

生体蛍光測定に向けた 超柔軟性を有する カラーフィルタの開発

修士論文

東京大学大学院 工学研究科 電気系工学専攻

中村 裕成 (37-206496)

(指導教員: 横田 知之 准教授)

目次

第1章 序論	4
1.1 はじめに	4
1.2 研究背景	5
1.2.1 蛍光生体イメージング	5
1.2.2 フレキシブルカラーフィルタ	10
1.3 本研究の目的	11
1.4 本論文の構成	11
第2章 近年のフレキシブルカラーフィルタの研究動向	12
2.1 本章の概要	12
2.2 ファブリ・ペロー型	12
2.3 光吸収型	20
2.4 表面プラズモン共鳴を利用したもの	22
2.5 その他のフレキシブルカラーフィルタ	29
2.6 本章のまとめ	29
第3章 薄膜光学理論	31
3.1 薄膜光学とは	31
3.2 薄膜光学の基礎事項	31
3.3 異なる媒質界面への入射	33
3.3.1 吸収がない場合	33
3.3.2 吸収を考慮した場合	34
3.3.3 吸収と裏面反射を考慮した場合	35
3.4 薄膜への入射	36
3.4.1 単層薄膜の場合（吸収なし）	36
3.4.2 多層膜の場合（吸収なし）	38
3.5 反射防止膜	39

3.6 エッジフィルタ	40
3.7 ファブリ・ペロー型バンドパスフィルタ	44
第4章 シミュレーションによる構造設計とデバイス作製	48
4.1 要求性能	48
4.2 1/4 波長積層型とファブリ・ペロー型の比較	49
4.3 材料選定と成膜プロセス	51
4.4 シミュレーションによる設計と作製結果	55
4.4.1 シミュレーション環境	55
4.4.2 シングルフィルタのシミュレーションと作製結果	55
4.4.3 デュアルフィルタのシミュレーションと作製結果	58
4.5 シミュレーションによる考察	62
4.5.1 誘電体膜厚のずれによる影響	62
4.5.2 反射膜厚のずれによる影響	66
4.5.3 ガラス基板とフレキシブル基板の違いによる影響	68
4.5.4 パリレン基板の膜厚の違いによる影響	68
第5章 各種デバイス試験・測定	70
5.1 曲げ試験	70
5.2 収縮試験	74
5.3 角度依存性	76
5.4 耐水試験	80
5.5 耐熱試験	85
第6章 まとめと今後の課題	88
6.1 まとめ	88
6.2 今後の課題	88
参考文献	90
謝辞	94

第 1 章 序論

1.1 はじめに

これまで、エレクトロニクス産業の発展は我々の生活を非常に快適で豊かなものへと変え続けてきた。そして私たちは多くのエレクトロニクス製品に日々触れながら過ごしている。例えば私たちはエアコンを使えば季節を問わずに室内の温度を調整することが出来るし、印刷機を使えば手書きで複写することなく一度に大量な印刷を行える。その他にも電子レンジや洗濯機など多くの電化製品の存在により、従来人々が労力と時間をかけて成し遂げていた作業がボタン一つで簡単に実現されるようになった。また、それらはナノスケールの微細構造をもつ電子デバイスやその製造プロセスの発達と融合し、更に多機能で高度な自動化が進んでいった。

そして現在の世界はインターネットや通信技術の成長に伴いヒト、モノ、社会全体が常に繋がり続ける超情報化社会へと変貌を遂げている。これは IoT(Internet of Things)、スマート社会とも呼ばれているが、近年はあらゆる情報がセンシング及び解析されて制御される時代である。例えばヒトの呼吸や体温、皮膚の水分量または脈拍や心拍など今までは継続的に取得できなかった情報が常にモニタリングされれば、一人一人に合わせた医療のリアルタイムでの提供や病気予測などを行える可能性にも繋がる。また、その他にも土壌の栄養状態や交通の混雑状況など情報を得る対象は様々であり、アイデア次第で情報の付加価値は無限の可能性を持つ。

そしてこのような世情に応えるべく、近年大きく成長している分野の一つが有機エレクトロニクスであり、これは 1977 年に白川英樹博士らがポリアセチレンに導電性を持たせることに成功[1]して以来急速に注目されはじめた分野である。有機材料は基本的に柔らかく軽いものが多く、気体及び水分の透過性や伸縮性をもつ場合もあるため、ヒトや動物という生体やダイナミックに形状が時間変化する曲面での追従性、適合性に優れる場合が多いことが理由である。そしてこのような環境に有機デバイスを取り付けられれば、従来センシングできなかった情報を取得できるのではないかという期待から、最近では IoT や生体向けのデバイスとして多くの研究がなされている。また、基礎的な有機デバイスとしては有機 LED[2]、有機トランジスタ[3]、有機フォトダイオード[4]やそれらを複合した有機イメージセンサ[5]など多くのものが既に開発されている。そしてこれらの応用先としては肌へ貼り付け可能[6]なもの、もしくは服と一体化したウェアラブルデバイス[7]や、臓器や体内に貼り付けまたは埋植できるインプラントブルデバイス[8]などが報告されており、将来的には現在の腕時計型や眼鏡型のようなヘルスケアアプリケーションに置き換わることも期待される。しかし、一般的な無機材料に比べて有機材料は電気的な特性に優れないことや、無機材料と複合的に用いる際の材料間の密着性やプロセス温度への耐性、ウェットプロセスを用いる場合の成膜精度など様々な点でまだまだ課題も多いために、完全に無機材料に代

替することは難しく一長一短である。そのため、両材料のメリットとデメリットを把握して適切に組み合わせていくことや用途別にアレンジされていくことが要求されている。

1.2 研究背景

1.2.1 蛍光生体イメージング

前節で述べられたように、有機エレクトロニクスはその柔軟性から特に生体情報の取得に期待が寄せられており、さらにそれらを体外で用いるか体内で用いるかによってもその課題や難しさは大きく異なる。そして脳や臓器などといった体内組織を観察する手法としてはMRI, CT, PET なども有名だが、これらは非常に大掛かりな装置を要し、ミクロな観察にも向いていない。また、創薬開発や病原の解明などの医療応用に向けては体内の各組織を細胞または分子スケールで観察したいという要求もある。そこで空間分解能と時間分解能に優れる蛍光イメージングを応用する試みがこれまでなされてきた[9]。しかしこの手法は励起光をはじめとする様々な不要光から蛍光を抽出するために、基本的には専用の蛍光顕微鏡システムが必要であり、そのため従来はあらかじめ保管された細胞サンプルなどを観察するまでにとどまっていた。しかし近年では生きたままの状態を観察したいという要求により、マウスやラットという実験動物と測定装置を直接連結する手法が数多く研究されてきた。そしてその一番原始的な方法としては実験動物を顕微鏡下にダイレクトに固定してしまう手法がある[10](図 1.1)。



図 1.1 麻酔処置により置き型顕微鏡下に固定されたマウス[10]

しかし、この手法では性能の良い置き型の光学顕微鏡をそのまま用いることが出来る反面、実験動物を麻酔下で拘束することになるので自由行動を必要とする実験には適用出来ない。そのうえ特定の神経疾患の解明には非麻酔下における覚醒状態での測定が必要な場合もある。さらには生体深部の臓器や組織は図 1.1 のように顕微鏡に対して露出させることが出来ないため、比較的体表表面付近の組織のみの観察にとどまり、一部の実験には不十分な測定系である。よって、実験動物を自由行動可能にするためには、一例として顕微鏡自体を小型化して光源やイメージセンサ及びそれらの制御回路と統合積載したモジュールを実験動物へ装着してしまう例[12][13](図 1.2, 図 1.3)なども報告されてきた。

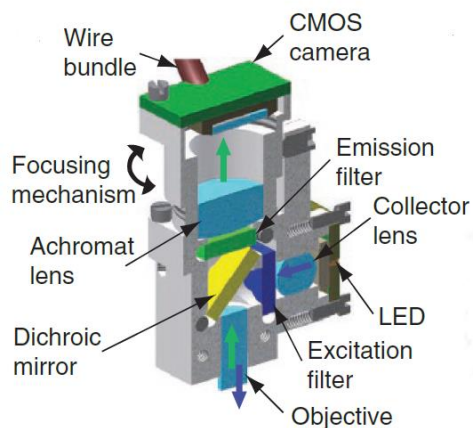


図 1.2 小型顕微鏡の内部[11]

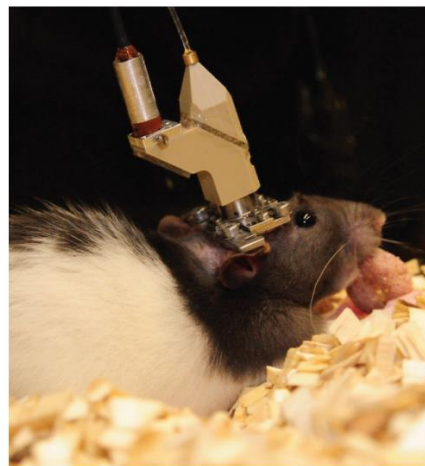


図 1.3 小型顕微鏡を装着したマウス[12]

ウス[12]

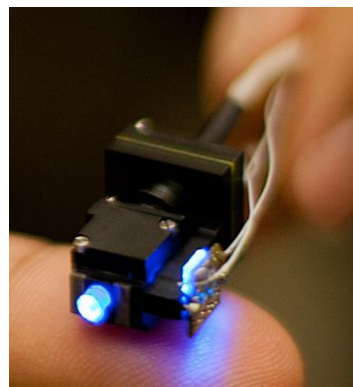


図 1.4 Inscopix 社の蛍光測定用小型顕微鏡[13]

また、この段階では特にレンズを使用している点において以下のような課題点が依然として挙げられる。

- ・ イメージセンサまでの光経路の複雑さによる空間分解能の劣化
- ・ レンズ位置が固定されていることによる観察範囲の限定と視野の狭さ
- ・ レンズやその焦点合わせのメカニズムの内蔵によるモジュールの大型化
- ・ 測定系を微細にセットアップする難しさ
- ・ 測定系の重みや装着面のダメージによる長期的なモニタリングへの懸念

よって、このような課題を解消するために近年ではレンズレスタイプの蛍光測定測定モジュールが望まれてきた。しかし、従来の考え方ではレンズレスで蛍光を測定することは難しいとされてきた。この理由の一つとして、まずレンズは観察対象の拡大や縮小だけでなく、

集光した光の角度をフィルタに対して垂直に入射させる(無限遠補正光学系として設計された場合)ための役割を担っていたからである。そして、一般的に蛍光測定で蛍光が他の励起光や不要光から抽出される際は設計に高い自由度を持っている干渉フィルタが用いられるが、干渉フィルタはその原理上、透過波長帯が入射角によって変化してしまう。つまり、レンズがないことでフィルタへの入射光が垂直に統一されないのであれば、いくら置き型の蛍光顕微鏡に使われるような高性能な干渉フィルタを使用しても、本来カットされる設計であった励起光や不要光が透過しかねないという問題が生じてしまうのである。そこで現在は干渉フィルタと吸収フィルタを合わせて使うことで角度依存性の問題を克服したハイブリッド型のレンズレス向け蛍光フィルタが提案されている[14][15]。

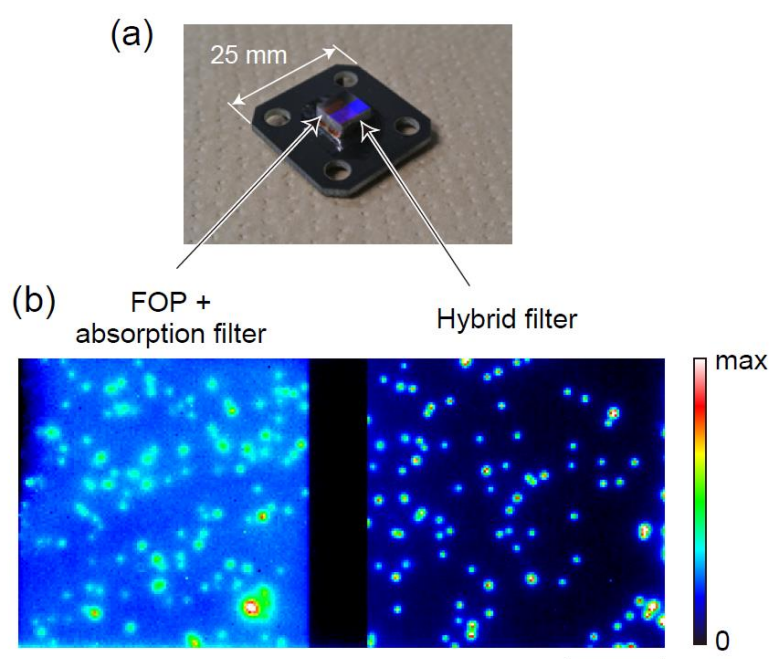


図 1.5 ハイブリッドフィルタの有無による比較[14]

吸収フィルタだけ(左)よりも干渉フィルタと吸収フィルタを合わせるほう(右)が良好な画質を得られており、空間分解能が向上している。

このハイブリッドフィルタでは干渉フィルタの角度依存性による漏れ光が角度依存性を持たない吸収フィルタに吸収されることが特徴的であるが、吸収フィルタもその原理上若干の自家蛍光を生じてしまうため、両者のバランスを考慮した設計がなされている。

また、レンズは元々観察対象からの光を集光し、位置情報の関係性を保持したままその拡大倍率を変換してセンサ部へ届ける役割があるため、従来のリジッドな基板上にこのようなレンズレスの測定系を搭載してしまうと、リジッドゆえに観察対象から測定系までの距離がどうしても少し離れてしまうため、様々な箇所からの光がランダムにセンサへ入光してしまい空間分解能を大きく損ねる。そのため、このレンズレス向け蛍光フィルタを報告

している太田, 笹川らは図 1.6 のようなフレキシブル基板上的のレンズレスイメージングによって[16][17], 観察対象とイメージセンサを極力密着させることで前述のようなレンズレス化におけるデメリットを解消しており, 尚且つこれはその低侵襲性から生体へのダメージを最小限に抑えながら体内埋植を行う有効な技術と考えられている。なお, この測定で用いられている R-GCEO1 という蛍光色素は蛍光強度が弱いという理由で現状では蛍光の検出が出来ていないという報告がされている。また, R-GCEO1 に代えて GCaMP を用いれば蛍光強度が向上するが, この測定系のフィルタ性能では細胞興奮のための光刺激波長と励起波長及び蛍光波長の 3 種類を分離しきれないために検出方法に課題が残っている。

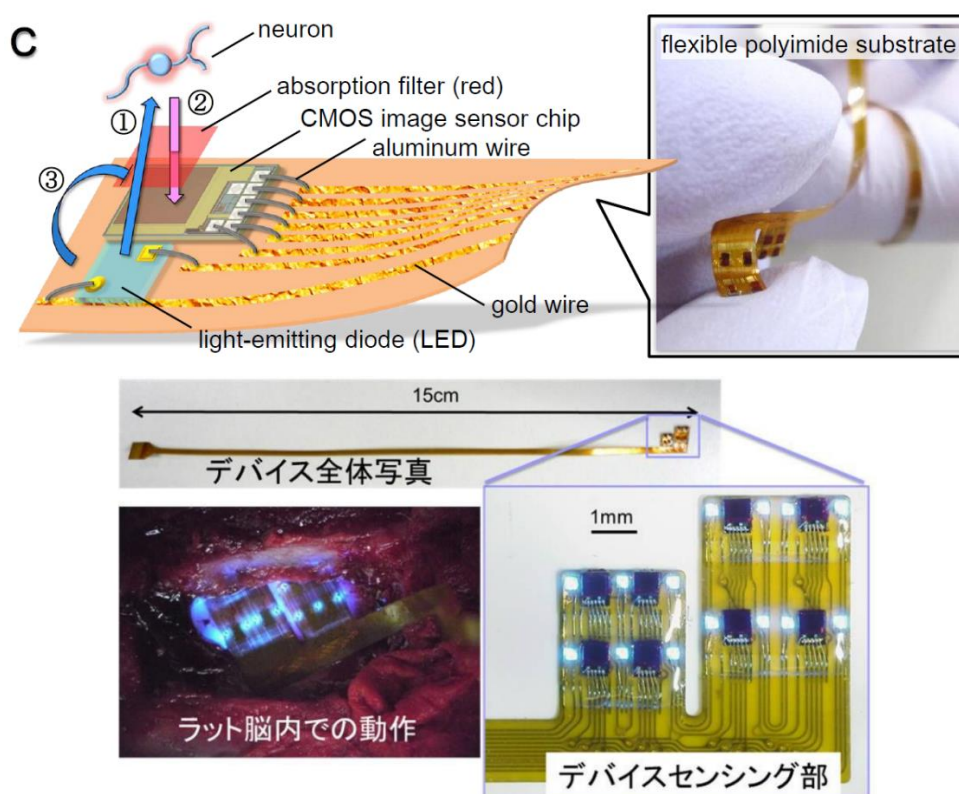


図 1.6 レンズレスデバイスの概念図(上)と実際のデバイスおよび実証試験(下)[16][17]

基板はフレキシブルであるが LED やイメージセンサ部は従来の無機デバイスである。しかし, 観察対象への貼り付けのためにそれらは小型なものを複数点在させることでなんとかフレキシブル性と広範囲なイメージングが両立されている。また, この例では 脳の海馬, 側坐核, 扁桃体という 3 つの部位をそれぞれ覆いながら有線で連絡し合うことで情動と記憶の関係を関連付けることが出来る。

また, 今までは生体表面の観察について述べてきたが, フレキシブル基板に一連の蛍光測定モジュールを薄型に実現し, それを脳などの観察対象に挿し込むことで生体深部のイメージングを行おうとする例[18][19](図 1.7)もまた報告されている。そして[16-19]についてはモジュールが長時間体液に晒されることによる浸水や膨張, 化学反応による劣化等の

影響を防ぎ、長期的に安定動作するために 5 μm ほどの厚みのパリレン封止膜を施し、耐水性と生体適合性を高めている。

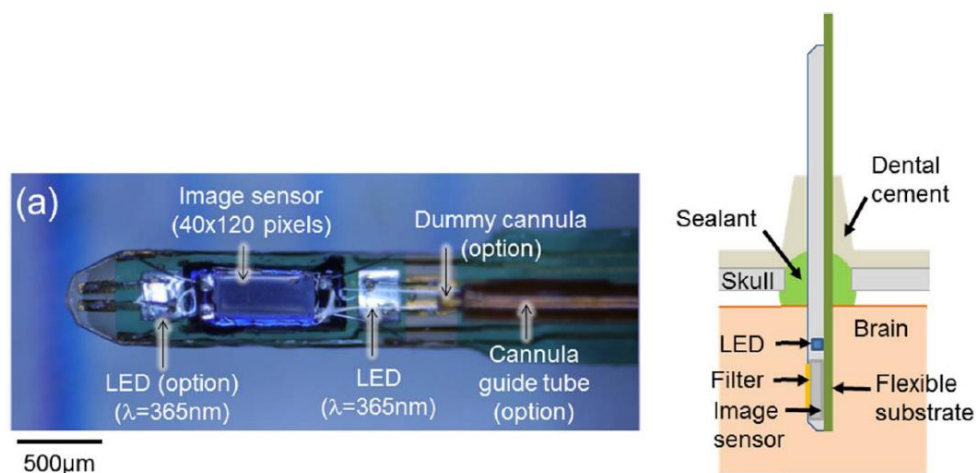


図 1.7 生体に挿し込むことで生体深部までイメージングできるモジュール[19]

また、現在の報告例では基板そのものはフレキシブルであるものの、そこに搭載される光源(LED またはレーザー)やカラーフィルタ、イメージセンサは無機材料によるものであり、今までのデバイスは完全にはフレキシブルとは言えないという状況である。しかし、前節で紹介したように近年では生体蛍光イメージングに必要なデバイスの多くがフレキシブルで開発されてきており[2-5, 20, 21](図 1.7-図 1.9), 次のステップとしては一つ一つのフレキシブルデバイスを改めて蛍光測定向けにアレンジしていくことが期待される。そして、もし将来的に蛍光イメージングという分野においても更にフレキシブル性の高いモジュールが実現できれば、以下のようなメリットが得られることになる(空間分解能, 検出感度においては従来のシリコンデバイスの方が高性能なため, デバイスの性能としては課題が残っている)。

- ・ 曲面への追従性により光経路が短縮されることによる空間分解能の向上
- ・ 観察対象への密着により、微弱である蛍光を発光箇所近傍で取得することによる検出感度の向上
- ・ 柔軟性による生体への低侵襲性及び長期的モニタリングの実現
- ・ フレキシブル基板上全体にわたって測定系を積載しても曲げられることによる大面積なイメージング

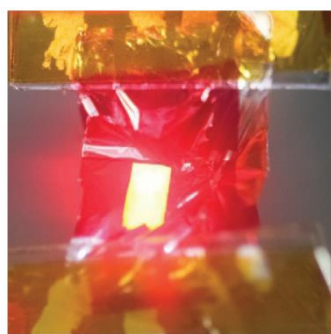


図 1.8 有機フレキシブル LED[2]



図 1.9 有機フレキシブルイメージセンサ[20]

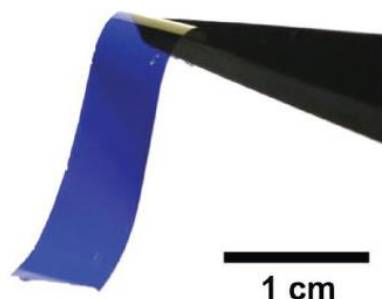


図 1.10 極薄フレキシブルカラーフィルタ[21]

そしてこのようなメリットが実現されれば、例えば[16][17]の報告では検出できなかった蛍光を得られる可能性も更に高まり、その他の場合でも更に明るくて鮮明な高品質な画像を取得できることに繋がっていく。

1.2.2 フレキシブルカラーフィルタ

前節では、蛍光生体イメージングにおいて更なるフレキシブル性が要求される現在までの変遷を述べた。また、各部材の中でも特にカラーフィルタは微弱である蛍光を励起光やその他の不要光から抽出するという大きな役割を担っており、とりわけ蛍光測定に特有の設計がなされる必要がある。なお、今までにもフレキシブル性をもつカラーフィルタ自体は報告されている(第2章参照)が、それらはいずれも少ない積層数かつ極薄(基板抜きで 100 nm ~ 250 nm)の厚みのものである。しかし蛍光フィルタでは、原理上波長が近接する励起光と蛍光の波長帯で非常に高い透過率比(除去比)を得るために通常の設計では数十層(1 μm 以上)という積層構造が不可欠(3.6 節)になってしまい、フレキシブル性を同時に実現することが難しくなってしまう。よって、結局フレキシブル性と透過率比がある種のトレードオフのような関係になってしまうことが課題点である。

1.3 本研究の目的

本研究では体内埋植用のフレキシブル生体蛍光イメージングデバイスの開発の一端として、まずは 1.2.2 節で述べた課題点を克服する蛍光測定向けフレキシブルカラーフィルタを開発することを目的とした。

また、本研究では透明な誘電体層を反射層で挟み込んだファブリ・ペロー型のフィルタを 2 段重ねたもの(図 1.11)を使用しつつ、誘電体層の厚みを増して得られる高次の透過帯(3.7 節)によって蛍光に対する高い励起光除去比を得ながら、更にその箇所をバリレンという有機高分子材料で置換することでフレキシブル性も同時に実現していく。

また、実際の測定環境下を模擬した耐水試験や、後のイメージセンサの積層におけるアニールプロセスを意識した耐熱試験なども行われ、実践的にこのカラーフィルタが蛍光モジュールに搭載されて使用されるまでを想定した評価及び改善を行った。

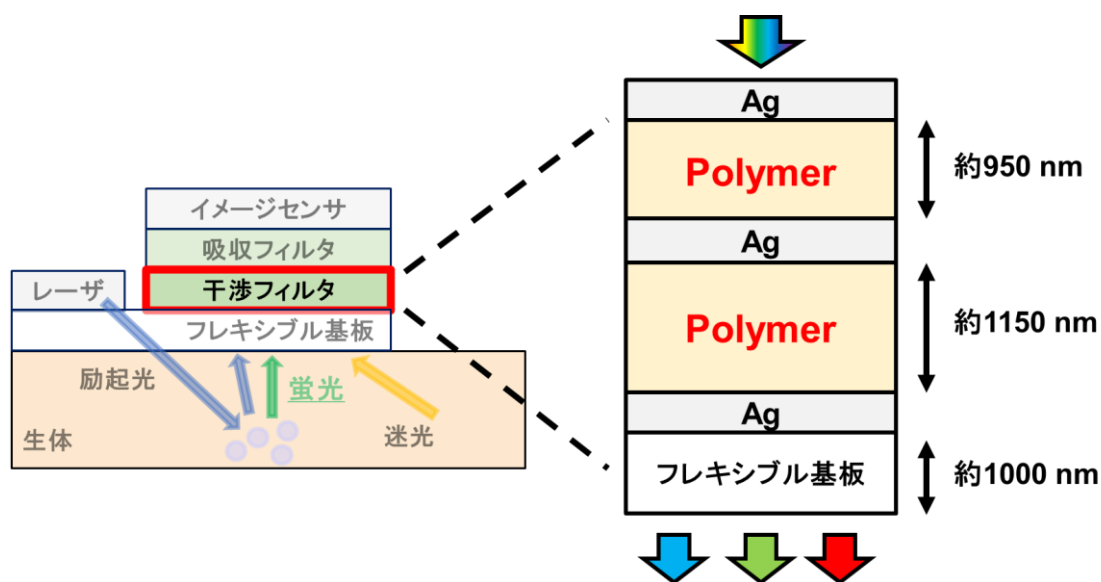


図 1.11 デバイス構造の概念図

1.4 本論文の構成

本論文は全 6 章で構成されている。

- 第 1 章 本研究の背景と目的について述べる。
- 第 2 章 蛍光現象とその応用例について述べる。
- 第 3 章 薄膜光学理論について述べる。
- 第 4 章 シミュレーションによるフィルタ設計及び作製について述べる。
- 第 5 章 作製したカラーフィルタの各種試験結果について述べる。
- 第 6 章 まとめと今後の課題について述べる。

第2章 フレキシブルカラーフィルタの研究動向

2.1 本章の概要

本章では近年のフレキシブルカラーフィルタの研究動向について述べていく。また、従来からあるフレキシブルでない、通常のリジッドなカラーフィルタについてはその基本的な設計指針を3.6節と3.7節で解説し、4.2節でそれらをフレキシブル化しようとした際の問題点や課題点を挙げているため、本章ではフレキシブルなカラーフィルタ同士の比較に限定して述べていくことにする。また、フレキシブルなものだけでも、薄膜化を両立しつつ従来型の構造を踏襲した基本的なタイプや、ディスプレイ用途に主に用いられている光吸収型材料によるもの、またはフレキシブル性と相性の良い物理現象の応用によって全く別の観点から実現したタイプなど多種多様なカラーフィルタが存在するため、まずはこれらを個別に取り上げて解説した上で、最後にそれらをまとめて本研究のカラーフィルタにおけるメリットを再確認することにする。

2.2 ファブリ・ペロー型

一般に、ファブリ・ペロー型のカラーフィルタは1/4波長積層型に比べて薄く、かつ少ない積層数で構成できるため、フレキシブル化と相性が良い。そのため、以下に挙げるようにフレキシブル性をもつカラーフィルタが数件報告されている。

①-A 1段構造で、かつ収縮可能なもの[21]

最初に、ファブリ・ペロー型の中でも最もシンプルな、誘電体層1層を反射層2層で挟み込んだ構造を約 $1\mu\text{m}$ のパリレン基板に積層したもの(図2.1)を紹介する。この例では銀が25 nm, SiO_2 が100~160 nm となっている。また、誘電体層の厚みで透過ピーク波長を変化させられることから、100 nm で青色、125 nm で緑色、150 nm で赤色を透過する(図2.2)。

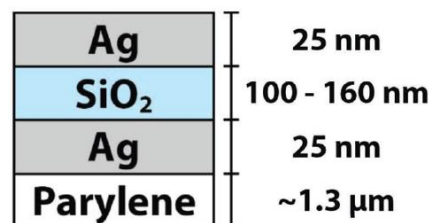


図 2.1 1段のファブリ・ペロー型フレキシブルカラーフィルタの構造

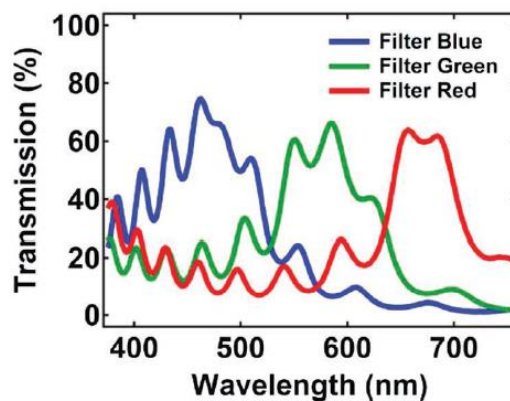


図 2.2 図 2.1 のカラーフィルタにおける透過率特性

そして、このフィルタを事前に引き伸ばされたエラストマーに貼り付けた後に、エラストマーをリラックスさせることで、面積比として 58%の圧縮をかけたが、同様の内容で 1000 回の繰り返し試験を行った後にも、透過率の減少は 2%未満であったと報告されている(図 2.3)。なお、曲率半径 1 mm の曲げ試験後にも透過率特性はほとんど劣化していない。

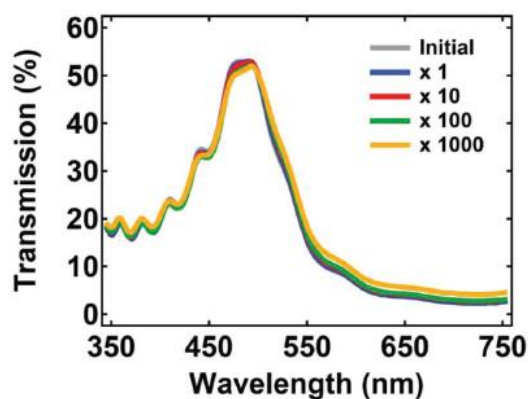


図 2.3 面積比 58%のフィルタ圧縮を 1000 回繰り返した際の透過率特性の変化

①-B まとめと蛍光測定に向けた課題点

この報告で曲げや収縮におけるフレキシビリティを実現できている主な要因は、(基板を除くと)最大でも 200 nm という薄膜構造によりフィルタを構成している点である。しかし、図 2.2 における透過率特性を見ると、半値全幅としておよそ 80 nm 以上であり、阻止帯においても 10~20%程度の透過率をもっており、本研究のような蛍光測定には向かないとわかる。また、半値全幅を狭めて阻止帯の透過率を低減させるためには、主に銀膜厚を増加させて反射率を上げるか、更に上段にフィルタ構造を重ねるという方法がある。しかし、前者の手法ではデメリットとしてピーク透過率が低下してしまうために、一般的には後者のように積層数を増すことで透過率特性を改善することが多い。

②-A 2 段構造で、かつ角度依存性を低減したもの[22]

そこで、次にこちらの報告ではファブリ・ペロー型の構造を 2 段階に重ねた(図 2.4)ものが提案された。各層の膜厚は、青色、緑色、赤色のときに中央 2 層の ZnS が 40, 70, 104 nm, 銀が 28. 34, 32 nm, AR フィルムとしての ZnS が中央 ZnS の半分で 20, 35, 52 nm である。よって、基板抜きでのフィルタ層厚みは各色で 204, 312, 408 nm である。そして、図 2.5 にこのフィルタをガラス基板上に作製したときの透過率特性を示す。この透過率は①の 1 段のフィルタに比べて特に阻止帯の透過抑制が向上しており、しかしながら反射防止膜の利用によりピーク透過率も 60% 付近を保っている。また、図 2.6 に反射防止膜の有無によるシミュレーションの透過率特性を示す。

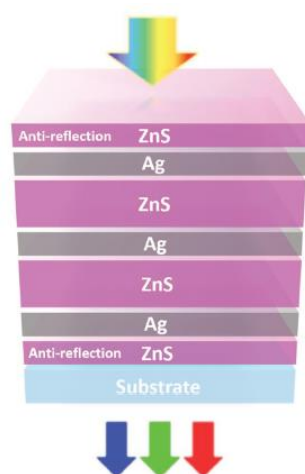


図 2.4 2 段のファブリ・ペロー型フレキシブルカラーフィルタの構造

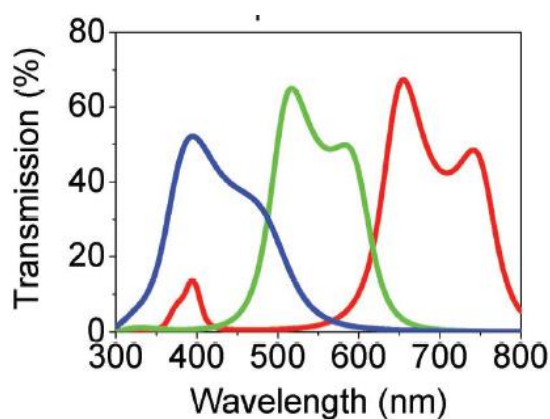


図 2.5 図 2.4 のカラーフィルタにおける透過率特性 (ガラス基板)

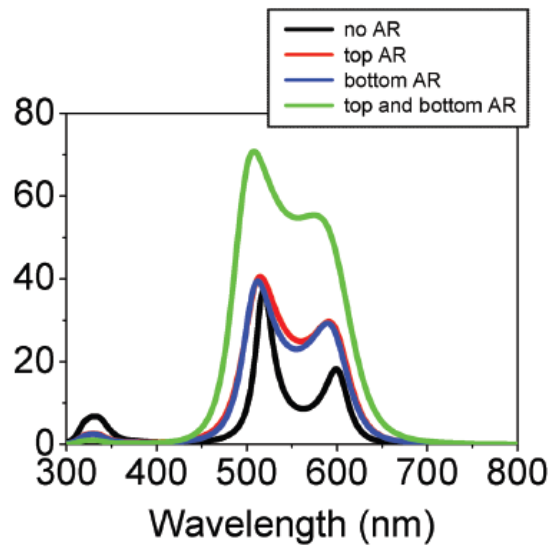


図 2.6 反射防止膜の有無による透過率特性の違い(シミュレーション)

なお、硫化 ZnS は高屈折率(=2.3)の材料であり、屈折角が大きい材料を用いると光がその層へ入射した際の屈折角が低減する(図 2.7)ことにより、キャビティ内で共振に必要な光路長の変化が抑制される。そしてその結果、共振波長のシフトを低減することが出来、フィルタの角度依存性を小さくすることが出来る。

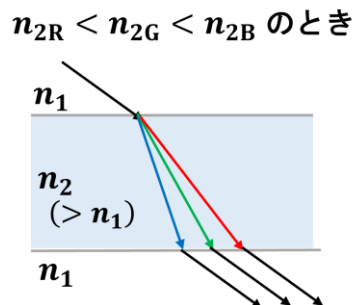


図 2.7 屈折率による屈折角の違い

次に、このフィルタを PET(ポリエチレンテレフタレート)基板に作製し、曲げ試験を行った結果を図 2.8 に示した。これによると、曲率半径 20 nm を下回るとフィルタ特性は劣化し始めてしまうことがわかる。しかし青色フィルタ(厚さ 204 nm)では半径 5 mm でも劣化はわずかである。なお、ピーク波長は曲げ試験前後でシフトしないとわかる。

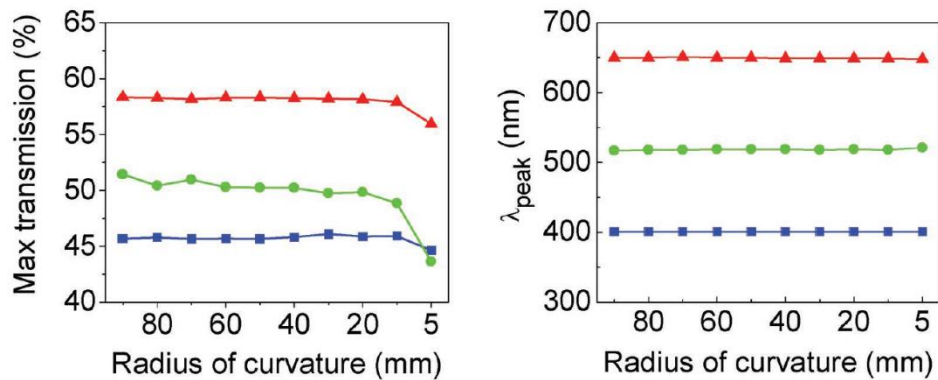


図 2.8 曲げ試験前後における透過率特性の変化
(左図: ピーク透過率の変化, 右図: ピーク波長の変化)

②-B まとめと蛍光測定に向けた課題点

この報告により, 2 段のファブリ・ペロー型のフィルタを PET 基板上に構成できることがわかり, また, 曲げ半径も 10~20 mm であれば最も厚い赤色フィルタ(厚さ 408 nm)でも劣化しないことがわかった。なお, ①の赤色の 1 段フィルタ(厚さ 200 nm 程度)が曲げ半径 1 mm でも透過率特性が劣化せずに, こちらの青色の 2 段フィルタ(厚さ 204 nm)では曲げ半径 5 mm 程度で劣化が始まった理由としては, 前者が極薄のパリレン基板($1.3\mu\text{m}$)を用いているためと考えられる(SiO_2 , 銀, ZnS は共にヤング率が 70~90 GPa と大きな違いはない)。よって, もしこの 2 段のフィルタが仮にパリレン基板上に作製された場合は曲げ半径 10 mm 以下でも耐えられると想定されるが, 実際のデバイスでは例えばイメージセンサの場合, 基板上に TFT とその配線, 更にはフォトダイオードも集積化されて積層されるため, 同じ曲げ半径であってもフィルタにかかる応力, 歪みが増加することになる。そのため, そのような実践的な環境で曲げられた際にも劣化しないカラーフィルタを実現するためには, 少なくとも単体での実験段階では PET 上の作製でも十分に安定したフレキシビリティが保証される必要がある。

よって, このように段数を増やすことで透過率特性はある程度向上させることが出来るものの, やはりこの手法のみでは蛍光測定向けの半値幅, 及び阻止帯との高い透過率比を実現することは難しく, フィルタのフレキシビリティにも劣化が生じてくることがわかった。

③-A 高次の透過帯を利用しつつ, 不要な透過帯を除去して狭帯域化したもの[23]

次に, ファブリ・ペロー型に特有の手法を使って 1 段のフィルタでありながらも狭帯域な透過帯を得ることに成功した例を紹介する。実はファブリ・ペロー型では誘電体膜厚を増加させることによって得られるフリンジ次数 m の高い透過帯を用いると, 同じピーク波長であっても, よりシャープな透過帯を得ることが出来る((3.62)式参照)。しかし, そのデメリットとしては次数が 1 つ増加するごとにその周辺に不要な透過帯が 1 つ出現してしまうことが挙げられる。そこで, この報告では一部の光を吸収する性質を持つゲルマニウム Ge を

図 2.9 に示すようにフィルタ内に挿入することで、不要な透過帯を除去することに成功している。また、図 2.10 にこのフィルタの透過率特性を示した。また、各色のデバイス厚みを表 2.1 に示す。このとき、②のフィルタでは同じ ZnS を誘電体層に用いながらその厚みが 40 (青色), 70 (緑色), 104 (赤色)nm であったのに対し、こちらの報告では 140, 180, 225 nm と厚めになっている。しかし、これによって高次の透過帯を得ることで結果的に半値全幅を 44, 38, 34 nm と向上できた。また、基板を抜いた総厚みは 250, 305, 342 nm である。なお、挿入されるゲルマニウム Ge は青色、緑色で 5 nm, 赤色で 13 nm と極薄でありながら、図 2.11 に示すように不要透過帯を効果的に除去している。

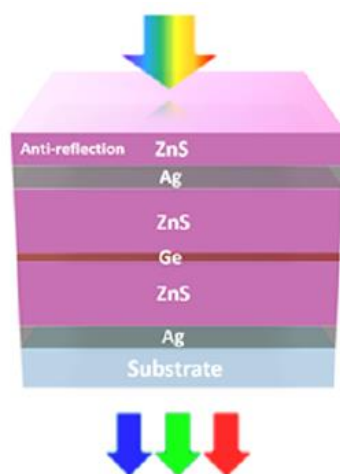


図 2.9 高次の透過帯を得ながら不要透過帯を除去できるカラーフィルタの構造

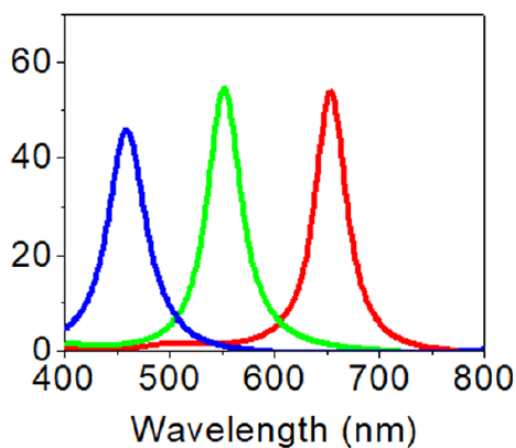


図 2.10 図 2.9 のカラーフィルタにおける透過率特性（ガラス基板）

表 2.1 図 2.9 のカラーフィルタにおける各色の膜厚

	Blue	Green	Red
Top ZnS	35 nm	45 nm	55 nm
Top Ag	35 nm	35 nm	30 nm
ZnS cavity	140 nm	185 nm	225 nm
Ge	5 nm	5 nm	13 nm
Bottom Ag	35 nm	35 nm	30 nm

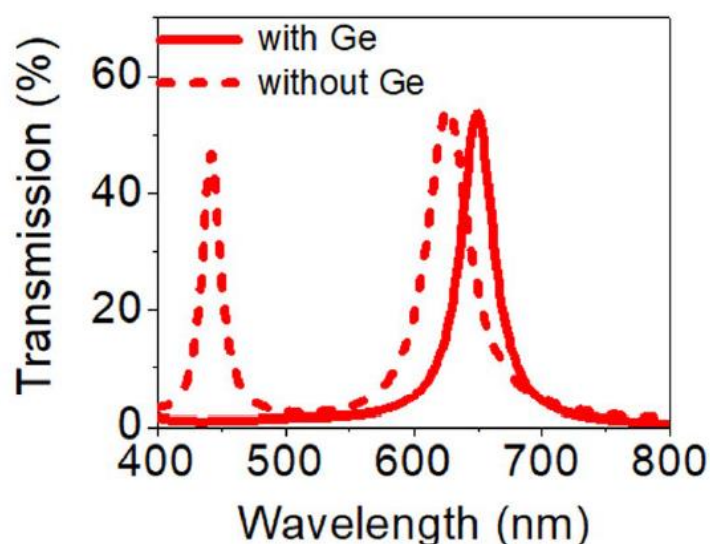


図 2.11 ゲルマニウムによる不要透過帯の除去

次に、このフィルタを PET 基板上に作製し、曲げ試験を行った前後の透過率特性を図 2.12 に示す。やはり、②のフィルタ同様に、およそ曲率半径 10 mm ほどまでは透過率の劣化はあまり見られないが、そこから 5 mm に至るまでに劣化していくことがわかる。また、②のフィルタの厚みと比較すると、青色ではこちらが 50 nm ほど厚く、緑色でほぼ同じ、赤色でこちらの方が 50 nm ほど薄い。そのため、青色についてこちらのフィルタの劣化が早いことは納得されるものの、特に緑色についてはほぼ同じ厚みにもかかわらず、②のフィルタの方が曲げ半径 5 mm において大きな劣化を示している。これは、②のフィルタでは異なる材料を積層している回数が多いために、曲げに対してその界面で劣化が生じやすいのではないかと考察した。

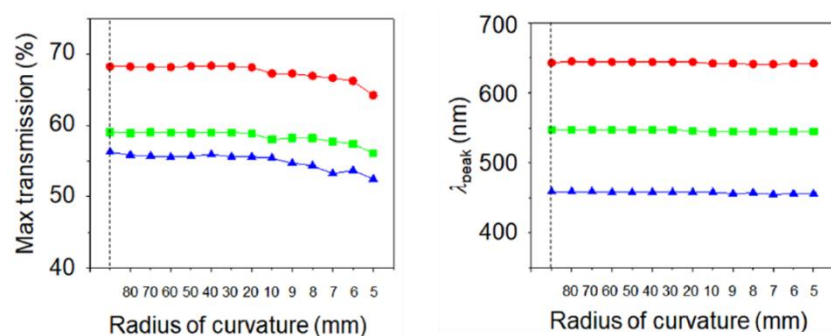


図 2.12 曲げ試験前後における透過率特性の変化
(左図: ピーク透過率の変化, 右図: ピーク波長の変化)

③-B まとめと蛍光測定に向けた課題点

このフィルタでは 30~40 nm 程度の半値全幅を得ることが出来、また、誘電体膜厚を更に増していけば、更なる狭帯域性を得ることも期待できる。しかし、基板抜きで 300 nm 前後という厚みの時点で既に曲げ半径 10 mm 未満において透過率の劣化が観察されているため、ここからは透過率特性と曲げ半径がトレードオフの関係になっていくことがわかる。そして、蛍光測定では半値幅以上に、励起光と蛍光を分離する透過率比を 20~30 nm という近接した波長間で得る必要があるが、このフィルタでは現段階で 10^{-1} 程度の透過率比であるため、要求性能もまだまだ足りていないことがわかる。

④ ファブリ・ペロー型のまとめと本研究への応用可能性

よって、この 3 つのファブリ・ペロー型フィルタの報告から、以下のようなことを結論付けることが出来る。まず、この構造で蛍光測定向けに狭い半値幅で高い透過率比を実現しようとした場合、数段にフィルタを重ねる多積層化や、誘電体膜厚の増加による高次の透過帯を利用することが出来る。しかし、いずれの場合にしても、従来材料のままでは 2 段の積層化もしくは誘電体膜厚を 200~300 nm にしてしまう時点で、少なくとも PET 基板上で劣化させないための曲げ半径としては最小で 10 mm 程度が限度であることが分かった。そして、特に②、③では誘電体材料に ZnS という高屈折率の材料を使って可能な限りの薄膜化を図ったうえでこの現状に至っているため、従来の材料では②、③のような透過率特性と曲げ半径が限度であるといえる。また、これらのほかにも誘電体層に三酸化タングステンを用いて銀で挟むことで導電性を同時に実現したもの[24]や、誘電体層に酸化バナジウムを用いることで温度変化による透過波長制御性を付与したもの[25]も報告されているが、いずれの場合も最大で 2 段かつ総膜厚として 300~400 nm 程度となっており、透過帯形状においても蛍光測定用途にはほとんど及ばない。そこで、ファブリ・ペロー型を同様に用いて蛍光測定用のフレキシブルカラーフィルタを実現するためには、更なる多積層化及びさらに高次の透過帯を利用するために、従来材料に替わる柔軟な素材で同構造を実現することが要求されることになり、例えば高分子材料を用いて作製していくことがその有効なアイデアの一つであるとして結論付けることが出来る。

2.3 光吸収型

① 光吸収型カラーフィルタにおけるフレキシブル性

次に、吸収フィルタについて述べる。まず、光吸収型のカラーフィルタは光を吸収する材料を媒質に分散させることで比較的容易に作製することが出来る。このとき、吸収スペクトルは材料固有であるため、干渉フィルタのように光学設計を施すことでフィルタ特性を詳細に調整できるわけではない。しかし、材料に光硬化性のものを用いることでカラーレジストのようなフォトリソグラフィ応用が可能なカラーフィルタを作製することが出来るため、光吸収型のカラーフィルタは例えばRGBなど透過波長の違うカラーフィルタをマトリクス状に集積化することに長けており、ディスプレイ製造などに主に用いられている[26](図2.13)。また、具体的には光を吸収する顔料や染料を、光重合の開始剤や分散性、塗布性向上の添加剤と共にアクリル系の光硬化樹脂やポリイミドなどの透明媒質にと混ぜ合わせた溶液を、基板へ塗布することで実現される[27]。よって、そもそも有機溶剤を主として構成されることから、フレキシブル性とは相性が良く、近年のフレキシブルディスプレイなどにもそのままの材料で構成することが出来る。

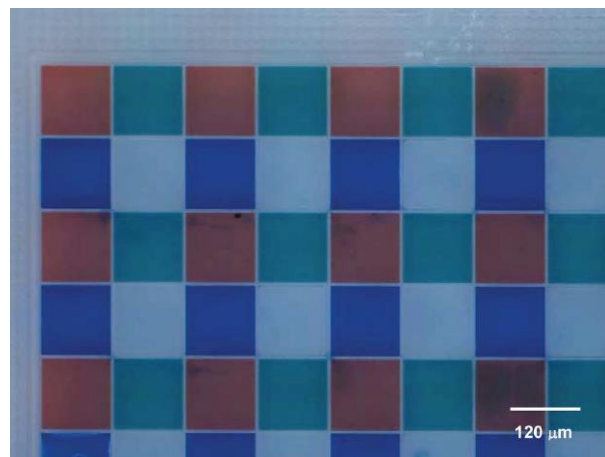


図 2.13 フレキシブルディスプレイにパターンニングされた RGB カラーフィルタ[26]

② 本研究への応用可能性と課題点

光吸収型のカラーフィルタでは光吸収量はその濃度及び膜厚に依存するため、例えば図2.14, 15, 16のように膜厚を増加させることで阻止帯の透過率を低減することが出来る。しかし、仮に $12\mu\text{m}$ まで厚みを増したとしても透過帯から阻止帯への切り替わりは緩やかであることに変わりなく、また、阻止帯もピーク透過率に対して高い透過率比を示していることもない。このように、吸収フィルタでは $10\mu\text{m}$ 以上の膜厚を用いても蛍光測定向けのフィルタを構成することは難しいため、本研究ではこちらは採用しない。

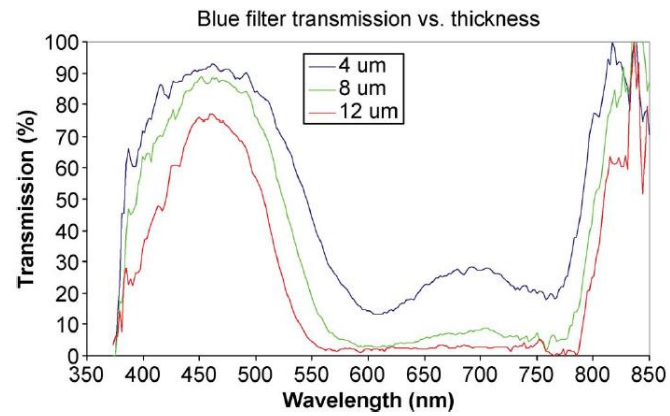


図 2.14 膜厚による光吸収量の違い (青色, PET 基板)[26]

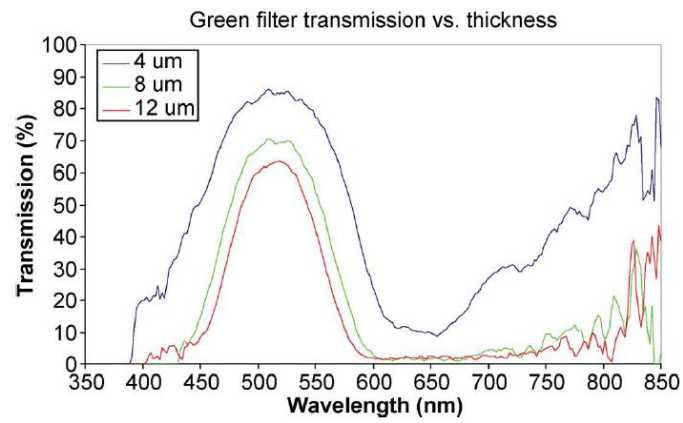


図 2.15 膜厚による光吸収量の違い (緑色, PET 基板)[26]

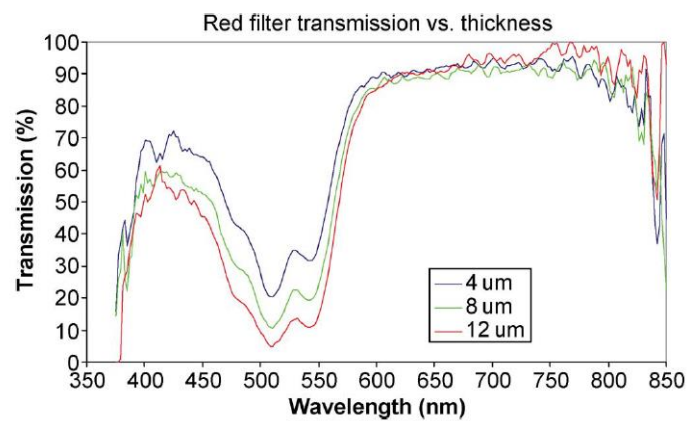


図 2.16 膜厚による光吸収量の違い (赤色 PET 基板)[26]

2.4 表面プラズモン共鳴を利用したもの

① 表面プラズモン共鳴の原理[28,29]

ここでは表面プラズモン共鳴(SPR : Surface Plasmon Resonance)を利用したカラーフィルタについて述べる。そこで、最初に SPR の原理について簡単に解説する。

・プラズモンとは

正電荷と電子が分離している原子状態は一般にプラズマと呼ばれ、このときプラズマが振動する電界を受けると、正電荷については質量が大きいためほぼ動かないが、電子についてはそれに応じて往復運動をする。そして、電界の各振動数 ω が(電子密度を n 、電子の電荷量を e 、電子の質量を m 、真空の誘電率を ϵ_0 としたとき)、

$$\omega_p = \sqrt{ne/(\epsilon_0 m)} \quad (2.1)$$

以上になると電子は追従できなくなり、このときの各振動数 ω_p をプラズマ周波数という。また、プラズマは固体中でも存在可能であり、例えば金属中での伝導電子は原子核の正電荷からのクーロンポテンシャルを遮蔽しているため、自由電子のようにふるまっているが、この伝導電子が振動電界を受けるとやはり固体中で往復運動することが出来る。そして、プラズマ振動は電荷密度の粗密を表す縦波であるため、振動中に反電界が働き、これが往復による分極の復元力になるため、外部電界による強制振動がなくてもそこには固有振動の波が存在可能であり、その固有周波数がプラズマ周波数 ω_p に相当している。そのとき、この振動は量子化されていて $\hbar\omega_p$ というエネルギーの素励起であると再解釈することが出来、これをプラズモンと呼んでいる。

・表面プラズモン共鳴とは(光とプラズモンの共鳴)

そして、表面プラズモン共鳴とは、この縦波のプラズモンと横波の光が金属表面で共振する状態のことであり、この表面電荷振動と電磁波が結合した振動の量子を表面プラズモン・ポラリトンと呼ぶ。しかし、このとき縦波と横波では基本的に共振することはできないため、進行方向にも電界成分を持つ TM モードの光(つまり縦波としての電界を持つ光)を金属に照射してプラズモンを共振させることになる。なお、TM モードの光における電界成分が表面波として局在可能(=縦波の電界が金属界面を進行可能)となるための条件としては、2つの媒質の誘電率 ϵ_1, ϵ_2 が両方とも負である必要があるが、一般に金属やプラズマのように自由電子を持つ物質はプラズマ周波数以下の周波数領域で負の誘電率を持つため、これは実現可能である。また、具体的な共振条件は、プラズモンと TM モードの縦波電界における波の進行方向の波数 k とそのときの各周波数が一致していることであり、つまりそれぞれの分散関係をプロットした際の交点に位置する波数と各周波数で共鳴が起きることになる。そして、プラズモンが共振するのは照射する電磁波の反射率と透過率が発散して特異点を取る場合(僅かな揺らぎでも大きく共振を引き起こす)であるため、まずは第3章におけ

異なる媒質での反射率と透過率について記述した(3.14)式での分母が 0 になるように計算すると(真空の透磁率を μ_0 として),

$$k_{\text{plasmon}} = \omega^2 \mu_0 \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad (2.2)$$

というプラズモンの分散関係を得ることが出来る。そして次に照射光の分散関係については(屈折率 n の媒質において),

$$k_{\text{light}} = n\omega/c \quad (2.3)$$

と表されるが,(図 2.17 より)この 2 つの分散関係は交わらない,つまり金属表面のプラズモンに伝搬光を照射するのみでは共鳴を引き起こすことは出来ないということがわかる。

・ナノ構造の導入による表面プラズモン現象の実現

そこで, 図 2.17 のようにナノ構造を金属表面に構成して伝搬光を回折させることで, (回折次数を m , 格子周期を Λ , 格子ベクトルを $K = 2\pi/\Lambda$)

$$k_{\text{diffraction}} = k_0 \sin \theta + mK \quad (2.4)$$

と回折光の波数へ変換すると, 図 2.17 のように分散関係に交点を持たせることが出来る。

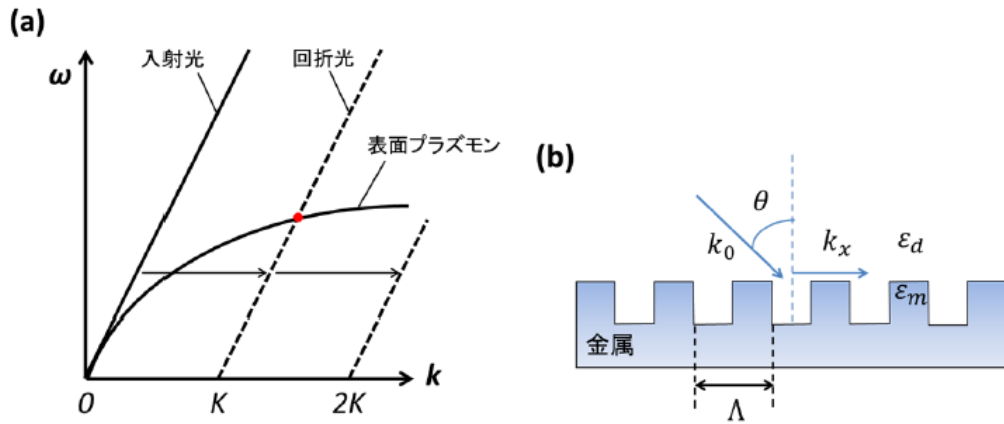


図 2.17 プラズモン, 単なる照射光, 回折光の分散関係[29]

・表面プラズモン現象による光の異常透過

通常, 光はその回折限界未満の隙間を透過することは出来ないが, 図 2.17 のような光の波長より短い周期構造を持つナノ構造が金属表面に形成されている場合, 表面プラズモン共鳴を利用することでその空隙を特定の波長の光が透過できるようになる。これは, 図 2.18 のように表面で生じたプラズモン共鳴がそのナノ構造を伝搬することで金属膜の裏側まで光を間接的に到達させるからである。また, この現象を表面プラズモンによる異常透過現象と呼び, その最大透過波長 λ_{max} は(2.2)式と(2.4)式から,

$$\lambda_{\max} = \frac{\Lambda}{m} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (2.5)$$

と計算することが出来る。

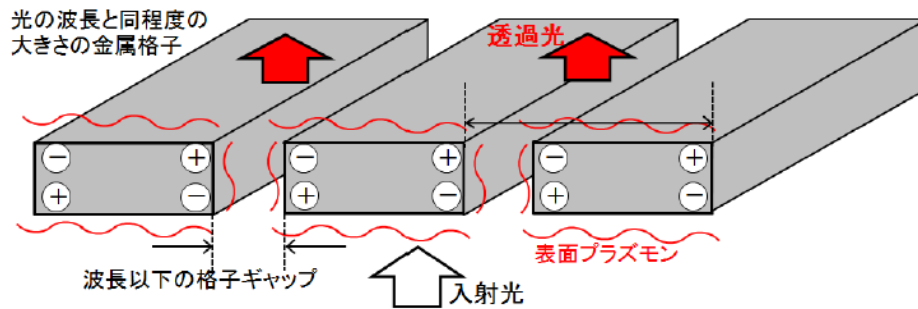


図 2.18 表面プラズモン共鳴による光の異常透過[29]

②-A 簡単なプロセスでナノドット(ホール)構造をプラスチック基板へ転写可能なもの[30]

表面プラズモン現象を得るためのナノ構造は基本的にはリソグラフィによるナノパターンニングを用いて行われるが、これには処理時間が長くパターンニング領域も狭いというデメリットもある。そこで、この報告では真空蒸着やスピコーティングによる簡単なプロセスのみを用いて図 2.19 のようなナノドット(ホール)構造を構成することを図 2.20 のようなプロセスによって実現した。

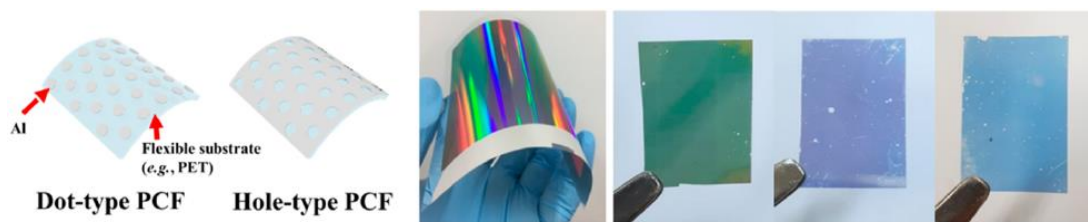


図 2.19 ナノドット(ホール)構造と完成後のフィルタ

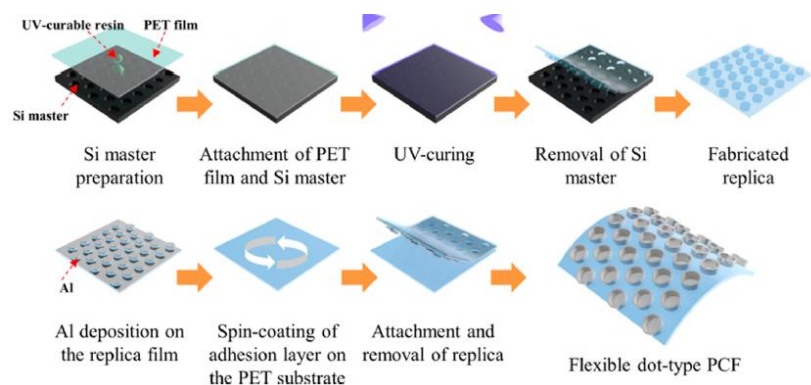


図 2.20 ドット型プラズモンカラーフィルタの作成方法

具体的な手法としては、まずこのフィルタではナノ構造を有したシリコンのマスター基板に PET 基板を型押しした後に、UV 処理を施すことでナノ構造のレプリカ PET 基板を作製する。その後、そのレプリカ基板に対して Al を蒸着した後に、接着層をスピンコーティングした別の PET 基板を押し当て引き剥がすことでフレキシブルなナノドット(ホール)構造を持つフィルムを作製できる。また、このときの Al 厚みは 30 nm であり、なお、この報告では図 2.17 のようなナノグレーティング構造ではないが、こちらでもドット(ホール)の周期間隔を 280 nm から 430 nm と調整することによって透過波長を制御することが出来る(図 2.21)。

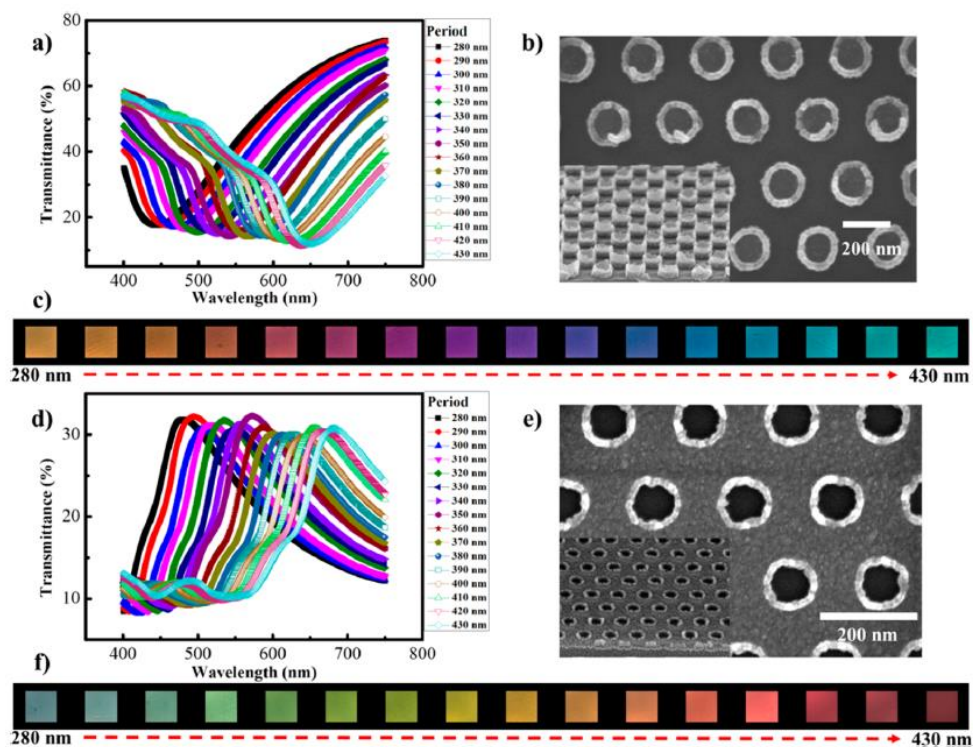


図 2.21 ドット(ホール)の周期間隔の調節による透過波長制御

そして、図 2.22 のように最小で 0.2 cm の曲率半径における曲げ試験を 10000 回繰り返した後も透過率特性に大きな劣化は見られず、ナノ構造にも劣化は観察されていない。

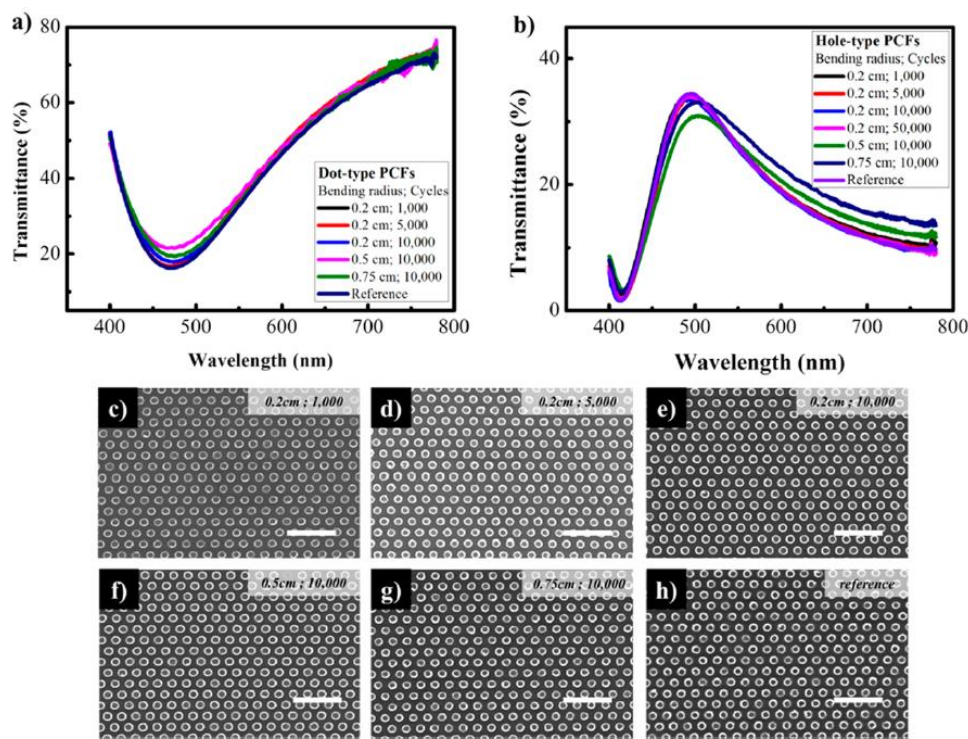


図 2.22 曲げ試験前後における透過率特性およびナノ構造の変化

②-B まとめと蛍光測定に向けた課題点

この報告では、簡単なプロセスによって PET 基板上に Al ナノ構造を 30 nm 構成するのみでフィルタ性能を得ることが出来ているため、フレキシブル性とは大変相性がいいことがわかる。しかし、蛍光測定のような急峻な透過率減少を必要としている場合には、これ以上の透過率特性の設計が難しいため、本研究では採用できないとした。

③-A ストレッチャブルで透過波長制御が可能なもの[31]

また、プラズモンカラーフィルタの透過ピーク波長はナノ構造の周期間隔に依存するため、ストレッチャブルなフィルタ上にナノグレーティング構造を構成し、その伸縮によって透過ピーク波長をシフトさせることが出来るフィルタも報告されている(図 2.23)。また、このフィルタは膜厚 200 nm のポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンの共重合体(SBS)によるエラストマー(ヤング率; 45 MPa)によって高さ 50 nm の Al ナノグレーティング構造を両側から挟み込んだ構造となっており、図 2.24 のように周期間隔を 300~600 nm で変化させることで可視光全域において透過波長が制御可能になっている。

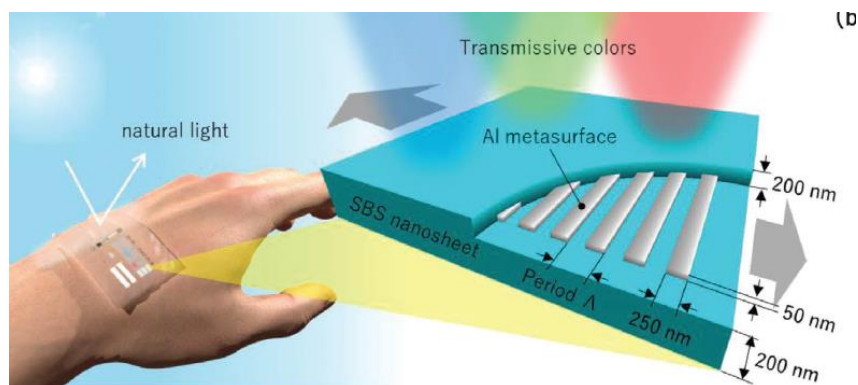


図 2.23 フィルタ概要図

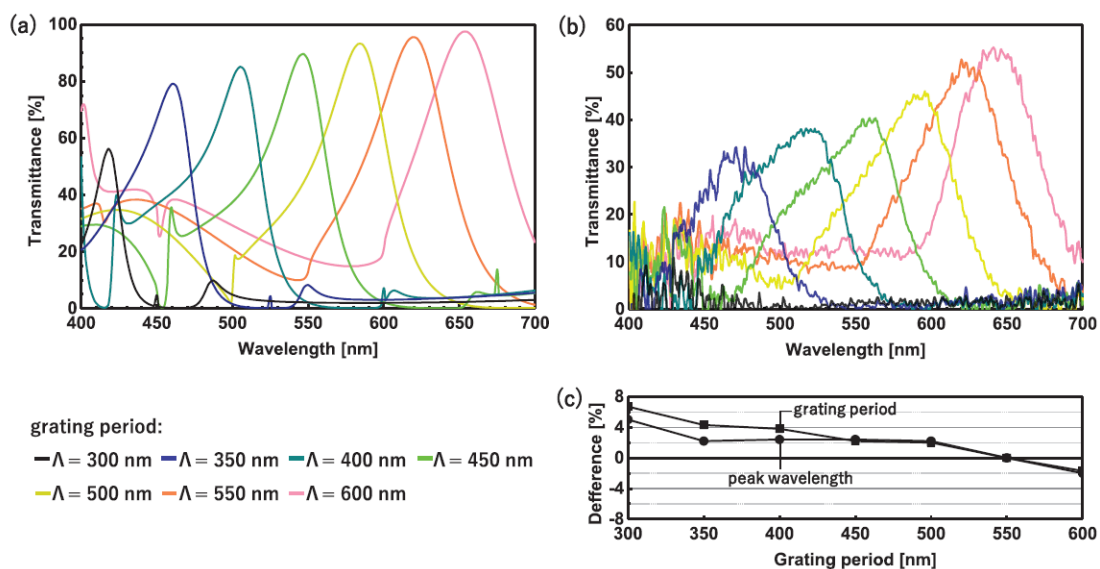


図 2.24 グレーティングの周期間隔による透過波長制御

更に、このフィルタは圧縮をかけることで、グレーティングの間隔が狭まり、図 2.25 のような透過波長シフトが生じている。具体的には 32.4%のフィルタ収縮によりピーク透過波長が 660 nm から 495 nm にシフトしている。また、図 2.26 のように 10 回の収縮後においても透過率特性の劣化は 3~4%程度であった。

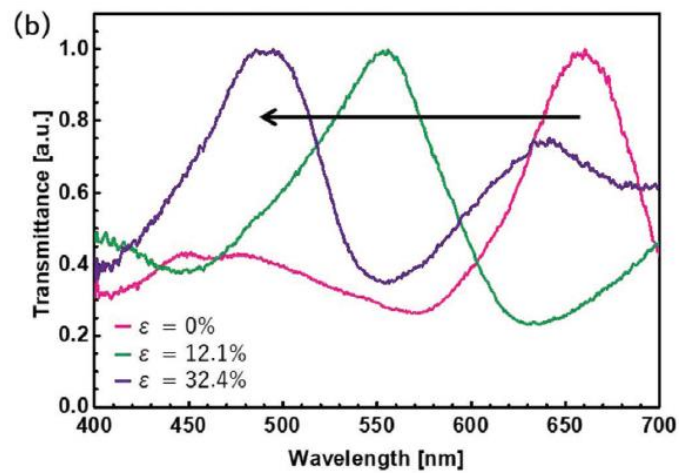


図 2.25 フィルタ収縮による透過波長シフト

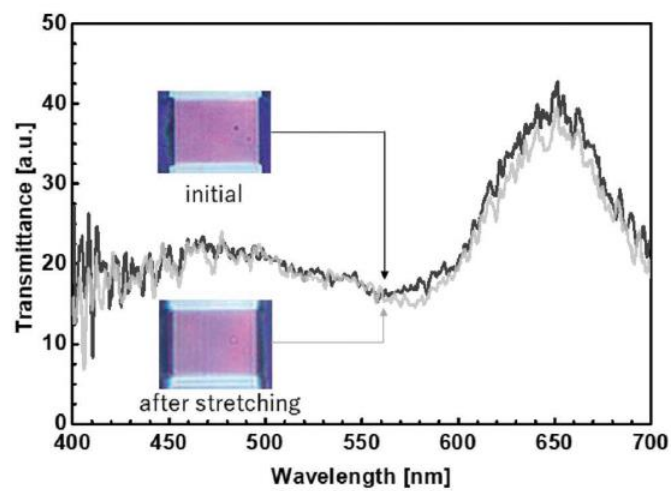


図 2.26 フィルタ収縮前後における透過率特性の変化

③-B まとめと蛍光測定に向けた課題点

プラズモンカラーフィルタでは、やはりこちらの例であってもフィルタ特性としては緩やかな形状を示すことになり、このタイプのカラーフィルタはフレキシブル性とは相性が良いものの、どちらかという機械的な構造変化による波長選択性という観点から、フィルタを使用中に透過波長を選びたい場合などに有効であって、蛍光測定向けにはならないことがわかった。

2.5 その他のフレキシブルカラーフィルタ

①-A オールフレキシブルなロングパスフィルタ

最後に、エドモンド・オプティクス社によって商用化されているフレキシブル・ロングパスフィルタ[32]について述べる。このフィルタは数百から数千ものポリマー層と染色基板層によって構成され、その成膜手法は光ファイバーの製造工程と樹脂フィルム of 押し出し加工の特徴を組み合わせたものであると記載されている。また、総厚みは $200\sim 500\mu\text{m}$ とこれまでのフレキシブルフィルタに比べると比較的厚いものになるが、透過率特性としては透過帯で 90%以上かつ阻止帯で数%となっており、透過率比 10^{-2} を得られる。また、フィルタ寸法は $12.5\text{ mm} \times 12.5\text{ mm}$ である。

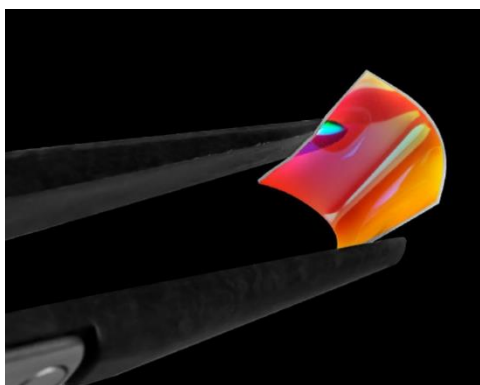


図 2.27 オール高分子によるフレキシブル・ロングパスフィルタ[32]

①-B 蛍光測定に向けた課題点

このように、高分子を用いればフィルタが数百 μm になってもフレキシブル化できる反面、フィルタ厚みを数百 nm で構成できるファブリ・ペロー型等のフィルタに比べて、少なくともこのフィルタでは 1000 倍程度の厚みがあることになる。そうすると、蛍光測定向けにこのフィルタ上にイメージセンサ等を積層することを想定したときに、このフィルタにはフレキシブル性があっても、その上に積層されたイメージセンサ等には同じ曲げ半径がかけられたとしても、他の極薄フィルタを使った場合に比べて 1000 倍の歪みが生じることになり、結局デバイス全体としてのフレキシブル性を損ねてしまうことに繋がる事が予想される。よって、実際の蛍光測定デバイスを考えた際には、フィルタ性能とフレキシブル性だけでなく、出来る限る周囲のデバイスに負担をかけないような薄型のフィルタが必要とされる。

2.6 本章のまとめ

表 2.2 に、ここまでで紹介した様々なタイプのフレキシブルカラーフィルタをまとめた。まず、光吸収型とプラズモンを応用したカラーフィルタについてはフレキシブル性を実現

することにおいては支障がないものの、その透過率特性そのものを向上させることが難しいため蛍光測定のような急峻な透過率の切り替えを実現することが出来なかった。また、商用のものにはフレキシブル性と蛍光測定向けの透過率特性を兼ね備えるフィルタも存在していたが、総厚みが数百 μm という厚みであった。そして、ファブリ・ペロー型のフィルタについては、現段階で報告されてきた無機材料を誘電体に用いたものでは曲率半径 10 mm においては膜厚 300~400 nm 程度が限度とされており、蛍光測定向けの透過率性能も持ち合わせていなかった。しかし、ファブリ・ペロー型では誘電体に高分子などを用いて膜厚増加を許容できるような工夫を施すことが出来れば、高次の透過帯の利用によって更に透過率形状をシャープにすることが可能であり、蛍光測定向けの透過率性能とフレキシブル性及び数 μm という薄さを両立することが可能であると考えられ、以降より本研究ではこの方針に従ってフィルタ作製をする。

表 2.2 フレキシブルカラーフィルタのまとめ

フィルタの種類	特徴	半値幅・透過率比	膜厚	フレキシブル性 (最小曲げ半径)
① ファブリ・ペロー共振を利用したフィルタ	<ul style="list-style-type: none"> ・金属層で透明な誘電体層を挟んだ構造 ・3層から作製可能 	設計次第で自由自在	200 nm以上	10 mm以下
② 表面プラズモン共鳴を利用したフィルタ	<ul style="list-style-type: none"> ・ナノ構造 ・他デバイスとの積層は難しい 	<ul style="list-style-type: none"> ・広い ・調節不可 	数十 nmのナノ金属層	極薄のため良
③ 顔料・染料による光吸収型フィルタ	<ul style="list-style-type: none"> ・吸収スペクトルが材料に依存 ・自家蛍光を放出 	<ul style="list-style-type: none"> ・広い ・調節不可 	<ul style="list-style-type: none"> ・光吸収量に依存 ・ディスプレイ用途で数十μm 	有機材料のため良
④ (現在の)オール高分子で出来たフィルタ	<ul style="list-style-type: none"> ・高分子の積層に特殊な手法が必要 	設計次第で自由自在	200~500 μm	5~10 mm (計算上)
⑤ 1/4波長膜厚積層系 (第3.9節)	光学理論に基づいた薄膜の積層	設計次第で自由自在	10^{-3} の透過率比で4 μm (48層)	厚さ4 μm のとき、2.5 mm

第 3 章 薄膜光学理論

3.1 薄膜光学とは

まず、光学薄膜とは、光学素子や基板の上に積層した単層または多層の誘電体膜、金属膜、あるいはそれらの組み合わせによって作られる膜で、光(電磁波)の伝搬特性を変化させるものである。また、光が薄膜を通過する際の透過、反射、吸収、散乱、偏光、位相変化などの原理は薄膜光学という分野で研究がなされており、これらの知見を用いて薄膜設計を行うことで任意の波長帯を透過または反射するフィルタやミラーを作製することが出来る。現在コンピュータでのシミュレーションでは各層の特性マトリクスという 2 行 2 列の行列を繰り返しかけ合わせることで多層膜の特性を計算する手法が多いが、本章 3.3, 3.4 節ではそれよりも古典的でありながら、その物理的描像がイメージしやすいフレネル係数を用いた解析手法を紹介する。また、本章 3.6, 3.7 節ではカラーフィルタの中で一般的に用いられる 1/4 波長膜厚積層系によるエッジフィルタと、本研究で用いるファブリ・ペロー型フィルタについて述べる。

3.2 薄膜光学の基礎事項

① 屈折率と消衰(消光)係数

まず、光は電磁波なので、電界 E と磁界 H が直交しながら z 方向へ進行していくとすると位相速度 v 、角周波数 ω 、振幅 E_0 の電界は時刻 t で(3.1)式のように表せる。

$$E = E_0 \exp i\omega(t - z/v) \quad (3.1)$$

次に、この光が誘電率 ε 、透磁率 μ 、導電率 σ の均質等方性媒質中を進行するとき、マクスウェルの方程式から(3.2)式を得られる。

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \varepsilon\mu \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \sigma\mu \frac{\partial E}{\partial t} \quad (3.2)$$

次に、(3.1)式を偏微分して(3.2)式へ代入する形で(3.3)式を得られる。

$$\frac{\omega}{v^2} = \varepsilon\mu\omega - i\sigma\mu \quad (3.3)$$

ここで、屈折率とは光の真空中での速さ c と物質中での位相速度の速さ v の比で定義されるものであり、屈折率 N を実数項と虚数項に分けると、

$$N = n - ik \quad (3.4)$$

$$N = \frac{c}{v} \quad (3.5)$$

と表せる。また、このときの実数項 n がいわゆる広義の屈折率であり、 k は光吸収を表して

おり消衰(消光)係数と呼ばれる。ここで真空の誘電率を ε_0 ,真空の透磁率を μ_0 とし, 比誘電率を ε_r , 比透磁率を μ_r とする。そして(3.4)式及び(3.5)式を(3.3)式に代入することで, 実数項と虚数項の比較から,

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_r, \quad 2nk = \frac{\sigma\mu_r}{\omega\varepsilon_0} \quad (3.6)$$

を得られ, つまり誘電率と透磁率から屈折率と消衰係数を得られる。なお, 通常時の光学物質は $\mu_r = 1$ であり, さらに導電性のない誘電体材料を用いることが多いため, その場合は,

$$n = \sqrt{\varepsilon_r}, \quad k = 0 \quad (3.7)$$

となる。また, (3.4)式と(3.5)式を(3.1)式に代入すると,

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{\omega kz}{c}\right) \cdot \exp i\omega\left(t - \frac{nz}{c}\right) \quad (3.8)$$

となり, $\exp(-\omega kz/c)$ が実数の減衰項となる。そして光のエネルギーは $E \times H$ で表されるため, 光としての減衰項は $\exp(-2\omega kz/c)$ となり, 膜厚 d 間を波長 λ の光が通過するとして内部透過率 T_i を考えると,

$$T_i = \exp\left(-\frac{2\omega kz}{c}\right) = \exp\left(-\frac{4\pi kd}{\lambda}\right) \quad (3.9)$$

となる。

② 光学距離(光学膜厚)

光の位相速度は媒質によって異なることを前節で示し、その比率を屈折率と呼んだが光の振動数は媒質に依存せず一定である。よって、真空中及び媒質中の屈折率, 波長, 速さをそれぞれ n_0, λ_0, c 及び n, λ, v とすると,

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\lambda_0 v}{\lambda v} = \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad (3.10)$$

となり, 屈折率 n の媒質中における波長 λ は真空中の $1/n$ になることがわかる。したがって, 屈折率 n の媒質の距離 d の間に含まれる波の数,

$$\frac{d}{\lambda} = \frac{nd}{\lambda_0} \quad (3.11)$$

となり, これは距離 nd に含まれる波長 λ_0 の波の数に等しいといえる。よって, 薄膜光学では利便性の為, この距離 nd を光学距離または光学膜厚と呼び, こちらを使って議論するのが通常である(ただし, 金属薄膜では一般的な物理膜厚で考える)。また, この膜厚 d を通り抜ける前後で生じる位相差も,

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d = \frac{2\pi}{\lambda_0} nd \quad (3.12)$$

となり, やはり真空中の波長 λ_0 による波数と光学膜厚 nd の積で考えることが出来る。

3.3 異なる媒質界面への入射

3.3.1 吸収がない場合

多層膜による光学設計に向けて、まずは一番シンプルな、異なる媒質界面に光が垂直に入射する場合について考え、各物理量を以下のように定義する。

媒質 I：誘電率 $\varepsilon_1 (= \varepsilon_{r1}\varepsilon_0)$ ，透磁率 $\mu_1 (= \mu_{r1}\mu_0)$ ，屈折率 n_1 ，波長 λ_1 ，波数 β_1 ，入射波の振幅 A ，反射波の振幅 A'

媒質 II：誘電率 $\varepsilon_2 (= \varepsilon_{r2}\varepsilon_0)$ ，透磁率 $\mu_2 (= \mu_{r2}\mu_0)$ ，屈折率 n_2 ，波長 λ_2 ，波数 β_2 ，透過波の振幅 B

また、以降では垂直入射における入射波，透過波，反射波の向きを図 3.1 のように定義する。

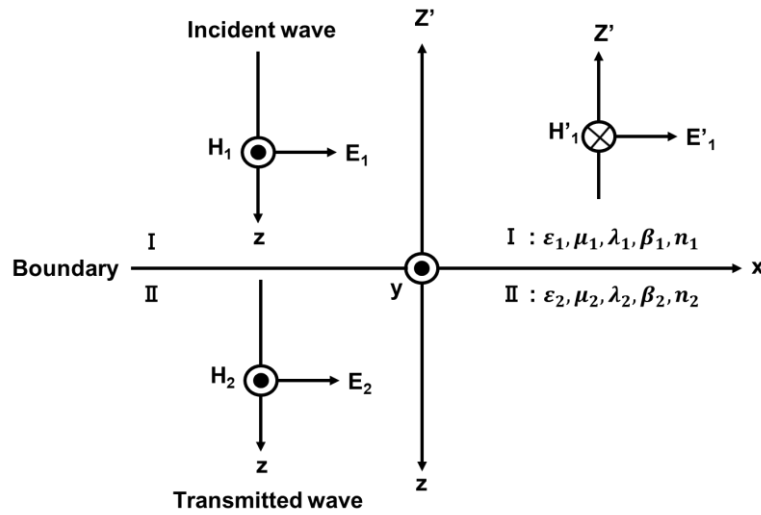


図 3.1 入射波，透過波，反射波の向き

次に，それぞれの電界と磁界を，

$$\begin{aligned}
 E_1 &= A \exp i(\omega t - \beta_1 z), & H_1 &= \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}} A \exp i(\omega t - \beta_1 z) \\
 E_1' &= A' \exp i(\omega t - \beta_1 z'), & H_1' &= \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\mu_1}} A' \exp i(\omega t - \beta_1 z') \quad (3.13) \\
 E_2 &= B \exp i(\omega t - \beta_2 z), & H_2 &= \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\mu_2}} B \exp i(\omega t - \beta_2 z)
 \end{aligned}$$

と表現すると(マクスウェル方程式より $H = \sqrt{\varepsilon/\mu} E$), 境界面で電磁界の接線成分が等しいことから(3.13)式で $z = 0, z' = 0$ として, 一般に光学薄膜で扱う誘電体の比透磁率 μ_r が 1 であることも前提とすれば,

$$\frac{A'}{A} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} = \rho, \quad \frac{B}{A} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} = \tau \quad (3.14)$$

を得られ, ここで電界の振幅反射率をフレネルの振幅反射係数 ρ , 電界の振幅透過率をフレネルの振幅透過係数 τ とする。また, 境界面のエネルギー反射率 R とエネルギー透過率 T は振幅の二乗の比となるので,

$$R = |\rho|^2 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (3.15)$$

$$T = \frac{n_2}{n_1} |\tau|^2 = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (3.16)$$

と表せる。ちなみに, $n_1 = 1$ つまり $n_2 = n_m$ とすると

$$R = \left(\frac{1 - n_m}{1 + n_m} \right)^2, \quad T = \frac{4n_m}{(1 + n_m)^2} \quad (3.17)$$

というよく知られている透明基板への空気からの反射率と透過率の式を得られる。

また, (3.14)式より, 屈折率が大きな媒質から小さな媒質へ ($n_1 > n_2$) 光が入射する場合は反射波の位相は等しくなるが, 屈折率が小さな媒質から大きな媒質へ ($n_2 > n_1$) 光が入射する場合は反射の位相は 180° ずれることになる。

3.3.2 吸収を考慮した場合

次に, 媒質 II に吸収がある場合を考える。(3.14)式において, $N_1 = n_1, N_2 = n_2 - ik_2$ とすると,

$$\rho = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} = \frac{n_1 - n_2 + ik_2}{n_1 + n_2 - ik_2} \quad (3.18)$$

$$\tau = \frac{2N_1}{N_1 + N_2} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2 - ik_2} \quad (3.19)$$

となり, 反射率 R と透過率 T は,

$$R = |\rho|^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2} \quad (3.20)$$

$$T = \frac{\text{Re}(N_2)}{\text{Re}(N_1)} |\tau|^2 = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2} \quad (3.21)$$

となる。また、この値は界面のみでの様子を取り扱っているために、透過率 T は媒質 II へ入射した直後の値であることに注意する。そして、反射率 R もあくまで界面からの反射のみを取り扱っており、媒質 II の裏面反射などは含まれていないため、実際にはもう少し反射率は増えて透過率は減少する。

次に位相変化について考える。吸収がない場合の位相変化は 0° もしくは 180° のどちらかしか存在しなかった。吸収がある場合の反射波と透過波の位相変化 ϕ_r, ϕ_t は、フレネル反射(透過)係数が入射波と反射波(透過波)の振幅の比であることから、(3.18)式と(3.19)式における実部と虚部の角度を取ることで求められて、

$$\phi_r = \tan^{-1} \frac{2n_1 k_2}{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2} \quad (3.22)$$

$$\phi_t = \tan^{-1} \frac{k_2}{n_1 + n_2} \quad (3.23)$$

と表せる。

3.3.3 吸収と裏面反射を考慮した場合

ここでは、3.3.2 節に対して、更に図 3.2 のように裏面反射を考慮して考える。

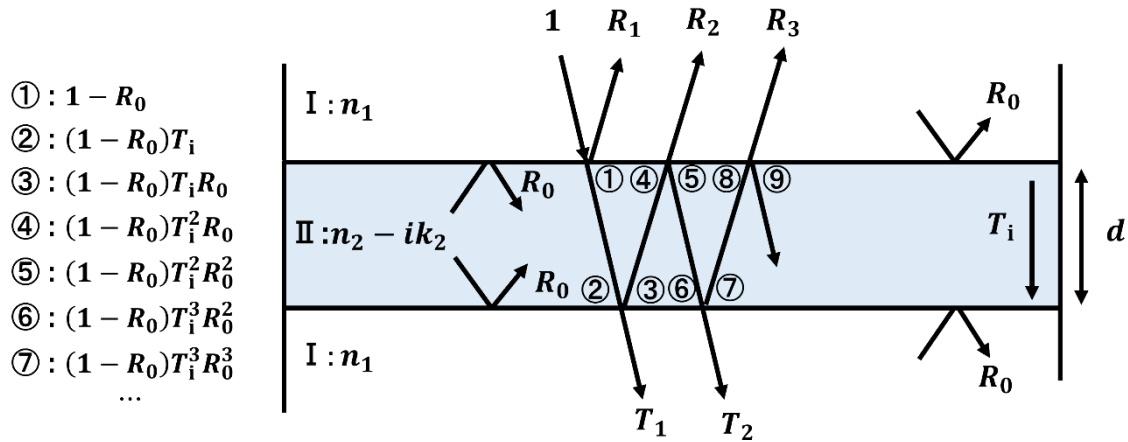


図 3.2 裏面反射を考慮した場合の異なる媒質への入射の様子

この場合、基板の内部透過率 T_i は、(3.9)式より、 $T_i = \exp(-4\pi k_2 d / \lambda)$ であり、また今回は図 3.xx における各部の反射と透過を積算して考える必要がある。そのため、反射率 R と透過率 T は以下のような公比 $T_i^2 R_0^2$ の無限等比級数の和で与えられ、

$$\begin{aligned} R &= R_1 + R_2 + R_3 + \cdots \\ &= R_0 + (\textcircled{4} - \textcircled{5}) + (\textcircled{8} - \textcircled{9}) + (\textcircled{12} - \textcircled{13}) + \cdots \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned}
&= R_0 + (1 - R_0^2)T_i R_0 (1 + T_i^2 R_0^2 + T_i^4 R_0^4 + \cdots) \\
&= \frac{R_0 \{1 + (1 - 2R_0)T_i^2\}}{(1 - T_i R_0^2)} \\
T &= T_1 + T_2 + T_3 + \cdots \\
&= (\textcircled{2} - \textcircled{3}) + (\textcircled{6} - \textcircled{7}) + (\textcircled{10} - \textcircled{11}) + \cdots \\
&= (1 - R_0)^2 T_i (1 + T_i^2 R_0^2 + T_i^4 R_0^4 + \cdots) \\
&= \frac{(1 - R_0)^2 T_i}{1 - T_i R_0^2}
\end{aligned} \tag{3.25}$$

となる。ただし、

$$R_0 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2} \tag{3.26}$$

である。また、吸収のない場合は $T_i = 1, k_2 = 0$ として、

$$R = \frac{2R_0}{1 + R_0}, \quad T = \frac{1 - R_0}{1 + R_0} \tag{3.27}$$

となる。

3.4 薄膜への入射

3.4.1 単層薄膜の場合（吸収なし）

図 3.3 のような屈折率 n_m の基板に屈折率 n 、膜厚 d の薄膜が成膜された場合を考える。

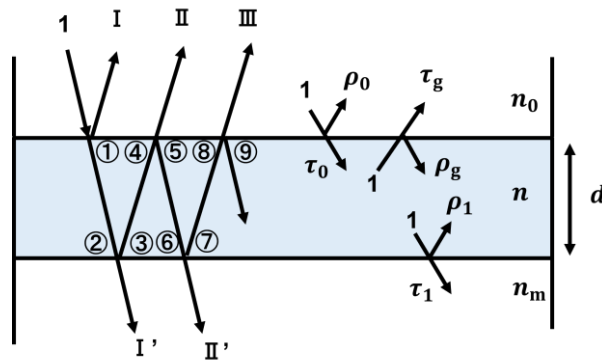


図 3.3 単層薄膜への光入射の様子

単層膜の場合は、異なる媒質へ移り変わる界面が2つあるという考え方をする。つまり、まずは(3.14)式で示されるフレネル係数をそれぞれの界面について求めることが出来て、

$$\rho_0 = \frac{n_0 - n}{n_0 + n}, \quad \tau_0 = \frac{2n_0}{n_0 + n} \quad (3.28)$$

$$\rho_1 = \frac{n - n_m}{n + n_m}, \quad \tau_1 = \frac{2n}{n + n_m} \quad (3.29)$$

$$\rho_g = \frac{n - n_0}{n + n_0} = -\rho_0, \quad \tau_g = \frac{2n_n}{n + n_0} \quad (3.30)$$

となる。また、光は薄膜通過中に位相変化を生じるため、例えば単層膜へ入射した光が基板へ到達する直前のフレネル係数は

$$\tau_0 e^{(-i\delta)}, \quad (\delta = \frac{2\pi}{\lambda} nd) \quad (3.31)$$

となる。よって、まずは反射波について、最終的なフレネル反射係数は、

$$\begin{aligned} \rho &= \text{I} + \text{II} + \text{III} + \dots \\ &= \rho_0 + \textcircled{4} \times \tau_g + \textcircled{8} \times \tau_g + \dots \\ &= \rho_0 + \tau_0 \rho_1 \tau_g e^{-i2\delta} \{1 + (-\rho_0 \rho_1) e^{-i2\delta} + (-\rho_0 \rho_1)^2 e^{-i4\delta} + \dots\} \\ &= \frac{\rho_0 + \rho_1 e^{-i2\delta}}{1 + \rho_0 \rho_1 e^{-i2\delta}} \end{aligned} \quad (3.32)$$

となり、透過波についても同様に計算して、

$$\tau = \frac{\tau_0 \tau_1 e^{-i\delta}}{1 + \rho_0 \rho_1 e^{-i2\delta}} \quad (3.33)$$

となる。よって反射率 R と透過率 T は、

$$R = |\rho|^2 = \frac{\rho_0^2 + \rho_1^2 + 2\rho_0 \rho_1 \cos 2\delta}{1 + (\rho_0 \rho_1)^2 + 2\rho_0 \rho_1 \cos 2\delta} \quad (3.34)$$

$$T = \frac{n_m}{n_0} |\tau|^2 = \frac{n_m}{n_0} \frac{(\tau_0 \tau_1)^2}{1 + (\rho_0 \rho_1)^2 + 2\rho_0 \rho_1 \cos 2\delta} \quad (3.35)$$

となる。入射波に対する反射波と透過波の位相変化 ϕ_r , ϕ_t は、フレネル係数の実部と虚部の比を取ることから求められ、

$$\phi_r = \tan^{-1} \frac{\rho_1(\rho_0^2 - 1) \sin 2\delta}{\rho_0(1 + \rho_1^2) + \rho_1(1 + \rho_0^2) \cos 2\delta} \quad (3.36)$$

$$\phi_t = \tan^{-1} \frac{\rho_0\rho_1 - 1}{\rho_0\rho_1 + 1} \tan \delta \quad (3.37)$$

となる。また、光吸収がある場合は屈折率 N に消衰係数 k を導入して同様の計算をする。そして、基板の裏面反射を考慮する場合は次節における 2 層の多層膜の問題として議論することで解決出来る。

3.4.2 多層膜の場合（吸収なし）

最後に多層膜の場合について述べる。まず 3.4.1 節の結果から、図 3.4 のように 4 つのフレネル係数をもつ単層膜を、2 つのフレネル係数とその仮想界面からなる構造に書き換えることが出来る。

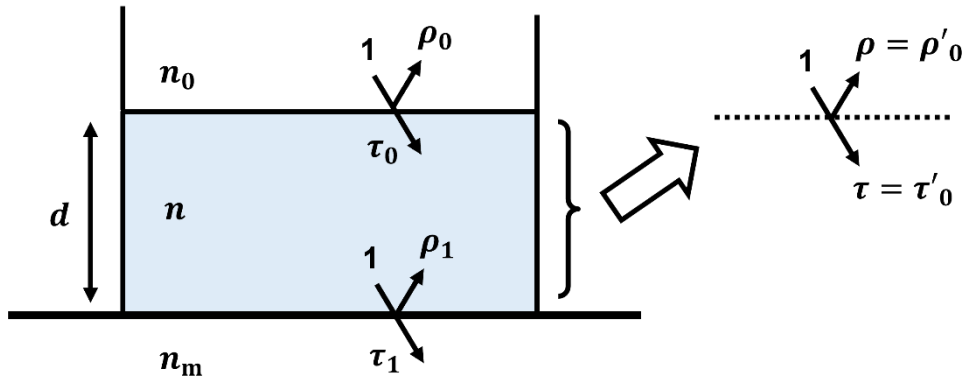


図 3.4 単層膜の仮想面への書き換え

このとき、 ρ_0 , τ_0 , ρ_1 , τ_1 の 4 つのフレネル係数については 3.3.1 節の異なる媒質へ光が入射する場合と同様であり、(3.14)式により求められる。そして、仮想面としての ρ , τ の絶対値 $|\rho|$, $|\tau|$ についてはそれらを用いて(3.32)式と(3.33)式により求められる。また、仮想面に書き換えるにあたって位相変化分は新しいフレネル係数に丸め込む必要があるため、(3.36)式と(3.37)式によりその単層膜での位相透過分を ϕ_r , ϕ_t として用いれば、仮想面のフレネル係数 ρ , τ は、

$$\rho = |\rho|e^{i\phi_r}, \quad \tau = |\tau|e^{i\phi_t} \quad (3.38)$$

と表せる。そして、図 3.5 のようにこのような仮想面への置き換え作業を繰り返し用いていくことによりその多層膜の最終的なフレネル係数を算出できる。例えば図 3.5 においてはまず最下段の屈折率 n_3 の層について、上下界面のフレネル係数(ρ_2 , τ_2 , ρ_3 , τ_3)をまとめて ρ'_2 , τ'_2 のフレネル係数をもつ仮想面へと置換し、更に次は屈折率 n_2 の層についてその

上下界面のフレネル係数($\rho_1, \tau_1, \rho_2', \tau_2'$)をまとめて ρ_1', τ_1' のフレネル係数をもつ仮想面へと置換して、という作業を繰り返している。しかしこの作業は物理的なイメージとしては非常に明快なものの、光吸収や斜入射における場合などになるとさらに煩雑で膨大な計算量を生んでしまうために、ここまでくると一般的にはプログラミングによりアルゴリズム化されて計算されている。

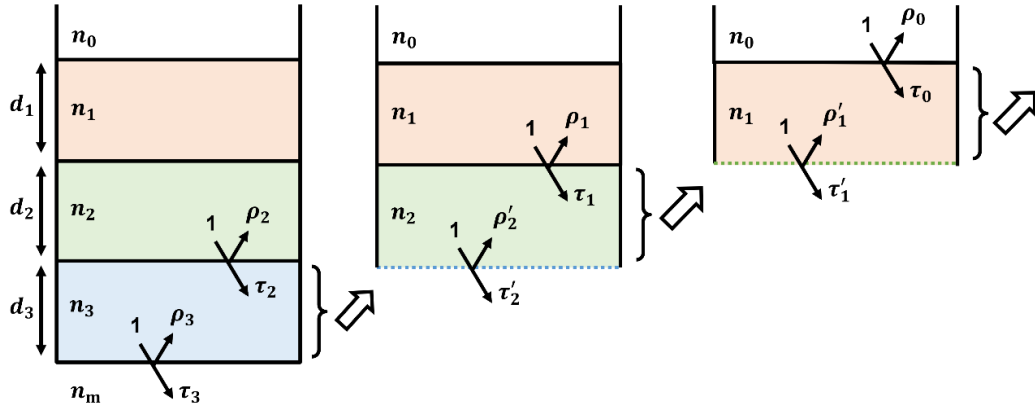


図 3.5 仮想面の繰り返し利用による多層膜の書き換え

3.5 反射防止膜

次に、薄膜の反射を防ぎ透過率を向上させる手法の一つである反射防止膜について述べる。また、ここでは 3.4.1 節の単層薄膜を(完全)反射防止膜として機能させる場合について考える。図 3.3 において $n_0 < n < n_m$ かつ、 $nd = q \cdot \lambda/4$ (q は奇数)であれば、反射波 I, II, III, IV, ... について、まず反射波 I は(3.14)式より最初に光が薄膜に入射する地点から見て位相が 180° ずれることになる。それに対して、例えば反射波 II では薄膜往復分による位相ずれと基板での反射の 2 つの要因から、位相は最初に光が薄膜に入射する地点から見て 360° ずれることになる。また、反射波 III 以降も反射波 II と同様である。つまり、物理的なイメージとしては反射波 I と反射波 II, III, ... の総和が相殺し合うことになる。具体的には (3.34) 式に (3.28) 式と (3.29) 式のフレネル反射係数を代入することによって得られる式に、 $nd = q \cdot \lambda/4$ を更に代入して、反射率 $R = 0$ とすれば、

$$n = \sqrt{n_0 n_m} \quad (3.39)$$

を得られ、この屈折率に出来る限り近い材料を $nd = q \cdot \lambda/4$ となる任意の膜厚で堆積させればよいことになる(一般的には $q = 1$ 、つまり一番薄膜で実現する)。また、多層膜においても計算過程としては同様に 3.4.2 節の仮想面への繰り返し置き換えによって最終的に得られる反射率を一番小さくするような薄膜の屈折率を算出すればよい。ちなみに、(3.39)式のような屈折率でなくとも、 $nd = q \cdot \lambda/4$ の関係を満たしていれば基本的には反射波同士が

打ち消し合って一定の反射防止膜としての効果は得られる。なお、 q が偶数であるときはかえって全ての反射波が強め合う関係となるために反射率が上昇する。

3.6 エッジフィルタ

① 概要

ここからは具体的なエッジフィルタの設計法と特性について述べていく。エッジフィルタとはある波長領域の光は透過せずに別の波長領域では透過率を急激に高くするような光学フィルタである。エッジフィルタは長波長透過フィルタ(ロングパスフィルタ, LPF)と短波長透過フィルタ(ショートパスフィルタ, SPF)の 2 種類に分けられ、これらの組み合わせによりバンドパスフィルタやバンドストップフィルタなどもつくることが出来る。また、基本的にカラーフィルタには光吸収を利用する吸収フィルタと光の干渉現象を利用する干渉フィルタがある。吸収フィルタは光吸収材料で成膜するそのような材料を含む層があれば容易に作製でき、特に光の入射角度に依存しない点が大きな強みであるが、どちらかといえば材料の特性に透過率が依存してしまうために、干渉フィルタのように薄膜光学を応用した高度な設計が出来ず、急峻なスロープを実現することも容易ではない。そこで、本節では主にその干渉フィルタを使った設計指針について述べていく。なお、本節では本研究のテーマである蛍光イメージングで必要となる要素を中心に述べていく。

② 積層構造

3.5 節の反射防止膜の考え方を応用して、高屈折率材料と低屈折材料を交互に、

$$nd = q \cdot \lambda_0 / 4 \quad (q \text{ は奇数}) \quad (3.40)$$

となるような膜厚で積層していくと、交互層のすべての界面から反射された波長 λ_0 の光は入射面に到達すると同位相となって光を強め合うことから、その波長 λ_0 における透過率を下げていくことが可能となり、一般にこれを 1/4 波長膜厚積層系と呼ぶ(ミラーとしても用いられる)(図 3.6)。また、同様に $nd = q \cdot \lambda / 4$ (q は偶数)となるような膜厚で積層していくと、その波長 λ_0 における反射率を下げて(相対的に透過率を上げて)いくことが可能となり、一般にこれを 1/2 波長膜厚積層系と呼ぶ。そして、1/4 波長膜厚積層系は波長 $\lambda = q \cdot \lambda_0$ (q は奇数)のときに阻止帯中央かつ最低透過率、波長 $\lambda = q \cdot \lambda_0$ (q は偶数)のときに透過帯中央かつ最高透過率をとり、横軸を相対波長(λ/λ_0)とすると、阻止帯と透過帯が交互に切り替わる矩形状の透過率特性を持つ。そのため、その一部分を LPF, SPF として用いることが出来る(図 3.7)。

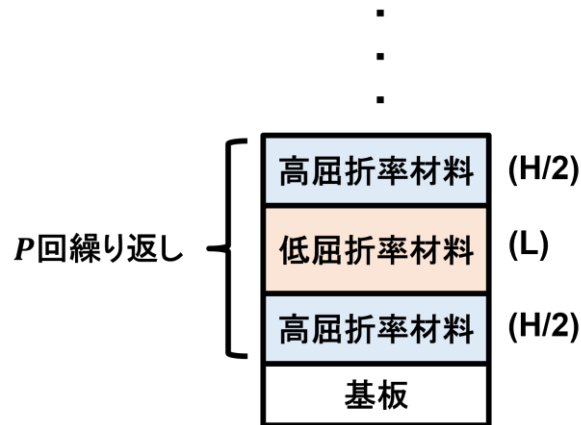


図 3.6 1/4 波長膜厚積層系の概念図

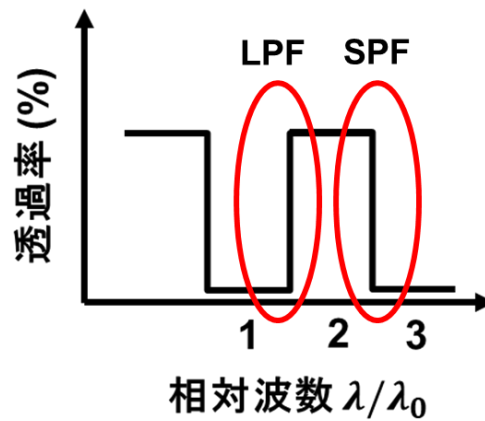


図 3.7 1/4 波長膜厚積層系における相対波数と透過率の関係

③ 阻止帯の幅

次に、天下りの的ではあるが蛍光イメージングに用いるとした場合の重要な基礎特性について簡潔に記載していく。エッジフィルタは阻止帯及び透過帯どちらでもその中心が最低または最大の透過率を持っている。すなわち、蛍光イメージングへ応用する場合、その阻止帯の幅は重要な特性になり、幅が狭いほどより近接した励起光と蛍光の分離に向いていることになる。また、高(低)屈折率材料の屈折率を n_H, n_L とすると、阻止帯幅 $2\Delta g$ は、

$$2\Delta g = \frac{4}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{\frac{n_H}{n_L} - 1}{\frac{n_H}{n_L} + 1} \right) \quad (3.41)$$

と表せて、これより 2 つの屈折率の比が小さいほど阻止帯幅 $2\Delta g$ も小さくなることがわかる。また、短、長波長側のエッジ波長 λ_1, λ_2 は阻止帯の中心波長を λ_0 として、

$$\lambda_1 = \frac{\lambda_0}{(1 + \Delta g)}, \quad \lambda_2 = \frac{\lambda_0}{(1 - \Delta g)} \quad (3.42)$$

と表せる。また、図 3.8 に屈折率比とエッジ波長の関係をプロットした。これによると、屈折率比に対して比較的線形にエッジ波長は増減していくことがわかる。

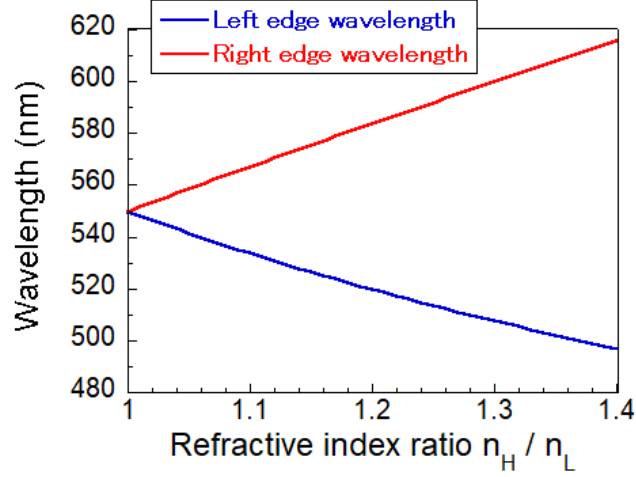


図 3.8 2つの材料の屈折率比とエッジ波長の関係($\lambda_0 = 550$ nm)

④ 阻止帯のエッジ透過率

次に、③で求めた阻止帯のエッジの波長における透過率について以下に記載し、図 3.9 に繰り返し数と透過率の関係をプロットした。なお、短波長側のエッジ透過率を T_1 、長波長側のエッジ透過率を T_2 、 P は積層の繰り返し数であり、積層構造は基板 | (0.5H L 0.5H) P | 空気 と表される。また、H と L は $\lambda/4$ となる厚みの高(低)屈折率薄膜である。また、(3.43)式と(3.44)式からわかるように、2つの材料の屈折率差と繰り返し数 P が大きいほど阻止帯のエッジ透過率も小さくなることがわかる。また、膜厚については(3.40)式より、 $n_H = 2.3, n_L = 1.46$ のときは高屈折率材料が1層で 60 nm、低屈折率材料は1層で 94 nm であるため、繰り返し1回で 30+94+30=154 nm 増加することになる。

$$T_1 = \frac{4n_0n_m}{(n_0 + n_m)^2 + \frac{4P^2n_H(n_H - n_L)^2}{n_L}} \quad (3.43)$$

$$T_2 = \frac{4n_0n_m}{(n_0 + n_m)^2 + \frac{4P^2n_0^2n_m^2(n_H - n_L)^2}{n_H^3n_L}} \quad (3.44)$$

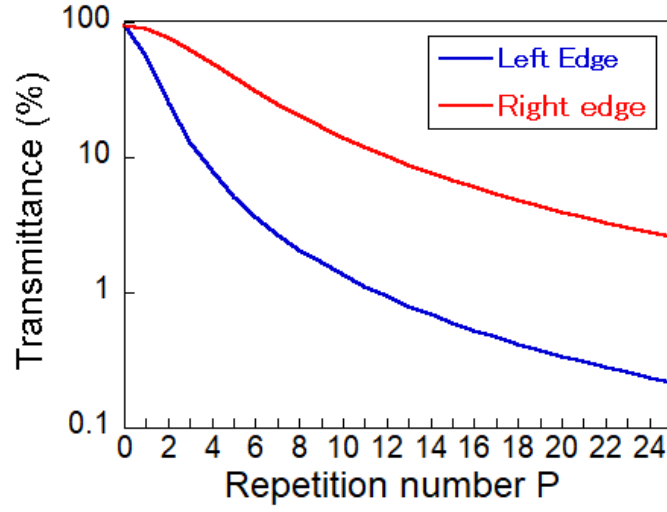


図 3.9 繰り返し数とエッジ透過率の関係

($\lambda_0 = 550 \text{ nm}$, $n_H = 2.3$, $n_L = 1.46$, $n_0 = 1.0$, $n_m = 1.52$)

⑤ 阻止帯中心の透過率

次に，阻止帯で一番低い透過率をもつ中心の透過率 T は

$$T = \frac{16n_0n_m}{\left(\frac{n_H}{n_L}\right)^{2P} \left[(n_0 + n_m)^2 + \left\{ \left(\frac{n_0n_m}{n_H}\right) - n_H \right\}^2 \right]} \quad (3.45)$$

となる。また，図 3.10 に繰り返し数 P と阻止帯中心の透過率 T の関係をプロットした。阻止帯のエッジでは繰り返し数 P による透過率の減少が緩やかで， P が大きくなるにつれて減少量も減ってしまう傾向にあったが，中心では常に指数関数的な透過率減少をキープすることが特徴である。

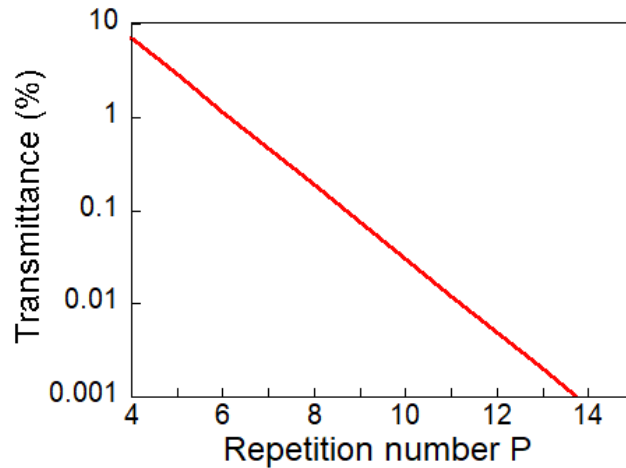


図 3.10 繰り返し数と阻止帯中心の透過率の関係

($\lambda_0 = 550 \text{ nm}$, $n_H = 2.3$, $n_L = 1.46$, $n_0 = 1.0$, $n_m = 1.52$)

3.7 ファブリ・ペロー型バンドパスフィルタ

① 概要

干渉フィルタには前述のエッジフィルタともう一つ、ファブリ・ペロー共振器の原理[33]を応用したカラーフィルタがある。また、エッジフィルタでは SPF や LPF またはそれらを組み合わせることでバンドパスフィルタを構成することも原理上可能ではあるが、現実的には特に狭帯域なスペクトルを得ようとした際にその透過中心波長や半値幅などを制御することが難しい。しかしこちらのファブリ・ペロー型では基本的にバンドパス構造のみに限られるが、後述の反射層の厚みや積層数を増すことで簡単に狭帯域なスペクトルを得られ、誘電体層の膜厚によって透過ピーク波長もコントロールできるというメリットがある。そこで、本研究でもこのシンプルな構造で狭帯域かつピーク透過率からの急峻な減衰率を得られるこのファブリ・ペロー型バンドパスフィルタを、フレキシビリティと相性がいいために採用している。

② 透過率特性

ファブリ・ペロー型フィルタの基本的な構成は図 3.11 のような半透過性の反射膜に透明な誘電体層が挟まれている構造である。反射層には 3.6 節のエッジフィルタにおける阻止帯を利用するタイプと、銀など金属膜を利用してしまうタイプがある。前者は積層数及び膜厚を多く要するが光吸収がないため高い透過率を得られる。後者では金属膜が一般に光吸収の性質を持つために透過率が劣化してしまうが、少ない段数で薄く作製できるというメリットがある。また、このとき基本的に反射層(金属層)の屈折率は誘電体層に比べて小さいことが多い為、以降では入射媒質(上側反射層)の屈折率 n_a 、出射媒質(下側反射層)の屈折率 n_b 、誘電体薄膜の屈折率 n (膜厚 d) において、 $n_a, n_b < n$ が成立するものとする。

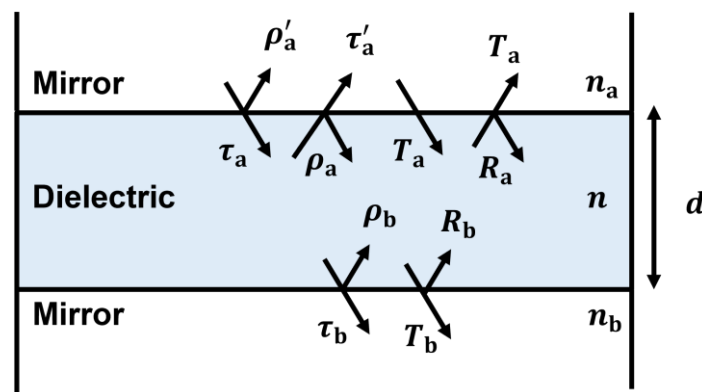


図 3.11 ファブリ・ペロー型フィルタの基本構造

このとき、図 3.11 における透過光 I, II, III, ... の位相が揃うときに透過率は極大値を取ることになる。つまり、薄膜 1 往復分で $2nd \cos \theta$ の光路差がうまれることから、 m を自然数

として, (3.46)式を満たす波長で透過率が極大, (3.47)式を満たす波長で透過率は極小となる。

$$2nd \cos \theta = m\lambda \quad (3.46)$$

$$2nd \cos \theta = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad (3.47)$$

また, 空气中で波長 λ_0 の光が薄膜を一回通過するときの位相変化 $\delta (= 2\pi/\lambda \cos \theta)$ を用いると, この誘電体膜のフレネル係数 τ は, 単層膜でのフレネル係数(3.33)式より

$$\tau = \frac{\tau_a \tau_b e^{-i2\delta}}{1 - \rho_a \rho_b e^{-i2\delta}} \quad (3.48)$$

と表すことが出来る。そして, (3.49)式へ, (3.14)式から得られる各界面のフレネル係数((3.48)式と(3.50)式)を代入することで, ファブリ・ペローフィルタの透過率が(3.51)式として得られる。また, (3.51)式はあくまで上部反射膜から出射した光のエネルギーと下部反射膜へ入射する直前のエネルギーの比であるため, 通過する誘電体層に吸収がない限り $T_{\max} = 1$ となるが, これはこのフィルタ全体の透過率ではないことに注意して理解する必要がある。

$$T = \frac{n_b}{n_a} |\tau|^2 \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} \rho_a &= \frac{n - n_a}{n + n_a} (= |\rho_a| e^{i\phi_a}), & \tau_a &= \frac{2n_a}{n + n_a} (= |\tau_a| e^{i\phi'_a}) \\ \rho_b &= \frac{n - n_b}{n + n_b} (= |\rho_b| e^{i\phi_b}), & \tau_b &= \frac{2n}{n + n_b} (= |\rho_b| e^{i\phi'_b}) \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$T = \frac{T_a T_b}{(1 - \sqrt{R_a R_b})^2} \left[\frac{1}{1 + F \sin^2 \left\{ \frac{\phi_a + \phi_b}{2} - \delta \right\}} \right] \quad (3.51)$$

また, このとき,

$$\begin{aligned} R_a &= |\rho_a|^2, & R_b &= |\rho_b|^2 \\ T_a &= \frac{n}{n_a} |\tau_a|^2, & T_b &= \frac{n_b}{n} |\tau_b|^2 \end{aligned} \quad (3.52)$$

であり, 特に,

$$F = \frac{4\sqrt{R_a R_b}}{(1 - \sqrt{R_a R_b})^2} \quad (3.53)$$

で表されるフィネス係数 F はこのファブリ・ペロー型フィルタにおけるスペクトルの先鋭

度の指標となっており、この値が大きいほどシャープなスペクトルとなる。

② ピーク波長

ピーク波長は透過率が極大値となる波長を表す。すなわち(3.51)式において、

$$\frac{\phi_a + \phi_b}{2} - \frac{2\pi}{\lambda_p} nd \cos \theta = m\pi \quad (m = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.54)$$

となり、

$$\lambda_p = \frac{2nd \cos \theta}{m + \frac{\phi_a + \phi_b}{2\pi}} \quad (3.55)$$

となる。このとき m の値はフリンジ次数と呼ばれる。また、(3.54)式を変形すると

$$d = \frac{\lambda_p}{2n \cos \theta} \left(m + \frac{\phi_a + \phi_b}{2\pi} \right) \quad (3.56)$$

となり、膜厚を調節することで次数が異なる場合でも同一ピーク波長を得ることも出来る。

③ 半値幅

半値幅とは、ピーク透過率の半分の透過率となる波長幅である。よって、(3.51)式において $T_{\max} = 1$ (あくまで誘電体層に吸収がなければその区間では透過率 1 となる地点がある) として $T_a = T_b = T_s$, $R_a = R_b = R_s$ を前提にして、位相の半値幅を $2\Delta\delta$ とすれば、

$$T = \frac{1}{1 + F \sin^2(m\pi + \Delta\delta)} = \frac{1}{2} \quad (3.57)$$

という式を表せて(ピーク地点は位相 $m\pi$ をとりその位置から $\Delta\delta$ 位相がずれることを考える。このとき ϕ_a, ϕ_b は関係ない),

$$T = \frac{1}{1 + F \sin^2(m\pi + \Delta\delta)} = \frac{1}{2} \quad (3.58)$$

より、

$$\Delta\delta = \sin^{-1}(1/\sqrt{F}) \quad (3.59)$$

を得る。次に、 $T_{\max/2}$ となる波長を $\lambda_{\max/2}$ とすると、

$$\frac{2\pi}{\lambda_{\max/2}} nd = m\pi + \Delta\delta = m\pi \pm \sin^{-1}(1/\sqrt{F}) \quad (3.60)$$

より、半値幅 $\Delta\lambda$ は、

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda_0}{\frac{m\pi}{\sin^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{F}}\right)} - \frac{\sin^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{F}}\right)}{m\pi}} \quad (3.61)$$

となり、 F が十分に大きいとき、

$$\Delta\lambda \cong \frac{1 - R_s}{m\pi\sqrt{R_s}}\lambda_0 \quad (3.62)$$

と近似できる。また、(3.62)式より次数フリッジ及び反射率 R_s が高いほうが半値幅は狭まって透過帯がよりシャープになることがわかる。また、ファブリ・ペロー型の透過スペクトルはローレンツ関数の足し合わせで表現されている[43]ため、半値幅が狭くなることで阻止帯の透過率も低下する。

第 4 章 シミュレーションによる設計とデバイス作製

4.1 要求性能

ここからは本研究が提案する蛍光イメージング向けのフレキシブルカラーフィルタについて述べていく。そこで最初にこのカラーフィルタに要求される性能について確認する。

まず、一般に蛍光強度は励起光強度の 10^{-6} から 10^{-3} 程度の強度比であり、多くの蛍光色素の励起光と蛍光は 10~30 nm の範囲でそのピーク強度が近接しているために、その 2 波長間で急激に透過率が上昇するようなロングパスフィルタが最低限要求されていた。しかし、ロングパスフィルタでは量子ドットを用いた多色イメージングや、多波長励起及び多波長蛍光の物質におけるレシオイメージング、FRET[34]の測定などに対応することは出来ないというデメリットがある。また、不要な波長帯にも透過率を持つ場合、観察対象が自家蛍光を示す場合にも余分な光を拾ってしまう可能性がある。例えばマウスの脳を GFP によって蛍光観察しようとした場合、脳自体が黄色から赤色という広めの波長帯で自家蛍光を放出するためにロングパスフィルタでは GFP による緑色のみを抽出することはできない[15]。なお、一般的にカラーフィルタは積層次第で幅広い透過率設計が可能な干渉フィルタを蛍光イメージングでは使用するが、更にこれが体内貼り付けや埋植といった環境になると放出された蛍光が様々な角度からフィルタに入射することになり、透過波長が角度依存性をもつ干渉フィルタだけでは蛍光のみを抽出することが難しくなる。そこで、笹川らは生体蛍光イメージング専用のフィルタとして、吸収フィルタと干渉フィルタを併用することを提案していた[35]。しかし吸収フィルタはその原理上自家蛍光の発生も懸念されるため、笹川らは $10^{-4} \sim 10^{-3}$ の透過率比をもつロングパスフィルタとショートパスフィルタ及び吸収フィルタを使っており、要求性能を満たすバンドパス構造を実現していた(図 4.1, 4.2)。よって、本研究でも表 4.1 のような透過率比のバランスで 10^{-6} から 10^{-3} 程度の励起光除去比を獲得することを予定して、半値幅 10 nm 以下で励起光除去率 10^{-3} を達成するカラーフィルタを、フレキシブル性を両立させながら開発することを目指した。

表 4.1 蛍光イメージングで要求される吸収フィルタと干渉フィルタの透過比

	干渉フィルタ	吸収フィルタ
角度依存性	有り 😞	無し 😊
自家蛍光	無し 😊	有り 😞
蛍光と励起光の透過率比	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	$10^{-3} \sim 10^{-2}$

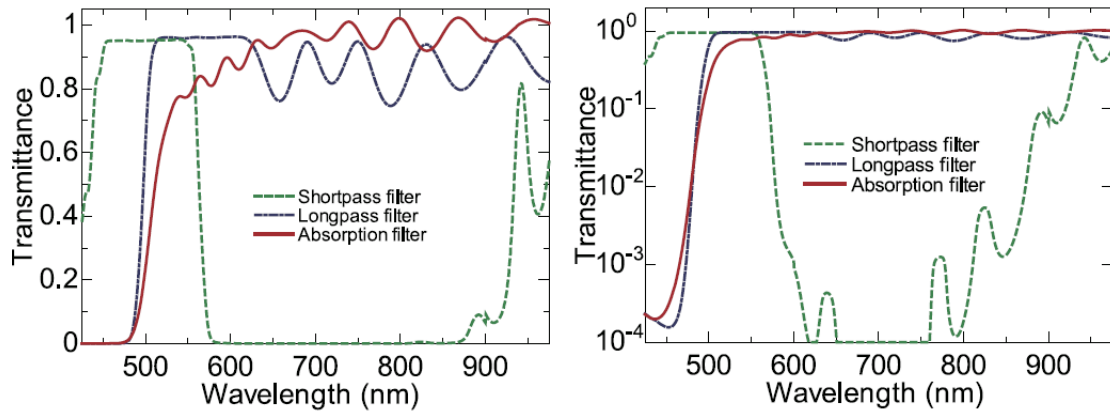


図 4.1 生体蛍光測定向けのハイブリッドフィルタの透過スペクトル[15]

左図: 線形プロット, 右図: 対数プロット

(フィルタ膜厚は LPF: 2.3 μm , SPF: 4.2 μm , 吸収フィルタ: 4.1 μm)

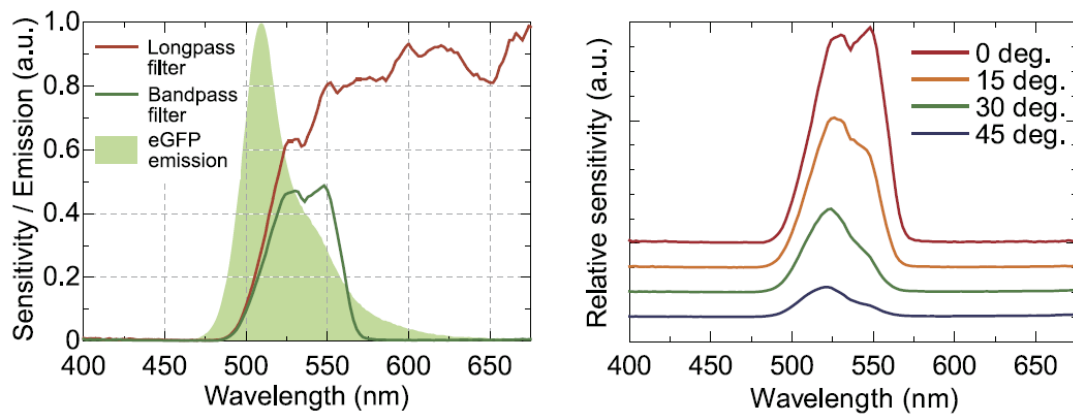


図 4.2 図 4.1 のハイブリッドフィルタの光学特性の続き

左図: 実際に発光する eGFP とハイブリッドフィルタの検出感度の比較

右図: ハイブリッドフィルタの角度依存性

4.2 1/4 波長積層型とファブリ・ペロー型の比較

次に, 4.1 節で述べた性能とフレキシブル性を両立するにあたって 1/4 波長積層型とファブリ・ペロー型のどちらのフィルタを利用するかについて比較, 検討を行った。

① 1/4 波長積層型を利用する場合

1/4 波長積層型を用いる場合, バンドパスフィルタを構成するためにエッジフィルタの LPF と SPF を重ね合わせることになる。そこで, まずは 3.6 節-④において図 3.7 を参考にして, TiO_2 と SiO_2 のような一般的な高屈折率層と低屈折率層を仮に 20 回ほど積層($n_H = 2.3, n_L = 1.46$ のとき, 繰り返し 1 回で 154 nm の厚み)してもエッジ左側では 10^{-2} , エッジ右側では 10^{-1} 程度の透過率比しか得られないことがわかる。そのため, 3.6 節-⑤における図

3.8 より、エッジフィルタにおいて透過率が最低をとる阻止帯の中心の透過率を考えると、こちらでは 9 回の繰り返し数で 10^{-3} の透過率比を得られる(11 回の繰り返し数で 10^{-4} の透過率比)とわかる。しかし、3.6 節-③によれば、2 つの材料の屈折率比が大体 1.1 のとき、透過帯から阻止帯中心までの波長差が 10 nm, または 1.2 のときで 30 nm 程度であり、屈折率比が小さくないと緩やかなエッジとなってしまう、10 nm 以下の半値幅を実現できない。また、阻止帯中心の透過率は屈折率差が大きいほど小さくなるため、透過率の低減とエッジの急峻さはトレードオフになる。そして、仮に 9 回の繰り返し数でフィルタを実現(厚みは $154 \times 9 = 1386$ nm, バンドパス構造なら $1386 \times 2 = 2772$ nm)しようとしても、本研究では有機材料を使ってフレキシブル性を得るため、成膜プロセスの精度が従来の無機材料による真空蒸着の方式に比べて悪く、繰り返し数が多いと作製が非常に難しくなることが考えられる。なお、波長 580 nm から 30 nm 未満の波長差の地点に阻止帯の中央エッジをもつためには屈折率比が 1.18 未満である必要があり、理想的に屈折率が 1.46, 1.73 の 2 つの材料を仮定して 0.1%の透過率(透過帯はほぼ 100%の透過率と仮定)を阻止帯中央で得るためには 79.5 nm の高屈折率材料と 94.2 nm の低屈折率材料を 24 回ずつ積層した 4168 nm の膜厚が必要になり、このときの最小曲げ半径は少なくとも 2.5 mm 以上である。また、本研究のように高分子と無機材料を交互に成膜する場合は、成膜を一つの蒸着機の中で行えないため、1 つの膜を成膜するごとに別の装置へデバイスを出し入れすることになり、現実的でない(繰り返し数 24 回のとき、成膜回数は 48 回)。よって、本研究には 1/4 波長積層型の利用は向かないとわかった。

② ファブリ・ペロー型を利用する場合

次に、ファブリ・ペロー型を利用する場合について考える。まず、ファブリ・ペロー型の基本的な構造は誘電体層 1 層とそれを挟む反射層 2 層の 3 層のため、本研究のような有機材料の利用によってプロセス精度や歩留まりが悪く、装置への出し入れの手間があるものとは相性がいい。また、ファブリ・ペロー型フィルタは誘電体層の膜厚によって透過ピークを調節可能であるが、膜厚を更に増していくと、(3.51)式においてフリンジ次数 m が 1 つ上がった同じピーク波長の透過スペクトルを得られる。さらに、(3.62)式によればフリンジ次数が高いほど透過帯の半値幅は狭くなり、ピークと阻止帯の透過率比も向上するため、誘電体層の膜厚を増すだけで、積層回数を増やすことなく半値幅と透過率比を向上させることが出来るとわかる。次に、反射層については金属膜を利用することがフレキシブル性にとってネックとなりそうであるが、ファブリ・ペロー型では高々 20~40 nm 程度の厚みの金属膜を用いることでもフィルタを実現できるため、本研究ではこの金属膜厚と誘電体膜厚、及びフリンジ次数に応じた半値幅と透過率比についてシミュレーションを用いて検討を重ね、要求性能を満たすフィルタをファブリ・ペロー型で実現することに決定した。

4.3 材料選定と成膜プロセス

次に、シミュレーション設計の前に本研究のファブリ・ペロー型フィルタに用いる材料について検討した。

① 金属層

図 4.3 に主な金属材料の反射率特性について示した。この図からわかるように、可視光全域にわたってフラットで高い反射率をもつ銀を本研究では用いることにした。また、一般的にもカラーフィルタには通常銀が用いられることが多いが、アルミニウムも同様に高い反射率特性を有しており、これは近紫外域にも反射率をもつことから、アルミニウムが使われる場合もある。また、金は可視光領域においては反射率が歪であり低いが、大気中での劣化や薬品への耐性などが高いという理由で近赤外領域での利用には向いているといえる。

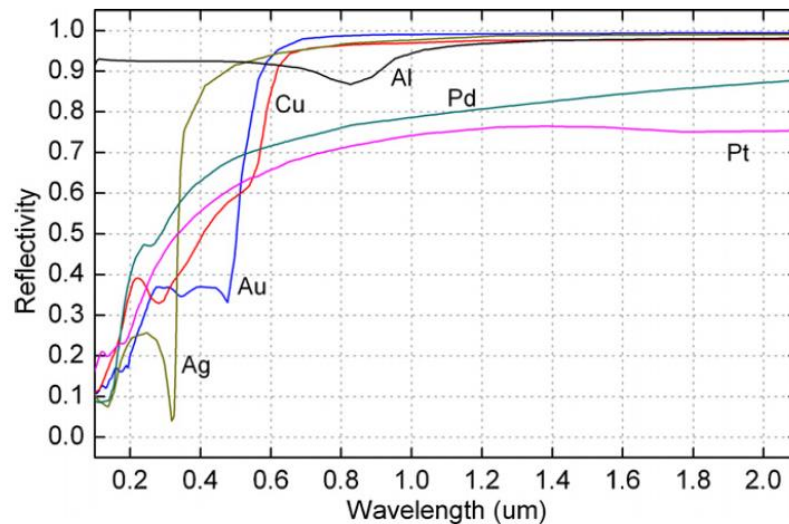


図 4.3 主な金属材料の反射率特性[36]

また、銀は真空蒸着法によって成膜される。この手法では、まず単体の銀が耐熱容器(るつぼ)に充填された後にチャンバー内が高真空状態($10^{-5} \sim 10^{-4}$ Pa)に保たれる。そして次にくつぼに電流が流されて加熱されていく。すると、高温となった銀はやがて気化してくつぼから同心円状にチャンバー内へ広がっていく。そしてこのとき、くつぼ上部に成膜したいデバイスを事前に取り付けておけば、放射された銀がデバイスへ付着して冷却されることで、銀を再度固化させ成膜することが出来る。また、この一連の行程が高真空中で行われ理由は、気化して浮遊した銀がチャンバー内の気体に阻害されて流量や向きが変化してしまうことや、化学反応で汚染されることを防ぐためである。さらにこのとき、銀はくつぼから放射状に広がっていくため、くつぼの直上が最も厚く成膜されて中心から離れるにつれて薄くなっていく。よって原理的には銀膜厚が多少偏りを生じてしまうことになる。そこで、実際に

フィルタを作製する前に銀の膜厚ばらつきについて検証した(図 4.4)。また、基板は 76×52 mm のガラス基板であり、本研究の膜厚測定には触針式の膜厚段差計(Bruker 社, Dektak XT Stylus Profiler)を用いた。また、この結果から、中心からおよそ半径 20 mm ずれることで±1~2 nm の膜厚ずれが生じ、各位置における表面粗さは±1.5~2.5 nm ほどになることが分かった。

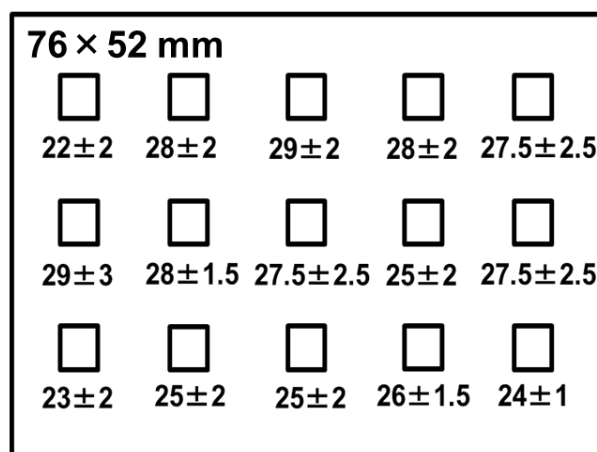


図 4.4 真空蒸着における銀の膜厚分布

② 誘電体層

通常、誘電体層では無機材料においてはその透明さから高屈折材料には TiO_2 、低屈折材料には SiO_2 などがしばしば用いられるが、本研究ではフレキシブル性の両立の為に誘電体層には高分子材料を用いる。また、高分子材料はその構造から熱に弱いものが多く、真空蒸着法などを用いることが出来る材料が少ないため、スピncコートやディップコート、スプレーコートなどを始めとしたウェットプロセスが主となるが、これらはいずれも膜厚制御性やばらつき、表面の粗さなどに難点があった。しかし、カラーフィルタでは膜厚コントロール性や表面粗さの低減が重要であるため、本研究では化学気相成長法というドライプロセスを用いることが出来るパリレンを使用することで、膜厚制御性及び精度と柔らかい高分子材料の利用を同時に達成できる。ちなみに、成膜されたパリレンは無色透明であり、光学特性としても十分である。また、図 4.5 にパリレンの一般的な分子構造を示した。なお、本研究で使したパリレン(KISCO 社: diX-SR (屈折率: 1.65, 消衰係数: 0))[38]は分子構造が非公開であるため正確な構造は掲載できないが、図 4.5 の構造におおよそ近いものであると思われる。

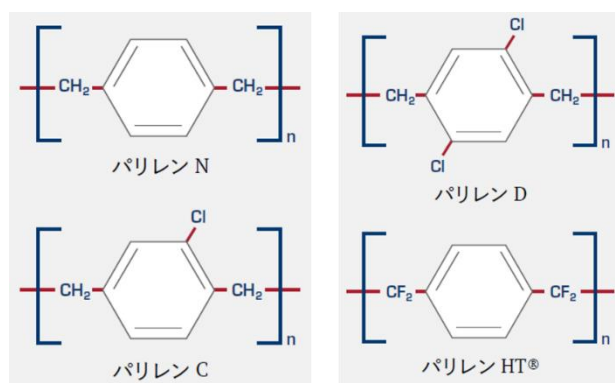


図 4.5 パリレンの分子構造[37]

パリレンは真空蒸着のように特定の供給位置から原料が放射されるわけではなく、気体のモノマー分子が成膜対象のあらゆる面にまんべんなく接触して成膜されるため、対象全体に非常に均質な薄膜を得られることが特徴である。また、パリレンはデバイスの凹凸面や隙間にも入り込んで製膜されるため、高いバリア性を付与することも出来、デバイスの封止膜に利用されることも多い。

次に、パリレンの成膜プロセスについて述べる(図 4.6)。パリレンの成膜は大体 13 Pa 程度の低真空下で行われ、図 4.6 に示すように大きく分けて 3 ステップで成される。まずステップ 1 では原料となる固体のパリレンダイマー(二量体)を約 150 °C で気化される。次に、ステップ 2 ではそのダイマーガスが約 680 °C で熱分解され、メチレンーメチレン結合が切断されて両端がラジカル化されたパラキシリレン・モノマーが形成される。そして最後にステップ 3 ではこのモノマーガスが室温の真空チャンバーに導入されて基材へと蒸着・重合されていく。

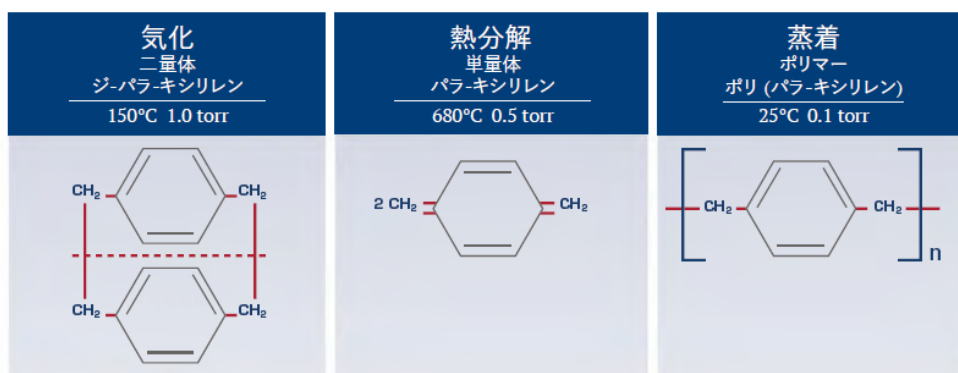


図 4.6 成膜プロセス中のパリレン

次に、実際にフィルタを作製する前にパリレンの膜厚制御性について検証した。また、パリレンの膜厚は原料粉末の質量に依存し、その結果を図 4.7, 4.8 に示す。パリレン膜厚は材料の質量に対しおよそ線形に増加していくものの、図 4.8 からわかるように、5%前後の膜厚誤差であることが多いが、大きいときで 10%ほどになることがわかった。

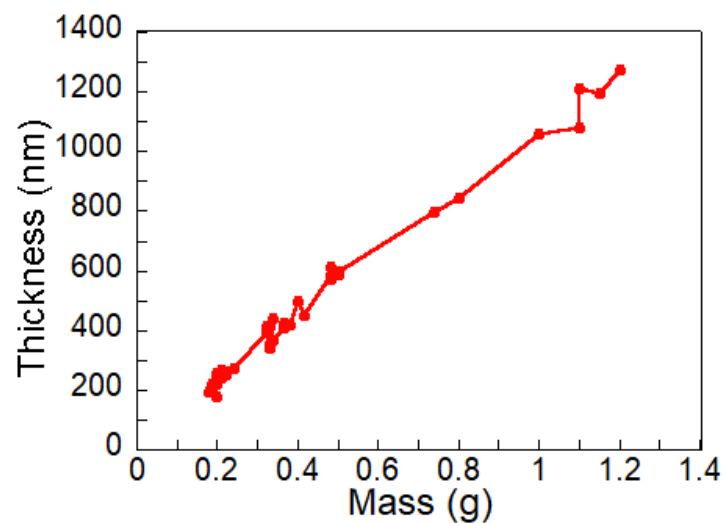


図 4.7 パリレンの粉末質量と膜厚の関係

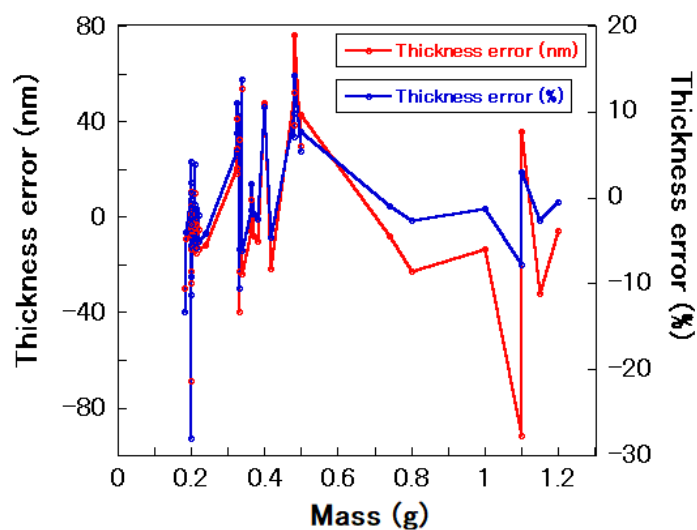


図 4.8 パリレンの粉末質量と膜厚誤差の関係

次に、パリレンのフレキシブル性を比較するため、パリレン、 SiO_2 、Ag のヤング率と最大曲げ応力(この値より強い曲げ応力がかかると破壊される)について表 4.2 にまとめた。ヤング率 E は(4.1)式に示すように、材料が伸び縮みした際の歪み ε とそのときの引張応力 σ の関係に対する比例係数であり、ヤング率が高い材料ほど同じ歪み量に対して強い引張応力がかかる。なお、引張でない曲げのケースにおいてもそれは本質的に収縮と伸長の組み合わせであるため、曲げで一番強い引張応力がかかっている(一番伸びている)デバイス表面部分には(4.1)式を同様に使うことが出来る。また、表 4.2 からわかるようにパリレンは SiO_2 に比べて同じ曲げ応力がかかった際は同程度の耐久性しかないものの、ヤング率が約 1/20

であるため、曲げによって同等の歪みがかかってもかかる応力が SiO_2 の 1/20 程度になる。そのため、最大曲げ応力に到達してしまう歪み限界は $(60/3600)/(68/73000) = 17.9$ 倍大きく、パリレンは SiO_2 に比べて柔軟性があるといえる。

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (4.1)$$

表 4.2 有機高分子材料と無機材料のヤング率と最大曲げ応力

	Parylene [37]	SiO_2 [39]	Ag [40]
Young's Modulus E (MPa)	3600	73000	82000
Maximum bending stress σ_{\max} (MPa)	60	68	180

③ 基板

基板にも②と同様にパリレンを用い、本研究では約 $1\mu\text{m}$ の厚みである。

4.4 シミュレーションによる設計と作製結果

4.4.1 シミュレーション環境

本研究では最初にシミュレーションを用いてデバイスの設計をした。幸いなことに最近ではインターネット上や無料のソフトを使って比較的簡単に光学シミュレーションをすることが出来る。そして、本研究では膜厚測定装置の製造で知られる米国のフィルメトリクス社がインターネット上において無料で公開している薄膜反射率シミュレーション(<https://www.filmetricsinc.jp/reflectance-calculator>)を使用した。

また、第 3 章で述べたように、光学薄膜の理論は光の透過、反射、吸収の 3 要素を原理として構成されており、それらはフレネルの関係式((3.14)式)により記述される。また、とりわけ光吸収の現象についてはランベルトの式により記述される。そしてフレネルの式では各層の膜厚 d 、屈折率 n 及び消光係数 k (=複素屈折率)がパラメータとなっているため、本シミュレーションでもこの 3 つの値を入力値とする。今回の構造では銀とパリレンを材料に用いるが、それらの屈折率 n と消光係数 k は、

銀 : フィルメトリクス社によって事前に用意されているデータ[41]

パリレン : 屈折率 $n = 1.65$, 消光係数 $k = 0$ [36](KISCO 社より)

として、350 nm から 850 nm の波長範囲で 1 nm 毎に透過率を取得した。

4.4.2 シングルフィルタのシミュレーションと作製結果

① シングルフィルタの構造

最初に、図 4.9 のような単一構造のフィルタ(シングルフィルタと呼ぶことにする)につい

てシミュレーション上で確認しつつ、まずはガラス基板上に作製することから始めた。なお、本研究では可視光の中心である緑色(550 nm)を透過するフィルタを作製していく。

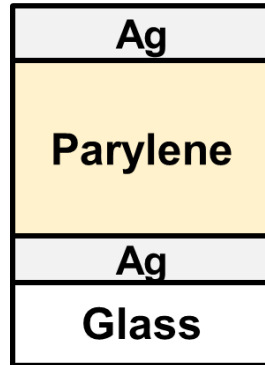


図 4.9 シングルフィルタの構造

② 誘電体層の膜厚

最初に誘電体層の膜厚の決定を行う。ピーク波長 λ_0 に対応する誘電体膜厚は、本研究ではシミュレーション上で実際の値を手探りで得た。また、その結果であるフリンジ次数 m と誘電体層膜厚 d の関係を表 4.3 に示す。なお、現段階では金属層厚みはひとまず 25 nm に設定されている。また、3.7 節-②より、

$$d_{m+1} - d_m = \lambda_p / 2n \quad (4.2)$$

であるから、誘電体膜厚はフリンジ次数が 1 つ上がるごとに $(550/2) \cdot 1.65 = 166 \text{ nm}$ ほど増してしまうと計算することも出来る。

表 4.3 ピーク波長 $\lambda_0 = 550 \text{ nm}$ におけるフリンジ次数 m と誘電体層膜厚 d の関係

フリンジ次数 m	誘電体膜厚 d
0	109
1	275
2	442
3	609
4	774
5	940
6	1106

③ シミュレーションによる透過率特性

次に、誘電体層膜厚を 275 nm とした 1 次のフィルタ、940 nm とした 5 次のフィルタ、1106 nm とした 6 次のフィルタの透過率特性を図 4.10 に示す。このとき、誘電体層の膜厚を増すことで同じ 550 nm の地点に波長ピークが現れていてもより鋭い形状のスペクトル

となっており、半値幅、除去比ともに向上していくことがうかがえる(高次の透過帯)。また、フリンジ次数が上がっても透過率はさほど減少しないこともわかった。しかしその反面 550 nm 以外にも多数のピークが出現してしまっており、シングルフィルタでは特に透過率比についても高い性能が得られないことがわかった。

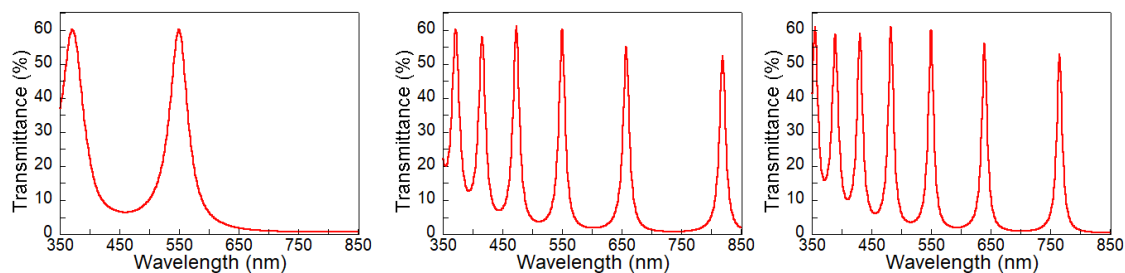


図 4.10 シミュレーションによるシングルフィルタの透過率特性

(左図: 1 次 ガラス基板, Ag: 25, 25 nm, パリレン: 275 nm,
中央図: 5 次 ガラス基板, Ag: 25, 25 nm, パリレン: 940 nm,
右図: 6 次 ガラス基板, Ag: 25, 25 nm, パリレン: 1106 nm)

④ 作製したフィルタの透過率特性

次に、シミュレーション同様に 5 次, 6 次のシングルフィルタを実際に作製し、透過率を測定した結果を図 4.11 に示す。作製プロセスについては、4.4.3 節-④でデュアルフィルタの作製法にまとめて述べた。また、光学測定は V-570(日本分光)を用いて、 2×2 mm 程度の面積において、あらかじめ取得されたベース透過強度とフィルタを通した際の透過強度の比率の平均を求めることで算出されている。そして、6 次のフィルタについては得られた赤線の透過スペクトルに対し、すべての材料を同膜厚として、屈折率を変化させることで可能な限りのフィッティングを施したところ、パリレンの屈折率を 1.71 とした際に図に示したような一致が見られた。また、透過率については実際のフィルタでは 0.7 倍程度に減少しており、これは銀とパリレンの表面粗さが理由の一つとして考えられる。しかし、阻止帯の透過率についてはずれることなく、これによって、2 段に積層した後にもピーク透過率の減少は予想されるものの阻止帯透過率は劣化することなく、最終的な透過率比についてはシミュレーションと実際において大きな違いが生じないことが予想された。

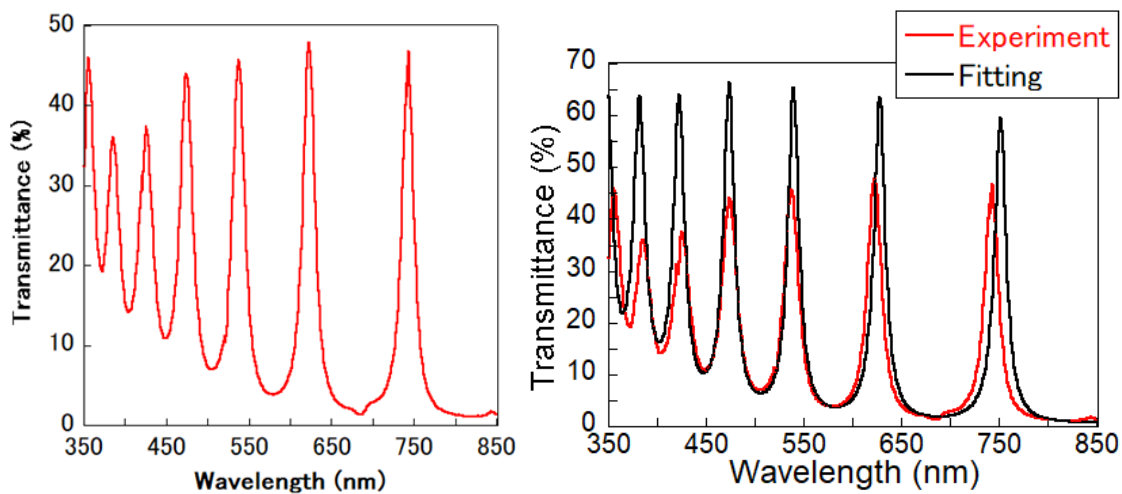


図 4.11 作製したシングルフィルタの透過率特性
 (左図: 5 次 ガラス基板, Ag: 21, 24 nm, パリレン: 945 nm,
 右図: 6 次 ガラス基板, Ag: 21, 23 nm, パリレン: 1042 nm)

4.4.3 デュアルフィルタのシミュレーションと作製結果

① デュアルフィルタの構造

次に、シングルフィルタよりも高い透過率比を得るために図 4.12 のような 2 重構造のフィルタ(デュアルフィルタと呼ぶことにする)を作製した。このとき、特に中央の銀は両端の銀に比べて 2 倍の厚みがあり、これはシングルフィルタを 2 回重ねた状況に一致している。

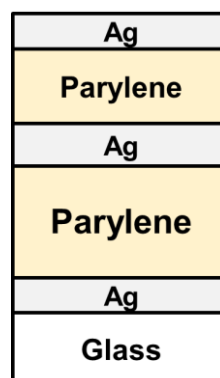


図 4.12 デュアルフィルタの構造

② 低次のデュアルフィルタ

最初に、図 4.13 に 1 次と 2 次という比較的低次のフィルタを重ねたデュアルフィルタにおける、シミュレーションと実際に作製したときの透過率特性を示す。また、これらの結果からわかるように、デュアルフィルタでは主に 550 nm のピーク波長のみが透過し、それ以

外のピーク波長は互いのフィルタによって抑制されていることがわかる。しかし、パリレンは真空蒸着などの無機材料の成膜プロセスと比べて膜厚制御性が難しいため、2つのフィルタのピーク透過率(誘電体膜厚で決まる)をマッチさせることが難しく、透過率がやや低めになった。

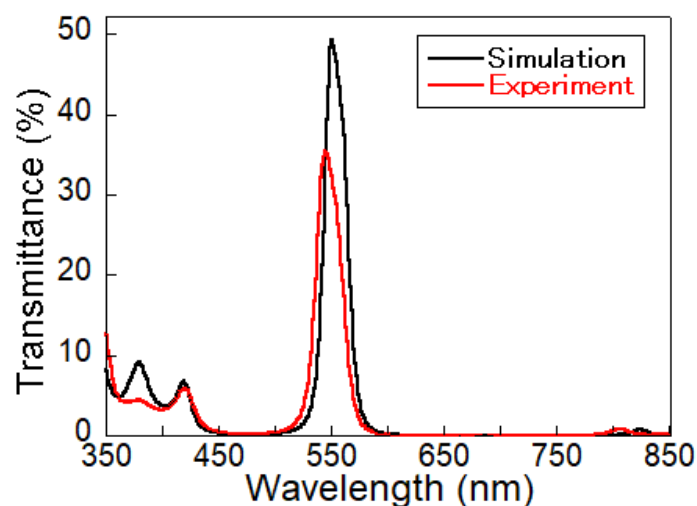


図 4.13 1 次と 2 次のデュアルフィルタの透過率特性 (シミュレーション)
(シミュレーション: ガラス基板 Ag: 25, 50, 25 nm, パリレン: 282, 450 nm
実際の作製: Ag: 25, 50, 25 nm, パリレン: 412, 250 nm)

③ 要求性能を満たすデュアルフィルタの設計

次に、ファブリ・ペロー型のフィルタは(3.53)式より反射層と誘電体層における反射率を高めることで透過率比と半値幅がさらに向上するため、 10^{-3} の透過率比を達成するような組み合わせの次数と銀膜厚を併せてシミュレーションした。図 4.14 に 5 次と 6 次のデュアルフィルタについて、銀膜厚が 25, 30, 35, 40 nm の場合について波長領域を 550 nm 付近に拡大したものを示した。また、表 4.4 にその中で重要な光学特性を示した。結果的には、銀が 30 nm のときに 10^{-3} の透過率比は 550 nm から 20 nm ずれた 530 nm 地点で得ることが出来、30 nm 以上の厚みであれば理想的には本研究における要求性能を達成できることになり、このときの誘電体厚みは 948nm, 1114 nm であるため、基板の厚みを抜けばフィルタ厚みは約 $2.3\mu\text{m}$ になる。なお、図 4.10 で示されるシングルフィルタの場合の 5 次, 6 次の誘電体膜厚と、デュアルフィルタにおける 5 次, 6 次の誘電体膜厚は微量に異なっている。

また、実際のデバイス作製ではシミュレーションのような理想的な透過率を得ることは難しいと予想して、 10^{-3} の透過率比の達成についてはやや余裕を持たせた設計にして、まずは確実に 10^{-3} という透過率比を得るため銀膜厚を 35, 70, 35nm で作製することにした。よって、具体的にはピーク波長 550 nm の地点で透過率は 24.7%であり、そこから低波長

側に向かう程透過率は落ちていき、536nm の地点でついに 0.024%の透過率となって 10^{-3} の除去比を得る想定である。これは蛍光測定においては 536nm 未満の波長をもつレーザ光を励起光として用いた際に波長 550nm の蛍光のみを抽出することのできるフィルタとして機能することを意味している。

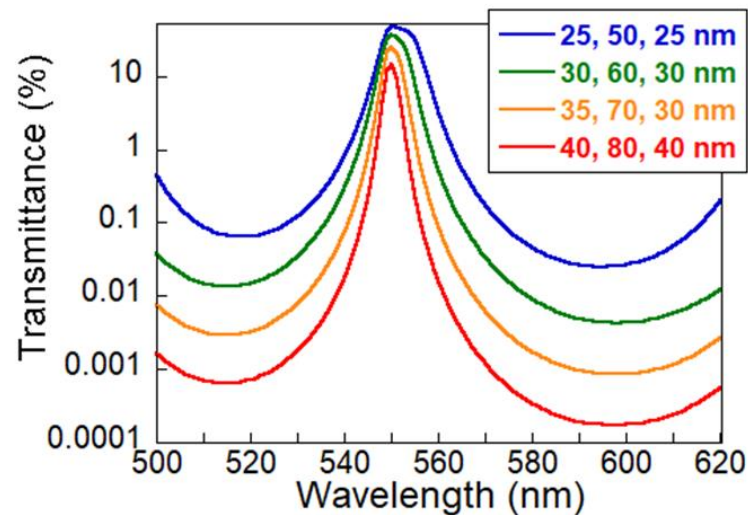


図 4.14 5 次と 6 次のデュアルフィルタにおける銀膜厚を変化させた場合の比較
(ガラス基板 Ag: 25, 50, 25 nm, パリレン: 1114, 948 nm)

表 4.4 5 次と 6 次のデュアルフィルタの各銀膜厚における光学特性

	25nm	30 nm	35nm	40nm
ピーク透過率 (%) (波長 550 nm)	48.5	36.8	24.7	14.6
半値幅 (nm)	9	7	5	4
ピーク左側の 最低透過率波長 (nm)	518	515	515	513
ピーク左側の最低 透過率 ($\times 10^{-2}$ %)	6.4	1.4	0.29	0.065
透過率比 ($\times 10^{-3}$)	1.3	0.38	0.12	0.045
透過率比 10^{-3} となる波長 (nm)	なし	530	536	539

④ フレキシブルな高次デュアルフィルタの作製

図 4.15 に本研究で作製した 2 段ファブリ・ペロー型のフレキシブルカラーフィルタの各層のプロセス概要図を示した。また、以下にその具体的な作製プロセスについて順に述べる。

- ① ガラス基板に剥離補助剤であるフッ素系ポリマー溶液(3M 社, Novec 1700 と 7100 の混合溶液(1:6))をスピコートした(滴下量: $100\mu\text{l}$, 回転速度: 2000 rpm, 回転時間: 60 s)。
- ② 銀を膜厚 35 nm を目標に真空蒸着した(真空度: $3.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 膜厚レート: $0.3 \sim 0.5 \text{ \AA/s}$)。実際の膜厚は約 36.5 nm であった。
- ③ パリレン(KISCO 社, diX-SR)を化学気相成長法によって膜厚 1114 nm (6 次)を目標に製膜した(真空度: 5~30 Pa, パリレン粉末: 1.0 g)。実際の膜厚は 1167 nm であった。
- ④ 銀を膜厚 70 nm を目標に真空蒸着した。実際の膜厚も 70 nm であった。
- ⑤ パリレンを化学気相成長法によって膜厚 948 nm (5 次)を目標に製膜した(0.94 g)。実際の膜厚は 963 nm であった。
- ⑥ 銀を膜厚 35 nm を目標に真空蒸着した。実際の膜厚は 37 nm であった。
- ⑦ 完成したデバイスの周囲をカッターで切り込み, 破れないようにピンセットを使いながら丁寧に剥離した(図 4.16)。

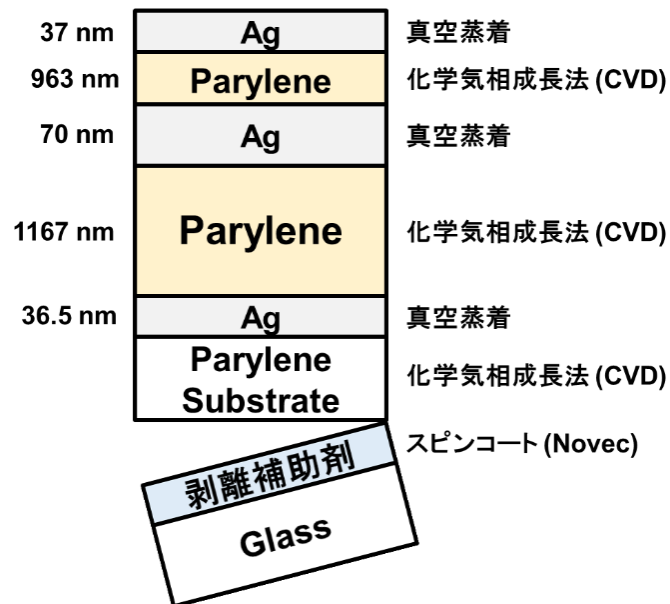


図 4.15 2 段ファブリ・ペロー型フレキシブルカラーフィルタの作製方法

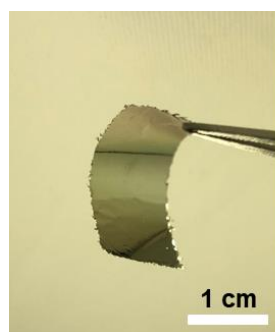


図 4.16 完成したフィルタの写真

⑤ 完成した 2 段ファブリ・ペロー型フレキシブルフィルタの光学特性

次に、作製したフィルタの光学特性を図 4.17 に示す。結果としては、ピーク透過率が波長 560 nm で 5.4%, 半値幅が 3 nm である。また、右図はピーク波長付近を拡大し、対数プロットで表示したものである。透過率 0.1%未満においては光学測定器(日本分光, V-570)の検出感度とノイズにより正しい透過率が測定できなかったが、少なくとも 560 nm からの波長差 ± 20 nm 以上において、透過率比 10^{-2} 未満を達成していることまではわかった。

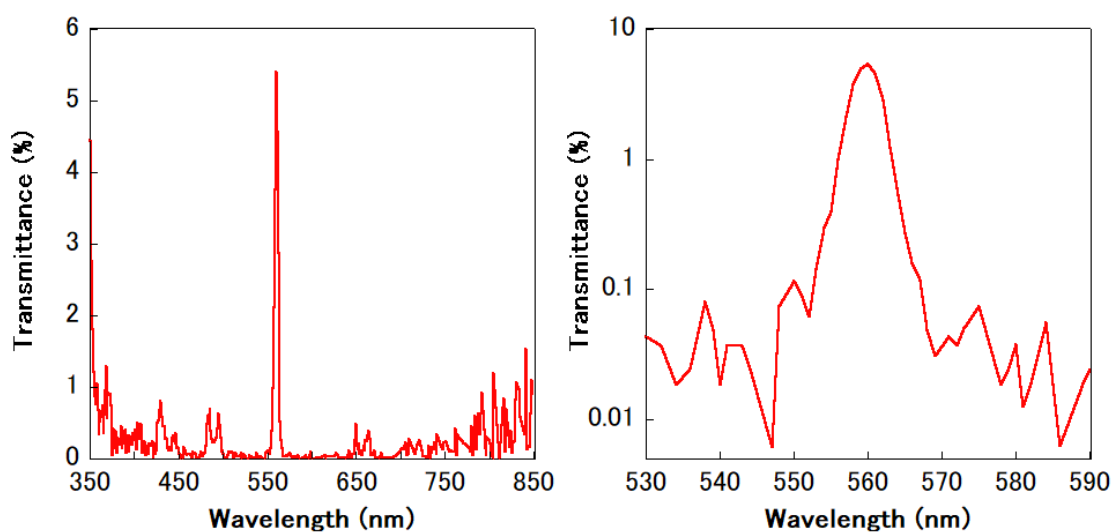


図 4.17 完成したフィルタの透過率特性

4.5 シミュレーションによる考察

4.5.1 誘電体膜厚のずれによる影響

① シングルフィルタの場合

次に、誘電体膜厚がデバイス作製時にずれてしまった時の影響について考えた。一般的な無機材料で使う真空蒸着法では堆積されていく膜厚を水晶振動子の膜厚センサでモニタ

リングして精密にコントロールすることが出来るが、本研究で用いるパリレンの場合は装置内へ導入する粉末の質量に膜厚が依存してばらつきも大きい。(3.55)式によればシングルフィルタの場合は誘電体膜厚 d にピーク波長 λ_p は比例するから、予定していた膜厚 d が A%ずれてしまった場合、ピーク波長も予定していた波長 λ_p から A%ずれることになる。また、5 次と 6 次のシングルフィルタについて膜厚が 10 nm ずれてしまった場合のシミュレーション結果について図 4.18 と表 4.5, 4.6 にまとめた。結果的に 5 次のフィルタでは膜厚が 10 nm ずれることで、ピーク波長は 5~6 nm ずれた。また、6 次のフィルタでは膜厚が 10 nm ずれることで、ピーク波長は 4~5 nm のずれとなった。なお、透過率と半値幅についてはいずれの次数の場合でも変化はほとんどなかった。

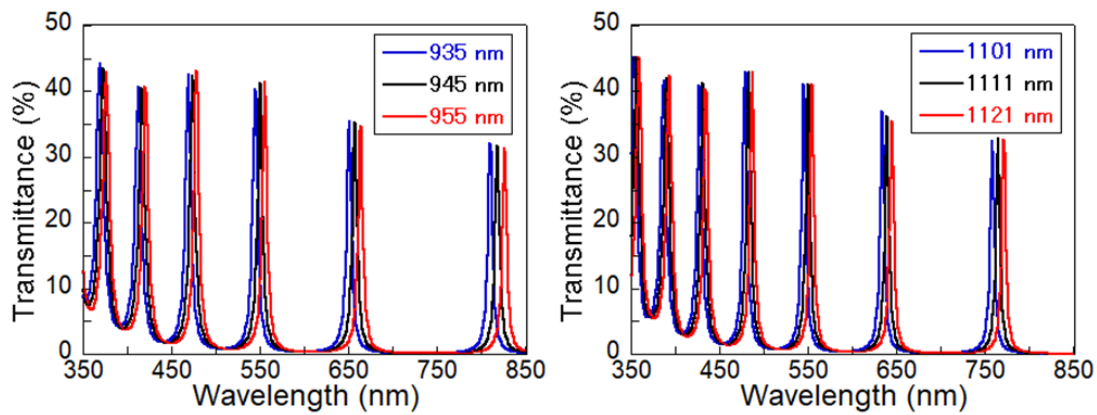


図 4.18 シングルフィルタにおいて誘電体膜厚がずれた場合
(左図: 5 次 ガラス基板, Ag: 35 nm
右図: 6 次 ガラス基板, Ag: 35 nm)

表 4.5 シングルフィルタにおいて誘電体膜厚がずれた場合 (5 次)

	935 nm	945 nm	955 nm
ピーク波長 (nm)	544	550	555
ピーク透過率 (%)	40.3	41.3	41.4
半値幅 (nm)	7	7	8

表 4.6 シングルフィルタにおいて誘電体膜厚がずれた場合 (6 次)

	1101 nm	1111 nm	1121 nm
ピーク波長 (nm)	545	550	554
ピーク透過率 (%)	41.1	41.0	41.0
半値幅 (nm)	6	7	7

② デュアルフィルタの場合

デュアルフィルタの場合の誘電体膜厚のずれについて考えた。今回は下段(6次)が理想的に製膜された場合における上段(5次)のマッチングについて検討し、図 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 では上段(5次)の誘電体膜厚がずれたことを想定した。結果的には、5 nm ずれるとピーク透過率は 24.7%から 17.2%, 12.7%と約半分程度になり、10 nm ずれると 6.46%, 5.55%と、更にその半分(1/4)程度に減少する。また、透過率の減少は、膜厚が薄めにずれてしまった場合の方がやや小さい。今回の作製したフィルタは 5.4%のピーク透過率であったため、このシミュレーションと比較すると、大体 10 nm ほど膜厚がずれてしまったことと考えられる。なお、膜厚ずれが±15 nm 以上の場合は二つのフィルタのピークが分かれてしまい、透過率が低めのピークが2つ生じてしまう。

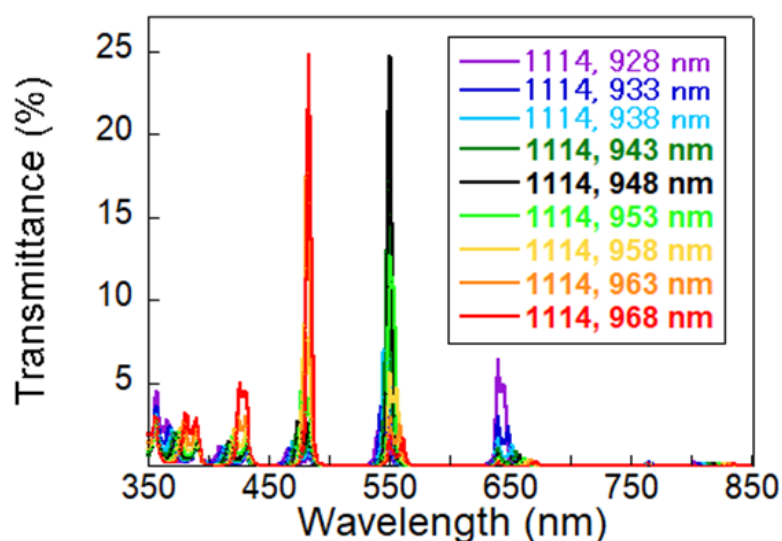


図 4.19 デュアルフィルタにおいて誘電体膜厚がずれた場合 (5 次と 6 次)
(ガラス基板 Ag: 35, 70, 35 nm)

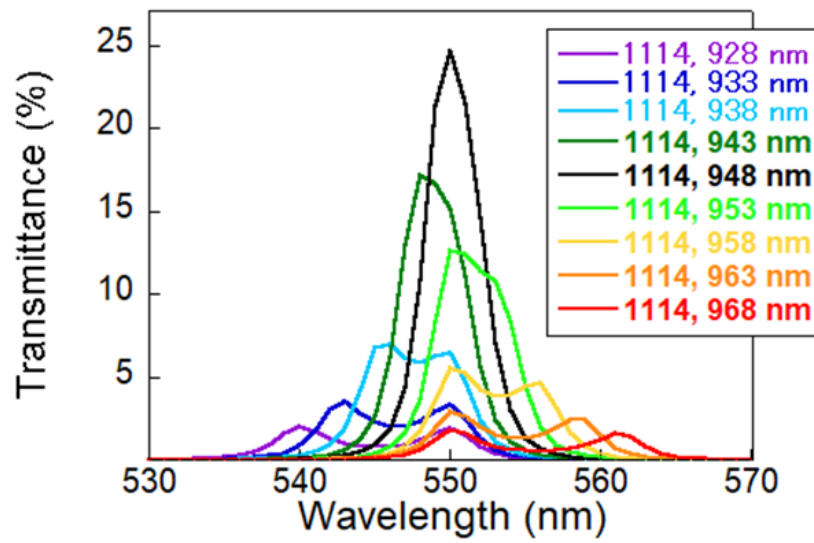


図 4.20 デュアルフィルタにおいて誘電体膜厚がずれた場合 (5 次と 6 次)

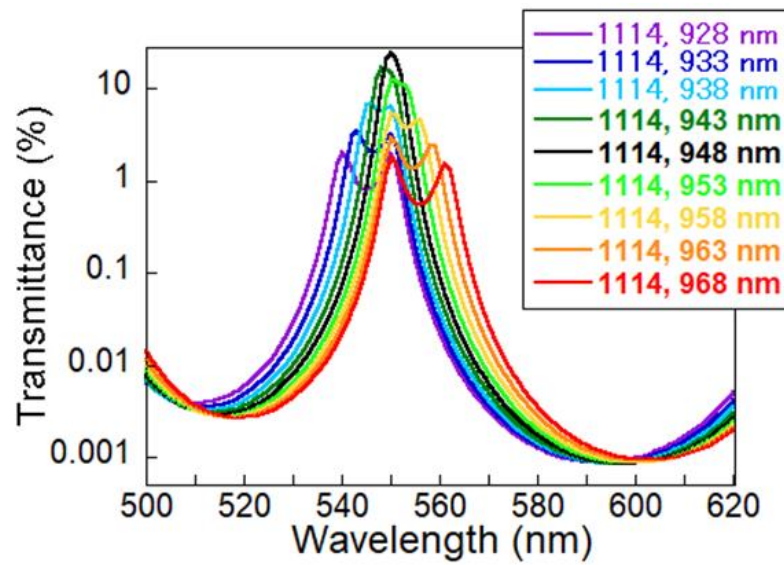


図 4.21 デュアルフィルタにおいて誘電体膜厚がずれた場合 (5 次と 6 次)

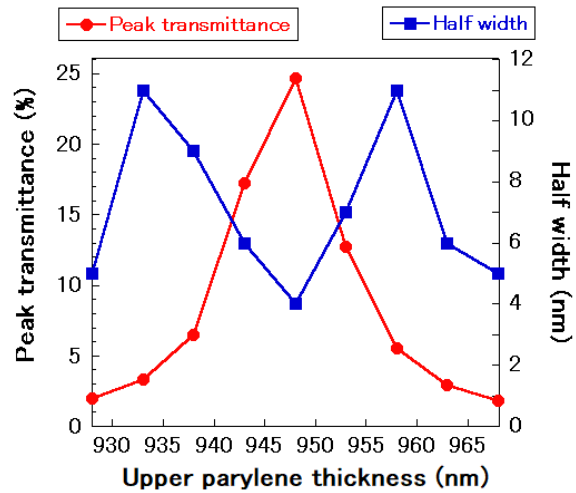


図 4.22 デュアルフィルタにおいて誘電体膜厚がずれた場合（5 次と 6 次）

4.5.2 反射膜厚のずれによる影響

① シングルフィルタの場合

今度は反射層の膜厚がずれてしまった場合について考えた。ここではシングルフィルタにおいて上下とも 35 nm の銀薄膜を製膜することを想定した上で、片方が 3 nm ずれてしまった場合についてのシミュレーション結果を図 4.23 と表 4.7, 4.8 に示す。これによると、銀膜厚のずれによっては、ピーク波長自体はずれないものの、ピーク透過率が落ちてしまうことがわかった。

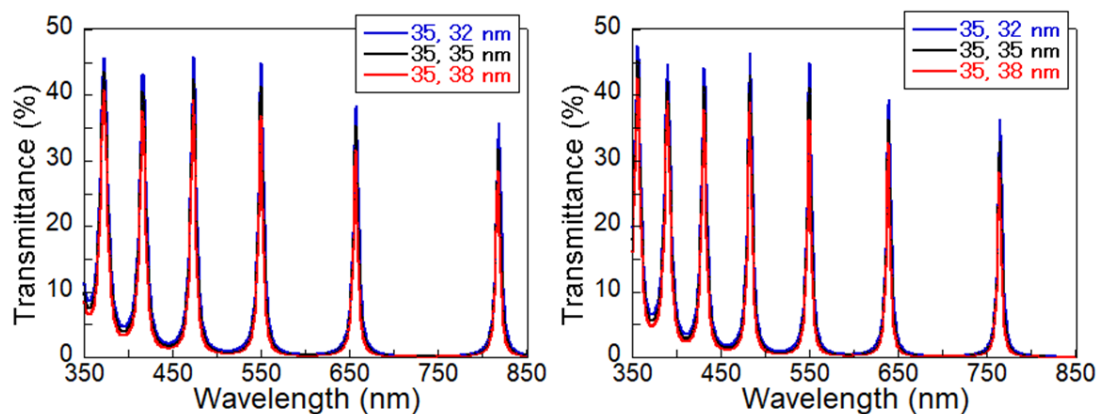


図 4.23 シングルフィルタにおいて銀膜厚がずれた場合

（左図: 5 次 ガラス基板, パリレン: 945 nm

右図: 6 次 ガラス基板, パリレン: 1111 nm)

表 4.7 シングルフィルタにおいて銀膜厚がずれた場合（5 次）

	32 nm	35 nm	38 nm
ピーク波長 (nm)	550	550	550
ピーク透過率 (%)	44.7	41.3	36.7
半値幅 (nm)	8	7	7

表 4.8 シングルフィルタにおいて銀膜厚がずれた場合（6 次）

	32 nm	35 nm	38 nm
ピーク波長 (nm)	550	550	550
ピーク透過率 (%)	44.8	41.0	36.1
半値幅 (nm)	7	7	7

② デュアルフィルタの場合

次に、デュアルフィルタにおいて銀膜厚がずれてしまった場合について考えた。今回は作製したデュアルフィルタと同じ 5 次と 6 次の場合についてシミュレーションをした。また、その結果を図 4.24 に示した。①で考えたシングルフィルタ同様、デュアルフィルタにおいても透過率にはやや変化があるものの、ピーク波長のシフトは 1~2 nm 程度しか見られない。

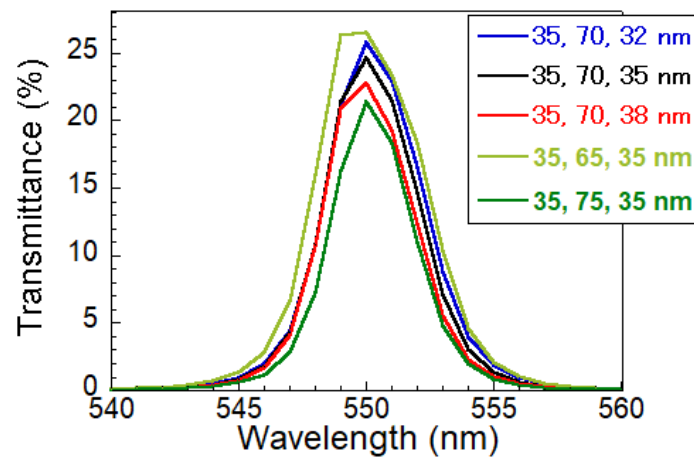


図 4.24 デュアルフィルタにおいて銀膜厚がずれた場合（5 次と 6 次）
（ガラス基板 パリレン: 1114, 948 nm）

4.5.3 ガラス基板とフレキシブル基板の違いによる影響

次に、5 次と 6 次のデュアルフィルタをガラス基板上とフレキシブル基板上に作製した際の違いについて検討した。なお、フレキシブル基板は 1245 nm のパリレンである。結果としては図 4.25 に示すようにピーク波長がずれることはなかったが、ガラス基板の時はピーク透過率が 20.7%，フレキシブル基板の時は 22.8%となった。これにより、基板厚みが他の光学薄膜に近い厚みを持っているため、これが反射防止膜として機能して若干の透過率向上を生じることが示された。

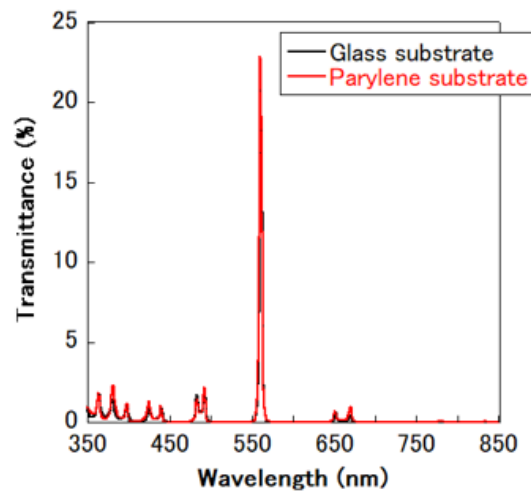


図 4.25 ガラス基板上とフレキシブル基板上にデュアルフィルタを作製したときの違い
(黒線: 6 次と 5 次 ガラス基板, Ag: 35, 70, 35 nm, パリレン: 1095, 931 nm
赤線: 6 次と 5 次 パリレン基板: 1245 nm, Ag: 35, 70, 35 nm, パリレン: 1095, 931 nm)

4.5.4 パリレン基板の膜厚による影響

① シングルフィルタの場合

4.5.3 節ではフレキシブル基板が反射防止膜の機能を持つことがわかった。そして、今回はパリレン基板を $1\mu\text{m}$ の予定で成膜しているが、実際の成膜では膜厚誤差が生じるため、それを加味して 950~1050 nm の範囲で膜厚が変動した場合の光学特性について、まずはシングルフィルタの場合において図 4.26 に示した。結果的に、ピーク波長はほとんど変化しないものの、ピーク透過率では 36~46%程度と最大 1.23 倍の変化が生じることがわかった。

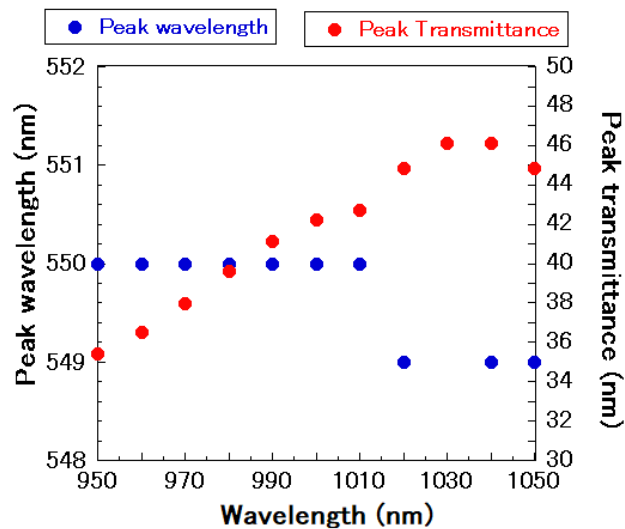


図 4.26 シングルフィルタのパリレン基板膜厚変化によるピーク波長と透過率の関係
(6 次 パリレン基板:950~1050 nm, Ag: 35 nm, パリレン: 1070 nm)

② デュアルフィルタの場合

次に、5 次と 6 次のデュアルフィルタについてパリレン基板膜厚を同様に 950~1050 nm で変化させた場合の光学特性を図 4.27 に示す。デュアルフィルタにおいても、やはり基板膜厚によってピーク波長が変化することはほとんどなかった。そして、ピーク透過率については 22~25.5%と、若干の変化があるものの、シングルフィルタにおける変化ほどは大きくなかった。

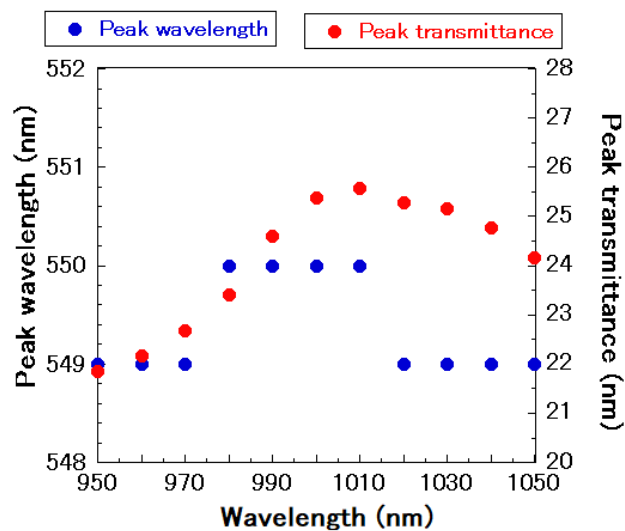


図 4.27 デュアルフィルタのパリレン基板膜厚変化によるピーク波長と透過率の関係
(6 次と 5 次 パリレン基板: 950~1050 nm, Ag: 35, 70, 35 nm, パリレン: 1072, 912 nm)

第 5 章 各種デバイス試験・測定

5.1 曲げ試験

① 測定系と実験結果

ここからは、第 4 章で作製したカラーフィルタの機械特性や環境耐性などの試験結果について述べる。最初に曲げ試験の結果について述べる。生体蛍光イメージングでは脳や臓器へデバイスを貼り付けることになるため、測定モジュールにはフレキシブル性が問われ、そのうちカラーフィルタにもフレキシブル性が必要である。実験としては、半径 1 mm の金属棒を用意し、そこへ図 4.15 のカラーフィルタを巻きつけ、その後広げるという作業を 1 サイクルとして合計 100 回繰り返した(図 5.1)。

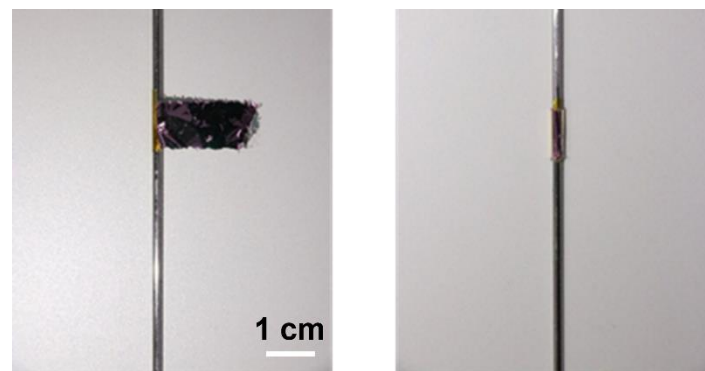


図 5.1 曲げ試験の様子

また、曲げ回数に応じた透過率特性を図 5.2 と図 5.3 に示す。このときのデバイスは 5 次と 6 次のデュアルフィルタである。図 5.2 は 350~850 nm という波長領域での透過率特性を示しており、図 5.3 では元のピーク波長である 560 nm から見てやや低波長側を拡大したもので、540~565 nm の波長領域での透過率特性を示している。また、結果的には 100 回の曲げ試験の後でもピーク透過率、半値幅、透過率比(540 nm と 560 nm)共に劣化は見られなかった。しかし、図 5.4 には試験後のフィルタの顕微鏡写真を示した。透過率の測定は、 2×2 mm 程度の面積における光強度の平均を取って算出されているため、図 5.2, 5.3 における透過率からは変化は見られないものの、図 5.4 からクラックや穴あきが観察されていることから、局所的な劣化は多くの点で生じていたといえる。また、図 5.5 には曲げ回数に応じたピーク波長とピーク透過率の推移を示した。

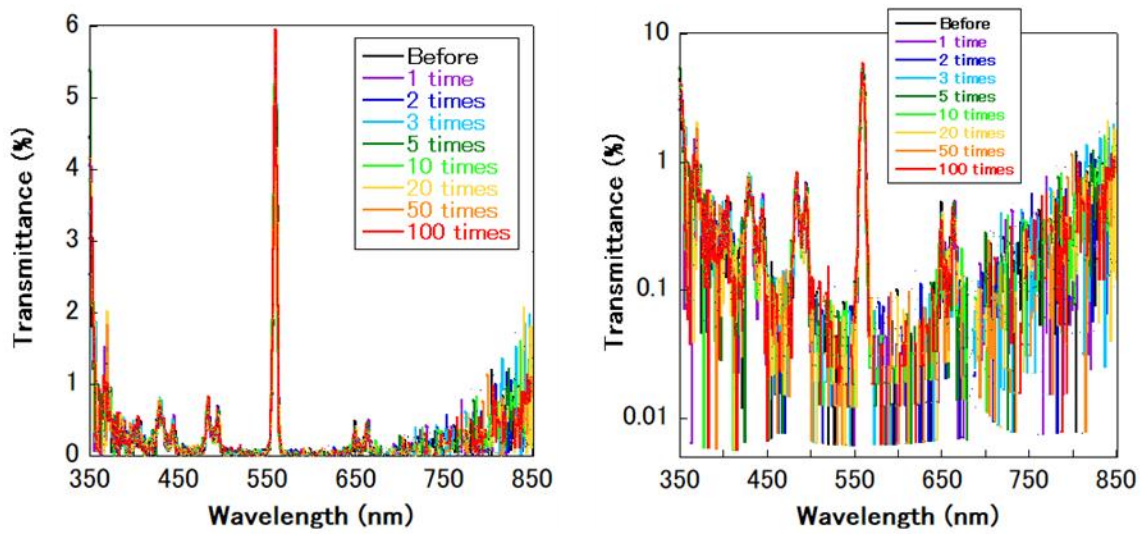


図 5.2 曲率半径 1 mm での曲げ回数に応じた透過率特性 (波長領域: 350~850 nm)

左図: 線形プロット, 右図: 対数プロット

(パリレン基板: 1245 nm, Ag: 36.5, 70, 37 nm, パリレン: 1167, 963 nm)

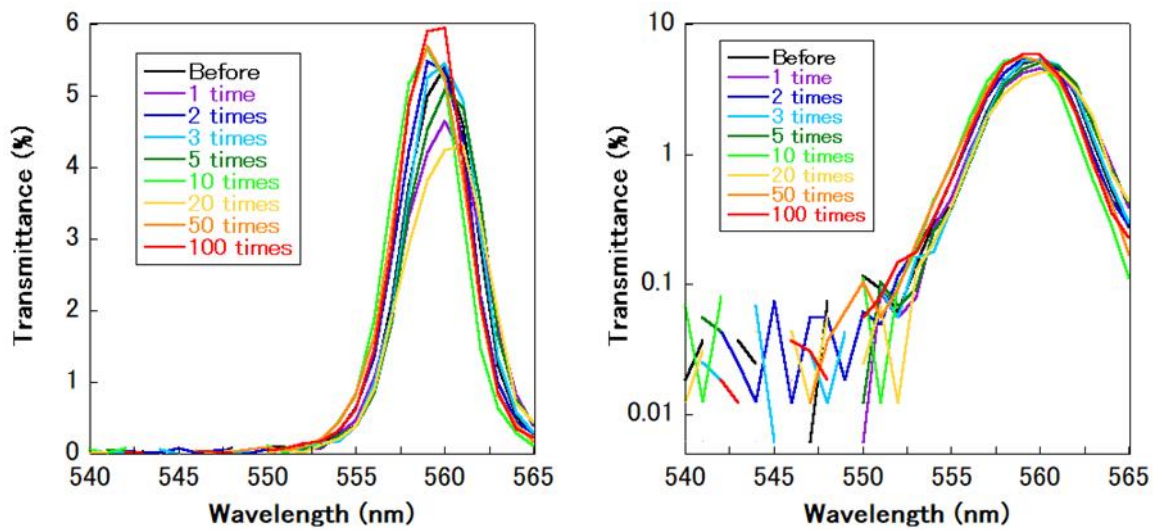


図 5.3 曲率半径 1 mm での曲げ回数に応じた透過率特性 (波長領域: 540~565 nm)

左図: 線形プロット, 右図: 対数プロット

(パリレン基板: 1245 nm, Ag: 36.5, 70, 37 nm, パリレン: 1167, 963 nm)

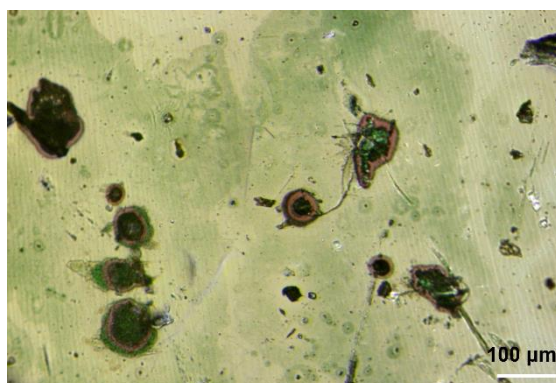


図 5.4 100 回の曲げ試験後における顕微鏡写真

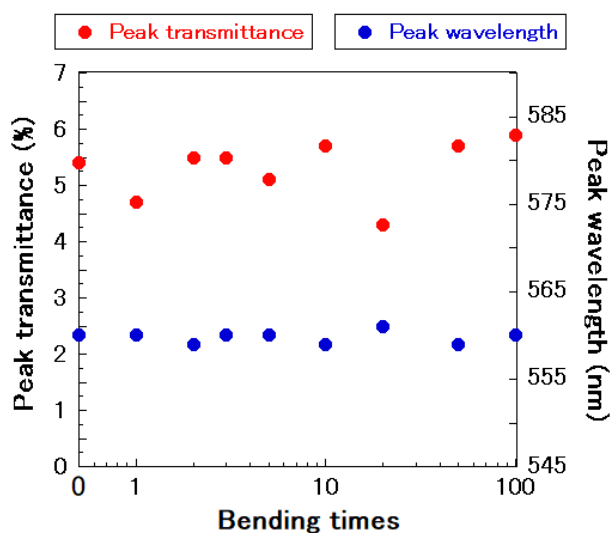


図 5.5 曲率半径 1mm での曲げ回数に応じたピーク波長とピーク透過率の遷移
(パリレン基板: 1245 nm, Ag: 36.5, 70, 37 nm, パリレン: 1167, 963 nm)

② 考察

次に、パリレンを誘電体層に用いたことによる曲げ耐性への影響について考察していく。ここでは、(5.1)式と(5.2)式[42]及び図 5.6 に表されるような、基板上に 1 層の薄膜が成膜された状況のシミュレーションを使って議論する。ここで、 t_f は薄膜厚み、 t_s は基板厚み、 ε_f は薄膜上面の歪み、 E_f は薄膜のヤング率、 E_s は基板のヤング率、 r は曲げ半径(曲げ中心から中立面まで)、 $\eta = t_f / t_s$ 、 $\chi = E_f / E_s$ である。また、比較対象となる材料のヤング率は第 4 章の表 4.2 に記載されている。

$$\varepsilon_f = \frac{t_f + t_s}{2r} \frac{1 + 2\eta + \chi\eta^2}{(1 + \eta)(1 + \chi\eta)} \quad (5.1)$$

$$\sigma_f = E_f \cdot \varepsilon_f \quad (5.2)$$

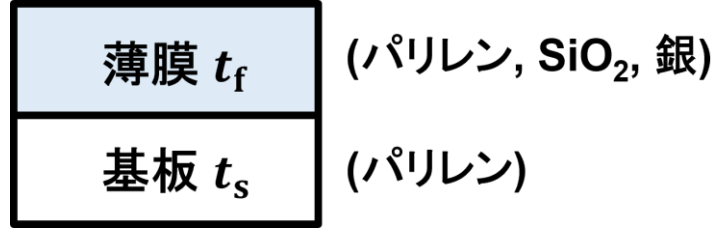


図 5.6 仮定するデバイス

まずは図 5.7 に、曲げ半径を本研究と同じ 1 mm とした場合における、薄膜が壊れる(曲げ応力が最大曲げ応力を超えてしまう)基板厚み t_s と薄膜厚み t_f の関係を(5.1)式と(5.2)式を使ってプロットした結果を示す。また、今回のシミュレーションでは基板はパリレン基板であるこの図からわかるように、薄膜が SiO_2 の場合は、基板の厚みが $5\mu\text{m}$ だとどんな厚みでも曲率半径 1 mm の曲げでは破壊されてしまい、基板が $1\mu\text{m}$ であっても、最大で $2\mu\text{m}$ 弱までの厚みまでしか成膜できない。本研究のフィルタは基板抜きで約 $2.3\mu\text{m}$ であるので、仮に SiO_2 で本フィルタを作製しようとする、曲げ半径 1 mm では耐用出来ないことになる。そして、パリレンの場合だと、基板厚みは $5\mu\text{m}$ であってもさらに分厚くなっても到底壊れることはない。また、理想的には $2\mu\text{m}$ 未満の厚みで SiO_2 が壊れることはなくとも、複数回の曲げや銀との積層による銀へのストレスの増加なども考えられる。また、本研究では 2 段のファブリ・ペロー型であるが、パリレンであれば複数段のフレキシブルフィルタを作製することも可能であると考えられ、フィルタ設計の幅が広がるという点においても有用である。

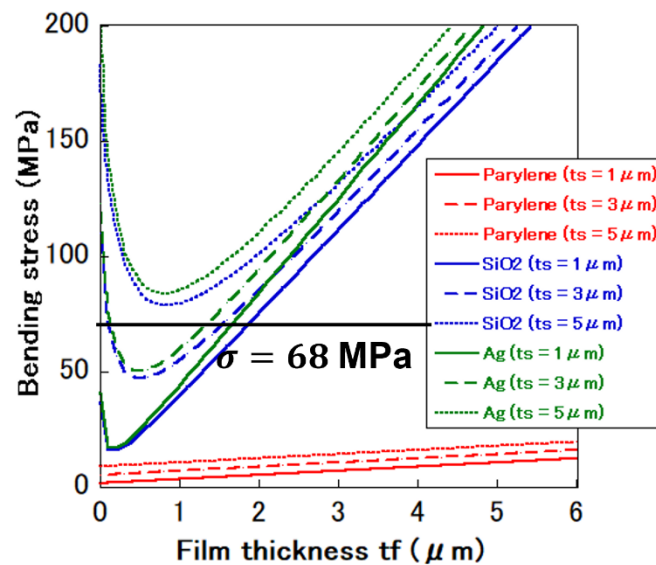


図 5.7 各材料が壊れるときの基板厚み t_s と薄膜厚み t_f の関係 (曲げ半径 $r = 1\text{ mm}$)

次に、図 5.8 に薄膜が壊れる曲げ半径 r と薄膜厚み t_f の関係を(5.1)式と(5.2)式を使ってプロットした結果を示す。SiO₂ が $2\mu\text{m}$ 成膜されるとやはり 1mm の曲げには耐えられないことがわかるが、 $1\mu\text{m}$ の場合は約 0.6mm までは耐用出来ると示されている。また、そこから基板厚みを $0.3\sim 1\mu\text{m}$ の範囲で変化させてみたところ、基板に関わらずほぼ 0.6mm までが限界とされた。しかし、同様の膜厚でパリレンを用いた場合は 0.05mm まで曲げられるとされ、 $1/10$ 以下の曲げ半径を実現できる。また、パリレンの場合は基板を薄くすることで更に最小曲げ半径を小さくでき、基板が $0.3\mu\text{m}$ であれば、 $0.03\sim 0.04\text{mm}$ まで曲げられるとされた。

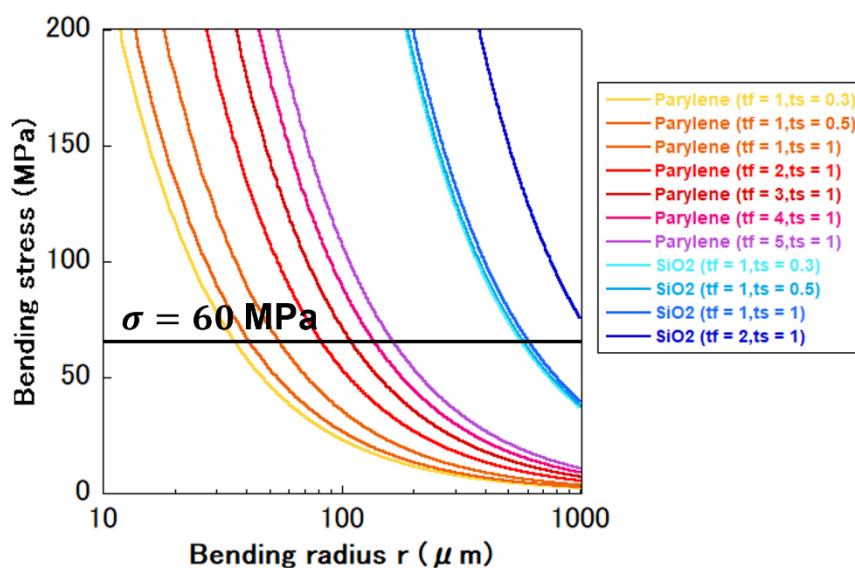


図 5.8 各材料が壊れるときの曲げ半径 r と薄膜厚み t_f の関係（基板厚み $t_s = 1\mu\text{m}$ ）

5.2 収縮試験

次に、収縮試験の結果について述べる。図 5.9 の①のように事前にプレストレッチされたエラストマー(3M 社, Y-4910J)にフィルタを乗せ、その後③のようにエラストマーをリラックスさせることでフィルタを収縮させるまでを 1 サイクルとして、同様の作業を 100 回繰り返した。なお、この実験ではフィルタの収縮はなされるものの、伸長は行われていない。また、仮に伸長があった場合はパリレン及び銀はいずれもすぐに破れてしまい、デバイスが破壊されてしまうことが予想される。また、収縮試験も本質的には局所的な極小さな半径の曲げ試験の集合に相当するが、本研究では心臓や肺というような対象にデバイスを貼り付けた場合を想定する一種の実証試験として行った。

なお、プレストレッチは事前に 150%に伸ばされた状態で保持したため、フィルタとしてはエラストマーのリラックス時に $50/150 = 33.3\%$ の収縮がなされたことになる。また、エラストマーは繰り返しの伸長によって、リラックスしても縮みきらなくなってしまう。そこで、100 回繰り返し後の伸長度を測ると 140%であったため、最終的な収縮量は

40/140=28.6%となる。よって、最初は 33.3%の収縮度から始まり、繰り返しの応じて収縮度は減少して最後に 28.6%の収縮度になる試験環境といえる。

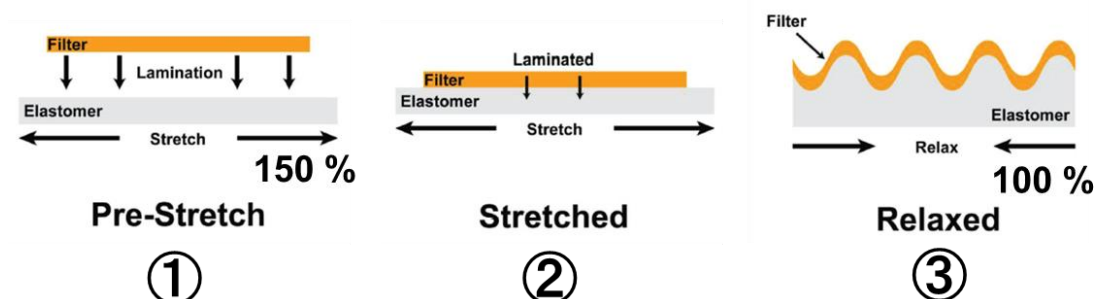


図 5.9 収縮試験概念図[21]

また、今回は 1 次のシングルフィルタについて行った結果を図 5.11 に示す。結論から述べると 100 回の繰り返し収縮によって透過率特性に劣化はほとんど見られなかった。つまり、曲げ試験のような 1 方向への曲げでなく不均一にくしゃくしゃに折り曲げられたとしてもフィルタ性能を維持でき、特にデバイスの剥離や破壊などが見られなかったことになる。また、わずかながら透過率が落ちていくことについては、図 5.10 のように収縮を重ねることでフィルタに折り皺が入ってしまうことが考えられる。

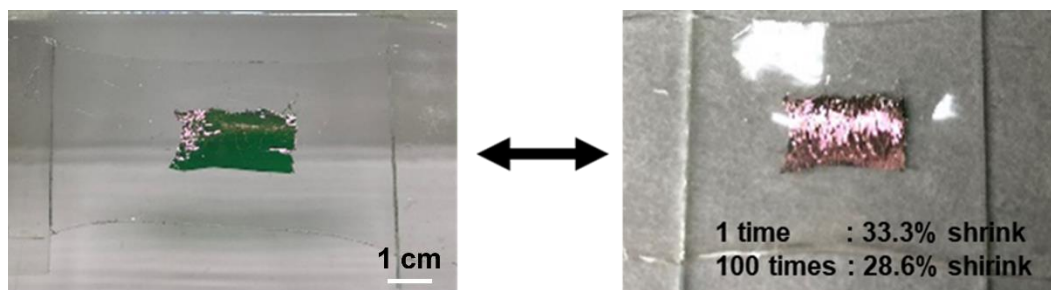


図 5.10 収縮試験のようす

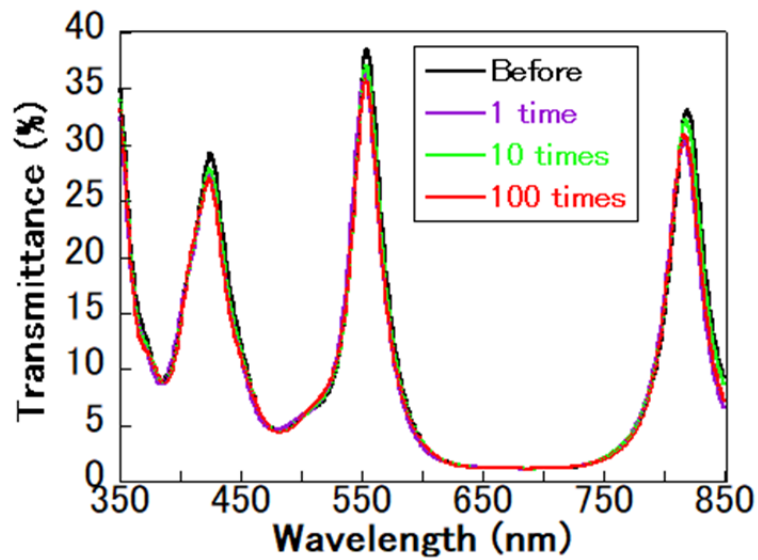


図 5.11 1 次シングルフィルタにおける収縮試験結果
(パリレン基板: 1 μm , Ag: 25, 25 nm, パリレン: 256 nm)

5.3 角度依存性

次に、角度依存性の測定結果について述べる。干渉フィルタでは 1/4 波長積層型(3.9 節) またはファブリ・ペロー型(3.10 節)のどちらであっても透過ピーク波長及び透過波長帯が角度依存性を持つ。

① 低次シングルフィルタの角度依存性

最初に、1 次シングルフィルタの角度依存性について図 5.12 に示す。このフィルタでは表 5.1 に示すような角度による波長シフトが存在した。ピーク透過率については 30° を超えだすと急激に減少し始める。

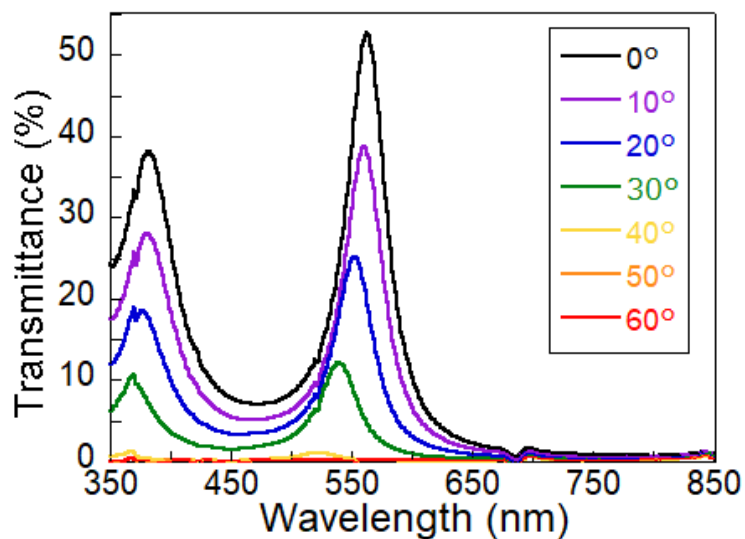


図 5.12 1 次シングルフィルタにおける透過率の角度依存性
(ガラス基板, Ag: 25, 25 nm, パリレン: 247 nm)

表 5.1 1 次シングルフィルタにおける透過率の角度依存性
(ガラス基板, Ag: 25, 25 nm, パリレン: 247 nm)

Incident Angle(°)	Peak wavelength (nm)	Transmittance (%)
0	563	52.7
10	560	38.7
20	555	24.8
30	539	12.1
40	524	1.07
50	508	0.19
60	505	0.16

② 高次シングルフィルタの角度依存性

次に, 図 5.13 及び表 5.2 に 6 次シングルフィルタの角度依存性について示した。ピーク波長のシフト量や透過率の減少量については次数が変わっても大きな違いはないといえる。

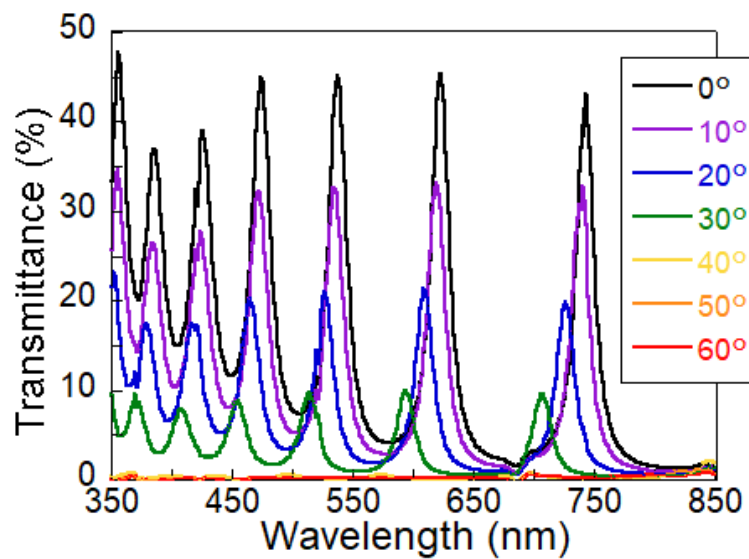


図 5.13 6 次シングルフィルタにおける透過率の角度依存性
(ガラス基板, Ag: 25, 25 nm, パリレン: 1042 nm)

表 5.2 6 次シングルフィルタにおける透過率の角度依存性
(ガラス基板, Ag: 25, 25 nm, パリレン: 1042 nm)

Incident Angle(°)	Peak wavelength (nm)	Trance-mittance (%)
0	537	45.2
10	535	32.7
20	527	20.9
30	514	9.7
40	496	0.57
50	489	0.16
60	485	0.14

③ 低次デュアルフィルタの角度依存性

次に, 1 次と 2 次のフィルタを重ねたデュアルフィルタの場合の透過率の角度依存性について図 5.14 及び表 5.3 に示した。積層した場合においても, 波長シフト, 透過率の減少率などに大きな違いは見られない。

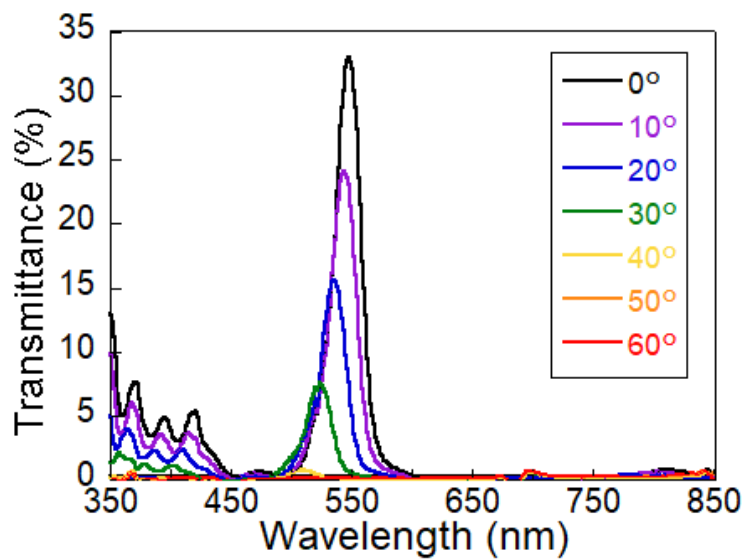


図 5.14 デュアルフィルタ(1 次と 2 次)における透過率の角度依存性
(ガラス基板, Ag: 25, 45, 24 nm, パリレン: 400, 258 nm)

表 5.3 デュアルフィルタ(1 次と 2 次)における透過率の角度依存性
(ガラス基板, Ag: 25, 45, 24 nm, パリレン: 400, 258 nm)

Incident Angle(°)	Peak wavelength (nm)	Trance-mittance (%)
0	547	33.0
10	544	24.1
20	536	15.6
30	524	7.6
40	509	0.74
50	501	0.14
60	484	0.14

④ 高次デュアルフィルタの角度依存性

最後に、6 次と 7 次のデュアルフィルタにおける透過率の角度依存性について、図 5.15 と表 5.4 に示した。なお、こちらはパリレン基板上に作製されたもので、元々の透過率が 4.04% でピーク波長が 501 nm であったが、入射角が 20° まで変化してもピーク波長が 4 nm しかシフトせず、透過率の減衰も非常に大きかったため、30° 以降については測定限界の問題からノイズ(0.1%程度の透過率)と区別できない状態までになった。

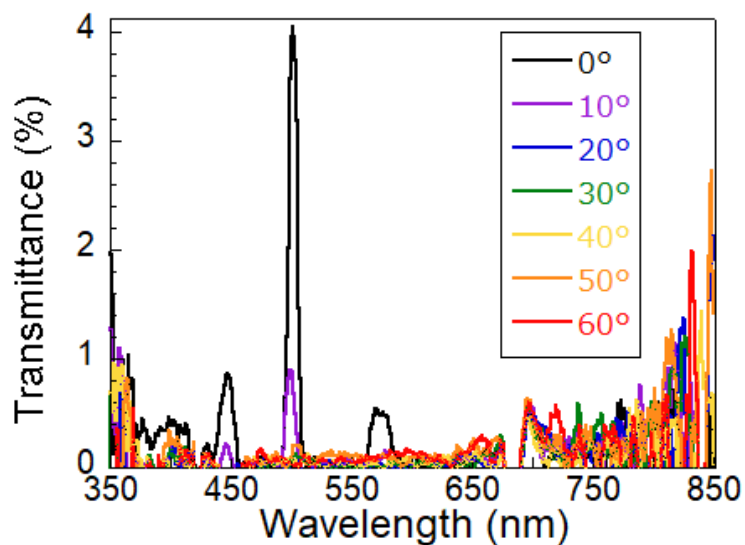


図 5.15 デュアルフィルタ(6 次と 7 次)における透過率の角度依存性
(パリレン基板:1245 nm, Ag:36.5, 70, 37 nm, パリレン: 1167, 992nm)

表 5.4 デュアルフィルタ(6 次と 7 次)における透過率の角度依存性
(パリレン基板:1245 nm, Ag:36.5, 70, 37 nm, パリレン: 1167, 992nm)

Incident angle(°)	Peak wavelength (nm)	Transmittance (%)
0	501	4.04
10	498	0.889
20	497	0.0321
30	NA	NA
40	NA	NA
50	NA	NA
60	NA	NA

5.4 耐水試験

① 実験概要

次に、耐水試験について述べる。蛍光生体イメージングでは、体内にデバイスを埋植することもあるために、デバイスの耐水性が重要となる。先行研究では、グルコースセンサを体内に埋植するため、フレキシブル基板に搭載された測定系への体液の浸食を防ぐために、パリレンを $5\mu\text{m}$ の厚みで包み込んで実用化している例などがある[43]。本研究では純水と生理食塩水(0.9%)の 2 種類の液体を使って耐水試験を行った(図 5.16)。



図 5.16 耐水試験の様子

② シングルフィルタの耐水性

まず初めに, 1 次のシングルフィルタを純水と食塩水に長時間浸漬した結果を図 5.17 に示した。この図からわかるように, 純水に漬けた場合はほぼ劣化が見られないことがわかるが, フィルタの端側には少量の浸水が見られた(図 5.18)。しかし, 食塩水の場合, 特性が大きく劣化してフィルタとしての機能はもはや保っていないことがわかる(図 5.19)。また, このとき, フィルタ表面の銀が塩素と化学反応をして AgCl を表面に形成してしまっていると考えられる。

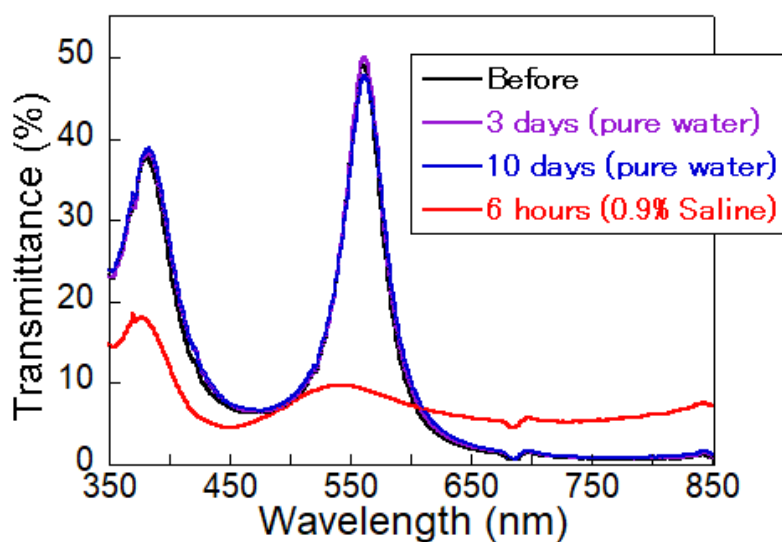


図 5.17 1 次のシングルフィルタにおける透過率の角度依存性
(ガラス基板, Ag: 25, 25 nm, パリレン: 247 nm)

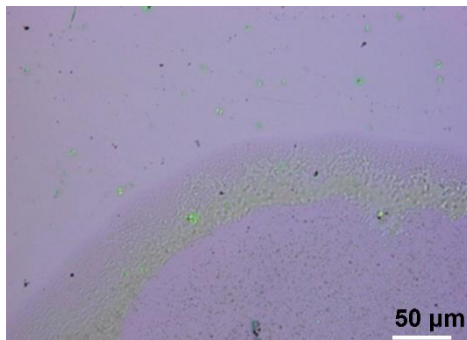


図 5.18 純水浸漬における浸水の様子 図 5.19 食塩水で劣化した様子

③ 耐水性向上に向けた封止膜の検討(反射防止膜の設計と測定)

次に、食塩水中にも長期間の防水性能を持たせるために、封止膜の付与を検討した。具体的には、完成したフィルタに対して更にもう一度パリレンを成膜した。このとき、3.8 節で述べた反射防止膜の理論を用いて、反射防止膜を兼ねた厚みで封止膜を成膜することにした。また、材料はパリレンで決定されてしまっているために、(3.39)式における最適な屈折率にはならないが、 $nd = \lambda_0/4$ を満たす膜厚 d を、 $n=1.65$ 、 $\lambda_0 = 550$ から算出すると、 $d = 83.3$ nm と封止膜厚を算出できる。図 5.20 に封止膜の有無による透過率変化のシミュレーションを示す。このシミュレーションでは波長 549 nm でピーク透過率 60.2% であったものが、波長 542 nm でピーク透過率 70.3% となり、 $70.3/60.2=1.17$ 倍の透過率を得ることが出来るとされた。

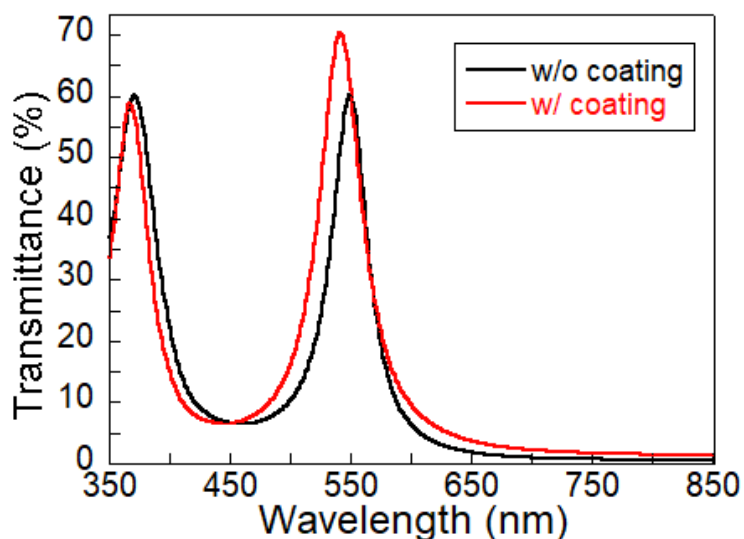


図 5.20 1 次シングルフィルタでの反射防止膜の有無による透過率のシミュレーション
(ガラス基板, Ag: 25, 25 nm, パリレン: 275 nm, パリレン封止膜: 83 nm)

次に,実際のデバイスに封止膜を成膜した前後での特性変化について図 5.21 に示す。結果として, 元々波長 521 nm でピーク透過率 56.4%であったものが, 波長 513 nm でピーク透過率 64.7%となっており, $64.7/56.4=1.15$ 倍の透過率を得ることが出来た。

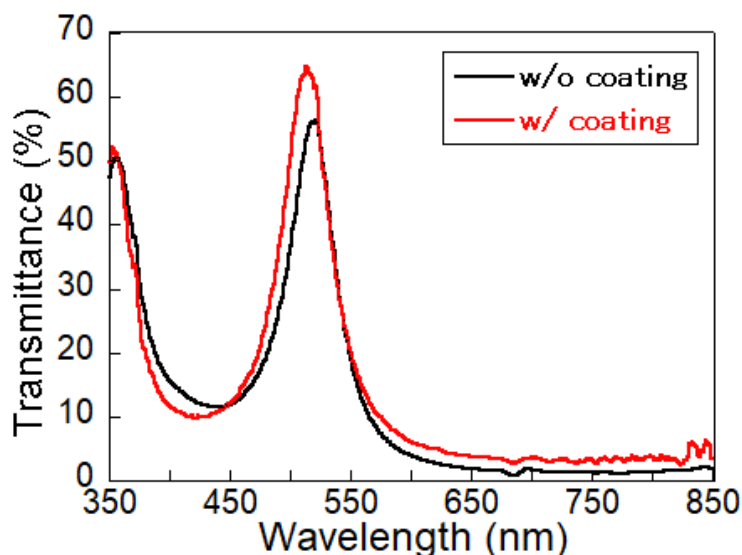


図 5.21 1 次シングルフィルタでの反射防止膜の有無による透過率
(ガラス基板, Ag: 21, 26 nm, パリレン: 235 nm, パリレン封止膜: 86 nm)

④ 封止膜付きシングルフィルタの耐水性

次に, ③で作製した封止膜付きのシングルフィルタを食塩水に浸漬した結果を図 5.22, 図 5.23 に示す。封止膜がある場合, 1 時間程度まで透過率を維持していることがこのグラフよりわかる。また, 図 5.19 のような見た目にはなっておらず, 封止により表面の銀が塩化銀となってしまふことを防ぐことが出来た。しかし, 図 5.23 では 1 時間を超えると今度はデバイスが剥離し始め, 最終的には光学特性が劣化してしまう。また, このときガラス基板から丸ごとデバイスが剥がれるため, ガラス基板と銀の密着性に課題があると考えられた。また, 30 分経過後のフィルタ左上に見られる白色の物質(図 5.24)は一時的に食塩が固化してしまっているだけであり, これについては再度液体に浸されることで除去されることがわかっている。

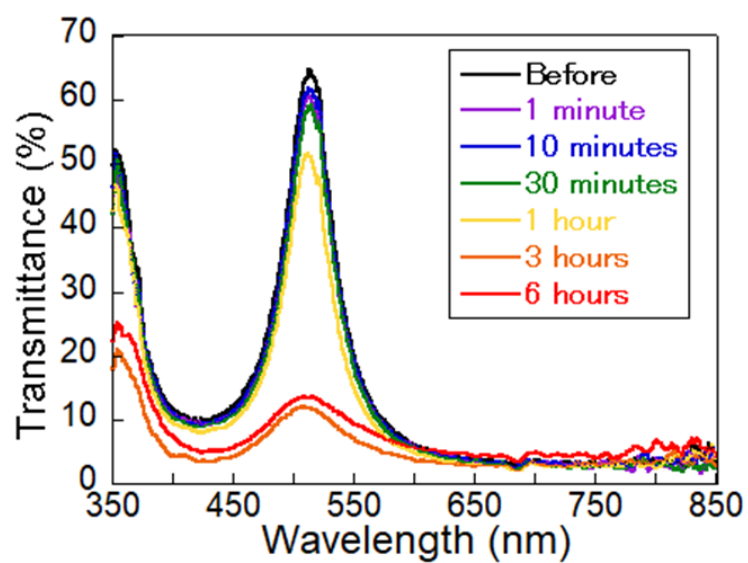


図 5.22 封止膜付きのシングルフィルタの食塩水浸漬試験の光学特性
(ガラス基板, Ag: 21, 26 nm, パリレン: 235 nm, パリレン封止膜: 86 nm)

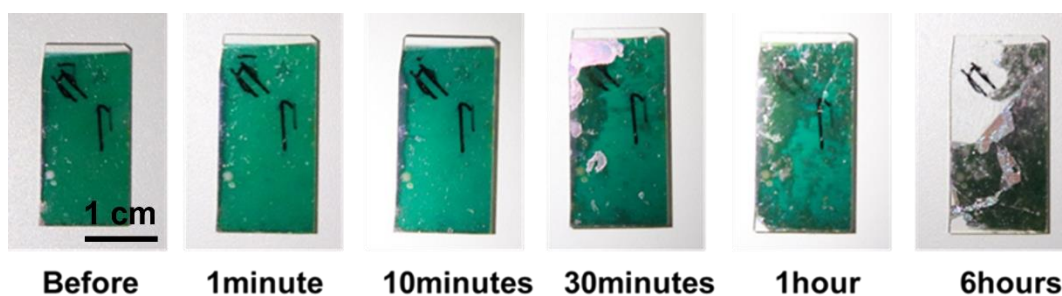


図 5.23 封止膜付きのシングルフィルタの食塩水浸漬試験の様子



図 5.24 試験中に見られる表面に付着する白色の物質

⑤ フレキシブル基板上のデュアルフィルタの耐水性

最後に、パリレン基板上に作製された 1 次と 2 次のデュアルフィルタの耐水性について、食塩水浸漬の結果を図 5.25 に示す。デュアルフィルタになると、封止膜がない状態で約 6 時間が経過しても 10~15%程度の透過率を維持していた。理由の一つとして、パリレン基板はフレキシブルであり、ガラスと銀の剥離が生じ得ないために長期間浸漬されても剥離などが起きなかったことがある。また、もう一つの理由としては上層のフィルタが劣化してしまっても、下層のフィルタが上層に守られて性能を維持していることが考えられる。

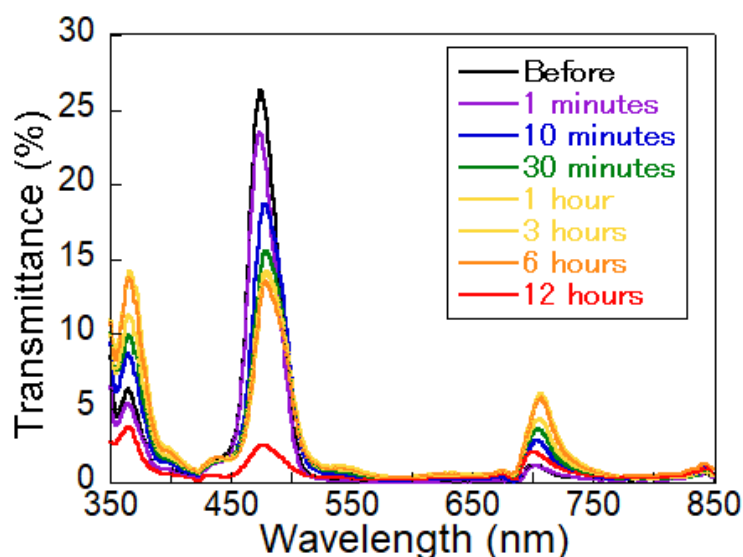


図 5.25 1 次と 2 次のデュアルフィルタの耐食塩水性試験の結果
(パリレン基板: 1149 nm, Ag: 約 25, 約 50, 30 nm, パリレン: 357, 195 nm)

5.5 耐熱試験

① 耐熱試験概要

次に、耐熱試験の結果について述べる。カラーフィルタは実際にイメージセンサに統合される場合、近年では裏面照射型の方式が採用されることがある。これにより、受光部が最前面に現れることで光のロスを防ぐことが出来、効率的に光を取り込むことが可能になる。そして、裏面照射型ではカラーフィルタは OPD に先立って成膜されるため、OPD 作製プロセスにおけるアニールプロセスへの耐熱性を持っていることが望ましい。また、カラーフィルタは膜厚や表面粗さなどに非常に敏感なデバイスであり、今回は特にプロセスの難しい高分子材料を用いる都合上、平坦な基板上に最初に成膜される方がより高い性能を望むことが出来るという点においても裏面照射型が採用されるメリットがある。

② 急激に加熱した場合の耐熱性

OPD では、正孔輸送層の ZnO やパリレン基板と ITO の熱膨張係数の差を緩和する SU-

8 などの材料のアニーリングに最大で 180℃程度が必要になる[44]。

今回の実験では、まずは 150℃のホットプレートに 1 時間、1 次と 2 次のデュアルフィルタ (パリレン基板)を載せて加熱した。また、その前後での光学特性を図 5.26 に示す。このように、150℃の加熱を急激にかけると 1 時間未満のうちに特性が急激に劣化してしまった。一般に高分子材料は特に従来材料の SiO_2 などに比べて熱膨張係数が高く、熱の影響を受けやすい。また、熱膨張係数が著しく異なる銀と密着しながら加熱された場合、パリレンが無理に膨張してしまうことから銀薄膜にクラックが生じやすい。本実験でも図 5.27 のようなクラックが観察されている。

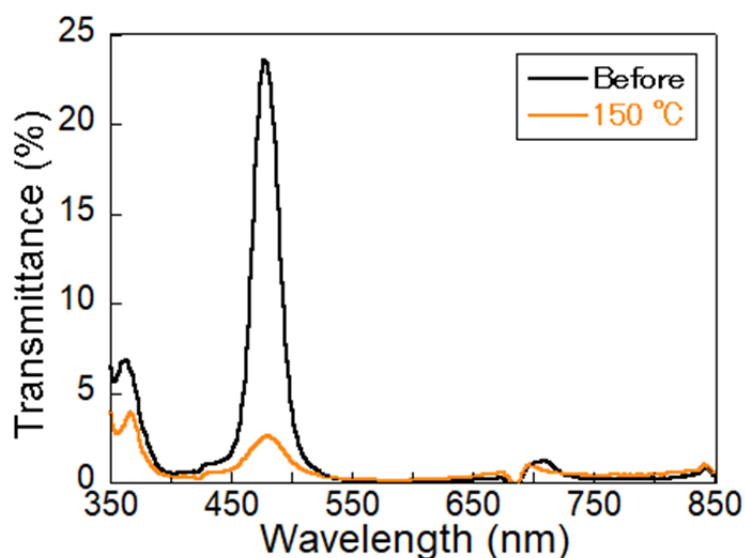


図 5.26 1 次と 2 次のデュアルフィルタを急激に加熱した場合の光学特性
(パリレン基板: 1149 nm, Ag: 約 25, 約 50, 30 nm, パリレン: 357, 195 nm)

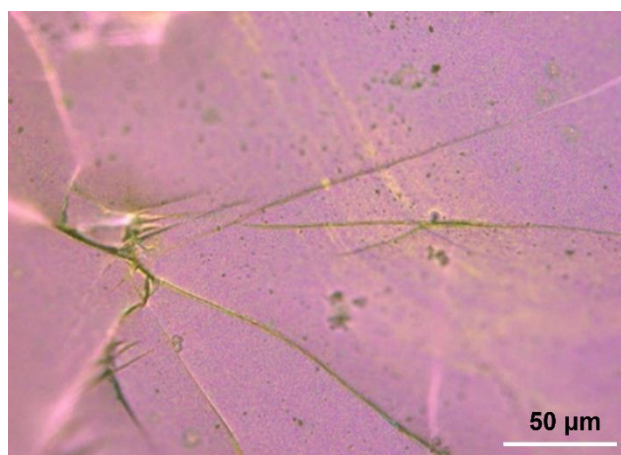


図 5.27 1 次と 2 次のデュアルフィルタを急激に加熱した場合に発生したクラック

② 段階的に加熱した場合の耐熱性

次に、同様の環境で今度は段階的に加熱した場合の光学特性について図 5.28 に示す。また、加熱は各 1 時間であり、次の加熱は前の加熱後に室温まで冷却されてから行われた。こちらの結果では急激な加熱の場合と比べて、150℃では多少の劣化は見られているものの 20% 弱の透過率を保持し、160℃でも 15% 弱という透過率を保持し続けた。

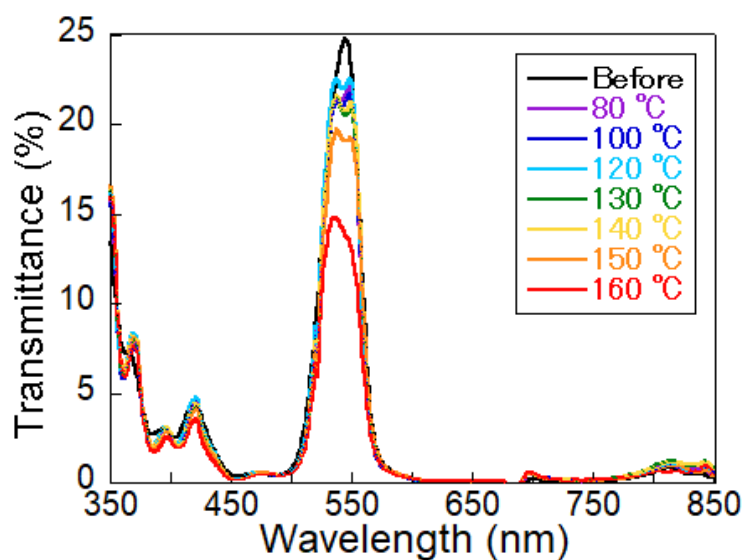


図 5.28 1 次と 2 次のデュアルフィルタを段階的に加熱した場合の光学特性
(パリレン基板: 1245 nm, Ag: 24, 45, 24 nm, パリレン: 423, 253 nm)

第6章 まとめと今後の課題

6.1 まとめ

本研究では、蛍光生体イメージングにおいてその励起光と蛍光を分離するためのフレキシブルカラーフィルタを作製し、シミュレーションによる比較を行った。また、曲げ試験によりフレキシブル性を検証し、実際の使用環境を模擬した耐水試験と、OPDの積層化に向けた耐熱性評価を行った。

- 銀-パリレン-銀で構成されるファブリ・ペロー型のカラーフィルタを2段重ねた構造のカラーフィルタを $1\mu\text{m}$ のパリレン基板上に作製した。総膜厚は $3.5\mu\text{m}$ であり、誘電体層としてのパリレンが1167, 963 nm, 反射層としての銀が36.5, 70, 37 nmである。また、ピーク波長560 nmで透過率5.4%, 半値幅は3nmであり、ピーク波長から13 nm低波長側にシフトした地点(547 nm)で少なくとも 10^{-2} 未満のピーク透過率との透過率比を達成した。
- 作製したカラーフィルタを用いて、曲率半径1 mmの曲げ試験を100回繰り返した後も試験前と同等のピーク透過率、半値幅及び透過率比を維持した。
- 1段のファブリ・ペロー型フィルタを水中に保管する耐水試験を行ったところ、純水中では一部側面への浸水はあったものの、ほとんどの部分で10日以上光学特性は劣化しなかった。また、食塩水への浸漬では、フィルタ表面の銀が数十分で劣化し、光学特性も大きく劣化した。そこで、反射防止膜を兼ねた膜厚86 nmのパリレンコーティングを施したところ、食塩水中でも30分程度は光学特性を維持したが、時間経過によってガラスと銀の界面で剥離が生じ、3時間以内に殆ど剥がれてしまった。
- 1段のファブリ・ペロー型フィルタを 150°C で1時間急激に加熱したところ、パリレンと銀の熱膨張係数の違いからフィルタにクラックが散見され、光学特性も大きく劣化した。また、2段のファブリ・ペロー型フィルタについて 80°C から 10°C 刻みで段階的な加熱をしたところ、少しずつ光学特性が劣化したが、 160°C アニール後においても半分程度の透過率を維持することが出来た。

6.2 今後の課題

今回作成したフィルタの光学特性について、0.1%未満の非常に低い透過率は測定時に装置のノイズに埋もれてしまい、必ずしも正しいといえる値を取得することが出来なかったため、精度の良い測定系で再度光学特性を測り直すことが必要とされる。また、実際の蛍光測定で安定して蛍光を取得できるような更なる透過率比を実現するために、より高次の透過帯を用いることや、3段構造なども検討される余地がある。

曲げ試験について、今回は手作業による試験の都合上、曲率半径 1 mm の試験であったが、今後は最終的にフィルタが壊れてしまう曲げ半径を決定できるような実験手法が望まれる。

耐水試験について、今回は光の反射防止膜を兼ねた成膜であったために 100 nm 未満の薄い封止膜とした結果、数時間で剥離や浸水が起きてしまっていた。よって、長期的な体液中での利用に向けては反射防止膜による光学特性の向上は犠牲にして、しかしフィルタの光学特性を変化させないような厚めの封止膜を使うことが望まれる。また、赤色や近赤外での応用に限れば、金属材料を銀から金に変更することで耐食性を向上できると思われる。

耐熱試験について、今回の作製したフィルタは銀とパリレンの積層構造によるものである。よって、両材料の熱膨張係数の違いから、アニールによるクラックの発生が避けられなかった。そこで、一つの対策としては、作製プロセス中の銀を蒸着する前に一度作成途中のデバイスをアニールして事前に熱膨張をさせておくことが挙げられる。また、もう一つの方法としては、銀とパリレンの中間の熱膨張係数を持つ材料を極薄に挟み込んで、熱膨張による影響を緩和することが挙げられる。しかし、フィルタへの応用では透過率がフラットに高い透明な材料が必須であるために、そのための材料選定や、その極薄膜が内部の光干渉に作用することを踏まえた綿密な光学設計も求められることにも注意する必要がある。

また、本フィルタでは誘電体層が基板材料と同じパリレンでありながら、膜厚が両層とも $1\mu\text{m}$ ほどであるため、フィルタのさらなる薄膜化としては、片方の誘電体層のパリレンを同時に基板として用い、その上下に銀を成膜する手法も考案している。

参考文献

- [1] Guo X., “Conducting polymers forward”, *Nat. Mater.*, **19**, 921 (2020).
- [2] White, M. S., Kaltenbrunner, M., Głowacki, E. D., Gutnichenko, K., Kettlgruber, G., Graz, I., Aazou, S., Ulbricht, C., Egbe, D. A. M., Miron, M. C., Major, Z., Scharber, M. C., Sekitani, T., Someya, T., Bauer, S., & Sariciftci, N. S., “Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs”, *Nat. Photonics*, **7**, 811–816 (2013).
- [3] Kaltenbrunner, M., Sekitani, T., Reeder, J., Yokota, T., Kuribara, K., Tokuhara, T., Drack, M., Schwödiauer, R., Graz, I., Bauer-Gogonea, S., Bauer, S., & Someya, T., “An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics”, *Nature*, **499**, 458–463 (2013).
- [4] Ren, H., Chen, J.-D., Li, Y.-Q., Tang, J.-X., “Recent Progress in Organic Photodetectors and their Applications”, *Adv. Sci.*, **8**, 2002418 (2021).
- [5] Yokota, T., Fukuda, K., & Someya, T., “Recent Progress of Flexible Image Sensors for Biomedical Applications”, *Adv. Mater.*, **33**, 2004416 (2021).
- [6] Yokota, T., Zalar, P., Kaltenbrunner, M., Jinno, H., Matsuhisa, N., Kitanosako, H., Tachibana, Y., Yukita, W., Koizumi, M., & Someya, T., “Ultraflexible organic photonic skin”, *Sci. Adv.*, **2**, e1501856 (2016).
- [7] Matsuhisa, N., Kaltenbrunner, M., Yokota, T., Jinno, H., Kuribara, K., Sekitani, T., & Someya, T., “Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications”, *Nat. Commun.*, **6**, 7461 (2015).
- [8] Lee, W., Kobayashi, S., Nagase, M., Jimbo, Y., Saito, I., Inoue, Y., Yambe, T., Sekino, M., Malliaras, G. G., Yokota, T., Tanaka, M., & Someya, T., “Nonthrombogenic, stretchable, active multielectrode array for electroanatomical mapping”, *Sci. Adv.*, **4**, eaau2426 (2018).
- [9] 石井 優, “生体イメージング研究 Update”, 南山堂, (2014).
- [10] Kawakami, R., Sawada, K., Sato, A., Hibi, T., Kozawa, Y., Sato, S., Yokoyama, H., & Nemoto, T., “Visualizing hippocampal neurons with in vivo two-photon microscopy using a 1030 nm picosecond pulse laser”, *Sci. Rep.*, **3**, 1014 (2013).
- [11] Ghosh, K. K., Burns, L. D., Cocker, E. D., Nimmerjahn, A., Ziv, Y., Gamal, A. El, & Schnitzer, M. J., “Miniaturized integration of a fluorescence microscope”, *Nat. Methods*, **8**, 871–878 (2011).

- [12] Sawinski, J., Wallace, D. J., Greenberg, D. S., Grossmann, S., Denk, W., & Kerr, J. N. D., “Visually evoked activity in cortical cells imaged in freely moving animals”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **106**, 19557–19562 (2009).
- [13] Inscopix 社, ホームページ
(<https://www.inscopix.com/miniature-microscope-technology>)
- [14] Sasagawa, K., Kimura, A., Haruta, M., Noda, T., Tokuda, T., & Ohta, J., “Highly sensitive lens-free fluorescence imaging device enabled by a complementary combination of interference and absorption filters”, *Biomed. Opt. Express*, **9**, 4329–4344 (2018).
- [15] Sasagawa, K., Ohta, Y., Kawahara, M., Haruta, M., Tokuda, T., & Ohta, J., “Wide field-of-view lensless fluorescence imaging device with hybrid bandpass emission filter”, *AIP Adv.*, **9**, 035108 (2019).
- [16] Kobayashi, T., Masuda, H., Kitsumoto, C., Haruta, M., Motoyama, M., Ohta, Y., Noda, T., Sasagawa, K., Tokuda, T., Shiosaka, S., & Ohta, J., “Functional brain fluorescence plurimetry in rat by implantable concatenated CMOS imaging system”, *Biosens. Bioelectron.*, **53**, 31–36 (2014).
- [17] Kobayashi, T., Haruta, M., Sasagawa, K., Matsumata, M., Eizumi, K., Kitsumoto, C., Motoyama, M., Maezawa, Y., Ohta, Y., Noda, T., Tokuda, T., Ishikawa, Y., & Ohta, J., “Optical communication with brain cells by means of an implanted duplex micro-device with optogenetics and Ca²⁺ fluoroimaging”, *Sci. Rep.*, **6**, 21247 (2016).
- [18] Rustami, E., Sasagawa, K., Sugie, K., Ohta, Y., Haruta, M., Noda, T., Tokuda, T., & Ohta, J., “Needle-Type Imager Sensor with Band-Pass Composite Emission Filter and Parallel Fiber-Coupled Laser Excitation”, *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.*, **67**, 1082–1091 (2020).
- [19] Ohta, J., Ohta, Y., Takehara, H., Noda, T., Sasagawa, K., Tokuda, T., Haruta, M., Kobayashi, T., Akay, Y. M., & Akay, M., “Implantable Microimaging Device for Observing Brain Activities of Rodents”, *Proc. IEEE*, **105**, 158–166 (2017).
- [20] Yokota, T., Nakamura, T., Kato, H., Mochizuki, M., Tada, M., Uchida, M., Lee, S., Koizumi, M., Yukita, W., Takimoto, A., & Someya, T., “A conformable imager for biometric authentication and vital sign measurement”, *Nat. Electron.*, **3**, 113–121 (2020).
- [21] Ordinario, D. D., Jinno, H., Nayeem, M. O. G., Tachibana, Y., Yokota, T., & Someya, T., “Stretchable Structural Color Filters Based on a Metal–Insulator–Metal Structure”, *Adv. Opt. Mater.*, **6**, 1800851 (2018).

- [22] Lee, K. T., Han, S. Y., & Park, H. J., “Omnidirectional Flexible Transmissive Structural Colors with High-Color-Purity and High-Efficiency Exploiting Multicavity Resonances”, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1700284 (2017).
- [23] Lee, K. T., Han, S. Y., Li, Z., Baac, H. W., & Park, H. J., “Flexible High-Color-Purity Structural Color Filters Based on a Higher-Order Optical Resonance Suppression”, *Sci. Rep.* **9**, 14917 (2019).
- [24] Han, J. H., Kim, D. Y., Kim, D., & Choi, K. C., “Highly conductive and flexible color filter electrode using multilayer film structure”, *Sci. Rep.* **6**, 1, 29341 (2016).
- [25] Zhao, J., Zhou, Y., Huo, Y., Gao, B., Ma, Y., & Yu, Y., “Flexible dynamic structural color based on an ultrathin asymmetric Fabry-Perot cavity with phase-change material for temperature perception”, *Opt. Express.*, **29**, 23273-23281 (2021).
- [26] Holland, E. R., Jeans, A., Mei, P., Taussig, C. P., Elder, R. E., Bell, C., Howard, E., Stowell, J., & O’Rourke, S., “An enhanced flexible color filter via imprint lithography and inkjet deposition methods”, *IEEE/OSA J. Disp. Technol.*, **7**, 311–317 (2011).
- [27] 坪井 富昌, “顔料分散レジスト法とその材料”, 日本印刷学会誌, **33**, 155-160 (2016).
- [28] 永島 圭介, “表面プラズモンの基礎と応用” *J. Plasma Fusion Res.* **84**, 10-18 (2008).
- [29] 本間 浩章, “A study on control technique of surface-plasmon extraordinary transmission using MEMS technology”, 豊橋技術科学大学, 博士論文 (2016).
- [30] Hwang, B., Shin, S. H., Hwang, S. H., Jung, J. Y., Choi, J. H., Ju, B. K., & Jeong, J. H., “Flexible Plasmonic Color Filters Fabricated via Nanotransfer Printing with Nanoimprint-Based Planarization”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 27351–27356 (2017).
- [31] Kumagai, H., Fujie, T., Sawada, K., & Takahashi, K., “Stretchable and High-Adhesive Plasmonic Metasheet Using Al Subwavelength Grating Embedded in an Elastomer Nanosheet”, *Adv. Opt. Mater.*, **8**, 1902074 (2020).
- [32] エドモンド・オブティクス社, ホームページ, “フレキシブルカラーフィルタ” (<https://www.edmundoptics.jp/f/ultra-thin-longpass-filters/15119>)
- [33] Ismail, N., Kores, C. C., Geskus, D., & Pollnau, M., “Fabry-Pérot resonator: spectral line shapes, generic and related Airy distributions, linewidths, finesses, and performance at low or frequency-dependent reflectivity”, *Opt. Express*, **24**, 16366-16389 (2016).
- [34] Truong, K., Sawano, A., Mizuno, H., Hama, H., Tong, K. I., Mal, T. K., Miyawaki, A., & Ikura, M., “FRET-based in vivo Ca^{2+} imaging by a new calmodulin-GFP fusion molecule”, *Nat. Struct. Biol.*, **8**, 1069–1073 (2001).

- [35] Sasagawa, K., Rustami, E., Ohta, Y., Haruta, M., Takehara, H., Tashiro, H., & Ohta, J., “Image sensor with hybrid emission filter for in-vivo fluorescent imaging”, *IEEE Trans. Sensors Micromachines*, **141**, 71–76 (2021).
- [36] Fabian, M., Lewis, E., Neue, T., & Lochmann, S., “Optical fibre cavity for ring-down experiments with low coupling losses”, *Meas. Sci. Technol.*, **21**, 094030 (2010).
- [37] 日本パリレン合同会社, ホームページ, “SCS パリレンの特性” (<https://scscoatings.com/ja/>)
- [38] KISCO 株式会社, ホームページ, “diX コート” (<https://www.kisco-net.co.jp/business/dix-coating/>)
- [39] 英興株式会社, ホームページ, “ファインセラミックス試料” (https://eikoh-kk.co.jp/tecdata/ceramics_data.html)
- [40] 株式会社トップ精工, ホームページ, “加工材質ガイド” (<https://www.top-seiko.co.jp/guide/characteristic/>)
- [41] Winsemius, P., Van Kampen, F. F., Lengkeek, H. P., & Van Went, C. G., “Temperature dependence of the optical properties of Au, Ag and Cu”, *J. Phys. F Met. Phys.* **6**, 1583–1606 (1976).
- [42] Saleh R, Barth M, Eberhardt W, Zimmermann A., “Bending Setups for Reliability Investigation of Flexible Electronics”, *Micromachines*, **12**, 78 (2021).
- [43] Kawamura, T., Hirai, T., Takehara, H., Takehara, H., Noda, T., Sasagawa, K., Tokuda, T., Okitsu, T., Takeuchi, S., & Ohta, J., “CMOS-Based Implantable Glucose Monitoring Device with Glucose-Responsive Fluorescent Hydrogel,” *Frontiers in Optics 2015*, OSA Technical Digest (online) (Optica Publishing Group, 2015), paper FM2B.5.
- [44] 北之迫 浩輝, “極薄有機光検出器の作製と大気安定性の向上”, 東京大学, 修士論文 (2015).

謝辞

本研究を行うにあたり、この2年間で数多くの方々のご指導及びご支援を賜りました。そして、皆様のサポート無しには本研究は成立し得なかったものと存じます。ありがとうございました。以下、この場をお借りして個別に感謝申し上げます。

指導教員である横田知之准教授には、実験計画、方針、毎週のMTGでの相談、輪講資料や修士論文の添削など数えきれないほどの機会においてご指導いただきました。また、研究がうまくいかずに停滞してしまったことなどもありましたが、そのような幾多の場面でお時間をいただいて常々お世話になってまいりました。そして、特に研究そのものから離れた部分での学びも多く、こちらは紙面には書き表しきれませんが、この経験は社会に出る上で大きな糧になると思います。そして日々のご多忙の中でも2年間最後まで真摯に向き合っていたいただいたこと、心よりお礼申し上げます。横田先生の下で学べて良かったです。

研究室を主宰する染谷隆夫教授には、一年次の秋頃に個人的な研究方針についてのご相談の機会もいただき、丁寧にご指導いただきました。また、日々のLab MTGにおける一人一人のメンバーへの核心を突くようなアドバイスを聞く中で、研究で大切なことはどういうことなのかについて理解出来ました。そして、ご自宅でのホームパーティなどの研究室メンバーと交流できる機会を度々設けていただいたことや、研究における数多の設備を提供いただけたことは染谷研ならではの非常に充実した環境であったと感じています。ありがとうございました。

李成薫講師には実験装置の使い方、測定手法の相談、MTGスライドの添削をはじめとした研究に対するご指導も勿論のことながら、染谷・横田・李研究室という非常に大人数のグループを日々取りまとめていただき、素晴らしい研究環境を提供していただきました。研究室の安全管理、山中湖でのワークショップなど、私たちが日々快適に充実して研究に取り組めることは李先生のご尽力あってのことだと存じています。ありがとうございました。

特任研究員の奥谷智裕氏には、資料の添削や論文の紹介、実験装置の使い方などでお世話になりました。特に、実験の細かい注意点や発表スライドの要点、作製方法のコツなど、常に私たち学生に目をかけてアドバイスをくださり、多くの事を学ばせていただきました。ありがとうございました。

特任研究員のNayeem Md Osman Goni氏、Kim Jae Joon氏、Wang Chunya氏、Wang Yang氏、Wang Binhao氏、Jiang Zhi氏には、MTGスライドの作り方や研究へのアプローチなど第一線でご活躍される先輩として多くの事を学ばせていただきました。また、Nayeemさんとはプライベートな話や研究への姿勢について多くの事を話すことが出来、大変励みになりました。JJさんには度々MTG後に興味深いアイデアやキーワードなどを助言していただき、私に多くの新しい考え方を広げてくださいました。更に大掃除や安全管理のためのMTGにおいても先輩として常にメンバーをまとめてくださり、いつも先輩として頼らせていただきました。

学術専門職員である小泉真里様、立花勇太郎様、宮本明人様には測定や装置のプロとして、専門的なことまで詳しく教えていただきました。小泉さんにはパリレンコーターやスパッタリングの使い方をはじめとして、それらの掃除の仕方、原理や注意点を大変丁寧にご指導いただきました。また、実験以外にもクリーンルームの管理や備品の発注、薬品の処理の仕方や取扱い方法など、あらゆる場面でお世話になりました。ありがとうございました。立花さんには大掃除の際の真空蒸着機の手入れ方法や、水晶振動子の原理や取扱い方など、立花さんでないと知らないような細かなことまで多くの事をご指導いただきました。ありがとうございました。宮本さんとはナノメッシュの臨床実験で多くの事をお話しできました。実験を通して、その研究がどのように活かされるのかなど興味深いお話をたくさん伺えました。ありがとうございました。

先輩である神保泰俊氏、Wang Jiabin 氏、多川友作氏、Cheng Dongkai 氏、Wang Haoyang 氏、Wang Jiachen 氏、加藤裕氏、Harimurti Suksmandhira 氏、高野幹太氏、石垣貴史氏、白山巖氏、島ノ江修平氏には修士課程から染谷研へ入室し、デバイスプロセスにも触れたことがない私にあらゆる基礎をご指導いただきました。神保さんには、入学当初から研究提案の添削やアドバイスをいただき、さらには実験に同行させていただいて、染谷研ではどのような研究をしているのか、どのような装置でどんなことが出来るのかなどの基礎を丁寧に教えていただきました。ありがとうございました。Haoyang さんには蒸着機のキャリブレーションなどを、英語に慣れていない私にも丁寧にわかりやすくコミュニケーションを取ってくださりながら教えていただきました。また、大掃除の際にも私を含め CR130 のメンバーをまとめてくださいました。ありがとうございました。

同期の角祐太郎氏、相浦琢人氏とは研究仲間でありながら友人でもあり、公私ともに深く関わりを持たせていただきました。また、修士課程から入室した私を気兼ねなく受け入れてくれたことが非常に嬉しく、本当に良い同期に恵まれたと思っています。研究発表や就活などを共にし、2 人でも 3 人でも食事や休日に出かけるなどして、一番交流の多いメンバーだったと思います。また、長く過ごすうちにお互いの性格や考え方も段々と分かり合えてきたような気がします。社会人になっても 2 人の活躍を願っています。2 年間ありがとう。これからも時々会えたら嬉しいです。

後輩の Wang Wenqing 氏、加藤由太郎氏、森一馬氏、Wijaya Theodorus 氏、Guo Shuyang 氏、奥田知華氏、宮田寛生氏、青田聖治氏には、私が教える立場になって改めて人にものごとを伝えるという難しさを知る機会を与えられました。また、ときに当たり前だと思っていたことを純粋に質問されることもあり、私自身が再度考え直すきっかけにも繋がると同時に、皆様の好奇心や学ぶ意欲にも刺激されて自身の励みにもなりました。ありがとうございました。

また、秘書の松岡一代様、池ヶ谷智子様、山崎祥子様、原五月様には大学生活における研究内外での書類手続きや行事のとりまとめをいただき、快適な研究環境を賜りました。

そして、東大染谷研以外にも福田憲二郎先生を含めた理化学研究所のメンバー、学部時

代にお世話になり、私に研究の基礎を教えてくださいました慶応大学石黒研究室のメンバー、私をここまで育てて支え続けてくれた家族など、ここでは書ききれないほどに多数の繋がりを今まで持たせていただきました。また、ときにつらい研究生生活の中でも皆様と過ごせたおかげで最後までやり遂げることが出来ました。最後に改めて、公私共に充実した2年間を与えてくださったすべての皆様に感謝申し上げます。ありがとうございました。