

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「新しい物理現象や動作原理に
基づくナノデバイス・システムの創製」
研究課題「量子相関光子ビームナノ加工」

研究終了報告書

研究期間 平成13年12月～平成18年11月

研究代表者：三澤 弘明
北海道大学電子科学研究所
電子情報処理部門
極限フォトンプロセス研究分野 教授

1 研究実施の概要

【研究構想】

従来の光リソグラフィーが有する高いスループットを活かし、かつ、光の回折による制約を受けないナノ加工技術の開発は、ナノテクノロジーの産業応用を図る上で重要である。これに対し、多光子プロセスや近接場光による方法論も提案されているが、飛躍的な加工分解能の向上は原理的に望めない状況である。このような状況を打破し、高スループットを保ちつつ真のナノメートルスケールの光加工技術を構築するために、新しい光物理現象である「量子相関を有するもつれ合い光子」の多光子吸収を用い、回折限界をはるかに超える高い加工分解能を実現する多光子ナノ加工技術を開発する構想に至った。

【研究実施における目標】

本研究は極めてチャレンジングなものであるが、我々は量子相関光子ビームナノ加工を実現するために必要となる要素技術を確立することに主眼を置いた。量子相関光子ビームによる光加工技術を構築するために不可欠となるのが、光源の開発と光学系の構築、そして多光子反応を効率的に誘起するレジストなどの材料の開発およびその評価である。しかしながら、現状のもつれ合い多光子ビームの発生効率は、量子リソグラフィーを容易に実現するほど高くなく、その高密度化と多光子反応を増強する反応場の創出が課題となる。また、もつれ合い多光子を効率良く発生させることに成功した場合、加工用光学系の構築も極めて重要となる。そこで、本研究では以下に示す3つの項目に分類して研究目標を設定した。

- ① 高効率量子相関光子ビーム源の開発および結像・干渉光学系の構築
- ② 多光束干渉露光法などの多光子励起過程に基づく3次元ナノ加工技術の開発
- ③ 多光子反応を効率的に誘起することが可能な材料・反応場の創出

【研究実施体制】

本チームにおける参加グループは、①高効率量子相関光子ビーム源の開発、②多光子3次元ナノ加工技術の開発、そして③多光子反応増強場の創出を行う北海道大学の三澤グループと①結像・干渉光学系の構築・評価を行う北海道大学の笹木グループ、そして③多光子反応を効率的に誘起することが可能な材料を創製・検討する産業技術総合研究所関西センターの鎌田グループと松下電工（株）の松嶋グループの4つのグループで構成される。本研究を達成するためには高効率量子相関光子ビーム源の開発が不可欠だが、本研究が円滑に推進するように、古典光を用いて干渉光学系の構築や多光子材料・反応場を創製する研究を並行して行う体制を選択した。

【成果】

1) 高効率量子相関光子ビーム源の開発

○モードインバータを用いた高効率もつれ合い光子源の開発

・モードインバータを用いることによりパラメトリック下方変換によって生じた光子対を空間的に重ね合わせ、高効率に量子相関光子対を生成させることに成功した。

○共振器を用いた光子対増幅装置の開発

- ・ signal 光と idler 光の共振器モードとのマッチングを行い、光子対用共振器の構築を行った。
- ・ 共振器内のロスを軽減することに成功したが、利得を十分に得る事が困難であり、今後高い励起強度のレーザー光源やロスをさらに小さくする光学系の獲得が必須となることを明らかにした。

2) もつれ合い光子干渉用光学系の開発

○空間伝搬特性の解析

- ・ 光子対ビームの空間伝搬特性の実験的解析により、量子相関光子対のコヒーレンスに依存した最適な開口サイズが存在することを明らかにした。
- ・ 伝搬特性を数値解析的に計算するチューニングカーブフィルタリング法を提案し、フィッティングパラメータ無しに定量的に光子対の空間伝搬特性を解析する手法を確立した。
- ・ 実験条件を決定すれば空間伝搬特性を予測する事が可能となり、もつれ合い光子の投影用光学系の設計を数値解析的に行う事が可能となった。

○回折限界を越える干渉縞の直接測定

- ・ 安定かつ波長オーダーの干渉縞発生用光学系の提案、構築、評価を行い、もつれ合い光子の干渉用光学系の作製に成功した。
- ・ もつれ合い光子源の品質が干渉縞に及ぼす影響について解析する手法を提案し、光源の入力状態を表す密度行列から干渉縞を推定する事が可能となった。
- ・ 実験的に得られたもつれ合い光子の密度行列から最適な補正方法を数値解析的に推定する事が可能となった。
- ・ もつれ合い光子の干渉による回折限界を超えたナノメートルオーダーの 2 光子干渉縞の直接測定に成功した。

3) 多光子励起過程に基づく 3 次元ナノ加工技術の開発

○多光子多光束干渉露光用光学系の構築

- ・ 高密度もつれ合い多光子ビーム源が開発された場合に不可欠となる、多光子多光束干渉露光用光学系の構築に成功した。
- ・ 多光束干渉ビームをネガ型フォトリソに照射することにより、多光子励起過程を介して干渉パターンをレジストに転写可能であることを明らかにした。
- ・ 多光束干渉ビームのビーム数や位相制御によって、作製する周期構造の次元性や構造パターンを制御することが可能であることを明らかにした。
- ・ わずか数分の光照射で直径 500 μm の照射領域に 3 次元ダイヤモンド構造を作製することが可能であることを明らかにし、フォトニック結晶としての有用性を示した。

○集光ビームによる多光子 3 次元ナノ加工技術の構築

- ・ フェムト秒レーザーを光硬化性樹脂に集光照射することにより、30 nm の加工分解能で構造パターンを形成することが可能な 3 次元ナノ加工光学システムを構築した。

4) 多光子反応を効率的に誘起することが可能な材料・反応場の創出

○2 次元層状ナノシート中に配列させた分子の 2 光子吸収断面積の増大

- ・ 無機ナノシート内部に有機色素を配列させて分子配向の自由度を制御することにより、配向の

次元性を低下させ、2光子吸収断面積を2.5倍増強することに成功した。

○集光フェムト秒レーザーによる3次元フォトニック結晶の作製

- ・ 光を閉じ込め、光の群速度を制御する媒体である3次元フォトニック結晶を、もつれ合い光子による多光子反応を効率的に誘起することが可能な反応場と位置づけ、その中でも最も光を効率的に閉じ込めることが可能なダイヤモンド型フォトニック結晶となるウッドパイル構造、および四方・円形螺旋構造の作製に成功した。

- ・ 集光ビームによる多光子励起過程により、屈折率の高いサファイアやSiCなどの無機透明材料を用いてもフォトニック結晶を作製することが可能であることを明らかにした。

○金属ナノ構造による光電場増強を利用した多光子増強反応場の構築

- ・ 金属ナノ構造に局在する表面プラズモンによる光電場増強を利用して、金属構造がもつれ合い光子による多光子反応を効率的に誘起することが可能な反応場となることを提案し、もつれ合い光子とプラズモンが強く共鳴することができる金属ナノ構造の形状やサイズ、構造間の距離をシングルナノメートルの加工分解能で制御し作製することに成功した。

- ・ 金属ナノ構造による光電場増強を、構造体自身の金の2光子励起発光、表面増強ラマン散乱、時間領域差分法による数値解析、および非線形光重合反応により検討し、金属ナノ構造が光電場増強に及ぼす種々の効果についての詳細を解明した。

- ・ 極めて高い光電場増強（入射光電場の $\sim 10^5$ 倍）を示す金属ナノ構造のギャップにおいては、ハロゲンランプからの微弱なインコヒーレント光を用いても、非線形光重合反応が進行することを明らかにした。 10^5 倍にも及ぶ光電場増強は、現況の量子相関光子ビーム源を用いてもランダムな2光子反応が起こらない程度の最適な光強度を実現するものであり、もつれ合い光子による多光子反応を効率的に誘起する反応場として極めて有用であることを明らかにした。

【成果の意義】

量子リソグラフィーを実現するために、上述したビーム源、結像光学系、多光子多光束干渉光学系、高効率多光子吸収材料と反応場に関する研究を推進した。これらの得られた様々な研究成果は、量子リソグラフィーを実現するために極めて重要となる要素技術である。また、その中でいくつかの問題点も明らかにし、次の研究課題の設定を示すことにも成功した。

これまでの量子リソグラフィーの超解像に関する研究は、理論的なものや、干渉光学系の光路を変化(位相変化)させて超解像干渉縞を観測した例だけであり、量子相関光子により実際の超解像の空間パターンを実現して検出した例は他になく、本研究により量子相関光子を用いたナノ加工技術実現のための大きな一歩を踏み出したといっても過言ではない。また、量子リソグラフィーに必要不可欠な量子相関光子による多光子反応の観測も、ハロゲンランプからのインコヒーレント光を金属ナノ構造により極めて大きく増強し、非線形光重合反応を実現できたことから、十分射程内に入ってきたものと考えられる。さらに、本研究プロジェクトで得られた要素技術は、量子リソグラフィー技術の構築のみならず、回折限界をブレイクスルーする全く新しい超高空間分解能計測技術への展開や、従来の概念にはなかった極微弱光による多光子反応を可能にする新しい反応場の創出を促し、関係する多くの科学技術分野に大きなインパクトを与えたといえる。

2 研究構想及び実施体制

(1) 研究構想

【基本構想】

近年のコンピュータに代表されるエレクトロニクス分野のめまぐるしい発展は、半導体加工技術の進歩に由来するものである。世界最大の半導体メーカーIntel 社の創設者の一人である Gordon Moore 博士によって 1965 年に経験則（ムーアの法則）として提唱されたように、半導体の集積密度は約 2 年間で倍増するとまで言われている。半導体加工技術の基礎となる光リソグラフィ技術は、光源を短波長化することにより加工分解能を向上させるといった進化を成し遂げ、2006 年現在、研究室レベルではあるがその加工分解能は極紫外光（EUV、波長 13.4 nm）を用いた EUV リソグラフィにより数 10 nm まで到達している。しかしながら、前述の方法は極めて実用的であるが、その加工分解能は光の回折限界に依存し、大気下では酸素が光を吸収するためにプロセスが行えないなどの欠点も有する。従って、半導体加工における性能向上は、ほぼ限界に到達しており、今後ムーアの法則が適用困難になるものと予想されている。これに対し、多光子プロセスや近接場光による方法論も提案されているが、飛躍的な加工分解能の向上や近接場光では 3 次元的な加工への応用が原理的に望めない状況である。そのような背景から、我々は、従来の光リソグラフィが有する高いスループットを保ちつつ、真のナノメートルスケールの光加工技術を構築するために、光の回折による制約を受けない新しい光物理現象である「量子相関を有するもつれ合い光子」を用いて、材料の多光子吸収に基づくナノ加工技術を開発する構想に至った。もつれ合い光子を使うメリットは、量子相関を有する光子対の共鳴多光子励起を誘起する事により、一光子吸収に起因した低空間周波数成分を除去し、入射波長で決まる回折限界を越えた超解像空間パターンを作製できる点である。しかも、原理的にはもつれ合い光子の光子数に反比例して空間分解能を高める事が可能となるので、紫外や可視域の波長のもつれ合い光子を用いる事によって超解像を保ちながら、極紫外線等で問題となる様な光学系へのダメージや真空中での加工等の問題も回避する事ができる。したがって、これまでの光リソグラフィ技術の分解能向上のスキームから外れた全く新しい概念に基づく超解像ナノ加工技術となる。

【研究開始時の目標・計画・実施体制】

新しい光物理現象である「量子相関を有するもつれ合い光子」の特異的な振る舞いを利用したナノ加工技術を開発するために、もつれ合い光子による多光子励起プロセスを解明し、多光束干渉、集光ビームによるナノ加工システムを開発するとともに、それを利用した種々のフォトリソグラフィデバイスの開発を行うことを目的とした。また、高性能な光源開発および光学設計は、高スループットナノプロセスを達成するために必要不可欠な研究である。本研究では、高密度なもつれ合い光子の生成技術に関する研究を進めるとともに、ナノ加工の最適化を図るための光学系の設計を行うことを目的とした。さらに、もつれ合い光子による励起プロセスの理論的解析を行い、必要とされる多光子吸収分子材料の感度やもつれ合い光子ビームのコヒーレンス

や光子密度等の条件について検討を行うことを目的とした。一方、もつれ合い光子によって形成した光学パターンを忠実に転写する材料開発においても、本ナノ加工技術開発に必要不可欠な項目である。本研究では、もつれ合い多光子プロセスにより高感度に反応する分子材料の開発を行うとともに、レジスト材料に関する研究開発も進めるように目標を設定した。

本研究を達成するためには発生効率の高い量子相関光子ビーム源の開発が不可欠であるが、本研究が円滑に推進するように、高密度量子相関光子ビーム源の開発と並行して、古典光を用いて多光子多光束干渉、集光ビームによるナノ加工システムの構築や多光子プロセスにより高感度に反応する分子材料の開発を同時に行う体制を選択した。高密度なもつれ合い光子の生成技術に関する研究や多光束干渉、集光ビームによるナノ加工システムの開発を北海道大学の三澤グループが担当し、結像・干渉光学系の構築やもつれ合い光子による励起プロセスの理論的解析、ならびに必要とされる多光子吸収分子材料の感度やもつれ合い光子ビームのコヒーレンス、光子密度等の条件についての検討を北海道大学の笹木グループが担当した。そして、もつれ合い多光子プロセスにより高感度に反応する分子材料の開発を産業技術総合研究所関西センターの鎌田グループと松下電工（株）の松嶋グループが担当する研究の進め方を行った。

【新展開から生まれた目標】

上述の研究目標を遂行する中で、もつれ合い多光子ビームの発生効率が量子リソグラフィーを容易に実現するほど高くなく、もつれ合い光子による多光子励起プロセスを解明するためには、多光子反応を効率的に誘起することが可能な反応場の創出が重要になることが明らかになった。そこで、本研究では新たに光を閉じ込める、或いは光の群速度を制御することが可能な媒体であるフォトリソニック結晶を作製し、フォトリソニック結晶を多光子反応を効率的に誘起することが可能な反応場として応用することを新たな目的として追加した。また、同時に金属ナノ構造に局在する表面プラズモンによる光電場増強を利用して、金属ナノ構造による多光子反応増強場を構築する事を提案した。そこで、以下に示すような項目で新たに目標設定して研究を展開した。

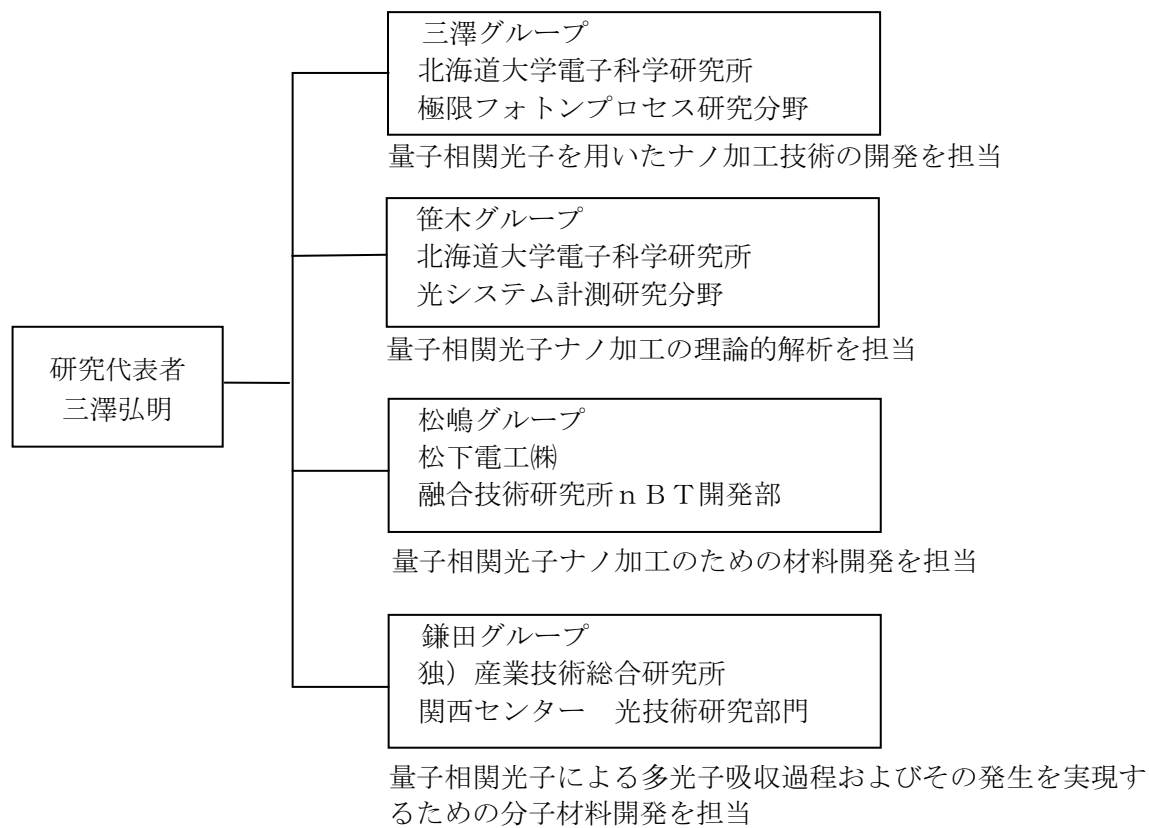
○フォトリソニック結晶による多光子反応が効率的に誘起できる反応場の創製

- 1) 高精度 3 次元フォトリソニック結晶の作製技術の確立
- 2) 波長 800 nm にストップバンドを有する結晶構造の作製
- 3) ポリマーだけでなく、より屈折率の高い材料への加工技術の開発
- 4) 多光子反応を効率的に誘起するための反応場としての評価

○金属ナノ構造による多光子反応増強場の創出

- 1) 高い加工分解能を有する金属ナノ構造作製技術の確立
- 2) 波長 800 nm に局在表面プラズモンの共鳴波長を有する金属構造の作製（光学特性の制御）
- 3) シングルナノメートルで近接した構造の作製と光電場増強の理論・実験的評価
- 4) 多光子反応増強場としての評価

(2)実施体制



3 研究実施内容及び成果

3.1 量子相関光子を用いたナノ加工技術の開発(北海道大学 三澤グループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究グループでは、量子相関光子ビームナノ加工を実現するために不可欠となる高密度もつれ合い光子光源システムの開発、光源の開発が達成された場合に重要となる多光子3次元ナノ加工システムの構築、そしてもつれ合い光子による多光子励起プロセスを観測することが期待される多光子反応を効率的に誘起することが可能な反応場の創出について検討を行った。高密度量子相関光子ビーム源の開発では、モードインバータを用いることによりパラメトリック下方変換によって生じた光子対を空間的に重ね合わせ、高効率に量子相関光子対を生成させる光源の開発を行った。また、量子相関光子ビームの高密度化として8の字型共振器をはじめ様々な共振器システムを設計して、もつれ合い光子の増幅を試みた。多光子3次元ナノ加工システムの構築では、多光子多光束干渉露光用光学系や集光ビームによる多光子3次元ナノ加工システムを構築するとともに、同時に多光子反応を効率的に誘起することが可能な反応場となる3次元フォトニック結晶の作製技術について明らかにすることを課題とした。また、もつれ合い光子による多光子励起プロセスを観測するために、金属ナノ構造による多光子増強反応場を構築する必要があり、高精度金属ナノ構造作製技術の確立とその光学特性の制御、そして金属ナノ構造が示す光電場増強効果について検討を行った。さらに、金属ナノ構造による多光子反応増強場が、もつれ合い光子による多光子励起プロセスを明らかにすることが可能かどうかについて詳細に検討を行った。

(1) 高密度量子相関光子ビーム源の開発

量子相関光子を用いたナノ加工技術を開発するために、より高密度に量子相関を有するもつれ合い光子を発生できる光源システムとして、非線形光学結晶を用いたパラメトリック下方変換により発生した signal 光ビームと idler 光ビームの空間モードを高精度に一致させる光学系の開発、および「8の字」共振器を用いたオプティカル・パラメトリック増幅(OPA)の開発について研究を行った。Type II BBO 結晶を用いて signal 光ビームと idler 光ビームの空間モードを一致させるという新しい発想で、従来にない同時計数率～50%という発生量を達成することに成功した。また、signal 光と idler 光の共振器モードとのマッチングを行い、光子対用共振器の構築を行った。共振器内のロスを軽減することには成功したが、利得を十分に得る事が困難であり、今後高い励起強度のレーザー光源やロスをさらに小さくする光学系の獲得が必須となることが明らかになった。

1-1) モードインバータを用いた高密度もつれ合い光子源の開発

ポンプビームを非線形結晶である BBO 結晶に入射して、Type-II パラメトリック下方変換によりリング状の signal 光ビームと idler 光ビームを発生させた場合、得られる光子

対は論理的に位相がそろっており、かつ図 1(a)に示すように signal 光および idler 光の波数ベクトル (k_s , k_i) は、ポンプ光に対して幾何学的に対称的な配置となる。ここで、signal 光ビームと idler 光ビームを空間的に完全に重ね合わせて空間モードを一致させ、高効率に量子相関光子対を発生させることが可能な光学系の構築を試みた。図 1(b)に示すようにリングの一方を光学反転させることにより重ねあわせを行った。

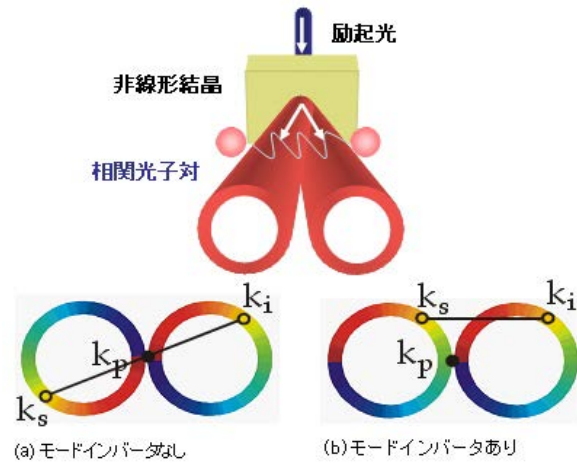


図1 もつれ合い多光子ビームシステムの概念図

図 2(a)に用いた光学系の略図を示す。また、リングを反転するためのモードインバータを図 2(b)に示した。本研究では、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザー (パルス幅 100 fs, 中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 80 MHz) の 2 倍波 (中心波長 400 nm, 出力 115 mW) を BBO 結晶に入射した。モードインバータは、2 枚のミラーとプリズムから構成され、モードインバータを透過した光は、図 2(b)の五角形の例で示すように 180 °C 反転する。次に、二つの偏光がそろったリング状の signal 光ビームと idler 光ビームを無偏光ビームスプリッター上で重ね合わせる。二つのビームの相対的な位相は、光学遅延によって制御され、量子相関光子発生の評価を、光学遅延を変化させたときの 2 本のビームの同時計数周波数をモニターすることにより行った。

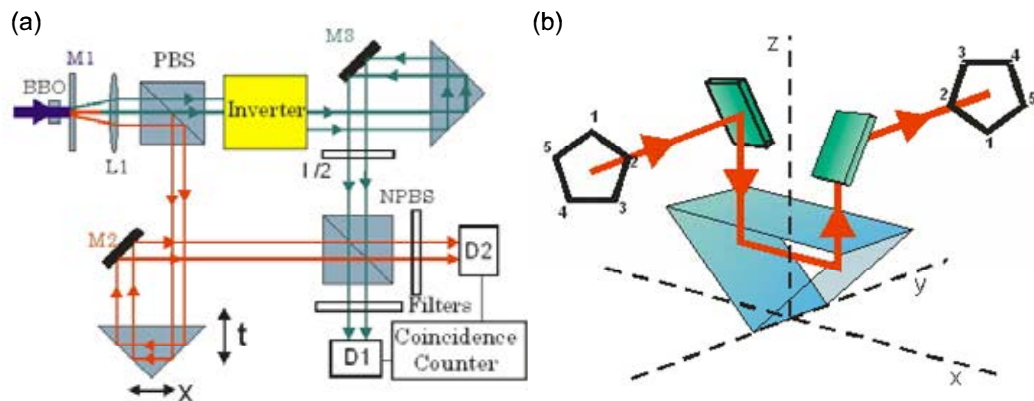


図2 (a) 量子相関光子発生光学系 (b) インバーター略図

図 3(a)にシグナル光とアイドラー光を反転して空間モードを重ね合わせたときと反転させない通常の重ねあわせを行ったときの CCD 画像を示す。画像を見てわかるように、片方のビームを反転させた方が反転させていないときに比べて広範囲にわたって明るくな

っている。また、図 3(b)に光学遅延を変化させたときの2本のビームの同時計数周波数を計測した結果を示す。同時係数周波数は光学遅延をしていない0 s付近で極端に減少していることから、量子相関光子対が形成されていることが見積られるが、この実験結果から解析したところ本システムによるもつれ合い光子対の発生効率は42%であり、 $1.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ の発生量であった。この値は、ビーム状の Type-II BBO 結晶を用いた報告による結果よりも 100 倍程度、Type-I の BBO 結晶を用いた報告より少なくとも 30 倍は高い効率であり、本手法が高密度もつれ合い多光子ビーム発生に有効であることを示した。

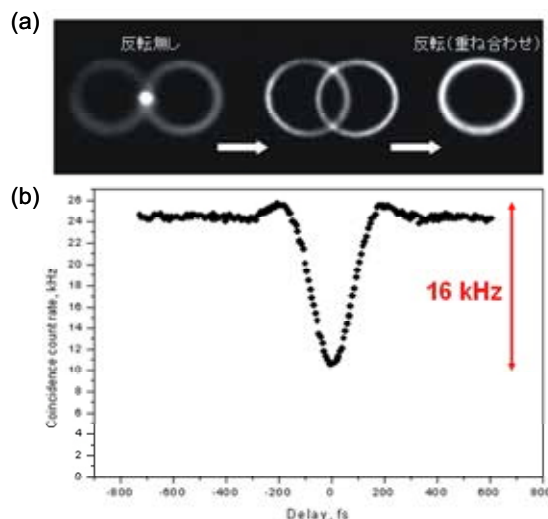


図 3 (a) 量子相関光子の空間モードを一致させない場合、および一致させた場合の CCD 画像、(b) 光学遅延を変化させたときの2本のビームの同時計数周波数

1-2) 共振器を用いた光子対増幅装置の開発

しかしながら、量子リソグラフィを実現するためには、上記の光子対発生量でも十分な光強度とは言えず、もつれ合い光子対の増幅が重大な課題となる。そこで、本研究では高密度のもつれ合い光子対を発生させるために、BBO 結晶に対して図 4 (a)に示す8の字型の共振器を構成し、量子相関光子対の増幅を試みた。まず、ポンプ光のフェムト秒レーザーパルス（上述したポンプ光源と同様）を

BBO 結晶に導入し、発生したそれぞれの量子相関光子対ビームを光軸上で交差させてポンプ光と同期し、BBO 結晶に最初の入射方向とは逆側から戻してこれを「8の字」で繰り返すことによって増幅を行う装置の作製を試みた。図 4 (b)に実際に作製した8の字型パラメトリック共振器の写真を示す。本装置は、高繰り返しでのもつれ合い光子対の増幅が期待されるが、空間

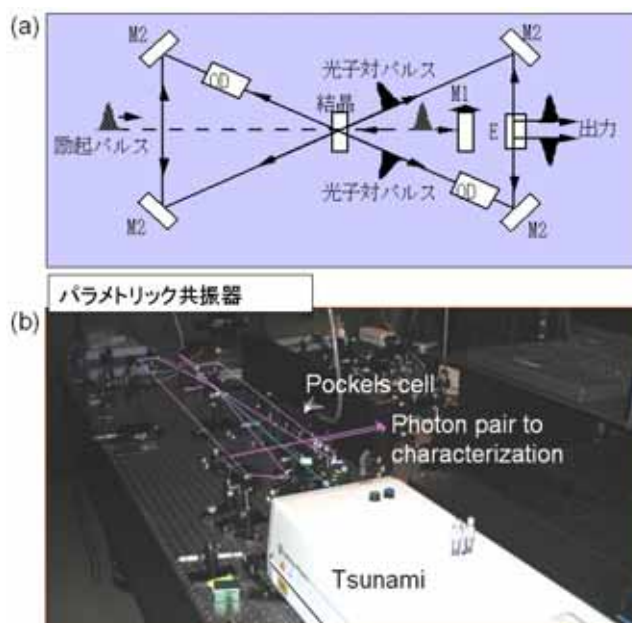


図 4 (a) 8 の字型共振器の光学系の概念図、(b) 実際に作製した8の字型共振器光学系の写真

モードを完全に一致させること、つまり光学系のセットアップが極めて困難であり、共振器内の損失が小さく且つ増幅率の高い共振器の構築には至らなかった。

そこで、位相整合条件と共振器の空間モードの一致が行いやすいように光学系を設計した新たな直線型の共振器の構築を試みた。パラメトリック下方変換したシグナル光ビームとアイドラー光ビームをそれぞれ共振器内に導入し、増幅した量子相関光子ビームの発生を試みた。光子対を増幅する共振器として、図5のような共振器を構築し、そのアライメントを行った。光子対用の共振器として、シグナル光・アイドラー光の両方の光路に対して、屈折率波長分散の補正、位相整合条件と共振器の空間モードの一致、共振器内部の損失の軽減を達成する事が重要となる。また、共振器内の光子

対を同時に共振器外に出力する為に音響光学素子（AOM）を用いて、高効率かつタイミングよく相関を持つ光子対を外部に出力するようなキャビティダンピングを行わなければならない。これらの条件を達成する為、以下の様な調整を行った。光子対と共振器の空間モードのマッチングを取るため共振器のガイド光とパラメトリック蛍光対の遠方場でのCCD画像を検討した結果、図6に示すように良好なモードの重なりを確認し、モードマッチングが達成されている事を確認した。また、共振器内を伝搬する際の波長分散を補正するため、2個のプリズムを用いて波長分散の補正を行った。さらに光子対の損失を極力低減する事が重要となる為、光学部品の選定を行った結果、共振器内を一周する際の損失を15%と軽減することに成功した。以上の結果から光子対を同時に増幅し、外部出力する為の共振器の構築を行う事ができた。また、非線形結晶の増幅効果を推定したところ、増幅率は9%と見積もられた。この増幅率と共振器の損失を比較した結果、損失の方が高い事が分かり現状のままでは増幅効果を期待する事が困難

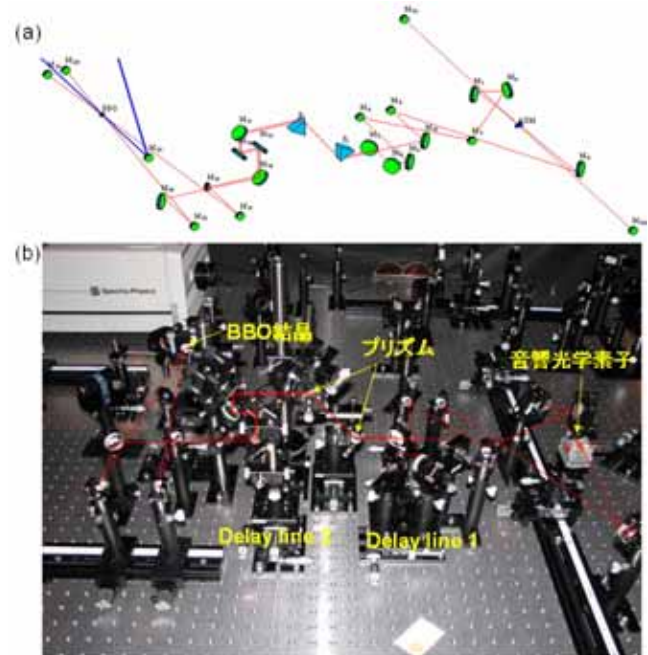


図5 光パラメトリック発振によりもつれ合い光子ビームを増幅する共振器設計；(a) 光学系略図、(b) 光学系写真

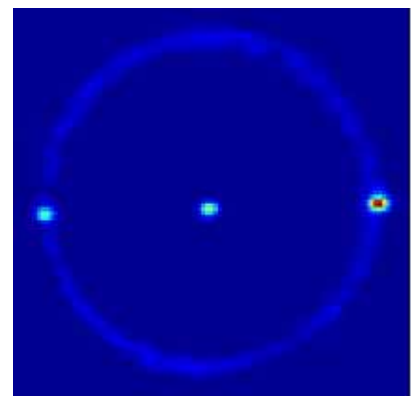


図6 共振器のガイド光とパラメトリック蛍光対の遠方場でのCCD画像

である。しかしながら、光子対用共振器や光子対発生技術等の要素技術を確立させていることから、共振器内の光学部品の透過率の向上（特に最大の損失を与える AOM の高透過率、広い開口径を持つ AOM への置き換え）、非線形結晶より効率の高い導波路型周期分極反転（PPLN）結晶への置き換え、あるいは励起光源の高密度化等によって十分増幅を実現できる感触を得ている。以上の結果から、量子相関光子ビームの増幅・発生源を構築するための設計指針を明らかにしたと言え、本分野のみならずレーザー工学あるいは分光学の分野に与えるインパクトも大きいものと期待される。

（２）多光子励起過程に基づく 3 次元ナノ加工技術の開発

もつれ合い光子による量子リソグラフィーを実現するために、まず古典光であるフェムト秒レーザーパルスを用いた多光束干渉による多光子 3 次元ナノ光プロセス技術の開発を行う必要がある。本研究では多光束干渉露光法と集光したビームによる多光子 3 次元ナノ加工技術の構築について検討を行った。

2-1) 多光子多光束干渉露光用光学系の構築

多光束干渉による 3 次元ナノ構造体を作製するための光学系は、図 7 に示すように再生増幅された 1 光束フェムト秒パルス（波長 800nm；パルス幅 150 フェムト秒；繰り返し周波数 1 kHz）を回折光学素子によって複数のビームに分割した後、アクロマティックレンズにより全てのビームを主光軸に対して平行にし、ビーム選択板を用いて干渉に用いる任意のビームを選択した。CCD カメラにより干渉パターンを観察しながら、ビームの位相遅れを位相制御板で調整し、対物レンズを用いて各ビームを交

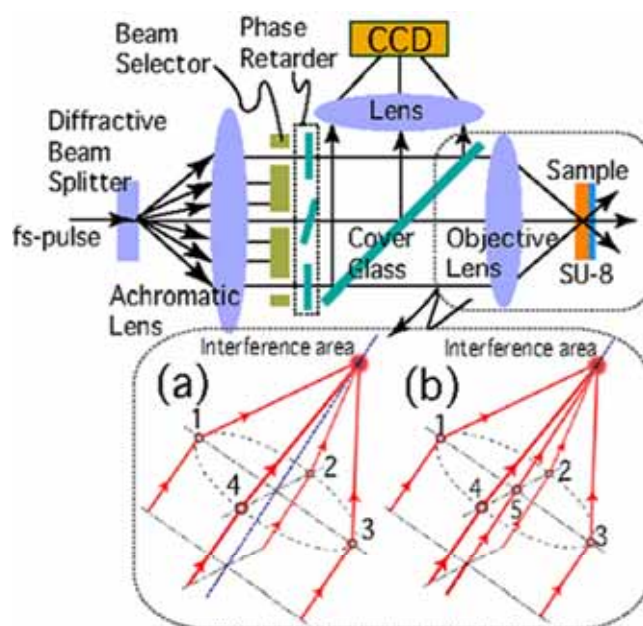


図 7 多光子多光束干渉露光に用いた光学系； 4 光束干渉 (a)、5 光束干渉 (b)

差させた。交差した領域には 3 次元的な空間の広がりを持つ干渉パターンが形成されており、そこにネガ型フォトリソ（SU-8、化薬マイクロケム社）を製膜したガラス基板を置くことによってパターンの転写露光を行った。作製したナノ構造体を電子顕微鏡により観察し、シミュレーション結果と比較検討することにより評価を行った。本実験は、光硬化性樹脂の多光子吸収に基づいているため光の電場強度分布の強い領域のみ光重合反応

が進行する。つまり、得られる構造パターンは、空間的光電場強度を反映しているものとなる。したがって、2 光束干渉により作製された構造体は、1 方向に周期性を持つ 1 次元周期構造、4 光束干渉では 2 次元周期構造、5 光束干渉では光軸方向にも周期性を持つ 3 次元周期構造の形成が理論どおり作製できることを明らかにした。また、多光束干渉により作製した構造体は、干渉させるビーム数の他に、光の位相を制御することによっても構造パターンを制御できることを明らかにした。代表的な例として 5 光束干渉露光によるビーム位相制御によって得られた結果について説明する。図 8 の 5 光束干渉露光におけるビーム位相制御の概念図

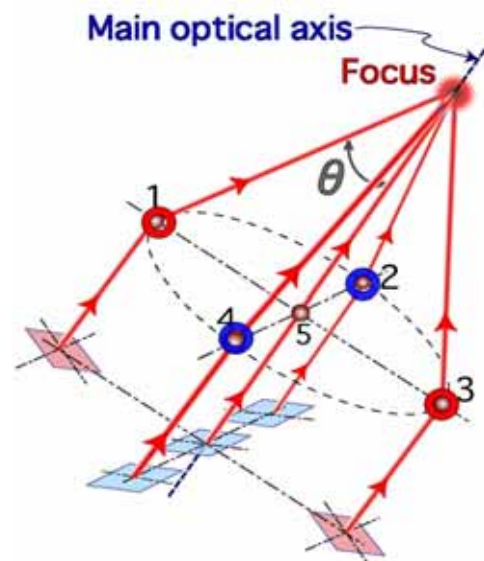


図 8 5 光束干渉露光におけるビーム位相制御の概念図

で示すとおり、(1, 2, 3, 4)のビーム位相が全て同じ場合と(1, 3)と(2, 4)のビームの位相差が $\pi/2$ となるように調整して転写露光を行った場合の作製した構造体の電子顕微鏡写真と空間的電場強度分布のシミュレーション結果を図 9 に示す。5 光束干渉では、3 次元構造の作製が期待されるが、図 9(a) (d)に示すようにビームの位相制御を行わない場合は体心立方構造を、位相制御を行った場合はダイヤモンド構造を示すことが空間的電場強度分布のシミュレーション結果から予想される。実際に、作製された構造体

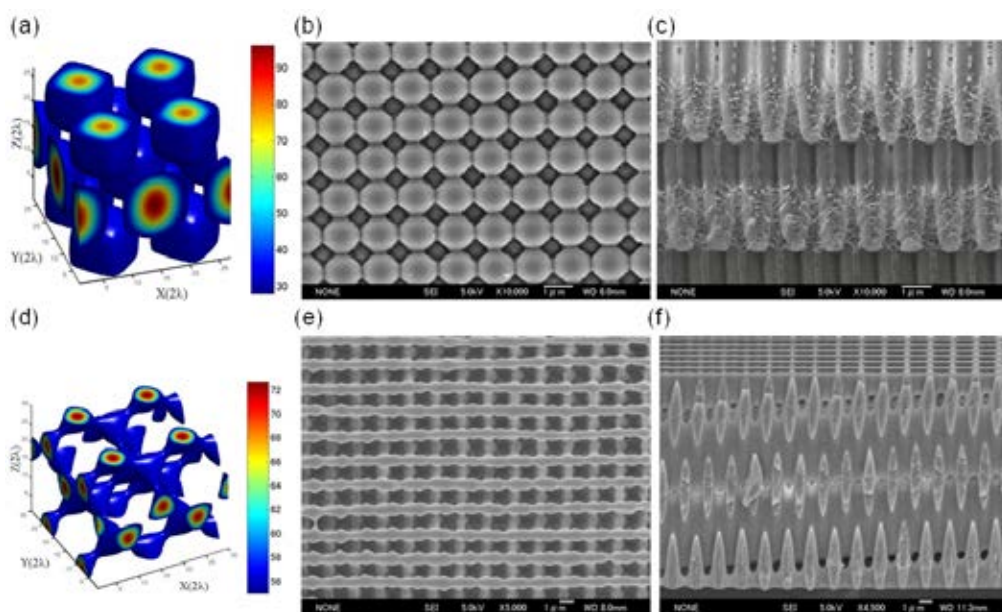


図 9 5 光束干渉露光によるビーム位相制御無しの条件の空間的電場強度分布のシミュレーション結果(a)、電子顕微鏡像上面図(b)、断面図(c)、および位相制御した場合の電場強度分布(d)、電子顕微鏡像上面図(e)、断面図(f)

はビームプロファイルが垂直方向に伸張しているため、位相制御していない構造では体心平方構造(体心格子)、また位相制御した5光束干渉法ではログパイル構造(ダイヤモンド格子)が形成されることが明らかになったが、これらの結果は電場強度分布のシミュレーション結果と良い一致を示し、本加工システムの有用性を明らかにした。さらに、わずか数分の光照射で直径 500 μm の照射領域に3次元構造を作製することが可能であり、作製した周期構造の光学的な性質を検討したところフォトニック結晶として動作していることを確認し、多光子多光束干渉露光法の有用性を明らかにした。

2-2) 集光ビームによる多光子3次元ナノ加工技術の構築

集光したもつれ合い光子ビームによるナノ加工技術を開発するために、まずフェムト秒レーザービームを集光し、物質の多光子吸収を誘起することによりナノ構造体を作製する方法を確立した。集光したビームによる多光子3次元ナノ加工システムを図10(a)に示す。再生増幅フェムト秒チタンサファイアレーザーを顕微鏡に導入し、対物レンズ(100x, NA = 1.35)を用いてネガ型フォトレジスト(SU-8)にレーザー光を集光することにより加工するシステムを構築した。本法は、上記の多光束干渉露光法と同様に材料の多光子反応を利用しているため、図10(b)の3次元ナノ加工の概念図で示すように、光電場強度の高い焦点のみが選択的に加工できる特徴を有している。ステージの移動は、3D PZT 顕微鏡ステージにより制御され、合目的パターンの3次元構造の作製が可能である。

集光ビームによる加工システムを用いて実験を行った結果の一例として、図11にフェムト秒レーザーをネガ型フォトレジストに集光照射し、現像により未露光部分を除去して形成した構造体の電子顕微鏡写真を示す。図11(a)に示すように、画像に対して横方向に

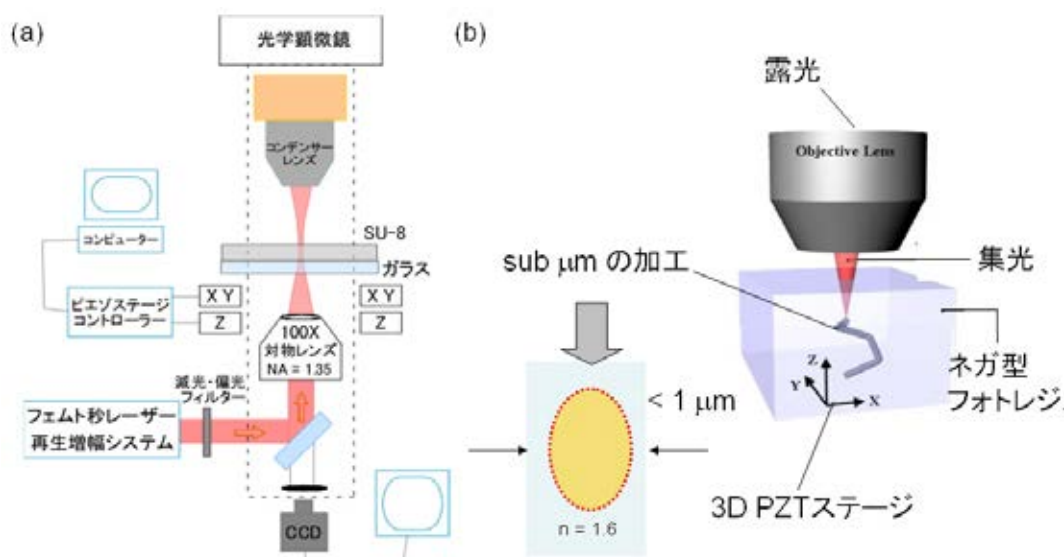


図10 (a)集光ビームによる多光子3次元ナノ加工システム、(b)集光ビームによる多光子3次元ナノ加工の概念図

比較的レーザーパワーの高い条件（パルスエネルギー 3 nJ）で顕微鏡ステージを $10 \mu\text{m s}^{-1}$ の速度で掃引することにより、機械的に弱いナノ構造を支えるための柱を構築し、比較的弱いレーザーパワー（パルスエネルギー 0.3 nJ）で柱に対して垂直方向にステージを走査させることにより、柱と柱の間に最小で $\phi 30 \text{ nm}$ のライン構造を形成することが可能であることを明らかにした。このように、集光ビームによる材料の多光子吸収を利用とした加工分解能は極めて高く、高性能な集光ビームシステムの構築が行えたものと言える。

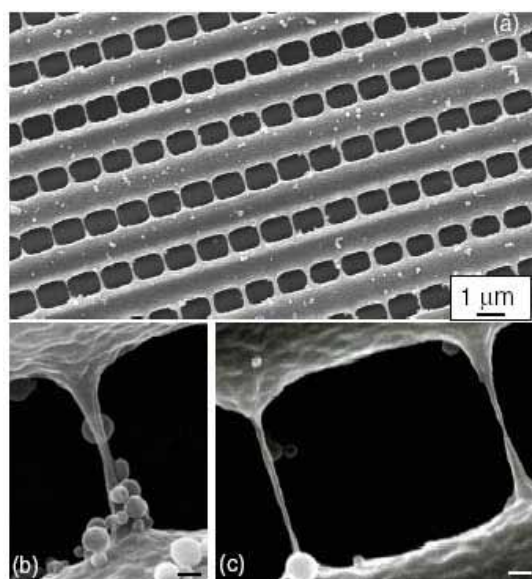


図 11 集光フェムト秒レーザー加工システムにより作製したネガ型フォトリソパターン

(3) 多光子反応を効率的に誘起することが可能な反応場の創出

高密度量子相関光子ビーム源の開発が量子リソグラフィーを実現するために不可欠であるが、高効率多光子吸収材料や発生した質の高いもつれ合い光子を有効利用することが可能な反応場の設計と開発も極めて重要な課題である。多光子反応を増強する反応場として、光を閉じ込めるマイクロキャビティやフォトニック結晶、あるいは2次元で高効率に光を閉じ込める金属ナノ周期構造が、量子相関光子を有効利用して光化学反応を優位的に促進させる反応活性サイトとなり得ることを提案した。つまり、フォトニック結晶や金属ナノ構造において光の群速度を制御することにより、結晶内あるいは金属構造近傍に存在する分子と光が相互作用する確立を増大させ、見かけ上の吸収断面積を大きくすることが期待できる。本研究では、集光ビームシステムによる3次元フォトニック結晶の作製と半導体微細加工技術により作製する金属ナノ構造の多光子増強反応場としての可能性について検討を行った。

3-1) 集光フェムト秒レーザーによる3次元フォトニック結晶の作製

フォトニック結晶は周期的な屈折率の変調を持った人工結晶であり、それが示す光学的性質の中で最も重要なのは、フォトニック結晶中においてある波長領域の光の伝播を禁止することである。そのような波長領域をストップバンドと呼び、特にあらゆる方向・偏光で禁止する波長領域をフォトニックバンドギャップと呼ぶ。フォトニック結晶の研究は既存の半導体加工技術が適用しやすい2次元系が中心だが、新しい加工技術の導入により3次元結晶についても研究がいくつか行われている。しかし、半導体加工技術を基礎とした

3次元フォトニック結晶作製においては、ナノメートルオーダーの位置決めなどの多くの複雑な工程が必要であり、現状ではその生産性は低いと言わざるを得ない。しかしながら、本研究における集光ビームによる多光子3次元ナノ加工は、3次元のフォトニック結晶を作製する上で極めて優れた方法であることが明らかになった。一例として、集光ビームによる物質の多光子吸収を利用して作製した、ログパイル構造、およびスパイラル構造を持つ3次元フォトニック結晶についての結果を示す。ログパイル構造は、図12(a)に示すように第1層目の等間隔に配列させた直線的な棒状構造と直交するように第2層目の棒状構造を配置し、第3層目は、第1層目と同じ方向ではあるが、半周期構造を移動して配置させ、微細な棒状構造をあたかもキャンプファイアの薪のように配列させた構造である。図12(a)、および図12(b)に作製したログパイルフォトニック結晶構造の電子顕微鏡(SEM)像とその光学特性を示す。図12(a)に示されるように、作製したログパイル構造は規則的な周期構造を有しているが。ログパイル構造を構成する各棒状構造は、完全な円柱ではなく光軸方向の直径が少し伸びた楕円柱となっている。これは、フェムト秒レーザーの焦点形状が光軸方向に伸びているためであり、その形状が加工に反映されている。本フォトニック結晶の反射および透過スペクトルを顕微FT-IRを用いて測定したところ、図12(b)に示されるように波長 $2.3\text{ }\mu\text{m}$ と $4.4\text{ }\mu\text{m}$ 付近に反射率と透過率がそれぞれ増大および低下するバンドが観測された。さらに、ログパイルの周期を長くした構造を作製し、それらの反射、および透過スペクトルを測定したところ、観測されるバンドの波長域がそれぞれ長波長側にシフトすることが確認

され(図12(b)参照)、これらのバンドがフォトニック結晶由来のストップバンドであることが示された(透過スペクトルにおいて波長 $3.4\text{ }\mu\text{m}$ 付近に観測されるバンドは、周期には関係なく、用いたネガ型

レジスト材料のSU-8の吸収帯である)。

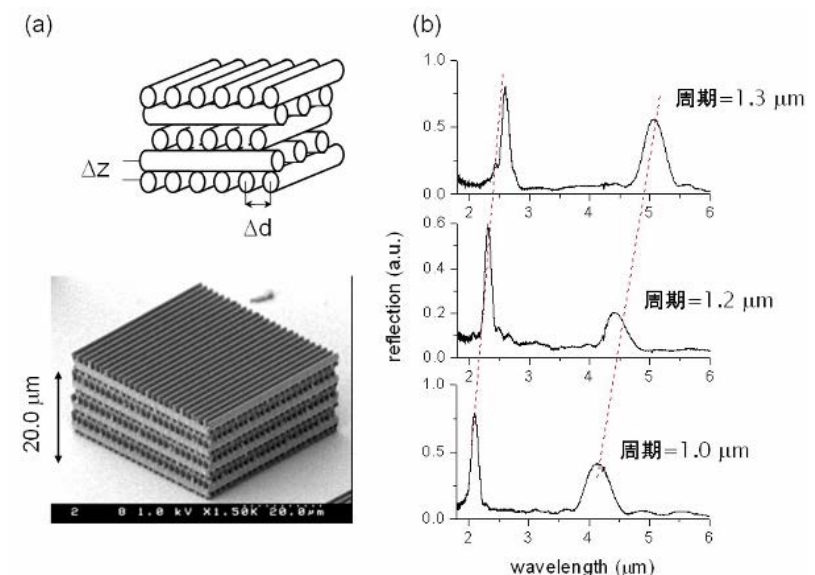


図12 ログパイルフォトニック結晶構造の電子顕微鏡(SEM)像(a)、およびその光学特性(b)

上述したログパイル構造を有するフォトニック結晶は、3次元フォトニック結晶ではあるものの、2次元的に加工した層を積層していく、いわゆる“layer-by-layer”といった方法論で作製することが可能であり、完全な3次元加工法を必要としない。一方、3次元

フォトニック結晶として最近注目されているスパイラル構造フォトニック結晶は、このような“layer-by-layer”によって作製することはできない。スパイラル構造を有するフォトニック結晶に関しては、円形スパイラル構造に関するフォトニック結晶については1998年にNodaらのグループにより、また、四方スパイラル構造については2001年にJohnらのグループによって報告されている。Johnらのシミュレーションによると四方スパイラルフォトニック結晶は、ダイヤモンド構造フォトニック結晶と同様、完全なフォトニックバンドギャップが形成されることが示されている。しかしながら、スパイラル構造を有する3次元フォトニック結晶を半導体加工技術により作製することは極めて困難である。そこで、本研究では集光フェムト秒レーザーを用いた加工法により、図13(a)に示すような四方スパイラル構造や、図13(b)円形スパイラル構造を有するフォトニック結晶の作製に成功し、それらの光学特性も明らかにした(図13(c))。図13(c)中に示したaは、四方スパイラル構造フォトニック結晶の格子間隔を示しており、aの値が1.2 μm 、1.5 μm 、1.8 μm と増大すると、ログパイル構造の場合と同様に、透過スペクトル、および反射スペクトルに現れるピークのペアの波長が3.8 μm 、4.7 μm 、5.2 μm と長波長側にシフトし、観測されたバンドがフォトニックストップバンドであることが示された。また、aの増大に伴い、波長2.0 μm 、2.5 μm 、2.75 μm に観測されるそれぞれのピークは、本フォトニック結晶の高次のモードであることがフォトニックバンドダイアグラムのシミュレーションより明らかとなった。図13(a)に示したフォトニック結晶構造を構成する各スパイラルカラムは、試料を装着したピエゾステージに正方形を描かせながら光軸方向に上下させて一筆書きの要領で作製しており、それらのスパイラルカラムを集積化することによりフォトニック結晶構造を形成させた完全な3次元加工法により作製したものである。

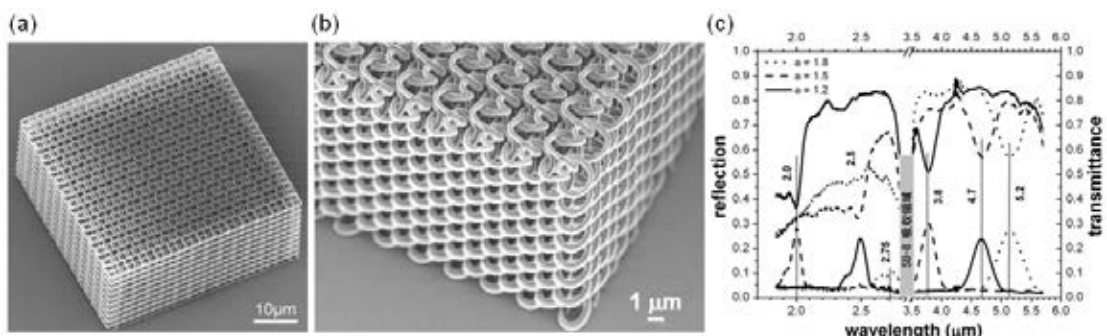


図13 四方スパイラル構造 (a)、円形スパイラル構造 (b) の電子顕微鏡写真、および四方スパイラル構造の光学特性

より短波長、たとえば本研究で作製する量子相関光子対を閉じ込める波長 800 nm 帯にストップバンドを有するフォトニック結晶を作製するためには、構造の周期を小さくする必要がある。本研究では、図14(a)の略図に示すように、スパイラルカラムを光軸に対して垂直に、つまり横型に設計することにより、構造の周期を小さくしストップバンドの短

波長化を試みた。図 14(b)に作製した横型スパイラル構造の電子顕微鏡写真を、図 14(c)にその光学特性を示す。周期を $1.12\ \mu\text{m}$ から $0.8\ \mu\text{m}$ まで約 $100\ \text{nm}$ ずつ小さく設計して作製を行い、光学特性について検討してみたところ、周期が一番小さい $0.8\ \mu\text{m}$ でストップバンドの高次のバンドのピーク波長が $880\ \text{nm}$ と短波長化に成功し、今まで困難だった可視領域にストップバンドを有するフォトニック結晶を作製することができることを明らかにした。

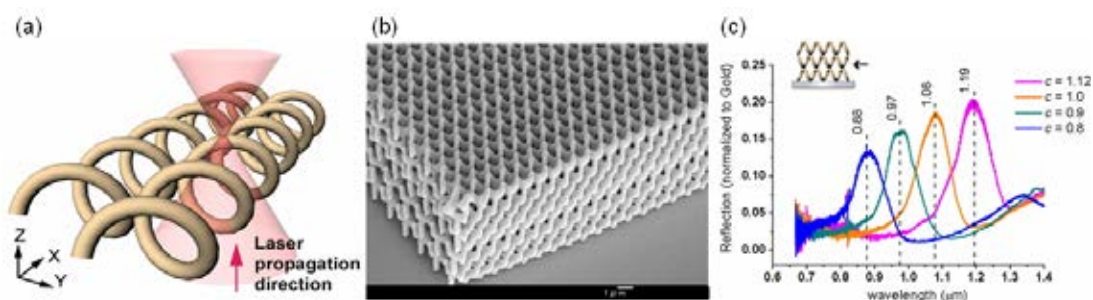


図 14 横型スパイラルの略図(a)、横型スパイラル構造の電子顕微鏡写真(b)、および光学特性(c)

また、フォトニック結晶による光閉じ込めの効果は、構造の周期性やその均一性だけでなく、屈折率のコントラストの大きさにも強く依存する。したがって、高分子ではなく高い屈折率を有する半導体や透明無機材料への 3 次元ナノ加工も重要な課題の一つである。本研究では、集光したビームによる多光子 3 次元ナノ加工を、サファイアや SiC などの難加工性材料にも適用することが可能であることを明らかにした。さらに、本研究では、サファイア基板内部に集光照射した場合、どのような構造変化が誘起されるか、またその構造変化による化学反応性の変化についてシミュレーションによる解析を含めて検討を行った。サファイア基板内部にシングルパルスを集光照射することによって形成された改質領域の中心部に、細孔(直径 $180\ \text{nm}$)が存在することが確認された(図 15(a)(b))。これは、シミュレーション結果から照射フェムト秒レーザーパルス幅内で焦点の中心部付近が高温・高圧($5 \times 10^5\ \text{K}$, $\sim 10\ \text{TPa}$)となり、その

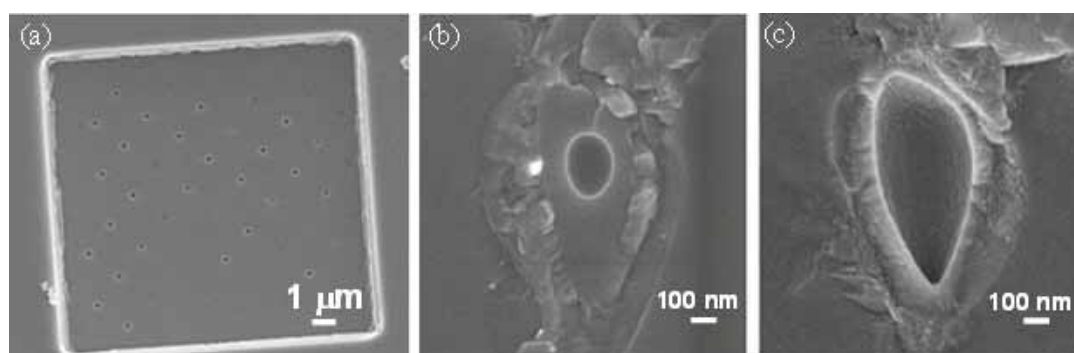


図 15 フェムト秒レーザーを集光照射したサファイア基板の電子顕微鏡像；(a)集束イオンビームにより集光領域まで掘削して観察した上面写真、(b)断面写真、(c) 10%のフッ酸溶液で 5 分エッチング後の断面写真

結果衝撃波が発生し細孔が形成されるといった加工メカニズムであると結論された。また、図 15(c)に示すように、フッ酸によるエッチングにより集光領域($\sim 1\ \mu\text{m}$)のみが選択的にエッチングされていることがわかる。一方、同様の条件で基板内部にマルチパルスを集光照射した場合、改質領域はフッ酸に対してエッチングされなかった。そこで、改質領域を透過型電子顕微鏡により観察を行ったところ、シングルパルス照射ではアモルファス状態、マルチパルス照射では多結晶状態と構造が異なることが明らかになった。改質領域のフッ酸に対するエッチング耐性の変化は、この構造が異なることが原因であると考えられる。このように高分子以外の透明無機材料にも集光ビーム照射による改質誘起やナノ加工を行うことが可能であることを示し、屈折率の高い材料におけるフォトニック結晶の作製も可能である明らかにした。

3-2) 金属ナノ構造による多光子反応増強場の創出

金や銀などの貴金属のナノ微粒子は、19 世紀ファラデーによって示されたように、ある特有の色を呈することが知られている。この光学的性質は、金属ナノ微粒子に局在する表面プラズモンと、ある特定の波長の光が共鳴することに基づいている。この特色は、中世ヨーロッパ建築物のステンドグラスの技術にも広く用いられており、有機色素化合物のような退色がない。また、技術としてのみならず、科学研究としての歴史も長く、1908 年 Mie は、Maxwell-Garnett 式によって導かれた金属微粒子の誘電関数に基づき、球形金属コロイドの光学特性を理論的に明らかにした。近年、ナノサイエンス・テクノロジーの発展に伴い、様々なサイズ・形状を有する金属ナノ微粒子が化学的に合成され、その光学的性質を利用してバイオセンシングなどへの応用を目的とした研究が注目を集めている。これらの微粒子は、化学的に大量、かつ安価に合成可能で様々な応用への展開が期待されている。しかし、表面プラズモンと光の共鳴現象に基づいた金属ナノ構造体の光学特性は、構造体のサイズ・形状・配列や密度などに大きく依存するため、化学的に合成された金属ナノ微粒子により、これらのパラメーターを精密に制御することは困難であった。さらに、2 つ以上の金属ナノ構造体がナノメートルオーダーの構造間距離で近接した場合、金属構造体間において著しく光電場増強が誘起される現象が見出されているが、従来までの金属微粒子やボトムアップ的手法では、相互作用の物理・化学的描像や構造間距離に強く依存する共鳴現象の本質を定量的に議論することが困難であり、その詳細な原理は未だ解明されていないものが多い。そのような観点から、本研究では、半導体微細加工技術を駆使して精密に設計された金属ナノ構造体を作製し、その光学特性を明らかにするとともに、構造設計に基づく光電場増強効果の検討、およびレジスト材料を用いた非線形光重合反応から多光子反応増強場としての評価を行った。

金属ナノ構造体は、ガラス基板上に 100 kV の加速電圧を有する電子ビーム露光装置を用いたリソグラフィーと金属スパッタリング／リフトオフにより作製を行った。図 16 に作製プロセスの略図を示す。ガラス基板上に電子線露光用のポジ型レジスト（ZEP-520a、日本ゼオン株式会社）をスピコートし、電子線描画装置で合目的パターンの露光を行う。パターンの設計はコンピューターの CAD ソフトを用いて行い、その設計の分解能は 1 nm 以下の物を用いている。電子ビームによる露光後、現像液に浸して露光部（電子ビーム

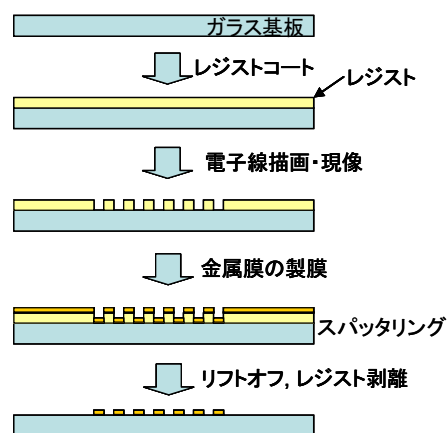


図 16 金属ナノ構造体作製プロセス略図

が照射された位置)を現像し、スパッタリングにより金属膜を製膜した後(数 10 ～100 nm)、レジスト除去剤によりリフトオフを行うことにより作製する。この方法により数 10 nm～数 100 nm サイズの金属ナノブロック構造体の作製が可能である。図 17 に作製した金ナノ構造体の電子顕微鏡写真を示す。図 17(a)は、40 x 360 x 60 nm、(b)は 80 x 400 x 60 nm の金ナノブロック構造体が 200 nm 間隔で配置されている。また、これらの構造体は、20 μ m x 20 μ m の面積に 3000～4000 個配置することにより、近赤外領域においても SN の高い吸収スペクトルの測定が可能な設計となっている。

図 18(a)に金ナノブロック構造体の体積を一定として、複数の縦と横の長さの比（アスペクト比, R）における透過吸収スペクトルを示す。図 18(a)のスペクトルのアスペクト比が 1 以外の構造体においては、金ナノロッドのコロイド分散液の

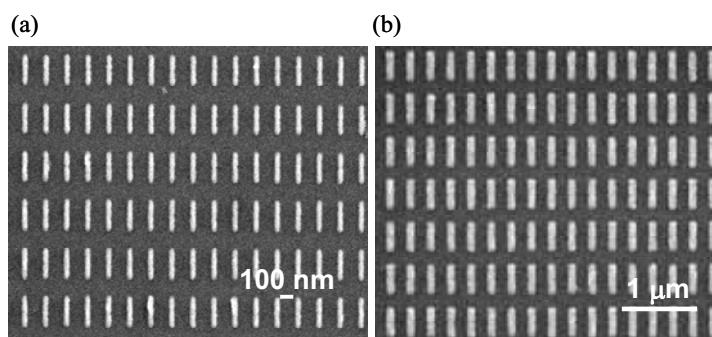


図 17 金属ナノブロック構造の電子顕微鏡写真；40 x 360 x 60 nm (a), 80 x 400 nm x 60 nm (b)

光学特性に関する研究で報告されているように、分極の縦モードと横モードの 2 つのバンドが観測されている。縦モードは、アスペクト比が大きくなると長波長シフトし、近赤外の 900 nm～1500 nm 付近にピークを持つ。一方、横モードにおいては、アスペクト比の増大に伴い短波長シフトしており、可視域に共鳴周波数を有している。このように、構造体のアスペクト比（形状）により、可視から近赤外領域の幅広い波長域にプラズモン共鳴バンドを制御することが可能であることを明らかにした。

局在プラズモンの光学特性は、形状だけでなく構造体のサイズや金属の種類、構造間距離などにおいても強く依存することが知られており、本研究のように半導体微細加工技術

で精密に構造を設計・作製することにより、その光学特性を制御することが可能である。また、微細加工により作製を行う最大の特徴としては、構造体の配列を制御することが可能であるため、直線偏光条件で吸収スペクトルを測定することにより、共鳴波長を変化させないまま縦モードのプラズモンバンドと横モードのプラズモンバンドを分離することが可能であることがあげられる。図 18(b) (c) に、吸収スペクトル測定システムの光学系に偏光子を挿入して測定を行った時の吸収スペクトルを示す。図 18(b) は、図 17 中の電子顕微鏡写真のような縦長型の構造体に対して平行な直線偏光を入射した場合、図 18(c)

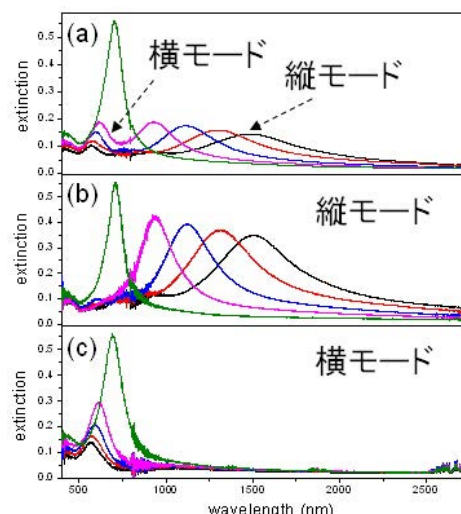


図 18 金ナノブロック構造体の光学特性；無偏光条件(a)、偏光条件 縦モード(b)および横モード(c)

は垂直に入射した結果であり、縦長構造体に対して平行な直線偏光を入射した場合は縦モードのプラズモンが、垂直の場合は横モードのプラズモンが励起されていることになる。また、得られたスペクトルの吸光度 (extinction) は、どちらのモードにおいても偏光条件のほうが無偏光条件に比べて 2 倍ほど大きくなっており、このことから、直線偏光を構造体に入射することにより選択的にプラズモンを誘起することが可能であることを確認した。この原理を利用することにより、可視や近赤外の幅広い波長域に吸収・反射を示す偏光フィルターや偏光反射板を作製することが可能であり、ディスプレイや光学素子などへの応用が期待される。なお、図 18 中の光学特性の測定には、金を材料としたナノ構造体を用いて行っており、金のバンド間遷移 ($d \rightarrow sp$) が 490 nm 付近の可視領域にあるため、構造体を限りなく小さく作製しても 500 nm 以下に局在プラズモンの共鳴波長を形成することができない。しかしながら、紫外領域にバンド間遷移を有する銀のナノ構造体を作製することにより、可視域から (400 nm～) プラズモンの光学特性を制御可能であることを明らかにした。

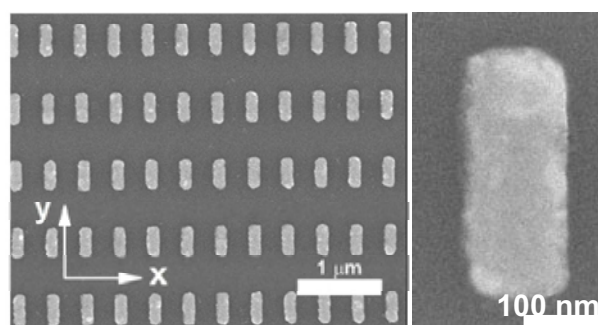


図 19 加工分解能評価に用いた金ナノブロック構造の電子顕微鏡写真

上記の結果から示されるように、構造のサイズや形状の微妙な変化で、プラズモン共鳴バンドは著しく変化する。したがって、加工分解能の高さとその評価は極めて重要である。図 19 の電子顕微鏡写真に示すような金属ナノブロックアレイ構造(横の設計サイズ 120 nm、縦 360 nm) を作製し、横の長さは一定とし、縦の長さを 0.625 μm (電子線描画装置の最

小設計値) ずつ増加させて、プラズモン共鳴バンドの変化について検討を行った。はじめに、電子顕微鏡によるサイズ分布の統計を計測すると、横方向では平均が 143 nm でばらつきが ± 3 nm 程度存在した。これは、電子顕微鏡観察の際に電子ビームによるチャージアップを防ぐために、Pt|Pd をコートしているため、サイズの増加とばらつきが起こる可能性があるが、構造体のサイズは設計サイズに比べて若干大きく

なること、そして ± 3 nm 程度のばらつきがあることがわかった。また、縦方向は平均が 372 nm でばらつきについては横方向と同様に ± 3 nm 程度であった。図 20(a) (b) に、0.6 nm ステップ (電子顕微鏡による統計では 1.9 nm) で縦方向のサイズを変化させたときの横モード、および縦モードそれぞれのプラズモン共鳴スペクトルを示す。横モードにおいては、縦の長さが変化しても、スペクトルはシフトしないでほぼ一定であるのに対し、縦モードのプラズモンバンドは、構造体サイズ 0.6~1.9 nm の変化で徐々に長波長シフトすることがわかった。このことから、構造体のサイズがわずか 1 nm の変化でプラズモンバンドは、3~8 nm シフトすることとなり、4 層から 12 層の金原子層の変化を分光学的に計測することが可能であることを明らかにした。したがって、本研究に用いた金属ナノ構造体の加工分解能は、シングルナノメートルであることが見積もられたわけである。

前述したように金属ナノ構造体は、個々の構造体を示す光電場増強よりも、二つ以上の金属がナノメートルの間隔で近接した構造体の方がギャップ間において著しい光電場増強を示すことが時間領域差分法などの数値シミュレーション結果などから予測されている。そこで、本研究ではナノギャップ構造を有する金属構造体の作製と光電場増強効果について検討を行った。図 21 に、作製した波長 800 nm (1.54 eV) に共鳴を有する金ナノブロック構造体の電子顕微鏡写真を示す。1 つのナノブロック構造体の空間サイズは 100 x 100 x 40 nm であり、二つの構造体同士が連結した構造体 (図 21(a)) から二つの構造体同士が完全に離れたナノギャップ構造体 (図 21(b)) まで、0.9 nm 刻みで構造間距離を設計して作製を行った。図 21(c) に、ナノギャップを有する金ナノブロック構造体の吸収スペクトル測定結果を示す。図のスペクトルは、2 つのナノブロック構造体に対して平行な偏光条件で測定を行った結果である。2 つのプラズモンバンドが見られるが、低エネルギー側のピークが 2 つの構造体由来の双極子共鳴に基づいたのもので、高エネルギー側のピークが個々の構造体のプラズモンバンドに由来するものである。どちらのプラズモンバン

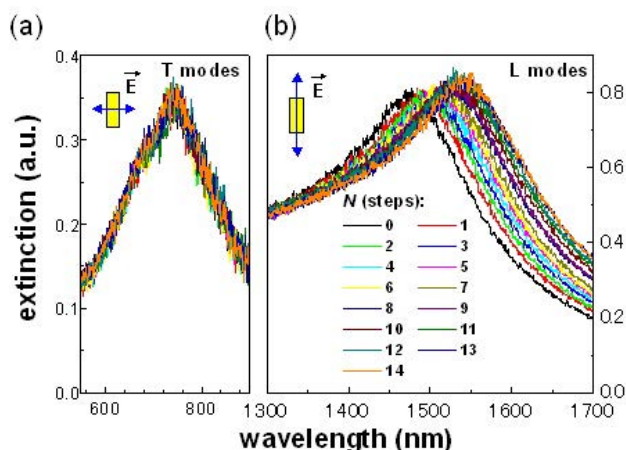


図 20 加工分解能評価に用いた金ナノブロック構造の吸収スペクトル; 横モード (a)、縦モード (b)

ドにおいても構造間距離の設計がわずか 0.9 nm の変化で大きくスペクトルシフトしており、精密に作製されていることがわかる。また、図 21(d)に個々の構造体由来のプラズモンバンドのピーク波長を構造間距離に対してプロットしてみると、ピーク波長は構造間距離が 4 nm のところで低エネルギー側にシフトすることが確認

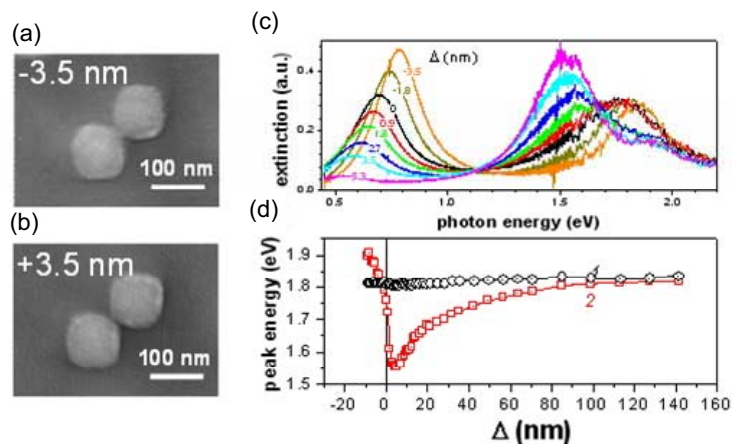


図 21 (a) (b) ナノギャップ金ダイマー構造体の電子顕微鏡写真 図中 ギャップサイズ表示、(c) さまざまなギャップサイズにおけるナノギャップ金ダイマー構造体の吸収スペクトル、(d) ピーク波長の構造間距離依存性（低エネルギー側のバンド）

された。これは、プラズモンにより金属ナノ構造体表面に形成された双極子が、構造間距離が小さくなることにより互いに相互作用（双極子-双極子相互作用）していることを示している。従って、ナノギャップにおいては極めて微小な空間に電荷が局在化されるため、高い光電場強度を示すことが予想される。

ナノギャップ金構造が示す光電場増強効果について金 2 光子励起発光、および表面増強ラマン散乱分光法により検討を行った。金ナノ構造は、フェムト秒レーザー（センター波長、800 nm）を集光照射すると 2 光子吸収過程を介して発光することが知られている。本研究では、図 21(a)の電子顕微鏡写真に示すように、様々なギャップサイズを有するチェッカーボード型の金属構造（1つのブロックのサイズが 100 x 100 x 36 nm³）を作製し、300 nm の空間分解能で発光強度マッピング測定を行った。図 22(b)の発光強度マッピング測定結果から、2 光子励起発光強度は構造間距離が小さくなるにしたがって増大することを実験的に明らかにすることに成功した。また、図 21 で示したナノギャップ金ダイマー

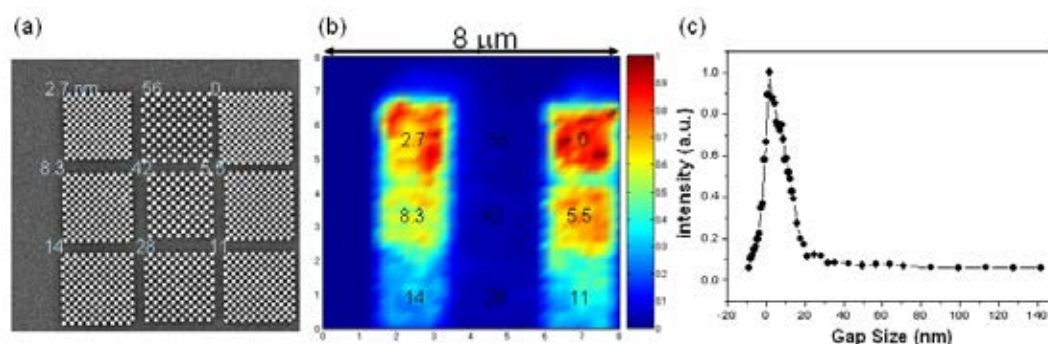


図 22 様々なギャップサイズを有するチェッカーボード構造の電子顕微鏡写真 (a)、発光強度マッピング測定結果 (b)、およびナノギャップダイマー構造による 2 光子励起発光強度のギャップサイズ依存性 (c)

構造体を用いて、発光強度のギャップサイズ依存性について詳細に検討したところ（図 22(c)）、ギャップサイズが 20 nm 以下から発光強度は増大して行き、ギャップサイズ 0.9 nm または 1.8 nm で発光強度が最大になることが示された。このことから、構造体の設計が光電場増強に強く影響することが明らかになった。

前述の金 2 光子励起発光は、金からの本質的な発光を見ているため、発光強度の増強が光電場増強に密接に関係している。一方、金からの本質的な発光ではなく、構造体周辺に分子が存在する系における光電場増強効果の検討は、金属ナノ構造を用いた多光子反応増強場を評価する上で極めて重要となる。本研究では、ナノギャップ金ダイマー構造を用いて、表面増強ラマン散乱分光 (SERS) 測定法により、ラマン散乱強度のギャップサイズ依存性について検討を行った。図 23(a) に 4-アミノピリジンのクロロホルム溶液 (1×10^{-4} M) を構造体上に滴下して風乾後、測定を行ったときの SERS スペクトルのギャップサイズ依存性を示す（入射光偏光はダイマー構造に対して平行）。SERS 強度 (853 cm^{-1}) はギャップサイズが比較的小さい 3.5 nm で最大となっているが、注目すべき点はギャップサイズ 0 nm では強度が極端に小さいところである。この結果は、ナノギャップに存在する分子の数が SERS 強度に大きく依存していることが示唆された結果と解釈される。その根拠として、比較的大きな分子であるローダミン 6G（横方向 $\sim 1.2 \text{ nm}$ ）を用いて同様の測定を行った場合、ギャップサイズが 3.5 nm と 10 nm では SERS 強度に大きな違いが表れなかったことから、ギャップサイズと分子サイズがコンパラティブな関係であること、つまり比較的分

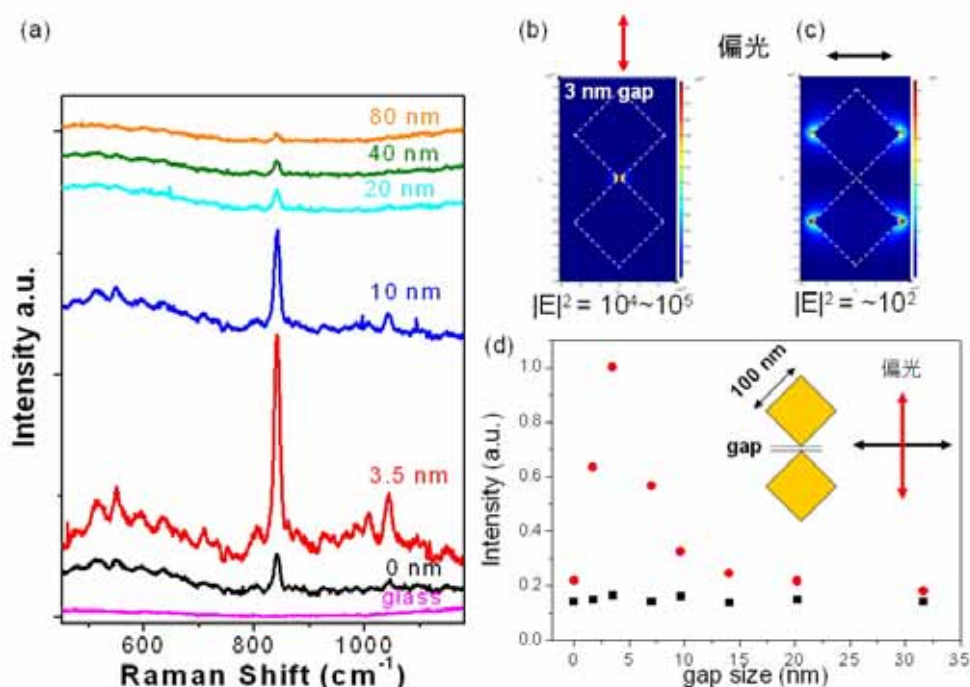


図 23 様々なギャップサイズにおける 4-アミノピリジンの SERS スペクトル (a)、時間領域差分法による光電場強度分布；入射光偏光条件がダイマー構造に対して平行 (b)、および垂直 (c)、それぞれの偏光条件における SERS 強度のギャップサイズ依存性 (d)

子サイズが小さい4-アミノピリジンでは3.5 nmのギャップ空間には分子が十分入るが、ローダミン 6G ではギャップに分子が入りにくいことを示していると推察される。なお、このような傾向の実験結果が他の分子を用いても同様に得られている。また、図 23(d)に入射光偏光をダイマー構造に対して平行な偏光で導入した場合と垂直な方向で導入した場合の SERS 強度のギャップサイズ依存性を示す。入射光偏光がダイマー構造に対して平行な場合、図 23(b)の時間領域差分法による光電場強度分布から示されるように、ギャップにおいて極めて高い光電場増強を示すことが予想されているが、実験結果においても SERS 強度がギャップサイズに強く依存する現象が得られている。一方、入射光偏光をダイマー構造に対して垂直に導入した場合は、微粒子間における電磁的な相互作用が起らないため、図 23(c)の時間領域差分法によるシミュレーション結果から予想されるように、入射光偏光に沿った構造体のエッジにおける比較的小さい電場増強にとどまり、SERS 強度も小さくギャップサイズに依存しない実験結果が得られた。このことから、入射光偏光をダイマー構造に対して平行に入射した場合において、ギャップ中にいる分子からのラマン散乱光を計測していることが示唆されたわけである。

上記に示すように、金属ナノ構造が示す光電場増強効果を金の2光子励起発光や表面増強ラマン散乱分光法による実験的アプローチと時間領域差分法による理論解析の両面から明らかにすることに成功した。この光電場増強を利用すれば、ギャップ付近では入射光電場の $\sim 10^4$ 倍にもおよぶ増強を誘起することが可能であるため、非常に弱い光を導入しても、多光子反応を効率よく進行させる反応場として応用が期待される。そこで、400 nm以下の波長の光で初めて重合反応を誘起できるネガ型フォトレジスト (SU-8) を金属構造基板上に製膜し、フェムト秒レーザーパルス (800 nm、100 fs、1.5 mW/cm² pulse) を任意の時間構造体上に照射して、現像後構造体の電子顕微鏡観察を行った (図 24)。図 24

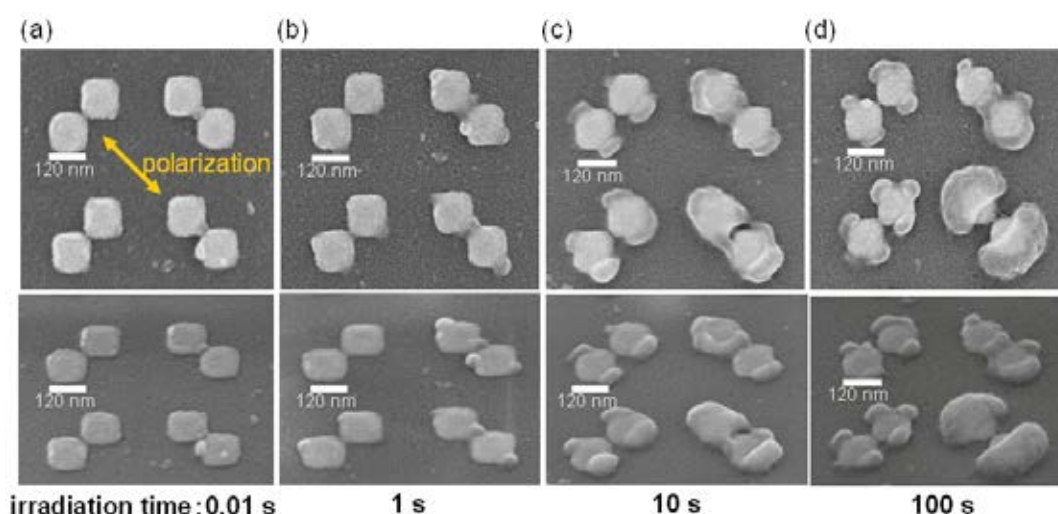


図 24 光照射、および現像後のナノギャップ金属構造体の電子顕微鏡写真；光照射時間 0.01 秒 (a)、1 秒 (b)、10 秒 (c)、100 秒 (d) (下段は斜め 45° から観察)

の電子顕微鏡像に示すように、フェムト秒レーザーの照射時間が短い場合 (0.01 s) は、光電場強度が極めて高い入射光偏光に沿ったナノギャップ中 ($|E|^2 \sim 10^4$) にのみ反応が進行しているのに対し、比較的長時間照射した場合にナノギャップだけでなく次に光電場強度の高い部位となる偏光に沿った金属ナノ構造のエッジ ($|E|^2 \sim 10^2$) においても光重合反応が進行することがわかった。これは、FDTD シミュレーションにより求めた金属構造の光電場強度分布に対応しており (図 23 (b) (c) 参照)、金属構造が示す光電場増強が多光子反応増強場として有用であることを実験的に明らかにすることに成功した例である。

また特筆すべき点は 3 時間の光照射条件では、図 25 に示すようにハロゲン光 (波長 600–1000 nm、500 mW/cm²) でも同様に入射光偏光に沿ったナノギャップ中にのみ光重合反応が進行したことにある。つまり、これは微弱な光でも多光子光重合反応が進行したことを示しており、微弱なもつれ合い光子による多光子励起プロセスを初めて観測することができる可能性を有する多光子反応増強場の創成に成功した。

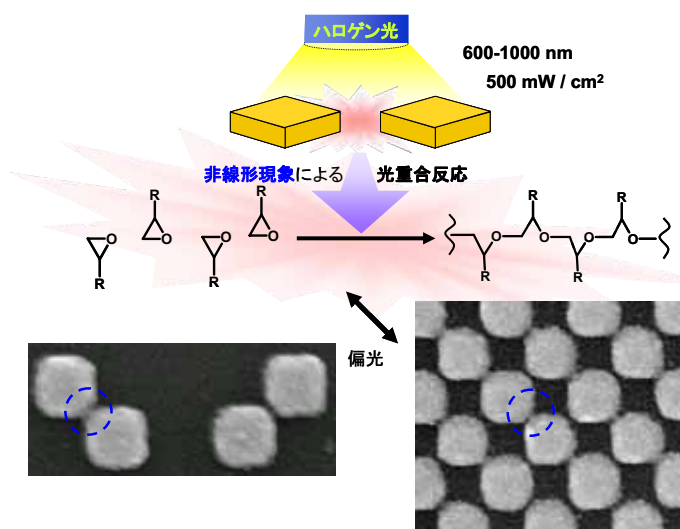


図 25 ナノギャップ構造体による光重合反応の結果 (電子顕微鏡写真) 左：ダイマー構造、右：チェッカーボード構造

(2)研究成果の今後期待される効果

量子リソグラフィを実現するために、上述したビーム源、多光子多光束干渉光学系、高効率多光子増強反応場に関する研究を推進した。はじめに、量子相関光子ビーム源の開発では、すぐに量子リソグラフィを実現できるほどの高密度なビーム源を構築したわけではないが、50%に及ぶもつれ合い光子対の発生率を達成したことは、他の量子光学分野の研究 (量子情報通信、量子コンピューティングなど) においても有用な要素技術となることが期待される。また、作製した共振器は若干のロスを軽減させる必要があるが、高強度な励起光源の開発が進んだ場合 (今後 5 年以内の見積もり)、共振器によるもつれ合い光子の増幅が十分期待されることから、量子リソグラフィの近い将来の実現も決して夢ではないと考えられる。

一方、多光束干渉露光光学系の構築は、従来の干渉パターンの作製では、レーザー光をビームスプリッターで二光束に分割する操作を繰り返し、それらの光をミラーで干渉領域に導くことにより行われてきたが、本研究では簡潔さと構造制御の自由度をあわせもつ方

法として、回折ビームスプリッターを用いてビームを多数の光束に分割し、2 個のレンズを用いて必要なものを重ね合わせるにより干渉領域を作製する方法を開発した。これにより、大がかりな装置が不要で、且つ比較的簡単な操作で大きな面積に 3 次元の周期構造を短時間で作製できる。これは、まさにフォトニック結晶を極めて簡単に大面積に作製する方法を明らかにしたものであり、従来の半導体集積技術において数ヶ月かけて作製していた構造をわずか数分の露光時間で作製することが実現可能になる。したがって、これまで困難であったフォトニック結晶の産業化への道を短縮化することが期待でき、有用な方法となることが予想される。また、集光ビームによる 3 次元ナノ加工技術は、単純にフォトニック結晶を作製するだけではなく、様々な応用が期待される。本研究では、サファイアや SiC のような難加工性透明材料内部に、3 次元ナノ加工が行えることを明らかにしたが、この材料は次世代の光・半導体デバイスである LED やパワーデバイスのチップ（基板）として研究開発が盛んに行われている分野であり、LED の光の取り出し効率を高くするための加工技術やチップ切断技術（レーザースクライビング）などの応用技術として今後の展開が期待される。

また、金属ナノ構造をシングルナノメートルの加工分解能で作製する技術の確立は、これまで微粒子やボトムアップ的手法を用いる方法では困難であった表面増強ラマン散乱のメカニズムなどの各種非線形光学効果の増強機構に関する研究に対して有用な手法となることが期待される。また、単なる基礎的な研究だけでなく、従来の概念にはなかった極めて微弱な光でもナノ計測や多光子反応に応用できることが、プラズモニクスの分野だけではなく科学の広い分野に大きなインパクトを与えられ、構造制御に基づいて新たな光制御技術を開発するなどの研究への展開も十分期待される。

3. 2 量子相関光子ナノ加工の理論的解析(北海道大学 笹木グループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究グループでは、「量子相関光子」を用いた多光子ナノ加工技術の実現に向けた検証実験として、回折限界を越えた波長以下の間隔を有する干渉縞の発生およびその直接観測を目指した研究を行った。2光子もつれ合い状態を用いたこれまでの干渉縞発生報告では、古典光を用いた場合に比べて倍の周期の干渉縞が発生する事が幾つかのグループにより検証されているが、そのほとんどの実験では位相差を変えて干渉縞を測定した報告がほとんどであり、実際に空間パターンを観測し、波長以下のサイズの干渉縞を作製・観測した報告は皆無である。よって本研究グループの最終ゴールとして、量子リソグラフィーの実現を目指す上で波長以下の干渉縞を発生できる安定な干渉系を構築し、干渉縞を直接測定する事が重要な課題となる。

この目的のためには、高品位のもつれ合い光子源部、安定かつ波長以下の間隔を持つ干渉縞の生成部、および波長以下の空間分解能で干渉縞を検出する検出部についてそれぞれ開発を行う必要がある。そこで本研究グループの達成すべき課題として以下の課題を設定し、研究を遂行した。

- ☐ 量子相関光子用干渉系の提案・構築・評価
- ☐ 高い結合効率を実現するための量子相関光子ビームの伝搬特性の解析
- ☐ 量子相関光子源の評価と得られる干渉縞の評価
- ☐ 回折限界を越えた波長以下の干渉縞の実験的観測
- ☐ 量子相関光子吸収レートの見積りとランダム構造を用いた光増強場の検討

以上の課題をふまえ、実験的あるいは解析的に量子相関光子の伝搬特性や入力状態に対して発生する干渉縞の発生について検討を行うとともに、実際に原理検証のための実験システムを試作し、各部の特性評価を行った。最終的に回折限界を越えたもつれ合い光子の干渉縞の発生およびその直接観測の可能性について検討を行った。

(1) もつれ合い光子による多光子励起プロセスの理論的解析

もつれあい光子ビームを用いたナノ加工を実現するためには、ビーム源の検討のみならず、レジスト材料ともつれあい光子ビームの相互作用について考慮し、多光子吸収分子材料に必要な感度やもつれあい光子ビーム強度等について検討しなければならない。このため古典的な多光子過程ではなく、もつれあい光子ビームが入射した場合の多光子励起過程の励起強度依存性について詳細に解析し、古典的な多光子過程との顕著な特性の違いを明確にすると共に、最適なプロセス効率の条件について検討を行った。この目的の為、文献(H-B. Fei et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1679 (1997).)中の式を元に、2光子吸収材料としてローダミン有機色素分子を仮定した場合の、入射するもつれあい光子ビーム密度に対する1分子当りの2光子吸収レートの見積りを行った。比較として、古典的な光子ビ

ームが入射した場合の1分子当りの2光子吸収レートおよび1光子吸収レートの計算を行い、もつれあい光子ビームによる共鳴2光子吸収・発光を観測するのに必要な光子密度や2光子吸収断面積等の実験条件について検討を行った。

1分子当りの2光子吸収レートをもつれあい光子、古典的な光子の場合について各々計算した結果、現状で得られるような多光子吸収分子を用いた場合、もつれあい光子密度を単に増大させるだけでは、古典的な多段階2光子吸収過程が支配的になる領域が現れる事が明らかになった(図1)。よってビーム強度を上げると同時にもつれあい光子ビームの品質を高め、かつ、1光子吸収レートが非常に小さく、共鳴2光子吸収レートが極めて高い多光子吸収材料が必要となる事が明らかとなった。

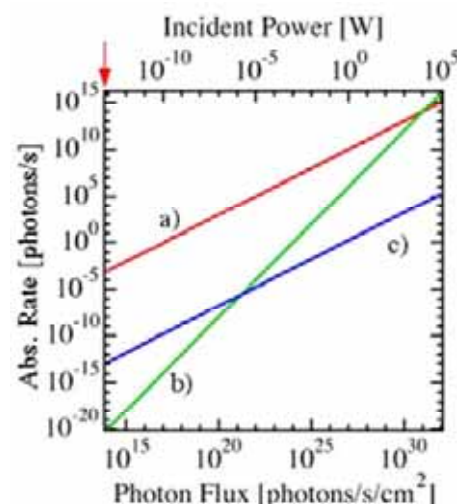


図1 一分子当りの1光子吸収レート(a)、相関を持っていない光子の2光子吸収レート(b)、量子相関光子による2光子吸収レート(c)(矢印は実験条件で得られる光子対の入射パワー)

(2) 量子相関光子ビーム生成技術の開発、光学系の伝達関数の理論・実験的解析

量子リソグラフィを実現するためには、高効率かつ2光子干渉性の良い量子相関光子発生用の光源が必要となるため、実験的な評価はもちろんの事、解析的な評価方法の構築も重要な課題である。つまり効

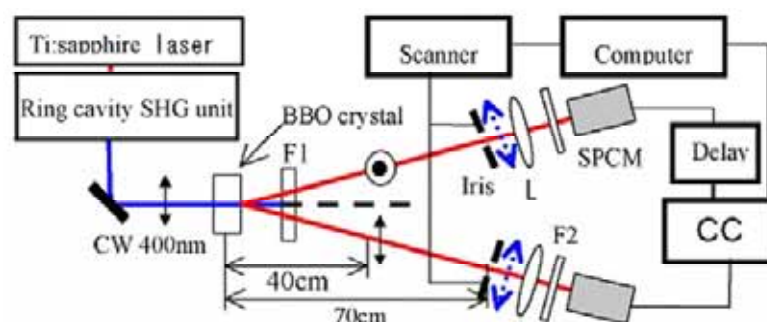


図2 空間伝搬特性測定用光学系. F1: 干渉フィルター、F2: 励起光カットフィルター、SPCM: 光子計数装置、CC 同時計数装置

率的な量子相関光子生成や結像用光学系への高効率な結合を行う為、非線形結晶からパラメトリック下方変換によって発生する量子相関光子の空間伝搬特性について解析を行った。従来のリソグラフィの光源は、光子が相関を持たず、その像形成は光源のコヒーレンスと用いる光学系の開口数で決まり、波動光学的に全て説明が可能である。一方、光量子リソグラフィでは、光源として量子相関光子対を用いるため、光子対間の相関を考慮しなければならない、個々の光子の波動光学的な振る舞いで単純に説明する事はできない。このため量子相関光子ビームによるナノ加工に適した光学系を設計するためには、光子対

の空間伝搬特性について測定し、その広がりを変化している要因について理論的・実験的に解析する必要があると考えた。

この目的に対して我々は、図2に示す様な光学系を構築し、結晶から発生する量子相関光子の空間伝搬特性について実験的に解析を行った。また、量子相関光子の空間伝搬特性を数値解析的に計算可能な汎用性の高い手法 (Tuning Curve Filtering 法) の開発を行い、得られた実験結果との比較を行うことによって、その有効性について検討を行った。本手法によって、様々な条件に対する量子相関光子の伝搬特性を数値解析的に予測できるようになった。この事は、量子リソグラフィシステムの構築の上で非常に重要な結果であると考えている。

2-1) 空間伝搬の実験的な解析

図2に示すような光学系を構築し、光子対の空間伝搬特性を測定するため、各々の光子対ビーム軸上に設置した開口の位置やサイズによって観測される光子対の振舞いについて測定を行った。励起光として狭帯域リングレーザーシステム (波長 400nm) を用い、非線形結晶においてパラメトリック下方変換過程を誘起し、光子対ビーム源 (波長 800nm $\pm$ 1nm) とした。光子対および個々の光子の伝搬を解析するため、光路上に開口を設置し、開口径を変化させる事によって、通過する光子数を計数した。

図3に開口を結晶から 40cm、70cm に設置し、開口径を 3mm として2次元走査した場合の一光子計数率の空間分布 ((a)と(b))、および、一方の開口を中心に固定し、もう一方の開口を2次元走査した場合に得られる同時計数率分布 ((c)と(d)) をそれぞれ示す。Type-II のパラメトリック下方変換を示す BBO 結晶を用い、結晶角を 41, 44° とし、ビーム状に量子相関光子ビームが発生する条件にセットした。結果から明らかな様に、一光子計数率の空間分布は伝搬距離を反映して、波動光学的に広がって行くのに対し、同時計数率分布では 20cm の距離の差ではほとんど伝搬による広がりが見られず、波動光学的に空間伝搬を説明できない事が分かる。

干渉光学系との結合効率を上げる為には、一光子計数でなく同時計数の空間分布と干渉系のマッチングを取る必要が有る。このため、一光子および同時計数率分布の空間的な広がりを測定し、量子相関光子対を効率良く得るためには最適な開口径が存在する事を示した。図4に、結晶から 40 cm の位置において測定した一光子計数率及び同時計数率の開口

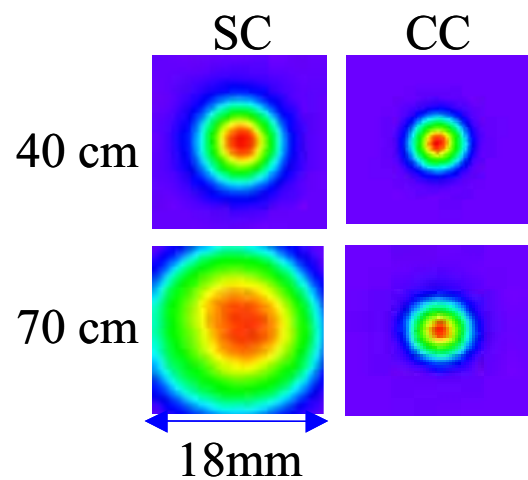


図3 結晶から 40、70cm 離れた位置における量子相関光子ビームの2次元強度分布；一光子計数の場合 (a), (b)、同時計数の場合 (c), (d)

径依存性についての結果を示す。結果から、一光子計数の結果では、ある開口径において計数率が飽和する様子が見られ、70 cm における測定でも同様の振る舞いが観測された。また、飽和開口径が波動光学的に

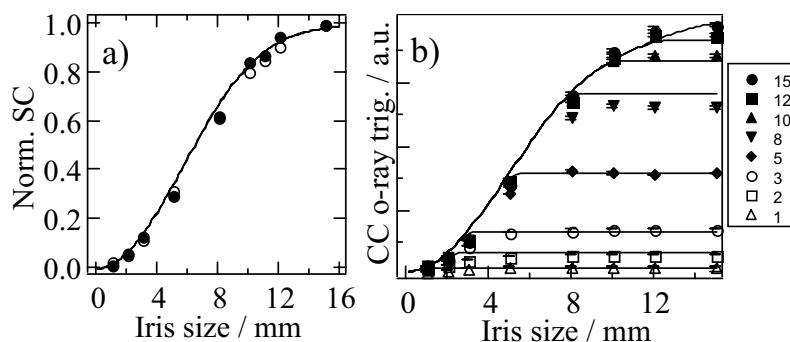


図4 結晶から 40cm の位置で測定した一光子計数率 (a)、および同時計数率の開口径依存性 (b) (同時計数率横の各数字はもう一方の光路の開口径)

広がった場合に予測される値と良く一致し、波動光学的に振る舞いを全て記述できる事が分かった。一方、同時計数率では、もう一方の固定した開口径に依存して飽和する開口径が異なる様子が見られ、光子間の量子相関を反映した広がり方を示している事が分かる。これらの事から、効率よく同時計数を得るには、単純に光子の強度分布の強いと事を取るだけでは駄目で、尚かつ、一方の開口径に応じて、最大の同時計数率を得る為の最適な開口径が存在している事が分かる。

2-2) 空間伝搬特性の数値解析

提案する Tuning Curve Filtering 法は、結晶厚や励起光のビームプロファイルに起因したパラメトリック蛍光対の位相不整合量の影響も加味した光子対の波長・出射角依存性 (Tuning Curve、チューニングカーブ) に対して、検出用光学系や検出器の空間的、周波数的な透過率の関数を定義し、順次チューニングカーブにかけ算を行うと言った単純なスキームによって量子相関光子の空間伝搬特性を計算する手法である。これまでの量子相関光子の伝搬の解析においては、周波数面あるいは K ベクトル空間のいずれか一方を δ 関数的に近似し、もう一方の情報のみにおいて解析的に伝搬を計算する手法が用いられてきた。本手法では、数値解析的に伝搬解析を行う事によって、周波数面および K ベクトル空間の両方において解析を行う事ができるため、空間フィルターと周波数フィルターの光子対に及ぼす影響を両方同時に取り込む事が可能となっている。また、数値解析的に計算を行うので、計算に仮定を必要とせず、任意の光学系内の伝搬について解析が可能であるといったメリットを持つ。

図5に typeII パラメトリック下方変換により発生する量子相関光子に対する本手法の概念的なスキームの図を示す。(a)は計算モデル、(b)は結晶厚、ビーム径を考慮したチューニングカーブを示している。干渉フィルター透過後のチューニングカーブ(c)は、周波数に対する干渉フィルターの透過率をチューニングカーブに加味している。また、開口の影響を検出角に対して矩形関数型の透過率関数をカーブ(c)に更にかけて算し、開口径を通

過する光子と相関を持つ光子のみを残したものがカーブ (d) である。この結果、開口径を通過した後同時に同時計数される光子数のチューニングカーブが得られる。

本手法の有用性を確認するため、実際に解析モデルを仮定し、本手法を用いて計算を行うと同時に解析モデルと同じ光学系を構築し、実験的に伝搬特性の解析

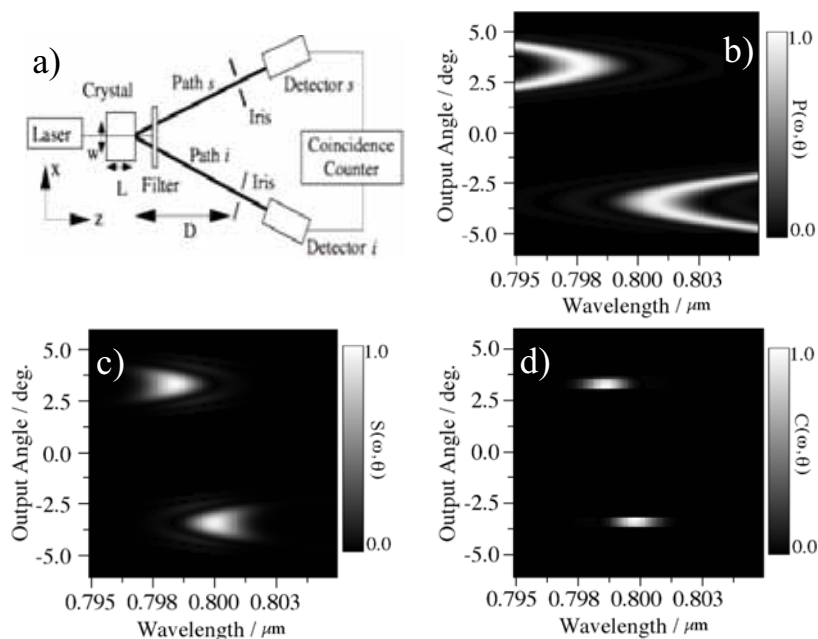


図5 Tuning curve filtering 法の概念図 (a)、計算モデル；結晶直後 (b)、周波数フィルター通過後 (c)、量子相関を考慮し、干渉フィルター、開口（下のパスのみに設置）を通過した後の波長-出射角度分布 (d)

を行い、計算結果と比較した。実験条件と同じパラメーターを用いて一光子計数率と同時計数率の開口径依存性を計算し、上述の実験結果と比較を行った結果を図4に実線として示す。図4は結晶からの距離 40cm において (a) 一光子計数率および (b) 同時計数率の開口径依存性を示しており、実線で示された計算結果と丸で示された実験結果がよく一致している事が分る。この結果より、既知の実験条件を用いることによって、最適な測定条件をあらかじめ数値解析から定量的かつ定性的に予測する事が可能となった。また、計算結果より、一光子計数率の空間的な広がり、波動光学的に決定されるのに対して、同時計数率の空間分布が、干渉フィルターの特性と位相整合条件および量子相関を考慮する事によって全て理解出来る事を示した。

また、Type-I パラメトリック下方変換によって発生する量子相関光子ビームの空間伝搬特性についても同様な測定を行い、用いる量子相関光子対ビーム源の特性に応じた光学系設計が必要である事を明らかにした。Type-I

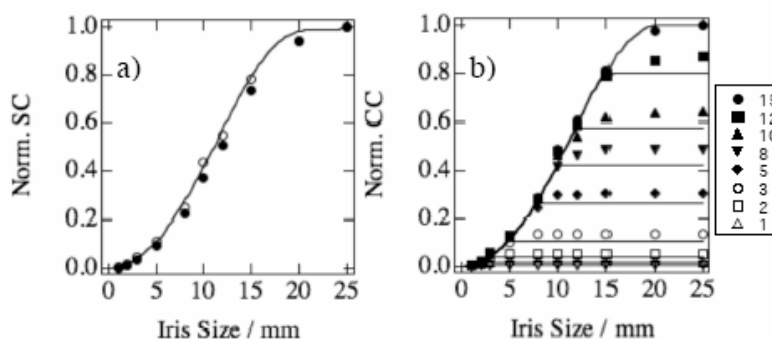


図6 結晶から 70cm の位置で測定した一光子計数率 (a)、および同時計数率の開口径依存性 (b) (TypeI の場合) (同時計数率横の各数字はもう一方の光路の開口径)

パラメトリック下方変換によって発生する量子相関光子ビームの開口径依存性を図6に示す。TypeIIの場合と同様に実験結果と良い一致を示し、この手法が汎用的に応用可能である事が分かる。

以上の結果から、量子相関光子ビームを結像する場合には、単純にコヒーレンスと用いる光学系の開口数を上げれば良いわけではなく、用いる量子相関光子対ビーム源の特性に適した光学系の設計が必要不可欠であることを確認し、量子相関光子対を効率良く得るためには最適な開口径が存在する事を示した。また、新たに提案した数値解析手法により実験条件を決定すればフィッティングパラメータ無しにもつれ合い光子の空間伝搬を予測する事が可能となった。

(3)ランダムナノ構造を用いた光増強効果の実験的・数値解析的解析

多光子吸収過程を増強させるための反応場として、ランダム構造を用いた光閉じ込め効果について実験的に検討を行った。検討課題(1)において明らかな様に、実験に一般的に用いられているパラメトリック下方変換を用いた量子相関光子発生方法では微弱な量の量子相関光子しか得られない。このため、微細構造を用いた量子相関光子を増強する場としてランダム構造の利用を検討した。特にナノ加工で用いる多光子吸収材料は一般的に基板上にシート状にコートされるものであるため、簡便かつ大面積に比較的均一な光閉じ込め構造を実現する必要がある。一方、高濃度の散乱体で構成するランダム構造は、多重散乱現象によって微小な空間に光を局在させることができるため、材料を選ばず、大面積化や作製が容易であると言った利点を持つ。この目的のため、ランダム媒質による光閉じ込め効果の実験的な評価および媒質中での多光子励起による光反応過程について検討した。また、もつれあい光子ビームを閉じ込めるために最適な構造の条件を探索するため、条件を変えた場合のランダム構造の共振器特性について時間領域差分法を用いた数値解析を行った。

多光子励起による光反応例として、希土類イオン含有ガラス粉末ランダム媒質においてアップコンバージョンレーザー発振の観測に成功した。発光強度分布及びスペクトルを測定した結果、光局在に起因した強い発光強度ピークと離散的な共鳴ピークを観測し(図7)、ランダム媒質が光共振器として働く事を確認した。また、観測されたしきい値が、これまでに報告されている1光子励起の場合とほぼ同オーダーである事を示し、ランダム構造中における多光子励起過程の増強効

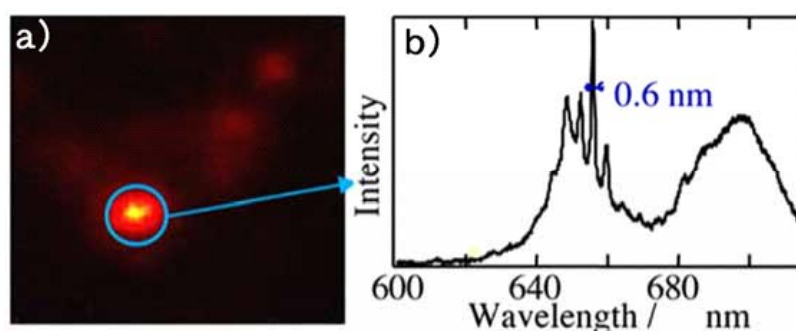


図7 (a)作製したランダム媒質中の発光強度分布、(b)発光スポットからの発光スペクトル

果の有効性を確認した。

また、量子相関光子用の光反応増強場のデモンストレーションとして、酸化亜鉛粉末を用いたランダム構造を作製した。

390nm の fs パルス照

射強度に応じて 400nm 付近の発光強度が光双安定性を示す事を確認し、ランダム構造による励起光の光閉じ込め効果に起因した現象である事を確認した(図8)。また、基本波である 780nm の fs パルスを用いた多光子励起によって同様の現象の確認を試みた。多光子励起では双安定性は確認されなかったものの、急激な発光強度の増大を観測し、量子相関光子を用いた共鳴多光子励起による光反応のデモンストレーション用試料の候補として利用できる可能性を示した。

このランダム構造の光増強効果の最適化を行うため、時間領域差分法を用いた数値解析用プログラムを作製し、ランダム構造の屈折率や空間構造の変化による共振器特性の解析を進めるとともに、光・物質相互作用の解析を試みるためレート方程式を組み込んだ解析プログラムの構築を行った。散乱体サイズ、濃度及びランダム構造サイズに依存した局在モードの共振器特性の変化を確認し、反応場を作製する際の最適な構造サイズに

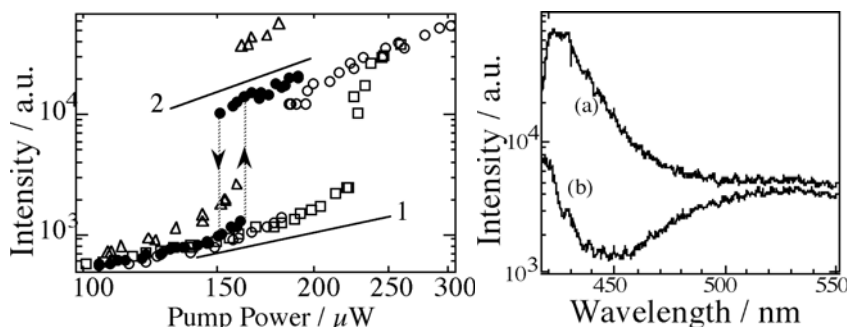


図8 酸化亜鉛粉末フィルムにおける光双安定性の観測. 左図: 青色発光強度の励起光強度依存性、右図: しきい値(a)以上、(b)以下における発光スペクトル変化の様子

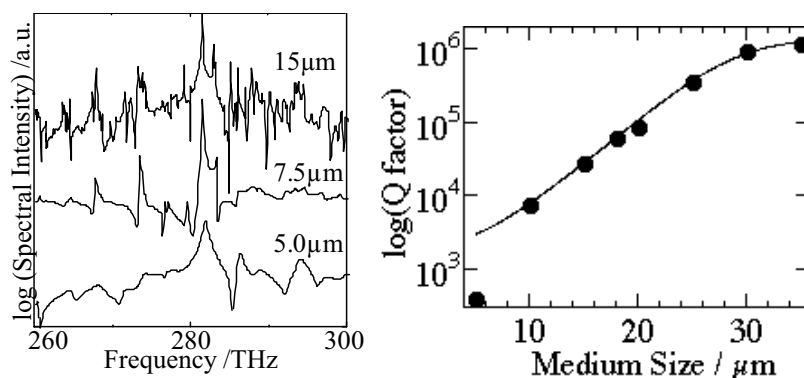


図9 Q 値の2次元ランダム構造サイズ依存性. 散乱体充填率: 40%、散乱体直径: 400nm、散乱体屈折率: 2.6

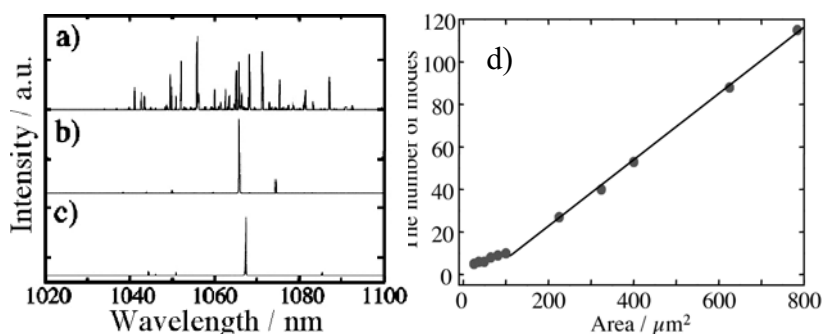


図10 発振スペクトルの構造サイズ依存性; 構造サイズ 25 (a)、15 (b)、5 μm (c)、および発振モード数の媒質サイズ依存性 (d) (励起レート 10^{10} s^{-1})

対する知見を得た。図9に2次元ランダム構造における光閉じ込め因子(Q 値)の構造サイズ依存性の結果を示す。結果より、散乱体の分散条件や形状に依存した光の局在長を反映して Q 値が変化する様子を確認し、ある程度の Q 値を達成する為の最小構造サイズが存在する事、および、あるサイズ以上では Q 値が飽和する事等を確認した。また、レート方程式導入FDTD 解析により、この構造のレーザー発振の構造サイズ効果について検討を進めた所、レーザー発振ピーク数が構造サイズの面積に比例して増加する事を示した(図10)。

(4) 回折限界を越えた干渉縞の発生と直接測定

本課題では、「量子相関光子」を用いた多光子ナノ加工技術の実現に向けた検証実験として、回折限界を越えた波長以下の間隔を有する干渉縞の発生およびその直接観測を目指した研究を行った。2 光子もつれ合い状態を用いたこれまでの干渉縞発生の報告では、古典光を用いた場合に比べて倍の周期の干渉縞が発生する事が幾つかのグループにより検証されているが、実際にもつれ合い光子を用いて波長以下のサイズの干渉縞を作製し、観測した報告は皆無である。よって、量子リソグラフィの実現を目指す上で波長以下の干渉縞を発生できる安定な干渉系を構築し、干渉縞を直接測定する事が重要な課題となる。この為には、(1)高品位のもつれ合い光子源部、(2)安定かつ波長以下の間隔を持つ干渉縞の生成部、および(3)波長以下の空間分解能で干渉縞を検出する検出部についてそれぞれ開発を行う必要がある。そこで、(1)原理検証のための量子相関光子用干渉系の提案・試作・評価を行い、(2)理論解析・数値シミュレーション手法により、任意の入力状態に対して提案する干渉系において発生する干渉縞の可視度について評価・検討を行うとともに、(3)回折限界を越えたもつれ合い光子の干渉縞の発生およびその直接観測の可能性について検討を行った。以下に各課題についての結果をまとめる。

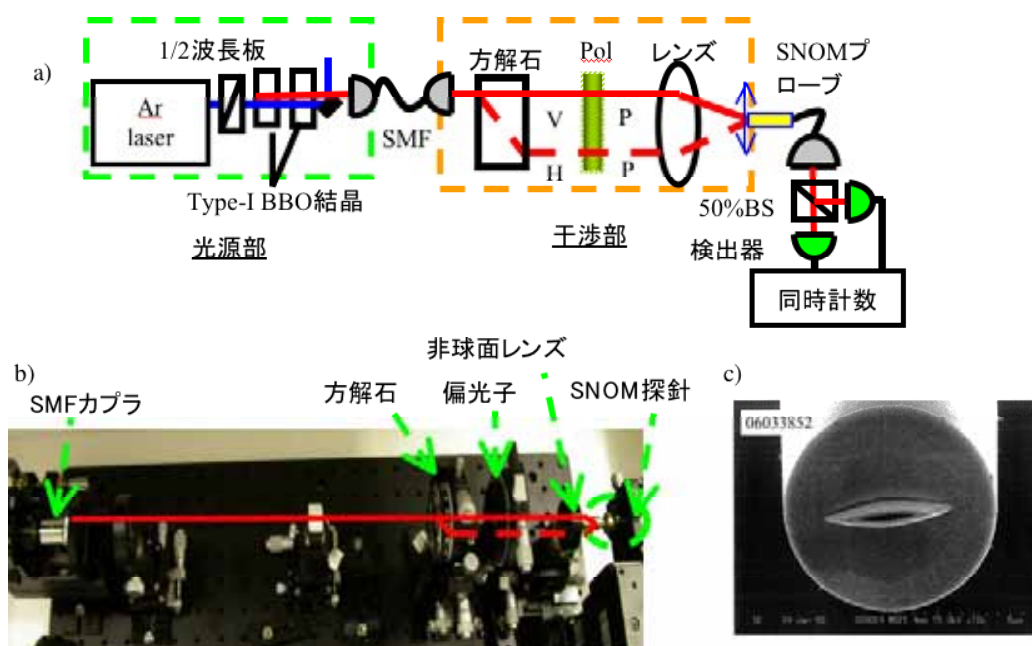


図 1 1 提案する量子相関光子用干渉系の概念図 (a)、干渉部の写真 (b)、および SNOM 探針の写真 (c)

4-1) 量子相関光子用干渉系の提案・構築・評価

非線形結晶から発生する量子相関光子が微弱であるため、波長オーダーの干渉縞を長時間にわたり安定に発生・観測する為の干渉系が必要不可欠である。この目的の為、図11に示す様な干渉系を構築し、その安定性および量子相関光子を用いた干渉縞の観測条件について検討を行った。本光学系では、2枚のBBO結晶からそれぞれ出射する直交した偏光成分を持つ量子相関光子ビームを方解石に通す事によって偏光によって空間的に光路を分け、各々の光路において偏光子により45°偏光成分を持つ光子のみを高NA対物レンズ下において干渉させる事によって、波長オーダーの干渉縞を作製する。この干渉系では、異なる偏光成分をもつ光子対の光路がほぼ同じ経路をたどる事から、温度変化や振動に起因した光路長差が生じないため、安定な干渉縞の発生が可能となる。作製した干渉縞は、近接場走査顕微鏡(SNOM)用探針(開口径300 nm)を一方向に走査しながら量子相関光子を検出する事により高い空間分解能で干渉縞を測定する。

この干渉系の安定性及び波長以下の間隔を有する干渉縞の発生について検証するため、出力安定化 He-Ne レーザーを光源に用いて干渉縞を発生させ、一点1秒積算・総測定時間30分で干渉縞を測定した場合と、一点110秒積算・総測定時間24時間で測定した場合に観測された干渉縞を比較した(図12)。その結果、両方の結果においてレーザー光の波長以下の干渉縞(縞間隔 541 ± 45 nm)が安定に得られる事を確認できた。このことから、提案した干渉系において24時間程度の連続観測が可能である事が明らかとなった。また、シングルモードファイバーからSNOM探針を含む干渉系の透過率を測定した結果、SNOMプローブ(楕円開口(長軸 $2\mu\text{m} \times$ 短軸 $0.2\mu\text{m}$))の結合効率 1.5×10^{-2} および干渉計の実効透過率0.72から、同時計数を1カウントするために要する時間は5秒程度に大幅に改善すると見積もる事ができた。これらの改善により、約17時間程度の連続測定により干渉縞2周期程度を測定する事が可能となった。

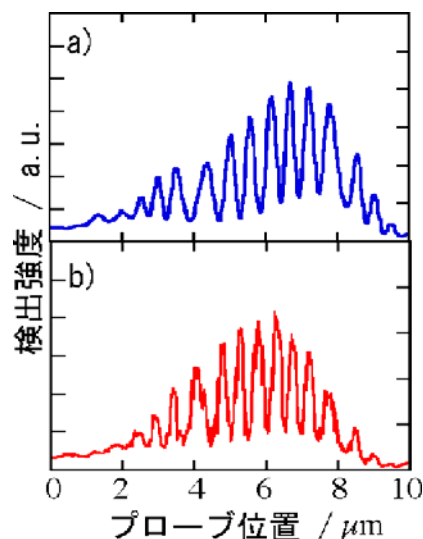


図12 He-Ne レーザーを用いた干渉縞の観測; 1点1秒積算で総測定時間30分測定した場合(a)、1点110秒積算で総測定時間24時間測定した場合の干渉縞(b)

4-2) 量子相関光子源の評価と得られる干渉縞の評価

干渉縞の発生にはもつれ合い光子の入力状態の品質が大きく影響し、光源及び光学系において、光学ロスやミスアライメント、シングルモードファイバー中の偏光の回転等の要因により、理想的な光源が得られる事は皆無である。このため、偏光もつれ合い状態の品質が低下し、観測する干渉縞の観測が困難になる可能性がある。そこで本研究課題では、直交する2枚

の結晶から発生し、シングルモードファイバーに結合後の偏光もつれ合い状態を状態トモグラフィ測定により実験的に評価を行ったのち、実験的に得られた状態密度の結果から得られる干渉パターンの推定を行うため、任意の入力状態により生成される干渉縞の推定を行う手法を構築した。また、この手法から逆に偏光回転等の補正量を見積り、シングルモードファイバーから出射される偏光もつれ合い状態の補正を行うことによって、観測される干渉縞の改善を目指した。

本手法では、結晶直後で得られる入力もつれ合い状態(密度行列 ρ)から光学系を通して、検出面で得られるもつれ合い状態(密度行列 ρ_m)の間の関係式を、各光学部品における透過率や偏光

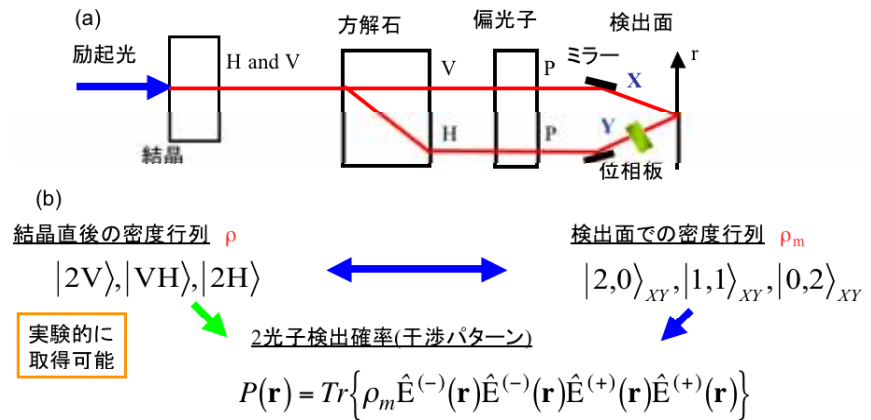


図 1 3 計算に用いたモデル (a)、および提案する計算手法の概念図 (b)

回転を表す行列に置き換え、順次かけ算する事により解析を行った。最終的に検出面で 2 光子検出した場合の 2 光子検出確率 P を ρ_m より求め、干渉パターンを見積もる計算を行った。よって、結晶直後の密度行列から干渉パターンを見積もることが可能となる。図13に使用した計算モデルと計算の概念図を示す。

この提案手法の正当性を確認するため、任意の入力状態としてこれまでに解析が行われている Werner 状態を用いて干渉縞がどのように現れるのかを計算し、従来の方法から計算された結果と良い一致を示す事を確認した。また、このもつれ合い状態を評価する尺度として一般的に用いられているフィデリティと干渉パターンの関係性を Werner 状態を用いて検討した所、フィデリティと干渉パターンの明瞭度の間には何らかの相関があ

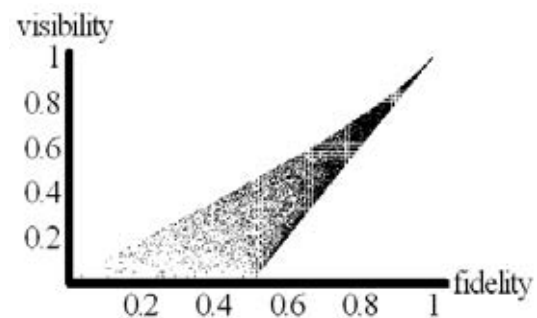


図 1 4 フィデリティと観測される干渉縞の明瞭度の関係 (入力状態として Werner 状態を仮定)

ることが分かるものの、フィデリティから明瞭度は一意に決まらないことがわかった(図14)。これは干渉パターンやその明瞭度を議論するためには、一般的に量子光学の分野で用いられているフィデリティだけでは不十分であることを意味する。つまり、フィデリティの高い光源を作製しても明瞭な干渉縞が得られる保証とはならない事が明らかとなり、実際に実験的に得た状態密度から干渉縞の推定まで行える本手法の有効性が明らかとなった。

実際に実験的に得られた状態密度と本手法を用いて、提案する干渉系で得られる干渉縞の推定を行った結果が図15である。このとき状態トモグラフィ測定により、シングルモードファイバー直後で得られる偏光もつれ合い状態の状態密度を測定した結果が図16である。0.74程度の Fidelity を得ることができ、量子的な偏光もつれ合い状態が生成している事が分かった。図15の結果から、状態密度分布やフィデリティの計算では十分量子的な振る舞いを示しているにも拘らず、観測される干渉縞のビジビリティが非常に低い事が分かった。これは光子対がシングルモードファイバーを通り、干渉系に導入される際にファイバー中で偏光が回転し、もつれ合いの度合いが低下している事が原因である事が解析から明らかとなり、シングルモードファイバー後の偏光もつれ合い状態の補正・調整が必要である事が分かった。さらにこの結果から、入力状態に施すべき偏光回転の補正量の推定を行い、ファイバー出力後の偏光もつれ合い状態の補正を試みた(図17)。その結果、補正前後に得られた密度行列を比較するとそれほどの差異は見られないものの、干渉縞のビジビリティが 20%から 40%に改善する事を確認し、長時間測

定時よるトライアンドエラーの調整ではなく、数値解析的な評価によって簡単に理想的パターンにより近い干渉パターンを得られる様になった。ただ、ビジビリティが100%とまらないのは、ファイバー出力後の偏光もつれ合い状態にインコヒーレントなもつれ合っていない成分がシングルモードファイバーへの結合の段階で混じっているため、偏光面の回転補正のみでは補正できていない為である。しかしながら40%のビジビリティが期待できる事から、次節において述べるように、

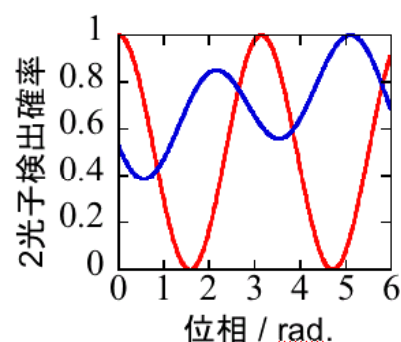


図15 実験的に得られた密度行列から推定された干渉縞パターン (青線)と理想的な純粋状態から得られる干渉パターン (赤線)

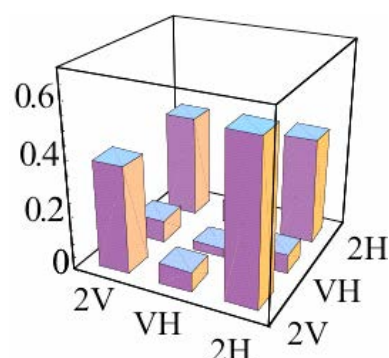


図16 シングルモードファイバー直後で状態トモグラフィ測定により実験的に得られた入力偏光もつれ合い状態の密度行列

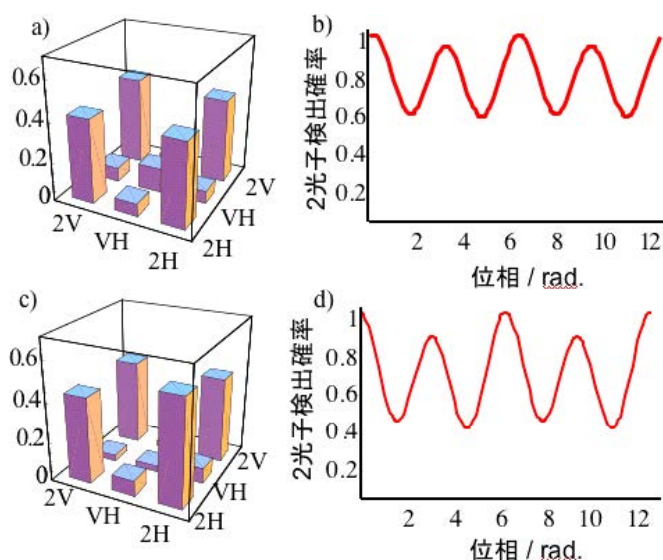


図17 密度行列を用いた干渉縞の数値解析に基づく、シングルモードファイバー通過後の入力偏光もつれ合い状態の補正効果の計算；補正前 (a), (b)、補正後 (c), (d)

この状態において干渉縞の直接測定を行った。

4-3) 回折限界を越えた波長以下の干渉縞の実験的観測

以上の結果を踏まえ、量子相関光子用干渉系と光源部を接続し、量子相関光子を用いて回折限界を越えた波長以下の干渉縞パターンの発生と観測を試みた。励起光として Ar イオンレーザー (351nm, 300mW) を BBO 結晶に入射させ、干渉フィルター (中心波長 702nm、バンド幅 2nm) を通過した偏光もつれ合い状態を得た。シングルモードファイバー直後において、同時計数率 5×10^4 counts/s、ビーム径約 1mm であった。干渉系に導入後、アスフェリックレンズ (NA0.65) で集光しながら干渉させ、SNOM 探針により量子相関光子を検出した。この時の集光スポット径は約 $7\mu\text{m}$ とした。SNOM 探針の位置を 50nm ステップ移動させる毎に同時計数および一光子計数を 5 分間積算し、移動距離とカウント数をプロットした。総測定点数は 80 点で、総測定時間は 6.7 時間であった。

図18に測定結果を示す。図中の実線(a)、(b)がそれぞれ同時計数および一光子計数のプロットを表す。また、図中の実線(c)は、測定を行う前に同じ光学系にレーザーダイオード (LD、波長 690nm) を入射して測定した干渉縞を表す。一光子計数の場合 (図中実線(b)) には、図に示す様になんのパターンも得られず、単に量子相関光子の集光形状

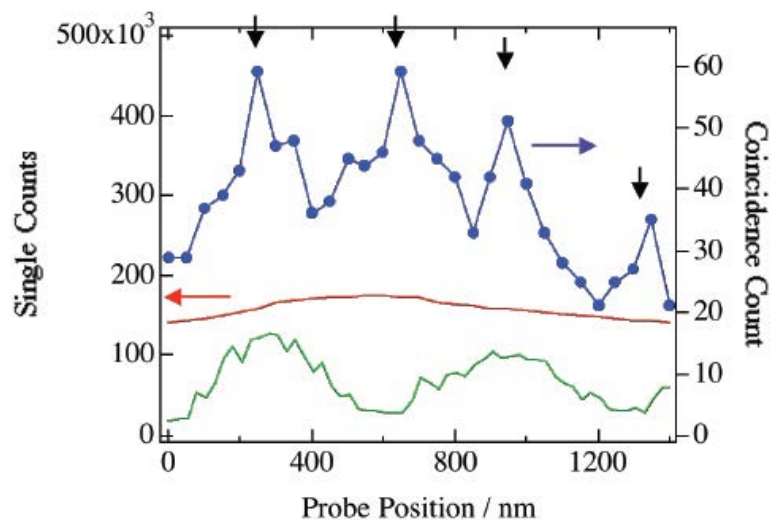


図18 提案した干渉系において観測した同時計数 (a)、一光子計数における干渉パターン (b)、および LD 光を入射した場合に観測される干渉パターン (c)

を反映したガウス型の強度分布を示しているのみである。この結果は、干渉系に用いた方解石において、偏光を利用して空間的に光路を分ける際に、光路差が約 6.8mm となっており、バンド幅 2nm の干渉フィルターによって決定されるコヒーレンス長よりも長い値となっている為、干渉がおきていないと解釈できる。

一方、同時計数では、量子相関光子のコヒーレンス長は用いた励起光のコヒーレンス長で決定されるため、一光子計数とは異なり、干渉縞を観測する事が可能となる。結果を見ると (図中実線 (a))、S/N、カウント数が悪いものの、約 340nm の間隔で周期構造が現れているのが分かる。この間隔は、LD による測定で得られた、縞間隔約 700nm の干渉パターンと比較すると明らかな様に、同時計数で得られた干渉縞では間隔がほぼ半分となっている事から、超解像干渉縞の観測に成功したと言える。

(2)研究成果の今後期待される効果

量子相関光子を用いた多光子ナノ加工技術開発の一環として回折限界を越えた干渉縞の直接観測を試み、関連した幾つかの要素技術、解析手法の構築を行った。その結果、①実験的に得られたパラメーターを用いてもつれ合い光子の伝搬特性や入力状態から得られる干渉縞の予測を行う簡便な手法の提案を行い、実験的に良く一致する事を確認した。②偏光干渉系と近接場顕微鏡を組み合わせ、波長オーダー以下の干渉縞を長時間安定に測定できる干渉系の構築に成功した。③実験的に決定した入力もつれ合い状態から任意の干渉光学系を伝搬した際に得られる干渉パターンを推定する手法を提案し、従来入力状態を評価する為に用いられてきたフィデリティ等の指標が必ずしもビジビリティの高い干渉縞の発生を保証するものではない事を確認し、以下にインコヒーレント成分を除去できるかが干渉縞生成のキーポイントである事を明らかにした。④以上の結果を踏まえ、干渉系により量子相関光子を用いた干渉パターンの測定を行い、回折限界を越えた波長以下の干渉縞の直接観測に世界で初めて成功した。

以上の結果は、量子リソグラフィーの実証実験として意味が有るだけでなく、安定な干渉系や数値解析的な予測手法等の要素技術は量子リソグラフィーのみならず量子相関光子を用いた量子光学分野全てに応用が展開されるものと期待している。

今後の展開として、量子リソグラフィーでは、他の研究グループの成果（多ビーム干渉露光系や金属ナノ構造を用いた光増強場）と組み合わせ、実際に色素膜等に量子相関光子を照射し、実際に分子や原子と相互作用した結果の発光分布等によって干渉パターンを作製する事である。最終ゴールとして、レジストフィルムにおいて同様な実験を行い、量子相関光子を用いたナノ加工のデモンストレーションを実際に行う事である。

3.3 量子相関光子による多光子吸収過程およびその発生を実現するための分子材料開発 (産業技術総合研究所 鎌田グループ・松下電工 松嶋グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

(1) 多光子反応を効率的に誘起することが可能な材料・反応場の創出

もつれ合い光子によって形成した超解像光学パターンを忠実に転写する感光材料開発は、本プロジェクトの目指したナノ加工技術開発に必要な不可欠な材料である。古典的な2光子吸収の場合、 $\text{GW}/\text{cm}^2 \sim \text{TW}/\text{cm}^2$ オーダーのピーク光強度を持つフェムト秒レーザーを用いることで既存の感光性ポリマーでもその光学パターンを記録する事ができる。しかし、もつれ合い光子を用いる場合、現在発生可能なもつれ合い光子ビームの強度が古典光の強度よりはるかに弱いということに加え、もつれ合い光子の密度を上げすぎると、もつれ合っていない2つの光子による古典的2光子吸収が生じてしまうという原理的な制限がある。このために、従来よりも格段に2光子吸収感度の高い感光材料が必要となる。

感光材料の感度を決めるのはその材料中に含まれる発色団(クロモファ)の感度である。既存のレジスト等の感光材料は1光子吸収に最適化されたものであり、2光子吸収については全く考慮されていない。そのため、まずは2光子吸収特性の優れたクロモファを用いる必要がある。2光子吸収特性の優れた発色団、すなわち、2光子吸収色素はこの数年、研究開発が盛んになって来ている。例えば、分子1個あたりの2光子吸収能を示す2光子吸収断面積(単位 GM, $1\text{GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s 光子}^{-1} \text{ 分子}^{-1}$)は最適化されていないレジスト材料等では1～数 GM のオーダーであるのに対して、近年開発された2光子吸収材料では数百 GM を越えるようになってきている。このような優れた2光子吸収色素を用い、さらなる感度向上の方法を探るのが当グループの目的である。その目的のため、本グループにおいては、まず再現性かつ信頼性に優れた2光子吸収断面積の測定法の確立に注力し、松嶋グループと共に2光子吸収レジスト材料の開発を行った(平成16年4月の本グループの発足以前より松嶋グループに協力を行ってきた)。また、三澤グループとの共同推進により、2光子吸収感度の向上を目指して、本グループが以前より開発してきた2光子吸収色素を固定化して配向制御した材料を作製し、その感度増強のメカニズムを詳しく検討した。

1-1) 再現性かつ信頼性に優れた2光子吸収断面積の測定法の確立

2光子吸収材料の開発に先立って、再現性かつ信頼性のある2光子吸収断面積測定手法の確立が必要である。2光子断面積の主な測定法としては2光子吸収によって誘起される蛍光の強度を測定する「2光子誘起蛍光法」と2光子吸収による透過率の変化を測定する「強度依存透過率測定法」ならびに「Z-scan」法がある。

蛍光法は測定系の構築が比較的容易で、かつ測定の感度が高いとの利点があり、測定結果が2光子励起によって生成した励起状態からさらなる高励起状態への遷移である「励起

状態吸収」の影響を受けない。しかし、得られる情報は2光子吸収断面積と蛍光量子収率の積であり、2光子吸収断面積を求めるためには事前に蛍光量子収率を知る必要がある。蛍光量子収率は1光子励起による蛍光測定から求められ、2光子励起の場合も変わらないとの仮定を用いて、2光子吸収断面積の決定が行われる。通常、高励起状態は速やかに蛍光状態である最低励起状態の最低振動準位に失活するというKasha則が成り立つと考えられるために「1光子励起と2光子励起では蛍光量子収率が変わらない」との仮定はあながち的外れのものではない。しかし、全ての場合において、そうであるとの保証は全くない。さらに、蛍光法では絶対法で断面積の値を決めるのは極めて難しく、標準試料との比較により相対法で決める必要がある。しかしながら、2光子吸収断面積の報告値は研究機関ごとに大きくばらついており、信頼性ある標準試料が存在していないとの問題がある。そこで、本グループではこのような仮定が不要で、なおかつ絶対法による断面積決定が可能である方法として、2光子吸収による透過率変化を直接測定するZ-scan法に着目し、同法に基づく2光子吸収特性の測定系を構築してきた。

前述の通り、Z-scan法等の透過率測定法では励起状態吸収の影響を受けるが、フェムト秒レーザーパルスの利用と、詳細な入射光強度依存性の検討により、この影響を最大限除外するよう注意を払った。図1にその測定光学系のブロック図を示す。

(ここで、図中の記号は以下の通り：CC, チョッパー制御；MC, チョッパー；BS, ビームスプリッター；L, 平凸レンズ；PS, 電動ステージ；S, 試料；A, アパーチャー絞り；ND, ND フィルター；PD0, PD1, PD2, シリコンダイオード (closed-aperture 測定用, open-aperture 測定用, 入射光強度参照用)；fs-OPA, フェムト秒光パラメトリック増幅器)。

測定のための光源には、再生増幅モードロック Ti:サファイアレーザーおよびそれによって励起された光パラメトリック増幅器からのフェムト秒パルスを利用した(パルス幅:約 120 fs)。

任意の波長のレーザーパルスをサンプルに照射しながら、サンプルを電動ステージ上で光軸(Z軸)に沿って水平移動すると、サンプルが非線形吸収を持つ場合その位置に応じて透過率が変化し、光強度の最も強い焦点位置で透過率最小(吸収最大)となる。この観測される透過率は、入射光パルスが空間的、時間的にガウス関数型の場合、

$$T(\zeta) = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha L)}{\sqrt{\pi} q(\zeta)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q(\zeta) \exp(-x^2)] dx \quad (式 1)$$

で与えられる。ここで、

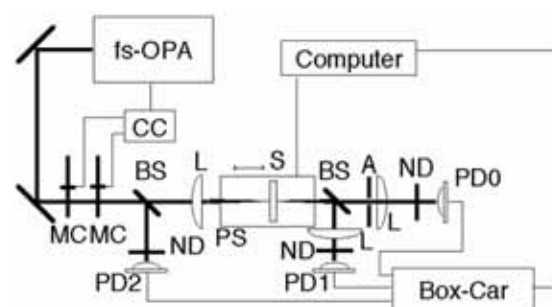


図1 Z-scan法の光学系

$$q(\zeta) = \frac{q_0}{1 + \zeta^2}$$

であり、 $\zeta = (z - z_0)/z_R$ はレイリー長 z_R によって規格化された試料位置である (z_0 は焦点位置)。また、 R は試料セル表面でのフレネル反射係数、 α は 1 光子吸収係数、 L は試料長である。 q_0 は 2 光子吸光度であり、焦点における軸状ピーク光強度 I_0 とは

$$q_0 = \alpha^{(2)}(1 - R)I_0L_{\text{eff}} \quad (\text{式 2})$$

の関係がある。すなわち、 q_0 は入射レーザー強度に比例した値となり、比例係数からサンプル固有の 2 光子吸収係数 $\alpha^{(2)}$ が決定される。なお、ここで L_{eff} は試料の実効長で、 $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ である。こうして求められた $\alpha^{(2)}$ と試料中の色素濃度から 2 光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ が最終的に決定される。

この際、式 2 で示される比例関係が成り立っているかどうか、得られた測定結果の品質を表している。先に述べた励起状態吸収が存在する場合は、2 光子吸収とそれに続く励起状態による 1 光子吸収のために全体では 3 光子吸収と同じ強度依存性を示し、その結果得られる $q_0 - I_0$ プロットはもはや原点を通る直線ではなくなり、放物線へと変化する。そこで、全ての測定について、同一波長、同一試料について数点の異なる入射パワーでの測定を行って、 $q_0 - I_0$ プロットを作成し、励起状態吸収が含まれない良好な比例関係を示すものを吟味して、2 光子吸収としての解析を行った。Z-scan 測定法自体、試料位置ごとに光強度が異なるので、さらに入射光強度を変える事は、同じパラメーターを二重に変えている事でもあるが、得られた透過率の試料位置依存性のデータ (Z-scan トレース) への理論式のフィッティングの結果の良否だけでは分かりにくく、 $q_0 - I_0$ プロットを作成することではっきりと認識できる利点がある。

ここで、もうひとつ強調すべきことは、用いた入射パルスの空間的・時間的プロファイルに応じた理論式を用いて解析する事の重要性である。既報の論文では用いたレーザーパルスの特性に関わらず、理論的取り扱いが簡単な Top hat 型 (平面波) 型の空間分布と矩形のパルス形状 (パルス幅内は一定の光強度) を仮定して解析が行われる場合が散見される。しかし、図 2 に示すように同じ透過率を示しても、その 2 光子吸光度 q_0 は、パルスの空間的・時間的特性により異なり、そのずれは 2 光子吸収が強くなるにつれ著しく大きくなる。そこで、用いるパルスの空間的・時間的分布を整形、測定し、その結果に最も近い理論式である式 1 を用いて解析を行った。

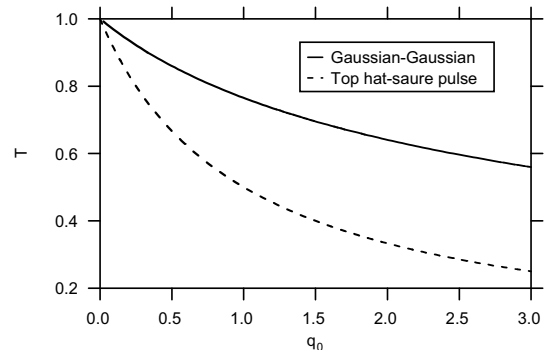


図 2 入射パルスの空間的・時間的特性の違いによる 2 光子吸光度 q_0 と透過率 T の関係

本光学系を用いた 802 nm における Z-scan 法により、レーザー色素として知られるローダミン 610 を含むポリメタクリル酸メチル(PMMA)のアセトン/エタノール溶液についても 2 光子吸収測定が良好に行えることを確認し、その後の研究に用いた。

(2) 大きな 2 光子吸収断面積を有する色素分子の設計開発と評価

多くの分子の 2 光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ は 0.1-10 GM 程度のオーダーであることが知られている。蛍光色素としてよく知られているフルオレセインやローダミン B は比較的大きく数十から百数十 GM 程度である。これに対し、この数年、2 光子吸収材料が 3 次元光メモリーや光造形、2 光子励起蛍光顕微鏡、光制限素子、2 光子光線力学療法等、様々な応用分野で注目を浴びるなか、高効率な 2 光子吸収の達成に向けて $\sigma^{(2)}$ 値を増大させる分子

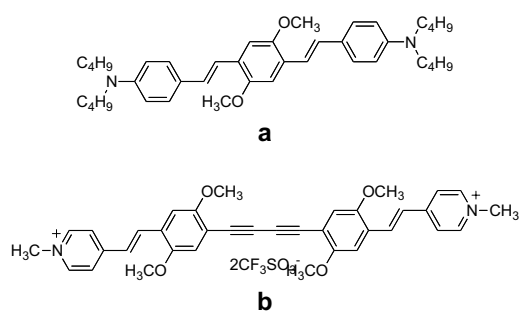


図 3 典型的なフェニレンビニレン骨格の 2 光子吸収色素 (a) とジアセチレン型 2 光子吸収色素 MPPBT (b)

設計への関心が高まっている。これまで大きな $\sigma^{(2)}$ 値を持つものとして、剛直な π 共役系との観点からフェニレンビニレン基やフルオレン基といった、芳香族を含む 2 重結合を中心骨格に持つ色素化合物が提唱されてきた(図 3(a))。これに対し我々は別の剛直な π 電子系として、線形吸収ピークの長波長化を抑制しながらも非線形光学特性を増加させるという興味深い特性が予測されている、3 重結合からなるポリイン系に注目し、特にジアセチレン基を中心骨格とした色素化合物の設計と開発を行ってきた(図 3(b))。この化合物をジメチルスルホキシド(DMSO)溶液として、前述の Z-scan 法により 2 光子吸収スペクトルを測定したところ、波長 650-800 nm 付近に強い 2 光子吸収を示した。値の最大値は 732 nm で 850 GM とかなり大きな値を示し、さらに可視光域では波長 650nm 以下で急激に増大し、波長 570nm では 2500 GM にまで達した。この結果は、前述の励起状態吸収の影響を受けないフェムト秒パルスによる測定としてはかなり大きな値を示しており、ジアセチレン系の中心骨格を持つ化合物の 2 光子吸収材料としての可能性を示すものである。ただ、本プロジェクトでは現在 800 nm のもつれ合い 2 光子の発生系に関して研究を推進してきたため、MPPBT の最大の 2 光子吸収断面積をそのまま利用することができる訳ではない。800 nm においては約 400 GM と 732 nm での極大値の半分にすぎない値となってしまう。したがって、800 nm において 2 光子吸収断面積のより大きい分子系、ならびに断面積を向上させるような分子環境が必要である。

(3) 2 光子吸収色素固定化材料の作製と評価

2 光子吸収色素をベースとした材料を考えた場合、色素を高分子媒体等へ分散させる等、

固定化状態で使用する場合も多いと考えられるが、その場合、固定化状態における2光子吸収色素分子自身の2光子吸収断面積や、材料中での色素分子の会合、配向等が、材料設計上で重要になる。本

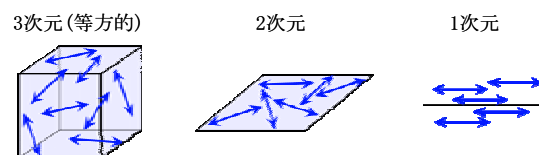


図4 直線状色素の分子配向の自由度

研究では、分子レベルの観点で広い2次元平面を有するナノ層状無機化合物、とりわけカチオン交換性粘土を2光子吸収色素のホスト媒体として採用した。粘土の高い平面性は、色素分子の運動抑制や配向制御に寄与することが期待され、色素溶液の場合に比べて大きな2光子吸収特性を示す可能性がある(図4)。これまで2光子吸収断面積が報告されている色素系の殆どは3次元的に分子がランダム配向した等方的な溶液あるいはポリマー膜などを媒体として計測されている。2光子吸収断面積は分子あたりの三次非線形光学特性を表す第二超分極率の虚部で与えられ、それは分子に固定した座標系で測られるテンソル量である。このため、分子が3次元ランダム配向している場合は、入射直線偏光に対して方向平均を取った量が巨視的に観測される量となる。この場合その方向平均因子は、方向余弦の4乗を空間平均した

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos^4 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{1}{5}$$

となり、2次元の場合は、

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \cos^4 \theta d\theta = \frac{3}{8}$$

となる。逆に3次元を基準にすると2次元に配向が制限された場合は $1/5:3/8=1:1.875$ と約2倍2光子吸収感度が増大する事が期待される。前述の高い2光子吸収断面積を有するジカチオン型色素分子 MPPBT(図3)をゲストとして粘土の表面あるいは層間にイオン交換吸着させ、MPPBT/粘土複合体を作製した。この複合体について2光子吸収特性の評価を行い、これらを均一溶液等の媒質中における光学特性と比較した。

3-1) MPPBT/粘土複合体膜の作成とキャラクタリゼーション

MPPBT/粘土複合体の作成は、まずカチオン交換性合成粘土(スメクトンSA)を水中に分散させ、粘土のナノ層状構造を解きほぐし、アニオン性を持つ粘土層(ナノシート)とNaやMgの金属カチオンをバラバラにした状態に、MPPBT/DMSO溶液を加える。この際に、金属カチオンがMPPBTカチオンと交換され、MPPBTがナノシートに吸着される。得られた分散液を石英基板上にキャストし、溶媒を乾燥さ



図5 MPPBT /粘土複合膜の外観

せることで、膜厚 $1.8\ \mu\text{m}$ の MPPBT/粘土複合体膜が得られた (図 5)。分散液を濾過すると、濾液は無色であり、固体部分は MPPBT の明るいオレンジ色に染まるため、MPPBT は仕込み量全量が複合体薄膜中に取り込まれたものと考えられる。複合体膜中での MPPBT 濃度は、交換可能なカチオン容量 (Cation Exchangeable Capacity, CEC) に対しての比率で表され、作成した複合体膜では 20% (即ち 20% vs. CEC) であった。

複合体膜中で MPPBT がどのように粘土に取り込まれているかを調べるために、X 線回折の測定を行ったところ、 $2\theta = 7^\circ$ 付近に底面間隔 $12.6\ \text{\AA}$ に相当する強い回折ピークを得た (図 6)。粘土層 1 層 (ナノシート) の厚みは $9.6\ \text{\AA}$ である事が事前に分かっているため、ナノシート間の間隔は $3\ \text{\AA}$ であり、

これはほぼ MPPBT 分子の厚みに相当する (図 7)。したがって、複合体膜中では MPPBT 分子はその π 平面がナノシートの表面に向き合う形で、単分子層でインターカレートしており、分子配向のみならず分子内回転も大幅に抑制されていると考えられる。

3-2) MPPBT/粘土複合体膜の線形光学特性

2 光子吸収の測定に先立ち、得られた MPPBT/粘土複合体膜 (試料 C) および、その作成の前段階で得られる MPPBT の極性有機溶媒 (DMSO) / 水溶液 (試料 A) と MPPBT/粘土複合体の分散液 (試料 B) の線形光学特性を調べた。試料 A, B および C の 1 光子透過吸収スペクトルを図 8 に示す。それぞれの吸収極大波長は $452\ \text{nm}$, $482\ \text{nm}$, $508\ \text{nm}$ と、MPPBT の存在環境に応じて大きなスペクトルシフトを示す。また、1 光子励起蛍光スペクトル測定を行ったところ、試料 B における MPPBT の 1 光子励起蛍光量子収率が、試料 A のそれに比較して 6 倍以上に増大することが明らかとなった。これらの事実により、存在環境に応じて MPPBT は大きな摂動を受けていることが示唆された。

この「存在環境」がいわゆる溶媒効果のような分子を取り巻く媒体の誘電率の効果であるのかどうかを調べるために、誘電率が 20 から 47 にわたるアセトン、アセトニトリル、

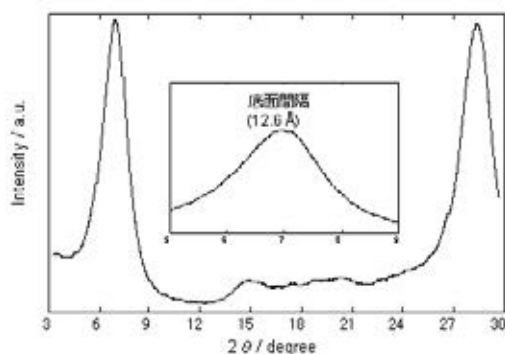


図 6 複合体膜の X 線回折

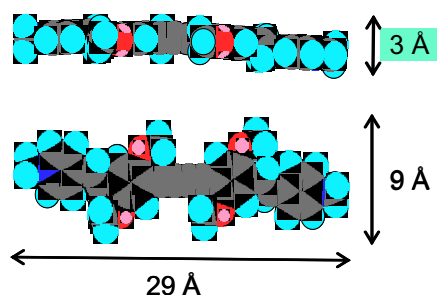


図 7 MPPBT の分子サイズ

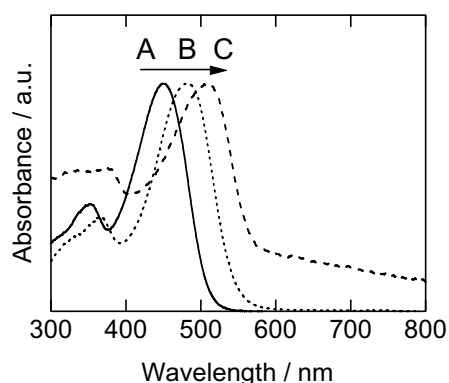


図 8 各試料の 1 光子透過吸収スペクトル

メタノール、エチレングリコール、DMSO といった種々の溶媒での MPPBT の吸収、蛍光スペクトルの測定を行った。その結果、先に述べたように吸収極大波長が試料 A から B、B から C ではそれぞれ 30 nm、26 nm と大きく長波長シフトするのに対して、これらの溶媒間でほとんど変化せず (5 nm 未満)、試料 A から C の間での環境の変化は単なる誘電率の変化以上の効果が生きていることが示唆された。

また、ストークスシフトはエチレングリコールが 112 nm とわずかに小さいのを除き、これら溶媒中では 120-125 nm とほぼ一定であった。粘性の高いエチレングリコール中でストークスシフトが小さいことは、励起後の分子内の構造変化が少ないことを示しており、試料 A、B、C で 131, 103, 96nm とストークスシフトが順次減少することは、試料 B での粘土層への吸着、試料 C でのナノシート層間へのインターカレーションによって、分子内構造変化が抑制されていることを示しており、X 線回折の結果得られた結果と対応する。

3-3) MPPBT/粘土複合体膜の 2 光子吸収特性

MPPBT/粘土複合体の薄膜状試料 (試料 C) の 2 光子吸収特性は、フェムト秒光パラメトリック増幅器を光源とする前述の Z-scan 法を用いて測定した (パルス幅: 110 fs)。測定によって得られる試料位置に対する透過率の変化 (Z-scan トレース) は、通常焦点位置に向って滑らかに透過率が減少し、焦点位置に対して対称な形状となる。しかし、試料 C では図 9(a) に示すように、複雑な形状を示した。これらの形状は試料面内の位置によって異なるため、試料内の不均一性による光散乱の影響と考えられる。しかし、いずれの箇所でも入射光強度を上げる (図 9(a) の上から下へ向って) と焦点位置付近の透過率が低下して凹みが現れ、非線形吸収が生じていることが分かる。

そこで、非線形吸収が見られないように入射光強度を弱めて測定した Z-scan トレースを、そのプローブ位置での光散乱パターンを示すものとして補正を行ったところ、通常の場合と同様な滑らかな変化を示す Z-scan トレースが得られ、これについて先に述べた空間的・時間的ガウス型パルスに対する理論モデルを用いて解析を行っ

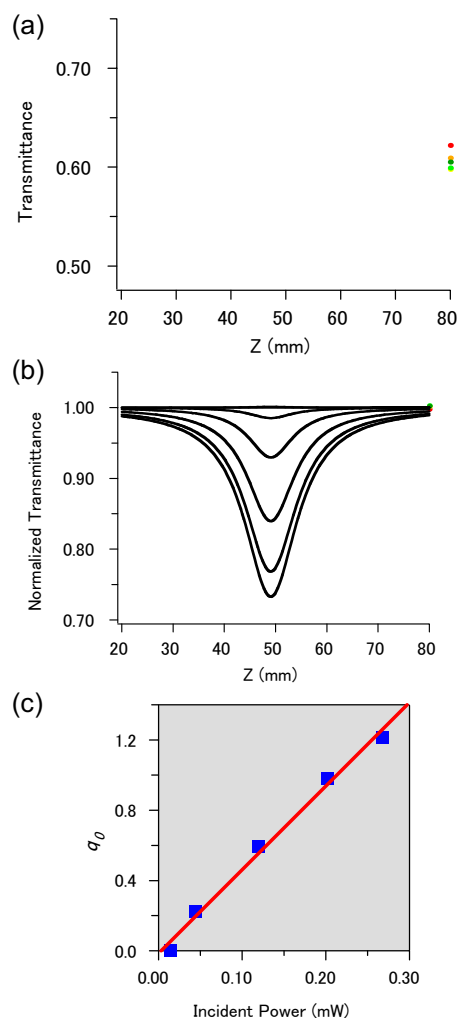


図 9 試料 C で得られる典型的な Z-scan トレース (a)、光散乱の補正を行ったもの (b)、2 光子吸収度と入射光パワーの関係 (c)

た (図 9(b))。解析の結果得られた、 q_0-I_0 プロット (図 9(c)) は良好な比例関係を示し、観測された非線形吸収は 2 光子吸収によるものと帰属された。このように散乱がある試料について Z-scan 測定の解析はこれまで報告されておらず、このように解析が可能になった点は、測定・解析技術の進歩として重要である。最終的に図 9(c) のプロットの傾きから、2 光子吸収断面積 $\sigma^{(2)}$ を算出した。

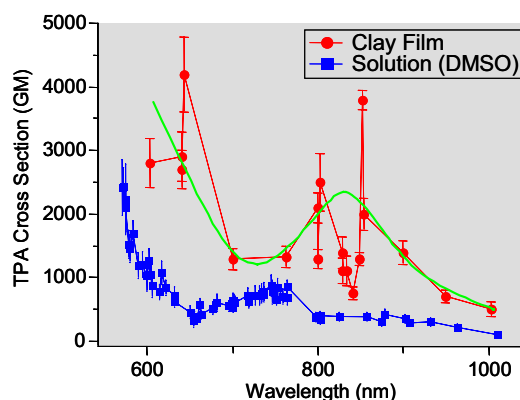


図 10 粘土複合膜中 (●) と DMSO 溶液中 (■) の MPPBT の 2 光子吸収スペクトル

各波長において、上記の測定を繰り返すことで得られた試料 C の 2 光子吸収スペクトルを示す (図 10)。測定結果は試料上のプローブ位置により大きくばらついているが、測定した全波長域において、溶液中 (DMSO) での値を上回っている。近赤外域での 2 光子吸収の極大波長は 830 nm 付近と見積もられ、溶液中に比べ約 80 nm 長波長シフトしていると考えられる。これは 1 光子吸収で観測された長波長シフトの量のほぼ 2 倍になっている。また、その 2 光子吸収断面積の値は溶媒中に比べ、複合膜中では 2.5 倍程に増加していると思見積もられる。従って、複合膜中において MPPBT の 2 光子吸収断面積は長波長シフトを伴いながら増大していると考えられる。また、もつれ合い光子対検出に用いる 800 nm においては、複合膜化することで 2 光子吸収断面積は約 5 倍増大していると言える。

3-4) 複合膜中での 2 光子吸収断面積増大のメカニズム

上記の結果より、複合膜中において MPPBT の 2 光子吸収断面積スペクトルは長波長シフトを伴いながら増大していると考えられる。X 回折の結果から、MPPBT は粘土のナノシート層間に単分子層で閉じ込められており、配向が 2 次元に抑制されている。先に述べたように分子配向が 2 次元に抑制されることで、最大 1.875 倍の 2 光子吸収断面積の増大が可能である。しかし分子配向の低次元化だけでは断面積増大に伴う長波長シフトを説明できない。

断面積増大と長波長シフトとを同時に説明可能なメカニズムとしてはいくつかの可能性が考えられる。1 つめは、会合体の形成の効果である。J-会合体が形成された場合、遷移双極子モーメントが増大し、強い吸収が長波長側に現れる。遷移双極子モーメントは N 個の分子が会合に関与すると $\sqrt{N}$ 倍に増大するので、会合数で割った 2 光子吸収断面積 ($\sigma^{(2)}/N$) は N 倍の増大が期待される。しかし、DMSO 溶液 (1 μ M ~ 10 mM)、粘土分散液 (0.1% ~ 20% vs. CEC)、複合体膜 (1% ~ 20% vs. CEC) について、MPPBT の濃度依存性の実験を行ったが、吸収極大波長は変化せず、会合体の形成は確認されなかった。

2 つめの可能性は、分子内回転自由度の抑制の効果である。3 重結合を軸とした両末端の分子内回転の回転障壁はかなり低いと考えられる。これを確かめるために、非経験的分子軌道法による量子化学計算により回転障壁の高精度計算を行った。その結果 MPPBT の回転障壁は 0.67 kJ/mol と得られた。これは室温 ($T = 297$ K) の熱エネルギー 2.5 kJ/mol の 1/4 の値であり、溶液中では 3 重結合回りに自由回転を行っていると考えられる。従って、溶液中での 2 光子吸収断面は、様々な回転異性体の平均であると考えられる。両末端のスチリルピリジル基が同一平面にあり (両平面のなす角度 $\theta = 0^\circ$)、 π 平面が分子全体に広がった場合に 2 光子吸収断面積は最も大きくなり、極大波長も長波長にくる。そこで、他の回転異性体では 2 光子吸収断面積がどれほど違うのかについても量子化学計算を行って検証した。その結果、やはり $\theta = 0^\circ$ の場合が 2 光子吸収断面積は最大になり、両末端基が直交する $\theta = 90^\circ$ で最小となる。しかし、その変化量は、 $\theta = 0^\circ$ での 2 光子吸収断面積を 100% とすると、 $\theta = 90^\circ$ では 79% と、21% の減少に過ぎなかった。従って、様々な回転異性体が混在する溶液中では、その平均値は 79% と 100% の間にあると考えられ、複合膜中で分子内回転が抑制され $\theta = 0^\circ$ に固定化されたとしても、このメカニズムによる増大の効果は多くとも十数% に過ぎないと見積もられる。

また、溶媒の誘電率の効果については 1 光子吸収特性で詳しく調べたように大きな寄与を与えないと考えられる。残る可能性としてはイオン交換吸着によるアニオン性の粘土ナノシート表面とカチオン性の MPPBT との間のイオン相互作用が考えられる。1 光子吸収の極大波長は溶液中 (試料 A)、粘土分散液 (試料 B)、粘土複合膜 (試料 C) とイオン交換吸着による相互作用が強まると順次長波長シフトを示し、試料 C の 2 光子吸収の極大波長も溶液中に比べ長波長がおき、そのシフト量は 1 光子吸収で観測された量のほぼ 2 倍であった。これらの事実はイオン交換吸着が長波長シフトと 2 光子吸収断面積の増大に寄与していることを示唆している。実際、カウンターアニオンを考えない MPPBT ジカチオンに比べ、ハロゲン等のカウンターアニオンを配した場合に長波長シフトが起きるとの、予備的な量子化学計算の結果も得ている。しかし、その場合の長波長シフト量ならびに 2 光子吸収断面積の変化量は、MPPBT カチオンサイトとカウンターアニオン間の相互配置に強く依存するため、複合膜中でどのような相互配置になっているかの情報が必要である。このために、現在のところ、このメカニズムによる寄与の定量的な評価は難しいが、今後進めていく必要がある。

以上まとめると、粘土のナノシート間に直線状 2 光子吸収色素を閉じ込めて分子配向を 2 次元化した MPPBT/粘土複合体薄膜試料の作成に成功し、その複合体薄膜中で 2 光子吸収断面積が増大することを明らかにした。特に複合体薄膜の 800 nm における 2 光子吸収断面積は溶液中の約 5 倍に増強されることを見いだした。2 光子吸収スペクトル全体を調べることにより、溶液中に対して、粘土複合膜では 2 光子吸収スペクトル全体が約 80 nm 長波長シフトしながら強度が約 2.5 倍増大していると理解できる。800 nm での 5 倍の増強は、

2光子吸収断面積スペクトル全体の強度の2.5倍の増加に加え、吸収極大波長が750 nmから830 nmへと長波長シフトする際に、800 nmの波長がより吸収極大に近い波長になったためと考えられる。この複合体薄膜中での2光子吸収の増大は長波長シフトを伴うため、当初考えた配向の2次元化のみでは説明できない。複合体膜中での2光子吸収断面積の増大は、種々の溶媒や濃度における1光子吸収・蛍光スペクトルの測定や、量子化学計算の結果から、分子内の回転運動が抑制される効果に加え、粘土ナノシートのアニオン性表面とMPPBTとのイオン交換吸着相互作用の効果によるものと考えられる。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究で得られた成果は、現状のもつれ合い光子ビームの強度と2光子感光材料の間に存在するギャップを直ちに埋めるのに十分なものではないが、色素分子の存在環境によって、その分子配向、分子内回転の抑制、および周囲媒質との相互作用等の因子が変化し、特定波長(800 nm)で約5倍の感度向上を果たせたことは非常に重要である。このような増強は我々の知る限りこれまでに報告されておらず、初めての成果とすることができる。さらに複合薄膜中では蛍光収率も増大しているので、2光子蛍光材料として見た場合は蛍光強度で5倍以上の感度向上がなされていると考えられる。総合的な2光子吸収感度の増大には、分子構造の改良による2光子吸収断面積のさらなる増大、並びに、本プロジェクトの別テーマで述べられているようにプラズモン共鳴等を用いた入射光電場自体の増強、そして本テーマの成果で得られた分子の存在環境の制御による増強、といった各過程の増大が必要である。そして、それらの積として、総合的な2光子吸収感度の増大が得られ、もつれ合い光子ビームの強度と2光子感光材料の間に存在するギャップを縮めることができると考えられる。

現時点では2次元平面内の色素分子がどのように配列しているかといった点は制御できていない。また、試料の光散乱に見られたように、膜としての均一性も不十分である。今後、これらの点を改良し、固体内部での色素分子の配向・配列状態をより高度に制御し、色素分子が持つ性質を最大限に引き出せるような材料系の創出へと発展していくと考えられる。

2光子吸収材料は、もつれ合い光子の検出のみならず、3次元微細造形や、3次元光メモリー、光制限素子、3次元顕微イメージングなど幅広い応用が期待されている。本テーマでの研究はこれまで分子構造にのみ向きがちであった2光子吸収材料の感度向上に関する研究を、分子配向や分子内回転自由度、周囲媒体との相互作用といった、分子集団の制御された組織化に視点を広げたものであり、そのような分子集団制御により低パワーのレーザーを用いた2光子吸収の応用展開を促進する材料の開発につながる他、2光子吸収に限らずそのような分子集団制御により機能が増強される新しい材料系の創出に寄与するものと期待される。

4 研究参加者

(1)三澤グループ(量子相関光子を用いたナノ加工技術の開発の研究)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
三澤 弘明	北海道大学電子科学研究所	教授	研究総括	H13.12～H19.3
松尾 繁樹	徳島大学工学研究科	助教授	3次元ナノ加工システム構築	H13.12～H19.3
Juodkazis Saulius	北海道大学電子科学研究所	助教授	光源開発・共振器構築	H13.12～H19.3
Mizeikis Vyngantas	CREST	CREST 研究員	3次元ナノ加工システム構築	H13.12～H19.3
Jarutis Vyngandas	CREST	CREST 研究員	光源開発・共振器構築	H15.1～H19.3
渋谷 俊志	北海道大学大学院	研究補助員	多光子反応増強場の創出	H17.4～H19.3
西村 公一	北海道大学大学院	研究補助員	3次元ナノ加工システム構築	H17.4～H19.3
横田 幸恵	北海道大学大学院	研究補助員	多光子反応増強場の創出	H17.4～H19.3
西島 喜明	北海道大学大学院	研究補助員	多光子反応増強場の創出	H18.4～H19.3
辻 真紀子	CREST	CREST 研究補助員	研究データの収集・解析・管理	H16.4～H19.3
川端 敦子	CREST	CREST 研究補助員	研究データの収集・解析・管理	H16.4～H19.3
棚村 好彦	北海道大学電子科学研究所	助手	多光子反応増強場の創出	H15.10～H18.3
上野 貢生	北海道大学電子科学研究所	学振特別研究員(PD) 助手	多光子反応増強場の創出	H16.4～H18.3 H18.4～H19.3
村澤 尚樹	北海道大学大学院	研究補助員	3次元ナノ加工システム構築	H15.10～H18.3
林田 雅行	北海道大学大学院	研究補助員	3次元ナノ加工システム構築	H15.4～H18.3
薛 國權	北海道大学大学院	研究補助員	3次元ナノ加工システム構築	H15.8～H18.3
近藤 敏明	北海道大学大学院	研究補助員	3次元ナノ加工システム構築	H14.5～H17.3
田川 譽之	徳島大大学院特別研究生	研究補助員	多光子反応増強場の創出	H15.10～H17.2
浅岡 正造	北海道大学大学院	研究補助員	光源開発実験	H15.5～H16.7
福田 クミ	CREST	CREST 研究補助員	研究データの収集・解析・管理	H15.9～H16.3 H18.9～H19.3
薩田 眞奈美	CREST	CREST 研究補助員	研究データの収集・解析・管理	H15.9～H16.3
田淵 裕介	徳島大学大学院	研究補助員	3次元ナノ加工シ	H15.10～H16.3

			ステム構築	
高木 陽子	CREST	CREST 研究補助員	研究データの収集・解析・管理	H14.7～H15.12
長谷 小枝子	CREST	CREST 研究補助員	研究データの収集・解析・管理	H13.12～H15.9
山崎 和彦	徳島大学大学院	研究補助員	3次元ナノ加工システム構築	H14.5～H16.3
増田 隆男	徳島大学大学院	研究補助員	3次元ナノ加工システム構築	H14.5～H15.8
Marcinkevicius Andrius	徳島大学 SVBL	研究補助員	光源開発・共振器構築	H13.12～H15.1

(2) 笹木グループ(量子相関光子ナノ加工の理論的解析)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
笹木 敬司	北海道大学電子科学研究所	教授	結像・干渉光学系の構築・評価、グループのとりまとめ	H13.12～H19.3
竹内 繁樹	北海道大学電子科学研究所	助教授	結像・干渉光学系の構築・評価の全般に関与	H15.4～H19.3
藤原 英樹	CREST 北海道大学電子科学研究所	研究員 助手	もつれ合い光子結像・干渉光学系の理論解析	H13.12～H17.6 H17.7～H19.3
大塚 真佐子	CREST	研究補助員	研究データの収集・解析・管理	H14.6～H18.11
千葉 孝志	北海道大学大学院	研究補助員	単一分子分光技術を用いた分子材料解析	H16.4～H19.3
川辺 喜雄	北海道大学大学院	研究補助員	もつれ合い光子結像・干渉光学系の構築・評価	H15.4～H19.3
川瀬 大輔	北海道大学大学院	研究補助員	もつれ合い光子特性の実験解析	H17.4～H19.3
高島 秀聡	北海道大学大学院	研究補助員	微小共振器効果の実験解析	H17.4～H19.3
田村 祥	北海道大学大学院	研究補助員	単一分子分光技術を用いた分子材料解析	H17.4～H19.3
永田 智久	北海道大学大学院	研究補助員	もつれ合い光子特性の実験解析	H17.4～H19.3
小西 秀典	北海道大学大学院	研究補助員	微小共振器効果の実験解析	H17.4～H19.3
堀田 純一	北海道大学電子科学研究所	助手	結像・干渉光学系の構築・評価の全般に関与	H13.12～H17.3
辻野 賢治	北海道大学大学院	研究補助員	もつれ合い光子特性の実験解析	H15.4～H16.3

小島 邦裕	北海道大学大学院	研究補助員	微小共振器効果の理論解析	H15.4～H16.3
岡 寿樹	北海道大学大学院	研究補助員	微小共振器効果の理論解析	H16.4～H17.9
岡本 亮	北海道大学大学院	研究補助員	もつれ合い光子特性の実験解析	H15.4～18.3
千葉 明人	北海道大学大学院	研究補助員	微小共振器効果の実験解析	H17.4～H17.9
由水 哲也	北海道大学大学院	研究補助員	単一分子分光技術を用いた分子材料解析	H17.4～H18.3

(3)松嶋グループ(量子相関光子を用いたナノ加工のための材料開発)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
松嶋 朝明	松下電工(株) R&D 企画室 TMC 担当 主幹研究員	参事	高効率多光子反応材料の作製	H13.12～H19.3
柳生 博之	松下電工(株) 先行技術研究所	技師	高効率多光子反応材料の作製	H13.12～H19.3

(4)鎌田グループ(量子相関光子による多光子吸収過程およびその発生を実現するための分子材料開発)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
鎌田 賢司	独立行政法人 産業技術総合研究所 関西センター 光技術研究部門	主任研究員	高効率多光子反応材料の作製	H16.4～H19.3
中村 真美子	独立行政法人 産業技術総合研究所 関西センター 光技術研究部門	研究補助員	高効率多光子反応材料の作製	H16.12～H17.3

5 招聘した研究者等

氏 名(所属、役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間
Vitaly Datsyuk (キエフ国立タラスシェブチェンコ大学 助教授)	量子相関光子の二光子吸収に関する論理モデルについてのレクチャー、マイクロメートルサイズ微粒子に光学効果に関するシミュレーションなど	札幌市（北海道大学職員厚生施設、札幌ゲストハウス）	平成16年8月1日～11月1日まで
徳丸 克己 (筑波大学 名誉教授)	研究遂行上必要な、情報収集および打ち合わせ	札幌市（アスペンホテル）	平成16年9月14日～15日
赤羽 良一 (群馬工業高等専門学校 教授)	研究遂行上必要な、情報収集および打ち合わせ	札幌市（ホテルライフオート）	平成16年9月21日～22日
邱 建栄 (JSTフotonクラフト国際プロジェクト、グループリーダー)	研究遂行上必要な、情報収集および打ち合わせ	札幌市（東横イン北大前）	平成17年2月16日～17日
Ghigginio Kenneth Philip (メルボルン大学教授)	研究遂行上必要な、情報収集および打合せ	札幌市（アスペンホテル）	平成18年9月5日～13日

6 成果発表等

(1)原著論文発表（国内誌14件、国際誌68件）

【三澤グループ】

1. S. Juodkazis, K. Fujiwara, T. Takahashi, S. Matsuo, and H. Misawa, "Morphology-Dependent Resonant Laser Emission of Dye-Doped Ellipsoidal Microcavity", *J. Appl. Phys.*, **91** (2), 916-921 (2002).
2. T. Takasone, S. Juodkazis, Y. Kawagishi, A. Yamaguchi, S. Matsuo, A. Sakakibara, H. Nakayama and H. Misawa, "Flexural Rigidity of a Single Microtubule", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 3015-3019 (2002).
3. S. Matsuo and H. Misawa, "Direct Measurement of Laser Power through a High Numerical Aperture Oil Immersion Objective Lens Using a Solid Immersion Lens", *Rev. Sci. Instr.*, **73**, 5, 2011-2015 (2002).
4. A. Marcinkevicius, V. Mizeikis, S. Juodkazis, S. Matsuo and H. Misawa, "Effect of Refractive Index-Mismatch on Laser Microfabrication in Silica Glass", *Appl. Phys. A*, **76**, 257-260 (2002).
5. K. Yamasaki, S. Juodkazis, T. Lippert, M. Watanabe, S. Matsuo and H. Misawa, "Dielectric Breakdown of Rubber Materials by Femtosecond Irradiation", *Appl. Phys. A*, **76**, 325-329 (2002).
6. S. Juodkazis, S. Matsuo, H. Misawa, V. Mizeikis, A. Marcinkevicius, H-B. Sun, Y. Tokuda, M. Takahashi, T. Yoko, J. Nishii, "Application of Femtosecond Laser Pulses for Microfabrication of Transparent Media", *Appl. Surface Science*, **197-198**, 705-709 (2002).
7. J-Y. Ye, V. Mizeikis, Y. Xu, S. Matsuo and H. Misawa, "Fabrication and Optical Characteristics of Silicon-based Two-Dimensional Photonic Crystals with Honeycomb Lattice", *Opt. Comm.*, **211**,

- 205-213 (2002).
8. T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis, V. Mizeikis and H. Misawa, "Multi-Photon Fabrication of Periodic Structures by Multi-Beam Interference of Femtosecond Pulses", *Appl. Phys. Lett.*, **82**(17), 2758-2760 (2003).
 9. E. Vanagas, I. Kudryashov, D. Tuzhilin, S. Juodkazis, S. Matsuo and H. Misawa, "Surface Nanostructuring of Silica by Femtosecond nJ Energy Pulses", *Appl. Phys. Lett.*, **82** (17), 2901-2903 (2003).
 10. S. Matsuo, T. Fujine, K. Fukuda, S. Juodkazis and H. Misawa, "Formation of Free-Standing Micro Pyramidal Colloidal Crystals Grown on Silicon Substrate", *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4283-4285 (2003).
 11. V. Mizeikis, S. Juodkazis, J-Y. Ye, A. Rode, S. Matsuo and H. Misawa, "Silicon Surface Processing Techniques for Micro-Systems Fabrication", *Thin Solid Films*, **438-439**, 445-451 (2003).
 12. K. Yamasaki, S. Juodkazis, S. Matsuo, and H. Misawa, "Three-Dimensional Micro-Channels in Polymers: One Step Fabrication", *Appl. Phys. A*, **77**, 371-373 (2003).
 13. S. Tomonari, H. Yoshida, M. Kamakura, K. Yoshida, K. Kawahito, M. Saitoh, H. Kawada, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Miniaturization of a Thermally Driven Ni|Si Bimorph", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 4464-4468 (2003).
 14. H. Takagi, K. Okano, S. Juodkazis, S. Matsuo and H. Misawa, "Two-directional TiNi Shape Memory Alloy Film", *Adv. Eng. Materials*, **5**, 732-735 (2003).
 15. T. Kondo, K. Yamasaki, S. Juodkazis, S. Matsuo, V. Mizeikis, and H. Misawa, "Three-Dimensional Microfabrication by Femtosecond Pulses in Dielectrics", *Thin Solid Films*, **453-454**, 550-556 (2003).
 16. E. Vanagas, V. Jarutis, S. Juodkazis, V. Mizeikis, I. Kudryashov, S. Matsuo, H. Misawa and R. Tomasiunas, "Laser-Assisted Microfabrication by Using Gauss-Bessel: The Evidence of Self-action", *Lithuanian Journal of Physics*, **43**, 4, 243-250(2003).
 17. S. Juodkazis, K. Yamasaki, S. Matsuo, and H. Misawa, "Glass Transition-Assisted Microstructuring in Polystyrene", *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 514-516 (2004).
 18. H. Liu, A. Yamaguchi, M. Hayashida, S. Matsuo, and H. Misawa, "Construction of DNA-Au Nanoparticles Multilayer and Its Application for Detection of DNA Hybridization", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 5A, 2767-2770 (2004).
 19. V. Mizeikis, I. Mikulskas, R. Tomasiunas, S. Juodkazis, S. Matsuo and H. Misawa, "Optical Characteristics of Two-Dimensional Photonic Crystals in Anodic Aluminum Oxide Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 6A, 3643-3647 (2004).
 20. A. Takita, M. Watanabe, H. Yamamoto, S. Matsuo, H. Misawa, Y. Hayasaki and N. Nishida, "Optical Bit Recording in a Human Fingernail", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 1, 168-171 (2004).
 21. K. Sun, Z. Li, S. Matsuo and H. Misawa, "A Transparent Microchannel Chip for Quantitative PCR",

- Transactions of the Materials Research of Society of Japan*, **29**, 339-342 (2004).
22. M. Hayashida, H. Liu, A. Yamaguchi, S. Matsuo and H. Misawa, "Surface Plasmon Resonance Imaging Detection of DNA Hybridization Using Colloidal Au Attached Probe DNA", *Transactions of the Materials Research of Society of Japan*, **29**, 335-337 (2004).
 23. S. Juodkazis and H. Misawa, "Controlled through-hole Ablation of Polymer Microspheres", *J. Micromech. Microeng.* **14**, 1244-1248 (2004).
 24. E. Vanagas, A. Mizuyama, S. Koshihara, S. Juodkazis and H. Misawa, "Glass Cutting by Femtosecond Pulsed Irradiation", *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, **3**(2), 358-363 (2004).
 25. O. Efimov, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Intrinsic Single and Multiple Pulse Laser-induced Damage in Silicate Glasses in the Femtosecond-to-nanosecond Region", *Phys. Rev. A*, **69**, 042903 (2004).
 26. S. Juodkazis, H. Okuno, N. Kujime, S. Matsuo and H. Misawa, "Hole Drilling in Stainless Steel and Silicon by Femtosecond Pulses at Low Pressure", *Appl. Phys. A*, **79**, 4-6, 1555-1559 (2004).
 27. S. Juodkazis, K. Yamasaki, V. Mizeikis, S. Matsuo, and H. Misawa, "Formation of Embedded Patterns in Glasses Using femtosecond Irradiation", *Appl. Phys. A*, **79**, 4-6, 1549-1553 (2004).
 28. H. Segawa, S. Matsuo and H. Misawa, "Fabrication of Fine-Pitch TiO₂-organic Hybrid dot Arrays Using Multi-photon Absorption of Femtosecond Pulses", *Appl. Phys. A*, **79**, 3, 407-409 (2004).
 29. V. Mizeikis, K. K. Seet, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Three-Dimensional Woodpile Photonic Crystals Templates for Infrared Spectral Range", *Opt. Lett.*, **29**, 17, 2061-2063 (2004).
 30. Y. Hayasaki, H. Takagi, A. Takita, H. Yamamoto, N. Nishida and H. Misawa, "Processing Structures on Human Fingernail Surfaces Using a Focused Near-Infrared Femtosecond Laser Pulse", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 12, 8089-8093 (2004).
 31. J. Y. Ye, S. Matsuo, V. Mizeikis and H. Misawa, "Silicon-based Honeycomb Photonic Crystal Structures with Complete Photonic Band Gap at 1.5 μ m Wavelength", *J. Appl. Phys.*, **96**, 11, 6934-6936 (2004).
 32. S. Juodkazis, I. Maksimov and H. Misawa, "Thermal Accumulation Effect in Three-Dimensional Recording by Picosecond Pulses", *App. Phys. Lett.*, **85**, 22, 5239-5241 (2004).
 33. K. Ueno, M. Hayashida, J-Y. Ye, and H. Misawa, "Fabrication and Electrochemical Characterization of Interdigitated Nanoelectrode Arrays", *Electrochem. Commun.*, **7**, 2, 2161-165 (2005).
 34. T. Masuda, A. Yamaguchi, F. Oi, S. Matsuo and H. Misawa, "Visualization of DNA Hybridization on Gold Thin Film by Utilizing the Resistance Effect of DNA monolayer", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **105**(2), 556-561 (2005).
 35. S. Matsuo, S. Juodkazis and H. Misawa, "Femtosecond Laser Microfabrication of Periodic Structures using a Microlens Array", *Appl. Phys. A*, **80**, 683-685 (2005).

36. V. Jarutis, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki and H. Misawa, "Ultra-Bright Femtosecond Source of Bi-Photons Based on Spatial Mode Inverter", *Opt. Lett.*, **30**, 3, 317-319 (2005).
37. K. K. Seet, V. Mizeikis, S. Matsuo, S. Juodkazis and H. Misawa, "Three-Dimensional Spiral-Architecture Photonic Crystals Obtained by Direct Laser Writing", *Adv. Mater.*, **17**, 5, 541-545 (2005).
38. V. V. Datsuyk, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Properties of a Laser Based on Evanescent-Wave Amplification", *J. Opt. Soc. Am. B*, **22**, 7, 1471-1478 (2005).
39. N. Murazawa, S. Juodkazis, S. Matsuo, and H. Misawa, "Control of the Molecular Alignment Inside Liquid Crystal Droplets by use of Laser Tweezers", *Small*, **1**, 6, 656-661 (2005).
40. E. Vanagas, J-Y. Ye, M. Li, M. Miwa, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Analysis of Stress Induced by a Three-dimensional Recording in Glass", *Appl. Phys. A*, 725-727 (2005).
41. S. Juodkazis, V. Mizeikis, K.K. Seet, M. Miwa, and H. Misawa, "Two-photon Lithography of Nanorods in SU-8 Photoresist", *Nanotechnology*, **16**, 846-849 (2005).
42. N. Murazawa, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Characterisation of bipolar and radial nematic liquid crystal droplets using laser-tweezers", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 2923-2927 (2005).
43. A. Takia, H. Yamamoto, Y. Hayasaki, N. Nishida, and H. Misawa, "Three-dimensional Optical Memory using a Human Fingernail", *Opt. Exp.*, **13**, 12, 4560-4567 (2005).
44. K. Ueno, V. Mizeikis, S. Juodkazis, K. Sasaki, and H. Misawa, "Optical Properties of Nanoengineered Gold Blocks", *Opt. Lett.*, **30**, 16, 2158-2160 (2005).
45. V. V. Datsyuk, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Comparison of the Classical Rate and the Einstein Coefficient for Spontaneous Emission in a Light-absorbing Cavity", *Phys. Rev. A*, **72**, 028803, 1-3 (2005).
46. T. Mizuno, K. Yamasaki, H. Misawa, "Three-Dimensional Optical Memory in a Photoacid-Induced Recording Medium", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 9A, 6596-6595 (2005).
47. M. Hayashida, A. Yamaguchi, and H. Misawa, "High Sensitivity and Large Dynamic Range Surface Plasmon Resonance Sensing for DNA Hybridization using Au-Nanoparticle-Attached Probe DNA", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 50, 1544-1546 (2005).
48. T. Kondo, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Reduction of Capillary Force for High-Aspect Ratio Nanofabrication", *Appl. Phys. A*, **81**, 1583-1586 (2005).
49. E. Gaizauskas, E. Vanagas, V. Jarutis, S. Juodkazis, V. Mizeikis, and H. Misawa, "Discrete Damage Traces from Filamentation of Bessel-Gauss Pulses", *Opt. Lett.*, **30**, 1, 80-82 (2006).
50. K. K. Seet, V. Mizeikis, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Spiral Three-Dimensional Photonic Crystals for Telecommunications Spectral Range", *Appl. Phys. A*, **82**, 4, 683-688 (2006).
51. N. Murazawa, S. Juodkazis, V. Jarutis, Y. Tanamura, and H. Misawa, "Viscosity Measurement Using a Rotating Laser-Trapped Microsphere of Liquid Crystal", *Europhysics Lett.*, **73**(5), 800-805 (2006).

52. S. Juodkazis, E. Gaizauskas, V. Jarutis, J. Reif, S. Matsuo, and H. Misawa, "Optical Third Harmonic Generation during Femtosecond Pulse Diffraction in a Bragg Grating", *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **39**, 50-53 (2006).
53. N. Murazawa, S. Juodkazis, Y. Tanamura, and H. Misawa, "Rheology Measurement at Liquid-Crystal Water Interface using Laser Tweezers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 1, 2A, 977-982 (2006).
54. T. Mizuno, Y. Tanamura, K. Yamasaki, and H. Misawa, "Three-Dimensional Optical Recording in Tert-Butoxycarbonyl-Protected Quinizarin Methacrylate Polymers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 3A, 1640-1647 (2006).
55. N. Murazawa, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Laser Manipulation based on a Light-induced Molecular Reordering", *Opt. Exp.*, **14**, 6, 2481-2486 (2006).
56. T. Hashimoto, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Void Recording in Silica", *Appl. Phys. A*, **83**, 337-340 (2006).
57. S. Juodkazis, K. Nishimura, H. Misawa, T. Ebisui, R. Waki, S. Matsuo, and T. Okada, "Control over the Crystalline State of Sapphire", *Adv. Mater.*, **18**, 11, 1361-1364 (2006).
58. H. Segawa, S. Yamaguchi, Y. Yamazaki, T. Yano, S. Shibata, and H. Misawa, "Top-gathering Pillar Array of Hybrid Organic-Inorganic Material by means of Self-organization", *Appl. Phys. A*, **83**, 447-451 (2006).
59. S. Juodkazis, K. Nishimura, S. Tanaka, H. Misawa, E. G. Gamaly, B. Luther-Davies, L. Hallo, P. Nicolai, and V. T. Tikhonchuk, "Laser-Induced Microexplosion Confined in the Bulk of a Sapphire Crystal: Evidence of Multimegabar Pressures", *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 166101 (2006).
60. S. Juodkazis, H. Misawa, T. Hashimoto, E. G. Gamaly, and B. Luther-Davies, "Laser-induced Micro-explosion Confined in a Bulk of Silica: Formation of Nano-voids", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 201909 (2006).
61. S. Matsuo, Y. Tabuchi, T. Okada, S. Juodkazis, and H. Misawa, "Femtosecond Laser Assisted Etching of Quartz: Microstructuring from Inside", *Appl. Phys. A*, **84**, 99-102 (2006).
62. K. K. Seet, V. Mizeikis, S. Juodkasis, and H. Misawa, "Three-dimensional Circular Spiral Photonic Crystal Structures Recorded by Femtosecond Pulses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 2390-2394 (2006).
63. K. K. Seet, V. Mizeikis, S. Juodkasis, and H. Misawa, "Three-dimensional Horizontal Circular Spiral Photonic Crystals with Stop Gaps below 1 μm ", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 221101 (2006).
64. E. G. Gamaly, S. Juodkasis, K. Nishimura, H. Misawa, B. L-Davies, L. Hallo, P. Nicolai, and V. Tikhonchuk, "Laser-matter Interaction in the Bulk of a Transparent Solid: Confined Microexplosion and Void Formation ", *Phys. Rev. B*, **73**, 214101 (2006).
65. S. Juodkasis, M. Sudzius, V. Mizeikis, E. G. Gamaly, Y. Liu, O. A. Louchev, K. Kitamura, and H.

- Misawa, "Three-dimensional Recording by Tightly Focused Femtosecond Pulses in LiNbO₃", *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 062903 (2006).
66. T. Kondo, S. Juodkazis, V. Mizeikis, S. Matsuo, and H. Misawa, "Holographic Lithography of Periodic Two- and Three-Dimensional Microstructures in Photoresist SU-8", *Opt. Exp.*, **14**, 17, 7943-7953 (2006).
 67. S. Juodkazis, T. Kondo, A. Rode, M. Samoc, B. Luther-Davies, and H. Misawa, "Photo-Structuring of As₂S₃ Glass by Femtosecond Irradiation", *Opt. Exp.*, **14**, 17, 7751-7756 (2006).
 68. N. Murazawa, S. Juodkazis, and H. Misawa "Laser Manipulation of a Smectic Liquid-Crystal Droplet", *Eur. Phys. J. E.*, **20**, 4, 435-439 (2006).
 69. S. Juodkazis, H. Misawa, O. A. Louchev, and K. Kitamura, "Femtosecond Laser Ablation of Chalcogenide Glass: Explosive Formation of Nano-Fibres against Thermo-capillary Growth of Micro-Spheres", *Nanotechnology*, **17**, 4802-4805 (2006).
 70. M. Mazilu, S. Juodkazis, T. Ebisui, S. Matsuo, and H. Misawa, "Structural Characterization of Shock-Affected Sapphire", *Appl. Phys. A.*, DOI:10.1007/s00339-006-3732-8 (2006).
 71. T. Kondo, S. Juodkazis, V. Mizeikis, S. Matsuo, and H. Misawa, "Fabrication of Three-Dimensional Periodic Microstructures in Photoresist SU-8 by Phase-Controlled Holographic Lithography", *New J. Phys.*, **8**, 250, 1-16 (2006).
 72. K. Ueno, S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. Sasaki, and H. Misawa, "Spectrally-Resolved Atomic-Scale Length Variations of Gold Nanorods", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14226 (2006).

【笹木グループ】

1. H. Fujiwara and K. Sasaki, "Microspherical lasing of an erbium-ion-doped glass particle," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**(1A/B), L46-L48 (2002).
2. J. Hotta, H. Takasaki, H. Fujiwara and K. Sasaki, "Precise analysis of optically trapped particle position and interaction forces in the vicinity of an interface," *Int. J. Nanoscience*, **1**(5&6), 645-649 (2002).
3. H. Fujiwara, H. Takasaki, J. Hotta and K. Sasaki, "Observation of the discrete transition of optically trapped particle position in the vicinity of an interface," *Appl. Phys. Lett.*, **84**(1), 13-15 (2004).
4. A. Chiba, H. Fujiwara, J. Hotta, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Resonant frequency control of a microspherical cavity by temperature adjustment," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**(9A), 6138-6141 (2004).
5. H. Fujiwara and K. Sasaki, "Observation of upconversion lasing within a thulium-ion-doped glass powder film containing titanium dioxide particles," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**(10B), L1337-L1339 (2004).
6. H. Yan, H. Fujiwara, K. Sasaki and K. Tsujii, "Rapid swelling/collapsing behavior of thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) gel containing poly(2-(methacryloyloxy)decyl

- phosphate) surfactant,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**(13), 1951-1954 (2005).
7. A. Chiba, H. Fujiwara, J. Hotta, S. Takeuchi and K. Sasaki, “Fano resonance in a multimode tapered fiber coupled with a microspherical cavity,” *Appl. Phys. Lett.*, **86**(26), 261106/1-3 (2005).
 8. H. Fujiwara, K. Sasaki and H. Masuhara, “Enhancement of Förster energy transfer within a microspherical cavity,” *ChemPhysChem*, **6**(11), 2410-2416 (2005).
 9. H. Fujiwara and K. Sasaki, “Observation of optical bistability in a ZnO powder random medium,” *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 071115/1-3 (2006).
 10. H. Konishi, H. Fujiwara, S. Takeuchi and K. Sasaki, “Polarization-discriminated spectra of a fiber-microsphere system,” *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 121107/1-3 (2006).

(2)その他の著作物(総説、書籍などを記載してください。)

【三澤グループ】

1. 三澤弘明 (分担執筆)、「光機能性有機・高分子材料の新局面」、市村國宏監修シーエムシー、(2002)。
2. 三澤弘明 (分担執筆)、「マイクロレンズ／マイクロレンズアレイの作製技術」、(株)技術情報協会、(2002)。
3. 三澤弘明、山口 央、「新規検出技術を用いた次世代マイクロ DNA チップ」、電子情報通信学会、Vol. 85, No. 10, 716-719 (2002)。
4. 松尾繁樹、三澤弘明、「フォトリソニック結晶の作製技術」、光技術コンタクト, Vol. 40, No. 8, 18-27 (2002)。
5. 山口央、三澤弘明、「マイクロチップの化学 –医療分析への応用–」、化学と教育, 第 50 巻, 第 10 号, 686-689 (2002)。
6. 三澤弘明、「放射圧の化学的応用に関する研究からフェムト秒超加工、そして量子リソグラフィへの展開」、0 plus E 一枚の写真, 11 月号, 1183-1184 (2002)。
7. 松尾 繁樹、三澤 弘明、「レーザーマニピュレーション」、精密工学会誌, 第 68 巻, 11 号, 1393-1397 (2002)。
8. 三澤 弘明、「次世代遺伝子解析マイクロアレイの開発」、STEP ねっとわーく, 第 8 巻, 2 号, 10-11 (2002)。
9. 三澤 弘明、「高密度フォトンと物質との相互作用」、花王ケミカルだより, 第 51 号, 15 (2002)。
10. 松尾 繁樹、三澤 弘明、「多光束レーザー干渉によるフォトリソニック結晶の作製」、0 plus E, 2 月号, 158-163 (2003)。
11. 山口 央、三澤 弘明、「集積化酵素センサーチップの開発」、月刊 BIO INDUSTRY, 4 月号, 40-46 (2003)。
12. 三澤 弘明、「フェムト秒レーザーによる三次元超加工」、月刊「機能材料」 Vol. 23, No. 2, 44-51 (2003)。

13. 松尾 繁樹、三澤 弘明、「透明材料のフォトニック結晶の作製とフォトニックデバイス」、*Materials Integration*, Vol.16, No.6, 18-23 (2003).
14. 三澤弘明、「光圧による分子マニピュレーション」, 応用物理, 第72巻, 第6号, 716-720 (2003).
15. 三澤弘明、松尾繁樹、「光によるナノエンジニアリング-3次元フォトニック結晶の作製を目指して-」未来材料, 第3巻, 第8号, 8-13 (2003).
16. 松尾 繁樹・三澤 弘明、「集光フェムト秒レーザーによる透明材料のナノ加工と次世代生体マイクロチップの開発」、レーザー研究 第32巻, 第2号, 105-109 (2004).
17. 田北 啓洋、山本 裕紹、早崎 芳夫、西田 信夫、三澤 弘明、「ヒトの爪をメディアとする3次元メモリー」、信学技報 01, 45-48 (2004).
18. 高木 速人、田北 啓洋、山本 裕紹、早崎 芳夫、西田 信夫、三澤弘明、「フェムト秒パルスレーザーによって加工された爪の表面形状観測」、信学技報 01, 49-52 (2004).
19. 三澤 弘明、瀬川 浩代、「フェムト秒レーザーを用いた材料の微細加工」、*NEW GLASS*, **19**, 1, 21-26 (2004) .
20. 三澤 弘明、「光ナノプロセス」、光学、第33巻, 第11号, 645-650 (2004).
21. 松尾 繁樹・三澤 弘明、「フェムト秒レーザを用いた微細加工」、高温学会誌、Vol. 30, No. 2, 77-82 (2004) .
22. 三澤 弘明、「フェムト秒パルスレーザー加工」、*OPTRONICS*、No4, p131-136 (2004).
23. 三澤 弘明、「レーザー光による分子マニピュレーション」、レーザー加工学会誌 Vol. 11, No. 1, 7-11 (2004).
24. 三澤 弘明、「透明材料の3次元加工」、CMC出版「レーザーマイクロ・ナノプロセッシング」III編2章6.2, 250-257 (2004).
25. 三澤 弘明、坂井 克之、「第7回日米先端科学シンポジウム」、科学、第75巻、第5号、p547-552 (2005).
26. 三澤 弘明、山口 央、「遺伝子解析」、レーザーハンドブック (第2版)、IX編 バイオフォトニクス, 40章, 995-1002 (2005).
27. 三澤 弘明、「フェムト秒レーザープロセスによるフォトニック結晶の作製」、レーザー加工学会誌、Vol.12、No.2、8-11 (2005).
28. 三澤 弘明 (共著)、光技術応用システムのフィージビリティ調査報告書“フェムト秒超加工技術” 3.内部加工、3次元造形のうち「3-2 フェムト秒3次元造形によるフォトニック結晶の作製技術, 3.5 産業への展開」、財団法人光産業技術振興協会、3章, 3.2.1-3.2.3, 3.5, (2005).
29. 三澤 弘明、「レーザーによる光圧を利用した微小物質の回転およびナノ構造の構築」、真空、2005年48巻9号 (2005).
30. 三澤弘明、「フェムト秒レーザー加工」、ナノテクノロジー技術動向調査、未踏科学技術協

会、1.2.4_2、p35-37

31. 三澤 弘明、「北大発ベンチャー 株式会社レーザーシステム」レーザー研究、社団法人レーザー学会、第33巻、第10号、692-693 (2005).
32. 三澤 弘明、「フェムト秒レーザーによる3次元微細周期構造の作製と光機能性発現」、表面技術、2005年 Vol. 56, No. 12, 807-811 (2005).
33. 上野 貢生、三澤 弘明、「光-分子強結合場の創製とその光学特性の評価」、光化学、Vol. 36, No. 2, 128-134 (2005).
34. 三澤 弘明、「パルスレーザーによる透明材料の三次元加工 - バイオマテリアルなどのナノ加工も視野に-」、Semiconductor FPD World、2006年5月号、82-85 (2006).
35. 三澤 弘明、「3次元有機フォトニック結晶の新展開」、レーザー研究、レーザー学会誌、34巻、5号、341-345 (2006).
36. 三澤 弘明、「北大発ベンチャー 株式会社レーザーシステム」、SEMI News、SEMI ジャパン、Vol. 22, No. 4

【笹木グループ】

1. H. Masuhara, H. Nakanishi, K. Sasaki Eds., "Single Organic Nanoparticles," Springer (2003).
2. 藤原 英樹、笹木 敬司、「微小球におけるエネルギー移動過程の増強効果」光化学、**36**(2), 167-169 (2005).
3. 藤原英樹、笹木敬司、「ランダム媒質のレーザー発振および局在モードの数値解析」、光学、**35**(7), 364-366 (2006).

(3)学会発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

① 招待講演 (国内会議 31 件、国際会議 24 件)

【三澤グループ】

<国内会議>

1. 三澤 弘明、「量子相関光とナノサイエンス」、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 (M&BE) および有機エレクトロニクス材料研究会 (JOEM) 共催研究会「新しい光源が変えるナノサイエンス, バイオテクノロジーの世界」、東京、2002. 9. 9
2. 三澤 弘明、「フェムト秒レーザーによる3次元マイクロ加工」、Mate2003 9th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics、横浜、2003. 2. 7
3. 三澤 弘明、「2光子励起による透明材料の加工」、03-1 光反応・電子用材料研究会、東京、2003. 5. 14
4. 三澤 弘明、「新規 DNA ハイブリダイゼーション検出技術の開発」、日本機械学会 2003 年度年次大会 先端技術フォーラム レーザ精密微細加工の現状と将来技術、徳島、2003. 8. 6
5. 三澤 弘明、「フェムト秒多光束干渉による3次元ナノ構造の作製」、2003 年秋季第 64 回応

- 用物理学関係連合講演会 フェムト秒レーザーを用いたマテリアルプロセッシングの新展開、福岡、2003. 8. 31
6. 三澤 弘明、「マイクロ・ナノ加工による新しい機能性材料の創出」、日本機械学会、松山、2003. 9. 12
 7. 三澤 弘明、「フェムト秒レーザー加工の新展開」先端レーザー加工技術研究会、長岡、2003. 9. 18
 8. 三澤 弘明、「フェムト秒レーザーとそのマイクロ・ナノテクノロジーへの展開」、長岡技術科学大学匠稜講演会、長岡、2003. 9. 19
 9. 三澤 弘明、「高分子材料を用いた 3 次元フォトニック結晶の作製」、電子情報通信学会ソサイアティ OPE/LQE 合同シンポジウム「SC-1 フォトニック結晶の最近の動向：基礎から応用まで」、新潟、2003. 9. 23
 10. 三澤 弘明、「フェムト秒レーザー加工とそのフォトニック結晶作製への展開」、日本学術振興会・光エレクトロニクス第 130 委員会 第 235 回研究会、東京、2003. 10. 10
 11. 三澤 弘明、「高分子材料を用いたフォトニック結晶作製技術の開発」、フォトポリマー懇話会 第 145 回フォトポリマー懇話会例会「Two-photon Sensitization」、東京、2003. 10. 21
 12. 三澤 弘明、「フェムト秒レーザー加工のナノテクノロジーへの展開」、日本機械学会・特別講演会、徳島、2003. 11. 14
 13. 三澤 弘明、「フェムト秒レーザーを用いた 3 次元加工技術」、Sony Institute of Technology 講座、東京、2003. 11. 28
 14. 三澤 弘明、「高分子材料を用いたナノ・マイクロ周期構造作製技術の開発」、2003 年度印刷・情報記録・表示研究会講座（高分子学会主催）、東京、2004. 2. 20
 15. 三澤 弘明、「フェムト秒加工のナノバイオ分野への応用」、産総研ナノバイオ分野人材養成ユニット講義、大阪、2004. 3. 12
 16. 三澤 弘明、「量子相関光子ビームによるナノ加工技術の確立を目指して」、北海道大学電子科学研究所研究交流会、札幌、2005. 1. 7
 17. 三澤 弘明、「フェムト秒レーザーパルスによる 3 次元加工とそのフォトニック結晶への応用」、第 52 回応用物理学関係連合講演会、さいたま市、2005. 3
 18. 上野 貢生、「金属ナノ構造体が拓く分析化学」、第 21 回緑陰セミナー、小樽、2005. 6.
 19. 上野 貢生、「微細加工技術による金属ナノ微粒子間のナノメートル制御と光電場増強場の創製」、第 2 回光一分子強結合反応場研究会講演会、札幌、2006. 1
 20. 上野 貢生、三澤 弘明、「局在プラズモンによる金属ナノ構造の光電場増強イメージング」、日本分光学会北海道支部シンポジウム、札幌、2006. 2
 21. 上野 貢生、「金属ナノ周期構造による化学反応場の創製に向けて」、第 23 回ライラックセミナー・第 12 回若手研究者交流会、伊達、2006. 6
 22. 三澤 弘明、「微粒子集積型フォトニック結晶の作製とバイオセンサーへの応用」、第 67 回応

用物理学学会学術講演、草津、2006. 8. 31

23. 三澤 弘明、「光と分子が強く結合する新規化学反応場の開拓」、2006 年光化学討論会、仙台、2006. 9. 10
24. 三澤 弘明、「光－分子強結合反応場の形成・制御」、第 59 回コロイドおよび界面化学討論会、札幌、2006. 9. 13
25. 上野 貢生、「金属構造のシングルナノメートル制御が拓く応用技術」、ナノフォトニクス総合的展開、東京、2006. 10

<国際会議>

1. S. Juodkazis, T. Kondo, S. Matsuo, and H. Misawa, “Three-Dimensional Holographic Recording by Femtosecond Pulses”, Advanced Laser Technologies ALT-02, Adelboden, Switzerland, 2002.9.17
2. H. Misawa, “Fabrication and Characterization of Photonic Structures, ”The 5th International Workshop on Nano-Molecular Electronics (ICNME), Kobe, Japan, 2002.12.11
3. H. Misawa, T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis, V. Mizeikis, “Three-dimensional recording by femtosecond pulses in dielectrics”, Photonics WEST, Laser Applications in Microelectronics and Optoelectronic Manufacturing VIII (LASE2003), California, USA, 2003.1.27
4. H. Misawa, T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis, V. Mizeikis, “Three-dimensional microfabrication by femtosecond pulses in dielectrics”, E-MRS 2003 Spring Meeting, Strasbourg, France, 2003.6.10-13
5. H. Misawa, “Towards novel techniques of optical nanoprocessing”, CREST&QNN’03 Joint International Workshop, Awaji, Japan, 2003.6.21-23
6. H. Misawa, “Three-dimensional Recording by Femtosecond Pulses in Polymer Materials”, 第 20 回 フォトポリマーコンファレンス 国際シンポジウム 2003 マイクロリソグラフィとナノテクノロジー材料とプロセスの最前線, Chiba, Japan, 2003.6.26
7. H. Misawa, T. Kondo, K. Yamasaki, S. Juodkazis, V. Mizeikis and S. Matsuo “Holographic and Direct Recording by Femtosecond Pulses” IUMRS-ICAM2003, Yokohama, Japan, 2003.10.8
8. S. Juodkazis, “Anisotropic etching of dielectrics exposed by high intensity femtosecond pulses” Advanced Laser Technologies, Italy, 2004.9
9. H. Misawa, “Femtosecond Laser Fabrication of Photonic Crystal Structures”, International Workshop on Photonic-crystal Devices and Their Application, Taiwan, 2004.10.16
10. V. Mizeikis, “Photonic Crystal Templates Obtained by Two-Photon Laser Lithography in Photoresist SU-8”, MRS Fall Meeting, USA, 2004.12.1
11. H. Misawa, “Femtosecond Laser Fabrication of Photonic Crystal Structures”, 7th Annual Symposium on JAFos, USA, 2004.12.10
12. H. Misawa, “Holographic and direct laser writing of photonic crystal structures”, ISG/ICG 2005, Shanghai, China, 2005.4.14

13. H. Misawa, "Femtosecond laser fabrication of 3D photonic crystal structures", LPM2005, Williamsburg, USA, 2005.4.5
14. H. Misawa, "Fabrication of 3D photonics structures by fs-pulses", ICONO/LAT 2005, St. Petersburg, Russia, 2005.5.12
15. S. Juodkasis, "Studies of femtosecond pulse filamentation in glass", ICONO/LAT 2005, St. Petersburg, Russia, 2005.5.12
16. H. Misawa, "Three-Dimensional Photonic Crystal Structures Recorded by Femtosecond Pulses", First Conference on Advanced in Optical Materials, Arizona, USA, 2005.10.12-1
17. H. Misawa, "Nanofabrication by direct laser writing and holography", SPIE/ISOT2005, Sapporo, 2005.12.7

【笹木グループ】

<国内会議>

1. 笹木 敬司、「フォトンマニピュレーションの展開」、ナノオプティクス研究グループ（旧近接場光学研究グループ）第13回研究討論会、札幌、2004. 7. 1
2. 笹木 敬司、藤原 英樹、「ナノ微粒子における光局在ダイナミクス」、第11回有機結晶部会シンポジウム、仙台、2003. 11. 19
3. 笹木 敬司、「光と高分子微粒子が織りなす不思議な世界」、高分子学会北海道支部会「光と高分子」、千歳、2003. 12. 18
4. 藤原 英樹、笹木 敬司、「フォトン局在分光イメージング」、日本分光学会北海道支部シンポジウム イメージング分光の生体および材料研究への応用一、札幌、2006. 2. 22
5. 藤原 英樹、「微小構造を用いた光閉じ込め効果の光反応過程への応用」、第22回分析化学緑陰セミナー（日本分析化学会北海道支部主催）、小樽、2006. 6. 17
6. 笹木 敬司、「光ファイバー結合型微小球共振器の光特性」、2006年光化学討論会 異分野交流プログラム「光強結合構造の作製と応用」、仙台、2006. 9. 10

<国際会議>

1. K. Sasaki, "Photon manipulation with particles", Zhejiang Univ. and Hokkaido Univ. Joint Symposium, Hangzhou, China, 2002.4.23
2. K. Sasaki, "3-D Nanoposition sensing for femto-newton force detection", 3rd Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, Chitose, Japan, 2002.10.8
3. K. Sasaki, "Photon manipulation with particles", 10th International symposium on laser spectroscopy (SOLS2002), Taejeon, Korea, 2002.11.1-2
4. K. Sasaki, "Photon localization dynamics in nano-random media", The Australasian Conference on Optics, Lasers and Spectroscopy 2003 (ACOLS03), Melbourne, Australia, 2003.12.3

5. H. Fujiwara, Y. Momose, R. Takahashi and K. Sasaki, "Photon localized modes within a defect region of a random medium", The Sixth Japan-Finland Joint Symposium on Optics in Engineering (OIE05), Sapporo, Japan, 2005.9.27
6. K. Sasaki, H. Fujiwara and S. Takeuchi, "Photon manipulation with micro- and nano-structures", The 2nd UK-Japan Symposium on Promotion of Regional Partnerships on Nanotechnology Development, Newcastle, UK, 2006.3.20

【鎌田グループ】

<国際会議>

1. K. Kamada, K. Ohta, Y. Tanamura, H. Misawa, "Two-photon absorption property of substituted diacetylenes in solution and nano-confined space", 8th International Conference on Frontiers Polymers and Advanced Materials(ICPFM8), Cancun, Mexico, 2005. 4. 24

② 口頭発表 (国内会議 62 件、国際会議 17 件)

【三澤グループ】

<国内会議>

1. 奥野 紘規、松尾 繁樹、S. Juodkazis、三澤 弘明、「フェムト秒パルスレーザーを用いた金属の細孔加工」、2002 年 (平成 14 年) 秋季第 63 回応用物理学会、新潟、2002. 9. 27
2. 村澤 尚樹、長谷川 一郎、松尾 繁樹、S. Juodkazis、三澤 弘明、「円偏光レーザービームで捕捉した液晶液滴の挙動」、2002 年 (平成 14 年) 秋季第 63 回応用物理学会、新潟、2002. 9. 26
3. V. Mizeikis, K. Yamasaki, S. Juodkazis, S. Matsuo, and H. Misawa, "Laser Microfabricated Photonic Crystal Structures in PMMA", 2003 年春季第 50 回応用物理学会、横浜、2003.3.27
4. 戎井 崇裕、岡田 達也、松尾 繁樹、Saulius Juodkazis、三澤 弘明、「集光フェムト秒レーザーにより誘起されたサファイア内部改質の構造解析」、2003 年春季第 50 回応用物理学会、横浜、2003.3.29
5. K. K. Seet、三澤 弘明他、「Micro-fabrication of 3D Square Spiral Photonic Crystals using Direct Laser Writing」日本機化学会 2004 年度年次大会、札幌、2004.9.8
6. 近藤 敏彰、三澤 弘明他、「多光束レーザー干渉法による微細周期構造物作製手法の開発」、日本機化学会 2004 年度年次大会、札幌、2004.9.8
7. 近藤 敏彰、三澤 弘明他、「多光子多光束レーザー干渉によるネガ型フォトレジスト材料を用いたフォトニック結晶の作製と光学評価」、2004 年光化学討論会、つくば、2004.11.2
8. K. K. Seet、三澤 弘明他、「2 光子吸収に基づく光重合反応を用いた三次元らせん構造フォトニック結晶の作製と光学評価」、2004 年光化学討論会、つくば、2004.11.2
9. 棚村 好彦、三澤 弘明、「無機ナノ層状構造体を利用した高感度に二光子吸収材料の創製と評

- 価」、北海道大学電子科学研究所研究交流会、札幌、2005.1.7
10. S. Juodkazis、三澤 弘明、”Physical Mechanisms of Laser Microfabrication”, 北海道大学電子科学研究所研究交流会、札幌、2005.1.7
 11. V. Mizeikis、三澤 弘明他、“Laser Lithography of Micro- and Nano-Structures for Photonics”, 第52回応用物理学関係連合講演会、さいたま、2005.3
 12. 近藤 敏彰、三澤 弘明他、「多光速フェムト秒パルス干渉露光法による3次元フォトニック結晶の作製と光学評価」、第52回応用物理学関係連合講演会、さいたま、2005.3
 13. K. K. Seet、三澤 弘明他、「光通信帯域近傍ストップギャップを有するらせん構造フォトニック結晶の作製」、第52回応用物理学関係連合講演会、さいたま、2005.3
 14. V. Jarutis、三澤 弘明他、“Ultrabright source of entangled photon pairs”, 第52回応用物理学関係連合講演会、さいたま、2005.3
 15. 林田 雅行、三澤 弘明他、「金微粒子修飾 DNA 単分子膜を用いた SNPs の in-situ SR 検出」、第52回応用物理学関係連合講演会、さいたま、2005.3
 16. S. Juodkazis、三澤 弘明他、“Laser tweezers for structure modifications of CB5 liquid crystal”, 第52回応用物理学関係連合講演会、さいたま、2005.3
 17. 上野 貢生、V. Mizeikis, S. Juodkazis, 笹木 敬司、三澤 弘明、「局在プラズモン共鳴による電場増強場の構築」、第52回応用物理学関係連合講演会、さいたま、2005.3
 18. サウリウス ヨードカジス、三澤 弘明他、“Viscosimetry by a laser trapped Liquid crystal droplet”, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会、徳島、2005.9.7
 19. ミゼイキス ビガンダス、三澤 弘明他、“Laser Lithography of 3D Photonic Crystal Templates with Structural Defects in Photoresist SU-8”, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会、徳島、2005.9.7
 20. ヨルティス ビガンダス、三澤 弘明他、“Mixed Versus Pure Ensembles of Photon Pairs in Spontaneous Parametric Down Conversion”, 2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会、徳島、2005.9.7
 21. 上野 貢生、三野 雅弘、林田 雅行、横田 幸恵、V. Mizeikis、S. Juodkazis、三澤 弘明、「局在プラズモン共鳴による DNA チップの開発」、2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会、徳島、2005.9.7
 22. 横田 幸恵、上野 貢生、V. Mizeikis, S. Juodkazis, 笹木 敬司、三澤 弘明、「ナノギャップ金属ナノ構造体が見せるスペクトル特性の制御」、2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会、徳島、2005.9.7
 23. 西村 公一、三澤 弘明他、「フェムト秒レーザーによるサファイア内部改質」、2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会、徳島、2005.9.7
 24. 上野 貢生、V. Mizeikis, S. Juodkazis、笹木 敬司、三澤 弘明、「2光子励起発光による金属ナノ周期構造の電場増強効果の検討」、光化学討論会、福岡、2005.9.12

25. 村澤 尚樹、三澤 弘明他、「レーザートラッピングを利用した液-液界面におけるマイクロライボロジーの研究」、光化学討論会、福岡、2005.9.12
26. 上野 貢生、三野 雅弘、林田 雅行、横田 幸恵、V. Mizeikis, S. Juodkazis, 三澤 弘明、「金属ナノ周期構造による DNA ハイブリダイゼーションの光センシング」、日本分析化学会第 54 年回、名古屋、2005.9.14
27. 横田 幸恵、上野 貢生、Vygantas Mizeikis, Saulius Juokazis, 笹木 敬司、三澤 弘明、「金属ナノ構造体による光電場増強場の創製 -バイオセンサーの構築に向けて-」、2006 年春期第 53 回応用物理学会関連講演会、東京、2006.3.22
28. 上野 貢生、V. Mizeikis, S. Juodkazis、笹木 敬司、三澤 弘明、「金ナノチェーン構造によるプラズモン光学特性の検討」、2006 年春期第 53 回応用物理学会関連講演会、東京、2006.3.23
29. 村澤 尚樹、三澤 弘明他、「レーザートラップされたスメクチック A 液晶液滴の挙動解析」、2006 年春期第 53 回応用物理学会関連講演会、東京、2006.3.23
30. V. Mizeikis、三澤 弘明他、“Laser-microfabricated low index-contrast photonic crystal structures for optical sensing applications”、2006 年春期第 53 回応用物理学会関連講演会、東京、2006.3.22
31. 上野 貢生、V. Mizeikis, S. Juodkazis、笹木 敬司、三澤 弘明、「金二光子励起発光の分光特性-近接場による増強効果の検討-」、第 67 回分析化学討論会 秋田、2006.5.13
32. 西島 喜明、三澤 弘明他、「微粒子集積型フォトニック結晶の作製と分光特性の検討-分析チップの構築に向けて-」、第 67 回分析化学討論会 秋田、2006.5.13
33. V. Jarutis、三澤 弘明他、「偏光もつれ合い光子対の挙動」、第 67 回応用物理学会学術講演、草津、2006.8.29
34. 神成 謙太、三澤 弘明他、「位相制御した多光束レーザー干渉ビームによる周期構造の作成」、第 67 回応用物理学会学術講演、草津、2006.8.29
35. V. Mizeikis、三澤 弘明他、「3 次元金属結晶の作製」、第 67 回応用物理学会学術講演、草津、2006.8.29
36. S. Juodkazis、三澤 弘明他、“Structural characterization of shock-affected sapphire”、第 67 回応用物理学会学術講演、草津、2006.8.29
37. 西島 喜明、三澤 弘明、「微粒子集積型フォトニック結晶およびその反転構造中における色素分子の発光特性の検討」、第 67 回応用物理学会学術講演、草津、2006.8.29

<国際会議>

1. S. Juodkazis, H. Misawa et al., "Three-dimensional recording and structuring of chalcogenide glasses by femtosecond pulses", LPM2004, Nara, Japan, 2004.5
2. V. Mizeikis, H. Misawa et al., "Laser microfabrication of three-dimensional photonic crystal templates in polymers", LPM2004, Nara, Japan, 2004.5

3. S. Juodkazis, H. Misawa et al., "Rheological Properties of the liquid-crystal water interface", 第5回バイオミメティック材料プロセッシング国際シンポジウム, Nagoya, Japan, 2005.1.27
4. S. Juodkazis, H. Misawa et al., "High-Aspect Ratio Nanofabrication by Femtosecond Irradiation", Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (CLEO-PR2005), Tokyo, Japan, 2005.7.15
5. V. Mizeikis, H. Misawa et al., "Two-photon Laser Lithography in Photoresist SU-8", Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (CLEO-PR2005), Tokyo, Japan, 2005.7.15
6. V. Jarutis, H. Misawa et al., "High Efficiency femtosecond Source of Entangled Photons", Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (CLEO-PR2005), Tokyo, Japan, 2005.7.15
7. K. K. Seet, H. Misawa et al., "Laser Fabrication of Three-dimensional Spiral Architecture Photonic Crystals in a Negative Photoresist SU-8", Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (CLEO-PR2005), Tokyo, Japan, 2005.7.15
8. K. Ueno, H. Misawa et al., "Two-photon excited fluorescence enhancement using gold nanogap structures", The 21st International Conference on Photochemistry, Queensland, Australia, 2005.7.28
9. V. Mizeikis, H. Misawa et al., "Laser Lithography of Three-Dimensional Microstructures in Photoresist SU-8 via Two-Photon Absorption", XXI IUPAC Symposium on Photochemistry 2006, Kyoto, Japan, 2006.4.4

【笹木グループ】

<国内会議>

1. 千葉 明人、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「微小球共振器における光共鳴特性の高分解能測定」、第49回応用物理学関係連合講演会、平塚、2002. 3. 29
2. 千葉 孝志、藤原 英樹、堀田 純一、笹木 敬司、「単一分子の蛍光挙動における偏光特性」、第49回応用物理学関係連合講演会、平塚、2002. 3. 30
3. 千葉 明人、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「温度コントロールによる微小球共振器の共鳴波長制御」、日本物理学会 2002 年秋季大会、春日井、2002. 9. 8
4. 高島 秀聡、千葉 明人、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「枝つき微小球の小型化とその評価」、第63回応用物理学会学術講演会、新潟、2002. 9. 24
5. 更科 昌弘、藤原 英樹、増原 陽人、笠井 均、岡田 修司、中西 八郎、笹木 敬司、「ランダム媒質中の光力一効果による増幅自然放出光の制御」、Optics Japan 2002 (日本光学会年次学術講演会)、東京、2002. 11. 4
6. 川辺 喜雄、藤原 英樹、竹内 繁樹、笹木 敬司、「Type II パラメトリック蛍光対の空間伝搬特性」、2003 年春季第50回応用物理学関係連合講演会、横浜、2003. 3. 28
7. 百瀬 義剛、藤原 英樹、笹木 敬司、「時間領域差分法を用いたランダム媒質中の局在モードの解析」、2003 年春季第50回応用物理学関係連合講演会、横浜、2003. 3. 30

8. 川辺 喜雄、藤原 英樹、竹内 繁樹、笹木 敬司、「BBO結晶から発生するパラメトリック蛍光対の空間伝播特性」、日本物理学会 2003 年秋季大会、岡山、2003. 9. 21
9. 高島 秀聡、千葉 明人、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「ファーフィールド観察による枝付き微小球共振器の共鳴モード同定」、日本物理学会 2003 年秋季大会、岡山、2003. 9. 23
10. 百瀬 義剛、藤原 英樹、笹木 敬司、Optics Japan 2003、「ランダム媒質のサイズに依存した局在モードの数値解析」日本光学会年次学術講演会、浜松、2003. 12. 8
11. 川辺 喜雄、藤原 英樹、竹内 繁樹、笹木 敬司、「Type-I パラメトリック蛍光対の空間伝播特性」、日本物理学会第 59 回年次大会、福岡、2004. 3. 29
12. 千葉 明人、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「微小球共振器近接時のテーパファイバの透過率特性」、第 51 回応用物理学関係連合講演会、東京、2004. 3. 29
13. 巖 虎、藤原 英樹、笹木 敬司、辻井 薫、「ドラッグデリバリーシステムを目指した高速刺激応答性 NIPA-PMDP ゲル」、第 53 回高分子学会年次大会、神戸、2004. 5. 25
14. 千葉 明人、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「テーパファイバと結合した微小球の光共鳴特性の評価」、日本物理学会 2004 年秋季大会、青森、2004. 9. 13
15. 巖 虎、藤原 英樹、笹木 敬司、辻井 薫、「高速刺激応答性 NIPA-PMDP ミクロゲルのアクチュエーティング機能」第 53 回高分子討論会、札幌、2004. 9. 15
16. 高橋 亮一、藤原 英樹、笹木 敬司、「レート方程式を導入した時間領域差分法によるランダムレーザー発振特性の解析」、レーザー学会学術講演会第 25 回年次大会、相模、2005. 1. 21
17. 千葉 明人、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「テーパファイバと結合した微小球共振器におけるファノ効果」日本物理学会第 60 回年次大会、野田、2005. 3. 27
18. 藤原英樹、高橋亮一、笹木敬司、「ランダム構造内欠陥構造における局在モード特性の数値解析」、第 52 回応用物理学関係連合講演会、さいたま、2005. 4. 1
19. 由水 哲也、藤原 英樹、笹木 敬司、「微粒子表面反射光を利用した光放射圧測定法」、レーザー学会学術講演会第 26 回年次大会、さいたま、2006. 2. 10
20. 千葉 孝志、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「ポリマーフィルム中単一分子の発光ダイナミクスの時間応答解析」、第 67 回応用物理学会学術講演会、草津、2006. 8. 29
21. 小西 秀典、高島 秀聡、千葉 明人、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「テーパファイバ結合微小球共振器における偏光分離された共鳴スペクトルの観測」、第 67 回応用物理学会学術講演会、草津、2006. 8. 31
22. 藤原英樹、笹木敬司、「ランダム構造を用いた光反応場への応用」、第 59 回コロイドおよび界面化学討論会、札幌、2006. 9. 13
23. 川辺 喜雄、藤原 英樹、竹内 繁樹、笹木 敬司、「回折限界を超えた量子リソグラフィの実証実験」、日本物理学会 2006 年秋季大会、千葉、2006. 9. 26

<国際会議>

1. K. Sasaki, "Photon dynamics in micro-and nano-structures", CREST&QNN03 Joint International Workshop, Awaji, Japan 2003.7.23
2. J. Hotta, H. Takashima, A. Chiba, H. Fujiwara, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Scattering analysis of a microsphere at the tip of an optical fiber", The XXIst International Conference on Photochemistry, Nara, Japan, 2003.7.3
3. H. Fujiwara and K. Sasaki, VIII International Conference on Optics within Life Science (OWLS8), "Observation of optical bistability in a ZnO powder random medium", Melbourne, Australia, 2004.12.1
4. J. Hotta, A. Chiba, H. Takashima, H. Fujiwara, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Manipulation of optical coupling to whispering-gallery modes of microspherical cavity", VIII International Conference on Optics within Life Science (OWLS8), Melbourne, Australia, 2004.12.1
5. H. Fujiwara, R. Takahashi and K. Sasaki, "Analysis of enhanced local fields within a defect of a random medium", XXII International Conference on Photochemistry (ICP), Queensland, Australia, 2005.7.28
6. K. Sasaki, H. Fujiwara, H. Takasaki and J. Hotta, "Discrete transition in trapped particle position by interference effects", SPIE 50th Annual Meeting Optics & Photonics 2005, California, USA, 2005.8.4

【鎌田グループ】

<国内会議>

1. 棚村 好彦、鎌田 賢司、三澤 弘明、「二光子吸収色素／ナノ層条シリケートの複合体の光学特性評価」、2004年光化学討論会、つくば、2004.11.1
2. 鎌田 賢司、太田 浩二、棚村 好彦、三澤 弘明、「ナノ層状シリケート中のジアセチレン誘導体の2光子吸収特性」、2005年光化学討論会、福岡、2005.9.14

<国際会議>

1. Y. Tanamura, H. Misawa et al., "Photophysical Characterization of Two-photon Absorption Dye/Nanolayered Silicate Hybrids", The 21st International Conference on Photochemistry, Queensland, Australia, 2005.7.28
2. K. Kamada, K. Ohta, Y. Tanamura, H. Misawa, "Two-photon absorption property of substituted diacetylenes confined in 2D nano-space", XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry, Kyoto, Japan, 2006.4.4

ポスター発表 (国内会議 26 件、国際会議 34 件)

【三澤グループ】

<国内会議>

1. 林田 雅行、三澤 弘明他、「金ナノ微粒子修飾プローブ DNA によるハイブリタイゼーションの in-situ 表面プラズモン共鳴測定」、2005 年光化学討論会、福岡、2005. 9. 12
2. K. K. Seet、三澤 弘明他、「ネガ型フォトレジストのフェムト秒レーザ加工によるスパイラル構造フォトニック結晶の作製と評価」、2005 年光化学討論会、福岡、2005. 9. 12
3. 横田 幸恵、三澤 弘明他、「ナノギャップ金属ナノ構造体が生ずるスペクトル特性の制御」、2005 年光化学討論会、福岡、2005. 9. 12
4. 三野 雅弘、三澤 弘明他、「局在プラズモンによる DNA ハイブリダイゼーションの光検出」光化学討論会、福岡、2005. 9. 12
5. 横田 幸恵、三澤 弘明他、「金属ナノ構造体による光化学反応場の創成」、第 67 回応用物理学会学術講演会、草津、2006. 8. 31
6. 上野 貢生、三澤 弘明他、「金属ナノブロック構造のシングルナノメートル制御と均一性の評価」、第 67 回応用物理学会学術講演会、草津、2006. 8. 31
7. 横田 幸恵、三澤 弘明他、「ナノギャップ金属構造体による表面増強ラマン散乱計測」、2006 年光化学討論会、仙台、2006. 9
8. 高橋 友美、三澤 弘明他、「テンプレートを利用した微粒子集積フォトニック結晶の作製と光学評価」、2006 年光化学討論会、仙台、2006. 9
9. 陶山 明史、三澤 弘明他、「ダイナミックマスクレスリソグラフィ」、2006 年光化学討論会、仙台、2006. 9
10. 西島 喜明、三澤 弘明他、「オパールおよび逆オパール構造を有するフォトニック結晶を利用したバイオセンサーの構築」、2006 年光化学討論会、仙台、2006. 9
11. 渋谷 俊志、三澤 弘明他、「ナノギャップ金属構造体を用いた非線形光重合反応」、2006 年光化学討論会、仙台、2006. 9
12. Wang Huaishan、三澤 弘明、「フェムト秒レーザ照射によるポリマーマトリクス中における金属ナノ微粒子の形成」、2006 年光化学討論会、仙台、2006. 9
13. 岡田 陽平、三澤 弘明、「顕微分光計測による局在表面プラズモン分光特性の評価」、2006 年光化学討論会、仙台、2006. 9
14. 三野 雅弘、三澤 弘明、「シリコン基板上に作製した金ナノ構造体の分光特性」、2006 年光化学討論会、仙台、2006. 9

<国際会議>

1. N. Murazawa, H. Misawa et al., "High-Precision Laser Manipulation of Bipolar and Radial Liquid Crystal Microspheres", The 6th RIES-Hokudai Symposium Advanced Nanoscience "超", Sapporo, 2004.12.14
2. K. K. Seet, "Ultrafine Fabrication Technique for 3D Photonic Crystals based on Spiral Architecture",

The 6th RIES-Hokudai Sympojium Advanced Nanoscience "超", Sapporo, 2004.12.14

3. N. Murazawa, H. Misawa et al., "Microrheology at the Liquid-Crystal Water Boundary", Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (CLEO-PR2005), Tokyo, 2005.7.15
4. K. Ueno, H. Misawa et al., "Two-Photon excited fluorescence enhancement using nano-engineered gold particles", Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (CLEO-PR2005), Tokyo, Japan, 2005.7.1
5. K. Ueno, H. Misawa et al., "A Study on Electromagnetic Field Enhancement of Nano-Engineered Structures Estimated by Two-Photon Excited Photoluminescence", The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems, Sendai, Japan, 2005.10.3
6. K. Ueno, H. Misawa et al., "Plasmonics: Control of Optical Properties and Field Enhancement", Multi-Institutional International Symposium 'mei', Sapporo, Japan, 2005.12.5-7
7. N. Murazawa, H. Misawa et al., "Micro-Viscosity at the Liquid/Liquid-Crystal Boundary by Use of Laser Tweezers", XXI IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY 2006, Kyoto, Japan, 2006.4.4
8. S. Juodkazis, H. Misawa et al., "Shock-Amorphised Sapphire", XXI IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY 2006, Kyoto, Japan, 2006.4.3
9. Y. Nishijima, H. Misawa et al., "Fabrication and Chemical Applications of Large Area Colloidal Photonic Crystals", XXI IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY 2006, Kyoto, Japan, 2006.4.4
10. M. Mino, H. Misawa et al., "Control of Localized Surface Plasmon Extinction by Surrounding Medium:Toward Sensor Applications", XXI IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY 2006, Kyoto, Japan, 2006.4.4
11. Y. Yokota, H. Misawa et al., "Enhancement of Electromagnetic Field using Localized Surface Plasmons", XXI IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY 2006, Kyoto, Japan, 2006.4.4
12. K. Ueno, H. Misawa et al., "Spectral Properties of Plasmonic Molecular Devices", XXI IUPAC SYMPOSIUM ON PHOTOCHEMISTRY 2006, Kyoto, Japan, 2006.4.4
13. S. Juodkazis, H. Misawa et al., "Thermal effects and breakdown in laser microfabrication", LAMP2006, Kyoto, Japan, 2006.5.16
14. N. Murazawa, H. Misawa et al., "Laser Manipulation and Characterization of Liquid Crystal Droplets", Optics & Photonics 2006, San Diego, USA, 2006.8.13

【笹木グループ】

<国内会議>

1. 千葉 明人、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「微小球共振器を用いた光量子位相ゲートの実現に向けて-光共鳴特性の高分解能測定-」、第6回量子情報技術研究会、京

都、2002. 5. 27

2. 川辺 喜雄、藤原 英樹、竹内 繁樹、笹木 敬司、「ビーム状に発生する Type-II パラメトリック蛍光対の空間伝播特性」、第 8 回量子情報技術研究会、札幌、2003. 7. 1
3. 高島 秀聡、千葉 明人、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「枝付き微小球共振器の共鳴モード解析」、第 8 回量子情報技術研究会、札幌、2003. 7. 1
4. 百瀬 義剛、藤原 英樹、笹木 敬司、「ランダム媒質微小光共振器の共鳴モード解析」、第 8 回量子情報技術研究会、札幌、2003. 7. 1
5. 藤原 英樹、笹木 敬司、三澤 弘明、「量子相関光子のナノ加工への展開」、次世代リソグラフィワークショップ 2003 (NGL2003)、東京、2003. 7. 10
6. 千葉 孝志、大橋 弘明、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「単一 DiI 分子の遷移ダイナミクスの蛍光解析」、日本物理学会 2003 年秋季大会、岡山、2003. 9. 22
7. 藤原 英樹、笹木 敬司、「酸化亜鉛粉末ランダム媒質中における青色発光の光双安定性」、第 65 回応用物理学会学術講演会、仙台、2004. 9. 1
8. 川辺 喜雄、藤原 英樹、竹内 繁樹、笹木 敬司、「ビーム状に発生するパラメトリック蛍光対の空間伝播特性の解析」、第 7 回分子ダイナミック分光ワークショップ「生物における光情報伝達と光・量子ドットの情報物理」、浜松、2005. 7. 7
9. 小西 秀典、千葉 明人、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、「テーパファイバの形状による導波モード制御」、第 66 回応用物理学会学術講演会、徳島、2005. 9. 9
10. 川辺 喜雄、藤原 英樹、竹内 繁樹、笹木 敬司、「チューニングカーブフィルタリング法を用いたビーム状パラメトリック蛍光対の空間伝播特性の解析」、第 13 回量子情報技術研究会 (QIT13)、仙台、2005. 11. 25
11. 高島 秀聡、藤原 英樹、堀田 純一、竹内 繁樹、笹木 敬司、村上 伸也、鳥本 司、大谷 文章、「微小球共振器に結合した CdSe/ZnS 量子ドットの蛍光解析」、日本物理学会 2006 年秋季大会、千葉、2006. 9. 25

<国際会議>

1. J. Hotta, H. Takasaki, H. Fujiwara and K. Sasaki, "Precise analysis of optically trapped particle position and interaction forces in the vicinity of an interface", Asian Symposium on Nanotechnology and Nanoscience (Asia NANO 2002), Tokyo, Japan, 2002. 11. 28
2. A. Chiba, H. Fujiwara, J. Hotta, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Fine frequency tuning of a microspherical cavity by temperature control", CLEO EUROPE EQEC 2003, Munich, Germany, 2003. 6. 23
3. H. Fujiwara, Y. Kawabe, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Spatial propagation properties of beam-like type-II parametric fluorescence photon pairs", 16th International

- Conference on Laser Spectroscopy, Queensland, Australia, 2003.7.15
4. H. Fujiwara, M. Sarashina, Y. Momose and K. Sasaki, "Approach to control of localized modes in random media", 16th International Conference on Laser Spectroscopy, Queensland, Australia, 2003.7.15
 5. Y. Kawabe, S. Takeuchi, K. Sasaki and H. Fujiwara, "Observation of spatial properties of beam-like type-II spontaneous parametric down-conversion" CREST&QNN03, Joint International Workshop, Hyogo, Japan, 2003.7.21
 6. H. Fujiwara, Y. Momose and K. Sasaki, "Spectral change of amplified spontaneous emission induced by an optical Kerr effect in a random medium", CREST&QNN03 Joint International Workshop, Hyogo, Japan, 2003.7.21
 7. A. Chiba, H. Takashima, H. Fujiwara, J. Hotta, S. Takeuchi and K. Sasaki, "A microspherical cavity coupled with a tapered fiber -nano-optical device for quantum phase gate-", The International Symposium on Quantum Info-Communications and Related Quantum Nanodevices, Tokyo, Japan, 2004.3.11
 8. H. Fujiwara, Y. Momose and K. Sasaki, "Numerical analysis of resonant modes within a two-dimensional random medium" 2004 ICO International Conference, Optics & Photonics in Technology Frontier (ICO'04), Chiba, Japan, 2004.7.14
 9. H. Takashima, A. Chiba, H. Fujiwara, J. Hotta, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Characterization of a microspherical cavity with a stem by observing resonantly scattered far-field incident light", Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications (NLO '04), Hawaii, USA, 2004.8.4
 10. Y. Kawabe, H. Fujiwara, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Evaluation of the coupling efficiencies of parametric fluorescence for quantum lithography", 1st International Workshop "Imaging at the limits", Corse, France, 2004.9.7-9
 11. H. Fujiwara, A. Masuhara, H. Kasai, H. Nakanishi and K. Sasaki, "Control of localized modes in random media with nonlinear nanoparticles", Third International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE3), Tokyo, Japan, 2005.3.3
 12. A. Chiba, H. Fujiwara, J. Hotta, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Change of asymmetric lineshape in transmission spectra of a tapered fiber coupled with a microspherical cavity", International Conference on Quantum Electronics 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005), Tokyo, Japan, 2005.7.13
 13. H. Takashima, A. Chiba, H. Fujiwara, J. Hotta, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Analysis of whispering-gallery modes of CdSe/ZnS quantum dots-bound microspheres with a stem", International Conference on Quantum Electronics 2005 and the Pacific Rim Conference

- on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005), Tokyo, Japan, 2005.7.13
14. H. Fujiwara, Y. Kawabe, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Numerical analysis of propagation properties of parametric fluorescence photon-pairs by use of a tuning curve filtering method", International Conference on Quantum Electronics 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005), Tokyo, Japan, 2005.7.14
 15. Y. Kawabe, H. Fujiwara, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Experimental analysis of spatial propagation properties of beam-like parametric fluorescence by use of a tuning curve filtering method", International Conference on Quantum Electronics 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005), Tokyo, Japan, 2005.7.14
 16. H. Fujiwara and K. Sasaki, "Nonlinear optical input-output characteristics of blue emission intensity of a ZnO powder random medium", The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems (UPS-12), Sendai, Japan, 2005.10.4
 17. K. Sasaki, H. Fujiwara and H. Masuhara, "Enhancement of förster energy transfer in a microspherical cavity", The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems (UPS-12), Sendai, JAPAN, 2005.10.4
 18. H. Fujiwara, A. Chiba, J. Hotta, S. Takeuchi and K. Sasaki, "Fano resonance in transmission spectra of a tapered optical fiber coupled with a microsphere", SPIE Photonics West, LASE 2006 (lasers and applications in science and engineering), California, USA, 2006.1.25

【鎌田グループ】

<国内会議>

1. 棚村 好彦、鎌田 賢司、太田 浩二、三澤 弘明、「有機/無機ナノ層状複合化膜を用いた高効率2光子吸収材料の開発」、2005年秋季第66回応用物理学会学術講演会、徳島、2005.9.7

<国際会議>

1. Y. Tanamura, K. Kamada, and H. Misawa, "Development of Highly Efficient Two-photon Absorption Materials: Organic Dye-Inorganic Nanolayered Silicate Hybrids", Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (CLEO-PR2005)", Tokyo, Japan, 2005.7.15
2. K. Kamada, Y. Tanamura, K. Ueno, K. Ohta, H. Misawa, "Two-Photon Absorption Enhancement of a Linear Shape chromophore intercalated into Nano-Layered Silicate Clay", 9th International Conference on Organic Nonlinear Optics/International Conference on Organic Photonics and Electronics 2006 (ICONO9/ICOPE2006), Brugge, Belgium, 2006.9.26

(4)特許出願

①国内出願 (17 件)

1. 発明者：笹木 敬司、三澤 弘明、堀田 純一
発明の名称：DNA-金属微粒子系の共振周波数解析方法および共振周波数解析システム
出願人：科学技術振興機構
特許番号：3598301 (2004 年 9 月 17 日)
2. 発明者：三澤弘明、サウリウス・ヨードカジス、松尾 繁樹、近藤 敏明
発明の名称：三次元ホログラフィック記録方法および三次元ホログラフィック記録装置
出願人：科学技術振興機構
特開 2004-126312 (2004 年 4 月 22 日)
3. 発明者：三澤 弘明、サウリウス・ヨードカジス
発明の名称：微細加工方法
出願人：科学技術振興機構
特願 2004-009904 (2004 年 1 月 16 日)
4. 発明者：三澤 弘明、サウリウス・ヨードカジス、坪井 泰之
発明の名称：レーザ加工方法
出願人：北海道大学
特願 2005-288501 (2005 年 10 月 20 日)
5. 発明者：三澤 弘明、サウリウス・ヨードカジス、坪井 泰之、松尾 繁樹
発明の名称：レーザ加工方法および装置
出願人：北海道大学
特願 2005-293735 (2005 年 10 月 20 日)
6. 発明者：三澤 弘明、坪井 泰之
発明の名称：レーザインジェクション方法および装置
出 願 人：北海道大学
特願 2005-287419 (2005 年 10 月 20 日)
7. 発明者：エフィモフ・オレグ、三澤 弘明、サウリウス・ヨードカジス、坪井 泰之
発明の名称：レーザ加工方法および装置
出願人：北海道大学
特願 2004-156768 (2004 年 5 月 26 日)
8. 発明者：三澤 弘明、サウリウス・ヨードカジス、ミゼイクス・ビガンタス、スイト・コックケン、坪井泰之
発明の名称：レーザ加工方法および装置
出願人：北海道大学
特開 2006-106227 (2006 年 4 月 20 日)
9. 発明者：ヨルティス・ビガンダス、ミゼイクス・ビガンタス、サウリウス・ヨードカジス、三澤 弘明
発明の名称：高輝度量子相関光子ビーム源装置
出願人：科学技術振興機構
特願 2004-290709 (2004 年 10 月 1 日)
10. 発明者：上野 貢生、三澤 弘明、笹木 敬司、坪井 泰之
発明の名称：センシングデバイス、センシング装置およびセンシング方法
出願人：北海道大学
特願 2005-080579 (2005 年 3 月 18 日)
11. 発明者：上野 貢生、三澤 弘明、笹木 敬司、坪井 泰之

発明の名称：金属構造体およびその製造方法
出願人：北海道大学
特願 2005-040227（2004 年 2 月 17 日）

12. 発明者：三澤 弘明、上野 貢生
発明の名称：フォトリソグラフィ集積型分離・計測デバイス
出願人：北海道大学長
特願 2005-122735（2005 年 4 月 20 日）
13. 発明者：三澤 弘明、橋本 智弘
発明の名称：構造体及びその製造方法
出願人：北海道大学長、株式会社オハラ
特願 2005-235710（2005 年 8 月 16 日）
14. 発明者：三澤 弘明、上野 貢生、坪井 泰之
発明の名称：センシング方法およびセンシング装置
出願人：北海道大学長
特願 2005-258364（2005 年 9 月 6 日）
15. 発明者：三澤 弘明、サウリウス・ヨードカジス、坪井 泰之
発明の名称：レーザ加工装置及びレーザ加工方法
出願人：北海道大学長
特願 2006-061912（2006 年 3 月 7 日）
16. 発明者：上野 貢生、三澤 弘明、坪井 泰之、笹木 敬司、サウリウス・ヨードカジス、ビ
ガンタス・ミゼイキス
発明の名称：ナノチェーン構造体
出願人：北海道大学長
特願 2006-182637（2006 年 6 月 30 日）
17. 発明者：坪井 泰之、三澤 弘明、サウリウス・ヨードカジス、大嶋 茂樹、小山 芳一
発明の名称：レーザ照射型外来物質導入デバイス
出願人：北海道大学長
特願 2006-190630（2006 年 7 月 11 日）

その他（7 件）

②海外出願（3 件）

1. 発明者：三澤 弘明、サウリウス・ヨードカジス
発明の名称：微細加工方法
出 願 人：科学技術振興機構
国際出願 PCT/JP2005/000798（2005 年 1 月 17 日）
2. 発明者：エフィモフ・オレグ、三澤弘明、サウリウス・ヨードカジス、坪井泰之
発明の名称：レーザ加工方法および装置
出願人：北海道大学
特願 2004-156768 2004/5/26
WIPO 出願 PCT/JP2005/007403（2005 年 4 月 18 日）
3. 発明者：上野 貢生、三澤 弘明、笹木 敬司、坪井 泰之
発明の名称：光検出方法および光検出装置
特願 2005-080579 2005/3/18
PCT 出願/JP2006/305447（2006 年 3 月 17 日）

(5)受賞等

①受賞

三澤弘明、2005 年度光化学協会賞受賞、「超高強度レーザー光による個体の光反応制御」
(2005 年 9 月 13 日)

②新聞報道

③その他

(6)その他特記事項

7 研究期間中の主な活動

(1)ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H14. 5. 23	研究進捗報告会	松下電工 (株)	7 名	研究進捗状況
H14. 7. 4-5	プロジェクト概要説明会、研究進捗状況報告会	北海道大学	14 名	プロジェクト概要説明 研究進捗状況 研究討論
H15. 7. 21-23	CREST & QNN03 Joint International Workshop	あわじ夢舞台 会議場	120名	ナノテクノロジーに関する最新情報の発表・交換
H16. 2. 2	量子相関光子ビームナノ加工プロジェクト研究会	北海道大学	17名	研究の進捗状況報告、討論
H16. 7. 26	量子相関光子ビームナノ加工プロジェクトに関する研究発表会	北海道大学	21名	毛利先生・伊藤先生ご講演、ディスカッション
H16. 9. 14	量子相関光子ビームナノ加工プロジェクトに関する研究発表会	北海道大学	17名	徳丸先生ご講演、ディスカッション
H16. 9. 21	量子相関光子ビームナノ加工プロジェクトに関する研究発表会	北海道大学	16名	赤羽先生ご講演、ディスカッション
H17. 2. 16	量子相関光子ビームナノ加工プロジェクトに関する研究発表会	北海道大学	20名	邱先生ご講演、ディスカッション
H17. 4. 19	学術講演会／チームミーティング	北海道大学	60 名	Sajeev John 先生ご講演、ディスカッション
H17. 7. 11	学術講演会／チームミーティング	北海道大学	30 名	Thomas Lippert 先生ご講演、ディスカッション
H18. 2. 10	学術講演会／チームミーティング	北海道大学	30 名	邸 建栄先生（浙江大学教授）にご講演頂いた他、研究に係わる情報収集および打合を行った。
H18. 2. 20	学術講演会／チームミーティング	北海道大学	40 名	久保 敦先生（ピッツバーグ大学博士研究員）にご講演頂いた他、研究に係わる情報収集および打合を行った。

8 結び

本プロジェクトにおいて、量子相関光子ビームを用いたナノ加工技術（量子リソグラフィー）の開発を目指し、その実現に向けた幾つかの研究課題（ビーム源、結像光学系、ナノ加工技術、高効率多光子吸収材料と反応場に関する研究）を設定し、要素技術の開発を行ってきた。その結果、

- (1) モードインバータを用いた高強度もつれ合い光子源の開発
- (2) 共振器を用いた光子増幅装置の構築とその問題点の解明
- (3) 量子相関光子ビーム生成と光学系内の伝搬特性の解析および光学干渉系設計指針の構築
- (4) 量子相関光子用干渉系の構築と回折限界を越えた干渉縞の観測
- (5) 多光子多光束干渉露光用光学系の構築と集光フェムト秒レーザーによる多光子3次元ナノ加工技術の構築
- (6) 2次元層状ナノシートを利用した2光子吸収断面積の増大効果の観測
- (7) 金属ナノ構造による光電場増強を利用した多光子増強反応場の構築および微弱ハロゲン光を用いた非線形光重合反応の実現

等の成果を得た。残念ながら期間内に、これらの成果を実際にナノ加工に応用するまでには至らなかったものの、これまでの光リソグラフィー技術の分解能向上のスキームから外れた全く新しい概念に基づく超解像ナノ加工技術に向けた要素技術開発や問題点の解明、原理検証に成功したと考えており、本ナノ加工技術の将来的な進展にとって大きな寄与を与える事ができたと自負している。

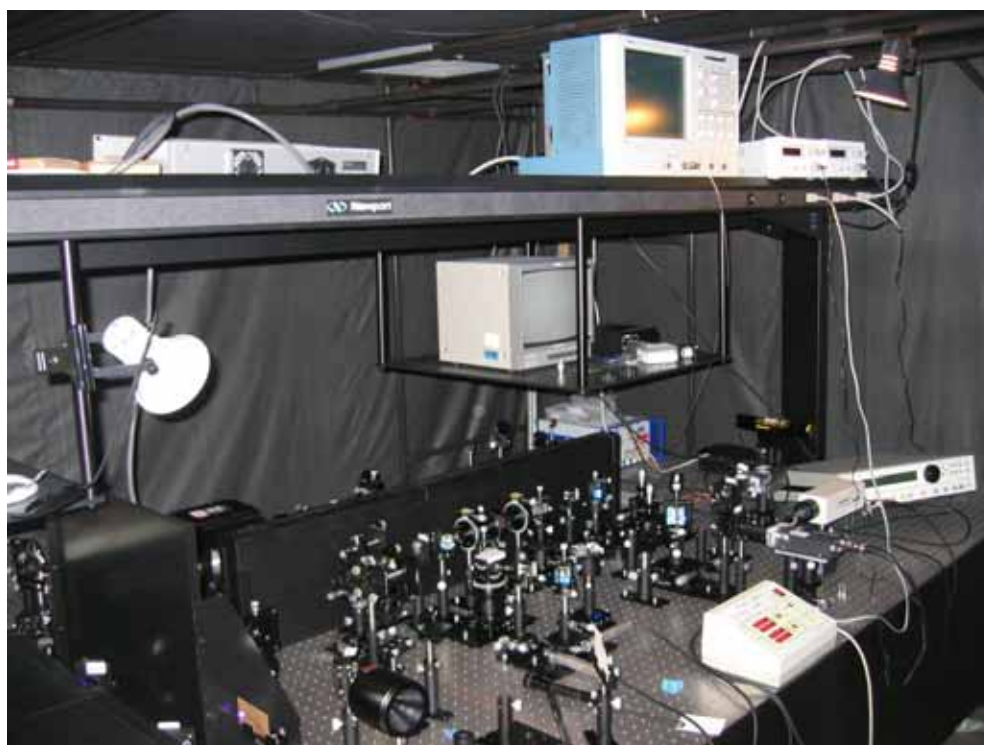
さらに、本プロジェクトで得られた各要素技術は、量子リソグラフィー技術構築の設計指針を明らかにするのみならず、もつれ合い光子を用いた他の量子光学分野に応用可能な技術を構築したことや従来の概念にはなかった微弱光による多光子反応を可能にする新しい反応場の創出を促し、関係する多くの分野に大きなインパクトを与えたといえる。例えば、もつれ合い光子の伝搬特性や高効率発生に関する成果は量子情報・通信分野においては非常に基礎的な知見を与えるものであり、応用の範囲は広い。また、波長以下の干渉縞を長時間安定に発生できる干渉系の構築は、量子リソグラフィーの原理検証のみならず、量子光学における超解像位相測定技術や計測光学等の位相の精密測定が必要な分野において応用が期待される。さらには、光増強場の構築は、量子相関光子に対してのみならず、微弱な古典光の光増強反応場の実現や共振器光学、プラズモニクスの分野に対して応用が可能である。従って、関連する多くの分野に大きなインパクトを与えることができたと考えており、本プロジェクトで得られた研究成果が今後さらに発展し、広がり行く事を期待している。

最後に、5年間推進してきた「量子相関光子ビームナノ加工」に関して、研究チームの先生方や、若い国内外の研究者の方々と様々な切り口でディスカッションが出来たことは、研究者としての大きな財産となった。また、チームの事務スタッフの方々の熱意のある支援のおかげで、ここまで研究を遂行することができた。領域代表、技術参事、および事務参事をはじめ領域事務所

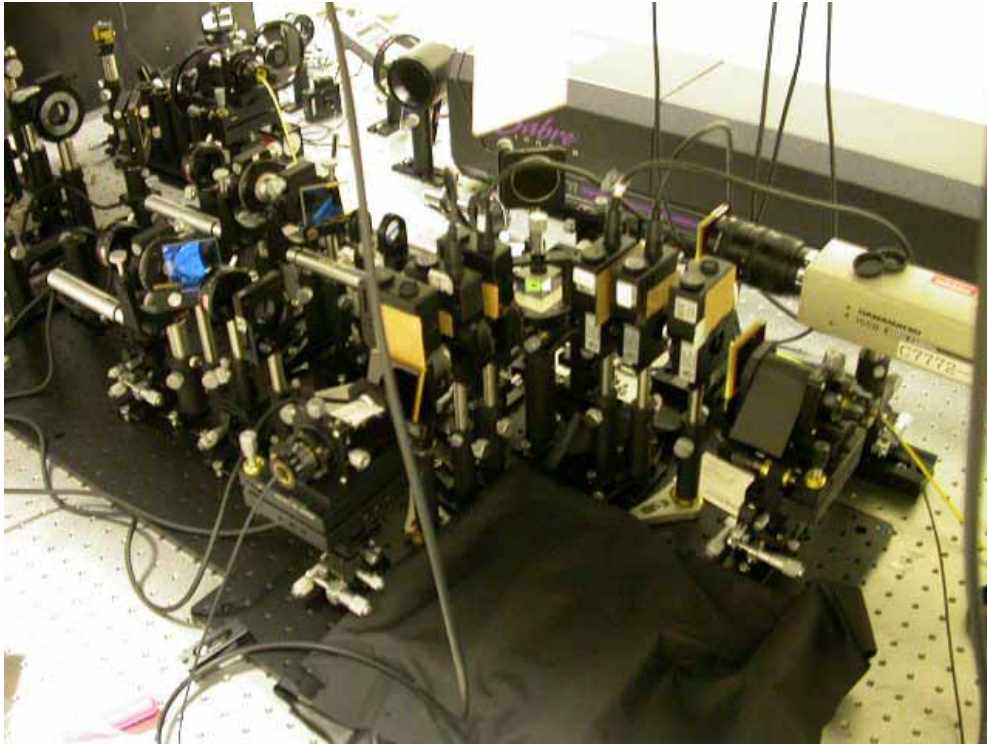
のスタッフの方々に心から感謝の意を表す次第である。



2006 年 11 月 17 日（北海道大学で開催された梶村塾にて記念撮影）



モードインバータを用いた高密度もつれ合い光子生成システム



Arレーザーで励起された2枚のBBO結晶から発生する
偏光もつれ合い状態を解析する為のシステム