

この章では、電子顕微鏡内での微細作業システムの構成と、その動作原理について詳しく説明する。まず、電子顕微鏡の基本的な構造と、微細作業を行うための特殊な装置の設置方法について述べる。次に、実際の作業手順と、注意すべきポイントについて説明する。



図 3.1 電子顕微鏡内での微細作業システムの構成図



図 3.2 電子顕微鏡内での微細作業システムの動作原理図

第4章 微小球準備技術

本研究の微小球配列プロセスは、まず目的の光学実験の計画と照らし合わせながら微小球を選択して入手し、基板上的適切な領域に散布することから始まる。この過程で必要な知識や技術を特に微小球準備技術と分類して扱う。

本章ではまずは微小球製作技術について整理する。本研究では微小球を製作するわけではないが、本研究の目的であるフォトニック構造物に関する実験を計画する上では、制約条件としてどのような微小球が存在し、どのようなものは入手が困難であるかを知っておく必要がある。そのために必要な知識を整理する。次にこれを基板の上に分散する手法を理論的・実験的に検討し、滴下法が有効であること、その際には表面の親和性を考慮した材料の粒子・溶媒・基板の組合せの選択や界面活性剤の使用による分散性の制御が重要であることなどを明らかにする。最後に都合の良い微小球だけを選び出す方法について、計画している光学実験によってそれぞれどの程度厳密な選別が求められるかを考察した後、考えられる手法を整理し、一部は実験的に一部は理論的に実現できる分級精度を明らかにする。

4.1 微小球製作技術

4.1.1 微粒子製作技術概論

微粒子を製作する手法としては大きく分けると2つの方法がある。一つは大きな固まりから小さな粒子を作り出すブレイクダウン法。もう一つは小さな原子レベルの材料を大きくしていくビルドアップ法である [254, pp. 15–28]。

ブレイクダウン法は主に数 $10\mu\text{m}$ 以上の大きさの金属微粒子を製作する場合によく用いられる。具体的にはアトマイズと総称される方法で、溶融金属を高速に回転するディスク上に滴下したり、高速のガスや液体のジェットを噴霧することにより、粉碎飛散と急速冷却を行なう方法が多用される。ところが、この方法による金属微粒子は形状が不規則形状であったり、あるいは球に近い形状のものもゴツゴツしていたりして均一なもの入手は困難である。また、この方法による微粒子は大きさがあまり均一でなく、必ず何らかの分級操作が必要である。特に微小なものとしてはサブ μm の粒子も見かけるが、その割合は決して高くない。一般論として、大きな固まりから小さな固まりを作る際の限度はだいたい $1\mu\text{m}$ とされている [255, p. 81]。また、数 μm 以下のものを粉体分級操作によって取り出すことは、それ自体が現在の粉体工学上の重要な研究課題であり、現実には期待できない。高密度実装用のハンダ球は、均一な厚さのシートを高精度にパンチングで打ち抜いて正確に体積

のわかった円板を製作し、これを高温のオイル中で溶融、凝固させることによって製作していると言われている、これは形状や精度の点ではアトマイズ法よりも優れているが、 $100\mu\text{m}$ 以上の大きさのものしか現在は手に入らない。

一方、同じ金属材料の微粒子でも $1\mu\text{m}$ 以下の大きさのものは逆にビルドアップ法で製作することが多い。金属以外のシリカのような無機物、ポリスチレンのような高分子材料はいずれもビルドアップ法によって製作される。したがって、本研究で扱う μm オーダの形状の整った微粒子というとはほぼビルドアップ法で製作したものと限定しても良いであろう。

ビルドアップ法はさらに大別すると気相で微粒子を製作する気相法と液相で微粒子を製作する液相法とに分類できる。気相法には目的微粒子と同じ組成の原料を用意しておき、それを不活性ガス中で蒸発させ、ガス分子との衝突による冷却で微粒子を生成させるガス中蒸発法、原料をプラズマにより蒸発されるプラズマ中蒸発法がある。このほかに、目的微粒子の組成そのものでなく、化学反応によってその組成の物質ができるような原料を供給し反応させる気相反応法がある [256]。

液相法は、材料の仕込量や温度といったマクロなパラメータの調整により容易に大きさのそろった微粒子が製作でき、またその大きさを容易に変えられる点が大きな特長である。沈殿を生成させる方法や噴霧液滴から溶媒を蒸発させる脱溶媒法などが用いられる。また、組成によっては乳化重合法を用いることができる。特にこの乳化重合法は親水基と疎水基からなる界面活性剤が水溶液中で親水基を外に向けてミセルを生成することを利用しているため、球面度が高く、均一性の高い微小球懸濁液が製作できる [255]。液相法でできた微粒子は電気二重層で安定に分散された状態で供給されることが多く、その後のハンドリングも容易である。

ビルドアップ法によって製作した微粒子の形状はアモルファス状のものはきれいな球形になり、結晶性のものは結晶の形状を反映した形になる。

4.1.2 微小球製作技術

本研究で関心のある大きさはマイクロメートルオーダであり、また、散乱の取り扱いやすい球である。従って、おのずとアモルファス状の材料を液相でビルドアップして製作した微粒子に限定される。

代表的なマイクロメートルオーダの微小球製作手法は、Stöber法による球状シリカコロイドの製作法である [257, p. 9]。シリカの原料としてはオルトケイ酸エチルを用い、これをアルコール、アンモニア溶液、および純水からなる混合液に激

しく搅拌しながら加えるだけで大きさの揃った球状シリカ粒子が加水反応により得られる。粒子の大きさや均一性は、アルコールの種類やアンモニアの濃度、オルトケイ酸エチルの添加量、反応温度などで制御できる。この方法により粒子径 $100\sim 500\text{nm}$ のものが容易に得られる。ところが、この方法ではアンモニアを液相から取り除くのが困難であるのが問題である。シリカ微小球は、最近では液晶ディスプレイパネルのスペーサとして需要が増しており、品質の良いものが入手しやすくなっている。

また、俗にラテックスと呼ばれる高分子微小球の乳化重合による製作法も代表的なマイクロメートルオーダの微小球製作手法である [255, pp. 108-109]。スチレンのモノマーは疎水性で基本的に水とは混じり合わないで分離しようとするが、ステアリン酸カリウムなどの界面活性物質を加えると、水溶液中に界面活性物質で囲まれたスチレンモノマーのコロイドができる。この状態に過硫酸カリウムなどの重合開始剤を加え、一定の温度で搅拌すると重合が起き、ポリスチレン微小球の懸濁液ができる。この状態の懸濁液がゴム液からとったラテックスに似ていることから、一般に合成ラテックスと呼ばれるようである。このような微小球は産業において、接着剤、塗料や合成ゴム原料として用いられる他、特に単一分散性に注意して製造したものは医学分野での判定試薬や顕微鏡・粒子計測装置の校正試料などとして用いられている。粒径分布の標準偏差は $0.7\sim 3.0\%$ 程度である。

これらの液相法で製作される粒子は液相中に反応に用いた原料が残ってしまう。本研究ではこれらの懸濁液を乾燥して用いるので、塩などが乾燥時に結晶化して残るようなものは望ましくない。この点が液相法による微小球の問題点である。これを取り除くために、イオン交換、遠心分離、透析などを行なう必要がある。

4.1.3 フォトニック構造物研究に有用な微小球

入手可能な微小球について、光学実験をする上で重要なパラメータの観点から整理する。

SiO_2 (シリカ)

屈折率 $1.46\pm 0.589\mu\text{m}$

大きさ $0.08\sim 8\mu\text{m}$

表面性状 一般には極めて平滑なきれいな球形であるが、中には表面がゴツゴツした製品もある。

備考 複合酸化物とすることで屈折率を1.65まで高めることができる。ただし、製法によってはポーラスになり、実際の屈折率はバルクのシリカよりも低い場合がある。
±数%に分級したもので入手できる。シリカは液相で製作した後、乾燥させて扱われることが多い。場合によっては凝集しており、使用前に自分で碎いて再分散させる操作が必要である。
600～700°C程度の加熱で焼結が始まるとされている。
マイクロメートルオーダーの上記の製品クラスの他に、40～100 μm や0.01～0.1 μm の別の製品系列があるが、これらは球形とは限らない。

ポリスチレン

屈折率 1.59@0.589 μm

大きさ 0.02～1000 μm

表面性状 極めて平滑できれいな球形であるが、中には表面がゴツゴツした製品もある。

備考 一般にポリスチレンと総称されている高分子も、サイズによっては微妙に材質が異なる。2 μm 以下は正確にポリスチレンの場合が多いが、それ以上になると、機械的強度の改善のためにメチル基が一つ余分についたポリビニルトルエンやスチレン/ジビニルベンゼンなどの材質になり、屈折率や吸収スペクトルが微妙に異なる。本論文ではこれらも含めて指す場合には、“ポリスチレン系材料”と呼ぶことにする。
入手しやすさ、取り扱いやすさ、製品の安定度から最も安直に選ぶならこの系統の材料がよい。しかも屈折率が普通の SiO_2 より大きいので、光学実験には特性上も有利な場合が多い。
±0.7%に分級したもので入手できる。
多くの有機溶媒におかされる。また、熱変形温度は105°C程度である。色素ドーパされた蛍光粒子も入手できる。

TiO_2 (ルチル相)

屈折率 2.8

大きさ 0.03～15 μm

表面性状 ゴツゴツしており、一般に多孔性である。微粉が表面に付着している(させてある)こともある。

備考 屈折率の大きさは抜群で、光の弱局在の研究にはよく用いられる。しかし、1個1個を扱う目的では、真球度、表面粗さなどの点であまり素性が良くはない。

ガラス

屈折率 1.50～1.64

大きさ 0.6～1000 μm

表面性状 平滑

備考 40 μm 以上の球が主な製品で、1 μm 前後のサイズのもは分級後に残った一番小さなクラスから自分でより分けて適当な粒子を見付け出す必要がある。
1.9～2.3の屈折率を持つ高屈折ガラスビーズもある。表面性状を考えると、高屈折率材料としては TiO_2 よりはこちらからの方が適しているように思われる。 TiO_2 に比べて不利なのは、都合の良い微小なものの割合が少ないことである。

ガラスバルーン

屈折率 屈折率の概念が成り立つか不明、バルクはおそらく1.5程度

大きさ 35～45 μm

表面性状 厚さ1 μm の球殻で、内部には不活性ガスが充填されている。

備考 あまり小さなものがないのが残念であるが、光学実験上も興味深い材料である。平滑だが真球度は必ずしも高くない。

4.2 微小球分散技術

4.2.1 分散技術概論

微小な物体をばらまく（分散する）という作業は、粉体を扱う工程では重要な要素で、そのための様々な技術が開発されている [258]。例えば、壊砕などのブレイクダウンの手法によって微粒子を製作する工程では、細かく粉砕した微粒子が再び凝集しないことが重要であるし、分級工程ではその前に凝集したものをばらばらの状態に分散し直すことが重要である。また、セラミクス成形や薬品製剤、コピー機のトナーの品質維持、液晶パネルスペーサの分散、静電塗装など、身の回りでも様々なところで、微粒子の分散のためのいろいろな手法が用いられている。

本研究では、入手した微小球を基板上的適切な領域に散布することによってサンプルを製作するのであるが、試料である微小球が少量しか入手できないこと、普通の研究室環境で特殊な機器を必要としないで作業を行なうこと、という制約条件が一般に課される。この条件の下で、容易に微小球を制御された範囲に、1個1個孤立した状態で、均一に散布する手法として、本研究では滴下法を用いる。滴下法とは、微小球を適切な溶媒に懸濁し、それを適当な量だけ基板上に滴下し、乾燥させることにより、基板上に微小球を供給する方法である。透過電子顕微鏡 (TEM) は試料の投影像を観察するため、TEMで微粒子を観察する時には、適当な濃度で粒子どうしが重ならないように試料台に分散させる必要がある。このときにもまったく同じように懸濁液を作って滴下する方法を用いる。これはTEM顕微鏡の分野では懸濁法と呼ばれ、主に無機結晶の観察のための一般的な試料調整方法として確立している [235, p. 211, 219]。本研究で求められることもほとんどこれと同じなので、多くの知見をTEM試料調整法から得ることができる。しかし、本研究の目的ゆえに生じる課題などもあるので、ここでは微小球分散技術と題して独自にまとめ直してみる。

滴下法は液体を用いるので“湿式”であるが、これに対応して、“乾式”の微小球分散手法も存在するはずである。しかし、一般に“湿式”プロセスを選ぶのは、それなりの理由がある。

図4.2.1には気相中の、図4.2.2には液相中の粒子間ポテンシャルを示した [258, 259]。粒子が気相中にあっても液相中にあっても、ファンデルワールスポテンシャルとボルン反発ポテンシャルは必ず存在する。ファンデルワールスポテンシャルについては5.1でも触れるが、あらゆる分子間に作用する引力ポテンシャルである。

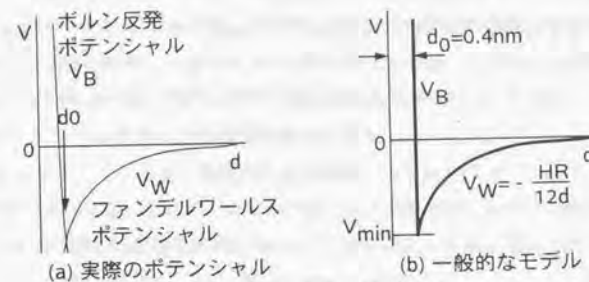


図4.2.1 気相中の粒子間ポテンシャル

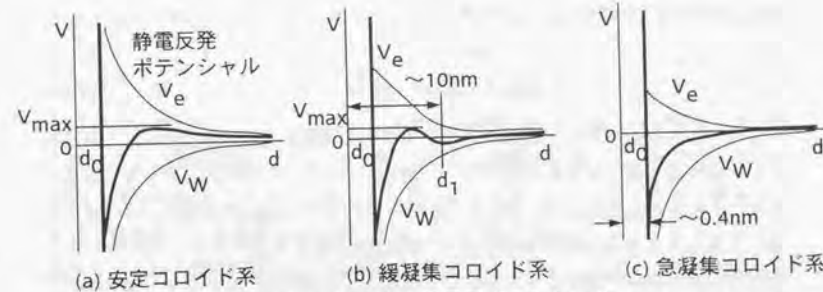


図4.2.2 液相中の粒子間ポテンシャル

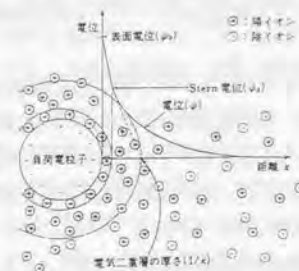


図4.2.3 液相中粒子のまわりの電気二重層

ポルン反発ポテンシャルとは原子どうしが近づき、ついには電子雲が重なり合うようになったときに発生する強い相互作用力で、Pauliの排他律に従ってFermi粒子である電子が同じ状態を占めることを妨げようとする量子力学的な禁制作用により発生する。このポテンシャルの距離依存性を示す一般的な表式はない[258, p. 27]が、図4.2.1(b)で示したように、2粒子表面間距離が $d_0 = 0.4nm$ のところでは無限大の斥力ポテンシャルが作用すると表現するのが普通である。

気相中での粒子が仮に接触すると、このポテンシャルの谷に落ち込み、両者は引き合った状態で安定になる。このポテンシャルの深さを典型的な例について見積もってみる。

表面が d だけ離れた直径 R の球どうし間のファンデルワールスポテンシャル V_W は以下のように書ける。

$$V_W = -\frac{HR}{12d} \quad (4.2.1)$$

ここで、 H とはハマカー定数である。本研究で頻繁に用いる直径 $2\mu m$ のポリスチレン微小球($H_{PS} = 6.5 \times 10^{-29} J$)の場合について、このポテンシャルを計算すると、 $d \equiv d_0 = 0.4nm$ より、 $V_W = -1.35 \times 10^{-17} J = -3.3 \times 10^3 kT = -84eV$ となる。これはとても熱力学的な擾乱などで飛び出せるようなポテンシャルではなく、気相中の微小球は一度出会って接触してしまったら離れない、すなわち微小球は不可逆的に凝集するということを意味している。気相中で微粒子を分散させるためには、このような深いポテンシャルから粒子を飛び出させるために、高速気流を用いたり、機械的に運動しているインペラで衝撃を与えたりする方法が採られる。

一方、液相中では、一般にこれらのポテンシャルに電気二重層間の静電反発ポテンシャルが加わる。電気二重層とは、図4.2.3に示したように、電荷を持った粒子の回りに反対符号の対イオンが群がって粒子界面をはさんで2つの電荷の層が生じたものである。電気二重層を持つためには、まず粒子が帯電する必要がある。しかし液相中ではたいいていの場合この状態になる。例えば、ポリスチレン系微小球は、重合開始剤のために表面に硫酸基 $-SO_3^-$ が存在し[260]、水中ではこれが電離してマイナスになる。気相中ではここに H^+ やその他の陽イオンが結合して表面のこれらの分子は中性になっている。また、溶媒が水でなく、たとえばエタノールなどのアルコールの場合にも、これらはある程度電離して同じように電気二重層を形成しているものと思われる。それは、アルコール類の酸性度 pKa は決して低くなく、水

の $pKa = 15.7$ に対して $pKa = 17$ であるので、1桁程度 H^+ を出しにくいに過ぎないからである[122, p. 38]。帯電のメカニズムは微小球材料の分子構造によって様々で、例えばシリカの場合には、溶液の pH によって、正になるか負になるかが異なる[255, p. 91]。電気二重層の厚さはイオン濃度によって変わるがだいたい $10nm$ のオーダーである[259, p. 10]。

静電反発ポテンシャル V_e の大きさは粒子の表面電位やイオン濃度によって変化し、それによっていくつかのケースに分かれる。図4.2.2(a)は、静電反発が十分に大きい状態で、粒子は高いポテンシャルの山のために互いに近づくことができず、安定に分散し続ける。同図(b)は中間の状態、ポテンシャルの山の前に小さな極小点がある。このとき、粒子は凝集するが $d_1 \approx 10nm$ の距離を保って浅いポテンシャルの谷により緩やかに集まっているだけであり、わずかのエネルギーで再び分散することができる。静電ポテンシャルが低いと同図(c)のようになり、気相中と同様に粒子は $d_0 \approx 0.4nm$ の距離まで密着して凝集する。このとき、気相中ほどでないにせよポテンシャルは深く、再分散は困難である。例えば電解質を多く加えていくと、静電遮蔽によりこの状態になるが、意図的に加えるほどの量でないと(例えば $0.1mol/l$)とてもここまでの状態は起こらない。シリカのような硬質の粒子はこの状態でも大きなエネルギーを与えれば分散できるが、ポリスチレンなどの高分子では分子鎖が相互に入り込み結合が起こってしまい、もはやこれを離脱することはできなくなることもある[259, p. 41]。このようにしてコロイド系の挙動を理解する考え方はコロイド化学の基礎になっており、DLVO理論と呼ばれる[257]。以上のように、液相中の微粒子は一般に凝集しにくく、容易に分散状態を保つことができる。液相中での分散特性は、このような粒子表面の電荷の他、粒子と溶媒の疎水性・親水性などの親和関係や、溶媒の極性などにも影響を受けるはずである。

ところで、気相中の粒子の場合にも液相中と同じように帯電させれば静電反発が生じ、不可逆的な凝集を防止できるはずである。実際、静電塗装に用いる静電ガンは液晶スプレーを散布する乾式プロセスでも使用されており[258, 261]、このときの静電帯電は基板への付着のためだけでなく、分散を良くする効果もあると思われる。しかしながら、コロナ帯電や摩擦帯電などの方法でどの粒子にも同じ量の電荷を与え、同じポテンシャルを形成するのは困難である。それに対して、液相中の場合には、電離によりどの粒子も組成に応じた安定した電荷を持ち、電解質濃度などのマクロなパラメータによりポテンシャル形状が精密に制御できる。さらに、定量滴下により供給量や散布濃度が容易に制御できる。これが湿式プロセスが都合がよ

い理由である。

湿式プロセスには滴下法以外の方法もある。懸濁液を霧状にして吹きかける“噴霧法”、懸濁液に散布したい基板そのものを漬けて引き上げる“浸漬法”[262, 263]である。このうち、浸漬法は微量の試料には不向きなため、検討しなかった。噴霧法は今回の研究では試すことができなかったが、理屈上は非常に有望と思われる。本節の最後にて検討を加える。

4.2.2 滴下法の概要

滴下法では、まず適切な溶媒を選択する方法が問題になる。本研究の微小球配列プロセスの目的は、光学研究を実現することであるので、粒子や基板は光学実験の都合で決定される。あるいは配列のための付着力制御の都合で決定される。溶媒はこれらの制約の中で選ばねばならない。

しかし、溶媒を選ぶ上で粒子や基板が都合が悪い場合もある。その場合には、別の方法で問題を解決せねばならない。以下では、表面改質と界面活性剤に触れる。また、実際に懸濁液を調整する上では、濃度をどのように決めればよいかも問題である。もともとの微小球が懸濁液の状態で供給され、その溶媒が基板上の分散には適切でない場合には、溶媒の置換も行わなければならない。現実滴下法による微小球の分散を行なってみると、やってみて初めて起こる問題点も沢山あった。懸濁液の汚染による異物の混入や微小球どうしあるいは微小球と基板の固着、滴下作業の困難性である。以下の部分ではその解決方法についても述べる。

4.2.3 溶媒の選択方法

溶媒による損傷

溶媒というと、水あるいは各種の有機溶剤ということになるだろうが、これを選ぶ上で最低限満足しなければならない要求は、粒子や基板に損傷を与えないことである。特に本研究ではポリスチレン系微小球をよく用いるのでこのような熱可塑性高分子が膨潤したり溶出・溶解しないことが大前提である。

本研究では溶媒として、水、メタノール、エタノール、アセトン、フロリナートFC-72（住友3M）を検討した。それぞれの液体の分散性に関する物性を表4.2.1に示す[264, 265, 266, 244]。フロリナートは洗浄などに用いられるフッ素化された溶媒で、絶縁性が高く、水を溶かしにくい。また、メタノール、エタノールは電子

表4.2.1 主な溶媒の特性

溶媒	表面張力 [mN/m]	沸点 [°C]	ポリスチレン不変性
水	73	100	○
メタノール	23	64.8	△
エタノール	22	78.3	△
アセトン	24	56	×
フロリナートFC-72	12	56	△

表4.2.2 ポリビニルトルエン球の溶媒による直径変化

		水	メタノール	エタノール
直径 [μm]	平均値	2.059	2.066	2.062
	標準偏差	0.014 (0.70%)	0.015 (0.71%)	0.011 (0.58%)
水との直径の差			+ 0.34%	+ 0.15%

工業用に用いられるパーティクル混入の少ないEL級を用いた。

表面張力は濡れ性を考える上で重要な物性である。一般的な液体は20～30mN/mの値を示すことが知られているが、水だけが強い極性による水素結合のために極端に大きな値を持っている。また、フッリナートは逆に小さな値を持つ。沸点は蒸発性を示す物性として注目した。水が高く、アセトンやフッリナートが低い。同じアルコールではより低級なメタノールの方が沸点が低い。また、表にはポリスチレンが損傷を受けない、という意味の不変性を示した。○は変化しないので有効、×は変化するので使用できないということである。△は文献によって記述が食い違うもの、あるいは明確なデータが存在しないもので、不明という意味である。この時点でアセトンはポリスチレンを溶解するので用いることができないことがわかる。シリカなどの無機粒子には有望な溶媒である。

メタノールやエタノールは後述するように様々な面で有望な溶媒であるが、前提となるポリスチレン不変性がわかっていないので、実験的にこれを調べた。本研究で主に用いる直径2 μ mのポリビニルトルエン（ポリスチレン系）微小球を各種溶媒に0.04%の濃度で懸濁し、1.0 μ lをスライドガラス上に滴下・乾燥させ、これを走査型電子顕微鏡（加速電圧1.0kV、18,000倍）で観察した写真上で直径を計測し、溶媒による分布の違いを調べた。直径は任意に選んだ20個について計測した。膨潤が起こると直径が大きくなり、また溶出が起こると直径が小さくなると予想される。懸濁液調整から滴下・観察までは50日間あけてあるので、これらの溶媒による影響が存在するとしたら実用上問題になる変化は十分な起こっているはずである。なお、本研究で出てくる懸濁液の濃度は、懸濁液の体積のうち粒子の体積が占める割合で記述している。

結果を表4.2.2に示す。もともと平均直径に対して0.6～0.7%の直径分布があるが、それに対して微小な0.15～0.34%の変化しか見られなかった。変化はともに膨潤を示唆するものであるが、もともとの直径分布よりも微小な程度であるのでこれが有意な変化を意味するかどうかはわからない。これが50日間の放置後の結果であること、本研究で重要なパラメータである微小球の直径の変化がもとの分散を越えていないことから、本研究ではメタノールとエタノールによるポリビニルトルエン微小球の損傷は存在しないと結論づける¹⁾。フッリナートに関しては後述の別

¹⁾ポリビニルトルエン以外のポリスチレンに一般に成り立つ結論かどうかはこれではわからないが、本論文ではこれ以降、ポリビニルトルエンを用いた実験結果しか述べないのでこの議論は有効

の事情でポリスチレンには用いることができないことが明らかになったが、不変性は不明である。顕著な変化がないことは確認しているが、初めに虹色を呈していた凝集体が、2ヶ月の放置後には透明に変化してしまったので、このくらいの時間をかけると粒子の形状が崩れてしまうのかもしれない。

滴下から乾燥に至るまでの挙動

微小球の理想的な分散状態とは、制御された範囲に、1個1個孤立した状態で、均一に散布された状態である。しかし、一般に買って来たままの状態のポリスチレン懸濁液を滴下法で微小球を基板に準備すると、粒子は液滴の周辺部に凝集してしまい、孤立した状態の球があまり得られないことが多い。

どうすれば理想的な分散状態が実現できるかを考えるために、まずはこのときにどのような現象が起こっているかを観察した。直径2 μ mのポリビニルトルエン微小球の濃度0.04%純水懸濁液1.0 μ lを、ガラスに金を80nmスパッタリング成膜した基板上にマイクロピペットで滴下した後の液滴の乾燥していく様子を、光学顕微鏡（ユニオン光学、DZ2-50T）にて観察した。その結果を図4.2.4に示す。

この結果から、以下のようなことがわかった。まず、粒子は非常に高速で集団運動している。その速度は1mm/s程度にも達する。同図(a)の時には右回りに全体が回転していたが、これは照明のあたり方などのちょっとしたアンバランスで決まる対流らしい。しかし、顕微鏡観察しない自然乾燥でも乾燥結果は基本的に同じであったことから、以後の観察の結果は必ずしも強力な照明による特殊な例ではない。同図(b)では、液滴表面の一部を拡大観察しているのであるが、焦点の合っていない部分はどちらも同じように像がぼけていることから、粒子は主に表面層に局在しているように思われる。こうして時間がたつ内に同図(c)のように液滴周辺部に粒子が堆積する。また、(b)では1個1個孤立した状態のものも沢山観察されるが、この頃になると浮遊している粒子はどれも比較的大きなクラスターを形成している。液滴は次第に平たくなり、表面積の割合が大きくなるので乾燥も加速してくる。(c)では、蒸発が進むとともに、回転対流の他に、外周から粒子を敷き詰めな

である。また、膨潤と溶出が両方起こって直径変化が見かけ上生じない可能性もあり、その場合には屈折率の低下が起こっていることが予想されるが、一般に成分による屈折率の変化はせいぜい1%程度なので本研究では無視できる。実際にこうして分散した微小球を電顕下で操作してみても特に力学的な特性の変化は見られないが、後述のように、溶媒の汚染が生じているときには表面がネットした感じになる。溶媒が水の場合よりも汚染の影響は顕著である。

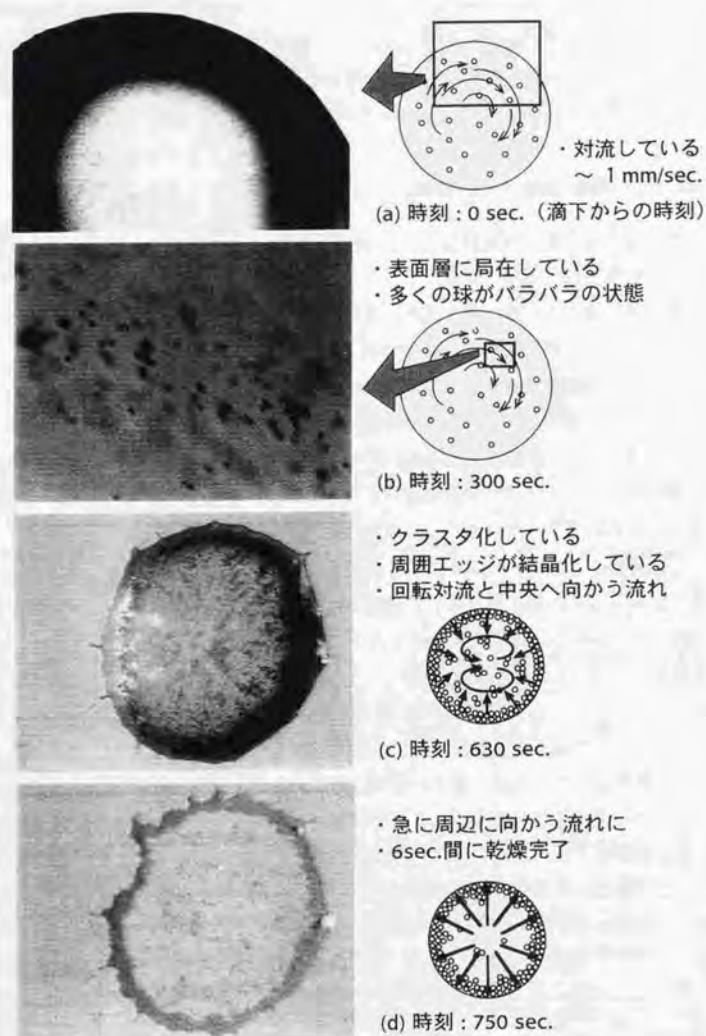


図4.2.4 懸濁液の乾燥過程の観察

から中央に向かって進む強い半径方向の流れが見えるようになる。同図 (d) は乾燥直後であるが、最後は急速に今度は中央から外に向かう半径方向の逆の流れが始まり、それからわずか 6sec. の内に乾燥が完了した。このとき、中央に残っていた懸濁液は高速で外周に移動し、多くの微小球は外周部に凝集し、一部が中央に取り残されて、これが孤立球になる。それも多くは数個のクラスタになっている。

重要なのは、基板上にドーム状に滴下された液滴では、3次元的な対流が起きていること、粒子は表面を流れている内によみ点となる外周部に堆積すること、浮遊して対流している内にもクラスタ化が進行すること、最後の乾燥の瞬間に取り残された粒子だけが孤立球として使えることである。

これまでにこのようなコロイド粒子をきれいに整列される研究は盛んに行われている [267]。代表的なのが、蛋白質マクロ分子を X 線構造解析のために結晶化させることを目的とした Nagayama らの研究である [268]。彼らは結晶化のポイントとして蒸発による対流を用いること、乾燥直前の薄い液膜の強いキャピラリ力による駆動力で粒子を移動させることとしており、浅いシャーレ中で中央に向かって凝集させる方法が有効としている。図 4.2.4 の観察結果はこれ裏付けるもので、周辺部は場所によってはかなり大きな単結晶ができています。結晶化の分野では、さらに粒子がどのように堆積するかを粒子の確率運動と熱力学的安定性から説明する RSA 理論、DRSA 理論などが発達している [269, 270, 271]。本研究は基本的にこれらと逆のことをすれば良いのである。

図 4.2.4 で観察された分散結果の問題点は以下のことである。孤立球がほとんど残っていない。また、その量は最後のカタストロフィックな乾燥完了の瞬間に決まるので、いくら初期濃度を丁寧に調整してもおそらく制御が困難であると思われる。また、乾燥までに時間がたってしまうことによって本来孤立していたであろう粒子もクラスタ化してしまっている。

制御された範囲に孤立状態で均一に微小球を分布させるには、溶媒が基板上に薄く濡れ拡がり、かつ、素早く蒸発させることにより、対流・外周への結晶化・浮遊中のクラスタ化の余裕を与えず、すべての粒子が取り残されるようにすればよいと推察される。

粒子・溶媒・基板の濡れ性の関係

滴下法においてもっとも重要なのが溶媒・基板の濡れ性らしいことがわかった。これはTEM試料の製作においても当たり前で考慮されていることである[272]。しかし、このほかに粒子と溶媒の濡れも重要であることがわかった。また、表面エネルギーの大小で単純に濡れ拡がり方が定量的に表せると思ったが、必ずしもそうでないらしいこともわかった。

純水、エタノール、フロリナートを、ガラス基板、ガラスに金を80nmスパッタリング成膜したもの、SiNメンブレン上に10 μ l滴下し、液滴形状、乾燥後の粒子の分散状況を観察した。このときは微小球は加えられていない。SiNメンブレン以外の基板については液滴の接触角を側方から光学顕微鏡（キーエンス、VH-5900）にて観察し、接触角を計測した。SiNメンブレンについては卓上クリーンブース中で後述するマイクロピペット微動機構を用いて作業したために光学顕微鏡を設置するスペースが取れず、接触角の定量測定はできなかった。また、それぞれの基板はガラス基板はエタノール洗浄、その他は成膜後そのまま用いた。せめてオゾン洗浄か何かの処理をすべきであったかも知れないが、本実験ではすべての溶媒を同じ条件で比較できればよいものとした。

結果を表4.2.3に示す。また、代表的な液滴の側方からの観察結果を図4.2.5に示す。表面エネルギーの値からは、フロリナートが最も接触角が小さいと予想していたが、これらは直接対応が付くものでもなく、エタノールが最もよく濡れ拡がった。また、沸点から判断すると、エタノールの方がフロリナートよりも蒸発に時間を要すると予測していたが、実際にはほとんど差はなかった。これは薄く濡れ拡がることにより表面積を広くする効果が乾燥時間に大きく効いていることを表している。この結果から、エタノールが溶媒として適していることがわかった。また、さらに早く乾燥させるためにはメタノールの方がより適しているであろうことがわかる。

さらに各溶媒に直径2 μ mのポリビニルトルエン微小球を加えて濃度0.04%としたもの1.0 μ lを、各種基板上にマイクロピペットで滴下し、乾燥させたものを光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡で観察した。溶媒が水の場合とエタノールの場合のSiNに対する光学顕微鏡観察結果を図4.2.6に示した。水では図4.2.4の時と同じように外周部に乾燥の履歴に応じて凝集している。エタノールでは全体に広く濡れ拡がり、孤立球や数個のクラスタに分散している。

一方、フロリナートを溶媒にしたときについては、粒子が攪拌とともに凝集してしまい、これを超音波などでも再分散できなかった。この時の粒子は非常に規則正

表4.2.3 各種溶媒と基板の組み合わせにおける接触角

溶媒	接触角 [°]			表面張力 [mN/m]	ガラス上 乾燥時間 [sec.]
	ガラス	Au/ガラス	SiN		
純水	29	23	(>30)	73	(>450)
エタノール	0.8	(~0)	(>30)	22	21
フロリナートFC-72	7.3	6.3	(>30)	12	18

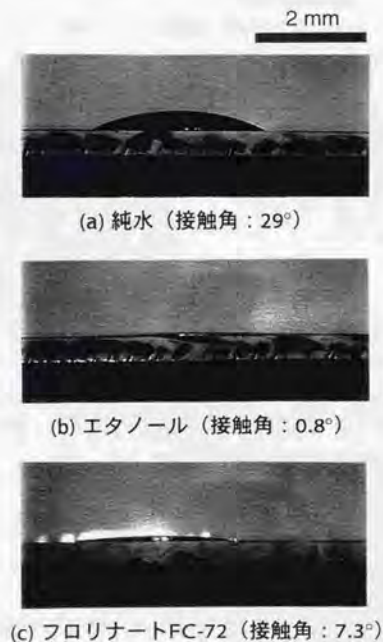
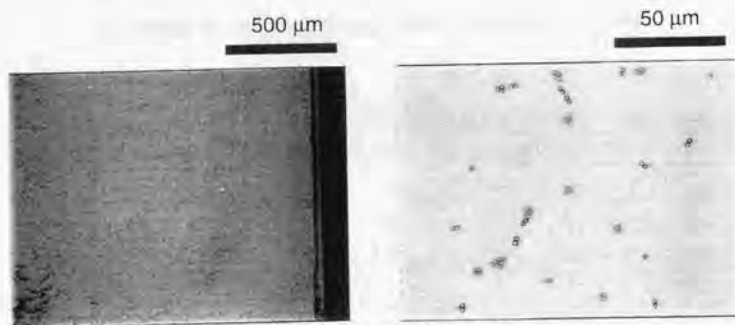
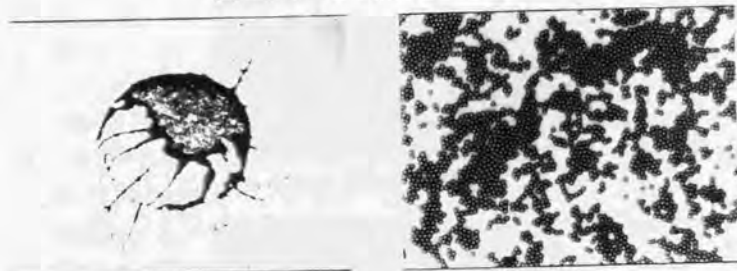


図4.2.5 様々な溶媒に対する接触角の違い (基板: ガラスの例)



(a) エタノールを溶媒とした場合



(b) 水を溶媒とした場合

図4.2.6 溶媒に対する分散結果の違い (基板: SiNの例)
左は滴下後の全体像, 右は局所像 (球径: 2 μ m)

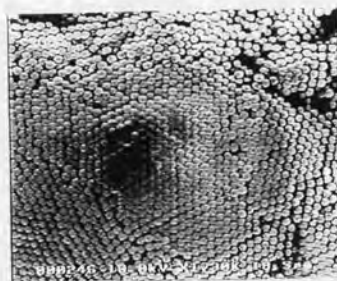


図4.2.7 フロリナート中で
形成された凝集体

しく凝集しており、虹色に見える。これはイリディセンスと呼ばれ、これこそまさに3次元フォトニック結晶によるブラッグ反射である。結局フロリナートについては滴下法は用いることができなかったのであるが、凝集したものをピン先のガラスに金をスパッタした基板に広げ、走査型電子顕微鏡で観察してみた。その結果を図4.2.7に示すが、確かにきれいに結晶化しているらしいことがわかる。

これは粒子と溶媒の濡れ性に起因していると思われる。ポリスチレン系のポリビニルトルエンそのものは疎水性材料であるが、微小球に関しては、表面には重合時の反応の結果、多くの硫酸基が存在するために親水性である。一方のフロリナートは非極性で疎水性と思われるので、これらは濡れ性が悪い。そのため微小球は溶媒と接しているよりも仲間どうして接している方が安定になる。このため、攪拌して互いが出会うと離れなくなり、不可逆的に凝集したものと考えられる。分散性良く広がるためには溶媒と基板の濡れ性が良いことが重要であったが、この他に、微小球が凝集してしまわないために球と溶媒の濡れ性が重要であることも新たにわかった。逆に、図4.2.7でもわかるように、このことを積極的に利用するとセルフアセンブリによる2~3次元結晶を製作する新しいプロセスが開発できそうである。

溶媒置換の方法

なお、シリカなどの微小球は乾燥した状態で供給されることが多く、ポリスチレン系の微小球は一般に純水に懸濁した状態で供給される。基板と水の濡れ性が悪い場合には、溶媒を水からエタノールやメタノールなどの濡れ性の良い溶媒に置換しなければならない。本研究では、遠心分離と上澄み溶媒の置換を繰り返すことによりこれを行なった。例えば、濃度0.2%の直径2 μ mポリビニルトルエン微小球の純水懸濁液を入手し、これを濃度0.04%のエタノール懸濁液にする場合は以下のようにすれば良い。

- 1.5mlのマイクロチューブに0.2%原液200 μ l, EL級エタノール800 μ lを加え、エタノールと水が混合された0.04%懸濁液1mlをまず作る。
- 例えば、7,000rpm, 5min.で遠心分離する。2 μ m程度の球であればこれでいたい沈殿する。
- 上澄み900~950 μ lをマイクロピペットで静かに吸い出して捨て、等量のEL級エタノールを加える。

- 超音波分散させ、溶媒をよく混ぜる。
- 遠心分離、上澄み置換、超音波分散を例えば3回繰り返す。

例えば90%ずつ溶媒を置換できているならば、3回の繰り返して、もとの溶媒である水は $0.1^3 = 0.001 = 0.1\%$ となり、一般に高純度とされている程度の純度にまで置換できたことになる。

4.2.4 濡れ性の改善方法

本研究では、粒子と基板は光学実験の都合で決まるので最優先しなくてはならない。また、基板最表面の物質は次章で述べる付着力制御処理にも依存する。例えば、基板が何に対しても良好な濡れを示さない場合（本研究で用いるSiN基板がそうである）や、付着力を調整するために疎水性樹脂を表面にコーティングしたときには、溶媒の選択だけではよい分散条件を見付けることができない。

その場合もたいていはTEMやSEMの試料作成のノウハウが参考になる。有機物などの汚染のために塗れ性が悪くなっている場合には、表面を紫外線（UV光）やプラズマを照射することにより洗浄すると、物質本来の表面を露出することができ、濡れ性が向上することが知られている。波長250nm程度のUV光には、化学結合を解離させ、イオン、フリーラジカル、励起分子、中性原子などを発生させる効果があるとされている。また、特に短い波長（185nm）ではオゾンや原子状酸素による洗浄効果も期待できる。Arなどのガスのプラズマを用いると、イオン、電子、ラジカル、UV光との反応の複合効果による洗浄が可能とされている。

本研究では、ITO膜の表面が液体全般に対しても濡れ性が良くなかったために、UV光を照射して濡れ性を改善する方法を用いた。洗浄の目的には波長分布が適切ではないが、180WのショートアークUV光源（波長範囲290～450nm、住田光学ガラス、LS-140UV）でUV光を5～30min照射することで、ある程度改善することができた。これは蒸着時かその後の工程で表面に何かの汚染物が付着していたものが解離されたのではないと思われる。

真空中で表面を赤熱させて付着しているものを蒸発させることも同様の洗浄効果があるとされている。本研究では、SiNメンブレンの濡れ性が液体全般に対して良くなかったため、この方法を試した。SiNは本質的に濡れ性が悪いのではなく、メンブレンを残すための最後のエッチング処理の過程で表面の状態が変化することが原

因であることはわかっている¹。SiN基板を真空蒸着装置にいれ、ポート上で赤熱するまで（約1,000°Cと推測される）熱してみた。しかし、SiNメンブレンの濡れ性に関してはこの方法では解決することはできなかった。

表面の汚染による濡れの悪さは上記の方法で対処すればよいが、本質的に濡れ性が悪い組合せの場合には、最表面の物質を変更する処理が必要である。界面活性剤を用いる方法と、ごく薄いカーボン膜を蒸着する方法が知られている。

本研究では、疎水性基板上に水の懸濁液を濡れ拡がらせるために界面活性剤を用いた。まず、ITO膜とポリビニルトルエン微小球との付着力が小さく、配列が不安定であったので、基板表面に接着層としてポリスチレン薄膜をコーティングした。しかし、ポリスチレンは典型的な炭化水素で、ディップコートした表面は顕著な疎水性を示した。一方、ポリビニルトルエン微小球は表面が親水性なので、水やエタノールのような親水性溶媒でないと凝集してしまうため、このままでは液滴が濡れ拡がらずうまく分散させることができなかった。そこで、界面活性剤であるアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム0.03%水溶液をITO基板にディップコートしておいてから、純水を溶媒とした懸濁液を滴下したところ、液滴は瞬時に濡れ拡がり、微小球は非常に良好に1個1個分離した状態で分散された。この場合、沸点の高い水を用いても濡れ拡がりの効果が顕著であったために、素早く乾燥した。

ただし、界面活性剤やカーボンのように新たな物質を添加する場合には、その物性や量が本来の目的の光学実験に支障がないかどうかは考慮せねばならない。界面活性剤の塗布に関しては、LB膜として知られているように、水槽の構造と基板の浸漬の方法を工夫すれば単分子厚の膜を形成できたはずである。

4.2.5 懸濁液濃度の選択方法

懸濁液の濃度を決める際には、微小球の直径を考慮しなくてはならない。同じ濃度の懸濁液があるとき、球径が小さいものは同じ体積により多くの球が入っていることになる。これを同じ量だけ滴下すると、球径が小さいものの方が面積当たりの球の密度が高くなってしまい、様々な大きさの微小球を用いて実験を行なう場合には、濃度を次のようにして決めればよい。

まず球のばらまき具合を表すパラメータとして、被覆率 R という量を考える。これは、ある面積 A に直径 D の球が N 個ばらまかれており、面積 A の何割が球

¹エッチング工程前のSiNは濡れ性が良好である。

で覆い尽くされているかを表す量と定義する。すなわち、

$$R = \frac{\frac{\pi}{4} D^2 \cdot N}{A} \quad (4.2.2)$$

ある直径の微小球に対して、ある濃度で滴下したところ、都合の良い被覆率 R が得られたとする。本当であれば、直径と被覆率が与えられたら適切な濃度が直接的に求められればよいのであるが、実際には濡れ性や蒸発速度によって濡れ拡がり方が異なるため、同じ体積を滴下してもどれだけの面積にばらまかれるかは予測できない。そこで、ここでは試行錯誤の末に、ある直径の球に対する適切な濃度がわかったところからスタートする。その濡れ拡がり方であるが、溶媒と基板が同じである限り、懸濁した球の大きさによらず共通の形に塗れ拡がると仮定する。すなわち、図4.2.8に示したように、この溶媒と基板の組合せでは、体積 V の懸濁液を滴下すると必ず面積が S となるように相似形に濡れ拡がると仮定する。これは妥当な過程である。

別の直径 D の球に対しても同じ被覆率 R となるような濃度の決め方を考える。面積 S のうち、球が占める面積は SR である。従って、滴下した V の体積の懸濁液には、全部で $N = SR / (\frac{\pi}{4} D^2)$ 個の球が入っているべきである。懸濁液の濃度はここでは体積分率で表わすことにする。 N 個の球が占める体積 v は次のようになる。

$$\begin{aligned} v &= \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 \cdot N \\ &= \frac{\pi}{6} D^3 \cdot \frac{SR}{\frac{\pi}{4} D^2} \\ &= \frac{2}{3} DSR \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

体積分率で表した濃度は、

$$\frac{v}{V} = \frac{2SR}{3V} D \quad (4.2.4)$$

ここで、球径によらず、 S と V は共通で、また被覆率 R も等しくなるように考えている。従って、この結果は体積濃度 v/V は微小球の直径 D に比例するようによればならないということの意味している。

例えば、直径 $2\mu\text{m}$ の球に対して試行錯誤の結果、0.04%の濃度が適切であることがわかっているとすると、直径 $0.2\mu\text{m}$ の球の懸濁液を滴下する際には、濃度も $1/10$ にして、0.004%となるよう調整すればよい。

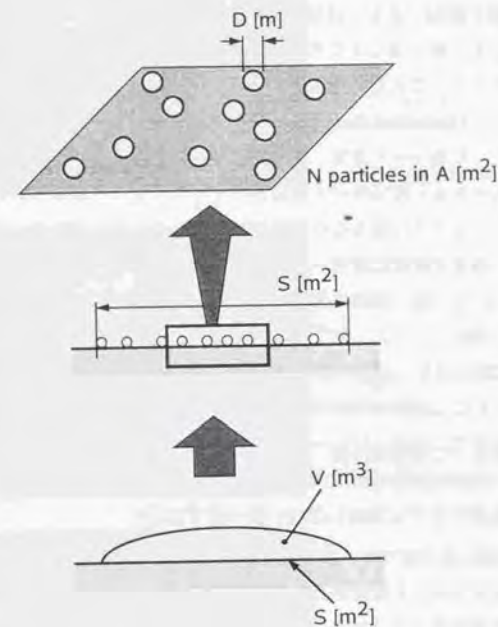


図4.2.8 粒子径と濃度の関係

4.2.6 溶媒の汚染により生じる問題

滴下法を採用したがゆえに生じる最も大きな問題は、汚染物である。溶媒に不純物が混入したとすると、滴下法ではそれを懸濁液中に溶解して広め、それが乾燥時には微小球と基板、あるいは微小球どうしの界面にすべて凝縮されることになる。図4.2.9には、滴下法により生じる様々な汚染物の形態の走査電子顕微像を示す。同図(a)のように粒子間に汚染物の架橋が生じる様子は頻繁に見られる。特に滴下した液滴の外周部ではこのような汚染のひどいことがよくある。これは、液滴の溶媒が広々とした部分から蒸発し始め、このような界面の部分で最後まで蒸発しないために、あらゆる揮発性の不純物がキャピラリ力で引き寄せられたり濃縮されたりして、すべてここに集まるために生じる。このように滴下法は本質的に汚染に弱い方法で、相当不純物に注意を払わないと、安定な微小球の付着状態が実現できない。同図(b)は、球と基板の間にこのような架橋が生じた場合である。このような場合、球を操作しようとして工具で触っても、硬く固着しており、他の球のように容易には動かない。通常の針状工具ではまったく移動できないほど強く固着している場合もしばしばある。この図はそれを引き剥がすことができた比較的程度が軽い固着の場合で、基板上にしっかりとメニスカス状の不純物が残っている。このような場合、球の表面にも粉状の汚れが付着していることがあるので、固着粒子は仮にうまく剥離できても実験には用いるべきでない¹⁾。

文献[258, p. 12]では、液相中に溶解性不純物が含まれていた場合の粒子表面の架橋の大きさや、それによる付着力の理論的な考え方が記述されている。それによると、本来ならファンデルワールス力だけで $1.2nN$ で基板に付着している直径 $2\mu\text{m}$ の微小球どうしが、溶媒の洗浄が不十分なまま乾燥させたことにより、 $410nN$ の力で強く固着することになる例が示されている。このような不純物として考えるべきものには、懸濁液に含まれていた各種の塩がある。塩は溶媒乾燥後は結晶として残ることになる。このような不純物は4.2.3に述べた溶媒置換の方法で純水に置換をしていけば取り除けるはずである。

¹⁾注意しなければならないのは、次章で詳述するように、このような微小な球では本質的に球と球の接触による有限の接触面積が生じるので、必ずしも架橋が生じているからといってすべてが不純物とは限らない。液滴の周辺部でも中央部でも同じような架橋が生じている場合には、実際に球どうしが付着変形している様子を観察していると行って良いようである。その場合にも引き剥がすとメニスカス状の痕跡が残っているが、これが汚染物か、界面の強力な引っ張り応力で塑性破断した粒子の母材であるか2次電子像からは判断が難しい。



2 μm
(a) 粒子間不純物



3 μm
(b) 固着していた粒子を
引き剥がしたところ



20 μm
(c) 微粒子の集合体

図4.2.9 滴下により生じる汚染

これとは異なる不純物として、固形の微小な粒子がある。図 4.2.9 (c) に示したのは、その例である。クリーンブース中で清浄な溶媒だけを使って調整した懸濁液でも、突発的にこのような汚染が生じることがある。これを顕微 FTIR 分析してみたところ、 1600cm^{-1} を中心とした幅の広い吸収ピークが観察できた。これはどの高分子とも直接は一致しなかったが、典型的なベンゼン環の面内骨格振動を示す吸収線が通常 1600cm^{-1} 付近に現れることから、スチレンモノマーや重合の不完全な分子の集合体ではないかと推察される。一般に円形に拡がっていることから判断すると、このような固形の不純物は懸濁液中でミセルのような状態で浮遊しており、それをたまたまピペットで吸ってしまったときにこのような汚染が突発的に生じるものと考えられる。4.2.3 で述べた溶媒置換の方法では、遠心分離の繰り返しによりこのような固形不純物をむしろ濃縮する効果を持つので、今のままでは取り除けない。しかし、遠心分離の際にメンブレンフィルタ付きのマイクロチューブを用いて濾過を行えば、今後は改善できるはずである。

4.2.7 実際の滴下作業

本研究では、ディスプレイ用マイクロピペットを用いて液体を操作した。一般に濡れ性が良好な場合、基板上に直径 $3\sim 5\text{mm}$ に懸濁液を展開するのに適切な量は $1.0\mu\text{l}$ 程度である。ところが、 $1.0\mu\text{l}$ とは直径 1.24mm の液滴である。小さいのでピペット先端からは落下せず、マイクロピペット先端を基板に接近させて転写してやる必要がある。さらに溶媒にエタノールなどを用いた場合には、ピペット先端で液滴が球になるのではなく、厚み 0.3mm 程度に平たく拡がってしまう。このように微量な液体を基板に近付けて転写する作業は典型的な微細作業で、特に本研究で用いた厚さわずか 300nm の SiN メンブレン上にこれを破らないように滴下する作業は道具なしには不可能である。

そのため、本研究では、卓上型クリーンブース内に簡易的な手動微細作業システムを構築した。マイクロピペットを XYZ ステージに取り付け、基板もこれとは別の XYZ ステージに固定した。ステージを $5\mu\text{m}$ 程度の分解能で操作することにより、ピペット先端が基板に触れずに液滴を転写することができた。

実験室の作業では、多面視光学顕微鏡下での、小さくて、かつ人間が通常扱っているエンドイフェクタがそのまま取り付けられるようなマニピュレーションシステムが現実には重要であることがわかった。開発の現場や人手に頼っている工場で実

際に必要とされているのも、盛んに研究されているような知的なシステムでなく、このようなただの道具に近いシステムに違いない。

4.2.8 滴下法以外の微小球分散手法の可能性

TEM や SEM の試料作成法を参考にすると、他にも多くの微小球分散手法が考案・開発されている [235]。滴下後、乾燥する際に凝集・再配列・結晶化が起こってしまう原動力は、気固液界面のキャピラリ力である。このような界面がない状態を実現できれば、粒子を懸濁液中ではじめに存在していたとおりのばらばらの状態のままに基板上に分散することができる。このような乾燥法として、凍結乾燥法と臨界点乾燥法が知られている。凍結乾燥法は冷媒で滴下後の基板を急速に凍結し、これを真空チャンバで昇華させ、液相を経ることなく溶媒を蒸発させる方法である。臨界点乾燥法は、溶媒を酢酸イソアミルなどの中間溶媒にまず置換しておき、さらに高压容器中で液化二酸化炭素に浸漬して溶媒を置換し、温度と圧力を調節して臨界点を実現し、気液界面を生じさせることなく液相を気相に遷移させる方法である。

本研究では、凍結乾燥法は試してみた。乾燥に数 10 分を要するので、滴下法に比べると簡便という印象は得にくい。また、真空チャンバを開放する際には室温よりも高温にしておかなければ霜が再び付いてしまうので、ポリスチレンなどが溶けない程度の温度が調節できる加熱ステージを用意しておく必要がある。

臨界点乾燥法は非常に魅力的な方法であるが、やや特殊な装置を必要とするため、本研究では試すに至らなかった。唯一の問題点としては、一般に用いられる中間溶媒である酢酸イソアミルがポリスチレンを溶解するので、エタノールなど安全な中間溶媒での手法を確立する必要があることである。

以上はすべて滴下にもなる乾燥のための方法であるが、滴下以外の方法としては、噴霧法が有効な方法であると期待している。これは、懸濁液を微小な霧にして逆さにふせた基板に下面から付着させるものである。微小球と同じ程度の大きさの液滴が実現できれば、液滴 1 個に微小球が 1 個含まれた状態で気相に飛び出し、基板に至る間に溶媒が蒸発し、微小球だけが基板に付着する、という状態が実現できるのではないかと考えている。この方法のポイントは、微量のサンプルが研究室環境で容易に使える素子で微小液滴にできるかということである。圧電素子を用いた加湿ユニットでもそのまま使えるように思えるが、このままでは超音波周波数がしょせん数 10kHz なので、液滴が大きすぎるかも知れない。最近、楕形電極

を設けた圧電基板を用いて、滴下した液体を直径数 μm に霧化するデバイスの研究が進んでおり、少なくともこの技術は今の性能でもそのまま適用可能なはずである[273, 274].

4.2.9 微小球分散技術のまとめ

光学実験に必要な微小球を入手し、基板を製作できたら、球を基板上に散布しなければならぬ。その際、次の配列作業を進めやすいよう、制御された領域の中に、1個1個孤立した状態で、均一に球を分散させる必要がある。本節では、そのための方法を理論的・実験的に検討し、一度液相に懸濁したのち滴下・乾燥する滴下法が有効であることを明らかにし、その実施の際に必要な検討項目を整理した。微小球を懸濁する溶媒は、粒子がまず懸濁液中で凝集することなく分散してられるように、球と塗れ性が良好である必要がある。また、これを滴下・乾燥する際に結晶化やクラスタ化することなく均一に分散されるように、基板とも塗れ性が良好な必要がある。基板の溶媒に対する塗れ性を向上する方法としてはUV光やプラズマの照射による表面洗浄法がある。また、界面活性剤やカーボンのコーティングも有効である。懸濁液の溶媒を置換する際には、遠心分離と溶媒置換を繰り返せばよいこと、濃度は粒子の大きさに比例して、大きな球の場合ほど濃く、小さな球はどのように調整すべきであることが明らかになった。また、滴下する液滴が微小なため、滴下作業そのものも道具の手助けなしには行なえない微細作業になることがわかった。滴下法以外にも、一般にTEMやSEMの試料作成法として用いられている各種の手法が適用可能である。凍結乾燥法や臨界点乾燥法は微小球配列のための準備技術としても有効と思われる。また、懸濁液の霧化を利用した分散方法も有望である。

4.3 微小球分級技術

4.3.1 フォトニック構造物研究に必要な直径精度

フォトニック構造物研究に必要な微小球の直径精度は、マイクロメートルオーダーの誘電体微小球の示す光共鳴特性、および、構造物歪の2つの観点から定まる。

光共鳴の観点から要求される精度は、実験の対象としている周波数領域に強く依存する。誘電体球による光共鳴の様子(1.2.2を参照)は、屈折率が変わらなければ

ば、球の大きさと波長の比率だけで決まるスケール則が成り立つ。一般に、直径 D と光の(真空中での)波長 λ の比は、サイズパラメータと呼ばれる値で表す。サイズパラメータ x は、

$$x = \frac{\pi D}{\lambda} \quad (4.3.5)$$

と定義される。これは、球の円周が波長の何倍かを表している。

サイズパラメータ x によって光の共鳴の様子がどのように変化するかを図4.3.1に示す。この図は、共鳴の鋭さを表す Q 値(スペクトルの半値幅 $\Delta\omega$ と共鳴周波数 ω の比 $\omega/\Delta\omega$ と定義)を示している。この図は、屈折率 n が1.58の時について五神らが $x > 9$ の領域について計算した結果[10]に、本研究で新たに計算した $n = 1.60$ に対する $x < 5$ の結果を追加したものである。屈折率が多少異なるが、この程度の差であればほぼ同じ対象を扱ったと考えて良いであろう。この図から、サイズパラメータが大きくなるにつれて(球を固定して考えた場合、波長が小さく周波数が大きくなるにつれて)、共鳴ピークは指数関数的に鋭くなるのがわかる。サイズパラメータが4増えるごとに共鳴が1桁鋭くなる。例えば2個の球を並べてみて、その共鳴の相互作用の様子を調べてみようとしているとき、両者の共鳴がピークの半値幅程度ずれていたとしたら、スペクトルが重ならず、相互作用の発現は期待できない。従って、要求される直径精度は Q 値の逆数で表される。これを図4.3.1の右側の軸に示した。サイズパラメータが大きくなるにつれて、要求される精度も指数関数的に厳しくなるのがわかる。

この図から、 $x < 9$ 程度の低周波数領域では $\pm 1\%$ 程度の直径のばらつきに制御できていれば相互作用が期待できることがわかる。 $x < 9$ とは、本研究でよく用いる直径 $2\mu\text{m}$ の球に対しては波長 $0.7\mu\text{m}$ 以上の近赤外光領域に対応する。このことは、直径 $2\mu\text{m}$ の球で色素レーザーなどを用いて可視光領域での共鳴の相互作用を調べようとすると $\pm 1\%$ 程度の直径精度では不足していること、あるいは、この程度の精度でもTi:Sapphireレーザーを用いた波長 $0.7\mu\text{m}$ 以上の実験では効果が期待できることを意味している。また、 $x < 9$ とは、色素レーザーの典型的な波長 $0.6\mu\text{m}$ で実験をする場合には、 $\pm 1\%$ 程度の精度しか期待できないとすると、直径 $1.7\mu\text{m}$ 以下の微小な球を用いなければならないことを意味している。

一方、構造歪の観点から求められる精度はこれほど明確な基準ではない。特に本研究で行なうように球を密着させて並べていく場合には、球の直径のばらつきが蓄積されて、構造物全体の形状は次第にゆがんでしまう。経験的には本来等しくなる

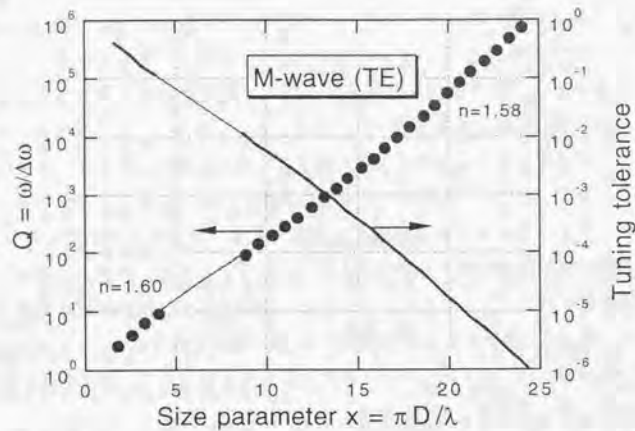


図4.3.1 サイズパラメータと共鳴の鋭さ、要求直径精度の関係

べき構造物各辺の長さが数%程度ばらつくと、目視でも構造が歪んでいることがわかるし、次第に球をどのように置いても隙間ができてしまうようになり、それ以上の構造物の製作が困難になる。10周期の構造物（本研究で製作した最も大きな単層フォトニック結晶がこの程度である）で±5%の歪を許すとすると、個々の微小球については±0.5%の精度が必要である。一般にこの程度が妥当な基準であろう。サイズパラメータの小さい方の領域は、図4.3.1を見る限りは直径が±10%もばらついていても良いように見えるが、実際にはこの構造歪の方の要求で精度が規定される。もちろん、配列が密着でなく隙間がある場合には、構造歪の生じないための直径への要求は緩和されるので、±0.5%というのは絶対的な基準ではない。

以上のことから、サイズパラメータ $x=10$ 程度を境にして、それよりもサイズパラメータの小さな領域では±0.5%の直径精度が、サイズパラメータの大きな領域ではそれよりも厳しい、共鳴の鋭さで決まる直径精度が要求される、とまとめられる。

これに対して、4.1で見たように、入手できる微小球の直径精度は特に均一性が優れているポリスチレン系材料でも±0.7～3.0%程度であるので、一般にさらに分級操作を行なって適切な球を選別する必要がある。本研究の場合には、1個1個の球を操作できるので、1個1個の直径が何らかの方法で計測できれば選別できる。すなわち、分級技術とは本質的に微小球の直径計測技術を意味することになる。

4.3.2 粒子径計測技術概論

微粒子の大きさの測定は粉体を取り扱う上で重要な作業で、粉体工学の分野では粒度測定技術として盛んに研究・開発されている[275]。

どのような手法があるかを測定原理によって分類してみると、粒子による光やX線の遮られる量を計測する手法、電解質溶液の電気伝導が粒子によって遮られる程度を計測する手法、液中での沈降速度を重心変化や圧力変化として計測する手法などが用いられている。これらは本質的にマクロな平均径やその分布を計測する手法で本研究ではあまり参考にできない。これらよりも複雑な測り方をするものとしては、顕微標本を取りだして1個1個の粒子の投影面積や各部の長さを画像計測する手法、レーザー光の回折/散乱パターンを計測する手法がある。これらはいずれも1個1個の粒子を扱うもので、本研究ではこれらが参考になる。以下に、画像情報および光散乱による微小球直径計測手法について述べる。さらに、将来的に簡便な

方法として適用できるかもしれない質量による微小球直径計測手法についても触れる。

4.3.3 画像情報による微小球直径計測手法

顕微鏡の画像情報から寸法を計測する場合の制約になるのは、顕微鏡画像そのものの分解能および取り込む画像の画素数である。本研究で用いた走査型電子顕微鏡（日立、S-4200）は、実時間（ビデオレート、30frames/sec.）観察の場合、分解能は10nm程度、画素数は512×512である。

画像情報からの寸法を計測する最も簡単な方法は、画面上でカーソルを球の両端に移動させてその距離を測ったり、画面上に表示した棒と球を比較する、目視に基づいた方法である。これであれば通常のSEMにX線点分析やエリア分析のために付属しているカーソル表示機能を用いるだけでも実現できる。この方法で実際にどのくらいの直径範囲の球が選別できるかを調べてみた。公称直径 $2.020 \pm 0.0135 \mu\text{m}$ のポリビニルトルエン球をガラスに金を80nmスパッタリング成膜した基板に分散させ、18,000倍で実時間観察し（球は視野の縦の半分の大きさに見える。リカーブフィルタ積算枚数は8枚）、画面上に表示した計測棒と比較して同じと判断されたものの直径がどのくらいの範囲で分布しているかを調べた。別途、拡大撮影した写真上で寸法を計測し、これが正しい直径と仮定した。その結果、直径が計測棒と一致すると判断した20個の直径の分布は、 $2.074 \pm 0.011 \mu\text{m}$ であった。平均値の公称値との違いはSEM倍率の校正の誤差を表しているかもしれないのでここでは重要ではない。平均値に対する標準偏差の比で考えると、公称値 $\pm 0.67\%$ の粒子群から $\pm 0.53\%$ のものを選別できている。先に議論した一般に必要な最低限の精度は画像からの目視計測で実現できるということである。このとき、球の直径は画面上でおよそ250画素分なので、1画素が球の直径の0.4%である。したがって、目視でも ± 1.3 画素程度の計測ができたことになる。一方、このときの直径の分布は $\pm 11\text{nm}$ で、これは顕微鏡そのものの実時間分解能とも近い値である。そのため、本実験では顕微鏡そのものの分解能と画像の画素数のどちらが制約を与えたかははっきりしないが、操作者が棒と比較して目視するという簡単な方法でも1画素よりも少し悪い程度の精度で直径が選別できるのは確かである。今回は画像の周辺での歪の影響を取り除くために、球が画面の半分くらいに写るようにしたが、画面いっぱいには拡大すれば、一般的な512×512のSEMでは、 $\pm 0.2\%$ よりも少し悪い程度の精度で選別できることが期待される。

しかしながら、画像情報から計測するからには、画像処理技術を用いた方が定量的な結果が得られるので適切なのは当然である。SEM画像からの自動画像計測でどの程度の精度で寸法計測できるかは、齊藤により詳しく調べられている[121]。これは正確には球の直径ではなく、その位置を求める実験であるが、25,000倍以下の倍率範囲では、 $\pm 0.7 \sim 1.2$ 画素の精度で計測できることがわかっている。これは、画面いっぱいに球が写るように拡大したとすると、 $\pm 0.14 \sim 0.23\%$ の精度で直径が計測できることを表している。画像処理で画素サイズ以下の精度が得られるのは、測定対象が球とわかっているため、円周全体で合うように重心を求める効果があるからである。

実時間画像からの計測や一般的なビデオ信号を用いた画像処理でこれ以上の分解能を求めるのは困難であるが、SEMのスロースキャン画像を用いるとさらに数分の1に精度を向上できる。本研究で用いたSEMは、スロースキャン時には分解能は1.6nm、その時の画素数は2560×2048である。直径が $1 \mu\text{m}$ 以上の球ならば実時間画像情報を用いた計測で $\pm 0.5\%$ の直径計測精度は得られるが、それよりも微小な球の場合には、実時間画像からの計測は困難で、スロースキャン画像の使用が必要である。その場合には実時間で迅速な作業はもはやできなくなる。また、第3章で議論したように汚染物析出の問題も考慮しなくてはならなくなる。

4.3.4 光散乱による微小球直径計測手法

光散乱を用いた微小球の直径計測精度は図4.3.1が直接的に示している。例えば、サイズパラメータ $x = 25$ では、共鳴ピークのスペクトルを計測すれば、 $\pm 10^{-6} = \pm 0.0001\%$ の精度で直径が求められることが示されている。しかし、4.3.1と逆の議論により、 $\pm 0.5\%$ の精度で直径を求めようとすると、サイズパラメータが $x > 10$ の領域でなければならない。可視光の散乱を用いてこの精度を得ようとすると、直径 $2 \mu\text{m}$ 程度以上の大きな粒子に対してしか適用できない。より微小な球を光散乱法で計測しようとすると、紫外光の利用など特殊な技術が必要となる。

本研究のような微小球操作におけるこの手法の大きな問題点は、そもそもどのようにしてSEM下での基板上的微小球の光散乱特性を測定するかである。通常の粉体の粒度計測においては、液中に浮遊した粒子に平面波にしたレーザー光を照射し、リング状の画素をもった特殊な2次元検出器と側方や斜め後方に配置した点状検出器の情報を用いて散乱パターンを求め、直径を逆算する。SEM中に基板の下方から光を照射し、情報に得られた散乱パターンを光学顕微測定できるようなシステム

を構築すればこの方法が適用できるが、システムがおおがかりになってしまう。

五神らは、粒子の蛍光スペクトルを計測する方法により、光散乱法による高精度直径計測を実現している。試料全体に励起レーザー光を照射し、特定の粒子の蛍光を球に近接させた光ファイバプローブで分光器に導き、スペクトルを計測する。この方法により、 $\pm 0.18\%$ という高い精度で直径を計測することに成功している [276, 277, 278]。この方法はファイバで励起光導入と蛍光計測を行えばよいので、SEM 中にも容易に適用できる方法である。効率の問題はあるが、SEM の観察用の電子ビームによるカソードルミネッセンスも期待できるので¹、その場合には光ファイバプローブの取り付けだけで実現できる。この方法の問題点は、粒子に蛍光物質をドープしなくては適用できないことである。しかし、フォトニック構造物研究においてはむしろ蛍光性の粒子を用いた実験が重要であるので、本研究においてはこのことはあまり特殊な条件ではない。

複数の直径の揃った微小球を選別するには、粒子の位置を記録し、それぞれのスペクトルを片っ端から計測していき、スペクトルのリストの中から似たものの組合せを探し、その球を取り出して構造物を作ればよい。特にサイズパラメータの大きい領域で研究を進める場合には、必要数の球を揃えるのは現実には大変な作業になると推察されるが、どのくらい困難な作業になるかは事前に簡単に見積もることができる。当然、高精度の球を選別して実験したい場合にはそれに見合った1次分級ができていないことが重要である（付録を参照）。

また、直径が具体的にどのような値であるかを知りたい場合は、スペクトルのそれぞれのピークがどのモードであるかを特定すればよい。が、サイズパラメータの大きな領域では共鳴が鋭い分、多くの鋭いモードが入り乱れているので、この同定作業も実際には大変な作業であると言われている [10]。

4.3.5 質量による微小球直径計測手法

第5章で詳しく議論するが、重力や慣性力は大きさの3乗に比例するため、微小な物体ではあまり重要な効果を果たさなくなる。したがって、本来、微小物体の質量計測は有効な方法ではない。しかしながら、マイクロマシニングによる工具やセンサがSEM観察下の微小物体操作のために開発されるようになってくると、むしろ簡便な直径計測手法として用いられる可能性もある。ここでその可能性を簡単

¹ 蛍光色素をドープした微小球の蛍光は、特に視野を絞って狭い領域に電子ビームを照射した場合には、チャンバ側面の観察窓からのぞくと容易に肉眼でも観察できる。

に述べる。

微小物体操作作業の際に、対象物と工具先端の接近を検知するために、共振式近接センサの開発が進められている [279, 280]。これは、針状のハンドリング工具を作業に差し支えない程度の微小な振幅で共振させておくと、物体表面近傍での引力ポテンシャルや接触により、共振条件が変化し、工具の振幅を計測していれば近接や接触が検知できるというものである。いわゆるシアフォース法として近接場光学顕微鏡の形状トレースに実用化されている方式である [281, 282]。

このときに共振している工具の先端に球が付着すると、工具の質量が変化するので、共振周波数が変化し、付着した球の質量が原理的には計測できるはずである。これが計測できるかどうかは、共振の鋭さである Q 値と、針にとって球がどのくらい重いものであるかの比率によっている。例えば、直径 $2\mu\text{m}$ のポリスチレン球（密度 $1.05 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ）の質量は、 $4.4 \times 10^{-15} \text{ kg}$ である。一方、針の質量は、針の曲げ振動を、質量のない片持ち梁と先端に集中した等価質量からなる系で近似したときの等価質量を考えればよい。根元の直径が 1.0 mm (D_b)、先端の直径が $1.0 \mu\text{m}$ (D_t)、長さ 17 mm (L) の直線テーパ状の中実ガラス針（ヤング率 $E = 6.27 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ 、密度 $\rho = 2.32 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ）を仮定すると、1次の曲げ振動モードに対応する等価質量は、 $M_{eff} = \pi \rho D_b D_t L / 101$ と表され、 $1.2 \times 10^{-9} \text{ kg}$ となる。このとき、針の質量に対する球の質量比は 10^{-6} もあるので、針の共振が 10^6 程度の Q 値を持っていなければ周波数変化を検出できない。しかし、現在の針の Q 値は 10^2 のオーダーなので、まったく検出できないと見積もられる。また、実際にこの共振式近接センサをSEM下での微小物体操作に用いても変化は観測されなかった。

現在は製作の容易さから直径 1 mm のガラス棒やガラス管を引っ張り加工してハンドリング工具を製作しているが、AFMのカンチレバーのようにシリコンプロセスでも同じ機能を持つ工具がより小さく製作できる。仮にハンドリング工具の全体の大きさを1桁小さくしたとすると、針の等価質量は 10^{-12} kg になり、質量比は 10^{-3} まで向上する。さらにこのように単結晶材料の微細加工で製作された構造物は一般に Q 値が高く、大気中でも 10^3 程度 [283]、真空中ではそれ以上の鋭い共振を期待できる。そうすると1桁の微細化するだけでも、共振しているハンドリング工具による質量計測は実現可能という結果になる。この程度の微細化は半導体プロセスにとってはまったく難しい問題ではない。先端に付着した物体の質量がその場計測できるセンサ化工具が実現できれば、視覚計測と近接・接触計測に基づいて微小球を拾い上げ、質量からその直径を高精度に求め、不要なものは廃棄場所に置

き、利用可能なものだけを目的の場所に位置決めする、という一連の自動作業を高倍率観察による汚染物の影響を受けることなく実現できると思われる。

4.3.6 微小球分級技術のまとめ

本節では、まずフォトニック構造物研究において求められる直径精度を検討し、サイズパラメータ $x = 10$ 以下の低周波数領域では $\pm 0.5\%$ の直径精度が、それより大きな高周波数領域では共鳴の鋭さで決まる厳しい直径精度が要求されることを明らかにした。 $\pm 0.5\%$ の直径精度は、一般に入手できる微小球の直径精度よりも厳しいので、1個1個の直径を計測して適切な球を選別する必要がある。そのための方法として画像情報からの計測手法について検討し、SEM画面上に表示させた計測枠との目視比較という極めて簡単な方法でも $\pm 0.5\%$ 程度の直径精度なら実現できることがわかった。本研究では、 $x \leq 4$ の低周波数領域しか扱わないので、この方法だけで十分である。また、このほかの方法についても検討し、光散乱による方法がより高精度な計測には有効であること、ハンドリング工具の微細化が進めば質量による直径計測も可能になることを述べた。

第5章

微小球の機械的操作の力学

基板に分散した微小球を拾い上げ、目的の位置に配置する作業が微小球配列プロセスの中心になる部分である。ここで重要なのは微小球の付着や帯電に関する知識である。一般にあらゆる分子間に力が作用している。同符号電荷どうしの反発力を例外として、基本的には物体どうしの間には引力が作用している[244]。マクロ物体の挙動は重力が支配的なので、日常の生活でこれらの分子間力を知覚することはない。しかしミクロの世界ではこれらが支配的になり、物体間の様々な種類の付着力（あるいは反発力）を考えることが重要になる。

本章では、微小物体の付着メカニズムに関する研究の現状を整理した後、系統的な力計測実験に基づいて明らかにされた電子顕微鏡内の微小球の付着メカニズム、理論と実験に基づいて明らかになった電子顕微鏡内の微小球の帯電メカニズムについて議論する。最後にこれらの知見に基づいて、微小球操作に有効な基板の選び方や工具の操作方法について述べる。

5.1 微小物体の付着に関する理論

5.1.1 マイクロロボット工学における従来の付着力理論

ロボット工学において対象物が小さくなったときに力学にどのような変化が生じるかを整理したのは、Fearingの論文が最初であると思われる[201]。その論文は従来から知られている付着に関する理論式を列挙したに過ぎないが、主に粉体工学の分野で使われているものを持ってきたらしい。微小物体間の力は文献[284]に非常によくまとめられている。重要なのは静電力、ファンデルワールス力、液体架橋力である。なお、本研究では 10^{-4} Torrよりも高真空環境下での現象を扱うので、バルクの液体による液体架橋力は無視しても良いと思われる。ここで静電力とファンデルワールス力について、主なケースについての具体的な力の表式を図5.1.1にまとめておく。

静電力

静電力には絶縁物の帯電電荷のように物体に固定された真の電荷どうしの間には作用するクーロン力、および電荷とそれにより誘導もしくは分極されて生じた電荷との間に作用する影像力とがある。これらは別々に計算して加えあわせることができる。しかし、いずれも電荷の分布が正確にわからないと計算することができないので、静電力を知るためにはまず帯電のメカニズムや接触抵抗のような各部の電氣的



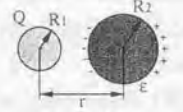

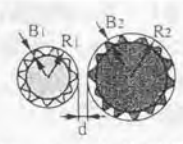
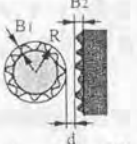
Coulomb force	 $F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \quad (1)$  $F = QE \quad (2)$
Electrostatic force	 $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} \frac{Q^2}{r^2} (A+B+\dots) \quad (3)$ $A = \frac{n}{(1-n^2)^2}, \quad B = \frac{mn^2[2(1-n^2)-m^2]}{[(1-n^2)^2-m^2]^2}$ $n = \frac{R_1}{r}, \quad m = \frac{R_2}{r}$  $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} \frac{Q^2}{(2r)^2} \quad (4)$
Van der Waals force	 $F = \left(\frac{d}{d + \frac{B_1+B_2}{2}}\right)^2 \frac{H_{12} R_1 R_2}{6(R_1+R_2)d^2} \quad (5)$  $F = \left(\frac{d}{d + \frac{B_1+B_2}{2}}\right)^2 \frac{H_{12} R}{6d^2} \quad (6)$
<p>F Force [N] E Electric field [V/m] Q, Q₁, Q₂ Electric charge [C] ε₀ Permittivity of free space (8.85×10⁻¹² F/m) ε Permittivity of material [F/m] B₁, B₂ Surface roughness [m] r Distance [m] d Closest distance of the surfaces (0.4 nm) R, R₁, R₂ Radius [m] H₁₂ Hamaker constant between 1 and 2 [J]</p>	

図5.1.1 静電気力やファンデルワールス力を計算するための各種数式

$H_{Au-PS} = 17.2 \times 10^{-20} \text{ J}$	Hamaker constant between gold and polystyrene
$= \sqrt{H_{Au-Au} H_{PS-PS}}$	
$H_{Au-Au} = 45.5 \times 10^{-20} \text{ J}$	Hamaker constant of gold
$H_{PS-PS} = 6.5 \times 10^{-20} \text{ J}$	Hamaker constant of polystyrene
$R_{\text{sphere}} = 1.0 \mu\text{m}$	radius of the polystyrene sphere
$R_{\text{tool}} = 0.35 \mu\text{m}$	radius of the tool tip
$B_{\text{sphere}} = 30 \text{ nm}$	surface roughness of the polystyrene sphere
$B_{\text{plane}} = 20 \text{ nm}$	surface roughness of the substrate
$\epsilon_{PS} = 2.55\epsilon_0$	permittivity of polystyrene

表5.1.1 実験時の各種の力を見積もるためのパラメータ

パラメータが明確である必要がある。図5.1.1の力は引力をプラスとして記述されている。クーロン力は電荷どうしの積あるいは電荷と電界の積として計算でき、同種符号間では斥力となりうる。一方、影像力は必ず引力である。斥力のクーロン力が作用している場合でも影像力によって全体としては物体間に引力が働くことがある。影像電荷が生じる物体が誘電体の時には式のとおり計算すれば良く、導体の場合には $(\epsilon - \epsilon_0)/(\epsilon + \epsilon_0)$ の項を1とすればよい ($\epsilon \rightarrow \infty$ であるため)。

ファンデルワールス力

この力は、電子ゆらぎに起因するもので、あらゆる中性原子間に作用する [244]。本研究のように物体間が真空の場合には必ず引力になる。ファンデルワールス力は材料の組合せで決まるハマカー定数と、物体形状・相対位置の幾何学的関係・粗さで決まる幾何学項から決まる力である。多くの場合これらの因子はすべてわかっている。一般に静電力に比べると定量的見積りもりが容易である。ファンデルワールス力は表面から 1nm 程度の深さまでの分子しか寄与しない。このことは薄膜のコーティングでファンデルワールス力を変化させることができることを示している。実際に重力に比べてこの力が大きくなることを示すために図5.1.2に物体の大きさに対する重力とファンデルワールス力の相対的な関係を示す。球はポリスチレンでファンデルワールス力は金平面との間の力である。計算には表5.1.1の各値を用いた。物体間距離は Pauli の原理に基づく交換相互作用斥力との釣り合いで決まるのであるが、3.2節で述べたように、一般に 0.4nm という値を用いることになっている。表5.1.1の粗さは本研究の実際の系よりも大きめに見積もっている。したがって、図5.1.2のファンデルワールス力はかなり小さめに見積もられているのであるが、それでも物体の半径 10μm 以下ではファンデルワールス力による付着力が支配的である。1μm 以下ともなると、もはや重力は考慮の必要がない。

5.1.2 従来の付着力理論の問題点

本研究の対象物に作用する付着力を図5.1.1の表式に従って見積もってみる。帯電の状況がわからないので静電力について正しい値を得ることは今はできない。しかし、極端な状況を仮定してどのくらいの範囲の力が作用しうるのかを想像することはできるだろう。

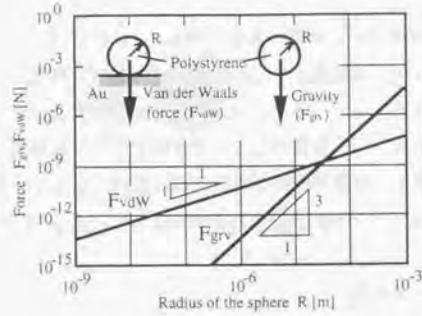


図5.1.2 微小球に作用する重力とファンデルワールスカの関係

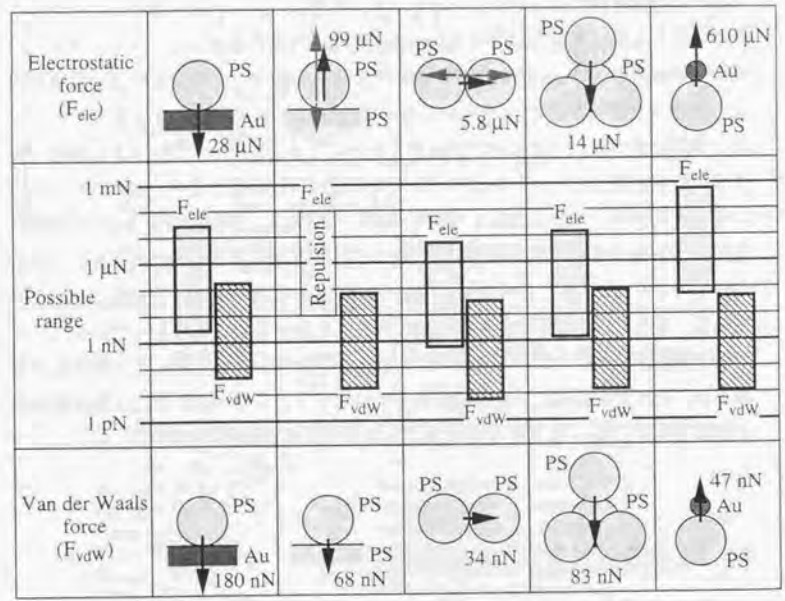


図5.1.3 本研究で観察された静電力やファンデルワールスカの見積の結果

球の材質はポリスチレン (PS) であるとした。工具先端は直径 $0.7\mu\text{m}$ の金の球と近似し、球と金平面、球とポリスチレン平面、球と球、3個の密着球と上層の球、工具と球、という5つのケースを対象として選んだ。実際に計算した結果を図5.1.3にまとめて示す。

静電力

本研究では絶縁粒子が電子ビームで照射されているのであるから、激しく帯電していると想像できる。SEMによる帯電では物体の電位が1000Vのオーダーに達すると報告されている [285]。そこで、本研究では高々1V程度にしかならない接触帯電は無視する。

帯電の形態としては最も単純な場合を考え、表面が一様に電荷密度 σ で帯電していると仮定する。このとき、球の中心に点電荷 Q があると扱ってもよい。極端なケースを考えるために、電界放射限界 ($E_0 = -10^9\text{V/m}$) で与えられる限界いっぱいまで球表面 (σ_0) が帯電していると仮定する。

$$E_0 = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \tag{5.1.1}$$

このとき、球全体にたまっている電荷量 Q_0 と球の表面電位 V_0 は

$$Q_0 = 4\pi R_{\text{sphere}}^2 \sigma_0 \tag{5.1.2}$$

$$V_0 = \frac{Q_0}{4\pi\epsilon_0 R_{\text{sphere}}} \tag{5.1.3}$$

表5.1.1の諸パラメータを用いて以上の式から帯電量を計算してみると、 $Q_0 = 1.11 \times 10^{-13}\text{C}$ ($6.9 \times 10^5 \text{electrons}$)、 $V = -1000\text{V}$ と計算できる。図5.1.1中の式(1)から(4)にこの Q_0 を代入して実際の力を求めた。主な結果を図5.1.3の上の欄に示す。

以下に個々のケースの計算の仕方を詳述する。PS球-金平板間の付着力は影像力から求めた。PS球-PS平板間を考慮する際には、平板も式(5.1.1)に従って均一に帯電していると考えらるべきである。このとき、3つの力の考慮が必要である。すなわち、基板から生じる電界 E_0 中での点電荷 Q_0 のクーロン力、荷電球-平板間の影像力、基板表面の電荷により誘電体球の受ける影像力である。第3の力は均一電界中での誘電体球に作用する力であり、その計算方法は図5.1.1には示していない。ところが電界を一様で勾配がないと仮定したので、この分極と電界との間に

は力は作用しない。結果はクーロン反発力が影像力を上回り、球は基板から飛び上がるという結果になる。しかし、後に5.4.2や7.6.3で述べるように、実際にはPS球-金平板の組合せでは付着力が小さくて配列作業が進められない場合に、金平板の表面をPSコーティングし、PS球-PS平板の組合せに変更すると、むしろ付着力が大きくなり、配列しやすくなる。従って、この計算結果は実験事実とは一致しない。PS球-PS球間の力はクーロン力とそれぞれの電荷に対する影像力を考慮する。こちらは影像力が打ち勝ち、全体としては引力が作用する。上層の球に作用する力はこの引力の3方向への合力である。工具とPS球の力は影像力から求められる。図5.1.3の上段に示した数値は E_0 に対する力であるから、相当大きめに見積もっていることになる。図5.1.3の中段には静電力が取りうる値の範囲を示した。下限としては $V_0 = 10V$ に対応する値とした。この値は、我々の装置での微粒子の電位は典型的に10~100Vであるという予備測定[286, 287, 207]の結果に基づいて決めた。

ファンデルワールス力

ファンデルワールス力は図5.1.1中の式(5)と(6)から容易に求めることができる。図5.1.3の下段にはこの力がとりうる最大値が示してある。これは表面が理想的に平滑である($B_1 = B_2 = 0$)という仮定のもとで計算した。図5.1.3中段にはファンデルワールス力の取りうる値の範囲を示した。下限は表5.1.1の表面粗さ(B_{sphere}, B_{plane})に基づいて計算した。これらは各々電子顕微鏡像および電子ビーム式表面粗さ計で計測した実際の粗さの値であるが、どちらも装置の分解能で制限され、実際の値よりもかなり大きめに評価されている。従って実際のファンデルワールス力はこの値で計算した値よりは大きいことになる。

図5.1.3からは以下のことがわかった。

関与する力のだいたいの大きさとしては、 $10pN \sim 10\mu N$ の範囲であること、静電力の方がファンデルワールス力よりも大きな値を取りうる。一方で、簡単な仮定から求めた結果では実際に観察される付着・離脱挙動は説明できないこともわかった。特に静電力には実験結果と一致しないことが多い。まずPS膜上の粒子が反発するという結果が出ていること、工具との付着力があまりに大きく、基板上や他の粒子の上にプレースできることが説明しにくいことである。しかし、正確な帯電状況が解明されない限り、これ以上は議論できないことが明らかである。

5.1.3 接触力学的アプローチ

粉体工学やマイクロロボティクスの分野では以上に見てきたように、静電力やファンデルワールス力を考え、ある一定の付着力が物体に作用すると考える。しかし、本来物体間の距離に強く依存するこれらの力を $0.4nm$ という作成的な物体間距離を仮定して考えるなど、不自然なことも多い。

これに対して、まったく別の考え方をする一連の付着理論がある。これはHertzに始まる接触力学理論に表面エネルギーを考慮したものである。その主なものを整理する。

接触力学の基礎理論

接触理論の最も基礎になるのがHertz理論である[288, p. 109]。これは弾性球と弾性球とが接触したときの変形を連続体力学により扱ったものである。図5.1.4のように曲率半径 R_1, R_2 の二つの球面を垂直力 P で押し付けることを考える。このとき、摩擦は無視し、界面では法線方向の力だけが働くものとする。また、球の一方は平面でも良く、その場合は $R \rightarrow \infty$ とおけばよい。それぞれの材質のヤング率を E_1, E_2 、ポアソン比を ν_1, ν_2 と置く。

等価弾性率 K を

$$K = \frac{4}{3 \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)} \quad (5.1.4)$$

等価半径 R を

$$R = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} \quad (5.1.5)$$

と置くと、接触界面の半径 a 、および、両球の接近距離(押し込み距離) δ は、

$$a = \left(\frac{RP}{K} \right)^{1/3} \quad (5.1.6)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad (5.1.7)$$

と表される。また、接触圧力分布 p は次のようになる。

$$p = \frac{3P}{2\pi a^2} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a} \right)^2} \quad (5.1.8)$$

接触理論のもう一つの重要な理論にBoussinesq(ブシネ)理論がある[288, p. 109]。これは図5.1.5のように、半無限弾性体に円形平面状の強制変位(剛体パン

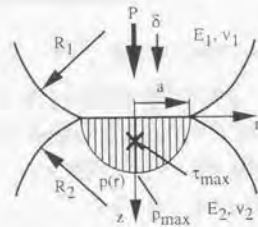


図5.1.4 Hertz接触

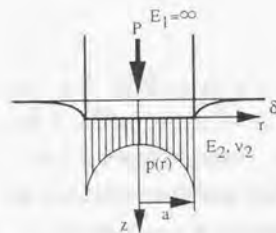


図5.1.5 Boussinesq接触

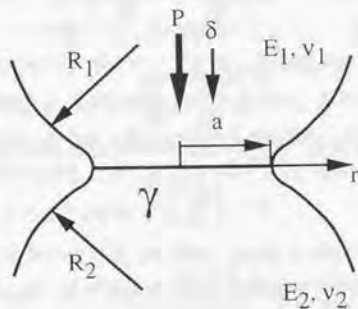


図5.1.6 JKR理論において扱う系

子による押し込み)を与えたときの変形の理論である。半径 a の円形領域を平面を保ったまま垂直力 P で押し付けると、押し込み距離 δ 、接触圧力分布 p は次のようになる。

$$\delta = \frac{P(1-\nu^2)}{2aE} \quad (5.1.9)$$

$$p = \frac{P}{2\pi a} \frac{1}{\sqrt{a^2 - r^2}} \quad (5.1.10)$$

JKR 理論

JKR 理論とは表面エネルギー γ が無視できない場合に Hertz 理論がどのように修正されるべきであるかを示すものである [243, 289]。図 5.1.6 に考える系を示す。

表面エネルギーが小さくなる方がエネルギー的には安定であるので、界面では多少の弾性エネルギーを余分に蓄積しても、界面が大きくなり表面エネルギーが低下するような状態で平衡に達する。つまり、実際に外部から加えている力 P_0 よりもあたかも大きめの力 P_1 で押し付けているかのような大きな接触面 a が生じる。この P_1 は“見かけの Hertz 荷重”とも呼んで良いもので、以下のように表される。

$$P_1 = P_0 + 3\gamma\pi R + \sqrt{6\gamma\pi R P_0 + (3\gamma\pi R)^2} \quad (5.1.11)$$

重要なのは見かけの荷重が単純に $P_0 +$ (定数) とならずに、余分の力の項はさらに P_0 の関数となっていることである。つまり、物体に作用する付着力は図 5.1.1 の式で計算できるような決まった大きさの力ではなく、物体の変形や外力の状態に応じて変化する。一言で何 nN とは言えないものなのである。

さらに重要な知見として以下のことが導かれる。

外力をかけていないときにもゼロでない有限の付着面積が生じる。このとき、

$$a^3 = \frac{6\gamma\pi R^2}{K} = \frac{R \cdot (6\gamma\pi R)}{K} \quad (5.1.12)$$

となる。勝手に付着している状態でもこの程度の大きさの面で付着している。 $a \propto R^{2/3}$ というのは JKR 理論の重要な特徴である。また、第 3 式のように書いてみると、あたかも $6\gamma\pi R$ の引力 (みかけの押し付け力) が作用しているかのように変形している。

引き剥がすときに必要な力は式 (5.1.11) が実数解を持つ条件から与えられる。根号の中が正となる限界点が離脱の起こる瞬間を表している。この時の力は、

$$P = -\frac{3}{2}\gamma\pi R \quad (5.1.13)$$

となる。引き剥がすときの力は先程のみかけの押し付け力 $6\gamma\pi R$ とはまた別の値になるのである。また、引き剥がす力を測定することにより表面エネルギー γ を知ることができることがわかる。

JKR 理論に続く諸理論

JKR 理論を核として他にも様々な付着理論が提案されている。しかし、その多くが弾性範囲内のある意味では非現実的かもしれない条件内の現象しか取り扱わない。その中で、MP 理論だけは弾塑性域や塑性域には何が変化するかを検討している。MP 理論の重要な知見は、 $a \propto R^{1/2}$ の関係が成り立つことである [290]。

また、支持系の弾性が無視できない系での弾性球の付着挙動が Takahashi らによって解析されている [242, 291]。

これらの接触力学的アプローチによる固体間凝着理論の利点は、表面エネルギー γ の項に静電力やファンデルワールス力など、様々な付着要因を丸め込んで議論できることである。

5.1.4 固体間凝着理論の検証

マイクロロボティクスの分野ではこのような接触力学理論は用いられていなかった。ここでは接触力学理論が、実際に本研究で対象としている微小球の付着現象に適用するのに妥当であるかどうかを検討する。

目的：付着面半径は JKR 理論や MP 理論の重要なパラメータである。実際に電子顕微鏡下で起こっている付着現象がどのような法則に従うかを付着面半径と球径の関係から実験的に検討する。

方法：80°傾斜試料台を用い、球-基板の接触部を横から電子顕微鏡でのぞき込むことによって、高分子微小球-基板界面の付着形状を観察した。材質はポリスチレン系に限定した。球の直径を $0.2 \sim 3.7 \mu\text{m}$ の範囲で変化させ、電顕写真から付着半径を計測した。図 5.1.7、図 5.1.8 に代表的な電顕写真を示す。

結果：球径 D と付着半径 a の関係を図 5.1.9 に示す。最小二乗近似曲線を求めると、 $a \propto D^{0.61} \sim D^{0.70}$ であった。

考察：接触の起こり方が JKR 的だとしたら $a \propto D^{0.67}$ 、MP 的だとしたら $a \propto D^{0.50}$ である。本研究では JKR 的、すなわち弾性範囲の変形のようなものである。図 5.1.9

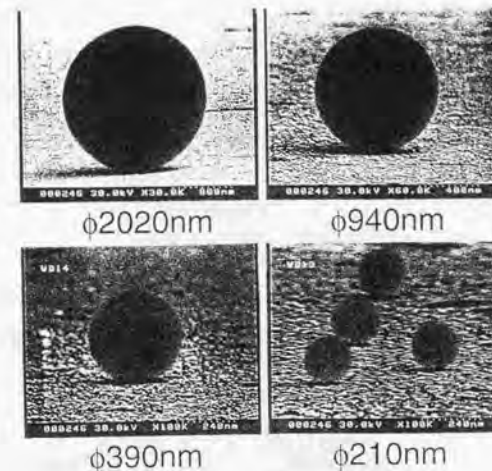


図5.1.7 微小球-基板間界面の観察結果

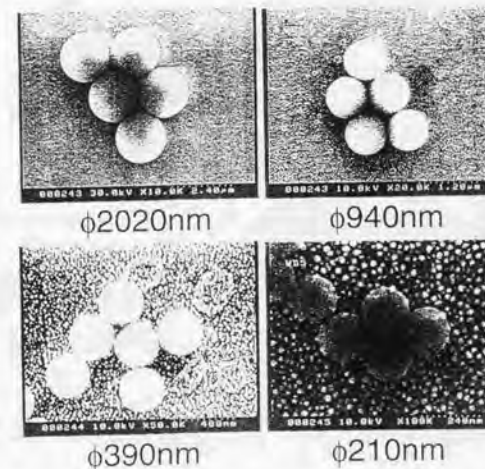


図5.1.8 微小球-微小球間界面の観察結果

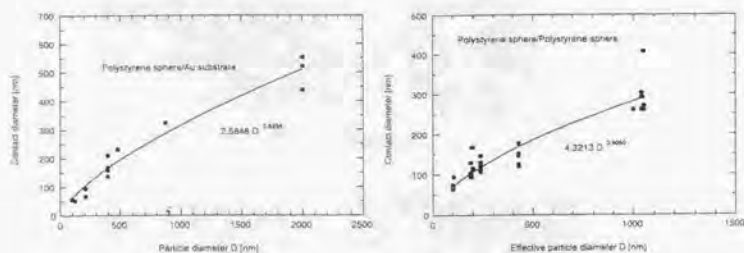


図5.1.9 微小球の直径と付着界面の直径の関係

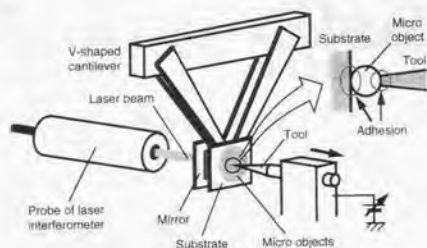


図5.2.1 付着力測定システムの構成

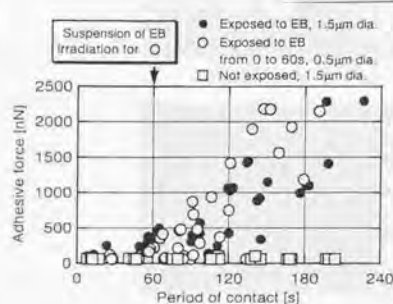


図5.2.2 接触時間と付着力の関係

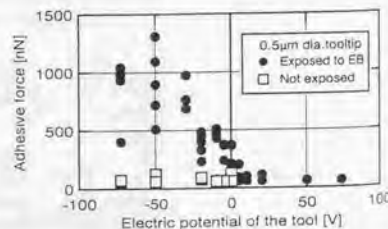


図5.2.3 工具の電位と付着力の関係

から、フィッティングによりこの時の表面エネルギー¹を求めることができる。その結果、 $\gamma \approx 1 \sim 3 \text{ J/m}^2$ であった。この値はポリスチレンの文献値 (0.03 J/m^2) の数10倍である。

5.1.5 微小物体の付着問題の考え方

本研究で扱うマイクロメートルオーダーの高分子微小球に関しては、接触界面の変形が実際に起こっており、剛体が 0.4 nm の距離で接してファンデルワールス力の理論で計算される引力で引き合っているような単純なモデルで表せるようなものではないことがわかった。表面の変形を考慮した固体間凝着理論はいろいろ提案されているが、本研究で扱っている条件下ではポリスチレン微小球は弾性付着理論 (JKR理論) に従うらしいことがわかった。従って、これからはJKRの主要パラメータである表面エネルギー γ を求めて、この値の大きさを議論すればよい。 γ は物体どうしが離脱する瞬間の力に比例しているため、離脱力を計測することにより求めることができる。本論文ではこれからは、直感的にわかりやすい表現なので、この離脱力を指して“付着力”と呼ぶ。しかし、離脱力を測るといことは、力を求めるというよりも、この表面エネルギー γ を求めていることになるのである。

すでに、界面の観察から求めた γ が予想よりもはるかに大きいことがわかった。このことは本研究で扱う系では静電力などの寄与があることを示唆している。現実の系はこのように複合的なもので、従来から考えられていたようないくつかの力に分解して考えられるような単純なものではないと推察される。

これから大事になるのは、今自分が考えている系では γ はどう決まるのか、どうしてこの γ の値になったのか、を理解していくことである。

5.2 電子顕微鏡内での微小物体の付着メカニズムの解明

5.2.1 はじめに

図5.1.3に示したように、従来の付着理論では現実に観察される付着現象を説明できなかった。一方、JKR理論が適用できることはわかったものの、表面エネルギー γ の値は文献値とは異なっており、結局現実の系について何らかの測定を行な

¹正確には2つの物体の表面エネルギーの“差”で、 γ というよりは $\Delta\gamma$ と記述すべきものである。ただし、本論文では表面エネルギーのオーダー程度しか議論できず、 γ も $\Delta\gamma$ もオーダーは同じであるので、記述を正確にして複雑な表現をするよりは、大雑把に表現することを選んだ。

わねばならないことがわかった。ここで最近、富澤・齊藤らによって進められた、付着力の実測による微小球の付着メカニズムの研究 [287, 207] が本研究でも重要な役割を果たす。この節の内容は本研究のオリジナルな部分ではないが、本研究にとって重要な知見であるので、齊藤の学位論文から採録する [121]。

5.2.2 電子顕微鏡内での微小物体付着力測定システム

用いた付着力測定システムを図 5.2.1 に示す。これは SEM 下マイクロマニピュレータ [142] に組み込みこまれており、通常の作業状況のままで付着力が測定できる。

基本構成は作業を行なう基板を先端に取り付けたカンチレバーとその変位を 10nm の分解能で計測するレーザ干渉計からなる。基板上に散布した微粒子に工具先端をゆっくりと接触させた後 ($4\mu\text{m/s}$)、法線方向に徐々に ($0.1\mu\text{m/s}$) 引き上げる。基板もはじめは一緒に引き上げられるが、カンチレバーの復元力が工具-微粒子間または微粒子-基板間の付着力を上回った瞬間、基板は工具から離脱する。この時のカンチレバーの変位から付着力を知ることができる。

カンチレバーは厚さ $20\mu\text{m}$ のガラス箔 4 枚で構成された V 字型平行平板構造体で、全体が金コーティングされている。この構造はねじれや傾きに対しては剛で、基板法線方向にだけ並進できるので、基板・微粒子・工具の姿勢やレーザ光の反射方向を変化させることなく力を測定できる。ガラス梁の長さを変えることで $0.05 \sim 0.2\text{N/m}$ の範囲でバネ定数を選択でき、 $50 \sim 3000\text{nN}$ の範囲の付着力を 1nN の分解能で計測することができる。バネ定数は既知質量を基板部に取り付けたときのカンチレバーの固有振動数の変化から求める。

5.2.3 高分子微小球と工具の付着力の測定

実際の微小球配列作業とほぼ同じ作業環境下で工具と球の付着力を系統的に測定した。

球は直径 $2.0\mu\text{m}$ のポリビニルトルエン球、工具はガラス棒を加熱延伸加工した先端径 $0.5 \sim 1.5\mu\text{m}$ の針に金をコーティングしたもの、基板もガラス板に金をコーティングしたもので、加速電圧は 30kV 、ビーム電流は 2nA とした。

測定の結果、以下のようなことがわかった。

観察倍率の効果：SEM の観察倍率を変えると電子ビーム (EB) の照射範囲が変わ

るので、1 個の球あたりの注入電流は倍率の 2 乗に比例して変化し、それは付着力にも影響するはずである。そこでまず $2000 \sim 15000$ 倍の範囲で観察倍率と付着力の関係を調べた。その結果、観察倍率が高いほど付着力が大きいたことがわかり、付着の主な原因が電子ビームの照射であることが確かめられた。以下の実験はすべて倍率を 7500 倍に固定して行なった。

接触時間の効果：次にどの程度の時間スケールで電子ビームの効果が生じるのかを知るために、工具・球を接触させた時間と付着力の関係を調べた (図 5.2.2)。その結果、接触したまま電子ビームに曝されていた時間が長いほど付着力は大きくなること、付着力はゆっくりと増加し、数分では飽和しないこと、工具を接触させた状態で一度も電子ビームを照射しない場合には付着力は小さいこと、一度増大し始めた付着力は電子ビーム照射を中断した後も増大し続けることが明らかになった。このことから、大きな付着力は電子ビームに起因するが、その後の増大現象は別の機構に起因することがわかる。また、付着力は大きな範囲でばらついているが、これは表面の接触状態のばらつきに起因するものと思われる。微小物体の付着においては常にこの程度のばらつきは避けることができない。なお、最終的に付着力がどのような値に落ち着くかはマニピュレータの機械的ドリフトのために今回は計測できなかった。

工具先端径の効果：図 5.2.2 には工具先端径による違いも示したが、付着力は工具先端の太さに依存しないことがわかる。このことは付着力が直径 $0.5\mu\text{m}$ より小さな範囲だけで生じていることを示唆している。

工具電位の効果：最後に付着力が電子ビームの帯電、熱などのいずれの効果によるものかを明らかにするために工具の電位を変化させた (図 5.2.3)。その結果、付着力は工具電圧が負の時に大きく、正の時に小さいこと、電子ビーム非照射時には工具に負の電圧をかけても付着力は小さいままであることがわかった。これは、付着力は帯電による静電力に起因しており、球は正に帯電していることを示している。なお、すべての実験を通じて、微小球と基板の界面が離脱する現象は見られなかった。

計測された離脱時の力の大きさから、式 (5.1.13) を用いて、球と工具間の表面エネルギー差は $\gamma \approx 0.1 \sim 2\text{J/m}^2$ と求められた。このことから静電力が寄与していることがわかる。

5.2.4 電子顕微鏡内での微小物体の付着メカニズム

以上に得られたすべての実験事実は、次のモデルにより説明できる(図5.2.4)。

- 電子ビームが照射されると微小球は正に帯電する。
- 正電荷は導体(基板や工具)と接している界面に局在し、導体側に誘導した負電荷とコンデンサを形成して引き合う。
- 界面に形成されたコンデンサは電子ビーム照射を停止しても保持され、強い静電力を及ぼし続ける。
- 静電力の働き続ける界面では時間の経過とともに付着力が増大する。その原因は表面の微細な凹凸のクリープ変形による密着の進行などが考えられる。
- 工具に負の電圧を印加すると大きなコンデンサが形成されて付着力は大きくなり、正ではコンデンサが形成されず付着力は小さいままである。

以上のメカニズムは実験結果を説明できるが、これが本当に正しいかどうかはより詳しく系統的に調べていかなければわからない。しかしながら、電子顕微鏡下で微小球の付着に際して起こっている現象は確かに複合的で、ファンデルワールス力や静電力で明快に記述できるものではないことは明らかになった。

この実験によって、 γ に影響するパラメータとして、“帯電(電荷分布)”と“時間”があることがわかった。本研究で考えている系では、微小物体のピックアップ・プレースというのは、“置いてある”物体をつまんで(あるいは吸い付けて)持ち上げる、というイメージのものではない。基板や他の物体に結合しているものを“むしり取る”というイメージを持った方が良さそうである。すでに結合している界面を“いかにして破壊するか”が微小物体操作のポイントである[211, 212, 121]。

ここで、実験で用いた微小球の材料が高分子であることが重要かどうかはよくわかっていない。直感的には、高分子は弾性係数が小さく、粘性も高く、融点も低いので、高分子であるからこそこのような時間による密着の進行が観察されたように思われる。ところが、齊藤によりシリカ微小球でも同じように同じオーダーの付着力増大が起こることが観察されている[211, 121]。このように微小物体の付着現象にはまだよくわかっていないことが多く、今後も系統的な実験を進めて行かねばならない。

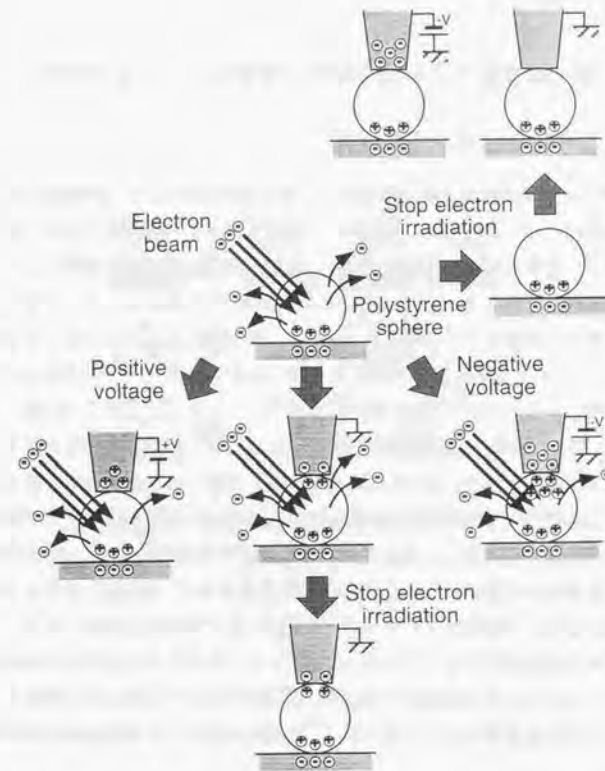


図5.2.4 電子顕微鏡内での高分子微小球の付着メカニズム

また、力計測の結果からは微小球の帯電は正と導かれた。付着の発端は帯電による静電力である。力や変形だけでなく、微小物体と電子ビームの相互作用を理解することも同様に重要である。

5.3 電子顕微鏡内での微小物体の帯電メカニズムの解明

5.3.1 帯電に起因する諸問題

本研究は光学実験が目的であるので、微小球や基板など、誘電体材料を多用する。一般にこれらは絶縁性であるので、帯電を避けるのは困難である。微小球操作において、帯電は様々な影響を及ぼす。まず、先の付着力測定実験により、界面の接合の発端になることがわかった。また、SEMの電子ビームや二次電子に影響を与え、各種の像障害も引き起こす。さらに、微小球配列を不安定化させる効果もある。図5.3.1に示すように、帯電により微小物体で構成された構造物はいろいろな形で崩壊しようとする。1個の微小球を操作しているだけではこの問題は現れないが[120, 121]、複数の微小球を近接させて並べていくと、この問題が顕著になる。

微小物体は電界中に置かれると分極する。複数の物体が電界中に置かれた場合には、分極間の相互作用により挙動が複雑になる。一般に物体の配列が電界と平行の場合に物体は引き合い、垂直の場合には反発する[292]。また、物体の数が増えると相互作用力が強め合う場合や弱め合う場合がある。図5.3.1の左は力学的に可能ではあるけれど静電的なエネルギーが蓄積されて不安定な状態、右はエネルギー的により安定な状態を示している。マニピュレーション中の何らかの機械的接触がトリガーとなって左の状態から右の状態に移移することがしばしば起こる。特にチェーン化が実験的にはよく見られ、この傾向が激しいと構造物製作が遂行できなくなる。

このような現象を起こさないように帯電を防止したり、あるいは都合の良いように帯電の起こり方を制御するには、それが生じるメカニズムを明らかにする必要がある。

5.3.2 電子顕微鏡内での微小物体の帯電のモデル

図5.3.2の接地した導電基板上的微小物体に電子ビームが打ち込まれるときの電子の流れについて検討する。入射した電子 I_0 は二次電子 δI_0 、透過電子 τI_0 として物

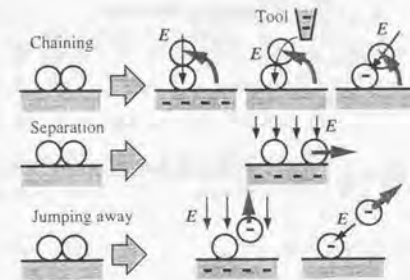


図5.3.1 帯電により微小物体の示す挙動

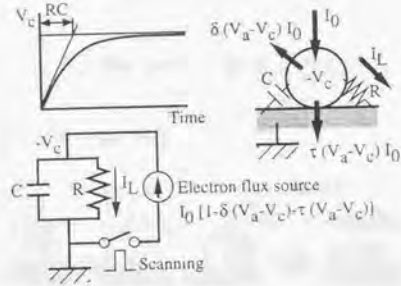


図5.3.2 電顕下の微小物体の電気的モデル

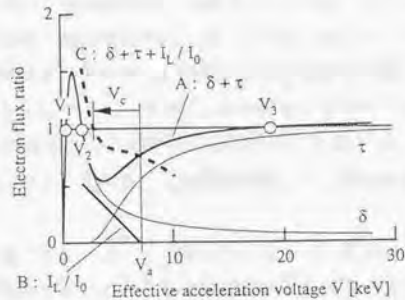


図5.3.3. 典型的な微小物体と電子との相互作用

体から流出していく他、残りがグラウンドへの漏れ電流 I_L となる。ここで δ は 2 次電子放出比、 τ は透過率で、ともに有効加速電圧の関数である。通常の電顕下での帯電では透過を考えないが、数 μm 以下の微小物体や薄膜では考慮が必要である。透過成分を考慮して物体と電子ビームの相互作用を検討することが、以下の考察の特徴である。

I_0 や I_L はここでは電子流を表しており、電流と同じ大きさで向きが逆とする。物体は電子の出入りがなくなるまで帯電し、そこで平衡状態に達する。このときの帯電電位を $-V_c$ とすると、加速電圧 V_a で電子銃から射出した電子は $-V_c$ により減速され、有効加速電圧 $V = V_a - V_c$ で対象物に入射する。物体と基板の接触部をオーミックと仮定し、漏れ抵抗を R とする。また、物体と基板の間に形成されたキャパシタンスを C とする。電子ビームはスキャンされているので物体に入射する電子はパルス状であるが本研究の対象物は $R \gg 1$ なので $RC \gg$ スキャン周期、というわけで V_c は脈動せずに単調に増加し平衡状態で飽和する。

平衡状態では物体への電子の入射と射出がバランスするので、

$$I_0 - \delta(V_a - V_c)I_0 - \tau(V_a - V_c)I_0 - I_L(V_c) = 0 \tag{5.3.14}$$

すなわち、

$$\delta(V_a - V_c) + \tau(V_a - V_c) + I_L(V_c)/I_0 = 1 \tag{5.3.15}$$

を満たす V_c まで対象物が帯電する。ここで、 $\delta(V)$ は Baroody によって以下のように求められている [252]。

$$\delta(V) = 1.85\delta_0 e^{-z^2} \int_0^z e^{y^2} dy \tag{5.3.16}$$

ここで、 $z = 0.92V/V_0$ 、 δ_0 と V_0 とは物質によって決まる定数である。また、電子が物質に打ち込まれる深さは Whiddington の法則により、

$$x = AV^2 \tag{5.3.17}$$

(A は物質によって決まる定数) と与えられる [252] ので、直径 (厚さ) t の物体を透過した電子の量は光子の浸入深さの与えられた媒質の光透過率とのアナロジーから、Lambert 則の成立を仮定して次のように置くのが合理的であろう。

$$\tau(V) = \exp\left(-\frac{t}{AV^2}\right) \tag{5.3.18}$$

また、 $I_L(V_c) = V_c/R = -(V - V_a)/R$ 。図 5.3.3 には式 (5.3.16) や式 (5.3.18) を示した。物質によって決まる各パラメータは典型的な値である $\delta_0 = 1.5$ 、 $V_0 = 10^3 V$ 、

$A = 10^{-14} \text{m/V}^2$ とした。 A は直接的には文献で見つけられなかったが、 10kV の加速電圧で $x = 1 \mu\text{m}$ という典型的な結果となるように求めた。また t は $t = 300 \text{nm}$ として求めた。これは直径 300nm の微小物体、あるいは厚さ 300nm の薄板に対する透過率である。図5.3.3の曲線Aは $\delta + \tau$ を示している。 $\delta + \tau = 1$ となる有効加速電圧(クロスオーバー電圧)は V_1, V_2, V_3 の3つある。3つめのクロスオーバー電圧が存在しうることが微小物体(や薄膜)の重要な特徴である。通常、 $V_1 < 500 \text{V}$ 、 $V_2 = 1 \sim 3 \text{kV}$ で一般的なSEM加速電圧($5 \sim 30 \text{kV}$)よりも小さい。

さて、実際に式(5.3.15)の V_c がどのように決まるのかを図5.1.3を用いて説明する。初期加速電圧を V_0 としたとき、式(5.3.15)左辺の $I_L(V_c)/I_0$ の項は直線Bで表される。ここで図では $R = 10^{12} \Omega$ 、 $I_0 = 10^{-9} \text{A}$ と仮定して描かれている。曲線Cは $\delta + \tau + I_L/I_0$ 、すなわち式(5.3.15)の左辺である。これが1と交わる点が最終的に収束する対象物帯電電位 V_c を示している。直線Bの傾きは $1/RI_0$ で与えられるので、漏れ抵抗が大きい場合や入射電流が大きい場合には激しく帯電する。通常のSEM観察ではAuコーティングするので $R \approx 0$ 、従って、 $V_c \approx 0$ である。しかし、実際のマニピュレーションの対象物は金属であっても表面に酸化膜があるので $R \gg 1$ で $V_c \gg 1$ となる[169, 204]。図5.3.3から、 V_c が $0 \sim V_1, V_2 \sim V_3$ では $V_c > 0$ 、すなわち対象物は負に帯電することがわかる。一方、 V_c が $V_1 \sim V_2, > V_3$ では、電子ビームにより帯電するにもかかわらず対象物は正に帯電しうる。 $V_c \approx V_1, V_2, V_3$ と選んだときだけ $V_c = 0$ が成り立つ。SEM下で起こりうる最大の帯電は $\delta = \tau = 0$ と置くことにより $V_{cmax} = RI_0$ として見積もれる。典型的な値である $R = 10^{12} \sim 10^{13} \Omega$ 、 $I_0 = 1 \text{nA}$ に対しては $V_{cmax} = 1 \sim 10 \text{kV}$ となり、これは実際にSEMで起こる帯電電圧の測定結果と一致する[285]。

以上はすべて理論モデルからの考察であるが、実際に厚さ 300nm のSiNメンブレンを電子が透過するほどの微小物体と見立てて、様々な加速電圧 V_0 における帯電の様子を観察した。電位コントラスト効果により、正に帯電しているか負に帯電しているかは輝度からわかる。その結果、上記理論で導かれたとおり、第3クロスオーバー電圧が存在し、SiN基板の場合には $V_3 = 5 \sim 10 \text{kV}$ 程度であることがわかった。その前後では予想通りに高加速電圧では正、それ以下の加速電圧では負に帯電した。この結果から、基本的な考え方は以上のモデルで正しいことが推察される。また、具体的な数値も、ほぼ現実と近い結果が得られるようである。

5.3.3 帯電を制御するための方法

このモデルから、帯電を制御するための以下のような知見が導き出せる。

微小な物体の帯電は加速電圧と物体の大きさの関係によって様々に変化する。加速電圧の調整によって、電位を正にも負にもゼロにも制御できる。絶縁性誘電体の基板すら、 $1 \mu\text{m}$ 程度以下に薄い薄膜にすれば、加速電圧の調節によってちょうど帯電が生じないような状態を実現することができる。このような性質は、2次電子放出特性と電子の透過特性がそれぞれに持っている特異な加速電圧依存性に起因している。

また、このように加速電圧で帯電を制御することを考えるためには、低い加速電圧でも必要な分解能で観察ができる程度に、余裕のある性能の走査型電子顕微鏡を用意しなければならない。辛うじて高加速電圧でようやく観察できるような場合には、加速電圧を下げると観察そのものができなくなるので、加速電圧による帯電の制御効果は期待できない。その場合には、他の方法を考えなければならない。

5.4 電子顕微鏡内での微小球の付着・離脱手法

5.4.1 研究初期の経験的知見とそのメカニズム

最初にSEM下でマイクロメートルオーダーの微小球が1個1個操作できることを見いだし、また、立体的な構造物を製作できることを示した頃は、試行錯誤的に有効な方法を見付け出しながら目的の構造物を作っており、それぞれのノウハウがどうして有効なのかはわかっていなかった[293]。しかしながら、本章でこれまで述べてきたことから、これらのことを一つ一つ説明できるようになってきた。

一般にガラスに金をスパッタ成膜した基板とポリスチレン系微小球の付着力はあまり大きくない。持ち上げることが容易である反面、基板上に安定に保持されず、わずかの帯電や擾乱で図5.3.1に示した現象によって構造が崩れてしまい、ある程度以上大きな配列が製作できなかった。そこで、基板表面にポリスチレンをディップコーティングしたところ、安定して構造物が製作できるようになった。ポリスチレンがどのような役割を果たしているのかよくわからず、当初はハマカー定数で説明しようとしていたが、現在はこれは単に接着層として機能していることがわかっていて、ポリスチレン固有の特性というよりは電子ビーム照射で温度が上昇し、粘性が高くなっていることに起因すると思われる。このことは γ が大きくなったこと

に相当する。

拾い上げたり、基板に置いたり、横滑りさせたりするときには有効な軌道としては、図5.4.1のように動かせば良いことを示していた。上からある程度強く押し付けることによるピックアップの方法とは、おそらく偏心押し込みにより、基板との界面が剥離する効果があったと思われる。また、置くときには横にずらせばよいのであるが、これは接触点剪断法そのものである。これらの軌道が有効であることは、後に齊藤によって数値制御による再現性のある軌道の生成と定量的な評価によって示された[121]。

また、静電力が大きく効くのであるから工具や基板の電位を制御すればよいことは当初から期待され[167]、いろいろと試していた。しかしながら、効果は当然観察されるものの再現性のある結果は得られない状態が続いていた。それは工具を近付けたり触ったりするだけで付着すると期待しており、界面を破壊することが重要なことを認識していなかったためと思われる。

5.4.2 微小球と基板の付着力の調節方法

基板、微小球、工具の材料の組合せや表面粗さなどにより、これらの付着力の関係はいろいろな場合がある。そのうち、基板と球の付着力が足りない場合、つまり球を置くことが難しい場合が、構造物を製作するのが最も困難な場合である。まず微小球を工具側よりも基板側に強く付着する状態を実現することが重要である。球と工具の付着力を減らす方向に制御することは困難であるが、増やす方向には工具に電圧を印加するだけで実現できる。従って、球が基板側に強く付着する状態が実現できれば、必要に応じて工具に電圧をかけるようにすれば、持ち上げることも置くことも安定して実現できる。

球と基板との付着力が不十分な場合には、基板にポリスチレンなどの光学特性に影響を及ぼしにくい材料の接着層をコーティングするのが良い。具体的な方法は以下の通りである。

ポリスチレン原料ビーズをトルエンに溶解し、ポリスチレンの1.0%溶液を作る。基板全体をこの溶液に漬け、静かに引き上げ、乾燥させる。膜がきれいにできたことは表面に水を滴下してみると完全な撥水性を示すことからわかる。こうして形成した膜の厚さは、表面粗さ計で測定してもほとんど分解能以下で明瞭に計測できず、15nmかそれ以下と思われる。膜が剥がれた端面をSEMで観察した結果からも、少なくとも85nmより薄いことは確認できている。これだけの処理で付着力は

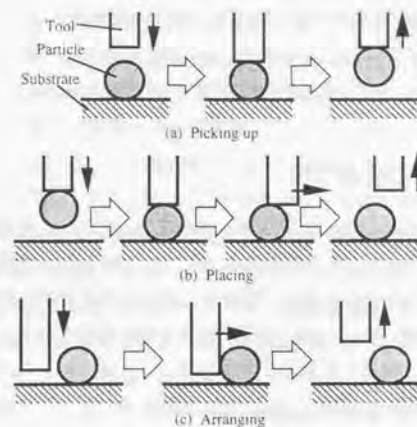


図5.4.1 経験的に得られていた基本操作のための工具軌道



図5.4.2 偏心押し込みによる付着面の剥離

顕著に変化する。まさに付着力測定実験で明らかになったとおり、この付着力は経時変化を示し、一度持ち上げて置いたのち、30秒程度放置しておく。基板と結合してしまっている。従って、持ち上げる際には、一度基板との付着界面を剥離してから（必要に応じて電圧を印加して）引き上げる必要がある。

5.4.3 付着界面の破壊方法

以上のようにして基板に強く付着させた微小球は、転がして剥離しようと横から押しても、 $10 \sim 20 \text{ N/m}$ 程度の横剛性の工具ではたわむばかりで効果がない。しかし、この場合にも図5.4.2のように、球の中心からわずかにずれた部分を垂直に押し込む偏心押し込み操作によって、容易に基板界面を剥離することができる。球がわずかに回転するのが確認できたなら工具を引き上げればよい。この操作のポイントは、横方向に剛性の低い工具でも（縦方向に剛性が高ければ）、付着界面に大きな亀裂進展力を印加できることにある。しかしながら、偏心押し込みをすると、球には非常に大きな応力が作用するので、工具との接触部や全体の形が塑性変形することも頻繁に起こる。本研究ではそのような粒子は除外した。

5.4.4 微小球と工具の付着力の制御方法

球-基板間の付着力が球-工具間の付着力よりもはるかに大きい場合には、球が確かに基板から剥離され、容易に転がる状態になっているのに、それでも引き上げられないことが起こる。その場合にはハンドリング工具に（例えば数10Vの）電圧を（例えば $1 \text{ M}\Omega$ の保護抵抗を介して）印加すれば持ち上げやすくなる。ただし、まず球の帯電状態を制御しておくことが重要である。原理的には、ハンドリング工具のように先端が尖った導体と平板の間に電位差があると、針先で強く発散する電界が発生し、帯電していない誘電体もグラディエント力によって針に引き寄せられる[294]。しかし、実際には球をある程度帯電させておき、クーロン力を用いた方が持ち上げやすい。その場合、第3クロスオーバー電圧から加速電圧を離して設定し、球の帯電とは逆符号の電圧を工具に印加すればよい。例えば、加速電圧を30kVのように高くすれば粒子は若干正に帯電する。従って、工具には例えば-35Vなどの電圧をかける。実際には電圧をかけたらず必ず付着するわけではなく、この場合の現象も確率的である。それでもうまく持ち上げられる確率は例えば50%程度まで向上

する。

本研究で用いたのは単純にガラス針に金をコーティングしただけの単極型工具である。従って、工具に電圧を印加すると、工具から接地した基板に向かって放射状に広い範囲で電界が生じ、SEMでの観察に支障が生じる。まず画像が大きくシフトし、また、2次電子が電界に沿って基板（や工具）に舞い戻るため、画像のSN比が極端に低下する。従って、球を持ち上げたい瞬間にだけ、工具を球に接触させた状態で電圧を印加し、工具を数 μm だけ引き上げて即座に電圧を切る必要がある。

現在の単極型の工具でも有効に機能しているが、電界が発散しており、先端以外の側面などにも球が付着してしまうことが頻繁に起こる。中心電極と接地した外部電極で構成され、先端に電界を集中させられる同軸双極型の構成が良いと思われる[168, 169]。古谷野らは直径 $500 \mu\text{m}$ の同軸双極型電界工具を試作し、直径 $300 \mu\text{m}$ の金属球が大気下で非常に再現性良く操作できることを示している。本研究でも同軸双極型工具を製作してみた。直径 $60 \mu\text{m}$ の銅線をガラス管に挿入して一緒に加熱延伸することにより表面がガラスで覆われた電極を作り、外周を金でスパッタ成膜し、先端だけを研磨して電界が外に漏れるようにした。しかしながら、銅線を初めの $60 \mu\text{m}$ からこれ以上細く加工することはできず、外径 $80 \mu\text{m}$ 程度のものしか製作できなかった。

神経生理学で用いられるプローブのように、エルジロイ合金を電界研磨し、先端に溶解したガラスをディップコートする方法で中心電極を製作すれば、先端径が $1 \mu\text{m}$ 程度のものが製作できると期待している。

5.4.5 微小球の機械的操作の力学のまとめ

走査型電子顕微鏡下でのマイクロメートルオーダーの高分子でできた誘電体微小球は他の物体に付着する性質を示すが、従来からマイクロロボット工学の分野で議論されているような力学理論はあまり役に立たないことがわかった。実験により、付着力のために微小球は界面では変形し、相手物体と面状に密着していること、この界面では観察のための電子ビーム照射による帯電が発端となって、不可逆的に接合が進行することが明らかになった。

また、帯電を理解し、制御することも重要である。特に、基板が帯電すると構造物は不安定になるので、基板の帯電は防止しなければならない。微小物体の帯電の様子を電子収支に着目して考察したところ、微小物体の帯電は加速電圧で制御できること、絶縁基板も十分に薄くすれば加速電圧の調節で帯電を防止できることがわ

かった。

一般に微小球を配列する場合には、球の基板への付着力が大きい方が安定して作業が進められる。付着力が足りない場合には、基板表面にポリスチレン薄膜を塗布すると都合のよい状態が実現できる。基板上の球を持ち上げる際には、まず、基板との界面を破壊して付着力を再び小さくしてやる必要がある。この際、横方向に柔軟な工具でも偏心押し込みをすれば効率よく力をかけて破壊することができる。剥離してもまだ工具との付着力が足りないときには、工具に電圧を印加することが有効である。この際にも加速電圧を調節して微小球の帯電電位を制御することが重要である。単極型工具は画像に影響を与え、先端以外にも強い電界が生じるので、先端径が $1\mu\text{m}$ 以下の同軸双極型工具の実現が期待される。

第6章

微小球配列作業を支援する技術

微小球配列作業を現実的・効率的に実施するためにはいくつか工夫すべきことがあったが、本研究を進めるにつれて、それは微小物体操作を基本とした実験には共通の普遍的な方法論であることがわかってきた。

本章では、実際に作業を行なうとどのようなことが必要と感じられるのか、そのために、本研究ではどのような方法を用いたかを述べる。

6.1 微小球の高精度配置を支援する方法

立体的な作業をする上では多面視をすることが重要である [120, 146]。しかし、1方向からの画像だけでは立体的な作業はできないかという点、実際にはそんなことはない。確かに、立体空間を2次元の画像に投影しているのだから、視線方向の情報を認識することは困難である。しかし、苦手なのは視線方向に向かった例外的な作業だけである。初めから立体空間を認識しやすい方向に視線を選んでおけば、多くの作業は1方向からの画像だけでも遂行することができる。

図 6.1.1 には、基板上に積み上げた微小球と、それを上方から観察した SEM 像の関係を示した。図の (a) に示すように、球の上に球を積み上げた立体的な構造物も、基板を傾斜させ、斜めから観察すれば正しく認識できる。本研究で用いたマニピュレータは作業台が 45° に傾斜しているので、面内方向も面外方向も同程度に正しく把握することができる。

もちろん同図 (b) のように視線方向に積み上げられた場合にはこれを (a) と区別することは困難であるが、これは極めて特殊な状態である。(b) のような特殊な状態が起こらないことが保証されていれば、基板上にものを置いていく作業は、1方向からの画像だけで遂行していくことができる。

しかし、このように斜め方向から観察している場合、真上や真横からの観察に比べると、定量的に精度良く位置関係を把握することは困難になる。例えば同図 (a) の上層の球について、細線の状態にならないように、正しく太線の状態にするためには、操作者の定量的な形状認識能力を支援する何らかの工夫が必要である。

本研究の場合、操作する対象物ははじめからわかっている。それをどのように配置すべきかもわかっている。従って、画面と実物の投影関係の対応さえ付いていれば、製作したい構造物が画面でどのように観察されるかも予め計算により知ることができる。画面に製作したい構造物の輪郭を表示しておき、それをテンプレートとして実物の方を合わせていけば、テンプレートと一致する画像が得られたときには

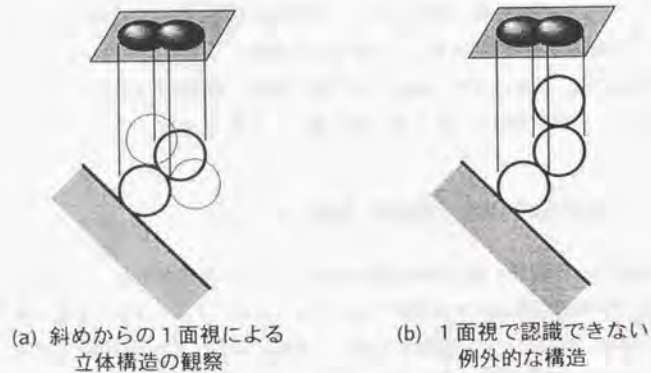


図6.1.1 1面視による立体構造の認識

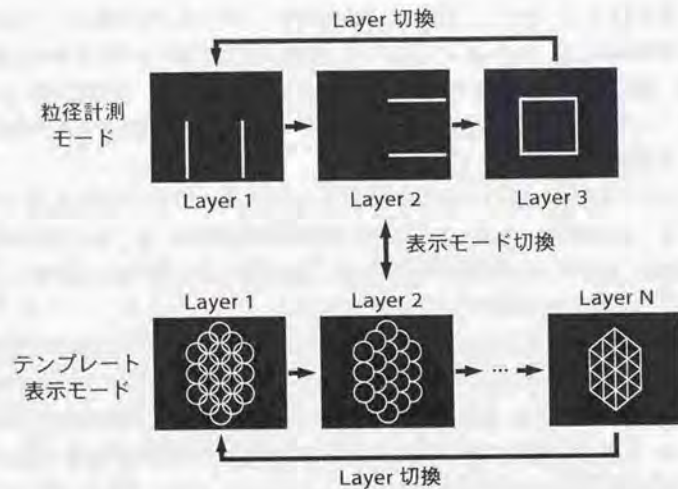


図6.1.2 粒径計測カーソルとテンプレート

構造物は画像の分解能の精度で完成していることになる。

そこで、ワークステーションに接続した画像処理システム（富士通、TRV）を用いて、SEM 画像信号にテンプレートを重畳表示できるようにした。4.3で述べたように、1個1個の球についても画像情報から直径を正確に計測することが必要であるので、直径計測用のカーソルも同様に表示できるようにした。図6.1.2には表示できる主な重畳画像を示した。粒径計測と配置テンプレート表示の2つのモードがあり、それぞれにいくつかのレイヤを設けた。粒径計測では直径の左右計測用、上下計測用などのレイヤがあり、テンプレートには実画像と同じ陰線処理した画像や骨格を示す直線など、データファイルにより任意の画像が表示できるようにした。また、テンプレートはSEMの倍率と連動して拡大・縮小ができる。

粒径計測用のカーソルを用いて、一定の倍率で1個1個の球について縦横の寸法を確認すれば、直径が $\pm 0.5\%$ の範囲におさまるものだけを選別することができる。選別した球を配列するに当たっては、配列の輪郭を示すテンプレートに合うように並べていけばよい。最初にカーソルの幅を設定するに当たっては、まず球の直径を計測する倍率を決定し、その倍率で作業領域周辺の球を次々に観察し、大多数の球の直径と等しくなるように試行錯誤的に決定した。

現実にはSEM画面の座標軸とマニピュレータの座標軸には無視できない角度ずれがあるし、それぞれの座標系の軸も必ずしも正確に直交しているとは限らない。このような誤差がわずかでもあると、テンプレートの画像と実際に基板上に配列した画像とは一致させることができない。そこで、作業を進めながら補正係数を変更し、テンプレートを現実系に合いやすいように修正していった。各倍率ごとに倍率誤差や縦横比の誤差も補正する必要があった。こうして作業を進めていき、テンプレートと実物のSEM画像がよく一致するようになったときには、SEMやマニピュレータの誤差や歪の詳細なデータが蓄積されていることになる。図6.1.3には、実際の作業に用いたテンプレートと製作が終わったときの画像を示す。また、このテンプレートを用いて配列した結晶は図7.6.4と図7.6.5に示した。

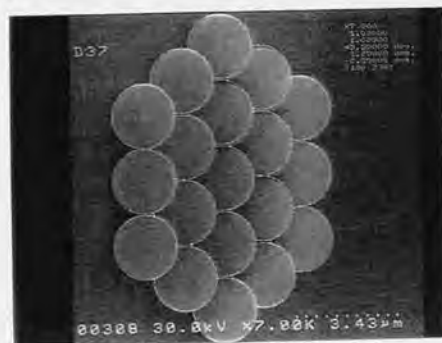
考慮が必要なSEMの画像歪には、一つは画面のXY軸の直角からのずれがあった。これはSEMのコイルの組み付け誤差に起因すると思われる。具体的な値は本研究で用いたSEMの場合、 0.3° であった。これだけの微小な誤差でもテンプレートと実物を一致させることができなくなる。もう一つは、ちょうど遠近法による絵画のように、対物レンズから離れるほど小さく見える画像歪があった。6,000~20,000倍という高倍率下でもこの歪が無視できなかった。用いているマニピュレータは試



(a) 単層結晶のテンプレート



(b) 2層結晶のテンプレート



(c) 単層結晶の製作結果

図6.1.3 配列支援のために用いたテンプレート

料面が傾斜しており、画面の右の方が下に下がって対物レンズから遠くなる、このため、右に行くほどわずかに小さく見える状態になっているようである。本研究では当初より前者の画像歪については考慮していた。しかし、後者の画像歪の存在は認識していなかったため、例えば図7.6.5 (a)の単層結晶は、テンプレートに合わせようとした結果、むしろ結晶に歪を導入してしまった。

最密に充填する場合、1層目は互いに押し付けるように配置していけばテンプレートがなくともある程度高精度に配列できる。しかし、2層目以降はテンプレートが重要であった。粒子間の接合技術が確立できれば、このテンプレートを用いて最密配列以外の立体配置も可能になる。そのときは、ダイヤモンド格子なども実現できるであろう。また、画像処理に基づいた自動作業を実現する場合にも実際の画像とこのようなテンプレート画像を比較し、一致するように制御していくことになるのであろう。

6.2 微小構造物の再発見を支援する方法

本研究では微小球の配列はSEM内で行ない、光学特性の評価は外部の光学定盤で行なったので、必ず一度は構造物を基板の中から見付け出す作業が必要であった。また、構造物を数回に分けて製作したり、すこしずつ変更して光学特性の変化を調べる場合にも再びSEM内で構造物を見付け出さなければならない。しかし、何も記録がないと、数mm角のサンプルからせいぜい $10\mu\text{m}$ の構造物を見付け出すのはほとんど不可能である。そこで、本研究では重要な構造物を製作したら、様々な倍率で画像を記録しておき、次回は順次同じ視野になるようにたどっていく方法を用いた。

この際に、あまり倍率が違いすぎると対応関係がわかりにくくなる。一般に視野を2倍ずつ大きくしながら階層的に画像を残していくのが有効であった。典型的な記録画像のセットを図6.2.1に示す。

最近のSEMはPCで操作するものが主流になっており、任意の瞬間の画像をキャプチャしてウィンドウを開いて表示しておくことができるようになっている。このような環境では、以上のような階層的な画像の記録はどの操作者も無意識的に行なっているようである。PC-SEMではたいてい試料台はモータ駆動になっており、それぞれの瞬間のエンコーダの値も記録できるのであるが、数値よりも画像を残す傾向があるのは、画像の方が直感的にわかりやすいからであろう。

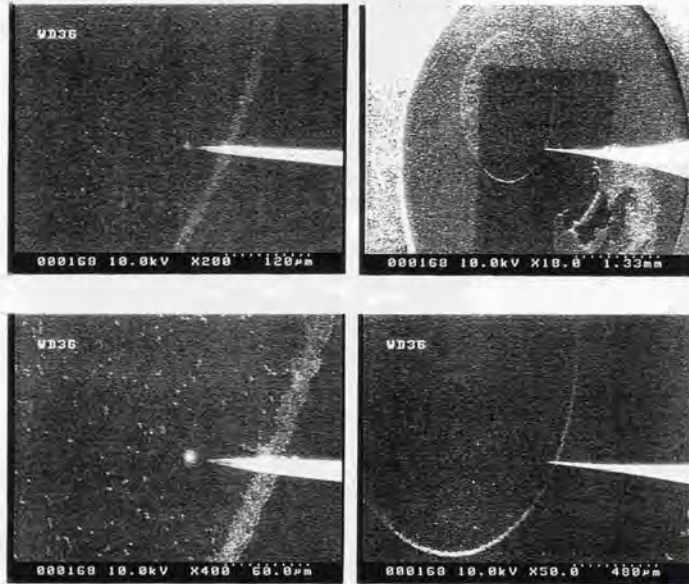


図6.2.1 再発見のための階層的記録画像の例

本研究のように、SEM とそれ以外の装置の間でサンプルをやり取りする場合には、画像が唯一の拠り所となる。

階層的な画像を蓄えておき、広いサンプルからこれまで作業した任意の場所を画像をたどりながら再び見付け出す作業を自動化する試みもなされている [199, 200]。

また、電顕メッシュなどの周期的なマスクをサンプル上に貼り付けたり、サンプル上に電顕メッシュを置いてアルミなどを蒸着し、作業領域を領域に分割し、座標で大まかな領域を記録しておくことも有効と思われる。ただし、本研究で用いた厚さわずか 300nm の SiN 基板のような、特殊で高価な基板の場合にはこのような方法を用いるのは難しい。また、本研究のブラッグ回折の実験のようにサンプル全体に光を照射する場合には、このようなマスクがアーチファクトを生じさせる可能性があるので注意が必要である。

6.3 微小構造物のハンドリングを支援する方法

一般に微細作業においては、微小なサンプルを扱わなければならない。このような場合に、サンプルを人間に操作しやすい大きさにパッケージングし、それを取り扱えばよいようにすると、安全に作業を進めることができる。これは“作業パッケージ”として、古谷野、三由らにより議論されている [120, 295]。

本研究では、サンプルを配列作業・光学実験それぞれに必要な要求に基づいて効率的に扱えるよう、階層的なホルダに分け、常に人間に容易に取り扱える程度の大きさのものを扱うことにした。

図 6.3.1 には本研究で用いた作業パッケージの構成を示す。基本的に基板を保持する基板ホルダとそれを測定装置やマニピュレータに取り付けるためのベースプレートとの2階層に分けた。基板ホルダに一度基板を取り付けてからは、常に基板ホルダをハンドリングし、もはやここから基板を取り外すことはない。そのため、基板ホルダにはそのまま光学実験できるように、裏面には大きな開口が設けてある。

図 6.3.1(a) は SiN 基板上に単層フォトニック結晶を配列し、顕微 FTIR 装置で斜入射透過スペクトルを計測するために用いた構成である。このときにベースプレートに要求されていた機能は、以下の通りである。

SEM 下での配列作業時の要求機能

- 基板ホルダを固定できること

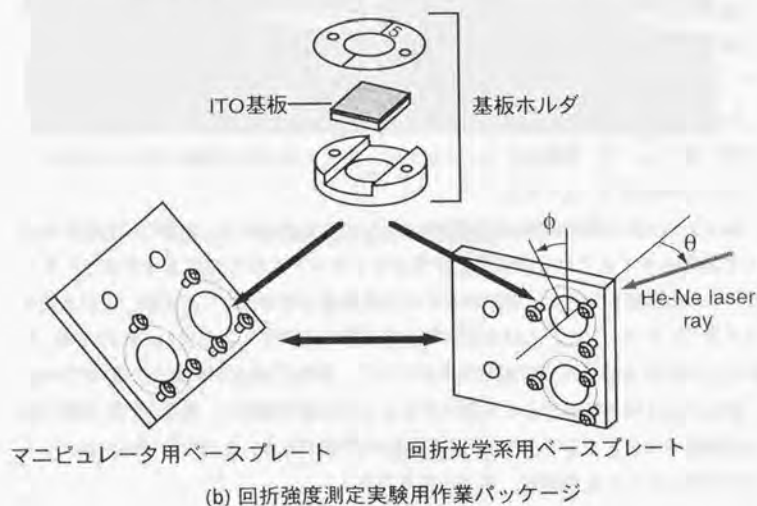
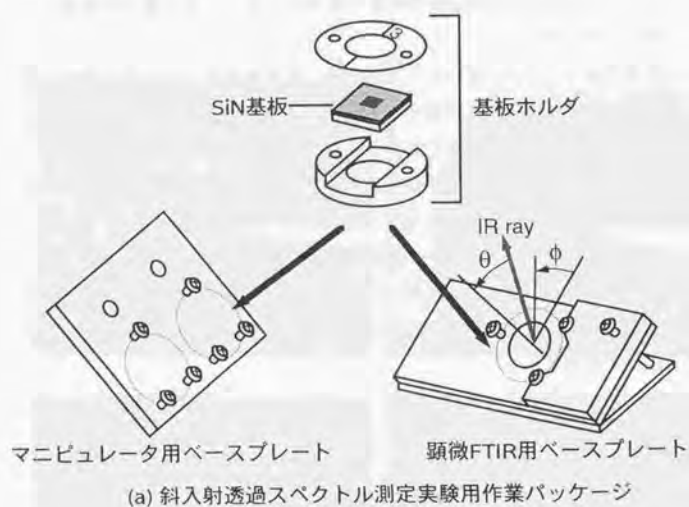


図6.3.1 本研究で用いた作業パッケージの構成

- マニピュレータに取り付けられること
- 電子ビームを捕捉すること

FTIR 計測時の要求機能

- 基板ホルダを固定できること
- 顕微 FTIR 試料台に取り付けられること
- 光を透過すること
- 基板ホルダを面内で回転 (ϕ) できること
- 基板ホルダを FTIR の光軸に対して傾斜 (θ) できること

絶縁性基板である SiN の帯電を防ぐために、SiN は 300nm という薄さに作っており、観察のための電子はこれを透過して下のベースプレートに到達する。電子ビームを捕捉する、というのは、もしもベースプレートに開口があると電子がマニピュレータの圧電素子表面などに直接照射され、電気的な問題や帯電の恐れがあるためである。これが光を通すという FTIR 用の基板の要求と相反していたので、この実験ではそれぞれに専用のベースプレートを製作し、基板ホルダを持ち運んで実験を進めた。光軸に対する角度 θ はプロトラクタ（分度器）で計測して調整した。斜入射の方位 ϕ は、顕微 FTIR の視野中で基準スリットと平行度を見ながら調整した。

図 6.3.1(b) は ITO 基板上に多層フォトニック結晶を配列し、回折光学系で斜入射回折パターンを計測するために用いた構成である。このときにベースプレートに要求されていた機能は、以下の通りである。

SEM 下での配列作業時の要求機能

- 基板ホルダを固定できること
- マニピュレータに取り付けられること

回折計測時の要求機能

- 基板ホルダを固定できること
- 回折光学系に取り付けられること
- 光を透過すること
- 基板ホルダを面内で回転できること

この場合は、ITO 基板が電子を通さないで、下に開口のあるベースプレートをマニピュレータで用いても問題がなかった。そのため、1 個のベースプレートで上記すべての要求を満たすことができた。

この例のように、微小構造物を持ち運んだりしなくてはならない時には、実験を計画する段階で、そのパッケージ設計を良く考えて進めておくことが重要である。

第7章

微小球配列技術を用いたフォトニックバンド効果の実証

従来は、理論および実験技術の制約により、任意の有限フォトニック構造物の特性を把握することはできなかった。そこで本研究では、任意の有限フォトニック構造物の特性を知るために微粒子配列技術を開発してきた。本章では微小球で構成したフォトニック結晶のフォトニックバンド効果に着目し、微小球配列技術がフォトニック構造物研究に有効であることを証明する。フォトニック結晶に着目したのは特性が理論的に完全に記述可能で、実験的に得られた特性が配列に起因するものであることを証明できる、理論と実験の唯一の接点だからである。この効果が忠実に検証できれば、微粒子配列による実験で得られた結果を、光と幾何学的な構造の作用によって発現した効果と考えると知見を蓄積していけるはずである。

7.1 フォトニックバンド効果

本節では、微小球配列技術がフォトニック構造物研究において従来得られなかった新しい知見をもたらす有効な手法であることを証明するには、微粒子配列で製作したフォトニック結晶のフォトニックバンド効果が予測されていたとおり観測できるかどうかを調べればよいことを明らかにする。また、フォトニックバンド効果は分散異常の発生を調べれば実証できることを明らかにする。

そのことを説明するために、まずフォトニックバンド効果とは何であるか、どういふ点が物理学的に、あるいは応用上重要なのかの基礎知識について述べる。また、分散特性、バンド図という言葉について説明する。これから具体的な実験の結果について述べる上では、これらの言葉を用いて議論せざるを得ないからである。現在得られる文献では、狭い範囲の専門知識や興味をすでに共有している読者を対象としているために、フォトニックバンド効果をこれまでの様々な物理学上の知見の延長線上で系統的に説明したものはなかった。本節では自分なりの理解に基づいて、オリジナルな解説や整理を試みる。

7.1.1 フォトニックバンド効果とは

フォトニックバンド効果とは、周期的に配列した散乱体からのコヒーレントな多重散乱光の結合により発生した異常な分散特性に起因するさまざまな効果、と本論文では定義する。

具体的に分散特性に発生する異常とは、分散曲線がブリルアンゾーン (Brillouin zone, BZ) 端 (ブラッグ面) で湾曲・分離し、禁止帯 (バンドギャップ, ストップバ

ンド)が出現することである。

分散特性が改変されることは、媒質中の光の伝搬を記述する屈折率の周期配列による人工制御を意味し、あるいは、媒質中の光子の生滅を記述する状態密度の周期配列による人工制御を意味する。

分散特性の改変により発生する具体的な物理的現象としては、材料本来の屈折特性と異なり、特に異方性や複屈折性が発生し、その極端な場合として外部から侵入しようとする光を全反射する。光の伝搬という受動的な特性だけでなく、光の発生という能動的な特性もあり、内部からの発光を量子力学的に増強したり禁止する効果が発生する。感覚的にいうと、フォトンが伝わりやすい伝わりにくい、居心地がよい居心地が悪い、出やすい出にくい、というフォトンの感じる「場」を構造物によって制御する効果である。そして人工的にその構造物が作れば「場」が人工的に制御できる。

この効果は以下の点で注目されている(図1.2.5を参照)。

自然放出の制御：多重光通信や無中継光通信に必要な単一モード発光ダイオード(SMLED)や無閾値レーザが実現できる。

電界増強：高効率な太陽電池、光通信や極微量試料の高感度光分析に必要な超高感度光検出器、高感度分光のための電界増強基板が実現できる。

屈折率制御：波長多重光通信の多チャンネル化に必要な非線形光学素子や巨大分散素子が実現できる。

本研究では、異常分散に起因するこれらすべての現象をフォトニックバンド効果と呼ぶ。すなわち、本研究の目的は分散異常を観察することである。ここで、分散特性、バンドなどの特異な用語を当たり前に使ってきたが、以下に順を追って説明する。

7.1.2 分散特性とバンド図

分散特性とは、ある(時間)周波数の波動が媒質中をどう(位相)速度で伝搬するかという関係のことである。つまりフォトニックバンド効果とは格子配列に起因する伝搬特性の変化を意味している。さらに具体的には、媒質中での位相速度の小さくなり方を「屈折率」という量で表すのであるから、格子配列に起因するみかけの屈折率の変化が生じることがフォトニックバンド効果であると言って良い。

分散特性は具体的には、その材料中のどちらに向かって進んでいく光を考えるかという、着目した方位についての $k-\omega$ 軸上の分散曲線で表される。波数 k とは波動の空間周波数のことで、波長の逆数($k=|k|=2\pi/\lambda$)である。波数とは基本的にはどちらに進んでいる光かを表すベクトル量(\mathbf{k})である。時間周波数 ω が高くなると波長も短くなるので分散特性は概略は右上がりになる。

フォトニック結晶の分散特性の特徴は、分散曲線がBZ端(ブラッグ面)で湾曲・分離する結果、 ω 方向に見ると、禁止帯で隔てられた領域(帯、バンド)に分断されることである。典型的なフォトニックバンド図を図7.1.1に示す。

バンドとは、幅を持ったエネルギー領域であるが、元々は金属や半導体などの半結晶中での電子波の特性を考えるために導入された概念である[296, 297, 298, 299]。結晶中の電子の挙動を考えるために、バンド理論という独自の基礎理論が発達している。バンドは、電子波に限らず、離散的共鳴を示す散乱体が周期的に無限配列することで発生する「個々の共鳴」と「周期配列」の相乗効果であり、波動と構造物の相互作用を考える上で普遍的なものである。

共鳴体が配列したことによって、個々の離散的共鳴特性が周期配列によって互いに同調して影響を与え合うことができるようになり(結合)、分裂して広がった領域がバンドであると考えても良い[297, p. 183][299, p. 37]。あるいは、連続的な媒質が周期的に分断されたことによって、本来連続的な分散特性が周期配列による禁止帯で分断されて残った領域がバンドであると考えても良い。

ダイオードやトランジスタなどの半導体デバイスの基本的動作を説明する際には、必ず、価電子帯/禁制帯(禁止帯)/伝導帯という文字どおり「帯」状の準位集団を考えるが、あの帯がバンドである(図7.1.2)[300]。しかし、実際にバンドについて考えるときには、さらに横軸を定量的に考え、その帯の中で $k-\omega$ 関係がどのように変化するかという分散曲線を詳細に考える(図7.1.3)。

このとき、 $\omega(\mathbf{k})$ 図をバンド図、分断された1本1本の曲線をバンドという。 \mathbf{k} の存在する空間を逆格子空間といい、実空間上での周期的構造物は、どちらから見かによっていろいろな周期性が見えるが、どういう周期性があるかが逆格子空間では1個の点で表される。この曲線を求めるバンド計算手法には様々な方法があり、物理数学の一つの大きな分野を形成している。電子に対するバンド理論は基本的にはそのまま光波にも適用できる。修正すべきことは、電子の波動関数はスカラーであるのに対して光はベクトル波であること(偏光方向の区別がある)、本来の正常分散曲線が電子では $\omega(\mathbf{k})=(\hbar/2m)^2/(2m^2)|\mathbf{k}|^2$ という放物線であるのに対

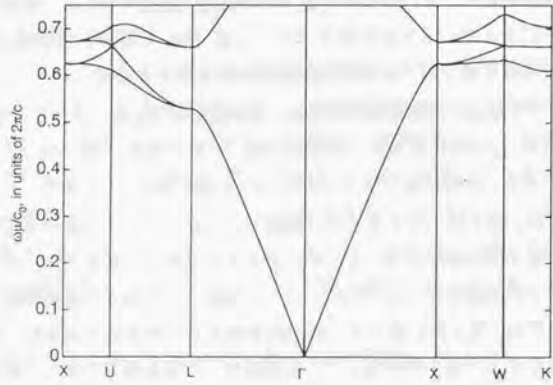


図7.1.1 典型的なフォトニックバンド図

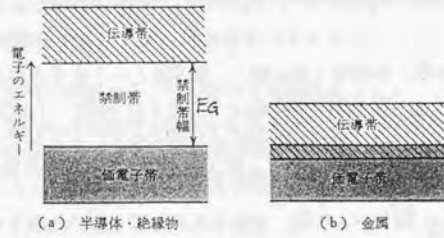


図7.1.2 半導体デバイスの動作を理解するときに考えるエネルギーの帯

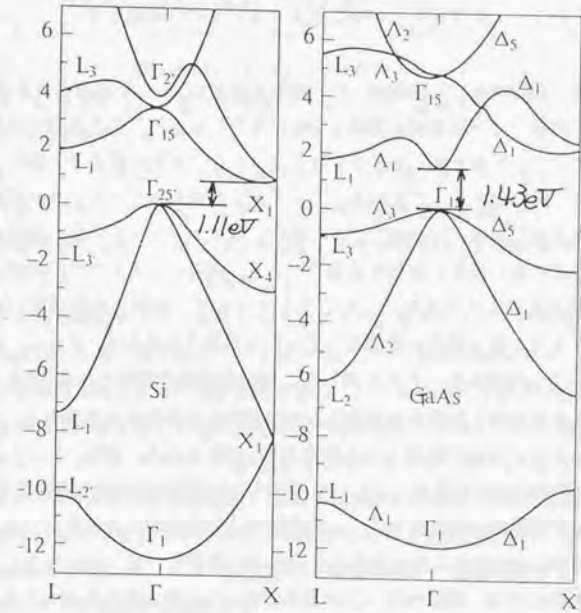


図7.1.3 電子のバンド図の例 (SiとGaAs)

して光波では $\omega(\mathbf{k})=c|\mathbf{k}|$ という直線であることである。しかし電子のバンド計算は電子-電子、電子-格子振動相互作用を無視する近似的なものでしかないが、光のバンド計算はこのような作用がないので、電子の場合よりも理屈上は厳密に計算することができる[301, 1]。その反面、電子のようになだらかなポテンシャルにならず、物質の境界で急激に屈折率（光に対するポテンシャル、1.2.4での議論を参照）が変化するため、フーリエ変換を基礎とした多くの計算では非常な高次項まで計算に入れないと結果が正しい値に収束しないという問題も生じ、一つの研究分野を形成している。

バンド図（周期構造の分散曲線）の一般的な性質は、 ω の不連続点の存在である。不連続点の前では分散曲線は湾曲し k 軸に平行になる。この不連続点は逆格子空間においてブラッグ面を越えるときに生じる。ブラッグ面は媒質中を進行する波動が、ある格子面でのブラッグ反射波とちょうど定在波を生じうるような波数ベクトルで作られる面である。定在波ができる場合にはポテンシャルの低い場所に波動が局在する場合と高い場所に局在する場合があり、両者にエネルギーの差があるために不連続点が生じるのである。このようなエネルギー分裂は光波が互いにエネルギーをやりとりし合う場合に普遍的に見られる現象である[32]。さらに、機械系の連成振子の2つの固有モードとも同じで、振動系普遍の現象である[302]。

ブラッグ面は逆格子空間中で逆格子点と原点間を2等分する面である。もつとも原点に近いブラッグ面で区切られる領域を第一BZという。通常、バンド図は 2π /格子定数 \times 整数分だけ波数をシフトして、すべての高波数領域の分散曲線を第一BZに押し込んだ還元型の表記をする。この表記では分散曲線は不連続点で折り返したような形で第一BZ中を左右に往復しながら上に伸びていき、 $\omega(\mathbf{k})$ は \mathbf{k} に対して無限の多価関数になる。実際の2~3次元系では2~3次的に広がった高次BZを還元表記するために、 ω 軸の上に行くほど複数の分散曲線が複雑に交差し合う。このように低波数の第一BZだけを考えれば良いのは、ブロッホの定理により、隣の格子点との間に複数回の振動が起こるような高周波波数ベクトルにより生じる各格子点の電界や格子点間の位相差は、第一BZ内の対応する点の波数ベクトルによるものと等しいからである。

電子だけでなくフォトニックバンド図も同様に図7.1.1のようにBZ端（ブラッグ面）で湾曲・分離し禁止帯が出現する形になる。

周期構造物の分散特性がバンド構造を示すということを説明したが、ここで、バンド問題の本質である分散特性の意味をもう少し詳細に考えてみる。厳密に次のよ

うに分けるのは不可能であるが、受動的（光を受けて伝えるだけ、波動論的）か能動的（光を出したり吸収したりする、粒子論的）かの観点で以下に説明してみる。

7.1.3 波動論的に考えた分散特性の意味—屈折率の人工制御—

波動論的に考えると、空間的周波数 k と時間的周波数 ω の関係は屈折率 n を表している。ある周波数 ω の波動が媒質中をある速度 v で進むときの空間周波数 k は $k=\omega/v$ と表され、 $v=c/n$ だから $k=n\omega/c$ と $k-\omega$ 関係は簡単に表せる（ c は真空中の光速）。だから分散曲線状の点 (k, ω) の原点からの方位が屈折率を表している。光波帯では吸収のない一般的な媒質では $k-\omega$ は、直線あるいは若干上に凸の非常に緩やかな曲線になる。

ところが、フォトニックバンド図を見ると、バンド端において、劇的な緩やかでない分散の異常が起こっている。つまり、格子状に散乱体を配列したことが原因で分散曲線が直線から逸脱し、通常は材質固有の特性であるはずの屈折率が改変されることが、フォトニックバンド効果である。

このことが物理的にどういう現象を引き起こすかを考えてみる。屈折角度が本来の材質とは変化したり、異方性のため入射方向によって屈折角度が異なったり、複屈折性のため偏光方向によって屈折角度が異なったり光の進行方向が分裂したりする。極端な場合は、全反射して光が外部から内部に侵入できないことも起こる。このときフォトニックバンドギャップ(PBG)が発生している。同じ ω のままでも入射方向を変えると（ \mathbf{k} を変えることに相当）侵入できる場合もある（擬似PBG）し、最も極端な場合にはどんな方向からも侵入が不可になる（完全PBG）。また、群速度 $v_g=d\omega/dk$ が変化して、パルス伝搬特性が影響される。極端な場合は、パルスが非常にゆっくりと媒質中を進行する。

次になぜこのような現象が大事かを考える。第2高調波発生や差周波発生など、レーザー光の波長を様々に操る非線形光学現象の発現には、現実的には位相整合という条件を満足させることが必要である。通常は優れた非線形光学材料と言えるためには、非線形光学定数が高いだけではあまり意味がなく、都合の良い複屈折性、分散特性を兼ね備えた材料を発見・設計・合成することが重要とされている。そのため、実用可能な非線形光学材料は極めて限定されており、さらにせっかく特性の良いものも、耐環境性が悪く実用化が困難であったりする。もしも、人工的な構造の作り込みにより分散特性を自在に制御できれば、非線形光学定数が大きく、耐環境性の優れた材料を用いた非線形光学デバイスが急速に日常生活にも浸透すること

になるであろう。また人工的に分散特性が制御できるということは、例えばプリズムで光を分ける際の拡がり方を制御できることになる。このことは波長多重通信で送られてきた光を各チャンネルに振り分ける際に、より多数のチャンネルを埋め込んだり、同じチャンネルを微小な素子で振り分けることを可能にすると期待されている。また、パルス伝搬速度の遅延による高効率な非線形光学現象の発現も期待できる。光のエネルギーがゆっくと時間をかけて材料中を伝わっていくので、高調波発生や増強ラマン散乱など各種の非線形光学効果が増強され、計測技術として、デバイスとして期待されている。

7.1.4 粒子論的に考えた分散特性の意味—輻射場の人工制御—

粒子論的に考えると、 $k-\omega$ の関係は、両方に $\hbar/2\pi$ を乗ずると (\hbar はプランク定数)、運動量 $p = \hbar k/2\pi$ とエネルギー $E = \hbar\omega/2\pi$ の関係となる。

量子論的に光を考えるときの重要なパラメータに光子の状態密度 (PDOS) がある。PDOS とはそのエネルギー範囲に ΔV_k の単位体積を持ったモード (状態、逆格子点) がいくつあるかということで、光子の状態密度 PDOS は $p-E$ または $k-\omega$ 図に現れている。曲線が寝ている方が PDOS 大、曲線がないところではゼロである。電子はフェルミ粒子なので、これがそのまま存在できる電子の座席の数を与えるが、光子はボース粒子なのでそのモードの立ちやすさを与えると考えれば良い [297, p. 140][303, pp. 140-142]。

PDOS は、電子遷移による発光の効率などに直接的に関与する重要なものである [304, 305, 306]。励起電子があったときに、受け皿となる PDOS (受け入れる場、輻射場) がある時に限って遷移が許され、遷移の結果、差額のエネルギーが光のエネルギー $E = \hbar\omega/2\pi$ として放出される。これが発光ダイオードや半導体レーザーなどの量子デバイスの発光原理である。

PDOS を制御することは、輻射場を人工的に制御していることになる。つまり、格子配列が原因で分散曲線が緩やかな曲線から変化し、通常は人工的には制御できない PDOS が改変されることがフォトニックバンド効果である。

このことが物理的にどういう現象を引き起こすかを考えてみる。その物質に光が入って行くかどうかという透過・反射特性が影響され、極端な場合は全反射して光が外部から内部に侵入できない。重要なのは、この時には、内部では発光そのものも禁止される状態が実現していることである。逆に PDOS が大きいときには発光は増強される。これは典型的な量子光学的 (量子電気力学 (QED) 的) な効果であ

る。比較的最近まで、確率的に必ず生じ、人間には制御できないとされていた自然放出現象までも人為的に制御できるという物理学上も応用上も重要な現象である [19, 34]。第1章で見てきたように、フォトニック結晶の多くの研究はフォトニックバンドギャップ (PBG) による自然放出光の制御に注目している。

次になぜこのような現象が大事かを考えてみる。半導体を初めとする各種レーザー、発光ダイオードなど、あらゆる発光デバイスで自然放出が原理的限界を与えており、これは人為的に制御できないと考えられ、それ以上の向上はあきらめていた。これがフォトニック結晶により初めて人工的に抑制できるかもしれないことを示したのが1987年の Yablonovitch の最初の論文である [19]。具体的には、半導体レーザーの無閾値化による高効率化やノイズ抑制による単一モード・単一光子発光ダイオード (SMLED) の実現が期待されている。これまで人類が利用していなかった新しい効果のデバイス応用の可能性があることが、特にフォトニックバンド効果が注目される理由である。このほか、損失なく、光波を微小な領域で自在に伝搬させる微小3次元光回路の実現や、電場増強による光検出器・太陽電池の開発、ラマン散乱などの微弱な非線形光学現象の増強が期待されている。

7.1.5 本研究におけるフォトニックバンド効果の実証方法とその意義

単層結晶のフォトニックバンド効果

輻射場制御効果、特に発光の量子力学的抑制機能ももっとも注目されているフォトニックバンド効果であるが、他にも様々な効果が上記のようにあり、突き詰めると、これは散乱体の周期的配列による分散の異常の発生に行き着く。逆に散乱体の配列によるすべての分散異常は輻射場制御効果も含んでいる。

そこで本研究では、微小球を配列してフォトニック結晶を構成したことにより、その構造物の分散 (屈折率) が異常な特性を示すことを実験的に調べる。本研究では、受動的な特性だけを扱うものとし、発光をともなう現象は議論しない。

具体的には、球を単層に最密に敷き詰めた単層フォトニック結晶を題材に選ぶ。それは、すでに確立されている理論計算手法で特性が詳細に評価でき、かつ、実験的にフォトニックバンド図を獲得しやすい系であるからである。

まず、バンド構造が実際に実験的に獲得できるかを調べ、バンドの分裂や湾曲などの分散異常が実際に発生するかどうか、それが理論計算で予想された結果と一致するかどうか、を調べる。このことにより、理論と実験の整合性の確認ができ、本

手法で製作した構造物により実験的に得られる様々な光学特性がフォトニック構造物と光の作用によって生じるものであることが保証できる。

誘電体球を単層配列した無限結晶のフォトニックバンド構造や平面波を入射したときの透過率や反射率は、Ohtakaにより早くから研究され、ベクトル球面波展開法を用いる方法が確立されている[30, 114, 2, 1]。また、最近ではこの計算手法を用いて単層結晶の近接場光学像も詳細に調べられている[307]。ただし、この方法では球が互いに密着して界面がつぶれたような形は計算できず、また、球の数が有限個の場合や近傍に誘電体基板が存在する場合については、現在研究が進められている。

この計算に対応する実験としては、矢野らによってミリ波帯の電波を用いて、数mmの大きさの誘電体球を2次元配列した結晶について調べた結果があり[308]、理論計算の妥当性そのものは検証済みである。

一方、マイクロメートルオーダーの誘電体微小球を単層に敷き詰めたフォトニック結晶は、国府田らが自己組織的手法によりこれまでも製作している[76]。すでに国内のいくつかのグループによりその結晶が実験的に評価され、透過スペクトルによるフォトニックバンド形成の検証[76]や短パルス光の伝搬速度の遅延効果[81]や近接場光学顕微鏡観察による電界分布の計測[79, 80]などが試みられている。ところが、この一連の実験的研究で、それぞれに明らかに何かの特徴的な結果は得られているものの、これまでに理論と明確に対応の付く結果はまだ得られていない。

したがって、ここで行なう単層フォトニック結晶による実証実験は、本研究手法の妥当性を証明することにとどまらず、光波帯で理論と一致する単層微小球結晶が実現可能であることを示すことにもなる。光波帯で品質の良い結晶が実現できることは、発光制御などの実験を進めていく上で大前提となる重要なことである。

*これはおそらく結晶性の不完全さに起因するものと思われる。微小球のサイズにわずかでも不均一性があると誤差が累積し、そのまま単結晶として成長することが困難になり、多結晶体になってしまう。このことは、本研究で直径を±0.5%の範囲に納まるものに絞って配列する場合でも、5~6周期目あたりから常に問題になることである。このような自己組織的手法の場合には、原材料の重合プロセスを改善するか、何らかの分級手法を開発しない限り、この問題は解決できないものと思われる。むしろ密着配列でない、3次元コロイド結晶や静電力で互いの間隔を拘束し合うクーロン結晶の方が、均一な結晶が得られるはずである。

多層結晶のフォトニックバンド効果

次に、本研究手法特有の知見が確かに得られることを示すために、これまで理論的にも実験的にも特性が調べられていない構造物を製作し、フォトニック構造物特有の特異な特性が観測できるかどうかを調べる。

題材としては、3次元周期構造の典型的な物理現象であるブラッグ反射（ブラッグ回折）を調べる。関心があるのは、バンド効果、すなわち球の共鳴の効果が、3次元周期構造によるブラッグ反射にはどのような影響を及ぼすのか、である。

これまでに、レーザトラップで作った原子（真空中にレーザ冷却トラップされたCsやRb原子）の格子が共鳴的なブラッグ反射を示すことが報告されている[309, 310]。しかし、Mie共鳴を起こす大きさを持った球の格子、あるいは一般にフォトニック結晶、においてはこのようなブラッグ反射特性は調べられていない。フォトニック結晶では2次元的な誘電体周期構造を3次元的に積層していくと、次第にブラッグ反射による誘電体多層膜としての効果が生じることは、理論とミリ波帯での実験で確認されている。しかし、それが単なる誘電体の平板を積層したのとは違う、3次元配列特有の効果かどうかは明らかになっていない[311, 312]。また、コロイドの3次元結晶でレーザ光の入射角を変化させながらある特定の格子面による一つのブラッグ反射スポットだけに注目してその強度変化をしらべ、フォトニック結晶の見かけの屈折率を議論した例がある[104]。しかし、ブラッグ反射でできるいくつかのスポットについて実験的に調べた例は報告されていない。また、理論的にもブラッグ反射された光の強度は扱われていない。

その理由の一つは実験の困難性にあるかもしれない。光波帯で実際に実験のできるフォトニック結晶はコロイド結晶に限られているのが現状であるが、このような結晶は大きな範囲にわたって周期系ができていない反面、実際の3次元構造はあやふやで、どこからどこまで何層の単結晶、とわかっているわけではない。一般に多結晶体あるいはモザイク結晶体で、個々の結晶の面がどちらを向いているかも系統的に光を当ててみて初めて判明するようなものである。また、計算上の困難性もあると思われる。特に球の配列の場合、そもそも球が最密充填された3次元結晶は、現在のベクトル球面波展開法では計算できない。また、ブラッグ反射の起こる比較的高周波数の領域では、計算の量が膨大になり、一般に計算も難しく、できても精度も得られないとされている領域である。

本研究では最後にこのブラッグ反射に取り組み、新しい知見が得られるかどうかを調べてみる。

7.2 単層結晶のフォトニックバンド効果

これから誘電体微小球を単層に配列したフォトニック結晶のバンド効果を調べて行くわけであるが、本節ではまず、単層結晶のフォトニックバンド構造がどのようなもので、どうすれば実験的に調べられるかを理論計算結果を元に検討する。最後にバンド効果の実証のための実験の基本骨格を計画する。

本節では多くの理論計算結果が登場するが、7.2.1の近似計算を除いては、宮崎博司東北大学助教授に依頼してベクトル球面波展開法により計算していただいたもので、多くは本論文にて初めて公表される結果である。また、7.2.1のMie散乱における光の状態密度は日本女子大学国府田研究室の今田彩氏に依頼して計算していただいたものである。なお、本研究のすべての計算において、結晶に接している基板の効果は無視する。

7.2.1 単層結晶の定性的なフォトニックバンド構造

周期配列により生じる特性

まずは個々の球の共鳴は無視して、周期配列の効果によりどのようなバンド構造となるかを考える。図7.2.1に、実空間における球の並び方と逆格子空間の逆格子点の対応、第1ブリルアンゾーン (BZ)、その代表的な対称点を示した。球の直径は D とする。代表的な点は慣例にしたがい、図のように Γ 点、 M 点、 K 点と呼ぶことにする。また、図7.2.2には、第2近接逆格子点まで逆格子空間のブラッグ面を描き込み、第1BZから第9BZまでを色分けして示した。

まずは、この逆格子空間上で、まったく光波の結合のない直線状の等方的な分散曲線 $\omega = ck/n$ を考え、そのときのバンド図がどうなるかを考えてみる。電子の場合にならって [296]、このような第一近似バンド図を“空格子近似バンド”図と呼ぶことにする。このとき仮定しているのは、各格子点に振幅無限小の等方的な散乱光源があるということである。ただし、スカラーの電子の場合と違って、光の場合には横波のベクトルであり、無限小の波源からも Rayleigh 散乱の8の字型の放射をするのであるから、格子点に配置する等方的な放射源という仮定は、あまり物理的には適切なものではない。しかし、考えている三角格子がどのようなバンド構造を形成するかを考える程度には不適切ではないであろう。また、厳密に計算しても基本的にはこのバンド図が変形を受けるのであって、定性的には変わるわけではない。

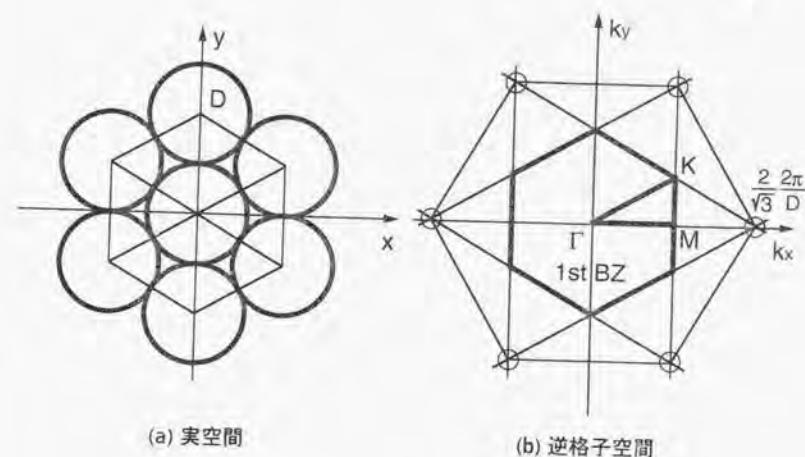


図7.2.1 実空間と逆格子空間の対応関係

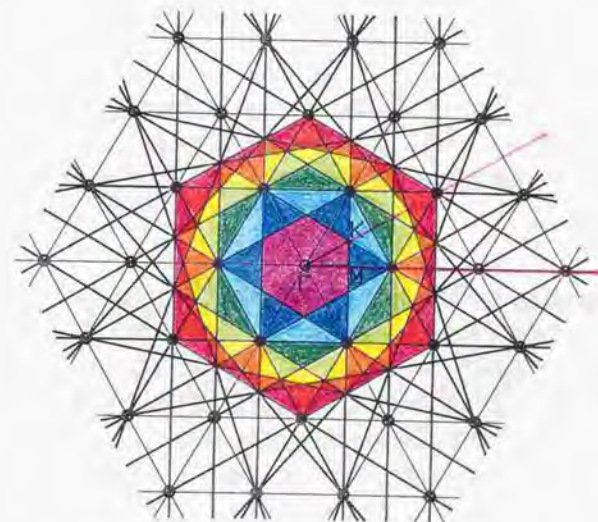


図7.2.2 第1から第9までのブリルアンゾーン

ここで、有効屈折率の理論を用い、その分散直線がどのような傾きを持つと考え
るべきかを検討する。波長以下の微細構造を持った複雑な構造物の有効屈折率につ
いては長波長（低周波数、バンド図の一番下のあたり）でのみ成り立つものとして、
いくつかの式が提唱されて古くから用いられている。本研究では、Maxwell-Garnett
の理論を採用する [5]。これは Datta の系統的な比較により、球が細密に充填された
ような構造物に対して比較的良好な近似になることが示されているからである [313]。
Maxwell-Garnett の有効屈折率は次のように与えられる。

$$n_{eff}^2 = n_1^2 \frac{2n_1^2 + n_2^2 + 2f(n_2^2 - n_1^2)}{2n_1^2 + n_2^2 - f(n_2^2 - n_1^2)} \quad (7.2.1)$$

ここで、 n_{eff} が求めたい有効屈折率、 n_1 は空隙部の屈折率（ここでは 1）、 n_2 は球
の屈折率（ここでは一般に n ）、 f は球が結晶において占めている体積分率である。

ここでの対象物は z 方向には 1 層しかなく、 xy も有限なので、体積分率という概
念が本来定義できない。したがって、この系でも良い近似かどうかはわからない
が、とりあえずこれを用いてバンド図を描いてみる。体積分率を考える上では、無
限単層結晶に外接する平面間の平板を結晶と考え、この平板の中で球が占める割合
 $f = 0.605$ を体積分率とする。このとき、球の屈折率を $n = 1.6$ とすると、この 2
次元結晶は有効屈折率 $n_{eff} = 1.325$ の均一な板として振る舞うことになる。

図 7.2.3 (a) に示したのが、空格子近似バンド図である。

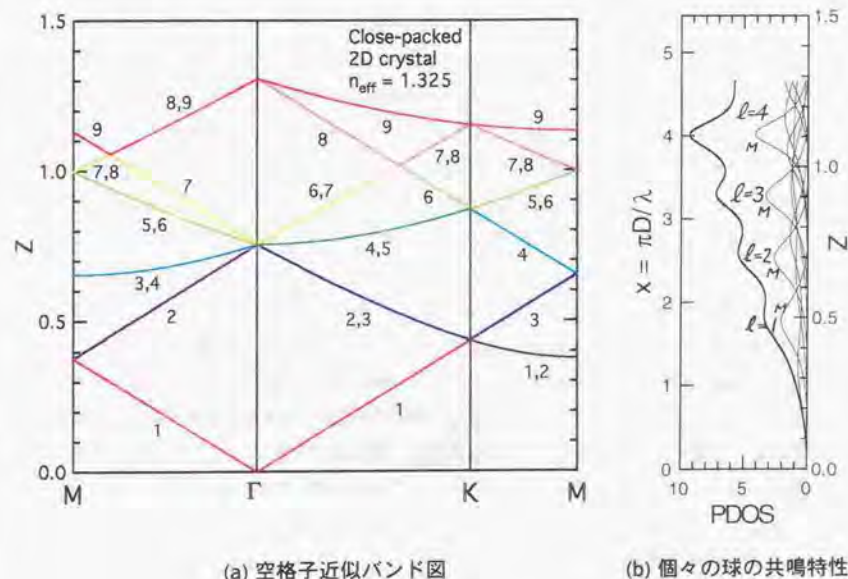
この図で、周波数は次の定義による無次元化周波数 Z を用いる。

$$Z = \frac{\sqrt{3}D}{2\lambda} = \frac{\sqrt{3}D}{4\pi c} \quad (7.2.2)$$

D は球と球の中心間距離（密着なので要するに直径）、 λ は考えている周波数の
光の真空中での波長である。この定義はちょうど垂直に光を入射したときに回折光
が生じ始める周波数が $Z = 1$ となるように正規化している。 k については $2\pi/D$ で
正規化してあり、 M 点は 0.577、 K 点は 0.667 となる。第 9 バンドまでを描いてあ
り、各バンドの色は図 7.2.2 の BZ の色と対応している。

この図から、 K 方向と M 方向とでは、第 3～第 6 バンドの傾向が大きく異なるこ
とがわかる。さらに、 $\Gamma - M$ 方向の第 7 バンド、 $\Gamma - K$ 方向の第 6 バンドは Γ 点か
ら伸びた後、バンド端に達する前に折れ曲がって再び低エネルギー側（ Z が小さく
なる方向）に進むことがわかる。

この空格子近似バンド図は散乱体が周期配列したときの内、その散乱の程度が微
小である極限の近似になっている。そのため、この図は配列に起因する分散異常が



(a) 空格子近似バンド図

(b) 個々の球の共鳴特性

図 7.2.3 空格子近似バンド図と個々の球の共鳴特性

生じなかったときの結果を表している、X線回折で扱われている運動学的回折領域はまさにこの状態である。

この図ではいったい何が近似されているかを考えておく。

まずは光を電子のようにスカラーと考えている。実際には光には2つの偏光方向があるので、それぞれの線が2本縮退（たまたまエネルギーが同じで等しい状態に見えること）した状態になっており、厳密に計算するとそれが2本に若干分裂すると想像できる。2次元結晶 [65, 68] ではこれらの偏光の自由度は完全に分離され、混じり合わないで、通常はTEモード（s偏光）とTMモード（p偏光）とで別々のバンド図になる。しかし、球という3次元物体を基本としている今の系では、1つの球に対するM波（TEモード、s偏光）は別の球にとってはN波（TMモード、p偏光）成分も持っているので、偏光は混じり合う。従って、バンド図は1つで、縮退が解けることにより2重のバンド図になる。

また、散乱の強さが無限小のために光波間の結合を考慮してないが、これを実際に考慮すると、バンド端（K点、M点やΓ点）付近で各バンドは湾曲し、上下に分裂する分散異常が生じるはずである。さらに、個々の球の散乱特性を考えていないのでこのようにシンプルであるが、実際には球を周回する様々な球固有のモードがあるので、現実にはこの縮退すら解けた極めて複雑なバンドになり、それは高周波数ほど激しくなるはずである。その分裂がどのように起こるかは屈折率の空間分布のフーリエ係数などで決まるので、具体的にどのバンドがどちら側にシフトするかなどの定性的予測は困難である。

最後に、今は2次元周期構造のバンド図を考えているが、実際に考えている結晶は、完全な2次元結晶ではなく、第1章の定義で言うところの2.5次元結晶である。このことの影響としては、図7.2.1、図7.2.2の逆格子空間が実は紙面に垂直方向の成分も持っており、およそ $2\pi/D$ の厚みを持っていることがある。また、図7.2.3(b)のバンド図に与える影響としては、これらのバンドの幅は無限に細いものでなく、あるはやとした有限の幅を持った線になる。これは、結晶の上下の空間が自由空間であるために、光は球の間を伝搬し損なって、ある寿命の後には上下に散逸していくことを表している。あるいはバンドと結合する上ではあるトレランスが許されていることを意味している。

個々の球の共鳴による特性

フォトニックバンドは個々の球の共鳴的散乱特性とそれを配列した効果の相乗効果である。今度はもう一つの要素である個々の球の散乱を考えておく。

1.2.2にて詳述したように、球による散乱波は球の中心から発生する様々なモード (l, m) のベクトル球面波 $E_{lm}^M(\mathbf{r})$, $E_{lm}^N(\mathbf{r})$ の和と考えればよい。このときに最も重要なのは、光が球に照射されると、これらの部分波がそれぞれのモードの次数 l に応じた位相変化 δ_l^M と δ_l^N を受けてから散乱されていくことである。この各モードの位相変化の起こり方が周波数や球径や屈折率の関係によって様々に異なることにより、図1.2.3で見たような複雑なパターンを持った多様なMie散乱が生じる。従って、平面波が球に入射したときの散乱問題は、結局、位相変化を加えることに帰着する [30, 2]。

これはまさに周期的外力に対する共振系の位相変化に対応しており、散乱の結果生じる波は入射波に対して共鳴点では $\pi/2$ 、共鳴点の前後で比較すると π の位相変化が生じるのである。実際には特に屈折率 n が小さな場合の光の散乱問題では厳密には共鳴点の前後で正確に π の位相変化が生じず、 $\pi/2$ 程度しか変化しない場合が多く、この場合の物理的イメージを描くのは困難であるが、いずれにしても散乱問題は位相変化 δ_l^M , δ_l^N の計算に尽きる。そのモードの部分波が球で共鳴するとき、位相は急激に π 回転する。共鳴するときとは光の状態密度 PDOS が大きいということである。このことに対応して、位相変化 δ_l^M , δ_l^N を周波数 ω で微分すると、光の状態密度 PDOS を求めることができる。

図7.2.3(b)には、球の屈折率を $n = 1.6$ としたときのPDOSを示した。隣のバンド図と縦軸の周波数軸が一致するように描いてある。

$Z = 0.50, 0.70, 0.92, 1.1$ にピークがあることがわかる。ここで、細線はそれぞれの部分波に対するもので、特に山の大きなものが下から順に、 $l = 1, 2, 3, 4$ に対するM波の状態密度である。太線はそれらを平面波に対する展開係数を加味して加えたもので、全散乱強度を表す。全散乱強度は主にM波が寄与しており、N波の寄与は無視して良い。

個々の球の共鳴と周期配列の効果の相乗作用

隣のバンド図にはΓ点の $Z = 0.75$ に何本ものバンドが集まっていた。この単一球の散乱特性を考慮するとこの点が大きく影響され、分裂やシフトを示すことが予

想される。単一球にはその周辺では $Z = 0.70$ と $Z = 0.92$ とに $l = 2$ と $l = 3$ による PDOS のピークがある。このことから、バンドが Γ 点で集約する点は、 $Z = 0.75$ から上下の球の共鳴モードにそれぞれ引き寄せられて、二つに分裂することが定性的に予測できる。

7.2.2 単層結晶の厳密なフォトニックバンド構造

図 7.2.4 には、ベクトル球面波展開法にて厳密に計算したフォトニックバンド図を示す。計算条件は屈折率が $n = 1.6$ 、球の充填の度合いが $r/d = 0.50$ (r は球の半径) で、これは密着を表している。ドットで示したのがバンド計算の結果で、実線は図 7.2.3 (a) と同じ空格子近似バンド図を比較のために示している。

この計算の方法についてはここでは述べない (文献 [307] に詳細が書いてある)。大雑把には、ベクトル球面波が一つの球で位相変化を受けて散乱されて、伝搬して、別の格子で捕まって位相変化を受けて、…、というプロセスが共鳴する場合を求め、という固有値問題を解く [1, 2]。厳密には結晶の上下が自由空間であることに対応して、純粋な固有値問題にはならないが、固有値方程式 det が極小になるという条件から (k, ω) が出てくる。その点をプロットしたものがこの結果である。これから以下のことがわかる。

まず、バンド図の形状について、 $\Gamma - K$ 方向、 $\Gamma - M$ 方向それぞれに、空格子近似の特徴を非常によく反映している。それがバンド端や交差点では湾曲したり、分裂したりしている。また、全体的にバンドは $\Delta Z = 0.01$ 程度分かれた数本が組になって 1 群のバンドを形成しており、これとは別に例えば、 $\Gamma - K$ 方向の第 2、第 3 バンド、 $\Gamma - M$ 方向の第 2 バンドなどに見られるように、 $\Delta Z = 0.1$ 程度の大きな分離も広く見受けられる。何本に分離しているかから推察すると、前者の細かい分裂はベクトル球面波の磁気量子数 m に起因する $(2l + 1)$ の縮退の分裂、後者の大きな分裂は偏光に起因するものではないかと思われる。近似計算には存在しなかったこれらのモードにより、特に Γ 点は複雑な構造をしている。しかしながら一つは $Z = 0.71$ 、もう一つは $Z = 0.85$ に主にバンドが集まっていることから、先程の単一球の散乱から予測した通りになっている。このことから、この Γ 点での光の電界の状態は、各球の $l = 2$ と $l = 3$ の M 波のモードを色濃く残したモードが周期配列により結合しあった状態になっていると推定できる。

空格子近似計算をする上で用いた Maxwell-Garnett の長波長近似は、この結果から、全体としては妥当であったように思われる。ところが、肝心の長波長であまり

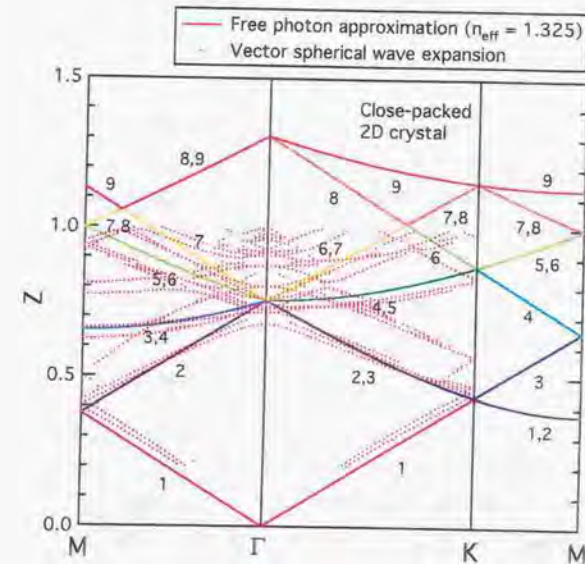


図7.2.4 空格子近似バンド図とベクトル球面波展開法によるバンド図

一致が良くない。これは、面外方向には光を閉じ込める構造がなく、光は z 軸方向には波長程度の拡がりを持っており、長波長ほど光は結晶から自由空間に広くしみ出し、あたかも体積分率が小さい構造として光には感じられるためと思われる。

7.2.3 単層結晶のフォトニックバンド効果の観察方法

本章では、製作した単層結晶がこのバンド構造を実際に持っていることを実験的に示したいのであるが、バンドの情報はかならずしも直接的に実験で求められるとは限らない。しかし、観察可能な物理量でバンドの情報をよく反映するものとして、この2次元結晶に面外から光を照射した時の透過スペクトル（反射スペクトル）が、バンドと比較的良好に対応がつくことが知られている [307]。

面外から光を照射するとき法線方向からの角度 θ を変化させると、結晶面内の波数 $k_{//}$ を変化させることができる。 θ と $k_{//}$ の関係を図7.2.5に示しておいた。

ここで、周波数 Z 、入射角 θ 、波数の面内成分 $k_{//}$ の関係は次のようになっている。

$$k_{//}(\theta) = \frac{\omega}{c} \sin \theta = \frac{4\pi}{\sqrt{3}D} Z \sin \theta \quad (7.2.3)$$

このことから、結晶に対する光の入射角度を変化させながら透過（反射）スペクトルを計測し、異常なスペクトル構造を示す部分をプロットしていけば、実験的にバンド図そのものが描けることが予想できる。バンド図の縦軸は光の周波数そのものを振り、横軸は光を入射する方位や角度によって振るのである。

そこで、まずベクトル球面波展開法による計算により、入射角を変えたときの透過スペクトル変化を計算した。その結果を図7.2.6に示す。透過スペクトルにはいくつかの鋭い谷があり、この谷の変化のしかたが結晶に対する光の入射方向や偏光方向（ p と s ）によって少しずつ異なっている。

この谷が何かの特徴を表しそうであるので、谷の位置を抽出し、それがどのように変化していくかを調べた。谷の (θ, Z) から式(7.2.3)を用いて $k_{//}$ を算出し、バンド図と重ねてみたのが図7.2.7である。●が図7.2.4で示したバンド図で、○が透過率の谷ができる部分である。この図を見ると、確かに透過率の谷がバンドの特徴をよく表す物理量であることがわかる。しかし、一方、この図を細かく観察すると中には重なっていない部分もあることには注意が必要である。

こうして、入射角度を変えながら透過スペクトルを計測し、透過ディップの位置をプロットしていけば、実験的にはほぼバンド図（分散曲線）そのものを求めること

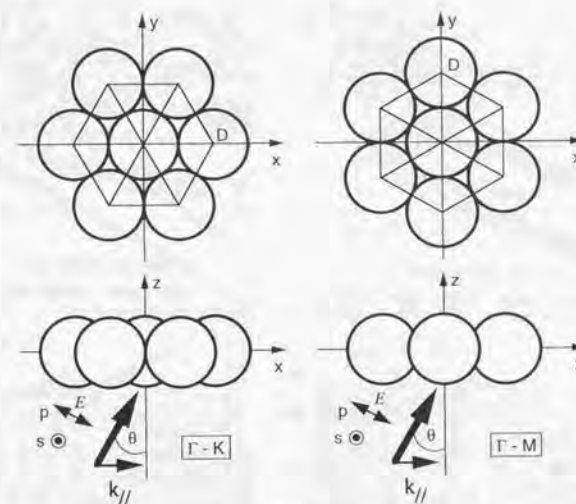


図7.2.5 結晶方位と入射角

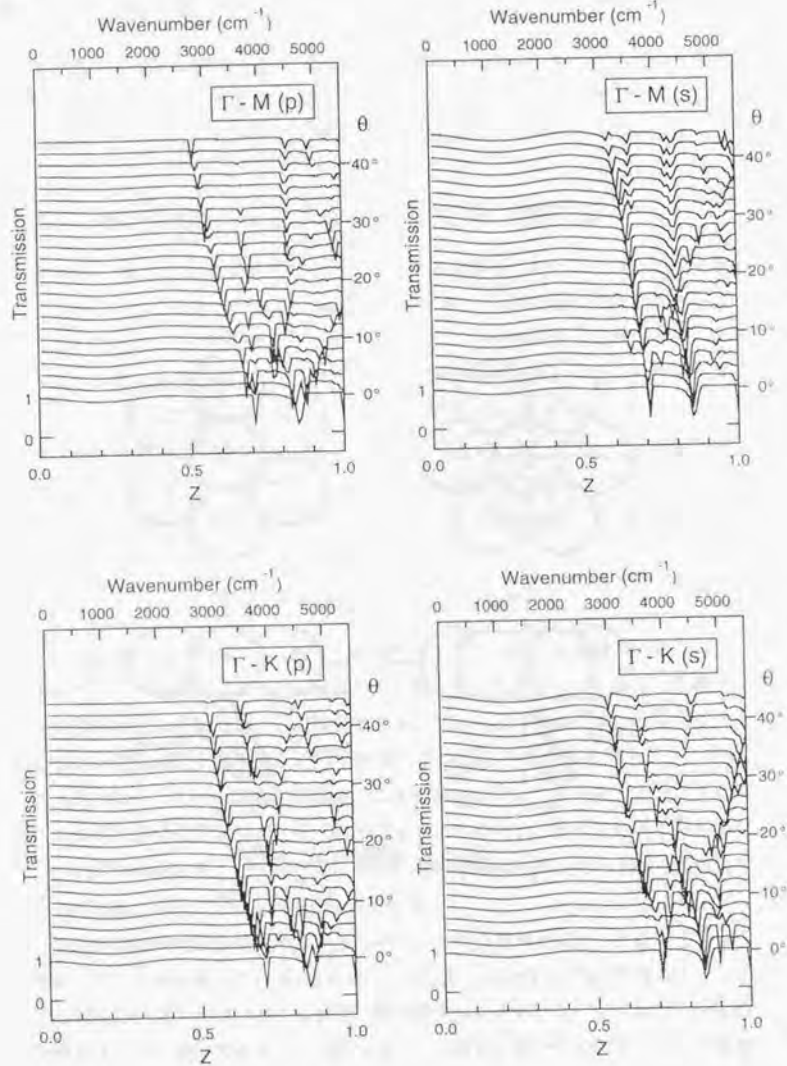


図7.2.6 斜入射透過スペクトルの計算結果

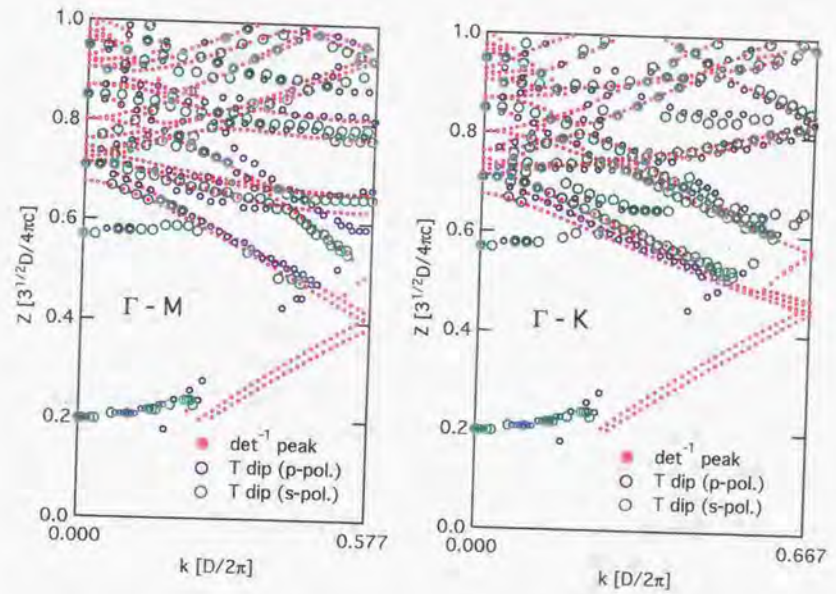


図7.2.7 フォトニックバンドと透過ディップ（反射ピーク）の対応関係

ができることがわかった。

7.2.4 単層結晶のフォトニックバンド効果に関する実験の計画

単層結晶のフォトニックバンド構造がどのようなもので、どうすれば実験的に調べられるかがこれまでの議論でわかってきたので、微小球の機械的配列手法を用いたバンド効果実証のための実験の基本骨格を計画する。

まず、対象とする周波数範囲としては、2次元格子による垂直入射光のブラッグ回折が起こらないような低い周波数範囲を選ぶ。透過光が減少する要因には、バンド効果による反射増大の他に、格子による回折で光が斜めの方向に逃げていく場合もある。ここでは回折限界以下の低周波数に限定することで、透過の谷が確実にバンドに対応することを保証する。具体的には $0 \leq Z \leq 1$ の領域を考える。また、この領域を選ぶもう一つの理由は、低次の Mie 散乱しか考慮しなくて良いので理論計算も収束しやすく精度の高い結果が得られ、かつ、定性的なイメージが把握しやすいからでもある。 $Z \leq 1$ を考えるということは、回折限界以下の近接場光学的効果のみを対象としていることとも言える。この領域にて、これまで見てきたように透過スペクトルを計測し、透過の谷はすべてバンドと見なすことにする。

まず、結晶をいくつかのサイズ（周期の数）製作しておき、透過スペクトルを測ることにより、球1個1個の共鳴の状態から、格子の形成にともないどのようにフォトニックバンドが成長していくかを調べる。これは、実現できる結晶は理論計算とは異なって、必ず有限なのであるが、どのくらいの規模の結晶を用意すれば実質的に無限系と言えるのかを調べるためである。

また、十分無限結晶とみなせる大きさの結晶について、様々な結晶方位 ($\Gamma-K$, $\Gamma-M$ のこと)、偏光方向にて、様々な入射角に対する斜入射透過スペクトルを計測し、バンド図を実験的に獲得する。その結果が初めに求めた図 7.2.3 (a) の直線状の空格子バンドとは異なっていれば、分散異常が確かに発生していることがわかる。さらに図 7.2.4 の厳密なバンド計算の結果と一致していれば、実際に配列に起因するフォトニックバンド効果を観察していると結論づけることができる。

7.3 単層フォトニック結晶の設計と製作

7.3.1 測定周波数領域の選定

測定周波数領域に関する要求

理論計算結果と比較するには、全域のスペクトル形状、すなわち、図 7.2.6 の例で言うと、 $Z = 0 \sim 0.5$ で緩やかな構造しかなく、 $Z = 0.5 \sim 1.0$ でいくつかの鋭い構造があることが比較できる測定結果が必要である。けれどもこの中でも、特に $Z = 0.5 \sim 1.0$ の領域に生じるスペクトル構造が精度良く求められることが、バンド構造の比較をするためには特に重要である。

周波数領域の選定

光波領域の電磁波の実験上の重要な問題点は、周波数のダイナミックレンジの広い測定が困難なことである。実際、フォトニック結晶に関連する報告でも、これまでに系統的に緻密なデータを残している Pöresei や Kraus の結果は、カラーセンターや Ti:サファイアなどの比較的可変範囲の広い波長可変レーザを使っているにも関わらず、観察したいバンドギャップが測定帯域の中に取まらず、結局、格子定数の異なるいくつもの結晶を製作して、バンドの上端や下端を別々に測定するような作業をしている [62, 71]。

本研究では少なくとも $0.5 \leq Z \leq 1$ という広い周波数範囲を測定したい。そのためには、測定器の光源（赤外光源、可視ランプ、波長可変レーザ）の周波数ダイナミックレンジの他、検出器（光電子増倍管、フォトダイオード、赤外半導体）のダイナミックレンジ、分光器（分散型分光器、干渉型分光器）のダイナミックレンジを考えて方法を選定せねばならない。このうち、分光器に関しては、分散型の周波数範囲がグレーティングや分光器の焦点距離など、機械的構造に強い制約を受けるのに対して、サンプリング間隔で帯域が自由に決められ、光路差の方で分解能が自由に設定できる干渉型の方が有利である。

本手法で製作できる最小の粒子 $D = 0.6 \mu\text{m}$ を考えると、 $Z = 1$ まで評価するには $\lambda > 0.52 \mu\text{m}$ であるので、可視と近赤外にまたがってしまい、複数の検出器や回折格子が必要である。それに対して、すべて近赤外域で計測を行なうことにすれば、市販の FTIR 装置でも $Z = 0.2 \sim 1.2$ 程度の範囲はカバー可能である。そこで、本研究では FTIR 装置 (JEOL, Winspec50) を用いることにする。

この装置の特徴は、測定範囲が広いだけでなく、顕微ユニットの試料台が大きく、なかでも作動距離が30mmと大きく、傾斜測定に適していることである。

この顕微FTIR装置の信頼できる測定範囲を明確にするために、SN比を評価した結果、 $k = 800 \sim 5600 \text{cm}^{-1}$ の範囲で $S/N > 100$ 、すなわち、40dBのSN比が得られることがわかった。また、赤外用ワイヤグリッド偏向子の消光比特性を評価した結果、 $k = 400 \sim 3700 \text{cm}^{-1}$ の範囲で消光比 > 10 、 $k = 400 \sim 7000 \text{cm}^{-1}$ の範囲で消光比 > 4 が得られることがわかった。このほかに、一般に不安定になる CO_2 バンド $2300 \sim 2400 \text{cm}^{-1}$ には重要な構造がないように選ぶべきである。

以上のことから、 $k = 800 \sim 5600 \text{cm}^{-1}$ が $Z = 0.14 \sim 1.00$ にあたるような設定がよいと言える。消光比は必ずしも満足のいく結果でなく、4程度で妥協せざるを得ない。

このほかの選択の可能性としては、近年急速に普及してきた光パラメトリック発振器や差周波発生器がありうる。シグナル光を励起光にぎりぎりまで近づけるとアライダー光の周波数を数分の1程度まで小さくすることができる。市販されている $0.355 \mu\text{m}$ 励起で $\beta\text{-BBO}$ 結晶を用いた広帯域共振器ミラーを用いた光パラメトリック発振器では、 $Z = 0.3 \sim 1.0$ ($\lambda = 0.73 \sim 2.6 \mu\text{m}$)程度の測定が可能である。

7.3.2 微小球の材質・大きさの選定

微小球の材質・大きさに関する要求

純粋に球の配列に起因する分散効果を観察するためには、球の材質そのものが複雑な分散特性を持っていないことが望ましい。そのため、測定周波数領域で、吸光度が微小であること、屈折率分散が単調で微小であることが必要である。また、顕著なバンド効果の観察のためには球と空孔部の屈折率コントラストが大きい方が有利である。

さらに、入手が可能で本研究のシステムで操作可能な微小球での実験を考えなければならぬ。具体的には、 $\phi 0.6 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲のポリスチレン系高分子かシリカの微小球ということになる。その中でも、上述の顕微FTIR装置の $k = 800 \sim 5600 \text{cm}^{-1}$ という帯域で $Z = 0.14 \sim 1.00$ になる大きさがよい。

微小球の選定

微小球の材質はポリスチレンとシリカの内、屈折率の大きなポリスチレン系材料を選ぶ。ポリスチレンの屈折率 n は、 $k = 3200 \sim 5700 \text{cm}^{-1}$ の周波数範囲において、 $n = 1.57$ である。また、消衰係数 κ は $\kappa/n < 10^{-3}$ で十分無視できる値である。これらは実測により評価したもので、本研究では近赤外域での計測を選択したことで物性値を求めることにおいて苦勞をしたのであるが、その求め方については付録に詳述する。また、 $2800 \sim 3200 \text{cm}^{-1}$ にはメチレン基、末端ビニル基、ベンゼン環のC-H間伸縮振動により、 $1400 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$ にはベンゼン環の面内骨格振動により大きな吸収帯があり実験に適していない。

直径 $2.0 \mu\text{m}$ とすればFTIRの測定有効範囲がポリスチレンの吸収のない領域と一致する。このとき、 $Z = 0.55 \sim 0.90$ が評価可能で、ポリスチレンの吸収が最も厳しい制限を与える。かりに球径を $1.5 \mu\text{m}$ とすれば $Z = 0.42 \sim 0.68$ 、 $2.5 \mu\text{m}$ とすれば $Z = 0.69 \sim 1.12$ なので、この $2.0 \mu\text{m}$ はかなり微妙なバランスがかりうじて実現できる大きさである。こうして、直径 $2.0 \mu\text{m}$ とすれば全体としてはポリスチレンの吸収のある数カ所を除けばFTIRのSNの良好な周波数領域で決まる $Z > 0.14$ で透過スペクトルを評価可能であることになる。

以上の考察に基づき、 $\phi 2.02 \pm 0.01 \mu\text{m}$ のDow Chemical社製Uniform Latex Particles(日新EM株式会社)を用いることとした。正式な材質はポリスチレンではなく、ポリビニルトルエンである。これはポリスチレンのメタ位とパラ位にメチル基が付加されたものの混合物である。

詳細は付録に述べるが、メチル基やベンゼン環+メチル基の吸収はメチレン基やベンゼン環の 3000cm^{-1} 帯の吸収バンドと重複するのでポリスチレンの特性とほぼ同じと思って大丈夫である。厳密に屈折率を見積もった結果は、 $k = 3200 \sim 5700 \text{cm}^{-1}$ の周波数範囲において、 $n = 1.56$ である。

7.3.3 単層フォトニック結晶試料の設計

基板に関する要求

純粋に球の配列による効果を観察するには、基板が光にとって存在しないかのように見えるよう、 $n = 1.0$ 、 $\kappa = 0$ であることが理想である(ここで n は屈折率、 κ は消衰係数。消衰係数は複素屈折率の虚数成分で光の吸収の強さを表す)。それは困難としても、測定周波数領域で n が1に近いこと、 κ が微小であること、また、

球の配列に起因する分散曲線の変化だけが生じるよう、少なくとも基板には大きな分散曲線の変化がないのが望ましい。

光の多重散乱の効果を観察しようとしているので、基板の中で干渉により電界が増強されたような、現象を複雑化したり本質的に変化させてしまう状態は望ましくない。このことは、基板を非常に薄くするか ($nt < \lambda/2$)、非常に厚くするか ($nt \gg \lambda$) のどちらかを選択せねばならないことを意味する (t は基板の厚さ、ここでの n は基板の屈折率)。

また、そもそも微小球配列結晶を製作するための前提として、本研究の微細作業システムで対応できる $V_{acc} = 0.5 \sim 30 \text{ kV}$ の加速電圧の範囲で、無帯電状態を実現できることが必要である。

基板の選定

消衰係数 k が零に近いという制約により、本実験のためには金属基板は適していない。金属は特に赤外域では反射率が高いので、使用できない。また、例えばITOなどの透明導電性材料は、プラズマ周波数を可視より長波長にシフトしただけなので、赤外ではふつうの金属のように吸収のある反射材料でしかない。

このことから、絶縁性誘電体材料で赤外域で吸収のない赤外光学材料から選択するしかない。これでさらに帯電を防止するには電子ビームが透過するほど薄く、それも測定波長範囲で干渉しないほど薄くするしかない。後者の条件より $nt < 0.87 \mu\text{m}$ という条件が定まる。

以上の条件を満たす基板として、SiN の $t = 0.3 \mu\text{m}$ のメンブレンを選択した。それは、半導体プロセスで薄いメンブレンが製作可能で、光学品質の良いもの入手が容易だからである。厚さは 100 nm くらいより製作可能で、 300 nm 以上なら容易に入手できる。他の選択として SiO_2 メンブレンが考えられるが、光学品質の良いものが商業的に入手可能であることから SiN の方を選択した。屈折率は $n = 2.1 @ 0.633 \mu\text{m}$ である。

厚さ 300 nm の SiN 材料の赤外透過特性を調べた結果、 $k = 1500 \sim 7000 \text{ cm}^{-1}$ の広い範囲で吸収がなく、透過率 60% 以上であった。透過しないもののほとんどは屈折率が高いことによるフレネル損失によるものである。材料の電子ビーム侵入深さ特性は第5章にて既述したように、だいたい 10 kV の加速電圧にて作業しやすことが予想できる。また、 $nt = 0.63 \mu\text{m}$ なので $1.26 \mu\text{m} (7940 \text{ cm}^{-1})$ 以上の波長で測定する限り基板内での干渉が生じない。

この材料の問題点は屈折率が 2.1 と微小球よりも高いことである。球の中よりもこちらに光が局在しがちになり、基板の影響を誘発する可能性が懸念される。ただし、このことは理論的にもまだ解析されておらず、どの程度この基板が影響するか、あるいは影響しないのかを知ることも本研究の興味あることである。

具体的な基板としては、NTT アドバンステクノロジー株式会社が X 線リソグラフィ用のマスクあるいはフィルタとして受注生産しているものを用いた。ハンドリングを考えると厚さ 1 mm のシリコンの枠を設け、光を ± 45 度から入射しても、中央 1 mm 四方を使えるように 3 mm 四方のメンブレン領域とした。また、可動範囲 15 mm のナノロボットに一度に2個取り付けられるようにシリコン枠の外形は 8 mm 角とした。裏面は異方性エッチングで決まる角度の斜面が付いている。

サンプルホルダ

ホルダは階層構造とし、大きな開口のあいた円板状の基板ホルダを、結晶製作時にはナノロボット用ベースプレートに取り付け、透過スペクトル計測時には FTIR 用ベースプレートに取り付ける構造とした (図 6.3.1(a))。FTIR 用ベースホルダはその上でハンドリング用ホルダを任意の方位角度に回転して固定できるようになっており、裏面には大きな開口が設けてあり広い角度範囲で透過測定が行なえるようになっている。さらに調節ネジにより任意の傾斜で位置決めできる。

結晶形状の設計

外形はなるべく等方的になるよう六角形状とした。1辺の微小球の数 N で結晶の大きさを表すこととし、幾つかのサイズ、すなわち、 $N=1, 2, 3, 4, 6$ を用意した。この配列では使用する微小球の数は $3N(N-1) + 1$ 個となる。

7.3.4 単層フォトニック結晶の製作

準備方法

まず微小球を懸濁液の滴下法により分散する際には、 $\phi 2.02 \mu\text{m}$ のポリビニルトルエン微小球を蒸留水に懸濁した 0.04% 溶液を $1 \mu\text{l}$ 滴下した。

この時、水と SiN の濡れ性が非常に悪いため、滴下した液滴の円周部にほとんどの球が凝集してしまっただけに、中央部がそのお陰で適当な分散状態になったので、単層フォトニック結晶の実験はこの水で懸濁したサンプルをそ

のまま用いた。この実験の後には、SiN上に滴下する場合には、EL級（電子工業グレード）エタノールを用いるように変更している。

配列方法

SEM下での付着力の調整は、加速電圧の最適化だけで十分であった。いくつかの加速電圧での試行作業の結果、10kVが、針への異常な付着や基板上で多数珠状の立ち上がりが起こらず最適であった。

この単層結晶製作の際には、粒子径を計測する機能が導入されていなかったために、定量的な分級操作は行なっていない。その代わりに、10個程度増やすごとに試料を通常の電子顕微鏡試料台上に移して真上から顕微写真を撮影し、紙面上で直径を計測し、適宜微小球を交換して修正した。その結果、 $\pm 0.5\%$ 程度のばらつきに抑えることができた。また、この過程で、付着してからある程度時間がたつてしまった（数時間オーダ）粒子はもはや結合しており、1個だけ取り外したり粒子位置を修正することはできないことがわかった。

この時には、電子ビーム式の立体形状計測装置の結果があまり信用できないことがわかっており、一方で画像テンプレート表示機能も導入される前であったが、配列の誤差についてもプリントアウト紙面上で段階ごとに計測し、可能なものは修正した。

7.3.5 単層フォトニック結晶の製作結果

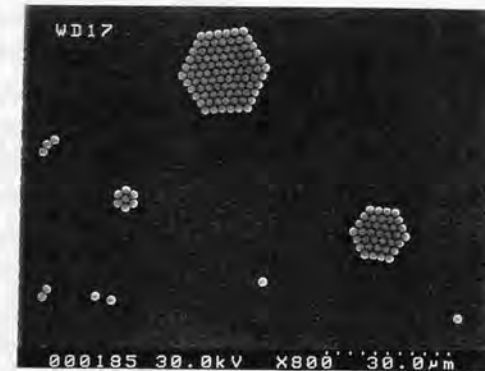
製作した結果の写真を図7.3.1に示す。

結晶歪は六角形状の外形を写真上でトレースすることにより評価した。その結果、約3%の歪が生じていた。個々の粒径は $\pm 0.5\%$ に制御されているのであるが、誤差の積算によりこのような比較的大きな値になったものと思われる。このように考えると、実際には個々の球のMie散乱特性から粒径の精度を求めめるのではなく、最終的な結晶の大きさも考慮した精度の基準が必要はらずであるが、本研究ではこれ以上のことは今後の検討課題とする。

格子定数は7.7節にて説明する光学系を用いて、波長 $0.633\mu\text{m}$ のHe-Neレーザの回折角度から実測した。周期 $2.000 \pm 0.002\mu\text{m}$ の標準精密格子板で校正した結果、 $D = 2.10 \pm 0.03\mu\text{m}$ であることがわかった。これは仕様値である $2.02\mu\text{m}$ と現実の粒径の誤差に起因していると思われる。以後の解析のZの無次元化にはこのDを



(a) N=6の2次元フォトニック結晶（微小球91個）



(b) サンプル全景

図7.3.1 製作した2次元フォトニック結晶の例

使用する。

7.4 単層フォトニック結晶の透過スペクトル

7.4.1 測定方法

行なった測定方法の概要を図7.4.1に示す。詳細は以下の通りである。

顕微フーリエ変換赤外分光器と光学系

前節で選定した顕微フーリエ変換赤外分光器 (JEOL, Winspec50) を使用した。これは FTIR が赤外顕微鏡と接続されたものである。ワイヤグリッド式偏光子を入射光学系に挿入することで、直線偏光を選択できる。赤外顕微鏡 (IR-MAU200) は色収差や透過材料の問題をカセグレン反射光学系を採用することで解決している。カセグレンはその構造上、本質的に開口数 NA が非常に大きく、また中央にぬけがある複雑な照度分布をしている。

FTIR 干渉計からの光はサンプルにフォーカスされ、再びカセグレンで集めて MCT 検出器に送られる。本研究では試料に照射される光は平面波が理想であるので、NA をなるべく小さくし、NA=0 の計算結果と比較することにした。そのために、入射側カセグレンレンズの軸をずらして円環状でなく、ガウシアン状のビームをまず実現し、さらに、アパーチャによる視野制限を設けて NA0.19 のビームを実現した。アパーチャの位置を決めるにあたっては照度分布の高い部分を見付け出し、左下から右上へ向かう $\theta = 21.8$ 度の方向を垂直入射状態と定めた。また、アパーチャのサイズは SN 比を考慮して測定に支障が出ない範囲でなるべく小さな値として決めた。

本研究ではさらに、試料の部分だけの領域の透過スペクトルを知りたいわけであるが、透過後の光を一度結像し、そこで視野制限のスリットを XY 方向に入れることで、結晶を外接する長方形の部分だけの透過スペクトルを計測した。結晶の周囲には無関係な粒子群が分散された状態になっているが、このことにより、周囲の粒子の特性はスリットで除去されることになる。また、外接する長方形と六角形の結晶の隙間の空白部分についてはその面積を考慮して結果を補正することにした。バックグラウンドスペクトルは、SiN 上の特に視野中に構造物のない部分で測定し、これを透過率 100% の基準とした。

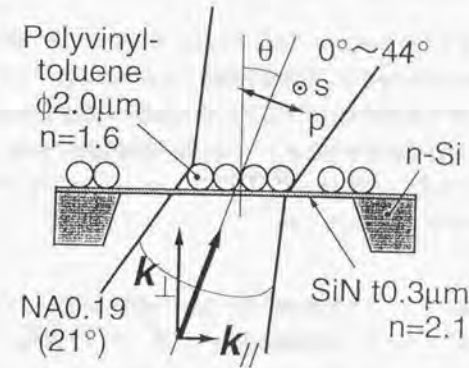


図7.4.1 斜入射透過スペクトル測定系の概要

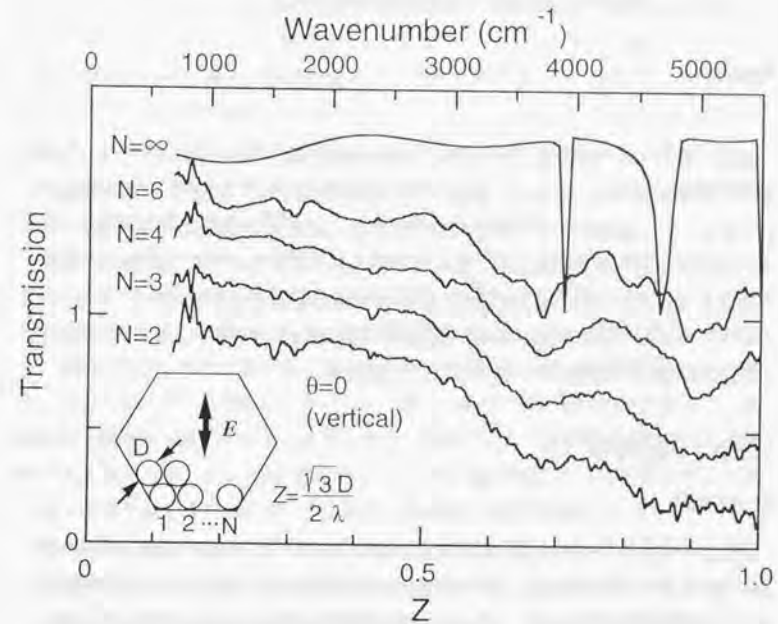


図7.4.2 結晶のサイズによる透過スペクトルの変化 (垂直入射)

個々のスペクトル測定にあたっては、フォーカス、スリット、入射側カセグレンの上下位置、MCT検出器のXYZ位置を調整して最大の光量となるよう常に最適化した。CO₂バンドの対策に関しては、本研究は関係ない周波数領域であったので、特にN₂バージョンによる対策はたてなかった。FTIRの分解能は16cm⁻¹と設定し、積算回数は256とした。

試料傾斜の方法

光軸の傾斜方向とサンプルの傾斜回転軸の方向の関係の調整によりΓ-K、Γ-Mを設定した。サンプルホルダの角度調節機構によりθ = 21.8°を中心に±22°の範囲で傾斜させた。このときθ = 22°を境に結晶の向きを180°変えることによりθ = 0°~44°が実現できる。角度の設定精度は±0.1°であるが、照度分布のピークが実際には偏っているため、絶対値には1°程度の誤差があるかも知れない。

測定内容

垂直入射でサイズの効果、すなわち、1辺の個数N=1~6におけるスペクトルの変化の様子を調べた。さらに、面内バンドの実測のために、角度0°~44°の範囲で2°おきに、Γ-M方向、Γ-K方向のそれぞれ、p偏光、s偏光のそれぞれについて、透過スペクトルを計測した。得られたスペクトルについては、スリットの設定の仕方によるばらつきを補正のために四隅に残る空白領域の面積補正を、バックグラウンドのばらつきを補正のために透過率の絶対値補正を行ない、材料の吸収などの共通のスペクトル形状が一致するように揃えた。

7.4.2 測定結果

サイズ効果

図7.4.2に様々なサイズの結晶に対する透過スペクトルを示す。結晶が大きくなるにつれてディップが成長し、かつ無限系の計算結果(N = ∞と示した)に収束していく様子が明確に分かる。N = 1, 2では孤立球の散乱断面積を反映しているようである。これらの階段状の変化は、図7.2.3(b)のl = 2, 3の共鳴と一致していると思われる。このことは、結晶のサイズが小さいときには孤立球の共鳴が強く現れており、これがサイズが大きくなるに連れて次第に多重散乱によりバンド状態へ

と成長していく様子を直接示している。N = 4とN = 6とでは大きな違いがあり、N = 4ではまだバンドに起因するディップを観測したとはいえない状態であるが、N = 6ではディップの形も明瞭で解析に値するほどの正確な谷の位置が計測できる。しかしディップの位置は実験と計算とで若干食い違いがあり、実験の方が2つのディップの間隔が広がっているN = 2, 3, 4, 6の傾向を見ると次第に無限系の結果に向かって中央に収束していくようにも見えるが、この程度のサンプル数ではまだ議論できない。

単層フォトニック結晶のバンド図

まず得られた斜入射透過スペクトルを図7.4.3に示す。これを計算結果による図7.2.6と比較すればよい。実験結果はスペクトルの谷の幅がかなり広がってしまっているが、それぞれの結晶方位、偏光方向について、計算結果の傾向とほぼ対応している。この図のままでは比較が難しいが、わかりやすいのはΓ-M方向のs偏光の結果である。他の結果は低周波側の谷が垂直入射でZ = 0.7程度なのが、44°傾けたところでZ = 0.5程度まで大きく左にシフトしている。ところが、図7.2.6を見ると、Γ-M方向のs偏光だけはこの谷はほとんど垂直でありシフトしない。これは図7.4.3の実験結果でも正確に対応が付いている。このことから、ほぼ理論計算に一致する実験結果が得られていそうなことがわかる。

両者から透過スペクトルの極小点を抜き出して比較した結果を図7.4.4に示す。必ずしもすべて重なっているわけではないが、非常に良く一致していると言える。これを7.2.3で述べた方法によりバンド図に書き直してみた。結果を図7.4.5に示す。透過スペクトルの一致ですでにわかっていたように、Γ-Mの第2バンド、第3、4バンド、Γ-Kの第2、3バンド、第4、5バンド、第6バンドなどで、比較的良く傾向が一致していることがわかる。第2バンドでは空格子近似バンドの傾向も強く持ちつつ、Z = 0.67付近やZ = 0.87付近のΓ点、Γ-Kの第6バンドの一度上昇後下降する形状など、典型的な分散異常の様子も現れている。

ところが、その一方で、Z = 0.63, 0.67およびZ = 0.83, 0.86の部分をもっとくに横切る構造が実験結果にだけ現れている。これは図7.4.3でも縦に連なるなだらかな底を持った谷としていずれの結果にも見られる。これらの位置は図7.2.3(b)で見た個々の球の散乱の強い部分にほぼ対応している。このことから、今回用いた91個の球からなる有限フォトニック結晶では、完全に結晶格子による効果だけが見えるわけではなく、まだ個々の球の本来的持っている散乱特性が残っていると言え

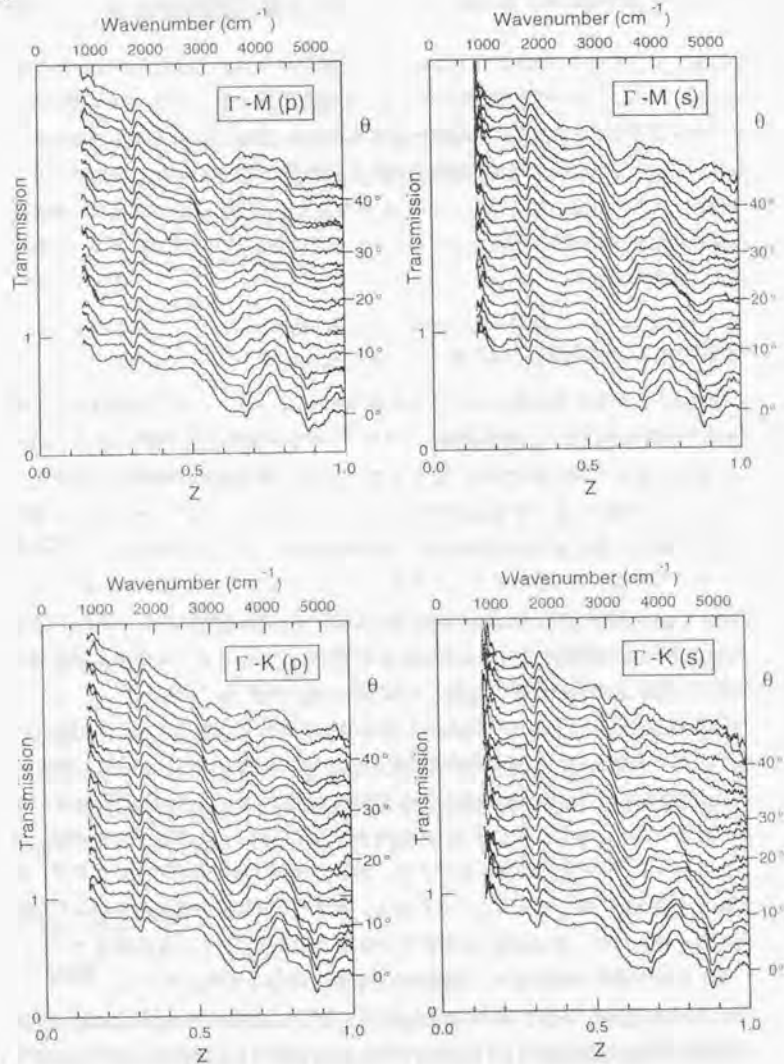


図7.4.3 斜入射透過スペクトルの実験結果

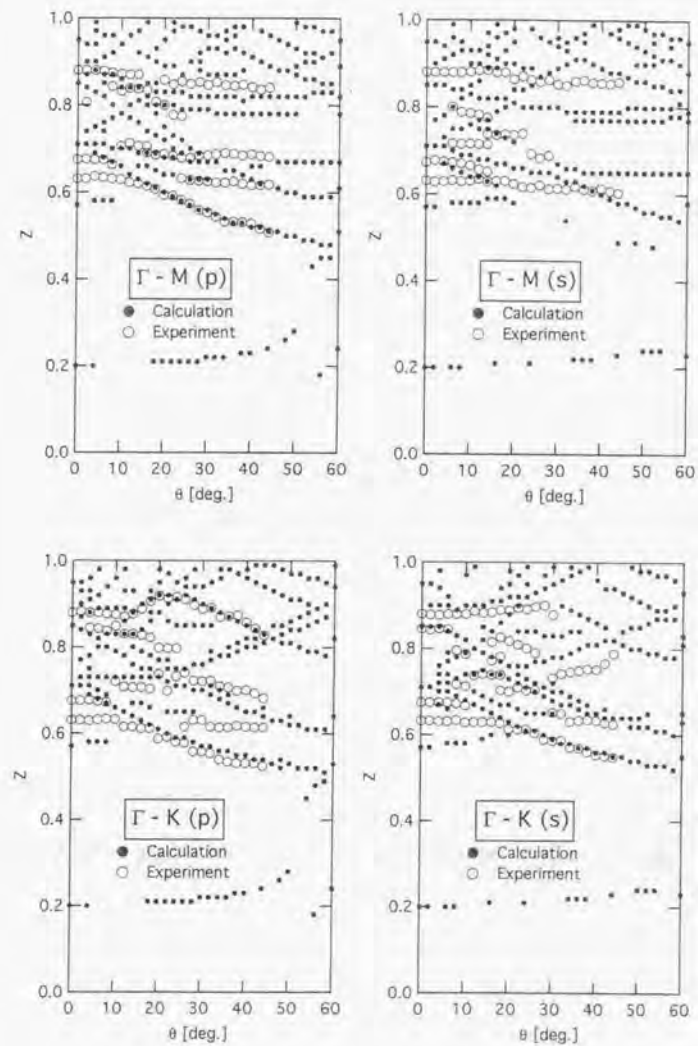


図7.4.4 透過率ディップと入射角の関係の理論と実験の比較

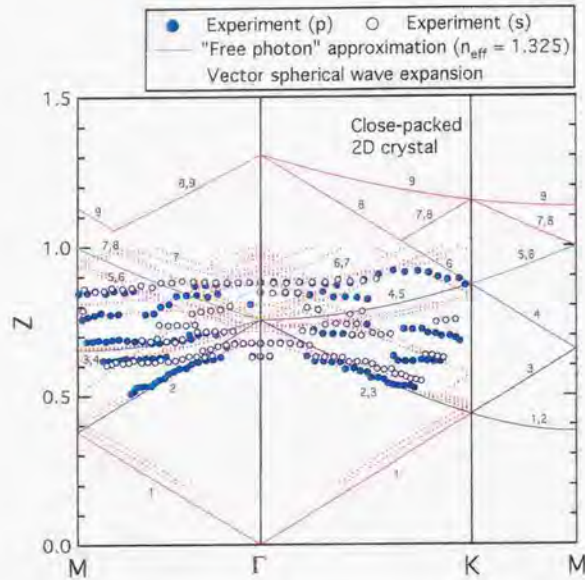


図7.4.5 実験的に得られたフォトニックバンド図と理論計算結果の比較

うである。しかし、図7.4.5のバンド図では谷の深さの情報が欠落しているのでこの水平のバンドが目立つが、実際の程度は図7.4.3を見るとわかるように、それほど大きく残っているわけでもない。

7.4.3 単層結晶のフォトニックバンド効果に関する考察

実験系の有限性の影響について

計算で仮定しているのは、無限に広がる単層結晶に完全な平面波が照射される状況であるが、現実の実験系は光学系や結晶製作の事情により完全にその通りの状況は実現が難しい。ここで、実験結果にこれらの有限性がどう影響しているかを整理しておく。

まず、NAがゼロでない効果としては、スペクトルディップが鋭くならずには拡がってしまう効果がある。これは何らかのデコンボリューション処理で除去できそうでもあるが、この実験では入射光の照度分布が不均一で、そのような数学的処理により換えてデータの信頼性が落ちる可能性があるため補正しなかった。

結晶が有限であることにより、本研究では視野の中にさらにスリットを入れて矩形領域のスペクトルだけを計測した。これは入射赤外光を回折させるので、長い波長の光になるほど、結晶の周囲の広い領域のスペクトルを計測してしまっていることになる。良く知られている点像分布関数の拡がりから、視野からさらに $0.61\lambda/NA$ 程度外の領域までが計測されていると見積もれる。NA=0.19より、今回の実験では、透過スペクトルの測定対象は、矩形領域とその周囲 $\approx 3\lambda$ の領域ということになる。今回の計測結果で最も長い波長が $\lambda \approx 10\mu\text{m}$ であるので、最大でおよそ $30\mu\text{m}$ 程度も余白の部分を含めて計測していることになる。図7.3.1(b)をみると、N=6の結晶に対して辛うじて周囲の構造物はこの領域にかかっていないと考えて良さそうである。この回折の効果は、長い波長ほど何もない透過率100%の領域を多く含んだ領域のスペクトルを測っていることになるので、長い波長(Nが小さい)ほど、透過スペクトルが大きめに出るといった影響を及ぼす。たしかに結果はすべてそのようなようになっており、右下がりのスペクトルの原因の一部はこの回折の影響と思われる。しかし、この影響は単調なので、補正しないことにした。

もう一つの結晶の有限性の影響としては、スペクトルに現れるリップルがある。どの結果も二つのディップの間の領域で数回波打った形状をしている。これは本当に構造物との相互作用に起因するスペクトル構造があるのかも知れないが、より大

きな結晶にすると次第に波が細かくなり消えていくリップルであるかも知れない。

波動論的に見た実験結果

実験条件を定めるときに議論したように、今回の測定対象領域は、回折限界以下の長波長（低周波）領域である。斜入射になると回折限界は $Z < 1$ の領域にも入ってくるが、主なスペクトル構造はやはりそれ以下の低周波領域に発生している。

これは赤外光の立場から考えると、この結晶は多少ほやけた六角形の平板に見える。その中に微細な構造があるかどうかは細かすぎて観察することができないのであるが、波長や入射角度の条件によってこの平板が明るく見えたり暗く見えたりするということである。

個々の球の散乱波の単純な干渉だけでこの効果を説明することはできない。そのような効果は回折限界を超える高周波領域で初めて発生し始めるからである。したがって、ここで観察しているのは紛れもなく多重散乱の効果である。個々の球の散乱波を考えると、その球に空間から入射した光の他に、先に他の球に当たって散乱されてきた無数の光が重なり合うという複雑な効果をすべて考慮して初めて説明できる現象である。

あるいは結晶面内にはそのように光が存在しやすい状態（場）ができていて、それに結合できる光が外部から来ると強く反射したりするわけであるから、ここで観察しているのは、光と場の相互作用を観察していると言っても良い。

しかし、そのような相互作用の結果が、透過しない＝ほとんど反射する、ということになる理由はこのような定性的な議論ではわからない。直感的には相互作用の結果として、その時だけほとんど透過する、という逆の場合もあっておかしくないように思える。しかし、図 7.2.6 でもわかるように、結晶内部バンドの条件を満たす光は常に反射を示し、特に垂直入射に近い場合は 100% 近い異常に大きな反射を示す。これには何かの物理的な理由がありそうである。

粒子論的に見た実験結果

今度は、ランダム媒質における光の挙動を考えるように、光を干渉することのできる粒子であるとする。フォトンが結晶を構成する粒子に飛び込み、再び外に飛び出していく過程を考える。この時に、球は整然と並んでいるのであるから、どのフォトンにも自分と並進対称な行動をするフォトンがいると考えても良いであら

う。ここで、回折限界以下の微細周期構造物に飛び込んだフォトンがどのような経路で散乱されたときに強め合うことができるかを考えてみる。

図 7.4.6 に単層フォトニック結晶に飛び込んだフォトンのいろいろな経路を描いてみた。

まず単一散乱ということを考えて、フォトンが球に飛び込み、違う角度で飛び出していく。このような2つのフォトン、回折限界以下では基本的に強め合うことはできず、その方向へは進めないことになる（図 7.4.6 (a)）。ただし、例外として飛び出す時の法線方向からの角度が入射角と等しい場合だけは強め合うことができる（図 7.4.6 (b)）。その場合には前方に散乱する場合と後方に散乱する場合があるが、これは単なる透過と反射である。回折の議論をするときの0次光というのがこの透過光のことである。つまり光は回折限界以下の微細周期構造物に遭遇すると透過あるいは反射をして、それ以外の方向への散乱や回折はしないことになる。どのような条件で反射率などが具体的に決まるかはこの議論ではわからない。

次に多重散乱のもっとも簡単な系として、フォトンが球に飛び込み、結晶内の別の球でもう一度散乱されてから外に飛び出す過程を考える。対になるフォトンとしては球から球までのパスが同じものを考える。この時にも、議論はまったく同じである。入射角と異なる方向へ行くフォトンどうしは弱め合ってそのような方向への散乱や回折は起こらない（図 7.4.6 (c)）。例外として、正確な透過光が正確な反射光だけは強め合う（図 7.4.6 (d)）。単一散乱だろうが多重散乱だろうが、回折限界以下の微細周期構造物は光にとっては何もないか、のっぺりしたミラーにしか見えない。ただし、多重散乱の場合には途中で結晶中をフォトンが伝搬していく。結晶面内にフォトニックバンドが形成されている、ということは、この伝搬が特別容易な状況が実現していることを意味する。図 7.4.6 (d) ではこのことを矢印の太さで表した。その結果、フォトニックバンドをちょうど励起できる入射条件の時には、単一散乱に比べると図 7.4.6 (d) のような多重散乱過程を経た透過光や反射光が支配的になると考えられる。

しかし、それでもそのことがどうして透過率の減少につながるかは何も説明できない。むしろ結晶中をバンドに乗って進んできたフォトンは次に飛び出すときには透過と反射に半分ずつに分かれ、せいぜい50%の反射しかえられないのが妥当なように思われる。ここで、図 7.4.6 (c) から干渉できる経路を見付ける際に、一つ見落としている経路がある。それは図 7.4.6 (e) に示す、時間反転経路である。2つの散乱体を共有して、まったく逆経路を通して来た方向に引き返す経路に限って

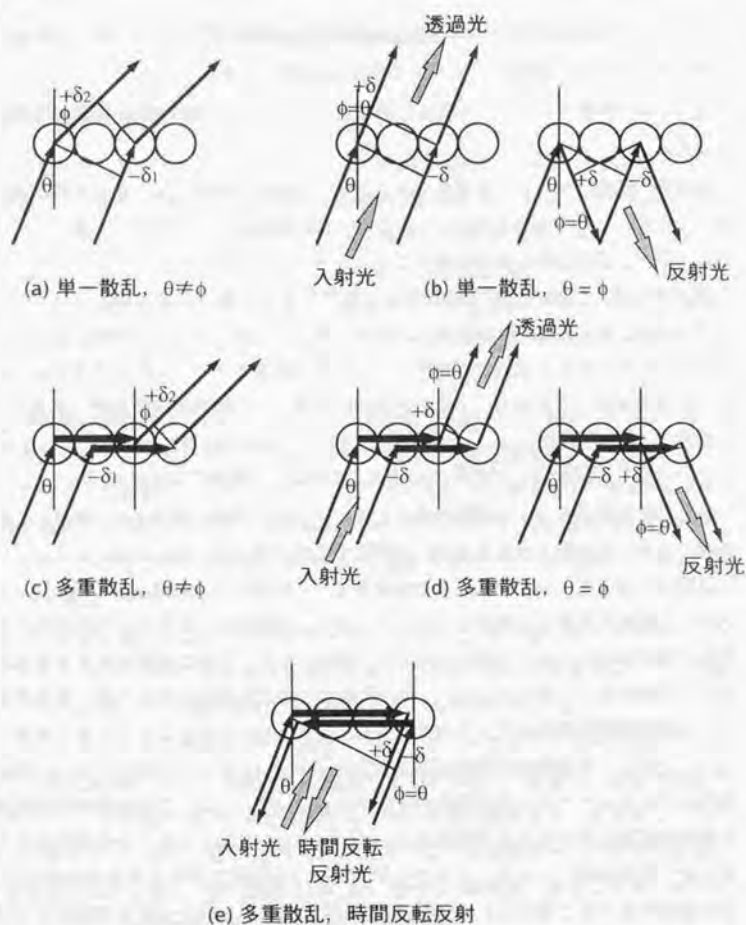


図7.4.6 単層フォトニック結晶における光子の散乱

は、強め合うことができる。この経路はまさにランダム媒質で詳しく調べられているコヒーレント後方散乱光にほかならない。これは、光子と微細周期構造物の作用には、透過と反射（いわゆる鏡面反射）だけでなく、第3のパスである時間反転反射があることを示している。フォトニック結晶に関してこの成分のことを議論することはこれまでの研究ではされていないが、このように考えると発生してもおかしくないはずである。この成分を考えると、透過と反射の対称性は崩れ、バンドが形成されると反射の方が優位になる、大きな透過ディップが生じる、と説明できるように思われる。ただし、定性的な見積りによると、多重散乱による透過や反射の経路は、飛び込んだり飛び出す際の球が異なっても、並進移動して重なる経路なら強め合うことができる。それに対して時間反転の方は、2個の球を正確に共有する経路でしか強め合うことができないので、干渉可能な経路の数は普通の鏡面反射に比べると少ない。したがって、時間反転反射の効果はあったとしてもやはりそれほど支配的なものではないと推察される。これ以上の議論は、ランダム媒質で用いられているようなより詳細な光子の拡散理論を用いるか、ベクトル球面波展開法により遠方での Poynting ベクトルをするか、実験的に調べてみるかするしかない。これは今後の課題としたい。

いくつ並べれば無限結晶か

理論計算の結果から、光子がどのようにふるまうかの描像をある程度得ることができる。図 7.4.2 の結果に端的に現れている透過ディップの Q 値の成長とは、定性的には光子が結晶中を伝搬していく寿命の成長を意味する。光子は球にトラップされて、隣の球にトンネル伝導し、そこでトラップされては、…というホッピング伝導を示す。球の共鳴とバンドの対応が付いている $l=2$ の M 波のモードと $Z=0.71$ の低い方の透過ディップについて考える。

1個の孤立球の Q 値から求められる寿命 τ は、 $Q \approx 4$ で、今考えている波長帯では振動周期 $\approx 10fs$ なので、 $\tau \approx 40fs$ である。一方、図 7.2.6 の理論計算結果のスペクトル（垂直入射の時を考える）の半値幅から $Q \approx 60$ 、 $\tau \approx 600fs$ と見積もることができる。この寿命は孤立球の15倍である。つまり、光子は結晶に飛び

*微小球配列によるフォトニック結晶について時間反転光の発生を確認する実験はすでに行なっているが、光学部品の端面反射によるアーチファクトを取り除くのが困難で、明確な結果は得られていない。

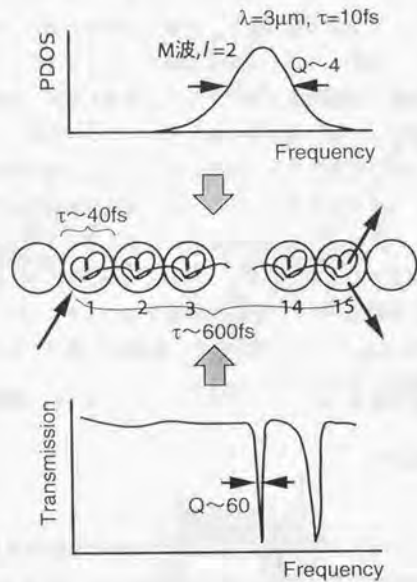


図7.4.7 単層フォトニック結晶における光子の伝搬

込むと、個々の球で4周期ほど振動する間滞在しては、次々に隣の球に伝わっていくが、15個程度伝わったところで結晶から飛び出して散逸していくという大雑把な描像を得ることができる(図7.4.7)。

また、このことから、10~20周期程度並べていけば、十分に無限系とみなせそうであることがわかる。

この描像は非常に乱暴なもので、結晶化した状態では個々の球の共鳴の特徴は変化してしまっているはずなので、単純に両方の寿命の比を考えると良いものかどうかはわからない。しかし、オーダーが数1000とか数10000ではなくて、数個から数10である程度のは示していると思われる。理論上の理想的な状況ですら、わずか15個しか伝わらないのは、結晶の上下が開放されているので仕方がないことである。しかしながら、球から見た隣の球の立体角はそれほど大きくない。そのようなあまり高くない確率の散乱を15回も繰り返すことができるということは、やはりフォトニックバンドが形成されているときには、光子を面内に伝搬させようという「場」とでもいうしかないメカニズムが働いていると言えよう。

バンドの生じる条件

本研究では球が密着した結晶でしか実験をしていないが、理論計算では様々なパラメータの影響を系統的に調べることができる。このようなシミュレーションは光子の挙動を理解する上で重要である。

今回観察できたバンドに起因する垂直入射での二つの透過ディップの位置が屈折率や球の大きさ(隙間の大きさ)によってどのように変化するかを宮岸博司助教授に計算していただいた。屈折率は $n = 1.50 \sim 1.70$ の範囲で振り、格子間隔 d に対する球の半径 r の比率を $r/d = 0.30 \sim 0.50$ とした。 $r/d = 0.50$ とは密着の場合で、今回の実験の場合である。 $1/Z = nr/d$ をプロットしてみると、どのパラメータの場合にもそれぞれのバンド毎に1本の普遍的な直線に収束した(図7.4.8)。このプロットがよい理由はよくわかっていない。 $1/Z$ は大雑把には結晶面内を進む光の等価屈折率を表すはずである。それが球の屈折率や体積充填の度合いがどういう関係にあるかということであるから、この系に関する何らかの有効屈折率の形を示しているものと思われる。ここで $1/Z$ が大きいとは、バンドができる周波数が小さい、真空中での波長が長いということに相当する。

この普遍的な直線から次のことが分かる。

- 球の屈折率が小さいほどバンドは高周波領域に移動する。

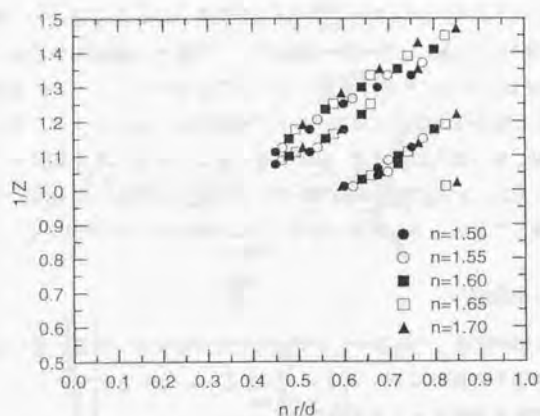


図7.4.8 バンドの生じる周波数 Z , 屈折率 n , 球サイズ r/d の関係

- 格子定数を一定としたとき，球を小さくして隙間を空けるとバンドは高周波領域に移動する。

これは有効屈折率が低い媒質にするとバンドが高周波側にできるということしか言っておらず，当然のことではある。しかし，このような普遍的な直線は，目的の光の周波数に対してちょうどバンドが一致するように材料（屈折率）や形（体積充填率，隙間の割合）を設計する際に，重要な設計指針となるもので，工学的には重要なものである。

7.4.4 単層結晶のフォトニックバンド効果のまとめ

微小球配列で製作した単層フォトニック結晶において，実験的にバンド効果を観察することができた。回折限界以下の低周波領域に多重散乱に起因する大きな透過ディップが観察された。また，結晶のサイズが大きくなると，透過スペクトルは個々の球の散乱特性から次第に収束した。1辺6個程度の周期で計算と比較しう程度になるが4個では足りない。

斜入射透過スペクトルを系統的に測定することにより，実験的にバンド図を得ることができ，計算結果と主要な傾向が一致した。しかしまだ1個1個の球の影響も見える中間段階である。

バンドが形成されるとなぜ透過率が低下するのかを考察し，時間反転反射光が寄与しているかも知れないことを示した。また，バンドの位置を思い通りに設計する際の指針になる普遍的なルールがあることを示した。

今後は，さらに大きな結晶で透過スペクトルの変化する傾向の続きを観察すること，NAなど実験上のいくつかの有限性の影響を評価し，できるだけ取り除くこと，フォトニック結晶からの時間反転反射光の検証をすること，これらのことをより効果的に考察する描像を獲得するために，詳細に電界分布を調べ，球から結晶への遷移の様子を明らかにすることが重要である。

7.5 多層結晶のフォトニックバンド効果

これまで検証してきたのは，理論的に何が起こるかがわかっている系について，本研究の微小球を機械的に配列する方法を用いると実際にその結果が得られた，ということである。

次は、本研究手法ならではの新しい知見が得られることを示すために、これまで理論的にも実験的にも特性が調べられていない、3次元フォトニック結晶のブラッグ反射におけるフォトニックバンド効果を調べる。

7.5.1 単層結晶から多層結晶への質的变化

第1章の1.2.5で見てきたように、結晶には1次元的な周期しか持たないものから3次元的な周期をもつものまで様々な次元のものがある。けれども、例えば自然放射の制御のためには2次元結晶ではなくて3次元結晶が必要なように、物理現象には次元の数によって本質的に様相が変化するものがある。ここでは、まず単層結晶と多層結晶とで何が変わるのかを考察する。

ブラッグの法則

多層結晶には、様々な方向の面が存在している。これらの面により、結晶はブラッグ反射（ブラッグ回折）を示す。ブラッグ反射にはいくつかの説明の仕方があがるが、いずれも同じ現象を別の数式的表現をしたものであって、等価である。

良く知られているのが、いわゆるブラッグの法則である。間隔 d で並んでいる格子面から構成される結晶に波長 λ の電磁波の平面波が入射すると、次の条件をたまたま満足するときのみ、入射波は格子面で鏡面反射される。

$$2d \sin \theta = m\lambda \quad (7.5.4)$$

ここで、 θ は、格子面から測った入射波の角度、 m は整数である。

これはすべての格子面がわずかの反射率を持った鏡であると仮定したとき、すべての鏡からの反射光の行路差が波長 λ の整数(m)倍のときに限って干渉して強め合うことを意味している。X線解析で結晶構造を調べるときにはこの考え方が用いられる。ここでは例えば格子面の面内の原子の配列など、細かい格子構造は現れず、面の間隔だけが議論される。

ブラッグの法則の逆格子空間における記述

固体物性論では別の考え方をする場合が多い。結晶格子の逆格子空間（空間周波数の空間）を考えると、3次元結晶を構成する様々な周期性は一つ一つの離散的な逆格子ベクトル \mathbf{G} で表される。ここに波数ベクトル \mathbf{k}_i の波が入射して散乱を受

け、 \mathbf{k}_o として出射するとする。このとき、両者のベクトルの差を散乱ベクトル $\Delta\mathbf{k}$ という。

$$\mathbf{k}_i + \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_o \quad (7.5.5)$$

このときに、散乱ベクトルがちょうどいずれかの逆格子ベクトルに等しいときに限って、散乱波が非常に強くなり、回折波として観測されると説明される。すなわち、回折条件は非常に簡単で、次のようになる。

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (7.5.6)$$

固体物性論ではこの簡単な式がすべての回折現象の基本である。ただし、 \mathbf{k}_i と \mathbf{k}_o の関係は、別に何かの形で与えないとこの式は意味がない。

多くの場合、入射波と出射波のエネルギーが変化しない（周波数変化しない）弾性散乱を考える。このときに、媒質が等方的であれば、 \mathbf{k}_i と \mathbf{k}_o の大きさは等しくなる。運動学的領域におけるX線の回折を考える場合にはこの仮定が成り立つ。この場合には、式(7.5.6)は、次のような形になる。

$$2\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{G} + 2G^2 = 0 \quad (7.5.7)$$

ここで、 G は \mathbf{G} の大きさである。

この形にすると、どのような逆格子ベクトルを有する結晶にどのような入射波を与えた場合に回折が発生するかがわかるので有用である。この回折波は、式(7.5.5)において、 \mathbf{k}_i と \mathbf{k}_o の大きさが等しいのであるから、これらのベクトルは \mathbf{G} を底辺とする2等辺三角形を形成し、回折波 \mathbf{k}_o は \mathbf{k}_i が \mathbf{G} に垂直な平面で反射されたのと等価であることがわかる。つまり、式(7.5.7)を満たすときに限って回折波が生じるが、その回折波の発生する方向は、 \mathbf{G} を与える格子面によって鏡面反射される方向になる。実際に、式(7.5.7)は、変形すると式(7.5.4)とまったく同じ形になる。ブラッグの式で出てきた整数次数 m は、式(7.5.7)では高次の逆格子ベクトルを考えることに相当する。

ラウエ方程式

以上の議論はすべて、結晶が3次元的な周期構造を持っていることを前提としている。しかし、同じことを表現するラウエ方程式を考えると、それぞれの次元の周期構造の持つ意味とその相乗効果を分離して考えることができる。

ラウエ方程式は次のように与えられる [303].

$$\mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_1; \quad \mathbf{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_2; \quad \mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi v_3 \quad (7.5.8)$$

ここで、 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ は、実空間における3次元周期構造の単位格子を与える基本並進ベクトル、 v_1, v_2, v_3 は整数である。

この式は、単に式(7.5.6)の両辺と基本並進ベクトルのスカラー積をとっただけである。 v_1, v_2, v_3 は逆格子ベクトルの座標を与える整数で、 \mathbf{G} は次のように表される。

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 \quad (7.5.9)$$

新たに出てきた $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ は、逆格子空間を構成する基本並進ベクトルで、実空間の基本並進ベクトルとは、

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = \delta_{ij} \quad (7.5.10)$$

の関係にある。ここで、 $i = j$ ならば $\delta_{ij} = 1$ 、 $i \neq j$ ならば $\delta_{ij} = 0$ である。

2次元結晶による回折から3次元結晶による回折へ

式(7.5.8)は、周期構造の次元が増えるたびに、どのように回折条件が厳しくなっていくかを表している。

1次元的な周期構造を考えるときの回折条件は式(7.5.8)の第1式だけで与えられる。このとき、結晶に入射した \mathbf{k}_i は、第1式を満たす飛び飛びの方向へは自由に回折できる。この様子を図7.5.1(a)に示した。入射した \mathbf{k}_i は、 \mathbf{a}_1 によって折れ曲がっていくつかの方向に進む方向を変える。 \mathbf{k}_i の向きを変えてみても、それに応じてそれぞれの \mathbf{k}_o も向きを変えるだけである。それぞれの次数の方向にどのくらいの割合のエネルギーが振り分けられるかは、その周期の単位構造に依存する。身近な例では、純粋な1次元格子でなくて1.5次元的な格子であるが、回折格子がこのような作用をする代表例である。工業的に生産されているものは、その周期の単位構造を最適化(ブレイジング)することにより、一つの次数へのエネルギーが最大になるように工夫されている。

これにもう一つの周期構造が加わると、式(7.5.8)の第1式に加えて第2式も同時に満足しなければならない。入射した \mathbf{k}_i は、 \mathbf{a}_1 によって折れ曲がって進む方向を変えるが、そのうち第2式も満たすものだけが実際に発生する。その結果、図7.5.1(b)に示したように、回折波の進む方向は多様になる。この条件を満たすもの

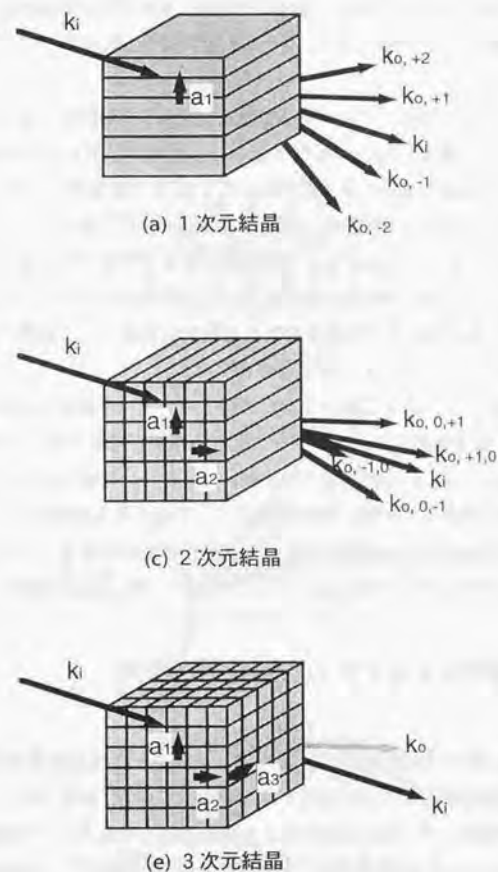


図7.5.1 様々な次元を持つ結晶による回折

1次元格子と同様に簡単である。 k_i の向きを変えてみても、それに応じてそれぞれの k_o も向きを変えるだけである。身近な例では、2次元的な周期構造によって波面を整形するホログラフィやホログラフィック光学素子の原理がここまでの部分で説明できる。

ところが、これにさらにもう一つの周期構造が加わると状況が一変する。式(7.5.8)の第3式もさらに満足しなければならない。ところが、第2式まで満足する回折波のうち、第3式まで満足できるものという条件は相当厳しくなる。そのため、3次元結晶による回折は、波長や入射方向をよほどうまく選んでやらないといかなる回折波も発生しない。回折がたまたま起こる条件が満足された場合には、ある格子面で反射される方向に回折波が発生する。これが先に見てきたブラッグの法則である。例えば、X線回折では結晶を様々な方向から観察して、回折が生じるその厳しい条件を探し出すことにより構造を解析する。

以上のことから、これまで調べてきた単層フォトニック結晶(2次元、あるいは2.5次元結晶)を多層化すると、ブラッグ反射の様相が急変することが推察される。

なお、本論文ではこれらの現象を表す際に、ブラッグ回折やブラッグ反射などの言葉を両方使っている。一般に周期構造によって発生する回折を「ブラッグ回折」と呼び、3次元結晶による回折は実質的には反射であることと、一般にこちらで呼ぶ場合が多いので「ブラッグ反射」としているが、同じことを意味している。

7.5.2 多層化によるブラッグ反射特性の変化

本研究で扱っている微小球からなる単層フォトニック結晶を多層化したときに、ブラッグ反射特性がどのように変化するかを考えてみる。以下では、すべて空間は等方的で屈折率は1で、個々の格子による散乱は微小であることを仮定する。これはフォトニックバンド効果をまったく考えないという仮定で、X線の運動学的散乱問題を考えることに相当する。また、個々の層は2次元的に無限に続いており、それを3次元方向に有限層積み重ねることを考える。

単層結晶による回折

まず、その基本となる単層結晶による回折を考える。直径 D の球を最密充填した3角格子を考え、座標系を図7.5.2(a)のように定める。これは2次元的な格子なの

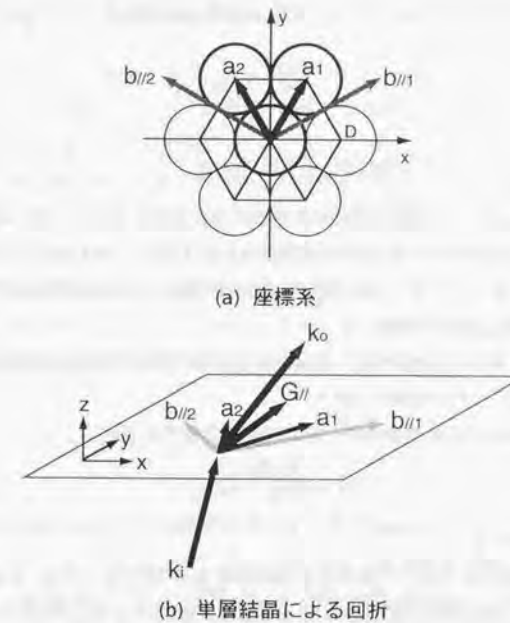


図7.5.2 単層結晶による回折

で、基本並進ベクトルは2本しかない。それを次のように置く。

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \left(\frac{D}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}D, 0 \right) \\ \mathbf{a}_2 &= \left(-\frac{D}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}D, 0 \right) \end{aligned} \quad (7.5.11)$$

このとき、式(7.5.10)を満足するような格子空間の基本並進ベクトルは次のように置ける。

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_{\parallel 1} &= \left(\frac{2\pi}{D}, \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{2\pi}{D}, 0 \right) \\ \mathbf{b}_{\parallel 2} &= \left(-\frac{2\pi}{D}, \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{2\pi}{D}, 0 \right) \end{aligned} \quad (7.5.12)$$

ここで、 \mathbf{a}_1 と \mathbf{a}_2 は、のちに3次元結晶を考えるときにもそのまま使えるが、逆格子空間の基本並進ベクトルの方は2次元格子を考えるか3次元格子を考えるかで、若干異なってくる。そこで、2次元格子の逆格子空間における基本並進ベクトルを区別して $\mathbf{b}_{\parallel 1}$ 、 $\mathbf{b}_{\parallel 2}$ と書いている。

また、一般に図7.5.2において、ある3次元ベクトルのxy面内成分を \parallel で、面外成分(z成分)を \perp の添字で表す。

この2次元結晶の任意の逆格子ベクトルは次のように表せる。

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_{\parallel 1} + v_2 \mathbf{b}_{\parallel 2} \quad (7.5.13)$$

v_1 、 v_2 は整数である。

ここで、入射波 \mathbf{k}_i が \mathbf{G} で回折されて回折波 \mathbf{k}_o が生じるとする。2次元格子では、 $|\mathbf{k}_i + \mathbf{G}| \leq |\mathbf{k}_o|$ である限り、どのような \mathbf{k}_i に対しても \mathbf{k}_o が発生する。2次元格子に対しては、回折条件は式(7.5.6)が緩和され、次のようになる。

$$\Delta \mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{G} \quad (7.5.14)$$

つまり、 $\Delta \mathbf{k}$ の面内成分だけが \mathbf{G} で規定され、面外成分はむしろ $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_o|$ を満たすように自動的に決まる。これにより、散乱ベクトル $\Delta \mathbf{k}$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{k} &= \mathbf{k}_o - \mathbf{k}_i \\ &= (\mathbf{k}_{o\parallel} - \mathbf{k}_{i\parallel}) + (\mathbf{k}_{o\perp} - \mathbf{k}_{i\perp}) \mathbf{z} \\ &= \mathbf{G} + (\mathbf{k}_{o\perp} - \mathbf{k}_{i\perp}) \mathbf{z} \\ &= v_1 \mathbf{b}_{\parallel 1} + v_2 \mathbf{b}_{\parallel 2} + (\mathbf{k}_{o\perp} - \mathbf{k}_{i\perp}) \mathbf{z} \end{aligned} \quad (7.5.15)$$

ここで、 \mathbf{z} は図7.5.2の座標系におけるz軸の基本ベクトルである。

2次元格子に入射した \mathbf{k}_i は、この $\Delta \mathbf{k}$ を加え合わされて出射していく。ちなみに、式(7.5.15)と式(7.5.11)のスカラー積を取ってみると、確かに式(7.5.8)の第1式と第2式が導かれるので、このような $\Delta \mathbf{k}$ がラウエ方程式を満たすことがわかる。

2枚の2次元格子面からの回折波の位相差

ここで上記の2次元結晶を3次元的に積層したときの回折がどうなるかを考える。これはラウエ方程式が第2式まで満たされているところに第3式の条件を加えるとどうなるかを考えることである。

2次元格子面の原点から変位ベクトル \mathbf{d} だけずれた位置にもう1枚の同じ2次元格子面が配置されているとする(図7.5.3(a))。各面における回折は小さく、2面目に入射する光も1面目に入射する光と同じ強度であると仮定する。

これから解くべき問題は、それぞれの2次元格子から発生する回折波 \mathbf{k}_o がどのように干渉し合うか、ということである。このとき、簡単に作図してみるとわかることであるが、2枚の格子面からの回折波の位相差 δ は次のようになる。

$$\begin{aligned} \delta &= (\mathbf{k}_o - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{d} \\ &= \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{d} \end{aligned} \quad (7.5.16)$$

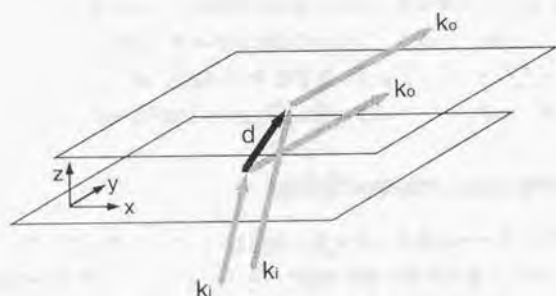
ここで、具体的な3次元格子の様子を考える。図7.5.3(b)(c)のように、2層目の球を積むことにする。よく知られているように次の3層目をどう積むかで2つの選択肢があり、そのまま同じように積んでいくと面心立方格子(fcc)、1層目の真上に3層目が来るように積んでいくと六方最密格子(hcp)になる。本研究ではその前の2層目までしか実験を行なわないが、ここでの解析ではN層目まで積む一般的な場合について検討し、格子系としてはfccに限定して議論することにする。

そうすると、第3の基本並進ベクトルは次のようになる。

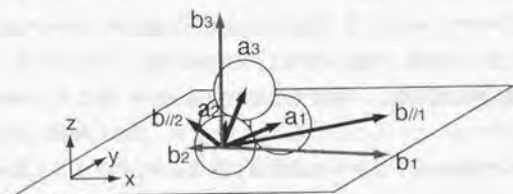
$$\mathbf{a}_3 = \left(0, \frac{\sqrt{3}}{3}D, \frac{\sqrt{6}}{3}D \right) \quad (7.5.17)$$

先に考えた2次元格子面の積層においては、変位ベクトルはこの基本並進ベクトルに従って最密に積層することになる。それは一般に次のように表せる。

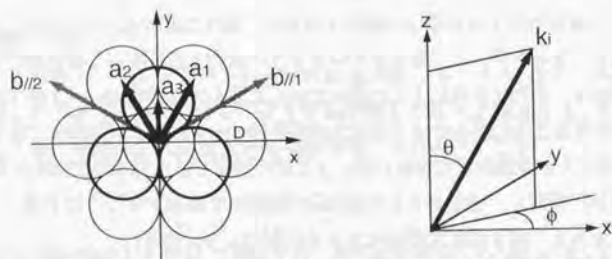
$$\mathbf{d} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3 \quad (7.5.18)$$



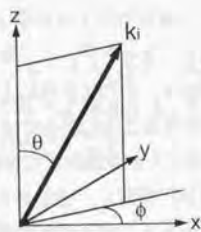
(a) 2枚の2次元格子面による回折波の干渉



(b) 3次元結晶の基本並進ベクトル



(c) 2層目と1層目との位置関係



(d) 入射光の方向

図7.5.3 多層結晶による回折

ここで、一般化のために積層時の原点の面内のずれを整数 u_1, u_2 で表しているが、この項は次に示すように結局は考える必要はない。式(7.5.16)に式(7.5.18)を代入すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \delta &= d \cdot \Delta \mathbf{k} \\ &= (u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) \cdot \Delta \mathbf{k} \\ &= 2\pi(u_1 v_1 + u_2 v_2) + \mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} \\ &\equiv \mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} \end{aligned} \quad (7.5.19)$$

途中で、ラウエ方程式(式(7.5.8))の第1式、第2式を用いた。また、最終的に残ったこの式(7.5.19)において、位相差が 2π の整数倍のときに、層と層とが強め合う、というのがラウエ方程式の第3式にほかならない。

しかし、ここでは2次元面内には無限周期の結晶を考えているが、積層方向にはむしろ有限周期を考えたいので、ここで、ラウエ方程式の第3式を用いずに、その位相差の結果、強度がどのようになるかを厳密に考えてみる。

そのためには、すでに求めてある式(7.5.15)の $\Delta \mathbf{k}$ をこの位相差の式に代入すればよい。

$$\begin{aligned} \delta &= \mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} \\ &= \mathbf{a}_3 \cdot [v_1 \mathbf{b}_{\parallel 1} + v_2 \mathbf{b}_{\parallel 2} + (k_{o\perp} - k_{i\perp}) \mathbf{z}] \\ &= \frac{2}{3}\pi(v_1 + v_2) + \frac{\sqrt{6}}{3}D(k_{o\perp} - k_{i\perp}) \end{aligned} \quad (7.5.20)$$

ここで実空間と逆格子空間の基本並進ベクトルどうしのスカラー積をとっているにも関わらず v_1 と v_2 の項が残るのは、逆格子空間の方は2次元格子について考えているためである。

入射波の波数ベクトルを図7.5.3(d)の方向にとる。 $\phi = 0^\circ$ とすれば $\Gamma - K$ 方向に、 $\phi = 90^\circ$ とすれば $\Gamma - M$ 方向に斜入射していることになる。

弾性散乱を仮定し、入射波と回折波の波数ベクトルの大きさを k とすると、 k_i や k_o の具体的な成分を議論できるようになる。

$$\mathbf{k}_i = (k \sin \theta \cos \phi, k \sin \theta \sin \phi, k \cos \theta) \quad (7.5.21)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_o &= \mathbf{k}_i + \Delta \mathbf{k}_o \\ &= \left(k \sin \theta \cos \phi + \frac{2\pi}{D}(v_1 - v_2), k \sin \theta \sin \phi + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{2\pi}{D}(v_1 + v_2), k_{o\perp} \right) \end{aligned} \quad (7.5.22)$$

これまで $k_{i\perp}$ としていた部分には、 k_i の z 成分の値を用いればよい。 $k_{o\perp}$ はそのままの形で残しているが、これは k_o の大きさが k という条件から求めることができる。入射波の波長を λ とすると、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{7.5.23}$$

従って、

$$k_{i\perp} = 2\pi \frac{\cos \theta}{\lambda} \tag{7.5.24}$$

$$k_{o\perp} = 2\pi \left[\left(\frac{\cos \theta}{\lambda} \right)^2 - \frac{2 \sin \theta}{\lambda d} \left\{ (v_1 - v_2) \cos \phi + \left(\frac{v_1 + v_2}{\sqrt{3}} \right) \sin \phi \right\} - \frac{4}{3d^2} (v_1^2 - v_1 v_2 + v_2^2) \right]^{\frac{1}{2}} \tag{7.5.25}$$

これを式(7.5.20)に代入すれば、任意の波長の光を任意の方向から入射したときの多層結晶による回折波の位相差がわかる。なお、入射条件や逆格子点の組合せによっては $k_{o\perp}$ の根号内が負になってしまう場合があるが、その時にはその逆格子点は2次元格子による回折条件を満たさず、その回折波は発生しないことを意味する。

N 層結晶による回折

1層目の2次元格子面に対して、原点がそれぞれ $d_j = j a_3$ だけ変位した N 枚の2次元格子面による回折波の干渉を考える。回折波の電界の総和は次のように表せる。

$$\begin{aligned} E &= \sum_{j=0}^{N-1} \exp(-ij a_3 \cdot \Delta k) \\ &= \sum_{j=0}^{N-1} \exp(-ij \delta) \\ &= \frac{1 - \exp(-iN\delta)}{1 - \exp(-i\delta)} \end{aligned} \tag{7.5.26}$$

ただし、各項に共通の係数は省略した。

この電界から回折波の強度を求めると次のようになる(係数省略)[303].

$$\begin{aligned} |E|^2 &= E^* E \\ &= \frac{1 - \exp(-iN\delta)}{1 - \exp(-i\delta)} \times \frac{1 - \exp(+iN\delta)}{1 - \exp(+i\delta)} \\ &= \frac{\sin^2 \left(\frac{N\delta}{2} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\delta}{2} \right)} \end{aligned} \tag{7.5.27}$$

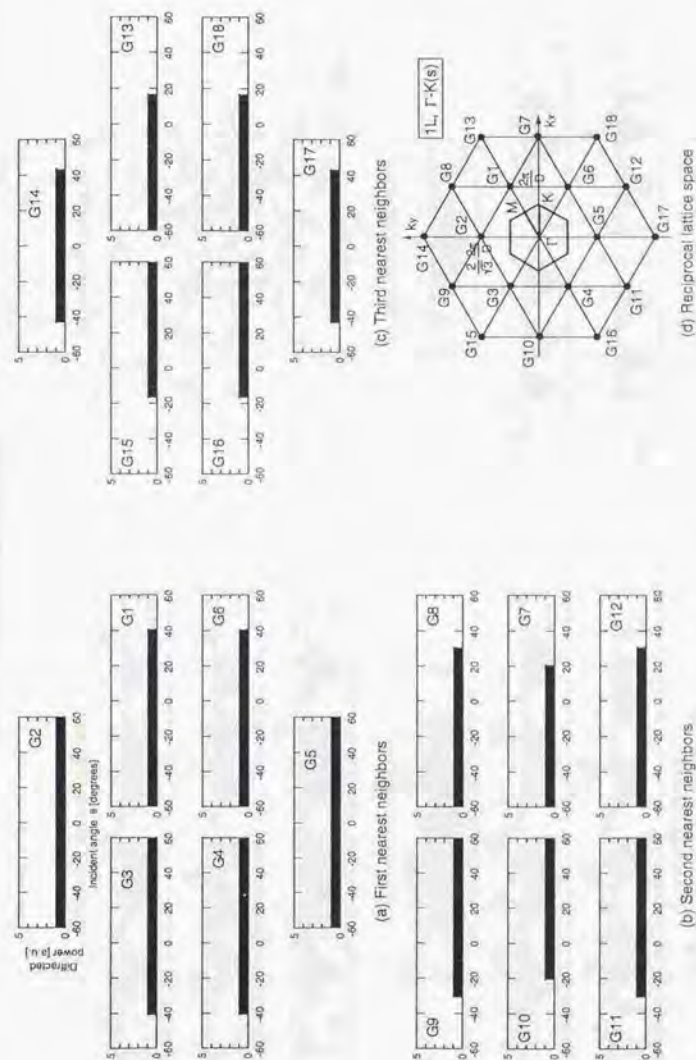


図7.5.4 単層結晶の回折強度曲線

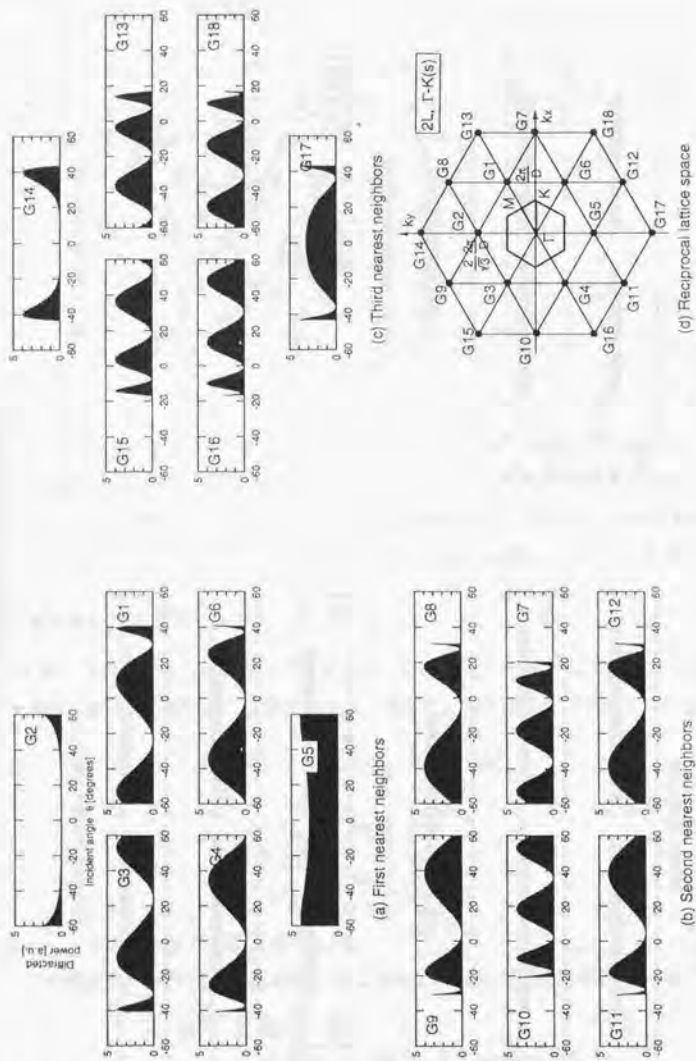


図7.5.5 2層結晶の回折強度曲線

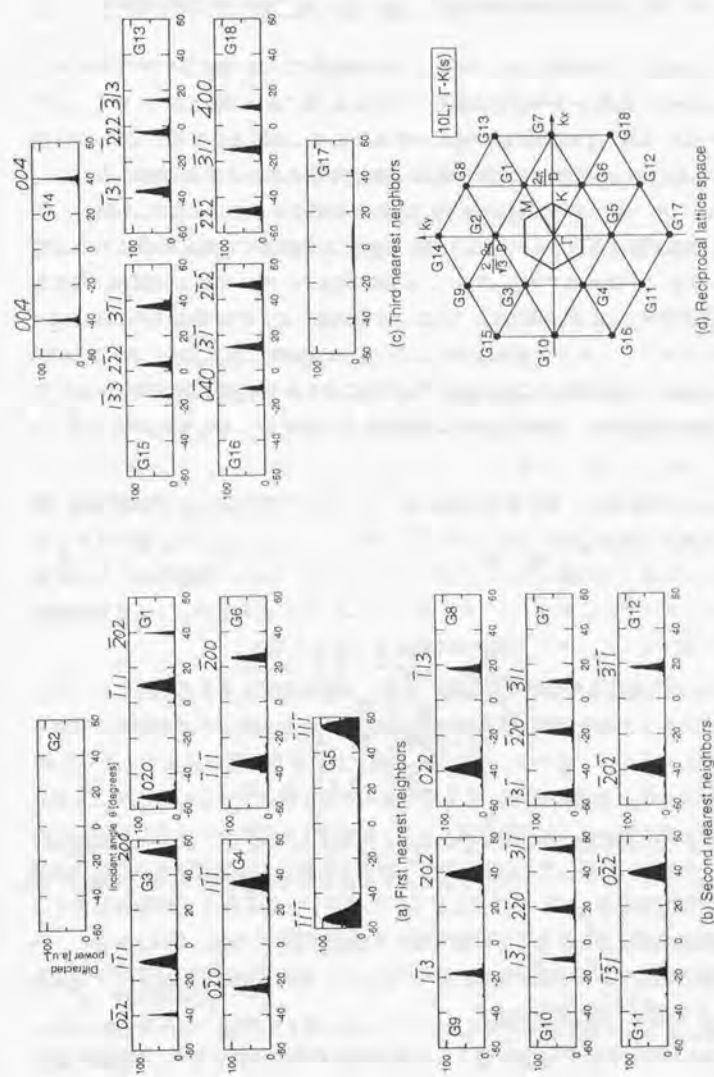


図7.5.6 10層結晶の回折強度曲線

$D = 2.02\mu\text{m}$, $\lambda = 0.633\mu\text{m}$, $\phi = 0^\circ$ ($\Gamma - K$) の条件で, θ を変化させながら光を入射したときの, 各格子点の強度の変化を図 7.5.4, 図 7.5.5, 図 7.5.6 に示す. これらはそれぞれ 1 層, 2 層, 10 層の場合の結果である. 逆格子点はそれぞれの図 (d) に示したように, 単層結晶の逆格子空間における第 1 隣接点を k_x 軸から左回りに順に $G1 \sim G6$, 第 2 隣接点を $G7 \sim G12$, 第 3 隣接点を $G13 \sim G18$ と名付け, これら 18 個の逆格子点について計算した. 実際に単層結晶に z 軸に垂直に光を入射して xy 平面に平行な面で回折パターンを観察すると, ちょうどこの図 (d) と同じように点が分布した回折像が観察できるはずである. そして回折条件が厳密になっていくにつれて, これらの点がもともとあった場所が暗くなっていくことになる. 図 (a), (b), (c) は各隣接点ごとに各格子点の θ に対する回折光強度の変化を示している (回折強度曲線). 回折光強度は単層結晶の回折光を 1 とした相対値で示している.

図 7.5.4 は単層結晶の回折強度曲線を表している. 2 次元格子による回折は, 回折条件を満たす範囲においてはどんな入射角度に対しても同じように発生すると今は仮定している. この図はそのことを表しているだけである. 比較的大きな入射角度に対してデータが突然なくなっているところは, その逆格子点について回折条件を満たさなくなると, その回折波が消滅するところである.

図 7.5.5 は 2 層結晶の回折強度曲線である. 入射角を変えると打ち消し合ったり強め合ったりして強度が変化する様子がわかる. 今はどの面からの回折波の強度も振幅が等しいとしているので, 打ち消し合うときには強度はゼロまで小さくなる. また, 強め合うときには N^2 倍, すなわちここでは 4 倍になっている. 今は入射光の向きを x 軸に沿って (k_y 成分は常に 0 で, k_z 成分しか持たないように) 振っているが, そのことに対応して, k_y 軸に対して対称な位置にある逆格子点の回折強度曲線は左右が対称になっている (例えば $G1$ と $G3$). k_x 軸に対して対称な逆格子点の回折強度曲線は対称になるとは限らない (例えば $G2$ と $G5$). 図 7.5.5 から, わずか 2 層の結晶でも回折強度曲線を調べてみると, 回折波の強弱の様子が十分に観察できるであろうことがわかる.

図 7.5.6 は層数を増やして 10 層とした場合の回折強度曲線である. 回折波の発生の方はシャープになり, しかも振幅は N^2 倍, すなわち 100 倍にまで強め合っている. この程度になると, もはや単に光を入射しただけでは必ずしも何らかの回折光が観察できるとは限らず, たまたまこのピークが生じるような角度で入射しないと回折が生じない. これと 2 層結晶の結果を比較すると, 2 層で生じていた頂点の

部分の強度がさらに強くなり, その回りの部分が打ち消し合ってこのようにシャープになっていることがわかる. このシャープに残る中心がラウエ方程式の第 3 式を満たす入射角である. あるいはブラッグの法則で与えられる反射の起こる条件である. 逆に, 2 層の極大点はその後も生き残る部分であり, わずか 2 層の結晶でもブラッグ反射は観察できるということである. 10 層の各ピークを良く見ると, 周囲に細かいリップルが見える. さらに層数を増やしていくとこのリップルが消え, 次第にデルタ関数的なピークへと成長していくことになる.

このそれぞれのピークがどの格子面によるブラッグ反射であるかは, このピークが生じているときの位相差 δ の値から知ることができる.

これまで 2 層結晶を基本と考えてきたので, 2 層結晶における逆格子基本並進ベクトル b_{11} , b_{12} で話を進めてきた. 今は既に 3 次元実空間における 3 本の基本並進ベクトルが式 (7.5.11), (7.5.17) により与えられているので, 3 次元の逆格子空間における基本並進ベクトルを求めることができる.

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}, \quad b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}, \quad b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3} \quad (7.5.28)$$

より,

$$\begin{aligned} b_1 &= \left(\frac{2\pi}{D}, \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{2\pi}{D}, -\frac{1}{\sqrt{6}} \frac{2\pi}{D} \right) \\ b_2 &= \left(-\frac{2\pi}{D}, \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{2\pi}{D}, -\frac{1}{\sqrt{6}} \frac{2\pi}{D} \right) \\ b_3 &= \left(0, 0, -\frac{\sqrt{6}}{2} \frac{2\pi}{D} \right) \end{aligned} \quad (7.5.29)$$

この基本並進ベクトルは図 7.5.3 (b) にも描いておいた. これを用いて, 3 次元結晶の任意の逆格子ベクトル G は次のように表せる.

$$G = w_1 b_1 + w_2 b_2 + w_3 b_3 \quad (7.5.30)$$

w_1, w_2, w_3 は整数である.

3 次元結晶中の G に対応する格子面によってブラッグ反射が起きるとき, $\Delta k = G$ であるので,

$$\begin{aligned} \delta &= a_3 \cdot \Delta k \\ &= a_3 \cdot (w_1 b_1 + w_2 b_2 + w_3 b_3) \\ &= 2\pi w_3 \end{aligned} \quad (7.5.31)$$

従って、各ピークが生じているときの $\delta/2\pi$ の値を見れば、 w_3 がわかる。

また、 G を xy 面内成分と面外成分に分けてみると、

$$G = w_1 b_{||1} + w_2 b_{||2} + \frac{2\pi}{D} \frac{1}{\sqrt{6}} (-w_1 - w_2 + 3w_3) z \quad (7.5.32)$$

と表せる。回折波を観測しているのは xy 面内成分なので、式(7.5.13)との比較から、 w_1 と w_2 については、もともとの単層結晶のときの逆格子ベクトルの座標(v_1, v_2)のまま変わっていないことがわかる。こうして3次元結晶における逆格子ベクトル、あるいは格子面を特定できる。回折を起こしている格子面のミラー指数を図7.5.6に書き込んでおいた。

7.5.3 多層結晶のブラッグ反射特性とフォトニックバンド効果

今まで議論していたのは、もっとも簡単な場合の多次元格子による回折現象である。X線領域ではこれに近い現象が起こるが、光波帯で共鳴のある散乱体で構成されたフォトニック結晶では、むしろこれとは違う現象が起こる。その違う現象こそがフォトニックバンド効果である。しかし、回折光の強度を実際に測ったりしたときに、フォトニックバンドの影響によりどのような効果が観察されるかは、これまで理論的にも実験的にも関心を持たれてこなかったのでよくわかっていない。

図7.5.5や図7.5.6のような回折強度曲線を実際に調べたときに、個々の球の共鳴の効果が現れるとすると、どこにピークが現れるか、ピークの高さがどのくらいかが計算結果とは異なることになるであろう。それぞれ、回折条件、回折効率が変わったことを意味する。

そこで、本研究では、単層結晶や多層結晶の回折強度曲線を系統的に測定し、どのような現象が起こるかを調べてみる。

7.5.4 多層結晶のフォトニックバンド効果に関する実験の計画

先に行なった単層結晶の透過スペクトル計測実験では、ブラッグ回折が起こらないように $0 \leq Z \leq 1$ の低周波領域を選んだ。今度はそのブラッグ回折(ブラッグ反射)を観測したいのであるから、 $Z > 1$ の比較的高周波の領域を選ばねばならない。また、顕著な効果を観察するためには、フォトニックバンド効果の起源である球の共鳴が鋭い方がよく、そのためにも Z は大きい方がよい。

結晶はまず比較のために単位構造となる単層結晶を用意する。さらにその上に1層積んだ2層結晶も用意する。これにより、単層結晶から多層結晶への遷移の最も基本となる素過程の部分の特徴を取り出せるはずである。

単純な周期構造の効果を見積もっただけなので、どれだけ参考にしてよいか良くわからないが、2層結晶についての回折特性を示した図7.5.5の結果から次のようなことがわかる。第1隣接逆格子点には比較的単調な変化をするものが多く、これだけを観察していてもあまり興味深い現象はとらえられないかも知れない。第2隣接点や第3隣接点まで観察すれば比較的鋭いピークも現れる。従って、第3隣接逆格子点あたりまでの一つ一つのピークの強度が計測できなくてはならない。また、図7.5.5から、ピークの形が識別できるためには、 $\pm 40^\circ$ 程度の範囲で入射角を振れることが必要である。

このことから、本研究ではまさに図7.5.5に示したのと同じ図を実験的に得ることを目標にする。このような図を、各方位($\Gamma-K$ 方向と $\Gamma-M$ 方向)、各偏光方向について調べる。そしてフォトニックバンド効果が無視できる場合の極限である先程の計算結果と何が違うかを比較する。

しかし、入射角を振ると、これに G を加えた方向に回折光が生じるのであるから、回折光の向きも同様に変化することになる。また、本研究の手法で実現できる結晶は無限結晶とは程遠いもので、せいぜい数 μm 角の微小なものである。このように微小な結晶について、入射角に応じて様々に動き回る回折光の強度を10を越えるスポットについて計測するのは、X線分析[14]やこれまでのフォトニック結晶の研究[104]で行なわれているような、ディフラクトメータ法で計測するのは困難である*。

そこで本研究では、フーリエ光学的手法を用いることにより、回折光の波数ベクトル k_0 そのものを画像として観察することにする。これはコヒーレント光源、光学素子(顕微鏡拡大やフーリエ変換のための素子)、2次元検出器の揃った光波帯ならではの計測手法で、これまでに行なわれたことのない実験である。入射角度ごとに回折波のフーリエ面の画像を取得し、それぞれの逆格子点に相当する領域の輝度から回折光強度を得る。

*ディフラクトメータとは、X線を用いて結晶からの回折線を測定するために平行単色光を入射して、結晶を θ 、光検出器を 2θ の角度で少しずつ回転していき、ブラッグ反射光がどの角度で現れるか、すなわち回折強度曲線そのものを直接的に計測する装置である。