズモンホログラムを構成できる。図5-15(a)に、その構成図を示す[Cowan, J., 1972; Cowan, J., 1974]。この方式では、金属グレーティングの表面に塗布された記録材料に、ホログラムを記録する。再生する際には、ホログラム側から、光を入射し、金属グレーティング表面に表面プラズモンを励起する。このとき、金属グレーティングとホログラムとの境界面に生じるエバ

表5-2 解析に用いた媒質の各波長に対する屈折率

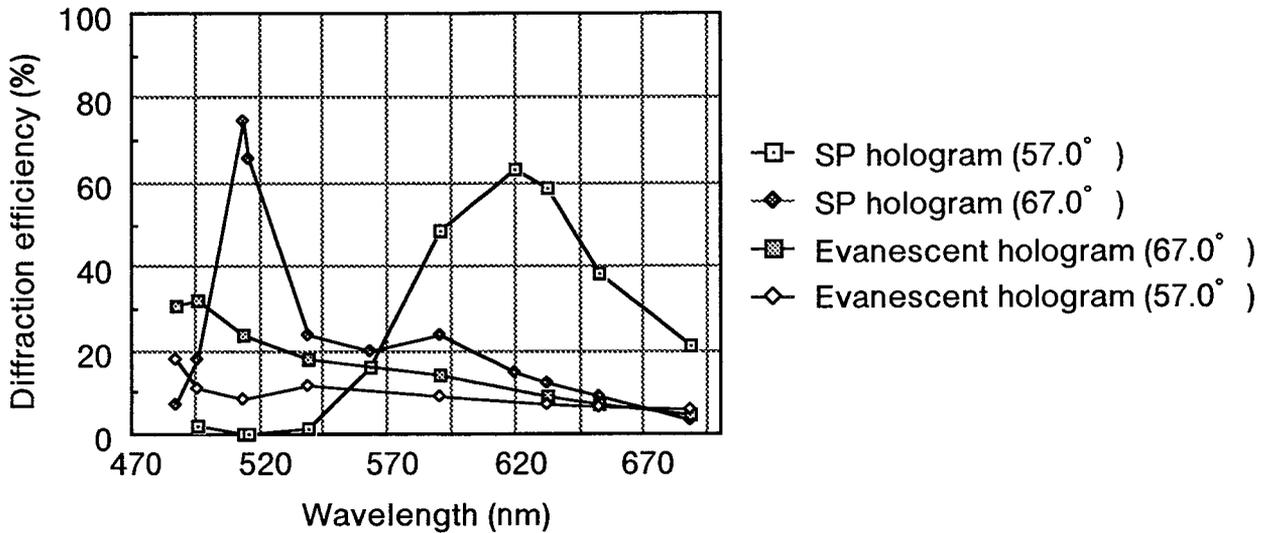
Wavelength (nm)	Refractive index (Prism)	Refractive index (Silver)
488.0	1.746	0.130+i0.131
495.9	1.744	0.130+i2.88
514.5	1.740	0.130+i3.05
516.6	1.740	0.130+i3.07
539.1	1.735	0.129+i3.25
563.6	1.732	0.120+i3.45
590.4	1.728	0.121+i3.66
619.9	1.724	0.131+i3.88
632.8	1.723	0.135+i3.99
652.6	1.721	0.140+i4.15
688.8	1.718	0.140+i4.44



(a) 表面プラズモンホログラムの回折効率の波長依存性



(b) エバネッセント波ホログラムの回折効率の波長依存性

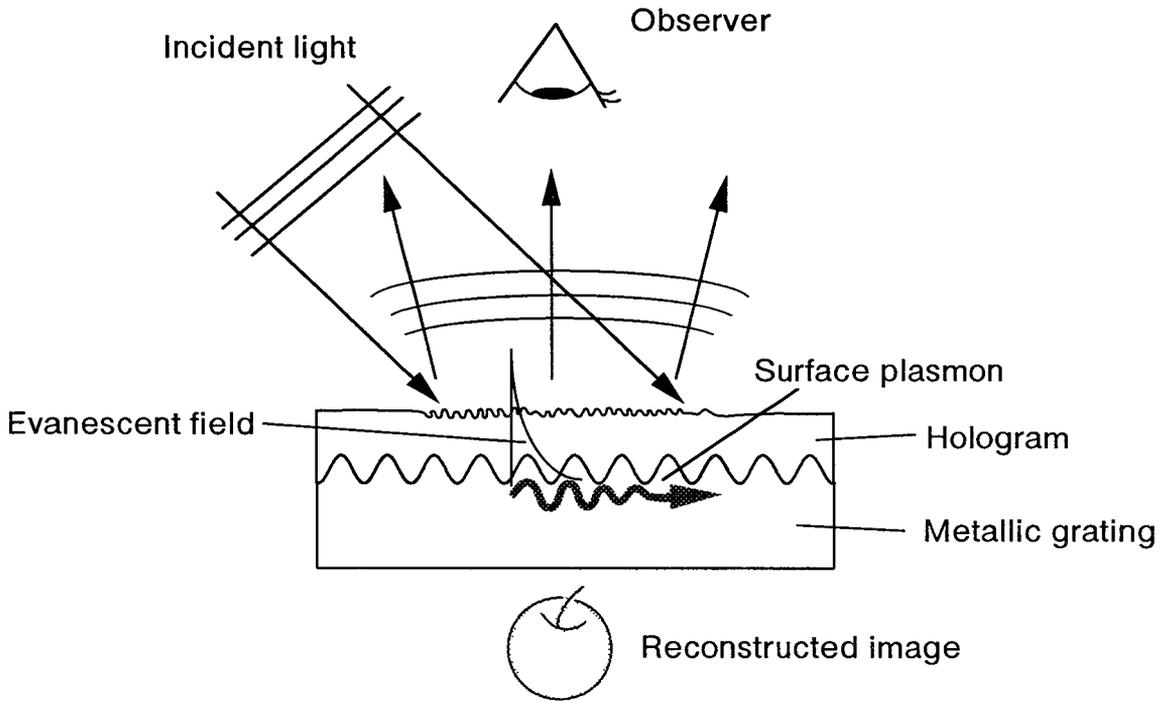


(c) 入射角を固定した場合の波長選択性

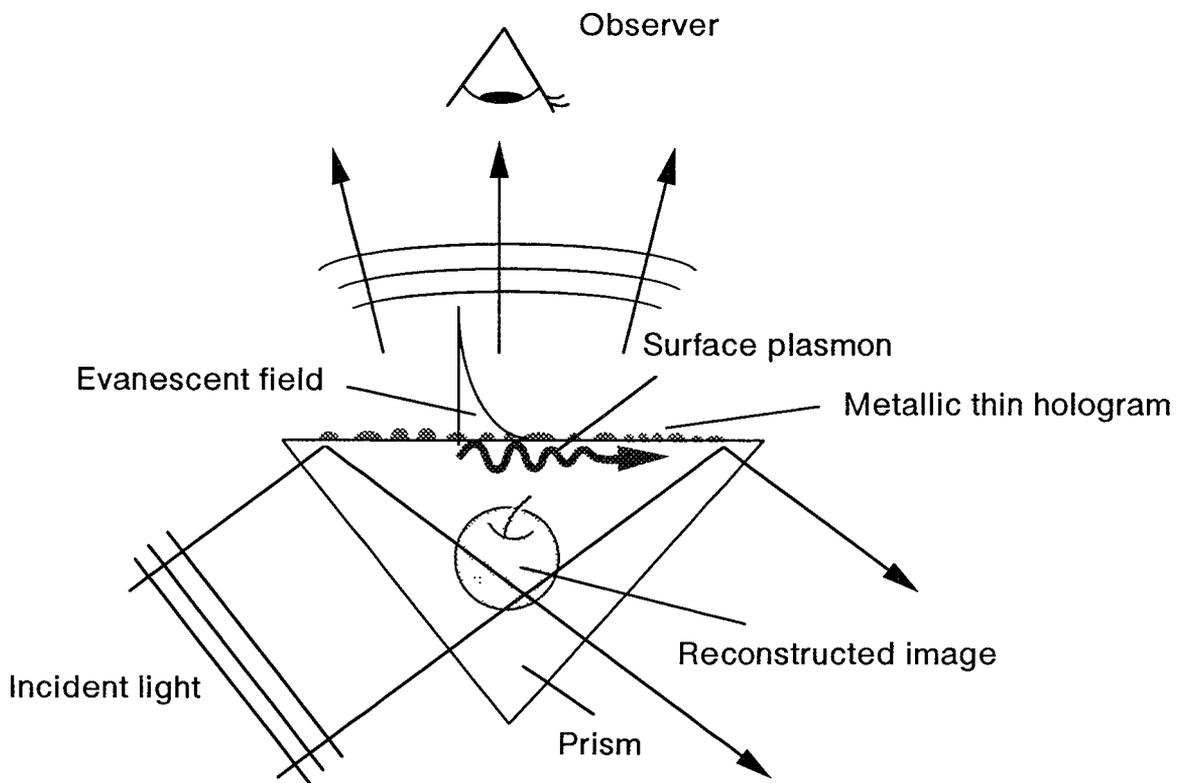
図5-14 表面プラズモンホログラムとエバネッセント波ホログラムの波長依存性

ネッセント波によって、ホログラムを再生する。したがって、この方式を用いれば、反射型の表面プラズモンホログラムを実現することができる。

もう1つの方式として、ホログラムを記録材料に記録するのではなく、金属薄膜自身にその情報を記録する方法が考えられる。図5-15(b)に、その概念図を示す。この方式では、物体の位相情報を、金属薄膜グレーティングとして記録する。この金属薄膜グレーティングにおいては、金属は連続的に存在しているのではなく、一種の島状金属[山口十六夫, 1975]のような状態になっていると考えられる。したがって、このホログラムの再生には、これまで述べてきた表面プラズモンではなく、局在化されたプラズモン[Raether, 1988]が関与するのではないかと考えている。



(a) グレーティング励起法を利用した表面プラズモンホログラム



(a) 金属薄膜グレーティングを利用した表面プラズモンホログラム

図5-15 表面プラズモンを利用したホログラムの光学配置

## 総括

本論文では、2光子吸収、エバネッセント波および、光の自己集束現象を利用することによって、より微細な構造を形成する光ファブ리케이션に関する研究を行った。以下に、各章ごとに総括を行い、今後の課題について述べる。

第1章では、フォトリソグラフィと光造形法の現状について述べ、より微細な光ファブ리케이션の必要性を示した。そして、2光子吸収、エバネッセント波および、光の自己集束現象を、微細光ファブ리케이션に利用することを提案した。

第2章では、考案した2光子吸収を利用した3次元ファブ리케이션の原理について述べ、試作したシステムおよび、それを用いて作製した構造体の例を示した。特に、2光子吸収の光強度に対する2乗特性を利用すれば、積層を行うことなく、光硬化性樹脂の中にレーザー光を集光させて、3次元加工を行えることを示した。さらに、2乗特性によって、集光スポットよりも小さい領域でのみ樹脂を硬化させることができることも示した。現在、実験結果では、面内分解 $1.3\mu\text{m}$ 、奥行き分解 $2.2\mu\text{m}$ を達成できており、 $\mu\text{m}$ スケールの3次元微細加工が可能となった。今後、さらに高い加工分解を実現するためには、2光子吸収による樹脂の硬化過程の理論的解析や、未硬化樹脂を取り除くプロセスの改良などを行う必要があると考える。

また、応用研究としては、本手法を用いて作製した3次元微小構造体を利用することによって、医療やバイオ工学、マイクロ化学などの分野で用いられるマイクロマシンを実現できると考える。例えば、医療分野においては、毛細血管（直径約 $5\mu\text{m}$ ）の中を移動する血管内走行微小システムによる診断と治療を実現できる可能性もある。

第3章では、光硬化性樹脂に光を集光することによって、ファイバー構造が自己形成される現象について述べた。実験結果から、ファイバー構造の長さは、露光時間に比例して長くなることがわかった。また、ファイバー構造の直径は、入射させた光強度に依存することがわかった。これらの実験では、光硬化性樹脂に生じる屈折率分布によって、入射させたビームが、硬化した樹脂中に閉じ込められて伝搬するという現象が生じていると考えられる。今後、このファイバー構造の自己形成過程を制御するパラメーターを把握すれば、奥行き方向に深い構造を持つ3次元構造の形成に利用できると考える。また、このような光と物質の相互作用を利用して、3次元構造が自己形成される現象について研究することによって、従来の加工法では形成が困難な複雑な3次元微細構造を形成できる手法を見いだせる可能性があると考ええる。

第4章では、エバネッセント波を利用した光ファブ리케이션の応用として、グレー

ティング形成法について述べた。特に、エバネッセント波を利用すれば、波長よりも細かい周期のブレード・グレーティングを形成できることを示した。実験では、この技術の応用として、エバネッセント波を用いてホログラムを形成し、記録した像を再生することに成功した。

第5章では、第4章で行ったエバネッセント波によるホログラム形成に、表面プラズモンを応用した。実験では、実際に、表面プラズモンによってホログラムを再生することに成功した。さらに、有限要素法を用いた電磁場解析によって、表面プラズモンを利用してホログラムを再生した場合の回折効率、波長依存性などを解析した。その結果、表面プラズモンの電場増強効果によって、ホログラムの回折効率が向上されることを示した。この電場増強効果は、表面プラズモンを利用してグレーティングを形成する場合にも有効であると考えられる。

本研究では、2光子吸収、エバネッセント波、光の自己集束現象などの物理現象を、光ファブ리케이션に利用することを試みた。今後、これらの物理現象を融合することによって、より微細な光ファブ리케이션を実現できると考える。例えば、波長による制限を受けない分解能を有するニアフィールド顕微鏡[河田 聡, 1992]と、2光子吸収などの非線形光学現象を融合すれば、より微細な3次元加工を行えるであろう。また、第2章で行ったファイバー構造の自己形成では、伝搬光の影響が支配的であったが、エバネッセント波を利用することによって、より微細な構造が自己形成されるであろう。そして今後、このような光ファブ리케이션によって形成される構造を、 $\mu\text{m}$ サイズから $\text{nm}$ サイズへと微細化していくには、加工する物質自身の最小サイズの影響も考える必要が出てくると考える。したがって、将来、分子レベルでの、光と物質の反応機構を解析し、光ファブ리케이션の加工分解能、加工精度などを検討する必要があると思われる。

## 謝辞

本研究は、大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において行われたものある。

終わりに臨み、本研究のすべてにおいて、終始懇切なる御指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科 河田 聡教授に心から感謝の意を表します。

本学大学院工学研究科 一岡芳樹教授、増原 宏教授、谷田 純助教授には、論文作成にあたり御検討いただき、貴重な御教示、後示唆を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

大阪電気通信大学 南 茂夫学長には、大阪大学在籍中に、数々の有益な御助言を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科 生田幸士教授には、光硬化性樹脂を利用した3次元ファブ리케이션に関する研究の遂行にあたり、貴重な御指導ならびに御討論を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

北海道大学大学院工学研究科 小柴正則教授には、有限要素法に基づく回折場の解析法に関して、多くの有益な御助言を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

本学大学院工学研究科 中村 收助教授、川田善正助手、重岡利孝助手 には、丁寧な御指導を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

摂南大学工学部 内田照雄教授、ならびに日本メドトロニック（株）南 慶一郎博士には、本学在籍中に様々な御助言を頂きました。慎んで御礼申し上げます。

大阪工業技術研究所 市橋太一主任研究官には、光硬化性樹脂に関して、数々の有益な御助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

日本合成ゴム株式会社筑波研究所 渡辺毅氏には、光硬化性樹脂を御提供いただきました。ここに深く感謝いたします。

日本学術振興会特別研究員 加野 裕博士、井上康志博士には、多くの有益な御助言、御討論を頂きました。心から御礼申し上げます。

日本放送協会放送技術研究所 居相直彦氏には、有限要素法解析に関して、多くの御助言を頂きました。また、本学基礎工学部電気工学科 田中拓男助手には、実験方法や光学理論に関して、数々の御助言を頂きました。両氏に、深く感謝いたします。

研究室秘書 松永千鶴子氏には、研究活動を行うにあたり、事務的な面で御助力を頂きました。深く感謝いたします。

最後に、6年間にわたる研究生活において、良き同輩である古川祐光氏をはじめとする研究室の皆様には、様々な形で御協力、ご援助頂きました。心から御礼申し上げます。

## Appendix グレーティングによる平面波回折の有限要素法解析

一般に、有限要素法は、対象とする系に関する汎関数に、変分原理を適用して問題を解く。しかしながら、最近では、重み付き残差法を用いて、微分方程式を直接離散化する手法が用いられるようになってきている[小柴正則, 1990]。ここでは、重み付き残差法の一つである、ガラーキソ法を用いて、ヘルムホルツ方程式を直接離散化する方法について述べ、それに基づきグレーティングによる平面波の回折場を解析する方法を示す。

ヘルムホルツ方程式をディリクレ条件とノイマン条件のもとで解くことを考える。図A-1に示すような2次元領域 $\Omega$  (境界 $\Gamma$ ) を考え、その領域内の電磁場 $\phi(x, z)$ を求める。この系の支配方程式を、ヘルムホルツ方程式

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + k^2 \phi = 0 \quad (\text{A-1})$$

とする。

また、境界条件を、

$$f = u \text{ (境界 } \Gamma_D \text{ 上において) , } \frac{\partial \phi}{\partial n} = v \text{ (境界 } \Gamma_N \text{ 上において)} \quad (\text{A-2})$$

とする。ここで、領域 $\Omega$ の境界 $\Gamma$ は $\Gamma = \Gamma_D + \Gamma_N$ とし、 $\partial/\partial n$ は境界での外向き法線方向微分を表す。

$\phi$ の近似解を $\varphi$ とする。これを(A-1)、(A-2)式に代入すると、 $\varphi$ は $\phi$ の近似解だから、

$$R_\Omega = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + k^2 \varphi \quad (\text{A-3})$$

$$R_{\Gamma_D} = \varphi|_{\Gamma_D} - u \quad (\text{A-4})$$

$$R_{\Gamma_N} = \frac{\partial \varphi}{\partial n} \Big|_{\Gamma_N} - v \quad (\text{A-5})$$

のように残差 $R_\Omega$ 、 $R_D$ 、 $R_N$ を生じる。ここで、 $R_\Omega$ 、 $R_D$ 、 $R_N$ はそれぞれ、領域内部、境界 $\Gamma_D$ 上、境界 $\Gamma_N$ 上での残差を表す場所の関数である。

重み付き残差法では、これらの残差を最も少なくするような近似解 $\varphi$ を求める。そこで、適当な重み関数を用いて、残差を重みづけし、それらの領域 $\Omega$ 上での積分が0になるように、

$$\int_{\Omega} W_1 R_{\Omega} d\Omega + \int_{\Gamma_D} \bar{W}_1 R_{\Gamma_D} d\Gamma + \int_{\Gamma_N} \bar{W}_1 R_{\Gamma_N} d\Gamma = 0 \quad (\text{A-6})$$

とする。ここで、 $W_1$ 、 $\bar{W}_1$ は重み関数である。

いま、近似解 $\varphi$ を、ディリクレ条件を満たす関数列 $N_m(i=1,2,\dots,M)$ を用いて、

$$\varphi = \sum_{m=1}^M \varphi_m N_m \quad (\text{A-7})$$

のように展開する。 $N_m$ は形状関数と呼ばれる。また、 $N_m$ がディリクレ条件を満たすことから、 $\varphi$ もディリクレ条件を満たす。よって、(A-6)式の境界 $\Gamma_D$ に関する残差は0となる。

一方、領域内部の残差の項について、(A-3)式を代入し、Greenの補助定理を用いて書き直すと、

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} W_1 R_{\Omega} d\Omega &= \iint_{\Omega} W_1 \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) dx dz + \iint_{\Omega} W_1 k^2 \varphi dx dz \\ &= \int_{\Gamma_D + \Gamma_N} W_1 \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\Gamma - \iint_{\Omega} \left( \frac{\partial w_1}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial w_1}{\partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) dx dz + \iint_{\Omega} W_1 k^2 \varphi dx dz \end{aligned} \quad (\text{A-8})$$

となる。

重み関数 $\bar{W}_1$ として $\bar{W}_1 = -W_1$ を選ぶと、(A-6)式の $\Gamma_N$ に関する積分の項と(A-8)式の $\Gamma_N$ に関する積分の項とが打ち消される。以上のことから、(A-6)式を書き直すと、

$$\int_{\Gamma_D} W_1 \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\Gamma - \iint_{\Omega} \left( \frac{\partial w_1}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial w_1}{\partial z} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) dx dz + \iint_{\Omega} W_1 k^2 \varphi dx dz = 0 \quad (\text{A-9})$$

となる。

ガラーキン法では、重み関数として、形状関数と同じ関数列 $N_i(i=1,2,\dots,M)$ を用いる。(A-9)式の重み関数 $W_1$ に $N_1$ を代入し、さらに(A-7)式を代入して整理すると、

$$\sum_{m=1}^n \varphi_m \iint_{\Omega} \left( \frac{\partial N_1}{\partial x} \frac{\partial N_m}{\partial x} + \frac{\partial N_1}{\partial z} \frac{\partial N_m}{\partial z} - k^2 N_1 N_m \right) dx dz = \int_{\Gamma_D} N_1 \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\Gamma \quad (\text{A-10})$$

となる。よって、重み関数 $N_i(i=1,2,\dots,M)$ について、 $M$ 個の連立1次方程式が得られる。これらを行列表示すると、

$$\left. \begin{aligned}
 \mathbf{A}\phi &= \mathbf{f} \\
 A_{1m} &= \iint_{\Omega} \left( \frac{\partial N_1}{\partial x} \frac{\partial N_m}{\partial x} + \frac{\partial N_1}{\partial z} \frac{\partial N_m}{\partial z} - k^2 N_1 N_m \right) dx dz \\
 f_1 &= \int_{\Gamma_D} N_1 \frac{\partial \phi}{\partial n} d\Gamma
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-11})$$

となる。これらは離散化方程式と呼ばれる。この離散化方程式を、すべての要素について作り、それらを重ね合わせることにより、系全体に対する離散化方程式を得る。

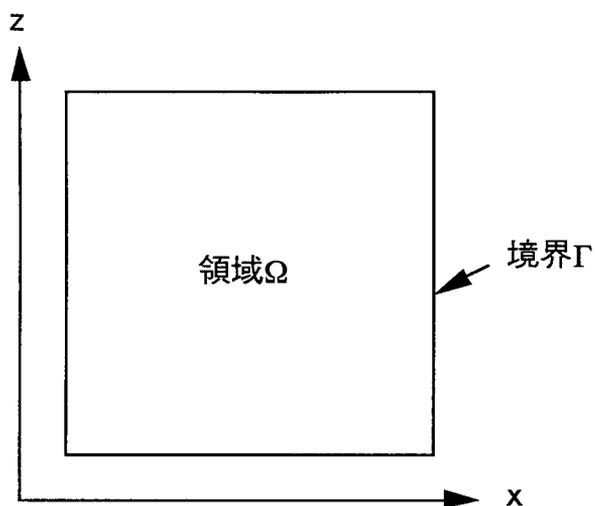
次に、上述した有限要素法を用いて、グレーティングによる平面波の回折現象を解析する方法を示す[中田康則, 1986]。図A-2は、計算に用いたモデルである。このモデルでは、周期 $\Lambda$ 、溝深さ $h$ の誘電体グレーティング（屈折率 $=n_g$ ）が、厚さ $t$ の銀薄膜（屈折率 $=n_s$ ）の上に距離 $d$ だけ離れた位置に存在する。グレーティングの上側の領域は空気（屈折率 $=n_0$ ）であり、銀薄膜の下側の領域は高屈折率プリズム（屈折率 $=n_1$ ）に相当する。また、これらの領域内の $z=z_1$ 、 $z=z_2$ の位置にそれぞれ境界 $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$ を設定し、 $x=0$ 、 $x=\Lambda$ の位置にそれぞれ境界 $\Gamma_3$ 、 $\Gamma_4$ を設定する。さらに、これらの境界 $\Gamma_1 \sim \Gamma_4$ で囲まれた領域を $\Omega$ として、この領域内の $z=z_1$  ( $z_1 > z_1$ )、 $z=z_2$  ( $z_2 > z_2$ )の位置にそれぞれ境界 $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$ を設定する。このとき、境界 $\Gamma_1$ と $\Gamma_1$ および $\Gamma_2$ と $\Gamma_2$ で囲まれた領域はそれぞれ均質媒質であるとする。

このモデルにおいて、 $z$ 軸の負方向から $z$ 軸に対して $\theta$ の角度で $p$ 偏光あるいは $s$ 偏光が入射する場合を考える。いま、 $y$ 方向に界の変化がないとし、時間因子を $\exp(i\omega t)$ とすると、この系の支配方程式はヘルムホルツ方程式となり、

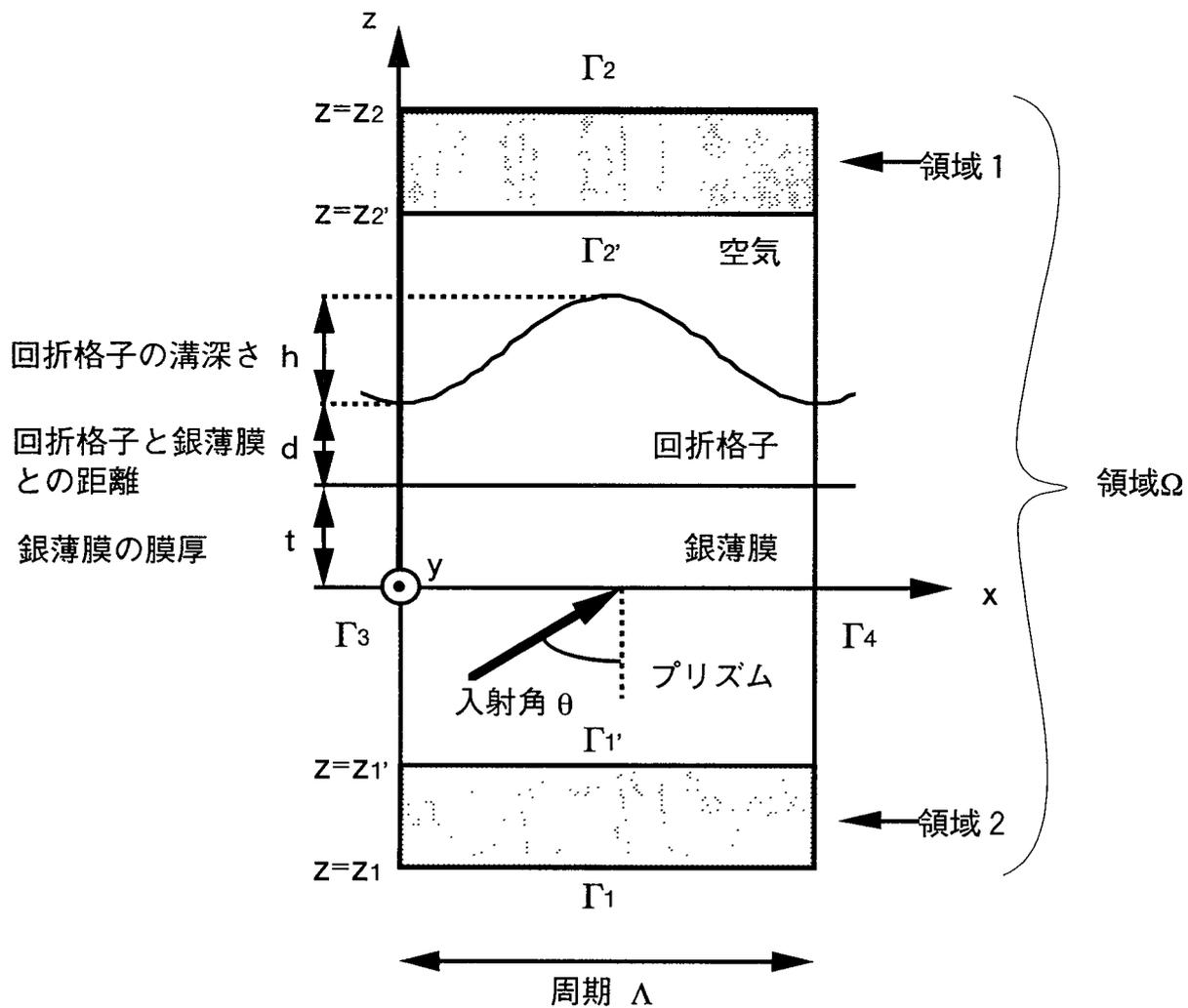
$$\left. \begin{aligned}
 \frac{1}{p} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) + k_0^2 q \phi &= 0 \\
 k_0 &= \omega/c \\
 \phi &= \begin{cases} E_y \\ H_y \end{cases}, p = \begin{cases} 1 \\ n^2 \end{cases}, q = \begin{cases} s \text{ 偏光} \\ p \text{ 偏光} \end{cases}
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-12})$$

で表される。ここで、 $E_y$ 、 $H_y$ はそれぞれ電界の $y$ 成分、磁界の $y$ 成分、 $\omega$ は角周波数、 $c$ は光速、 $n$ は屈折率を表す。

また、境界 $\Gamma_3$ 、 $\Gamma_4$ に対する境界条件は、フロケの定理より、



図A-1 計算領域



図A-2 解析に用いたモデルの設定

$$\left. \begin{aligned} \phi|_{\Gamma_4} &= \xi \phi|_{\Gamma_3} \\ \frac{1}{p} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{\Gamma_4} &= \xi \frac{1}{p} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{\Gamma_3} \\ \xi &= \exp(-ink_0 \Lambda \sin \theta) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-13})$$

となる。これらの条件はそれぞれ、ディリクレ条件、ノイマン条件とよばれる。

領域 $\Omega$ を、三角形1次要素を用いて分割すると、電磁界 $\phi$ は、(A-7)式より、

$$\left. \begin{aligned} \phi &= \{N\}^T \{\phi\}_e \\ \{N\} &= [N_1 \ N_2 \ N_3]^T \\ \{\phi\}_e &= [\phi_1 \ \phi_2 \ \phi_3]^T \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-14})$$

で表される。ここで、 $\{\phi\}_e$ は要素内節点における $\phi$ の値からなるベクトル、 $\{N\}$ は形状関数ベクトル、 $T$ は転置を表す。(A-12)式に、上述の有限要素法を適用すると、(A-11)式より、

$$[A]\{f\} = \sum_e' \left[ - \int_e \{N\}_1 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{\Gamma_1} dx + \int_e \{N\}_2 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{\Gamma_2} dx \right. \\ \left. - \int_e \{N\}_3 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{\Gamma_3} dz + \int_e \{N\}_4 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{\Gamma_4} dz \right] \quad (\text{A-15})$$

$$[A] = \sum_e \iint_e \left[ \frac{1}{p_e} \frac{\partial \{N\}}{\partial x} \frac{\partial \{N\}^T}{\partial x} + \frac{\partial \{N\}}{\partial z} \frac{\partial \{N\}^T}{\partial z} - k_0^2 q_e \{N\} \{N\}^T \right] dx dz \quad (\text{A-16})$$

となる。ここで、 $\{f\}$ は全節点における $f$ の値からなるベクトル、 $\{N\}_1 \sim \{N\}_4$ は境界 $\Gamma_1 \sim \Gamma_4$ における形状関数ベクトルであり、 $\sum_e$ はすべての要素についての和、 $\sum_e'$ は境界 $\Gamma_1 \sim \Gamma_4$ に関する要素についての和を表す。

(A-15)式を境界上の節点に関する部分と、それ以外の節点に関する部分に分けて書き換えると、

$$\begin{bmatrix} [A]_{00} & [A]_{01} & [A]_{02} & [A]_{03} & [A]_{04} \\ [A]_{10} & [A]_{11} & [A]_{12} & [A]_{13} & [A]_{14} \\ [A]_{20} & [A]_{21} & [A]_{22} & [A]_{23} & [A]_{24} \\ [A]_{30} & [A]_{31} & [A]_{32} & [A]_{33} & [A]_{34} \\ [A]_{40} & [A]_{41} & [A]_{42} & [A]_{43} & [A]_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \{\phi\}_0 \\ \{\phi\}_1 \\ \{\phi\}_2 \\ \{\phi\}_3 \\ \{\phi\}_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \{0\} \\ -\sum'_e \int_e \{N\}_1 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{\Gamma_1} dx \\ \sum'_e \int_e \{N\}_2 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{\Gamma_2} dx \\ -\sum'_e \int_e \{N\}_3 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{\Gamma_3} dx \\ \sum'_e \int_e \{N\}_4 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{\Gamma_4} dx \end{bmatrix} \quad (\text{A-17})$$

となる。ここで、 $\{f\}_1 \sim \{f\}_4$ は境界 $\Gamma_1 \sim \Gamma_4$ 上の節点における $f$ の値からなるベクトル、 $\{\phi\}_0$ はこれらの境界上の節点を除いた領域 $\Omega$ 内の節点における $\phi$ の値からなるベクトル、 $\{0\}$ は零ベクトルである。また、 $[A]_{00}$ 、 $[A]_{01}$ 、 $\dots$ 、 $[A]_{44}$ は行列 $[A]$ の小行列である。

次に、境界条件を境界上の節点配置と境界上の節点配置を同じにすると、(A-13)式の周期境界条件を使って、次の関係式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \{\phi\}_4 &= \xi \{\phi\}_3 \\ \sum'_e \int_e \{N\}_4 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{\Gamma_4} dz &= \xi \sum'_e \int_e \{N\}_3 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{\Gamma_3} dz \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-18})$$

(A-18)式の関係を用いて、境界 $\Gamma_4$ 上の節点における $f$ の値を境界 $\Gamma_3$ 上の節点における $\phi$ の値で表す。さらにこのとき、境界 $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$ 上の節点における $\phi$ の値からなるベクトルをそれぞれ $\{\phi\}_{1'}$ 、 $\{\phi\}_{2'}$ とし、 $\{\phi\}_0$ から $\{\phi\}_{1'}$ 、 $\{\phi\}_{2'}$ を取り除いたものを改めて $\{\phi\}_0$ とすると、(A-17)式は、

$$\begin{bmatrix} [A]_{00} & [A]_{01'} & [A]_{02'} & [A]_{03} & [A]_{01} & [A]_{02} \\ [A]_{10} & [A]_{11'} & [A]_{12'} & [A]_{13} & [A]_{11} & [A]_{12} \\ [A]_{20} & [A]_{21'} & [A]_{22'} & [A]_{23} & [A]_{21} & [A]_{22} \\ [A]_{30} & [A]_{31'} & [A]_{32'} & [A]_{33} & [A]_{31} & [A]_{32} \\ [A]_{10} & [A]_{11'} & [A]_{12'} & [A]_{13} & [A]_{11} & [A]_{12} \\ [A]_{20} & [A]_{21'} & [A]_{22'} & [A]_{23} & [A]_{21} & [A]_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \{\phi\}_0 \\ \{\phi\}_{1'} \\ \{\phi\}_{2'} \\ \{\phi\}_3 \\ \{\phi\}_1 \\ \{\phi\}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \{0\} \\ \{0\} \\ \{0\} \\ \{0\} \\ -\sum'_e \int_e \{N\}_1 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{\Gamma_1} dx \\ \sum'_e \int_e \{N\}_2 \frac{1}{p_e} \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{\Gamma_2} dx \end{bmatrix} \quad (\text{A-19})$$

$$\left. \begin{aligned}
 [\bar{A}]_{j3} &= [A]_{j3} + \xi [A]_{j4} \quad (j = 0, 1, 2, 1', 2') \\
 [\bar{A}]_{3j} &= [A]_{3j} + \xi [A]_{4j} \quad (j = 0, 1, 2, 1', 2') \\
 [\bar{A}]_{33} &= [A]_{33} + [A]_{44} + \xi [A]_{34} + \xi^* [A]_{43}
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-20})$$

となる。ここで、\*は複素共役を意味する。

(A-19)式を解くには、境界 $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$ 上の節点における $f$ の値に対する右辺の線積分の値を求める必要がある。しかしながら、これらの値を直接求めることができないので、これらの値は、領域 $\Omega$ 内の電磁界の解析解を用いて、境界 $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$ それぞれの内側に設定した境界 $\Gamma_1$ 、 $\Gamma_2$ 上の節点における $\phi$ の値から求める。

領域 $\Omega$ 内の電磁界の解析解を有限要素法に適用するには、解析解を離散化する必要がある。そこでまず、図A-2の $z \leq z_1$ 、 $z \geq z_2$ の領域をそれぞれ領域1、2とすると、これらの領域内における電磁界は、平面波展開して、

$$\left. \begin{aligned}
 \phi_i(x, z) &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} [a_{in} \exp(-i \kappa_{in} z) + b_{in} \exp(i \kappa_{in} z)] f_{in}(x) \\
 \kappa_{in} &= \sqrt{k_0^2 n_i^2 - \beta_{in}^2}, \quad \text{Im}(\kappa_{in}) \leq 0 \\
 \beta_{in} &= n_1 k_0 \sin \theta + 2n\pi/\Lambda \\
 f_{in}(x) &= \sqrt{\frac{P_i}{\Lambda}} \exp(-i \beta_{in} x) \\
 (n &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots)
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-21})$$

と表す。ここで、 $i=1, 2$ はそれぞれ領域1、2に関する量であることを表す。また、 $a_{in}$ 、 $b_{in}$ は任意定数である。

いま、 $z$ 軸の負方向から振幅が1に規格化された基本波( $n=0$ )が入射すると仮定すると、任意定数 $a_{1n}$ 、 $b_{2n}$ は、

$$\left. \begin{aligned}
 a_{1n} &= \begin{cases} 1 & : n = 0 \\ 0 & : n \neq 0 \end{cases} \\
 b_{2n} &= 0 \quad : n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-22})$$

となる。

ここで、

$$\left. \begin{aligned} \int_0^\Lambda f_{in}(x) g_{in'}^*(x) dx &= \delta_{nn'} \\ g_{in}(x) &= \frac{1}{\sqrt{p_i \Lambda}} \exp(-i\beta_{in}x) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-23})$$

なる規格化直交条件を利用して、境界 $\Gamma_i$  ( $i=1, 2$ )上の電磁界 $\phi_i(x, z_i)$ を境界 $\Gamma_{i'}$  ( $i=1', 2'$ )上の電磁界 $\phi_i(x, z_{i'})$ によって表すと、

$$\begin{aligned} \phi_i(x, z_i) &= \delta_{i1} i2 f_{10}(x) \exp(-i\kappa_{10} z_{1'}) \sin(\kappa_{10} |z_1 - z_{1'}|) \\ &+ \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(-i\kappa_{in} |z_i - z_{i'}|) f_{in}(x) \int_0^\Lambda \phi_i(x', y_{i'}) g_{in}^*(x') dx' \end{aligned} \quad (\text{A-24})$$

となる。ここで、 $\delta_{nn}$ ,  $\delta_{ii}$ はクロネッカのデルタである。

(A-24)式を有限要素法による離散化方程式(A-19)に適合するように離散化すると、

$$\left. \begin{aligned} \{\phi\}_i &= \delta_{i1} \{f\}_1 + [Z]_i \{\phi\}_{i'} \\ \{f\}_1 &= i2 \{f_0\}_1 \exp(-i\kappa_{10} z_{1'}) \sin(\kappa_{10} |z_1 - z_{1'}|) \\ [Z]_i &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(-i\kappa_{in} |z_i - z_{i'}|) \{f_n\}_i \sum_{e'} \int_{e'} g_{in}^*(x') \{N\}_{i'}^T dx' \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-25})$$

となる。ここで、 $\{\phi_n\}_i$  ( $i=1, 2$ )は、境界 $\Gamma_i$ 上の節点における $f_{in}(x)$ の値からなるベクトル、 $\{N\}_{i'}$  ( $i=1', 2'$ )は境界 $\Gamma_{i'}$ における形状関数ベクトルであり、 $\sum_{e'}$ は境界 $\Gamma_{i'}$ に関する要素についての和を表す。ただし、このときの要素は、境界上の線要素を意味する。

(A-19)式に(A-25)式を考慮すると、最終的に解くべき行列方程式は、

$$\begin{bmatrix} [A]_{00} & [A]_{01'} & [A]_{02'} & [\bar{A}]_{03} & [A]_{01} & [A]_{02} \\ [A]_{10} & [A]_{11'} & [A]_{12'} & [\bar{A}]_{13} & [A]_{11} & [A]_{12} \\ [A]_{20} & [A]_{21'} & [A]_{22'} & [\bar{A}]_{23} & [A]_{21} & [A]_{22} \\ [A]_{30} & [A]_{31'} & [A]_{32'} & [A]_{33} & [A]_{31} & [A]_{32} \\ [0] & -[Z]_1 & [0] & [0] & [1] & [0] \\ [0] & [0] & -[Z]_2 & [0] & [0] & [1] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \{\phi\}_0 \\ \{\phi\}_{1'} \\ \{\phi\}_{2'} \\ \{\phi\}_3 \\ \{\phi\}_1 \\ \{\phi\}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \{0\} \\ \{0\} \\ \{0\} \\ \{0\} \\ \{f\}_1 \\ \{0\} \end{bmatrix} \quad (\text{A-26})$$

となる。ここで、[1]は単位行列、[0]は零行列である。

(A-26)式から境界 $\Gamma_{i'}$  ( $i=1', 2'$ )上の節点における $f$ の値 $\{f\}_{i'}$ が求められる。この値を用い

て、境界 $\Gamma_i$ 上の線要素について計算を行なうと、伝搬域にある $n$ 次反射光の回折効率 $\eta_n^r$ および $n$ 次透過光の回折効率 $\eta_n^t$ を求めることができる。その計算式は、

$$\left. \begin{aligned} \eta_n^r &= \frac{\kappa_{1n}}{\kappa_{10}} \left| \int_0^\Lambda g_{1n}^*(x) \phi(x, z_1) dx - \delta_{n0} \exp(-i\kappa_{10}z_1) \right|^2 \\ \eta_n^t &= \frac{\kappa_{2n}}{\kappa_{10}} \left| \int_0^\Lambda g_{2n}^*(x) \phi(x, z_2) dx \right|^2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{A-27})$$

である。

## 参考文献

## 【著者発表論文】

- Shoji Maruo, Osamu Nakamura, and Satoshi Kawata, (1997) Three-dimensional microfabrication with two-photon absorbed photopolymerization. *Opt. Lett.* (in press).
- Shoji Maruo and Satoshi Kawata, (1997) Two-photon absorbed photopolymerization for three-dimensional microfabrication. 10th IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems, *IEEE Proc. of MEMS '97* (accepted).
- Shoji Maruo, Osamu Nakamura, and Satoshi Kawata, (1996) Three-dimensional microfabrication with two-photon absorbed photopolymerization. 17th General Congress of The International Commission for Optics, *Proc. of SPIE 2778*, 165-166.
- Shoji Maruo, Osamu Nakamura, and Satoshi Kawata, Evanescent-wave holography using surface plasmon resonance. *Appl. Opt.* (submitted).
- 丸尾昭二, 中村 收, 河田 聡, (1996) 2光子吸収を利用した3次元マイクロ光造形. レーザ顕微鏡研究会第17回講演会論文集, 37-41.

## 【本文中で引用した文献】

- Ashkin, A., Dziedzic, J. M., and Smith, P. W., (1982) Continuous-wave self-focusing and self-trapping of light in artificial Kerr media. *Opt. Lett.* 7, 276-278.
- Bao, Y., Verber, C. M., and Kenan, R. P., (1992) Influence of grating shapes on beam profiles for right-angle guided-wave diffraction. *Opt. Lett.* 17, 595-597.
- Bjorkholm, J. E. and Ashkin, A., (1974) CW self-focusing and self-trapping of light in sodium vapor. *Phys. Rev. Lett.* 32, 129-132.
- Born, M. and Wolf, E., (1980) *Principles of Optics, 6th edition*, 437, Pergamon Press, Oxford.
- Bryngdahl, O., (1973) Evanescent waves in optical imaging, *Progress in Optics XI*.
- Cathey, W. T., (1974) *Optical Information Progressing and Holography*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Chiao, R. Y., Garmire, E., and Townes, C. H., (1964) Self-trapping of optical beams. *Phys. Rev. Lett.* 13, 479-482.
- Cowan, J. J., (1972) The surface plasmon resonance effect in holography. *Opt. Commun.* 5, 69-72.
- Cowan, J. J., (1974) Holography with standing surface plasma waves. *Opt. Commun.* 12, 373-378.
- Cowan, J. J., (1980) Blazed holographic gratings - formation by surface waves and replication by metal electroforming. *Proc. of SPIE 240*, 5-12.
- Denk, W., Strickler, J. H., and Webb, W. W., (1990) Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science* 248, 73-76.
- Holdcroft, S. and Guillet, J. E., (1991) Studies of photoinitiation and phototermination of free

## 参考文献

- radical polymerization using dual pulsed laser techniques. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 29, 729-737.
- Ikuta, K., and Hirowatari, (1993) Real three-dimensional microfabrication using stereo lithography and metal molding. *Proc. of IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical System(MEMS'93)*, 42-47.
- Ikuta, K., Hirowatari, K. and Ogata, T., (1994) Three-dimensional micro integrated fluid systems(MIFS) fabricated by stereo lithography. *Proc. of IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical System(MEMS'94)*, 1-6.
- Ikuta, K., Ogata, T., Tuboi, M., and Kojima, S., (1996) Development of mass productive micro stereo lithography (Mass-IH Process). *Proc. of IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical System(MEMS'96)*, 301-306.
- Inouye, Y. and Kawata, S., (1994) Near-field scanning optical microscope using a metallic probe tip. *Opt. Lett.* 19, 159-161.
- Kewitsch, A. S. and Yariv, A. (1996a) Self-focusing and self-trapping of optical beams upon photopolymerization. *Opt. Lett.* 21, 24-26.
- Kewitsch, A. S. and Yariv, A. (1996b) Nonlinear optical properties of photoresists for projection lithography. *Appl. Phys. Lett.* 68, 455-457.
- Kretschmann, E., (1971) Die Bestimmung optischer konstanten von metallen durch anregung von oberflächenplasmaschwingungen. *Z. Phys.* 241, 313-324.
- Kodama, H., (1981) Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer. *Rev. Sci. Instrum.* 52, 1770-1773.
- Lehmann, O., and Stuke, M., (1994) Three-dimensional laser direct writing of electrically conducting and isolating microstructures. *Mater. Lett.* 21, 131-136.
- Lightmann, A., (1995) Rapid product realization. *Optics & Photonics News* 6, 23-27.
- Nassenstein, H., (1969a) Interference, diffraction and holography with surface waves("subwaves") I. *Optik* 29, 597-607.
- Nassenstein, H., (1969b) Interference, diffraction and holography with surface waves("subwaves") II. *Optik* 30, 44-55.
- Otto, A., (1968) Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by method of frustrated total reflection. *Z. Phys.* 216, 398-410.
- Palik, E. D., (1985) *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, New York.
- Petersen, K. E., (1982) Silicon as a mechanical material. *Proc. of the IEEE* 70, 420-457.
- Popov, E., (1993) Light diffraction by relief gratings: a macroscopic and microscopic view. *Progress in Optics XXXI*.
- Putillin, A. N., Morozov, V. N., Huang, O., and Caulfield, H. J., (1991) Waveguide holograms with white light illumination. *Opt. Eng.* 30, 1615-1619.
- Raether, H., (1988) *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer-Verlag, Berlin.
- Sainov, S., Tomova, N., and Dragostinova, V., (1988) Real-time evanescent-wave holograms. *J.*

- Mod. Opt. 35 , 155-157.
- Shank, C. V. and Schmidt, R. V., (1973) Optical technique for producing 0.1mm periodic surface structure. Appl. Phys. Lett. 23 , 154-155.
- Shen, Y. R., (1984) *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Strickler, J. H., and Webb, W. W., (1990) Two-photon excitation in laser scanning fluorescence microscopy. Proc. of SPIE 1398 , 107-118.
- Strickler, J. H., and Webb, W. W., (1991) Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. Opt. Lett. 16 , 1780-1782.
- Suhara, T., Nishihara, H., and Koyama, J., (1976) Waveguide holograms: a new approach to hologram integration. Opt. Commun. 19 , 353-358.
- Szyjer, M. and Sochacka, M., (1983) Holography with evanescent reference wave. Optica Applicata 13 , 247-255.
- Takagi, T. and Nakajima, N., (1993) Photoforming applied to fine machining. Proc. of IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical System (MEMS'93), 173-178.
- Takagi, T. and Nakajima, N., (1994) Architecture combination by micro photoforming process. Proc. of IEEE International Workshop on Micro Electro Mechanical System (MEMS'94), 211-216.
- Takashima, K., Minami, K., Esashi, M., and Nishizawa, J., (1994) Laser projection CVD using the low temperature condensation method. Appl. Surf. Sci. 79/80 , 366-374.
- Tamir, T. and Peng, S. T., (1977) Analysis and design of grating couplers. Appl. Phys. 14 , 235-254.
- Watanabe, T., Okawa, M., Ukachi, T., Kurihara, F., and Harimaya, H., (1993) Development of high precision solid creation system. Proc. of RadTech Asia '93, 462-467.
- Weber, W. H. and Ford, G. W., (1981) Optical electric-field enhancement at a metal surface arising from surface-plasmon excitation. Opt. Lett. 6 , 122-124.
- Wilson, T. and Sheppard, C., (1981) *Theory and Practice of Scanning Optical Microscope*, Academic Press Inc., London.
- Wu, E. S., Strickler, J. H., Harrell, W. R., and Webb, W. W., (1992) Two-photon lithography for microelectronic application. Proc. of SPIE 1674 , 776-782.
- Wüthrich, A. and Lukosz, W., (1980a) Holography with guided optical waves I. Experimental techniques and results. Appl. Phys. 21 , 55-64.
- Wüthrich, A. and Lukosz, W., (1980b) Holography with guided optical waves II. Theory of the diffraction efficiencies. Appl. Phys. 21 , 161-170.
- Zaidi, S. H., Yousaf, M., and Brueck, S. R. J., (1980) Grating coupling to surface plasma waves. I. first-order coupling. J. Opt. Soc. Am. B 8 , 770-779.

荒井健一郎ほか, (1994) わかりやすい高分子化学, 三共出版.

宇野良清ほか, (1991) 第6版キッテル固体物理学入門(上), 丸善.

- 江刺正喜, 藤田博之, 五十嵐伊勢美, 杉山 進, (1992) マイクロマシーニングとマイクロメカトロニクス, 培風館.
- 大津隆行, (1971) ラジカル重合 (I), 化学同人.
- 河田 聡, (1992) ニアフィールド顕微鏡の光学. 光学 21, 766-779.
- 久保田敏弘, (1990) 平面型照明装置とその応用. 光学 19, 383-385.
- 小柴正則, (1990) 光・波動のための有限要素法の基礎, 森北出版, 東京.
- 佐野一雄, (1990) ホログラフィックグレーティング. 精密工学会誌 56, 1783-1787.
- 清水貴志, (1996) Rapid Prototypingシステム. オプトロニクス 172, 139-144.
- 高木太郎, (1994) 光造形法. O plus E, 178, 72-79.
- 近岡里行, (1996) 光造形用樹脂. オプトロニクス 172, 134-138.
- 寺澤恒男, (1995) 光リソグラフィにおける超解像技術. O plus E, 182, 99-104.
- 中田康則, 小柴正則, (1986) 誘電体格子による平面波回折の有限要素法解析. 電気通信学会論文誌 J69-C, 1503-1511.
- 中田康則, 小柴正則, (1986) 任意の複素誘電率を有する金属格子による平面波回折の有限要素法解析. 電気通信学会論文誌 J70-C, 1513-1522.
- 本田捷夫, (1991) ホログラフィック・ディスプレイの現状と将来展望. OPTRONICS 10, 59-64.
- 広田 修監修, (1992) スクウィズド光, 森北出版, 東京.
- 福田 宏, (1995) 光リソグラフィにおける超解像技術. 日本分光学会顕微分光部セミナー (超解像セミナー) 講演要旨集, 177-199.
- 松原正則, (1989) ガレルキン法に基づく新しいビーム伝搬法. 電子情報通信学会論文誌 C-I J72-C-I, 473-478.
- 丸田章博, 荒井康之, 松原正則, (1994) 有限要素法に基づく波動伝搬解析における透過境界条件. 電子情報通信学会論文誌 C-I J77-C-I, 35-40.
- 丸谷洋二ほか, (1990) 光造形法: レーザーによる3次元プロッタ, 日刊工業新聞社, 東京.
- 丸谷洋二, (1996) ラピッドプロトタイプイングの最新動向—樹脂から金属へ—. レーザー研究 24, 27-34.
- 山口十六夫, (1975) 金属島状膜の光吸収. 応用物理 44, 64-70.
- 渡部俊太郎, (1995) 光リソグラフィ用エキシマレーザー. O plus E, 182, 78-84.

