

# エラストマー光学系デザインのための物理的光学機能の自己形成に関する研究

中窪, 奎喬

<https://hdl.handle.net/2324/4784645>

---

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

博士論文 2021 年度（令和3年度）

エラストマー光学系デザインのための  
物理的光学機能の自己形成に関する研究

九州大学大学院  
システム情報科学府  
電気電子工学専攻

中窪 奎喬

中窪 奎喬

審査委員：

林 健司 教授 (主査)

木村 俊二 教授 (副査)

興 雄司 教授 (副査)

豎 直也 准教授 (副査)

# 目次

<b>第1章 緒言</b>	<b>1</b>
1.1. 背景	2
1.2. 本論文の概略	8
<b>第2章 原理</b>	<b>10</b>
2.1. 序論	11
2.2. 本論文における諸材料の特性について	11
2.2.1 ポリジメチルシロキサン	11
2.2.2 ポリシロキサン構造を持つ新規シリコーン	12
2.3. 濡れ性と接触角履歴性	13
2.3.1 濡れ性	13
2.3.2 接触角履歴性	14
2.4. 電気化学測定	16
2.5. 物質の拡散	17
2.6. エラストマー光学系における各種光学要素と自己形成を利用した AMによる作製方法	18
2.6.1 エラストマー光学系における各種光学要素	18
2.6.2 自己形成を利用したAMによるエラストマー光学系の作製 方法	21
2.7. まとめ	24
<b>第3章 ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面   の作製</b>	<b>25</b>
3.1. 序論	26

3.2.	低融点金属ガリウムの光学面としての材料特性について . . . . .	27
3.3.	PDMS 回折格子によるガリウムの転写性能調査について . . . . .	29
3.4.	ガリウムモールドの作製について . . . . .	30
3.4.1	固化制御によるガリウムの光学的表面と顕微鏡調査 . . . . .	32
3.4.2	接触角履歴性を利用したガリウムの液面の曲率制御 . . . . .	34
3.4.3	凸状メニスカスの評価 . . . . .	36
3.4.4	凹状メニスカスの評価 . . . . .	37
3.5.	転写した PDMS によるガリウム凹面の歪み評価 . . . . .	38
3.6.	まとめ . . . . .	41
<b>第 4 章</b>	<b>電気化学による低融点金属合金の反射・散乱光学面制御</b>	<b>44</b>
4.1.	序論 . . . . .	45
4.2.	電気化学的な酸化還元反応を利用した EGaIn/電解液界面の光学的表面制御 . . . . .	47
4.2.1	実験装置について . . . . .	47
4.2.2	光学的手法による EGaIn の酸化膜形成と除去の電圧条件の探索 . . . . .	51
4.3.	硫酸ナトリウム水溶液中の EGaIn の電気化学的測定 . . . . .	53
4.3.1	電気化学測定のための実験装置 . . . . .	53
4.3.2	結果と考察 . . . . .	54
4.4.	まとめ . . . . .	55
<b>第 5 章</b>	<b>熱可塑性および溶媒分散性を持つ super-PDMS を用いたディスプレイング法による導波路作製</b>	<b>58</b>
5.1.	序論 . . . . .	59
5.2.	super-PDMS の製膜と光学特性 . . . . .	60
5.2.1	膜の作製 . . . . .	60
5.2.2	溶媒の選定 . . . . .	62
5.2.3	super-PDMS 膜の屈折率測定 . . . . .	64
5.3.	ディスプレイング描画法による光導波路作製 . . . . .	65

5.3.1	描画条件 . . . . .	65
5.3.2	PDMS 基板への描画 . . . . .	67
5.4.	光導波路の評価 . . . . .	69
5.5.	まとめ . . . . .	72
<b>第 6 章</b>	<b>溶媒分散性・熱可塑性を持つ super-PDMS の色素分散特性</b>	<b>74</b>
6.1.	序論 . . . . .	75
6.2.	super-PDMS フィルムへの色素の固相分散の実験 . . . . .	76
6.3.	拡散方程式のフィッティングによる拡散係数の算出 . . . . .	78
6.3.1	シミュレーション . . . . .	78
6.3.2	議論 . . . . .	79
6.4.	まとめ . . . . .	83
<b>第 7 章</b>	<b>結論</b>	<b>86</b>
7.1.	達成項目 . . . . .	87
7.2.	将来の展望 . . . . .	88
	<b>謝辞</b>	<b>90</b>
	<b>参考文献</b>	<b>92</b>

# 目 次

1.1	バルク型エラストマー光学系. . . . .	4
1.2	モールドキャスト成形の流れ. . . . .	5
1.3	自己形成を利用した AM によるエラストマー光学系を軸にした光学モジュールの研究. . . . .	7
1.4	各章の関係性. 自己形成を利用した AM によるエラストマー光学系が本論文の中核をなす. . . . .	9
2.1	濡れと接触角 . . . . .	14
2.2	接触角履歴性 . . . . .	15
2.3	電気化学測定装置概要図と電流電位特性のグラフ . . . . .	17
2.4	エラストマー光学系における各種光学要素 . . . . .	20
2.5	CB 分散 PDMS による遮光機構の仕組み . . . . .	21
2.6	低融点金属による光学曲面・平面のモールドキャスト成形過程 . . . . .	22
2.7	マイクロディスペンシングと乾式色素分散による薄型光学系の作製過程 . . . . .	23
2.8	導波路への熱インプリントによる回折格子パターン作製 . . . . .	23
3.1	基板上にある液体の表面形状と毛管長の関係模式図. . . . .	28
3.2	(a)(b)(c) ガリウムへの回折格子パターンの転写手順, (d) 転写後のガリウム表面の SEM 画像, (e) 画像 (d) 中の一部領域, (f) ガリウムへの転写後の PDMS 表面の SEM 画像, (g) 画像 (f) 中の一部領域. . . . .	31

3.3	(a)(b) 結晶接触による結晶化の模式図, (c) ガリウム液滴の結晶, (d) 酸素環境下で結晶化したガリウム表面の顕微鏡観察画像, (e) 窒素環境下で結晶化したガリウム表面の顕微鏡観察画像, (f) (d) の AFM 画像, (g) (e) の AFM 画像. . . . .	33
3.4	プッシュプル法によるガリウムモールドの作製手順模式図. . . . .	35
3.5	(a)(b)(c)(d) プッシュプル法で $0\mu\text{L}$ , $5\mu\text{L}$ , $10\mu\text{L}$ , $15\mu\text{L}$ ずつ吸引して固化したガリウム結晶, (e) 各ガリウム結晶の表面形状データ. . . . .	39
3.6	(a) 体積膨張が凸形状と凹形状に及ぼす影響, (b) 空気中で固めたガリウム表面, (c) 液体ガリウム表面を転写した固体 PDMS 表面, (d) 液体 PDMS 中で固めたガリウム表面, (e) 液体ガリウム表面を転写した固体 PDMS 表面をさらに転写したガリウム表面 . . . . .	40
3.7	(a) プッシュプル法における吸引体積と曲率の関係, (b) 方眼紙画像上に置かれたガリウム液面を転写した PDMS レンズ, (c) ガリウム液面を転写した PDMS レンズ越しに撮影した方眼紙画像. . . . .	43
4.1	吸引によって異なる曲率を持つ酸化物フリーの EGaIn 表面. 上段は EGaIn 表面の上面図で, 下段は EGaIn の側面図である. 液体金属は, 流路を経由してリザーバーからポンプで出し入れできる. (i): 曲率が最大の凸型. (ii): 曲率が最大とゼロの間にある凸形状. (iii): 曲率ゼロの平らな面 (iv): 曲率がゼロから最小値の間にある凹形状. (v): 凹形状で曲率が最小値のもの. (i) のスケールバーは $1.6\text{ mm}$ . . . . .	47
4.2	液体金属の光学表面を操作するための電気化学セル. . . . .	48
4.3	EGaIn 表面の状態を示す断面模式図 (a, e), EGaIn 表面の散乱面と反射面の写真 (b, f), EGaIn 表面の散乱面と反射面の顕微鏡写真 (c, g), 散乱面と反射面の表面プロファイル (d, h). f) では, 黒い背景の色を反射しているために暗く見えているが, 実際には鏡のようになっている. 約 $1\text{ V}$ の電圧で, 反射面状態と散乱面状態を切り替えることができる. . . . .	50
4.4	PDMS による EGaIn 液面の転写方法と転写したサンプル. . . . .	50

4.5	酸化還元反応を光学的に調べるために、積分球を用いて表面で反射する光を取り込む実験装置. . . . .	51
4.6	EGaIn 表面から反射した散乱光の強度と EGaIn へのオフセット電圧の関係 (上段のグラフ). EGaIn 表面の写真と印加電圧の関係 (下の図). . . . .	52
4.7	電圧印加時における EGaIn 表面の考察. . . . .	53
4.8	EGaIn の酸化還元反応時の電流電位特性を測定するためのセットアップ. . . . .	55
4.9	作用電極 (EGaIn) と参照電極 (左下のプロット) の間の電流対電位. i) 初期状態 (散乱面), ii) 酸化膜なし (反射面), iii) 薄い酸化膜 (反射面), iv) 薄い酸化膜から厚い酸化膜への変化 (散乱面). 図 4.6 のグラフは, 左下 (左上) のグラフの状態 ii) と iv) の電位を合わせたものである. 右側の写真と図は, 状態 i), ii), iii), iv) の写真と模式図である. . . . .	56
4.10	図 4.9 の電流電位グラフにおける状態 iii) の拡大グラフである. 右側の縦軸は電荷を表している. 電流グラフの傾きから, 縦の点線間の電流の積分値を酸化反応で形成された膜の領域と定義している. . . . .	56
5.1	本章の構成. . . . .	60
5.2	スピコートの手順と濃度ごとのサンプル写真. . . . .	61
5.3	(a) ディップコーティングの模式図. (b) 異なる引上げ速度で Si 基板上にコートされた sPDMS の膜 (FK-001) の写真. スケールバーは 10mm を示す. (c)(b) の各試料の基板と膜の境界を AFM で測定し各位置における高さ (膜厚) を示したグラフ. (d) Si 基板上にディップコートされた FK-002 の薄膜サンプル写真と内部の気泡の顕微鏡画像. . . . .	62
5.4	(a) ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒に溶かして作製した膜の写真と 3次元表面プロファイル. (b) ジクロロエタン (DCE) 溶媒に溶かして作製した膜の写真と 3次元表面プロファイル. (c)(a)(b) の表面プロファイルを二次元で表したグラフ. . . . .	63

5.5	FK-001, FK-002, FK-003, SIM-360 の屈折率分散のグラフ. . .	66
5.6	(a) ディスペンサー描画による導波路の作製過程の模式図. (b) 吐出 圧力 140 kPa、描画速度 5 mm/s で描画した導波路の写真と顕微鏡 写真. (c) 吐出圧力と描画速度を変えたときのそれぞれの導波路の 顕微鏡写真. . . . .	68
5.7	吐出圧力 140 kPa と 20 kPa における各描画速度の逆数と描画線幅 の関係. . . . .	69
5.8	(a) PDMS 基板に異なる描画速度で描画した FK-001 の線. (b) PDMS 基板に描画された FK-001 の三次元プロファイル. . . . .	70
5.9	(a) PDMS/super-PDMS 導波路の伝搬光の確認方法. (b) レーザー 光を入れる前の導波路断面 (左) とレーザー光を入れた後の導波路 を伝搬してきた光 (右). . . . .	71
5.10	コアとクラッド材料の組み合わせごとの曲げ半径と曲げ損失. . .	72
6.1	Super-PDMS の色素分散実験の手順 . . . . .	77
6.2	左：ガラス基板上に形成された FK-001 フィルムの光学顕微鏡によ る断面写真, 右：光学実験装置 . . . . .	78
6.3	FK-002 の中で拡散した距離に対する色素の濃度の実測値とシミュ レーション値. 点と線はそれぞれ実験結果とシミュレーション結果.	80
6.4	左：FK-001 と FK-002 の拡散係数と温度の関係, 右：FK-001 と KE- 1606 の拡散係数と温度の関係. 直線はアレニウス式に基づくフィッ ティング. . . . .	82
6.5	FK-001 をコア, KE-1606 をクラッドとした導波路における, 各層 の色素濃度の時間 $t'$ 変化を示す模式図. . . . .	84
6.6	左：KE-1606 から FK-001 へ移動した色素の比. 右：FK-001(コア) と KE-1606(クラッド) からなるエラストマー導波路のコア層の濃 度の各温度における経時変化. コア層の厚さは $5\mu\text{m}$ で, コアとク ラッドの初期濃度は $1.2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ である. . . . .	84

# 表 目 次

2.1	super-PDMS と PDMS の種類と特性 . . . . .	13
3.1	液体金属の物理特性 . . . . .	28
3.2	SEM 像の領域中の元素成分比 . . . . .	30
5.1	フィッティングパラメータと平均二乗誤差 . . . . .	65
6.1	Super-PDMS と PDMS のシミュレーションで得られた拡散係数差	81

# 第1章 緒言

## 1.1. 背景

分光分析法は光を用いた計測方法の一つであり，対象物を透過した光の波長を分析することで非接触でありながら対象物の物理特性や成分量など多くの情報が得られるため，化学や生化学，医学をはじめその他多くの分野においても欠かすことのできない計測方法となっている [1–10]．分光分析を行うためには分光分析装置を用いて測定することが一般的であり，高精度な光測定を実現するために装置内部の光学系は物理的にも化学的にも安定した石英ガラスなどの硬質な光学素子やそれらを支えて防振の役割を果たすホルダーや光学基板により構成され，さらにそれらを外光を遮断する空間に閉じ込めたバルク型となっている．このバルク型光学系に不可欠でありバルク型にせざるを得ない要因となっている硬質な光学素子は，現在でも研磨切削加工による作製が主流になっている．研磨切削加工は歴史が古く，洗練された技術によって光学面の平均表面粗さの精度は数ナノメートルの域に達しており，光測定に用いられる可視光波長域 200 nm～800 nm よりも大きく下回っている．それ故にレンズやミラーや波長フィルターなど様々な光学素子が研磨切削加工によって作られている．分光分析のために研磨切削加工に依らない光学面を備えた生化学用の流路デバイスやオールインファイバー型の薄型光計測デバイスの研究が多数報告されているものの [11–17]，バルク型光学系は依然として研磨切削加工が主流となっている．

近年，デジタル情報を基に立体物の造形を行うデジタルファブリケーションが注目されている．その背景には Computer Aided Design(CAD) の発展によりソフトウェアアプリ上で複雑な 3D モデリングが容易に作成できるようになったことで立体物の 3 次元データを簡単に出力できる環境が整ってきたことが要因として挙げられる [18]．特に 3D プリンターは layer-by-layer 方式で 3 次元の位置情報を基に材料を一層ずつ積み上げていきながら作製できるため，完成時に完全に閉じられた内部構造をも積層の過程で同時に造形することができ，これは研磨切削加工では不可能である．

現在，3D プリンターの造形方法には複数の方式が開発されているが，熱溶解積層方式 [19–21] と光造形方式 [22–24] が主流となっている．熱溶解積層方式がフィラメントをノズル先端で溶かしながら押し出し，基板上に積層しながら造形して

いくのに対して、光造形方式は液体の光固化樹脂の層に光を照射して光が当たった箇所のみを固化させながら造形する。熱に比べて光の方が均一に伝搬しやすく再現性があり、光の強度や焦点を調整するだけで固化される一層あたりの厚さ(積層ピッチ)を小さくできるため光造形方式の方がより細かい造形ができ表面の粗さが小さく精度が高いことが知られている。さらに光造形方式には、Digital light processing(DLP)方式と Stereolithography(SLA)方式がある。DLP方式はLED光を一面に照射して層を一度に固める。SLA方式はレーザー光をレンズで絞り、点で固める。レンズで絞る分レーザー方式の方が分解能が高いものの、光である以上回折限界の制限がある。したがって、高精度な光造形方式においても一般的に積層ピッチは数十 $\mu\text{m}$ が限界である [25]。光学面の平均粗さが数十 $\mu\text{m}$ では光が散乱されてしまうためこの精度では光学素子としては用いることができない。近年二光子重合方式による研究が報告されている [26–29]。二光子重合方式は二光子吸収現象を利用した方法で、二つのレーザー光を一点で集光させて重なった領域のさらに微小な一点のみを硬化させることができる。加工分解能 100 nm という光学素子も十分な精度で加工できる 3D プリンターが Nanoscribe 社によって開発されているものの、バルク型の光デバイスの作製は困難である。これは、加工分解能が上がるほどマクロでの造形精度が低下するトレードオフによるものと考えられる。垂直に立った鉛筆を積層ピッチ 100 nm で造形すると仮定した時に歪みなく垂直に造形されるかを想像すると分かりやすい。

3D プリンターはその製造方法から Additive manufacturing(AM) に分類される。Additive manufacturing とは、一層ずつ積み重ねて造形する製造方法であり、広義では何もない空間に材料を配置しながら造形する製造方法ということができる [30,31]。他の AM の例として伝統的なものであればモールドキャスト方式、比較的新しいものであればディスペンシング方式やインクジェット方式が挙げられる [32–34]。3D プリンターに絞った場合の AM の利点は、複雑な設計でも内部構造を含めて一度の工程で造形できること、材料の無駄が少ないことが挙げられる。しかし、これまでに述べてきたように加工精度が光の波長域より大きい、または、加工分解能とマクロな造形精度のトレードオフの関係によりバルク型光学系を作製に至っていない。AM に対照的な製造方法に Subtractive manufacturing(SM) があ

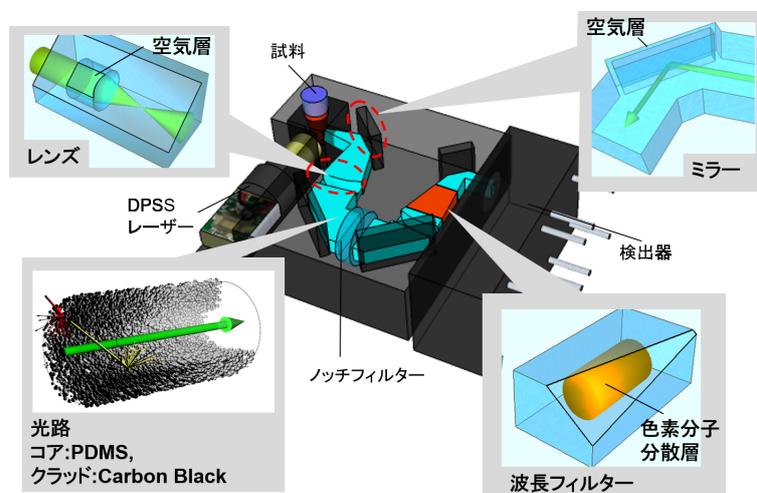


図 1.1: バルク型エラストマー光学系.

る [31]. Subtractive manufacturing とは、材料の塊から不要な部分を取り除きながら造形する製造方法である。研磨切削加工のような物理的な方法や、エッチングといった化学的な方法が当てはまる。SM は外側から削りだしていく製造方法のため内部構造を作製できなかつたり、無駄にする材料も多くなるが [35], AM よりも SM の方が歴史的には古く技術の蓄積が豊富なため、レンズやミラーといった光学デバイスに不可欠な光学素子の多くは研磨加工といった Subtractive manufacturing によって作られるのが一般的である。

近年、シリコンをベースにしたバルク型のモノリシックな光学系の研究が報告されている [36]。図 1.1 はそのバルク型モノリシックエラストマー光学系による Laser-induced fluorometer (LIF) デバイスである。PCR チューブに入った試料にレーザーを入射し、試料から出る蛍光をレンズやミラー、フィルターを通して検出器に誘導する仕組みになっている。レーザーや試料、ノッチフィルター、検出器以外はすべてシリコンの一種であるポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane/PDMS) をベースに作製されている。レンズやミラーは PDMS 中に光学曲面や光学平面を持った中空構造を作製することで、遮光や波長フィルターは PDMS に Carbon black (CB) 粒子や色素分子を分散することでそれぞれ実現されている。このバルク型エラストマー光学系は、従来のバルク型光学系と比較して、まずレンズやミラー、フィルターといった光学素子が空気や PDMS でできており、さらに

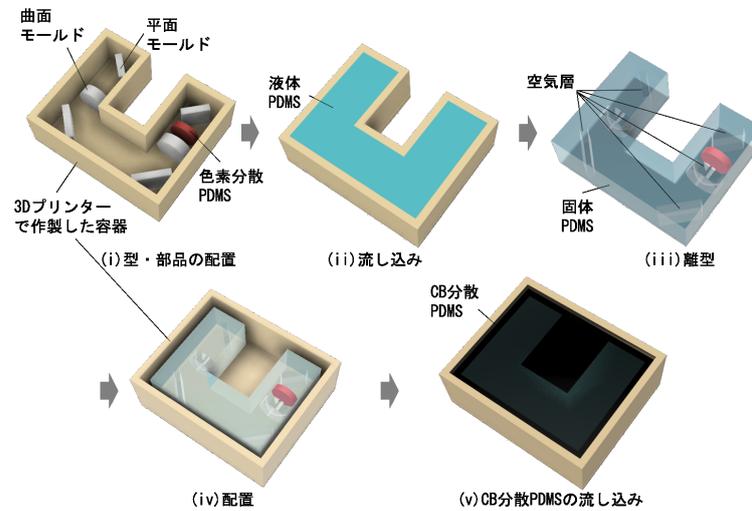


図 1.2: モールドキャスト成形の流れ.

それらが PDMS 充填光路自体に固定されたモノリシック光学系であるため衝撃耐性があり光軸のずれも弾性により戻るためホルダーや光学基板を必要としない利点がある。したがってバルク型でありながら小型軽量化が可能であり (図 1.1 のデバイスは縦 10 cm, 横 10 cm, 厚さ 2 cm 程度), 材料の弾性を活かして変形によって焦点距離を変えるといったことも可能である。次に, モールドキャスト成形という AM 的加工方法によってこれまで SM による独壇場であったバルク型光学系を AM によって実現できる可能性がある点である。現状のバルク型光学系が, レンズやミラーやフィルター, ホルダーや基板を研磨切削や蒸着など大型の装置で個別に加工したものを組み立てて作られているのに対して, エラストマー光学系は図 1.2 のように必要な型や部品を配置し最後に PDMS を流し込んで作製される ((v) の工程では光の入射窓と透過窓は CB 分散 PDMS で覆われないように塞がれている。). そのためデジタルファブリケーションとも相性が良く, 将来的には 3D プリンターのようにエラストマー光学系を出力する装置に落とし込むことができ, それによって光学系や光学デバイスを誰でも容易にデザインし作製できる環境が構築できると考える。しかし, 現状ではエラストマー光学系のレンズやミラーは研磨切削によって作られた光学曲面や光学平面のモールドによって作製されており完全に AM によって作製できていない。

人工的な加工方法において、研磨切削と同程度またはそれ以上の精度で加工する方法はない。しかし、自然界では研磨切削レベルの加工精度を必要とするものを自己形成によって作られる例が往々にして存在する。生物の目はその一例である。卵生であれ胎生であれ多くの生物は生まれるころには目は殆ど形成され生後すぐに機能する。また生物に限らず水などの液体も滑らかな面を自己形成する。細胞が形成する光学面は生体分子の自己組織性によるものであり [37]、液体の形成する光学面は液体分子の表面張力によるものである [38–40]。いずれにせよ研磨切削を必要とせず数ナノメートルレベルの面精度を自己形成によって達成している。近年、表面張力による光学面の自己形成を利用することで Additive manufacturing でありながら光学デバイスを作製する試みが行われている [38–43]。光微小共振器では、インクジェットを使ったマイクロディスク共振器の作製 [41] やレーザーアブレーションによるマイクロスフィア共振器の作製 [42] について研究されている。光導波路では、ディスペンサーによってポリマーを直接基板に描画して作製する研究されている [43]。光学レンズでは、混ざり合わない液体同士の界面を利用したリキッドレンズ [38] や基板との濡れによって形成されるメニスカスを利用したポリマーレンズ [39, 40] の研究されている。これらの例は、自己形成を利用することでエラストマー光学系においても研磨切削加工を除いた完全な AM によって実現できる可能性を示唆している。エラストマー光学系において光学曲面モールドや光学反射面モールドを自己形成によって作製する基盤ができることで、基本的な光学系が完全な AM によって作製可能になるとともに、さらに他の光学機能と組み合わせることでより多様な光学系デザインが可能になる。

ここで本論文における「自己形成」を改めて定義する。本論文では、自己形成を「サブミクロンスケール以下の世界において支配的な界面張力や分子間力などによってマクロ的にある状態を自然形成すること」とする。したがって、表面張力による滑らかな面の自己形成や分子の自然な拡散と平衡状態なども含まれる。これまでに自己形成を利用した AM によるエラストマー光学系について図 1.3 に示すように多方面から研究が行われてきた [36, 44–49]。本論文では、光学系の基本的な光学素子として光学曲面 (レンズ)、光学反射面 (ミラー)、光導波路、吸収フィルター (波長フィルター) についての光学機能の研究によって構成される。ま

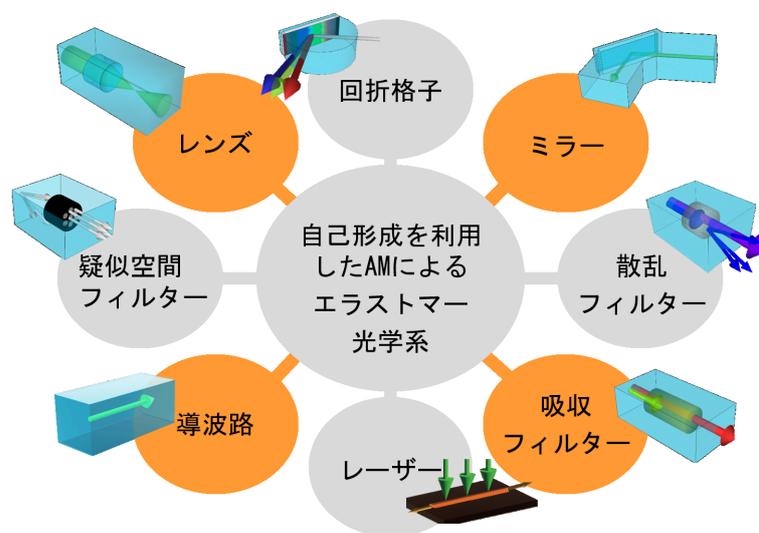


図 1.3: 自己形成を利用した AM によるエラストマー光学系を軸にした光学モジュールの研究.

ず光学曲面・光学反射面については現状のエラストマー光学系では研磨切削によるモールドを用いているため、表面張力による光学面の自己形成を利用することでバルク型エラストマー光学系の AM を実現できる。次に、光導波路については PDMS が抱える材料特性によってこれまで導波路の自由なデザインが困難であったため、溶媒分散性を持つ新規シロキサンエラストマーを用いることでマイクロディスペンシングによる導波路の自由なデザインと表面張力による導波路表面の自己形成により薄型エラストマー光学系の AM を実現できる。吸収フィルターについてはシロキサン結合が持つ乾式色素分散性によって薄型エラストマー光学系において新規シロキサンエラストマー導波路に波長フィルターを AM 的に付与することができる。

以上のような背景から、本論文では、PDMS をベースとしたエラストマー光学系について、自己形成を利用した光学系の Additive Manufacturing かつ多様なアプリケーションへの展開が可能となるよう、その作製手法の要素技術を確立することを目標とする。そのため、低融点金属ガリウムを、任意の曲率を有する自己形成型光学面の作製に適用してその作製条件の探索および評価を行った。次に、低融点金属ガリウムインジウム合金を、自己形成的な反射・散乱光学面の作製に適用してその作製条件の探索および評価を行った。また、熱可塑性と溶媒分散性を

持つ新規シロキサン系エラストマー材料を、ディスペンサーによる導波路・導光路の描画作製に適用してその作製条件探索および評価を行った。さらに、新規シロキサン系エラストマー材料の色素拡散特性を明らかにし、それを基に温度で色素濃度を制御するシミュレーションにも取り組んだ。本論文により、バルク型から薄型まで含めたモノリシックなエラストマー光学系・光学デバイスの Additive Manufacturing による実現可能性が拓かれた。これによって、この手法によるモノリシックエラストマー光学系・光学デバイスの更なる発展が期待される。

### 1.2. 本論文の概略

第 1 章は、本論文に対する緒言である。本論文の主題となる自己形成を利用した AM によるエラストマー光学系について、既存の研磨切削加工による光学系から 3D プリンタが抱える課題や現状のバルク型エラストマーの課題等の背景について述べる。また本論文の構成と各章の概要をまとめる。

第 2 章は、原理である。本論文にて扱われる諸材料の特徴や本論文を構成する物理について、またエラストマー光学系の各種光学要素や作製プロセスについて述べる。

第 3 章では、低融点金属ガリウムによる表面・界面張力を利用した自己形成型光学曲面モールドについて、作製条件を明らかにし任意の曲率を有するモールドをオンデマンドに作製する方法を開発した。この研究成果については、Applied Optics, volume 56, no. 36, pp. 9900–9906(2017) 及び Conference on Lasers and Electro-Optics(CLEO)paper STh1I.7(2018) にて報告している。

第 4 章では、電圧制御による酸化還元反応を利用し低融点金属ガリウムインジウム合金モールドの自己形成型反射・散乱光学面を作製し、さらに反射面と散乱面を可逆的に切り替える方法を開発した。この研究成果については、Optical Materials Express, volume 11, issue 7, pp. 2099–2108(2021) にて報告している。

第 5 章では、熱可塑性と溶媒分散性を持つ PDMS ベースエラストマーの光学特性評価を行い、マイクロディスペンサ法による導波路描画作製のための描画条件の探索と作製した導波路の光の曲げ損失を評価した。この研究成果については、

## 第 1. 緒言

---

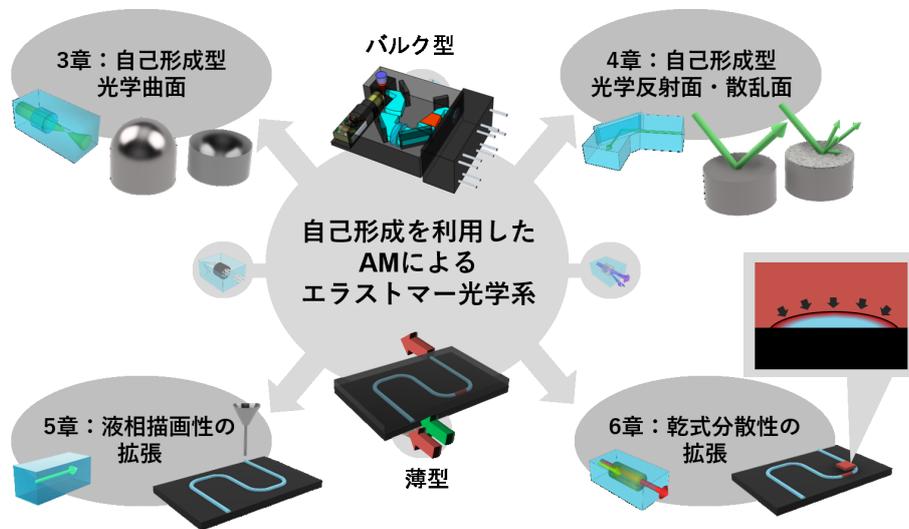


図 1.4: 各章の関係性. 自己形成を利用した AM によるエラストマー光学系が本論文の中核をなす.

Proceeding of SPIE, volume 11682, pp. 116820J-1-10(2021) にて報告している.

第 6 章では、熱可塑性と溶媒分散性を持つ PDMS ベースエラストマーの色素拡散特性を探索し、得られた特性を基に PDMS ベースエラストマーをコア、PDMS をクラッドにした導波路の色素拡散シミュレーションを行った. この研究成果については、Optical Materials Express, volume 12, issue 1, pp.196-203(2022) にて報告している.

第 7 章は、結論である. 本論文における研究成果をまとめ、今後の展望について述べる.

第 3 章から第 6 章までの本論文の主題となる内容の関係性は、図 1.4 に示すように、自己形成を利用した AM によるエラストマー光学系を中心として、ここに新たな材料や手法を適用する条件探索を行うものである.

## 第2章 原理

## 2.1. 序論

本章では、本論文に関わる諸理論について詳述する。まず、本論文にてエラストマー光学系を作製するために用いた材料について、その名称や特性について説明する。次に、濡れ性と接触角履歴性について説明する。そして、電気化学測定について説明する。さらに、物質の拡散について説明する。最後に、エラストマー光学系における各種光学要素と自己形成を利用した AM による作製方法について説明する。

## 2.2. 本論文における諸材料の特性について

### 2.2.1 ポリジメチルシロキサン

ポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane/PDMS) はシリコンゴムの一種であり、ケイ素 Si と酸素 O によるシロキサン結合とメチル基 ( $\text{CH}_3$ ) が結合した単位で構成される。ジメチルシロキサン鎖 ( $\text{Si}(\text{CH}_2)\text{O}$ ) は基本的に一本ずつ独立して存在し他の鎖と絡まった状態であるため、高粘度の液体のように振る舞い形状を維持できないが、側鎖であるメチル基が他のジメチルシロキサン鎖中のメチル基と架橋構造を作ることによって固体になり形状を維持できる。架橋構造は主剤である液状の PDMS と触媒を一定の比率で混ぜることで反応が始まり形成され、反応が完了して固体になるまでに時間差があるためその間に型で任意の形状に成形することができる。PDMS を構成するシロキサン結合は、炭素結合と比較して原子間距離が長く、結合角が  $140^\circ$  と広いため分子鎖の広がりが大きく結合周りの回転に高い自由度をもたらし PDMS の柔軟性の根源になっている [50]。また、シロキサン結合は原子結合エネルギーが  $106 \text{ kcal/mol}$  であり、炭素結合の  $85 \text{ kcal/mol}$  よりも高く、 $200^\circ\text{C}$  の環境にも耐えることができる PDMS の耐熱性・耐劣化性にも貢献している [50,51]。さらに PDMS は  $-120^\circ\text{C}$  付近にガラス転移温度、 $-50 \sim -40^\circ\text{C}$  付近に融点があるため、耐寒性も有する [50–52]。その他にも、PDMS はガス透過性、離型性、非腐食性、疎水性、耐熱性、化学的安定性、生体適合性

を持ち [53], 医学 [54–56] や生化学 [11, 13, 14, 57–60], 電子工学 [61–63], 機械工学 [64, 65] といった幅広い分野で用いられている。

PDMS は光透過性も有する光学的に優れた材料でもある [46, 66]. 低分子シロキサン結合の含有率により品質にばらつきはあるものの, 一般的に 300 nm 程度まで透過率 90 % 以上を維持している. そのため光学素子や光学デバイスの研究にも用いられている [36, 38–40, 57, 67–70]. 本論文で使用される PDMS は主に信越化学工業株式会社が製造する SIM-360 および KE-1606 である. SIM-360 は低分子シロキサンが混ざっている割合が低いため, 光学物性や微細構造の転写性能が KE-1606 よりも優れている。

### 2.2.2 ポリシロキサン構造を持つ新規シリコーン

本論文では, 第 5 章および第 6 章にて, ポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane/PDMS) と同じようにシロキサン結合をもち, シリコーンのように柔軟性のある PDMS ベースのエラストマー材料, super-PDMS (sPDMS) を用いた自己形成による導波路や色素拡散の条件探索を行う. sPDMS は重合された状態で提供されており PDMS にはない溶媒分散性と熱可塑性という特徴を持つ. 溶媒分散性は溶媒の揮発によって固化するため, 架橋反応によって固化する PDMS よりも短時間で固化することができる. また, 溶媒に溶かす溶質を調節することで溶液の粘度を調整できるため, 高粘度な PDMS では比較的難しい薄膜の作製やマイクロディスペンシングによる描画作製を容易に行うことができる. sPDMS の熱可塑性は 80 °C 程度の温度でも熱インプリントによる微細構造の転写が可能であり, PDMS とは異なり固化した後に部分的にナノ構造を作製することができる. 材料の欠点として溶媒の蒸発速度と結晶化の速度の条件が悪い場合, アモルファスや凝集, 気泡による白濁が生じやすく, 特に 500  $\mu\text{m}$  ~ 1 mm 程度以上の厚さの膜を作ろうとするとそれらの条件が不安定になりやすいためか白濁するため, PDMS のようなバルク型とは対照的に導波路のような薄い光学構造の作製に適している. 溶媒蒸発速度の条件を満たし透明な sPDMS 結晶を作製できれば sPDMS は PDMS と同様に高い光透過性を示す。

## 第 2. 原理

表 2.1: super-PDMS と PDMS の種類と特性

種類	型番	溶媒分散性	熱可塑性	固化	屈折率
super-PDMS	FK-001 [71]	○	○	溶媒揮発 冷却	1.47~1.48
	FK-002 [71]	○	○	溶媒揮発 冷却	1.49~1.50
	FK-003 [71]	○	○	溶媒揮発 冷却	1.50~1.51
PDMS	SIM-360	×	×	架橋反応	1.41
	KE-1606	×	×	架橋反応	1.41

表 2.1 に PDMS と sPDMS を比較した一覧を示す。なおこの super-PDMS(FK-001, FK-002, FK-003) はフコク物産株式会社様より提供していただいた。

### 2.3. 濡れ性と接触角履歴性

濡れ性と接触角履歴性は、本論文における第 3 章で用いられる原理である。また、第 4 章や第 5 においても第 3 章のように議論に用いられているわけではないがサンプル作製の過程で深く関わる原理である。

#### 2.3.1 濡れ性

濡れ性とは、主に固体表面に対する液体の親和性、付着しやすさの性質のことである。濡れ性の定量的な評価は固体と液体の接触角の大きさによって判断され、良し悪しに明確な基準があるわけではないが一般的に接触角が  $120^\circ$  程度だと濡れが悪い、接触角が  $30^\circ$  程度だと濡れが良いと判断されるものと思われる。図 2.1 に示すように、固体表面に乗った液体と固体の接触角  $\theta$  は、固体-液体、固体-気体、液体-気体の表面 (界面) 自由エネルギーのつり合いによって決定され、そのマクロな濡れ性は Young の式 2.1 によって表される。

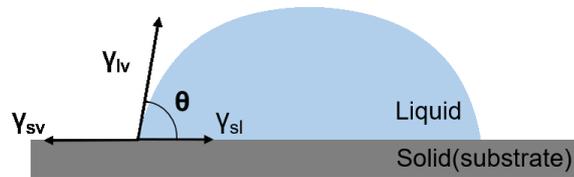


図 2.1: 濡れと接触角

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (2.1)$$

$\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{lv}$  はそれぞれ固体—気体, 固体—液体, 液体—気体の表面自由エネルギーであり,  $\theta$  は接触角を表す. 表面自由エネルギーとは, 物体表面 (表面とは気体と液体または気体と固体界面のことを指す) の分子が物体内部に引っ張るエネルギーであり, 物体でも主に固体表面に対して用いられる. 一般的に用いられる表面張力は, 液体表面に対して用いられる表現であり, 液体表面の分子が液体内部に引っ張る力を指す. 表面自由エネルギーは単位面積あたりのエネルギー [ $\text{mJ}/\text{m}^2$ ] で表され, 一方で表面張力は単位長さあたりに働く張力 [ $\text{mN}/\text{m}$ ] で表されるが, 値としては等価である. 表面自由エネルギーや表面張力の根源である表面の分子が内部に引っ張る力は分子間力であり, 内部の分子が周囲の分子から受ける分子間力が釣り合っているのに対し, 液体や固体表面の分子は気体側からの分子間力が小さく表面の分子が気体側の分子を引っ張る力が打ち消されずに残った結果である. 分子間力は主に配向力, 誘起力, 分散力, 水素結合力によって構成される.

### 2.3.2 接触角履歴性

接触角履歴性とは, 図 2.1 に示した力のつり合い状態において, 液体に表面張力以外の力が加わることで本来一定であるはずの接触角  $\theta$  が変化する現象である. 接触角履歴性が起こる条件はいくつかあるが, ここでは基板上にシリンジで液体を押し出して乗せる過程と基板上に乗った液体をシリンジで吸引する過程の例を用いて説明する. 図 2.2(a) は基板上にシリンジで液体を押し出して乗せている過程である. この時, 液体と固体の接触面の縁の点 (実際には円形状の線) は濡れの

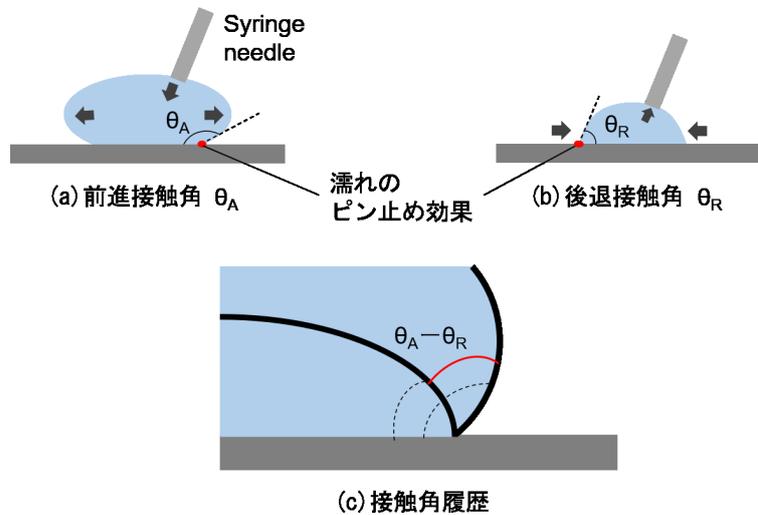


図 2.2: 接触角履歴性

ピン止め効果により位置が固定されている．この状態でさらにシリンジによって液体が押し出されると液体は固体基板に平行な方向に膨張する．接触端点は固定されたまま横方向に外力が働くため接触角は大きくなり前進接触角と呼ばれる限界まで増加する．一方で，(b)は基板上的液体をシリンジで吸引する過程である．吸引すると液体の縮小により(a)とは逆向きの方向に外力が働くが，(a)の時と同様にピン止め効果が働くため接触角が小さくなる．接触角が限界の値まで小さくなった時の角度を後退接触角という．したがって，(c)のように前進接触角  $\theta_A$  と後退接触角  $\theta_R$  の間で接触角を変化させることができることを意味する．図 2.2 の例では，接触角履歴性を制御する力はシリンジから押し出される液体の吐出圧力または吸引される液体の吸引圧力と考えられ，表面張力以外に外力が働くことで力のつり合いが変化し結果的に接触角が外力に応じて変化している．ポリエチレン基板上的の水の場合，表面構造にもよるが接触角履歴性により変化する接触角の範囲は  $10^\circ$  程度である [72]．外力が大きく，前進接触角や後退接触角を超えて力が働き続けるとピン止め効果が働かず，濡れの端点は力が働く方向に平行移動する．

## 2.4. 電気化学測定

電気化学測定は本論文において第 4 章に関連した原理である。セルに電圧や電流を印加し化学的な反応を起こしたり、酸化還元反応を評価する手法を電気化学測定という。電気化学測定には多数の測定原理が存在するが、主に電位を測定する方法と電流を測定する方法がある。電位を測定する方法としては、溶液に二本の電極を浸漬しそれらの電位差を測定するポテンショメトリーや電流を任意の電流値に変化させた時の電位の変化を測定するクロノポテンショメトリーがある。一方で、電流を測定する方法としては、電位を一定にした時の電流値を測定するアンペロメトリーや電位を変化させた時の電流値を測定するボルタンメトリーがある。本論文の第 4 章では、ボルタンメトリーの一種であるサイクリックボルタンメトリーを用いたのでここではそれについて概要を説明する。

サイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry/CV) とは、電位を任意の範囲内で往復して変化させ電流を測定する方法である。図 2.3(a) は CV の装置図である。参照電極とはセルの回路に電圧を印加する際の基準となるための電極であり、ポテンショスタット (低電位電解装置) が作用電極の電位を正確に測定・制御するために必要である。作用電極の電位を変化させることで作用電極での酸化還元反応を制御し、回路に流れた電流を測定する。作用電極、参照電極、対極による測定方法を三電極方式という。三電極方式に対して作用電極と参照電極のみの二電極方式もあるが、これは作用電極と参照電極の間に電流  $i$  が流れるため、溶液の持つセル抵抗  $R$  に起因する  $iR$  分の電圧降下が生じるため作用電極の電位を正確に測定できなくなる欠点がある。参照電極は電位測定の基準点であり安定性が求められることから、以下の特性を示すのが理想的である。1. 可逆性があり、電界溶液中のいずれかの化学種に関しネルンストの式に従う、2. 電位が時間とともに変化しない、3. 小さな電流が流れた後も電位が初期の値に戻る (ヒステリシスがない)、4. 金属とその難溶性の塩から構成されている電極の場合、その塩の溶解度が十分低い、5. 温度変化に伴うヒステリシスがない。 [73].

図 2.3(b) は CV によって得られる特徴的な電流電位特性であり、サイクリックボルタモグラムと呼ばれる。横軸は作用電極の電位を表し、縦軸が回路に流れた電流である。図のように電位を変化させた際に現れる特徴的な電流値から作用電

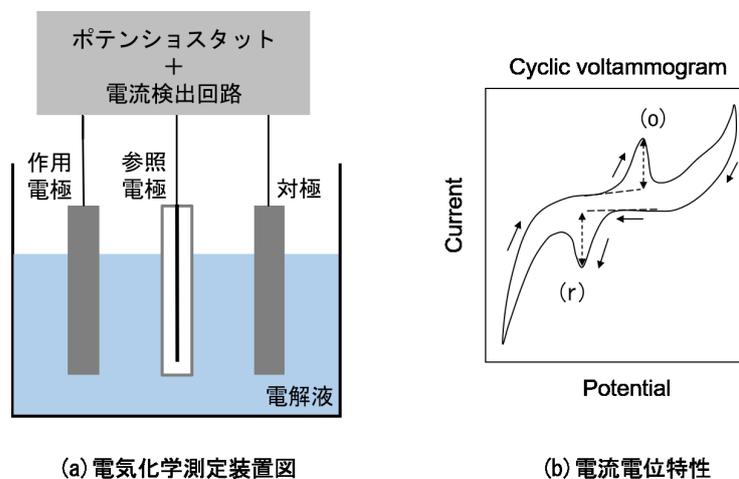


図 2.3: 電気化学測定装置概要図と電流電位特性のグラフ

極での酸化還元反応について定量的な評価をすることができる。図中の (o) と (r) の山はそれぞれ酸化反応と還元反応を表しており、そのピーク電流値と山が形成される直前の電流値の差がそれぞれの反応で生じた電流を表す。サイクリックボルタモグラムの形状は、電極や電解液の材料や電位を変化させる掃引速度などによって異なる。

## 2.5. 物質の拡散

物質の拡散は本論文において第 6 章に関連した原理である。物質の拡散とは、気体や液体、固体中で起こる原子や分子の熱運動による物質の移動のことである。固体はともかく気体や液体は気流や水流のない条件下でも二つの異なる種類の気体分子や液体分子は拡散によりいずれ濃度勾配のない状態になる。これら物質の拡散の多くは原子や分子のブラウン運動によって起こることが知られている。物質の拡散は気体や液体、固体に関わらずフィックの法則を適用できる。フィックの法則には拡散による濃度が時間で変化しない定常状態の時と変化する非定常状態の時で用いる式が異なる。第 6 章では非定常状態拡散について扱っており、その場合の拡散方程式は  $c$  を濃度、 $t$  を時間、 $D$  を拡散係数とすると次式 2.2 のように表される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c \quad (2.2)$$

また、一次元のための拡散の場合は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial c^2}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

で表される。

## 2.6. エラストマー光学系における各種光学要素と自己形成を利用した AM による作製方法

### 2.6.1 エラストマー光学系における各種光学要素

PDMS は成形が容易なことや他材料との離型性、顔料や染料の分散により多様な光学要素を実現できる。

図 2.4a に示す光学要素の基本である集光機構は、型となるレンズを用いた内部モールドキャスト成形によって作製する。触媒を混ぜた未固化の PDMS にレンズを沈め PDMS の固化後にレンズを取り出すことで PDMS 内部に空気の層を作る。湾曲した PDMS の面と空気の面の屈折率差からスネルの法則により光を集光・拡大する。PDMS 光学系では、一般的な光学系と異なり光路である PDMS の方がレンズ構造にある空気より屈折率が大きいため集光する場合、凹レンズで型をとることになる。第 3 章では、この型の光学曲面を自己形成によって非研磨に作製する方法について述べる。

図 2.4b の反射機構は、レンズ機構と同様に平面の型のモールドキャスト成形によって作製する。PDMS が固化した後に型を取り出す場合は、臨界角による全反射を利用する。型に低融点金属を用いる場合は、型は取りださず金属反射を利用する。第 4 章では、この型の光学反射面を自己形成によって非研磨に作製する方法について述べる。

図 2.4c の遮光機構は、PDMS に Carbon Black(CB) 粒子 (直径  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ ) を分散させること (自己形成) で作製する。PDMS に 5 wt.% の CB を混ぜた場合、CB 分散

PDMS と透明な PDMS 界面で 99~99.7%以上の光を吸収できる [36]. 図 2.5 [36] は CB 分散 PDMS で透明な PDMS 導光路が覆われたときの光の伝搬経路パターンを示したもので, 外光を遮断するのみならず光軸から逸れた光も遮断することができ試料を透過しない迷光を除去し低ノイズの測定を可能にする.

図 2.4d の波長選択機構は, 材料の物性のみによる方法と構造による方法と二つに分類される. 材料の物性のみによる方法は, 図 2.4d の吸収フィルターに示すように, 固体の PDMS に色素を分散させ (自己形成), 色素分散 PDMS の固体を透明な PDMS が未固化のうちに埋め込むことで作製する. 分散する色素の種類によって波長選択性を持つ. PDMS 同様に super-PDMS も固体中への色素分散が可能である. 第 6 章では, super-PDMS への固体色素拡散特性について述べる. 構造による方法には, CB 分散 PDMS の細管構造 [36],  $\text{CaF}_2$  粒子分散 PDMS の散乱構造 [46–49], 回折格子構造の三つの方法がある. 図 2.4d の疑似空間フィルターに示すように, CB 分散 PDMS の細管構造は, 遮光機構の応用であり, 互いに接触しない細い透明 PDMS 導光路の束の周囲が CB 分散 PDMS で覆われた構造で, 検出器まで到達可能な光の入射角度制限をより限定することができる [44]. このフィルターを検出器と試料の間に挟むことで測定系全体を遮光で覆わない開放型の測定装置が可能である [45]. 図 2.4d の散乱フィルターに示すように,  $\text{CaF}_2$  粒子分散 PDMS の散乱構造は, 直径数  $\mu\text{m}$  の  $\text{CaF}_2$  粒子を PDMS に分散させて (自己形成) 固めて作製される [46–49].  $\text{CaF}_2$  と PDMS の屈折率分散を利用し, 両材料の屈折率差が限りなく 0 になる波長の光は直進し (屈折率マッチング), それ以外の波長の光は微粒子の屈折構造によるミー散乱により拡散される. PDMS の種類によって屈折率マッチング波長を調整し, タンパク質で用いられる 280 nm や DNA 測定で用いられる 260 nm などの透過波長を選択できる. 図 2.4d の回折格子は, PDMS に回折格子構造を転写して作製する. PDMS はサブミクロンスケールの構造の転写も可能である [74]. また PDMS 中の回折格子構造を持つ空気層に低融点金属ガリウム (Ga) を充填することで, 反射型の回折格子にすることができる.

図 2.4e のレーザーは, CB 分散 PDMS 基板上の super-PDMS 導波路表面に回折格子パターンが転写されており, さらに色素が分散されている状態で励起光を入射すると DFB レーザー (Distributed feedback laser diode) として機能する. 作製

## 第 2. 原理

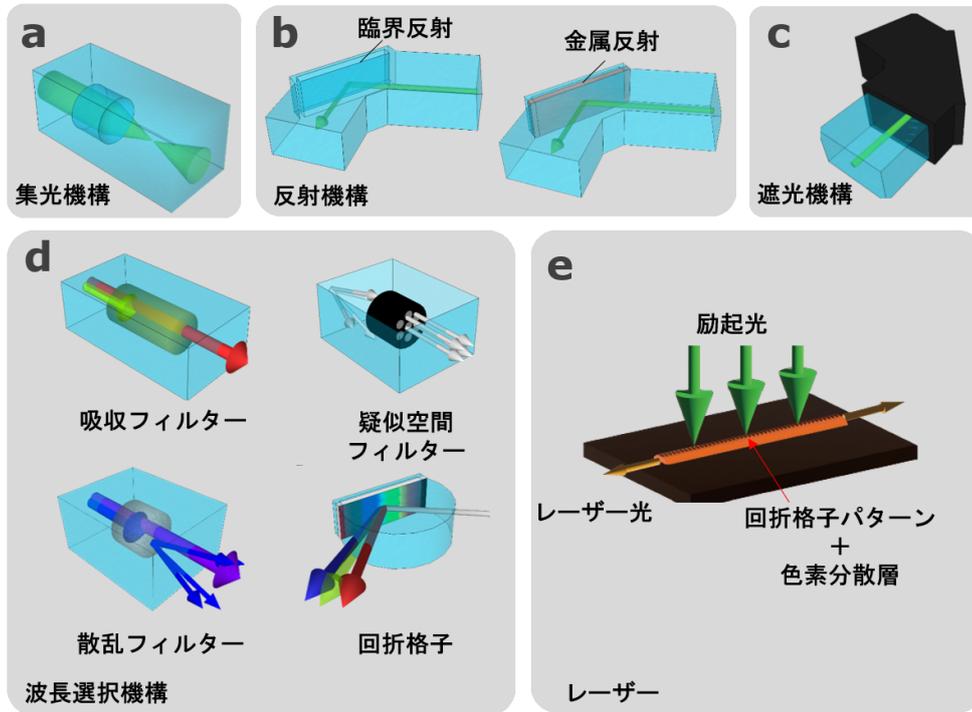


図 2.4: エラストマー光学系における各種光学要素

方法については次項にて説明する。これは本論文における第 5 章と第 6 章の技術や知見を応用して作製され、薄型エラストマー光学系の 1 つのモジュールという位置づけである。

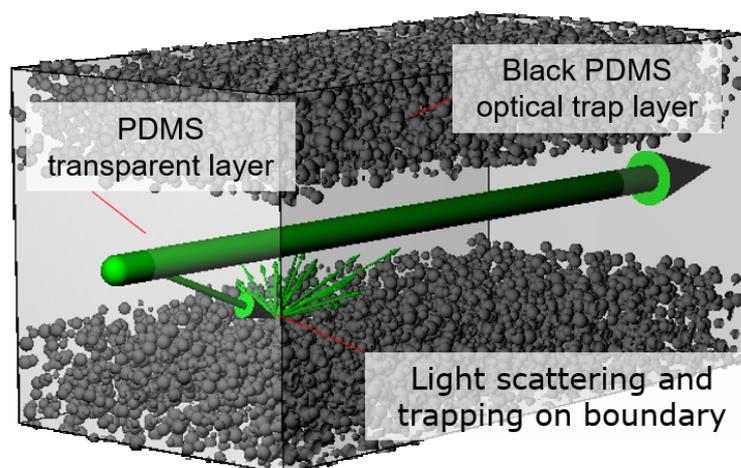


図 2.5: CB 分散 PDMS による遮光機構の仕組み

## 2.6.2 自己形成を利用した AM によるエラストマー光学系の作製方法

第 1 章の図 1.2 では研磨切削によって作製された光学面モールドを使ったバルク型のモノリシックなエラストマー光学系の作製の流れについて説明した。ここでは研磨切削によって作製された光学曲面・平面モールドを用いずに、低融点金属の自己形成によって作製される光学曲面・平面モールドのモールドキャスト成形の流れを説明する。まずは、図 2.6(i) に示すように、低融点金属の表面張力による自己形成によってモールドを作製する。光学曲面・平面を作製する方法については、第 3 章、第 4 章にて述べる。次に作製されたモールドを図 1.2 のように容器内に配置し、図 2.6(ii) 架橋剤を混ぜた液体の PDMS を流し込んで固める。PDMS が固化した後、図 2.6(iii) のように低融点金属の融点以上で光学系自体を加熱し、内部の低融点金属モールドを溶かす。最後に、図 2.6(iv) のようにモールドの側面にあたる場所からシリンジなどによって内部の融解した低融点金属を吸い出す。この方法の利点は、まず任意の直径・曲率を有するモールドをオンデマンドに作製することができる点である。これにより直径や曲率がわずかに異なるモールドのストックを準備する必要がなくなる。次に離型の際の光学面の破損を回避できる点である。固液相変化ができない固体モールドの場合、離型の際に無理やり光学

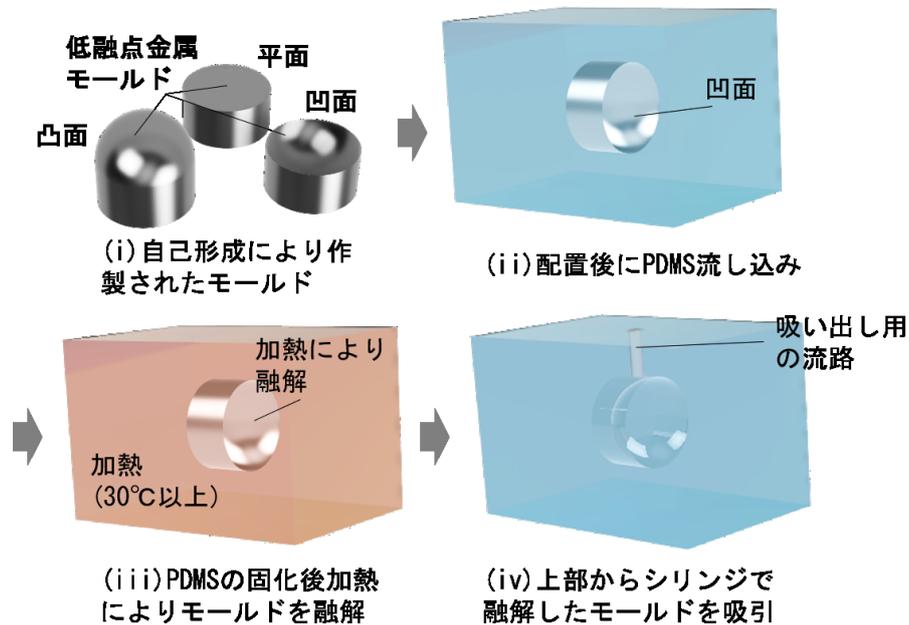


図 2.6: 低融点金属による光学曲面・平面のモールドキャスト成形過程

面から引き離す必要があり、また取り出しやすくするためにモールドの取り出し口を大きくする必要がある。さらに回折格子やディフューザーなどの微細構造の転写の場合は、固体モールドでは取り出しがより一層困難である。室温に近い温度で固液相変化が可能な低融点金属だからこそAMによってエラストマー光学系の光学面を作製することが可能であると考えられる。

次に薄型のモノリシックエラストマー光学系の作製の流れについて説明する。これは、本論文において第5章、第6章に関する方法論である。まず図2.7(i)に示すように、CB分散PDMSの基板にマイクロディスペンサーによって溶媒分散したsuper-PDMS溶液を描画して導波路を作製する。描画直後は図2.7(ii)に示すように溶媒の蒸発が進み、数分程度でやがて固体のsuper-PDMS導波路が出来上がる。この時表面張力によって、導波路の面は滑らかな面が自己形成される。導波路の一部にフィルター機能を持たせる場合、PDMSやsuper-PDMSが持つ固体への乾式色素分散特性を利用する。図2.7(iii)のように色素が分散したPDMSをsuper-PDMS導波路の一部に接触させることで色素移動をさせる。また温度によってsuper-PDMS内の色素分子が移動しやすくなるため温度制御によってコアの色

## 第 2. 原理

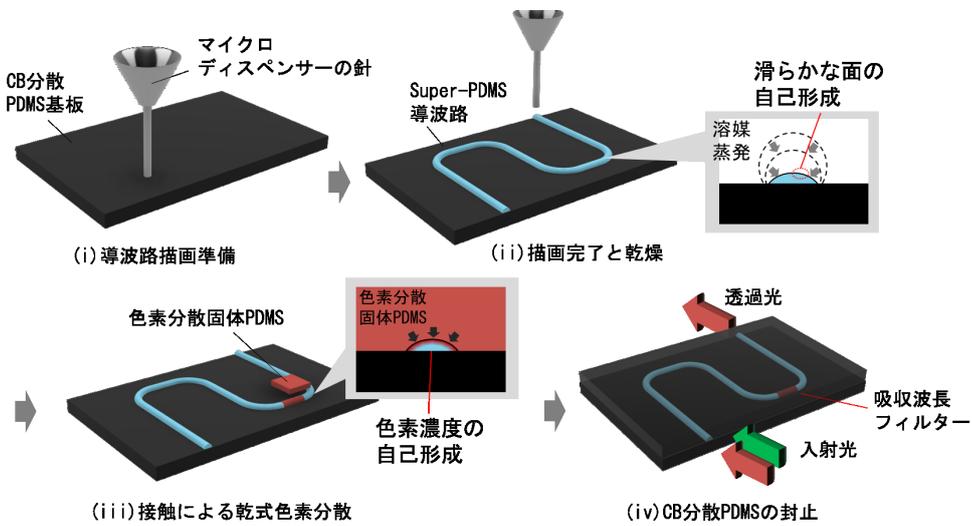


図 2.7: マイクロディスペンシングと乾式色素分散による薄型光学系の作製過程

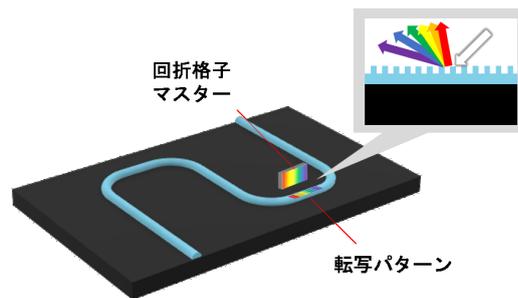


図 2.8: 導波路への熱インプリントによる回折格子パターン作製

素濃度を自己形成的に変化させることができる。導波路に拡散・分散した色素は濃度勾配によって移動するため、紫外線露光によって PDMS や super-PDMS の表面・界面をガラス化などの工夫が必要がある。最後に図 2.7(iv) のように CB 分散 PDMS で封止する。CB 分散 PDMS 層はクラッドの役割と共に外光や迷光を除去する役割がある。図 2.7(ii) と (iii) の間で回折格子の熱インプリントを行うこともできる。図 2.8 のように回折格子パターンの転写後に、レーザー色素を図 2.7(iii) のように分散させることで図 2.4e のような DFB レーザー (Distributed feedback laser diode) を作製することもできる。

## 2.7. まとめ

以上，本章では，本論文中にて参照されるエラストマー光学系デザインのための物理的光学機能の自己形成に関わる諸理論について詳述した。

# 第3章 ガリウムおよびポリジメチル シロキサン界面による非研磨 光学曲面の作製

### 3.1. 序論

表面張力によって自己形成的に光学曲面を作製する研究はこれまでも行われてきた [38–40, 75, 76]. リソグラフィ [75] や熱インプリント [76] を用いた研究では, フォトレジストや熱可塑性材料で予めレンズの大まかな構造を作製する前処理の後に, 材料を融解し表面張力で曲面を作製した. このような固体から液体による方法は, 形状が安定して加工しやすい固体と表面張力で光学面を自己成形する液体をうまく利用した方法で, マイクロレンズアレイなどの微細構造を作るのに適した方法である一方で, マクロなレンズの場合は融解した液体が偏って光学面の歪みを生む可能性がある. また前処理と後処理で最低でも二工程必要である. 前処理を必要としない方法では, 材料の固体状態を経ずに液体を直接基板に置いて表面張力によって光学曲面を作製する. 材料の親水性と疎水性を利用した研究 [38] では, 親水性の領域と疎水性の領域を持たせた基板を水に沈めて疎水性である PDMS を基板上に置くことで直径 10 mm 程度の平凸レンズを作製した. この方法では, 水と PDMS に働く界面張力は一定で作製過程で曲率を変化させることはできない. 一方で, 温度による基板と PDMS の接触角の変化を利用し, 固化の過程で曲率を変える方法もある [40]. また, 自重を利用して地面に水平な基板から下に落ちる過程でできる曲面を利用した研究もある [39]. この方法は, 温度による基板と PDMS の接触角の変化を利用する方法と異なり非球面が作製できる特徴がある.

このように表面張力によって光学曲面を作製する先行研究を見てきたが, これらは全て空間光路を前提にした光学系のためのものである. エラストマー光学系におけるレンズ機構では, レンズと光路の屈折率の大小が逆になるため, 集光するためには凸面よりも凹面の作製が必要である. 上記の研究では凸面しか作れない方法であり, また AM 的に光学系を作製するにあたってオンデマンドに任意の曲率の曲面を作製できることが求められる.

そこで, 本章では, 低融点金属 (液体金属) ガリウムによるエラストマー光学系のための自己形成型光学曲面モールドの作製を試みた. まず, ガリウムの光学面としての材料特性やモールドとしての適性を調査した. 次に, ガリウムの接触角履歴性を利用した光学曲面の作製を行った. 最後に, ガリウム・PDMS 界面や作製可能なレンズ径の範囲について議論し, 作製したレンズの歪みを評価した.

これは、バルク型エラストマー光学系において、光学曲面を自己形成を利用して AM 的に作製するための重要な知見である。

### 3.2. 低融点金属ガリウムの光学面としての材料特性について

まずは、ガリウムを含めた液体金属の物理的特性を調査し光学面作製におけるガリウムの優位性を確認した。表 3.1 は、代表的な液体金属であるガリウム (Ga)、インジウム (In)、カドミウム (Cd)、ビスマス (Bi)、水銀 (Hg) の物理的特性の一覧である。表中の特性の一つにある毛管長 (Capillary length/CL) とは、水平な基板に乗った液体の外周の基板との接触点から液体表面が基板に平行になるまでの間の長さである。図 3.1 に示すように、自己形成される球面形状の最大半径は毛管長によって制限されるため [77]、毛管長は液面形状を利用したレンズを作るにあたりより大きな口径のレンズを得るための基準となる。毛管長は  $k^{-1} = \sqrt{\gamma/pg}$  で表され、 $p$  は密度、 $g$  は重力加速度、 $\gamma$  は表面張力である。つまり、毛管長の長さに寄与するのは大きな表面張力  $\gamma$  と小さい密度  $p$  であることが分かる。表 3.1 ではいずれもガリウムが他の液体金属よりも優位であり、ガリウムの毛管長は式から 3.45 mm となり、ガリウムの液面を使って作製する光学レンズの最大口径は 6.9 mm となる。ここで、融点 (29.7°C) における液体ガリウムの密度と、Hardy [78] によって報告されたガリウムの表面張力の値を用いた。口径約 7 mm の光学面はバルク型の PDMS 光学デバイスにも十分適した数値である。また、表 3.1 からはガリウムは他の材料と比べ融点は室温付近と低いいため扱いやすく、また無害であることが分かる。さらに、ガリウムは、可視域および紫外域で 80 % 以上の反射率を持つ [79]。以上のようにガリウムの持つ特徴は、表面張力が 20 mN/m と低い PDMS の特性を補いつつ、25°C というガリウムの融点以下の温度環境でも固化可能な PDMS と相性が良く、ガリウムを使った鋳造は PDMS のレンズ光学構造の成形に適している。レンズ構造以外にも、モールドとするガリウムで複雑な光学構造を作製できれば PDMS 内部にその光学構造をインプリントできる。また、PDMS は熱耐性があり、ガリウムの融点 29.7°C でも固化後に熱による形状変化

### 第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

表 3.1: 液体金属の物理特性

材料	表面張力 [mN/m]	密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	融点 [°C]	毛管長 [mm]
ガリウム	710 [78]	6.10	29.7	3.45
インジウム	568 [81]	7.02	156	2.87
カドミウム	590 [81]	8.0	321	2.74
ビスマス	388 [82]	10.1	271	1.97
水銀	487	13.5	- 38.8	1.91

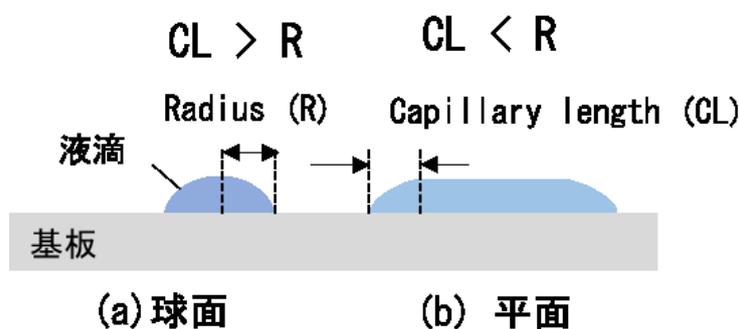


図 3.1: 基板上にある液体の表面形状と毛管長の関係模式図.

など物理的な影響が小さく、PDMS の光学構造成形後にガリウムを融解し液体にすることで容易に取り出すことができる。一方、上記の条件であれば、インジウムも候補となり得るが、本章ではガリウムを第一候補とした。その理由は以下の通りである。(1) 融解温度 156 °C のインジウムよりも 29.7 °C のガリウムの方が想定される PDMS への光学面の転写温度 (25~80 °C) との差が小さいため、PDMS の熱膨張などのリスクを減らすことができる、(2) 生体に関する応用を考えた場合、60 °C 以上のプロセス温度は好ましくない、(3) インジウム・スズ酸化物について健康被害の報告がある [80]、(4) プロセス温度を高くすると、将来的にはより複雑な装置が必要になる。また、その他のものは、融点が高いことや毒性があることから除外した。

さらにガリウム結晶の表面の粗さは、ガリウムが光学レンズモールドとして有望であることを示している。図 3.3 は、表面粗さ観察のためのサンプル作製手順と原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope (AFM), VN-8000, KEYENCE Corp.)

### 第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

による観察像である。図 3.3 の詳細は後述するが、28°C の窒素雰囲気下で作製したガリウム結晶の表面粗さは、二乗平均平方根 (Root Mean Square(rms)) 値が 5.9 nm であった。この値は、レンズの仕様として満足できるものである。以上のことから、最大光学面口径、温度条件や毒性、光学面精度の観点でガリウムモードはバルク型エラストマー光学系のための光学面を AM によって作製する上で適性があるといえる。また、液体ガリウム中では、ガリウム原子は単原子分子として存在しているため、微細なパターンの転写能力は高いと考えられる。以上のことから、ガリウムが他の液体金属よりも光学面作製において適した材料であることが分かった。

### 3.3. PDMS 回折格子によるガリウムの転写性能調査について

次に予備実験として、PDMS/ガリウムインプリントにおける転写性能と相分離の特性 (離型性) を調べた。図 3.2 の (a)~(c) は、この実験におけるインプリント過程を示している。まず、市販のシリコン基板回折格子 (格子定数 1200, 格子幅 820 nm, ソーラボ社製) 上で液体 PDMS (SIM-360, 信越化学工業社製) を固化させ、パターンを PDMS に転写した。固化条件は室温 25°C, 3 時間とした。その後、作製した PDMS 回折格子の上に 100  $\mu$ L の液体ガリウムをピペットで乗せ、25°C でガリウムを固化させパターンを転写した。固化条件として 8 時間おいた後、-20°C の環境下に 15 分間置いた。その後、ガリウムがうまく固まっていれば、室温でガリウムを PDMS 回折格子から離したが、固化の成功率が低く、再現性を議論することはできなかった。成功したサンプルのガリウムと PDMS 格子の表面を、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope (SEM), JCM-6000Plus, JEOL) とエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (Energy Dispersive X Ray (EDX), JCM-6000Plus, JEOL) で観察した。

図 3.2 は、市販の回折格子表面から転写した (d) ガリウムと (f) PDMS の回折格子表面の SEM 像である。表 3.2 は、図 3.2(d) と図 3.2(f) のうち、図 3.2(e) の正方形 004 と図 3.2(g) の正方形 013 の EDX スペクトルをそれぞれ示したものである。

### 第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

表 3.2: SEM 像の領域中の元素成分比

領域	C [wt.%]	O [wt.%]	Si [wt.%]	Ga [wt.%]
004	11.85	1.21	0.21	86.73
013	18.07	43.63	38.30	0.00

PDMS からのガリウムの離型は容易で、インプリントによる PDMS 回折格子表面への損傷は見られなかった。図 3.2(d) は、ピッチ  $0.82\ \mu\text{m}$  の Ga 回折格子表面を、約  $0.2\ \mu\text{m}$  の解像度で撮影したものである。表 3.2 が示すように、004 番の Si の割合が小さく、PDMS から Ga に転写する過程でシロキサン結合に含まれる Si の残留はないと考えていいといえる。ガリウムは固化時に体積膨張しその膨張率が約 3~4% であるが、図 3.2(d) のように PDMS から転写した付近の Ga 回折格子表面にはパターンの歪みは見られない。そのことから液体ガリウムと PDMS が接触した界面では、ガリウムの固化が厚さ方向に拡大していたことが考えられる。図 3.2(f) は、ガリウムにインプリントした後の PDMS 回折格子のエッジを示しており、表 3.2 から分かるようにガリウムと接触していた 013 領域には残留ガリウムは見られなかった。

#### 3.4. ガリウムモールドの作製について

3.2 から液体ガリウムは、単体の液体金属の中で最も長い毛管長を持ち、最大直径  $6.9\ \text{mm}$  のレンズモールド面が得られることが予想された。ガリウムから PDMS への光学面インプリントの方式としては、以下の 3 つが考えられる。

- (a) ガリウム/空気界面で球面を形成し、ガリウムの固化後に PDMS でインプリントを行う方法.
- (b) ガリウム/PDMS 界面で球面を形成し、ガリウムの固化後に PDMS でインプリントを行う方法.
- (c) ガリウム/PDMS 界面で球面を形成し、PDMS の固化後に液体ガリウムでインプリントを行う方法.

第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

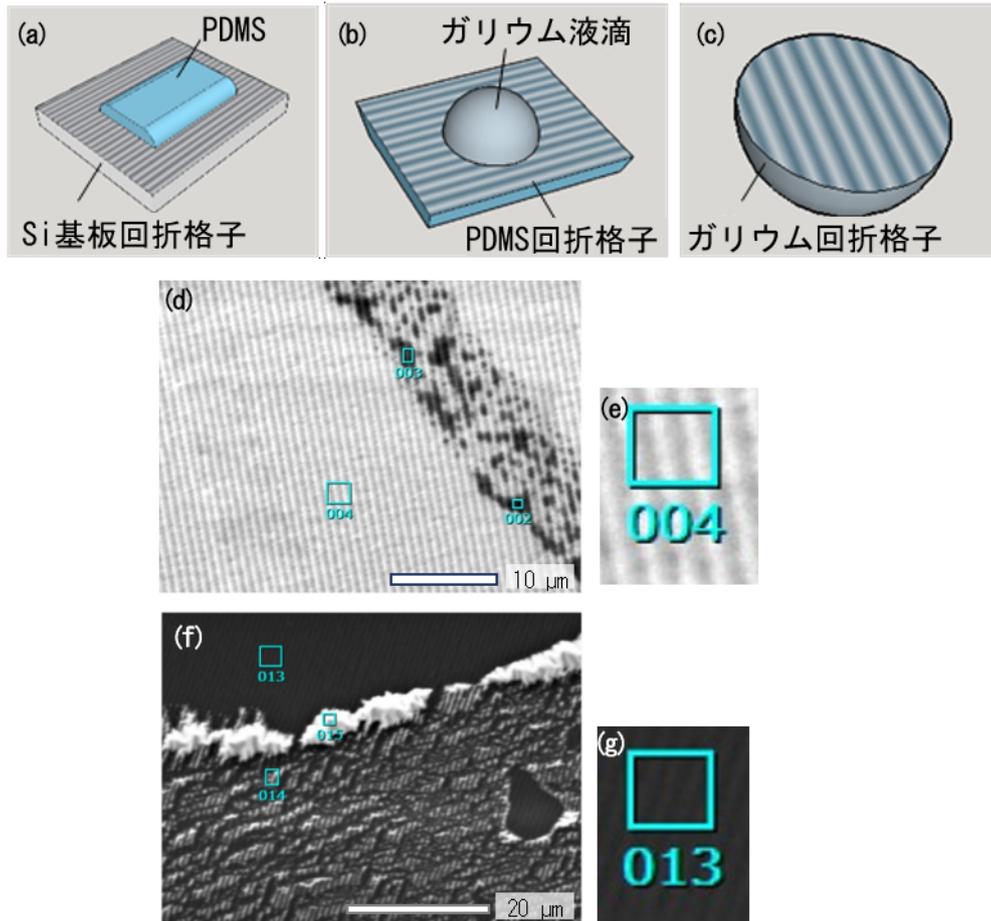


図 3.2: (a)(b)(c) ガリウムへの回折格子パターンの転写手順, (d) 転写後のガリウム表面の SEM 画像, (e) 画像 (d) 中の一部領域, (f) ガリウムへの転写後の PDMS 表面の SEM 画像, (g) 画像 (f) 中の一部領域.

### 第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

それぞれの方式において、ミクロ的・マクロ的な特徴について顕微鏡観察と球面プロファイルで評価する必要がある。さらに、凹凸の特性も個別に確認する必要がある。3.4.1 項では、まず、ミクロ的な特性を評価するために、(a) 方式により液滴を作製しミクロ的な特性を評価し、安定した固化制御方法について検討する。次に、3.4.2 項では、任意の曲率を持つ球面を容易に作るために、プッシュプル法を考案した。最後に、3.4.4 では凹型の特性を評価した。その結果 (a) 方式は滑らかな光学面を再現性良く作製には不十分であり、(b) 方式と (c) 方式を採用してより良い結果を得た。

#### 3.4.1 固化制御によるガリウムの光学的表面と顕微鏡調査

ガリウムモールド作製にあたり、まずはガリウムの固化条件について調べた。ガリウムの液滴を  $-20^{\circ}\text{C}$  で冷却したところ過冷却が観察され、過冷却状態では冷却による自発的で安定した固化は難しいことがわかった。これは3.3 節で固化の再現性が低かったこととも合致する。過冷却は、核となる微小な結晶が残らず融解した状態で起こるため、融点付近で溶かすことで結晶核が融解しきることを避けることができ冷却固化の再現性が上がることが分かった。しかし上記の方法では、固化の開始するタイミングを制御することができない。また、液体ガリウムの表面酸化が固化を部分的に妨げている可能性も考えられたため、仮に過冷却状態でも確実に固化を開始させる方法として図 3.3(a)(b) のように、Ga 結晶を直接接触させるとタイミングも制御でき再現性が高いことが分かった。以上から、冷却したガリウムを固化させる方法として、以下の方法を採用した。1) 固体ガリウムを  $50^{\circ}\text{C}$  以下で融解する。2) 固体ガリウム結晶 ( $\alpha$ -ガリウム) を  $25^{\circ}\text{C}$  で液体ガリウムと接触させる。また、酸化を抑えるために、すべての工程を窒素フローがされているパージボックスで行った。ガリウムは融解熱が大きく ( $5.59\text{ kJ/mol}$ )、比熱が小さい ( $332\text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ ) ため、発生する凝固熱が系を温め固化を止めている可能性が考えられた。そこで、アルミニウム板をヒートシンクとして接触させることでそれを回避した。

図 3.3(c) は、固体ガリウムの接触によって凝固したガリウム液滴を示している。このサンプルは、図 3.3(a), (b) の手順で作製した。図 3.3(d) は大気中で固化した

### 第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

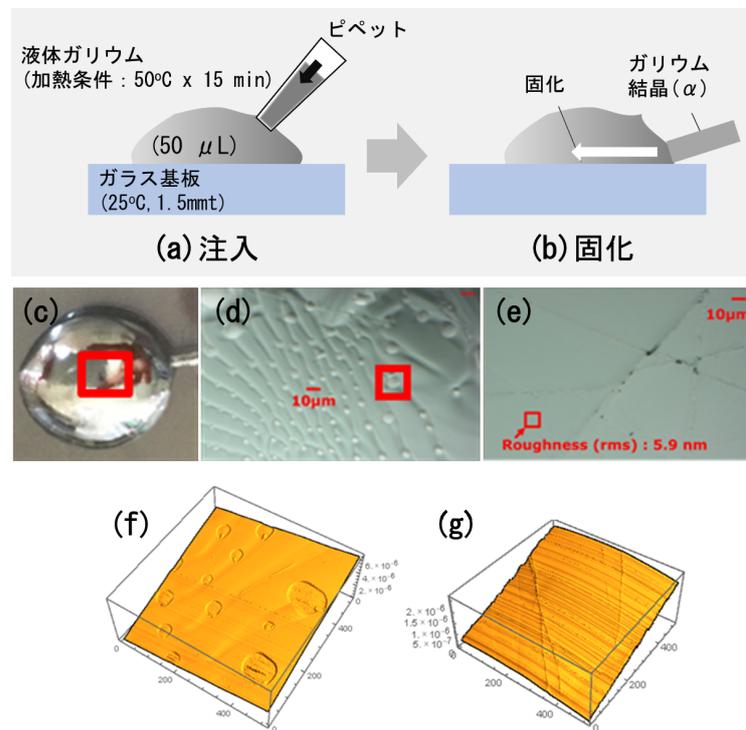


図 3.3: (a)(b) 結晶接触による結晶化の模式図, (c) ガリウム液滴の結晶, (d) 酸素環境下で結晶化したガリウム表面の顕微鏡観察画像, (e) 窒素環境下で結晶化したガリウム表面の顕微鏡観察画像, (f) (d) の AFM 画像, (g) (e) の AFM 画像.

凸面の光学顕微鏡像，図 3.3(f) は図 3.3(d) の一部を AFM でスキャンした三次元プロファイルである．図 3.3(d) の四角い部分は，酸化物の結晶に由来する構造と考えられ，固化膨張により多くの歪みが観察された．酸素濃度 0.1 ppm 中で行うと，図 3.3(e) のように凸面が改善された．また，図 3.3(g) は，図 3.3(e) の一部を AFM でスキャンした三次元プロファイルである．表面粗さ (rms) を計測した結果，5.9 nm であった．小型の光学部品としては十分な平滑性が得られていると思われるが，マクロなプロファイルについてはまだ改善の余地がある．

#### 3.4.2 接触角履歴性を利用したガリウムの液面の曲率制御

ガリウムの液滴を基板に乗せて固化させるだけではマクロな曲面形状が歪みやすく曲面形状の制限もあるため，液体ガリウムの接触角履歴性と濡れのピン止め効果を利用した新たな光学曲面の形成方法を開発した．予備実験で液体ガリウムの PDMS 基板に対する濡れを調査し，前進接触角が  $\theta_A=150^\circ$  で後退接触角が  $\theta_R=30^\circ$  であることが分かった．ガラス上の水銀では，前進接触角が  $\theta_A=140^\circ$  で後退接触角が  $\theta_R=106^\circ$  であり [83]，ガリウムの方が凸形状から凹形状まで広く作製できることが分かった．図 3.4 は，開発したプッシュプル法であり，ガリウムの表面形状を任意の曲率にできる方法である．まず，内壁の表面が粗い (rms : 1  $\mu\text{m}$  程度)PDMS(SIM-360, 信越化学工業) の筒 (高さ 10 mm, 内径 5 mm) をモールドにより作製した．PDMS の円筒の穴が上下に向くようにし，その下にアルミ板を敷いた．図 3.4(a) に示すように，シリンジに入れた液体ガリウム (200  $\mu\text{L}$ ) を PDMS 円筒底部の横穴 (直径 1 mm) から注入した．図 3.4(b) のように，注入されたガリウムは，円筒の内壁に接触するまで水平方向に広がり，円筒内壁に接触した後は 3.4(c) のように内壁との接触角が前進接触角  $\theta_A$  に達するまで凸状のメニスカスを拡大させる．前進接触角に到達した後は，接触角を維持したまま濡れ位置が上昇する．円筒に対して横から注入する本方式では，非対称性から内壁へのガリウムの濡れ位置の高さに差が出やすく，高さを揃えるために一定の量のガリウムを注入する必要があった．その後，図 3.4(d) のように，0~40  $\mu\text{L}$  のガリウムをシリンジで吸引した．この時ピン止めにより濡れの接触位置は固定されるため，体積減少がメニスカス形状に影響し凸面から平面を経て，最終的には凹面になった．内

第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

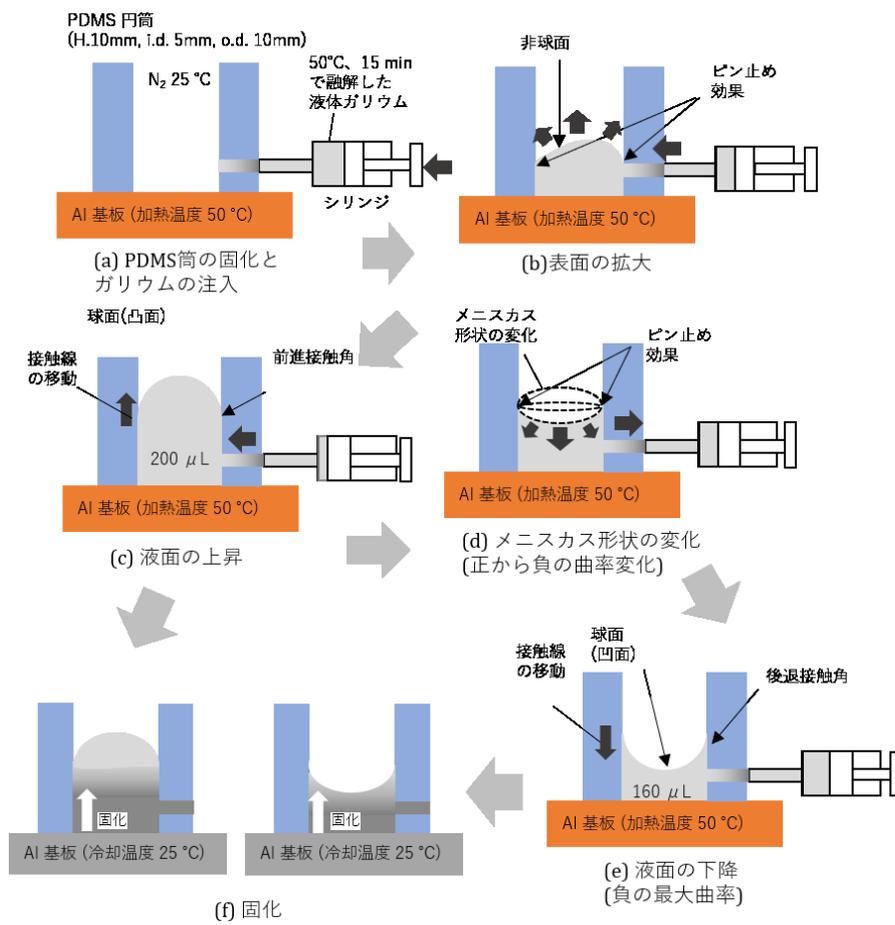


図 3.4: プッシュプル法によるガリウムモールドの作製手順模式図.

### 第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

壁とガリウムの接触角が後退接触角  $\theta_R$  に達すると、図 3.4(e) のように、吸引体積に応じて、濡れ位置が下に移動した。ガリウムは本来 PDMS に対して濡れ性を持たないためピン止めが起こらないはずであるが、酸化膜が形成されていることによってピン止めが起こり接触角履歴性が生じていると考えられる。実験は 25°C の環境で行い、アルミニウム板 (20 × 20 × 1.5 mm<sup>3</sup>) は常に 50°C で加熱して、作製過程でガリウムが自然に固化しないようにした。固化させるときは、3.4(f) のようにアルミニウム板ごとサンプルをヒーターの上から移動し 25°C の環境に置き自然に固化させた。この時アルミニウム板はガリウムを底面から冷却するためのヒートシンクとしても機能した。プッシュプルによってガリウムモールドを作製するとき、固化方法として結晶接触は取らなかった。その理由として、接触させる箇所がメニスカス面になり光学面を損傷させる可能性があったこと、接触させる固体ガリウムの結晶方位によって固化するガリウムのマクロな形状が決まるため曲面が形状の歪みや亀裂が生じやすかったことが挙げられる。50°C という低温で加熱し、アルミニウム板によって凝固の起点が底面になったことで固化の再現性は安定した。

#### 3.4.3 凸状メニスカスの評価

一般に、液体ガリウムは体積にして 3.2% の凝固膨張があることが知られている [84]。この膨張が、上述の形成されたメニスカスプロファイルに影響を与えている可能性がある。図 3.5(a), (b), (c), (d) は、抽出量  $V_{\text{Ext}}$  (それぞれ, 0  $\mu\text{L}$ , 5  $\mu\text{L}$ , 10  $\mu\text{L}$ , 15  $\mu\text{L}$ ) を変化させて、窒素環境下で固化したガリウムの凸型メニスカスの側面画像である。メニスカスが形成された後、アルミニウム板の温度を 25°C に下げ、底面から凝固を開始し、最後に上面を凝固させた。固化には約 15 分かかった。PDMS の筒は、凝固したガリウムの半径方向の膨張を吸収し、図 3.5(e) に示すように、上面の凸状のメニスカスには歪みが見られなかった。すべての断面プロファイルは、フィッティング曲線とよく一致した。標準偏差は、一致した各曲率半径  $R_{\text{Ga}}$  の 0.012~0.017% の範囲であった。開口部の大きさ  $d$  が 5 mm のとき、最小の  $R_{\text{Ga}}$  は、 $V_{\text{Ext}}=0 \mu\text{L}$  で 2.66 mm であり、 $V_{\text{Ext}}=15 \mu\text{L}$  では 3.43 mm であった。また、ガリウム表面の様子はガリウム/窒素界面の表面直下で凝固しているため、

図 3.3(e) と同様の表面構造となった。

#### 3.4.4 凹状メニスカスの評価

凹状のメニスカスは、固化による体積膨張により表面の滑らかさが失われた。これは、ガリウムの体積膨張により、凹面の表面積が縮小したためと考えられる。図 3.6(a) は、ガリウムの体積膨張の影響を凸面と凹面に分けて示したものである。プッシュプル手法で採用した固化方法では、ガリウムは底面から表面に向かって凝固していく。そのため、表面はすべての体積増加の影響を受けることになる。凸面の場合、体積の拡大は表面積の拡大につながる。一方、凹の場合、表面の微小なガリウムが膨張することで表面積が減少する。また、同じモールド内でも結晶化するガリウムの粒子や塊の固化速度は異なる。そのため、後から固化した部分と先に固化した部分が衝突し、マイクロクラックや酸化膜の皺が発生すると考えられる。体積膨張による亀裂の光学面への影響を回避するために、3.3 の結果を考慮して、二つの方法による固化を試みた。液体のガリウム凹面形成後に凹面中心部に未硬化の PDMS を 30  $\mu\text{L}$  滴下した状態で、1: 液体 PDMS を壁にして 25  $^{\circ}\text{C}$  で 30 分間置いて液体ガリウムのモールドを固める方法。2: まず 50  $^{\circ}\text{C}$  で 3 時間かけて PDMS を固化させ、その後、25  $^{\circ}\text{C}$  に下げて 30 分間、液体ガリウムのモールドも固化させる、固体 PDMS を壁にする方法。図 3.6 は、(b) 窒素界面で固化したガリウムの表面、(c) 液体ガリウム凹面で固化した PDMS、(d) 液体 PDMS で固化したガリウム、(f)(c) の固体 PDMS で固化したガリウムの光学顕微鏡像である。一般に、過冷却された液体ガリウムを冷却により凝固させると、体積比で 3.2% の膨張率を持つ  $\alpha$  結晶になる。図 3.6(b) では、図 3.3(c) の凸状のメニスカスの表面の結果とは異なり、窒素に面したメニスカスに幅 10  $\mu\text{m}$  の大きな亀裂が観察された。これは、空気中で行った時と同様に窒素に面した凹面で、結晶化がアルミニウム板側の底面から始まり体積膨張の影響が凹面に向かったためと考えられる。したがって、液体ガリウムと窒素の界面では、メニスカスからの結晶化だけでは微小な亀裂を取り除くことができない。そこで、先述した一つ目の方法であるプッシュプルで作製した液体のガリウム凹面の上に液体 PDMS を置き、液体のガリウムと PDMS の界面でのガリウム凝固による亀裂形成の影響を調べた。ま

### 第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

ず、50°Cの加熱を維持しつつPDMSのみを固化させたもの(液体のガリウム凹面を写し取ったもの)が図3.6(c)である。図3.6(f)は、図3.6(c)の一部分のAFM像である。図3.6(c)の表面粗さはrmsで1nm以下であった。この液相による成形では、図3.3(c)の表面と同じような許容範囲の品質が得られた。しかし、PDMSが液体の状態では加熱温度を25°Cにしてガリウムを固化させると、図3.6(d)に示すように亀裂が発生した。このことから、方法1の液体のPDMSと液体のガリウムの界面では、体積膨張による応力を抑えることはできずガリウム凹面に亀裂が発生することがわかった。次に、先述した二つ目の図3.6(c)の先に固化させたPDMSの面を用いて液体ガリウムを固化させた場合について実験した。結果のガリウム表面の顕微鏡写真を図3.6(e)に示した。材料の観点では図3.2(d)と境界条件であり、幅1~5 $\mu\text{m}$ の亀裂が生じているものの凹面に反射像が見える程度には体積膨張の影響を押さえられた。この違いは、ガリウム凹面との境界が自由表面かどうか依存していると考えられ、ガリウムの体積を減らすことと体積膨張による応力を逃がすためのプッシュプルチャンバーを改良することで、微小な亀裂の減少が期待できる。これらの結果をもとに、次節では液体ガリウム上にPDMSを固化させた光学面をマクロ的に評価する。

#### 3.5. 転写したPDMSによるガリウム凹面の歪み評価

液体のガリウム凹面を転写して得られたPDMSの凸レンズを評価した。まず、図3.7(a)は、横軸をプッシュプルで曲面成形のために吸引したガリウムの体積 $V_{\text{Ext}}$ を表し、縦軸はガリウム曲面の曲率 $R_{\text{Ga}}^{-1}$ を表す。グラフ(a)の点は、画像処理によるガリウム曲面の楕円フィッティングから計算した実験データであり、 $R_{\text{Ga}}^{-1}$ が正の値は凸面、負の値は凹面を表す。凸面のデータは固化したガリウムから直接取得した図3.5(e)のデータであり、凹面のデータは液体のガリウムを転写した固体のPDMSから凸面と同様の楕円フィッティングにより得たデータである。 $R_{\text{Ga}}^{-1}$ が0付近のデータがないのは、吸引量に対する曲率の変化が大きく手動による吸引での作製が困難だったためである。図3.7(a)中の曲線は、曲率と曲面の半球部分の体積 $V$ の理論曲線であり、 $d_{\text{tube}}$ をPDMSの筒の内径とすると次の式3.1よう

### 第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

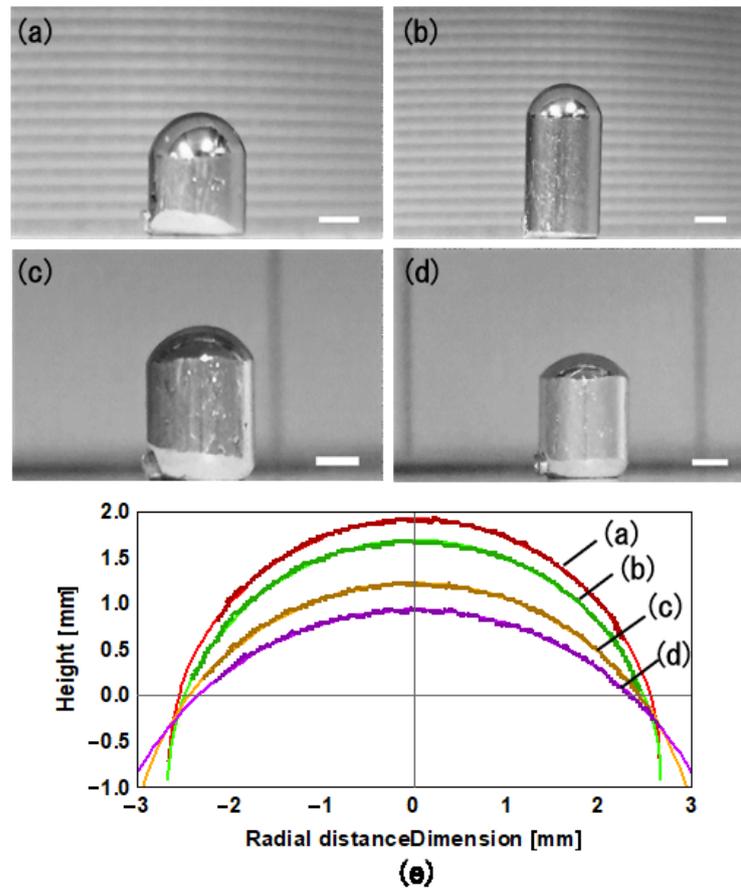


図 3.5: (a)(b)(c)(d) プッシュプル法で  $0\ \mu\text{L}$ ,  $5\ \mu\text{L}$ ,  $10\ \mu\text{L}$ ,  $15\ \mu\text{L}$  ずつ吸引して固化したガリウム結晶, (e) 各ガリウム結晶の表面形状データ.

に与えられる.

$$V = \frac{R_{\text{Ga}}^3}{3} \pi \left[ 2 - \left( 2 + \frac{d_{\text{tube}}^2/4}{R_{\text{Ga}}^2} \right) \sqrt{1 - \frac{d_{\text{tube}}^2/4}{R_{\text{Ga}}^2}} \right] \quad (3.1)$$

$d_{\text{tube}}$  を  $5.07\text{mm}$  とすると実験結果とよく一致した. 凸面の領域での固化による体積膨張の影響もこのグラフの結果からは見られなかった. PDMS の可視波長域での屈折率  $1.41$  とすると, 平凸レンズの焦点距離  $f$  は  $2.439r$  ( $r$  は曲率半径) で近似できるので, 図 3.7(a) の実験データの曲率の最大値 ( $0.38\ \text{mm}^{-1}$ ) と最小値 ( $-0.36\ \text{mm}^{-1}$ ) から  $f < -6.7\text{mm}$  と  $f > 6.3\text{mm}$  と計算され, 今回の方法で少なくともこの焦点距離範囲のレンズを作製することができる. 曲率限界から, 前進接

### 第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

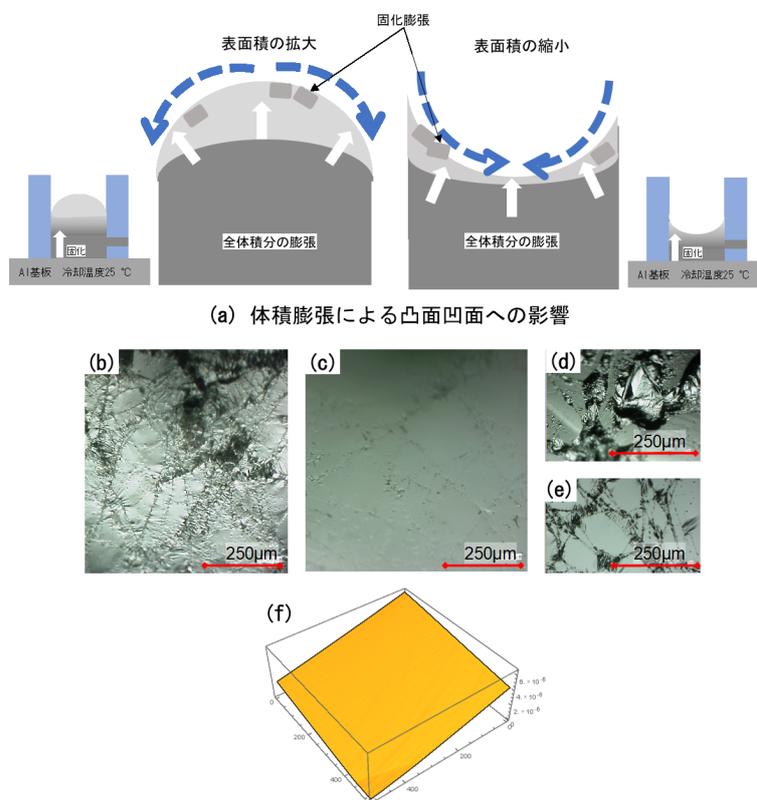


図 3.6: (a) 体積膨張が凸形状と凹形状に及ぼす影響, (b) 空気中で固めたガリウム表面, (c) 液体ガリウム表面を転写した固体 PDMS 表面, (d) 液体 PDMS 中で固めたガリウム表面, (e) 液体ガリウム表面を転写した固体 PDMS 表面をさらに転写したガリウム表面

触角と後退触角はそれぞれ  $168.5^\circ$  と  $23.3^\circ$  と推定された。この広範囲の接触角領域における接触角履歴性は有用であり、PDMS 光学デバイス作製におけるレンズ設計に自由度を与えるものである。

図 3.7(b) は、最小曲率でガリウム液面から写し取った PDMS 平凸レンズを通して撮影した方眼画像である。PDMS 平凸レンズのスペックは焦点距離:6.6 mm, 開口部:5 mm, 中央部の厚さ:3 mm, F 値:2.1, NA:0.5 である。NA は PDMS の屈折率:1.41 から計算した。顕微鏡カメラ (44302-A Deluxe Handheld Digital Microscope, Celestron) を用いて、0.5 mm おきに太い線が引かれた最小刻み 0.1 mm の格子状の紙の上に平らな面が接するように PDMS 平凸レンズを直接置いて凸面側から撮影した。NA が大きいと球面収差が大きくなるため、樽型の歪みが見られる。緑の点

### 第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

はレンズのスペックから想定される歪曲収差によって歪められた方眼の交差点であり、赤の点は画像から検出された方眼の交差点である。レンズの外側の像の歪みは、PDMS 平凸レンズの平面出しの際にレンズ径外に広がって固まった PDMS の膜によるものである。図 3.7(b) からは、赤い点と緑の点が約 0.1 mm 離れた点は 49 個のうち 27 個であった。中心部は歪みが小さいので、この PDMS 平凸レンズをスマートフォンのカメラに平面同士が接するように装着して、図 3.7(c) のような方眼画像を撮影した。中心から離れるにつれ歪曲収差がやや見られるが、方眼画像はピントが合っている。また、レンズの歪みにより、画像の左下部分にわずかな収差が見られたが、全体的にはピントが合っていることが確認できた。この方法でより歪みの小さい高性能な PDMS レンズを実現するためには、プッシュプルにおいて PDMS レンズのモールドとなるガリウムの PDMS 筒の内壁への濡れの高さを揃えることを考慮する必要がある。これは、エンジニアリング的に十分可能であると考えられる。

### 3.6. まとめ

本章では、エラストマー光学系における AM による光学曲面作製のための、低融点金属ガリウムの表面張力を利用した曲率可変の自己形成型光学曲面モールドの作製方法を開発した。ガリウムは融点が 29.8°C で毒性が無いため扱いやすく、表面張力の大きさから直径 6.9 mm の光学曲面が期待でき、固化したガリウムの表面粗さも 5.9 nm 程度で他の低融点金属よりも光学曲面モールドに適した材料である。また、PDMS とも離型性が良く、サブミクロンスケールの回折格子パターンを転写できる性能があることが分かった。さらに、PDMS に対するガリウムの接触角が約 23.3° から 168.5° の間で広範囲に制御可能であり、PDMS の円筒にガリウムを下方からシリンジで注入しその後吸引することでガリウム液面のメニスカスが凸から凹に変化することを見出した。液面の曲率は接触角履歴性により吸引量に応じて少なくとも  $-0.36 \sim 0.38 \text{ mm}^{-1}$  で制御でき、この方法で焦点距離  $f < -6.7 \text{ mm}$  と  $f > 6.3 \text{ mm}$  の凸状から凹状の光学曲面の製造できることを示した。ガリウム凹面の固化の際は、液体のガリウム凹面の上に PDMS を流し込み PDMS

### 第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

---

を固化させた後にガリウムを固化することで体積膨張による光学曲面の破損を低減できたが、将来的にガリウム光学凹面モールドを作る際はガリウム凸面モールドを転写した雌型を作りガリウムで再転写するという方法も有効であると考えられる。ガリウムモールドの固化方法については、モールドの底面がアルミニウム板と接触した状態にし曲面を作製する工程ではアルミニウム板を通して低温で加熱しつつ作製後は冷却しアルミニウム板の放熱により自然に固化せる方法を考案した。以上により、Additive Manufacturing によるバルク型モノリシックエラストマー光学系の作製が期待される。

第 3. ガリウムおよびポリジメチルシロキサン界面による非研磨光学曲面の作製

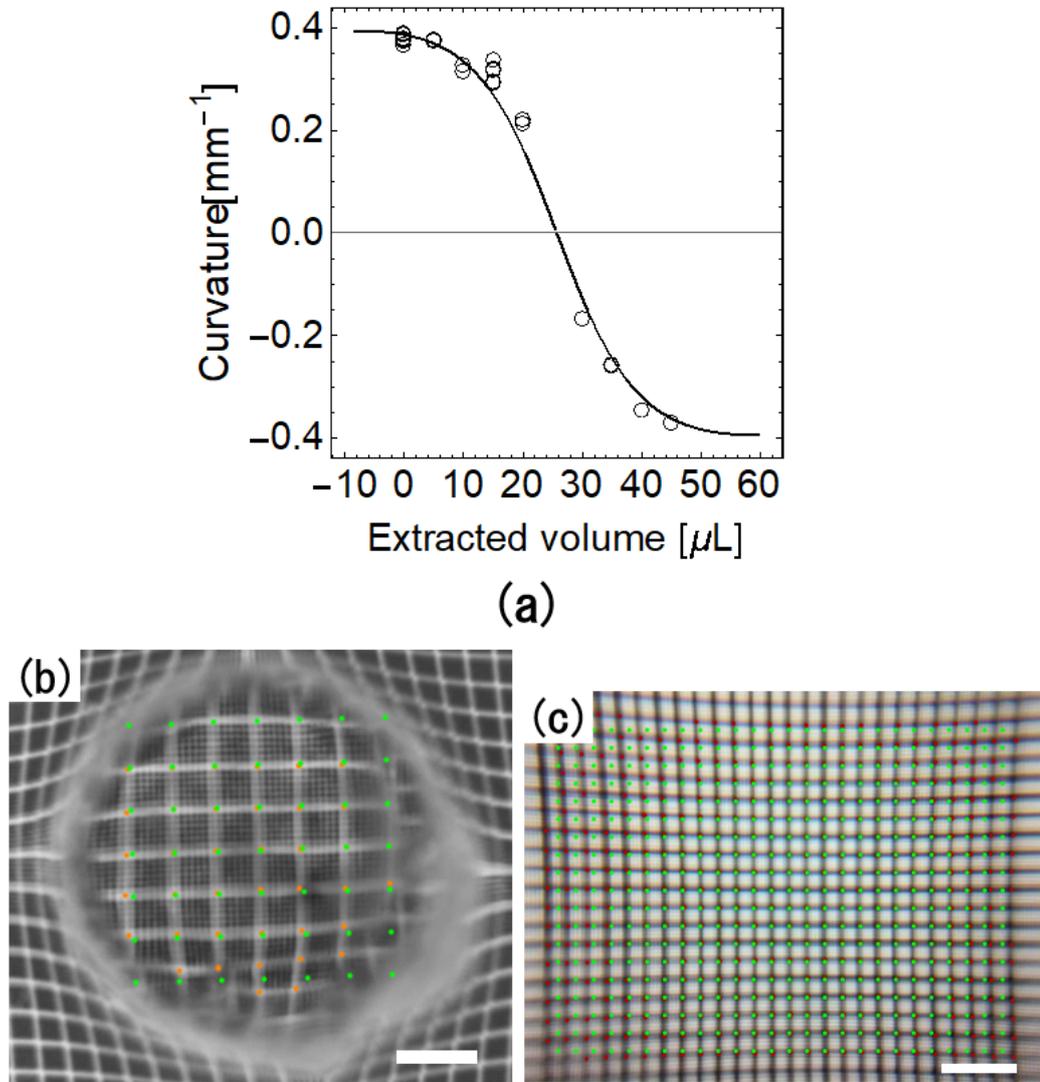


図 3.7: (a) プッシュプル法における吸引体積と曲率の関係, (b) 方眼紙画像上に置かれたガリウム液面を転写した PDMS レンズ, (c) ガリウム液面を転写した PDMS レンズ越しに撮影した方眼紙画像.

## 第4章 電気化学による低融点金属合金の反射・散乱光学面制御

## 4.1. 序論

低融点金属（液体金属）は、金属の電氣的、熱的特性と液体の柔軟性を併せ持つ材料である。これらの特性を利用し、フレキシブル電子回路 [38,74,85–89]、エネルギーハーベスティング [90]、アクチュエータ [91]、マイクロ流体デバイス [92,93]、熱伝導体 [94,95] など様々な研究が報告されている。

さらに低融点金属は電氣的・熱的特性に加えて、優れた光学的特性も有しており、低融点金属ガリウムが光学面作製に適した材料であることは第 3 章にて示された。固化したガリウムの表面粗さは RMS 値で波長域以下の 5.9 nm であり、融解したガリウムを PDMS の筒中に下方から注入した後に吸引するプッシュプル法により、任意の曲率の光学曲面を作製できることがわかった [74]。一方で、ガリウムは酸素に対して敏感で大気中において薄い酸化膜の結晶を形成するため、プッシュプル法による光学曲面を作製する過程で表面積の変化により酸化膜が寄せ集まって皺になり粗い散乱面になることがあった。ガリウム・インジウム・スズ合金を用いた研究 [96] では、酸素濃度 1 ppm 以上で酸化膜が不可逆的に形成されることが分かっており、実際にガリウムでも数 ppm 以上で酸化膜の形成を確認した。このことから、ガリウムによる光学面作製において 1 ppm 以下の低酸素環境が不可欠であることがわかるが、真空ポンプによる排気と窒素フローを定期的に行う必要がある。1 ppm 以下の酸素濃度とはいえ残った酸素がガリウムと反応することで僅かに酸化膜が形成され、不可逆であるためいずれは大気中同様に酸化膜の皺の原因になる。

そこで本章では、低融点金属の電気伝導性に着目し、電気化学的な酸化還元反応によって、液体金属表面の酸化膜を除去する方法を提案する。低融点金属に電気化学を応用する試みはこれまでも例があり、酸化膜の形成と除去による表面張力の制御に着目してマイクロ流路中のポンプなどへの応用研究が行われてきた [97,98]。本章では、電気化学による酸化還元反応を光学面の作製に応用した。予備実験として電気化学による還元反応を利用しプッシュプル法による液体金属の光学曲面作製を行った。図 4.1 は、液体金属を用いたプッシュプル法により、曲面を凸面から凹面に変化させている様子を撮影した写真と模式図である。ここでは、電気化学セルを電解液で満たし液体金属に常時  $-1\text{ V}$  を印加していた状態であるため、

還元反応により酸化膜は除去された状態である。電圧を印加されても液体金属は円筒の内壁に濡れて固定されたままである。そのため、シリンジで液体金属を注入すると、図 4.1(i) のような凸型の形状になり、吸引すると、図 4.1 (ii) のように曲率が小さくなり、焦点距離が長くなる。さらに吸引するとほぼ平らな状態になり、室内の蛍光灯の反射で表面が白く見えるのが図 4.1(iii) である。図 4.1(iv) はやや凹んだ面になっており、反射像が反転している。以上のように電気化学的に還元反応を利用し酸化膜の皺を形成せずに光学曲面を作製できることがわかった。この方法は、常温常圧かつ大気中で実施することができ、印加電圧も  $-1 \sim +1$  V 程度の範囲で十分であるため真空ポンプや窒素フローや高圧電源などを必要としない。また、使用する電解液も中性で安全である。さらに電気化学による方法の利点は、酸化膜の形成と除去を動的に制御できることと、反射面と散乱面を自由に制御できることである。滑らかな反射面と粗い散乱面はいずれも基本的には研磨が必要である。電気化学的な酸化還元反応により、電圧のスイッチングにより反射面と散乱面を切り替えることができることはエラストマー光学系の応用の幅を広げることが期待される。

本章では、電気化学による酸化還元反応を利用した低融点金属による反射・散乱光学面作製方法を開発した。まず、第 3 章で開発したプッシュプル法を電気化学セルに適した装置に改良し、電解液や印加電圧の条件探索や反射面・散乱面の評価を行った。次に、作製した電気化学セルにおいて酸化還元反応により低融点金属ガリウムインジウム合金表面が反射面から散乱面に切り替わる印加電圧条件を光学的な測定により探索した。さらに、低融点金属ガリウム・インジウム合金 (EGaIn) の酸化膜の形成と除去の電圧条件を正確に調べるため、電気化学測定を行った。これは、エラストマー光学系の AM に向けた大気中で低融点金属モールドによる自己形成型光学反射・散乱面のモールドを作製するための重要な知見である。

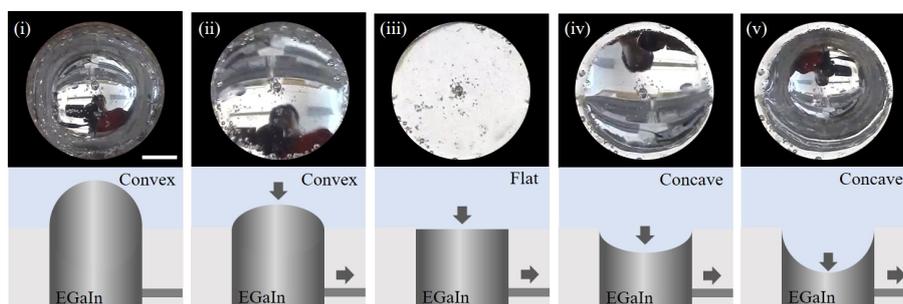


図 4.1: 吸引によって異なる曲率を持つ氧化物フリーの EGaln 表面. 上段は EGaln 表面の上面図で, 下段は EGaln の側面図である. 液体金属は, 流路を経由してリザーバーからポンプで出し入れできる. (i): 曲率が最大の凸型. (ii): 曲率が最大とゼロの間にある凸形状. (iii): 曲率ゼロの平らな面 (iv): 曲率がゼロから最小値の間にある凹形状. (v): 凹形状で曲率が最小値のもの. (i) のスケールバーは 1.6 mm.

## 4.2. 電気化学的な酸化還元反応を利用した EGaln/電解液界面の光学的表面制御

### 4.2.1 実験装置について

図 4.2 に本章で使用したセルの模式図を示す. 低融点金属には, 融点が  $15.5^{\circ}\text{C}$  で, 表面張力が  $624\text{ mN/m}$ , 粘度が低く, 毒性も低い液体金属合金ガリウム・インジウム合金 (EGaln) (質量比 Ga : 0.75, In : 0.25) を用いた [99]. 第 3 章でガリウムがモールドとして適していることが分かったが, 本章では酸化還元反応による光学反射面・散乱面の作製に焦点を当て, 固化実験まで行わない. そのため, 室温より融点の低い EGaln を用いることで室温でもヒーターなどによって常に加熱する必要がなくなり, 実験を行いやすくなる. 注射器を使って, セル中央に開けられた穴に EGaln を注入し, 穴の中にはめ込まれた銅リングに達するまで注入した. 低融点金属は, この銅リングに濡れることで金属的な濡れによって端点が固定 (ピン止め) された状態になる. 図 4.1 に示すように, 液体金属の濡れ位置が固定された状態で注射器による吸引と注入を行うことで, EGaln 表面の曲率を制御することができる. 光硬化性樹脂で銅のリングを覆い, 電解液と銅が接触しないようにした. これにより, EGaln の表面は作用電極と光学面として機能する. 電解液には, 中性 (pH 7.7) の硫酸ナトリウム溶液を使用した. 酸性やアルカリ性の

#### 第 4. 電気化学による低融点金属合金の反射・散乱光学面制御

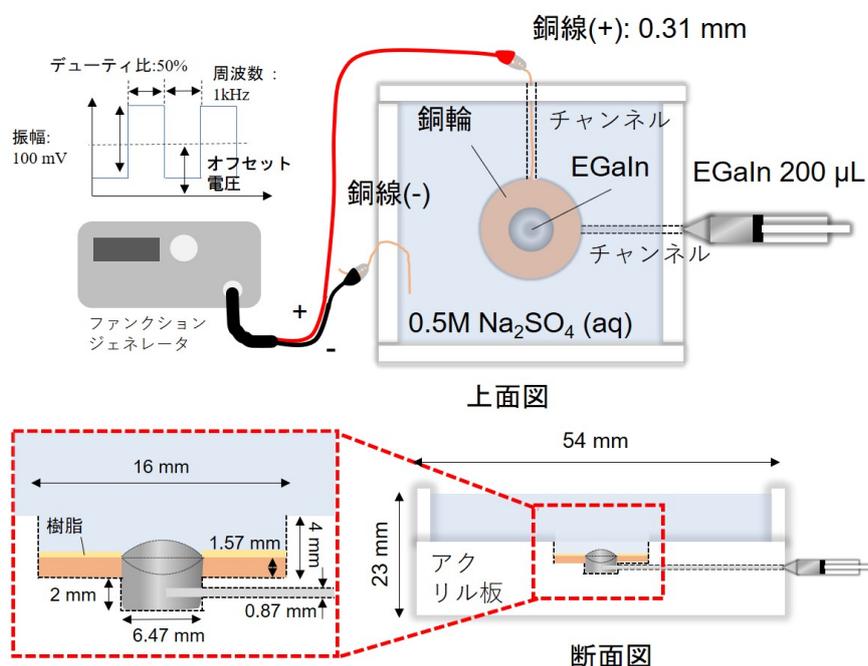


図 4.2: 液体金属の光学表面を操作するための電気化学セル。

溶液は、酸化反応によって生じた生成物と二次的に反応し系で起こる化学反応が複雑になるため使用しなかった。また中性の溶液としてフッ化ナトリウム溶液も試したが、約 +0.8 V の電圧をかけると液体金属電極表面に黒い皮膜が不可逆に生成されたため使用しなかった。後述する 4.3 節のように、銅が介在しない系では黒い皮膜は確認できなかったため、銅由来の不純物と考えられる。黒い表面はある種の用途では有用であるかもしれないが、この実験は電気化学的還元によって除去することが困難であるため、代わりに黒い皮膜が生成しない 0.5 M の硫酸ナトリウムを使用した。対電極には銅線を用い、電解液に浸した。交流電源の設定を振幅 100 mV、周波数 1 kHz、デューティ比 50% の矩形波にし、オフセットを変えて正負の電圧を印加した。オフセット電圧は、-0.8 V ~ +0.8 V の範囲で変化させた。本章では、オフセット電圧を、電極にかかる印加電圧の平均値とグラウンドとの間の電位差と定義する。

図 4.3 は、平面状態の EGaIn 表面を酸化または還元しているときの断面模式図、マクロ写真、顕微鏡写真、表面 3D プロファイルを示したものである。図 4.3(a) ~

(d) は、酸化状態の EGaIn の表面、(e)～(h) は、還元状態の EGaIn の表面を示している。図 4.3(a) のように表面に酸化膜が形成されると、光が散乱して (b) のように銀白色に見える。図 4.3(c) は (b) の表面の一部を顕微鏡で観察した写真である。図 4.3(d) は、(c) のプロファイルを白色干渉顕微鏡でスキャンしたものである。酸化した状態では、二乗平均平方根 (RMS) 値が  $2.96 \mu\text{m}$  の粗い表面 (ミ-散乱領域) になっている。一方、図 4.3(e) のように表面に酸化膜がない状態では、図 4.3(f) のように表面が光を反射している。図 4.3(b) と比較して図 4.3(f) が黒く見えるは黒い像を反射しているためであり、金属反射面である。図 4.3(g) は、図 4.3(f) の表面の一部を顕微鏡で観察した写真である。図 4.3(h) は、図 4.3(c) のプロファイルを白色干渉顕微鏡でスキャンしたものである。傾きの調整ができなかったため、反射面の表面粗さの二乗平均平方根 (RMS) を測定できなかったが、画像からは、第 3 章でのガリウムの表面粗さ  $5.9 \text{ nm}$  と同程度の粗さであると推測される [74]。これら反射面と散乱面の状態は、電位を  $+1 \text{ V}$  から  $-1 \text{ V}$  の間で変化させることにより、高速で切り替えることができる (応答時間：還元状態から酸化状態へは約  $250 \text{ ms}$ 、酸化状態から還元状態へは約  $830 \text{ ms}$ )。散乱面の酸化膜 (図 4.3(b) 参照) は、 $-1 \text{ V}$  に切り替えることでファラデー還元により除去される。この反応速度が応答時間を律速し、酸化物の生成より除去に時間がかかるのは酸化物の電気の流れにくさによるものと考えられる。このような電気化学によって光学面の構造を変える方法は、他の空気圧やエレクトロウェットング、重力を使って液体金属自体を動かす方法に比べて、反応時間が短い [98, 100, 101]。

次に、EGaIn の反射面と散乱面を PDMS (SYLGARD 184, Dow Corning Corp.) で写し取った。図 4.4(a) のように電解液をセルから除き、架橋剤と混ぜた PDMS を流し込み、PDMS が固化後に離型した。図 4.4(b) と (c) はそれぞれ EGaIn 表面の反射面と散乱面を写し取った PDMS である。赤い点線の内側が EGaIn 表面を転写した光学面で、その外側は樹脂で覆われた銅リングの部分にあたる。反射面は文字が透過しているが、散乱面は文字が見えないのが分かる。このように反射面・散乱面の転写が可能であることが分かった。スケールバーは  $6.5 \text{ mm}$  である。

第 4. 電気化学による低融点金属合金の反射・散乱光学面制御

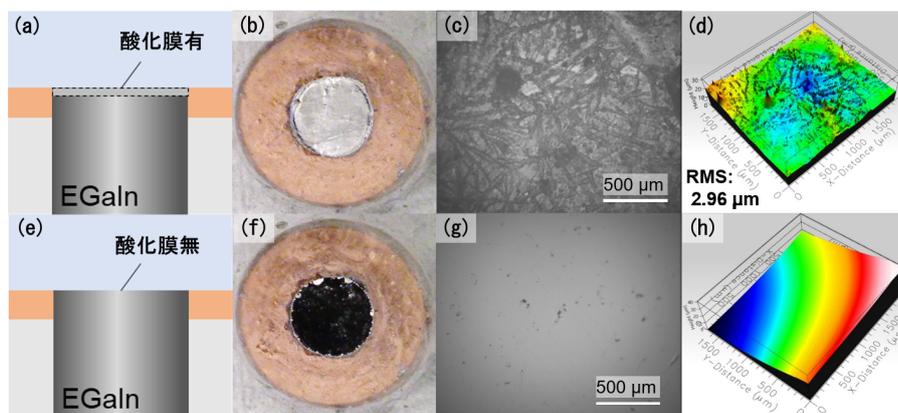


図 4.3: EGaIn 表面の状態を示す断面模式図 (a, e), EGaIn 表面の散乱面と反射面の写真 (b, f), EGaIn 表面の散乱面と反射面の顕微鏡写真 (c, g), 散乱面と反射面の表面プロファイル (d, h). f) では、黒い背景の色を反射しているために暗く見えているが、実際には鏡のようになっている。約 1V の電圧で、反射面状態と散乱面状態を切り替えることができる。

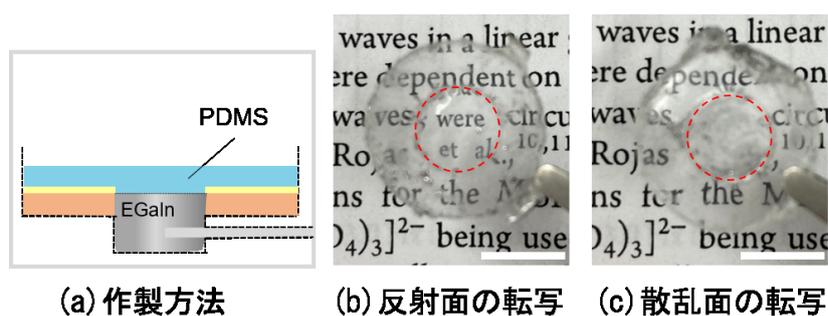


図 4.4: PDMS による EGaIn 液面の転写方法と転写したサンプル。

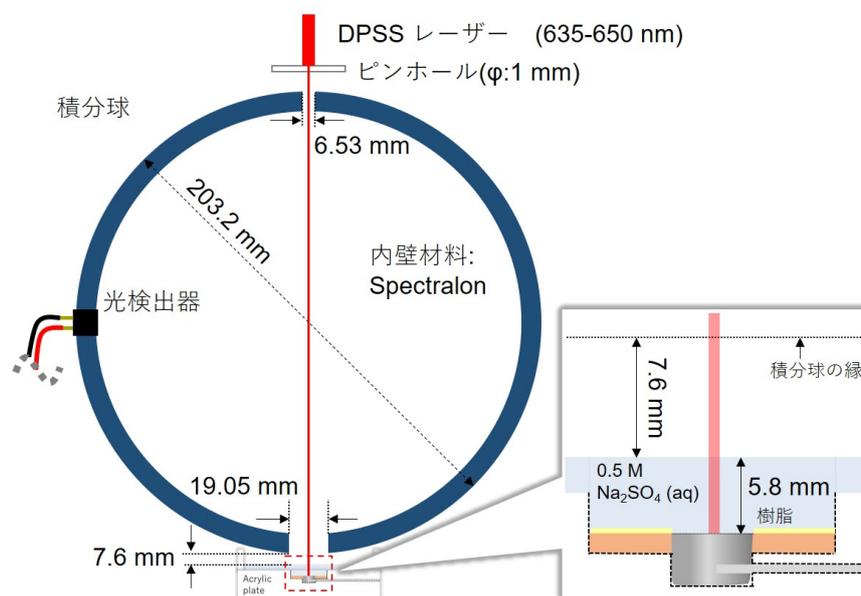


図 4.5: 酸化還元反応を光学的に調べるために、積分球を用いて表面で反射する光を取り込む実験装置.

#### 4.2.2 光学的手法による EGaIn の酸化膜形成と除去の電圧条件の探索

次に、EGaIn 酸化膜の形成と除去を光学測定によって検証した。図 4.5 に実験の模式図を示す。図 4.2 で用いた電気化学セルを積分球の下に置いた。初期状態として EGaIn の表面を平らにしたまま、 $-800\text{ mV}$  のオフセット電圧をかけて、酸化膜を除去し反射面にした。積分球の上部の穴から入射したレーザー光 (DPSS レーザー  $\lambda: 635\text{-}650\text{ nm}$ ) は、積分球の内壁で散乱することなく、EGaIn の表面で反射して元の入り口から出ていくように調整した。EGaIn が反射面の状態では、積分球の内壁で光が反射しないため、積分球で検出される光の強度は小さくなる。逆に、EGaIn が散乱面のときは、積分球の内部で光が反射するため、検出器に入る光の強度は大きくなる。実験の手順は、作用電極と対電極の間のオフセット電圧を  $-800\text{ mV}$  から  $+800\text{ mV}$  まで  $50\text{ mV}$  ずつ変化させながら、光強度から換算した電流値を記録するというものである。オフセット電圧の変更は、検出器が示す電流値が約 10 秒間安定していることを確認してから行った。測定は 3 回ずつ行った。

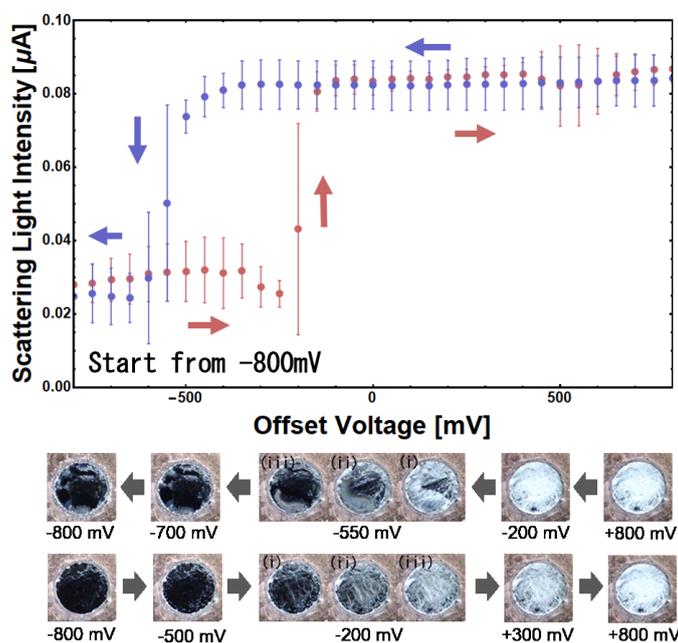


図 4.6: EGaIn 表面から反射した散乱光の強度と EGaIn へのオフセット電圧の関係 (上段のグラフ). EGaIn 表面の写真と印加電圧の関係 (下の図).

その結果を図 4.6 に示す. 横軸は作用電極と対電極間の電圧, 縦軸は検出器で捉えた光強度に対応する電流値を表している. 電圧を  $-800\text{ mV}$  から  $+800\text{ mV}$  に変化させる過程で, 光量は  $-200\text{ mV}$  付近で増加している. 図 4.6 の往路の  $-200\text{ mV}$  面の写真を見ると, 反射面から散乱面に変化していることがわかる. 一方, 電圧を  $+800\text{ mV}$  から  $-800\text{ mV}$  に変化させる過程では, 反射面への変化は,  $-200\text{ mV}$  ではなく,  $-550\text{ mV}$  付近で起こる. 復路の  $-550\text{ mV}$  における EGaIn 表面の写真でも, 散乱面から反射面への変化が見られる. このことから, EGaIn の電気化学的な酸化還元反応には, ヒステリシスが存在することがわかる.

図 4.6 のグラフから, 各電圧時の EGaIn 表面について考察した. まず,  $-800\text{ mV}$  ~  $-550\text{ mV}$  では図 4.7(a) のように酸化膜の無い状態であると考えられる.  $-550\text{ mV}$  付近で酸化膜が還元により除去されるとすると, 散乱面が形成される  $-200\text{ mV}$  までの間で図 4.7(b) のようにおそらく薄い酸化膜が形成されていると予想される.  $-200\text{ mV}$  になるとさらに酸化が進み膜が厚くなる. その過程で, 図 4.7(c) のように酸化膜の体積が増加することで形成されていた膜が物理的に断絶

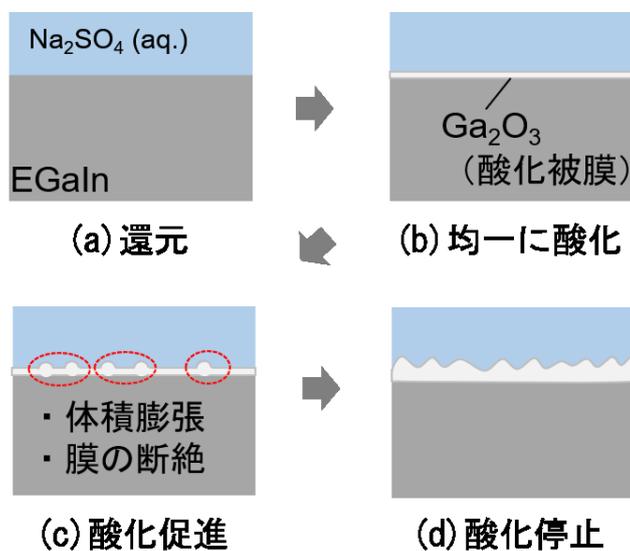


図 4.7: 電圧印加時における EGaln 表面の考察.

や引っ張られることによって散乱面が形成されていると考えられる (4.7(d)). 散乱面が形成された後は,  $-550\text{ mV}$  で還元されるまで維持される. この考察の検証もかねて, EGaln 自体の酸化還元反応の電流電圧特性を測定する必要がある. 第 2 章にて, 二電極方式では印加電圧の正確な値が不明であることを述べた. 現状の図 4.2 のセルでは二電極方式になっていることもあり, また銅電極など EGaln 以外の反応の影響も排除できない. したがって三電極方式による電気化学測定によって EGaln の酸化還元反応における電流電圧特性を調べる実験を行った.

### 4.3. 硫酸ナトリウム水溶液中の EGaln の電気化学的測定

#### 4.3.1 電気化学測定のための実験装置

4.2 で, EGaln の電気化学的な酸化還元反応における表面状態の変化にヒステリシスがあることがわかったためものの, 図 4.2 のセットアップでは EGaln に印加された電圧や流れた電流が正確には分からないため, 硫酸ナトリウム溶液中での

EGaIn の電流電圧特性を得るために、電気化学測定を行った。図 4.8 は、電気化学測定の実験設定を示したものである。EGaIn は、シリンジからゴムチューブを介してプラスチック容器に注入した。注射器の針を通してチューブ内の EGaIn に電圧を印加した。この実験では、作用電極 (EGaIn 表面) の電位を正確に制御するために、参照電極 (Ag/AgCl) を使用した。測定条件は、初期電圧が  $-0.5\text{ V}$ 、最大電圧が  $1.3\text{ V}$ 、最小電圧が  $-1.4\text{ V}$ 、最初の電圧変化の方向がマイナス、掃引速度が  $0.05\text{ V/s}$ 、感度が  $0.001\text{ A/V}$  であった。初期状態に近い電圧 (開回路電位, 約  $-0.5\text{ V}$ ) からスタート。電圧範囲は  $-1.4\text{ V}\sim 1.3\text{ V}$  で、再現性よく酸化還元反応を観察することができた。

#### 4.3.2 結果と考察

図 4.9 の一番下のグラフは、電気化学測定 of 電流対電位を示している。電圧は  $-0.5\text{ V}$  から  $-1.4\text{ V}$  まで下げた後、 $1.3\text{ V}$  まで上げ、再び  $-0.5\text{ V}$  まで下げた。初期状態では、図 4.9 の写真 i) に示すように、表面が粗い酸化物で覆われ散乱面になっている。この状態では、酸化膜が界面張力を低下させるため、球面の頂点付近が自重で平坦になっている [102]。また、 $-1.1\text{ V}$  付近では、電流値が負に傾き、還元反応が起きていることがわかる。図 4.9 ii) の画像では、酸化膜が除去され、酸化物のない反射面になっている。さらに正の電位に切り替えると、 $-0.8\text{ V}$  付近に正の電流が観測され、酸化反応が起きていることがわかる。しかし、図 4.9 の画像 iii) を見ると、画像 ii) から明らかな変化は見られず、表面は依然として滑らかである。電位を上げると電流が増加し、 $0.2\text{ V}$  付近で EGaIn の表面が散乱面に変化した。図 4.9 の上側のグラフは、図 4.6 のグラフの一部を、酸化還元反応の電圧領域を基準にして置いたものである。図 4.9 の上側と下側のグラフを比較すると、状態 iii) では光学的損失がほとんどなく、状態 iii) で薄く滑らかな酸化物層が形成されていることと一致していることがわかる。これらのグラフの比較からも前節での電圧印加時における EGaIn の表面における考察とほとんど一致している。薄い酸化物層は、 $0.2\text{ V}$  付近で皺のような構造を形成するが、これは仮説のように酸化膜が厚くなる過程で体積膨張によりストレスがかかることで生じたためと考えられる [99]。次に、図 4.8 の状態 iii) の酸化反応によって形成された酸化膜の厚さ

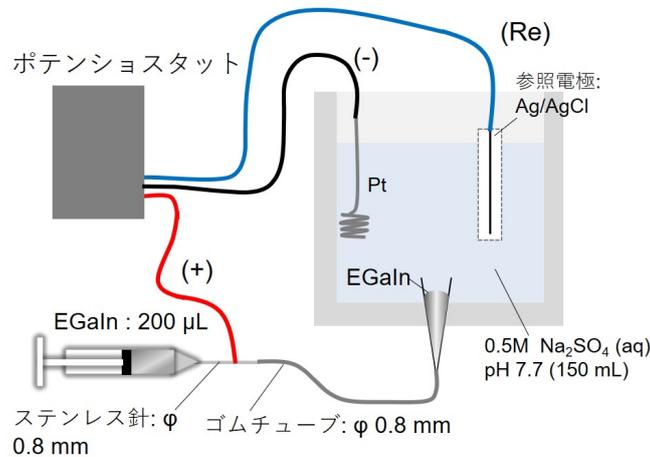


図 4.8: EGaIn の酸化還元反応時の電流電位特性を測定するためのセットアップ.

を推定した. 図 4.10 は, 酸化反応が起きたときの電流-電位グラフと, 電荷-電位グラフを重ね合わせたものである. 図 4.9 の電流グラフから, 酸化反応が起きた電圧は  $-0.799\text{ V} \sim -0.733\text{ V}$  と算出され, その範囲で移動した電荷量は  $0.07\text{ mC}$  となる. この電荷量から, 以下の式で酸化膜の厚さ  $t\text{ [cm]}$  を算出することができる.

$$t = \frac{C}{F} \frac{C_0 w}{d S} \quad (4.1)$$

ここで,  $C$  は電荷 [C],  $F$  はファラデー数 ( $96485.3\text{ [C/mol]}$ ),  $C_0$  は定数比であり, ガリウムの反応式が  $\text{Ga} \rightarrow \text{Ga}^+ + 3\text{e}^-$  で生成物が  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  とすると,  $1/3$  である [97]. モル質量  $w$  は  $187.444\text{ [g/mol]}$ , 密度  $d$  は  $6.44\text{ [g/cm}^3\text{]} (\alpha\text{ 型})$  または  $5.88\text{ [g/cm}^3\text{]} (\beta\text{ 型})$ , 表面積  $S$  は  $0.25\text{ [cm}^2\text{]} (\text{半径 } 0.2\text{ cm の半球の表面})$  である. これらの値から推定される膜厚は, 酸化ガリウムの  $\alpha$  型が  $0.29\text{ nm}$ ,  $\beta$  型が  $0.31\text{ nm}$  となる. アモルファスである可能性もあるものの, 非常に薄い膜であることを示しており, 光学的損失がないことと矛盾しない.

#### 4.4. まとめ

本章では, エラストマー光学系における非研磨反射・散乱光学面のための, 電気化学による低融点金属 EGaIn 表面の自己形成的な光学構造の作製方法を開発し

第 4. 電気化学による低融点金属合金の反射・散乱光学面制御

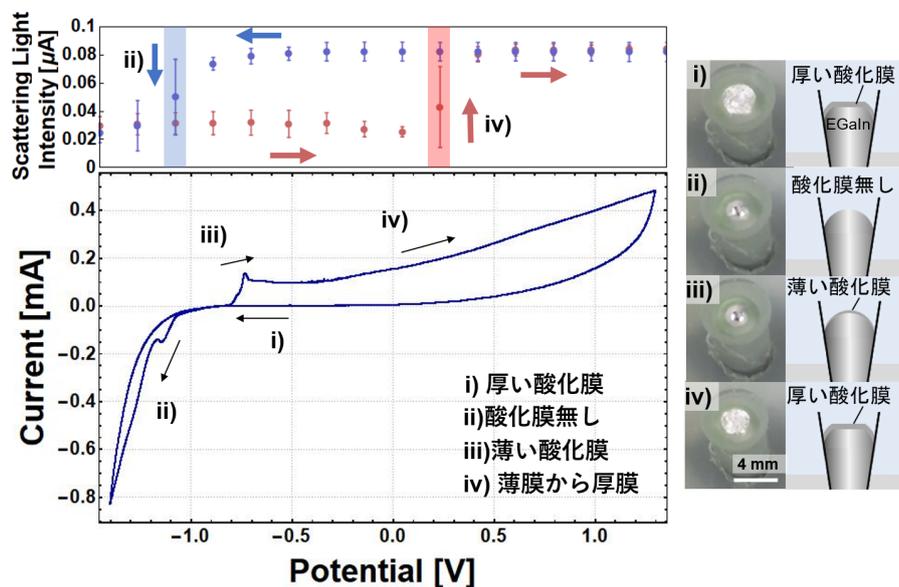


図 4.9: 作用電極 (EGaIn) と参照電極 (左下のプロット) の間の電流対電位. i) 初期状態 (散乱面), ii) 酸化膜なし (反射面), iii) 薄い酸化膜 (反射面), iv) 薄い酸化膜から厚い酸化膜への変化 (散乱面). 図 4.6 のグラフは, 左下 (左上) のグラフの状態 ii) と iv) の電位を合わせたものである. 右側の写真と図は, 状態 i), ii), iii), iv) の写真と模式図である.

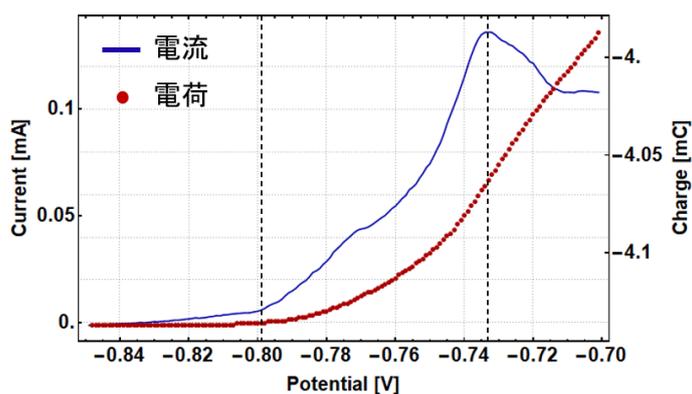


図 4.10: 図 4.9 の電流電位グラフにおける状態 iii) の拡大グラフである. 右側の縦軸は電荷を表している. 電流グラフの傾きから, 縦の点線間の電流の積分値を酸化反応で形成された膜の領域と定義している.

た. 電気化学的な酸化還元反応を利用した酸化膜の除去と形成により, EGaIn 表面を反射・散乱状態の間で動的に制御できることを示した. 散乱面の平均粗さは  $2.96 \mu\text{m}$  でありミ-散乱の領域であることが分かった. 電気化学測定から EGaIn の電位が  $-1.1 \text{ V}$  で還元反応により反射面になり,  $-0.8 \text{ V}$  で酸化反応により薄い酸化膜が形成され,  $0.2 \text{ V}$  で酸化が進み膜が厚くなり膜の体積が膨張することで引張や断絶により物理的に散乱面が形成されることが分かった. つまり, 酸化膜の状態には化学的に形成される薄い膜と物理的に形成される厚い散乱膜があると言える. 薄い酸化膜の膜厚は電流値から推定でき, 光学的にも損失の無い約  $0.3 \text{ nm}$  程度であることが分かった. 本章の結果から, エラストマー光学系において, 反射面・散乱面のモールドを AM によって作製できることが示された. 散乱面の構造については現状ランダムであるが, 物理的に形成されているのであれば制御することも可能であり, 例えば薄い酸化膜が形成される電圧を印加した状況で, 酸化膜を物理的に破壊することなどが考えられる.

## 第5章 熱可塑性および溶媒分散性を 持つsuper-PDMSを用いた ディスペンシング法による導 波路作製

## 5.1. 序論

PDMS は一般的に高粘度材料であり固化するためには架橋剤を混ぜる必要がある [103]. そのため流動性の低さから形状や厚さにもよるが固化までに数時間から十数時間かかる [104]. 固化の時間が長いため、成形するためには形状を保持するための型が必要である. しかし、導波路のような微細な形状の光学デバイスは型での作製が難しく、マイクロディスペンシングなどの射出成形は、粘度の高さから吐出圧力の調整や吐出後の固化までの形状維持が難しい. また、PDMS は一度架橋により固化すると熱で融解して再成形することができない. 熱耐性は PDMS の利点である一方で、光学微細構造の転写などによる表面加工も含めて固化の工程で同時に行う必要がある. UV やオゾンによって表面のメチル基をヒドロキシ基に変えて接着することはできるが、再成形とは異なる [105, 106].

近年、PDMS と同等の光透過性を持ち、PDMS にはない溶媒分散性と熱可塑性を有する新材料 PDMS ベースのエラストマー、super-PDMS (sPDMS) (FK-001, FK-002, FK-003, フコク物産株式会社) が開発された. 溶媒分散性は、PDMS の架橋反応による固化と異なり、溶媒の蒸発によって固化できる特徴があるため固化時間の短縮ができ、また溶媒の量により濃度を変え粘度を調整できるためマイクロディスペンシングによる射出成形においても適した特性である. また、固化後は表面張力によって滑らかな面が自己形成される. 熱可塑性は、成形後の熱転写による再成形が可能になるため、表面加工と固化の工程を分離し、固化した後に必要な箇所のみ後処理的に光学構造を付与できる.

本章では、自己形成を利用した AM による薄型エラストマー光学系のために、溶媒分散性と熱可塑性を有する super-PDMS を用いたマイクロディスペンシングによる光導波路の作製を行った. 将来的な薄型エラストマー光学系の作製やデバイスの構想図については第 2 章の図 2.7 にて説明した. 本章での流れを図 5.1 に示す. まず、光学特性の測定とマイクロディスペンシングの条件探索も兼ねて膜の作製とその条件探索を行い、sPDMS の光学特性を測定した. 次に、マイクロディスペンシングによる sPDMS 溶液の描画条件の探索を行った. 最後に、sPDMS をコア、PDMS をクラッドにした曲がり導波路を作製し、導波路の曲がり損失をシミュレーションした. 将来的に導波路を描画する際は、図 2.7 のように直線より

## 第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

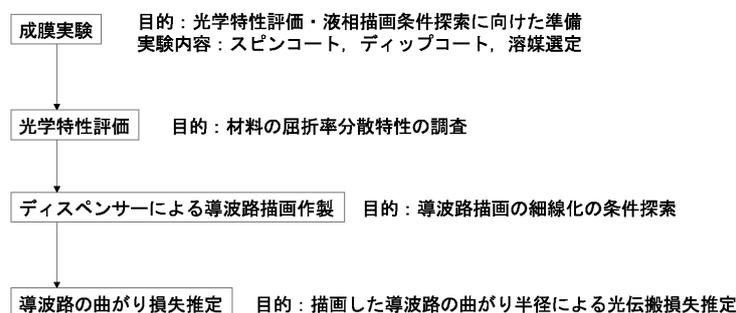


図 5.1: 本章の構成.

も曲線を用いたほうが CB 分散 PDMS によって迷光を除去しやすくなると同時にデバイスの小型化に繋がるため曲がり損失の推定は重要な知見である。これにより、薄型エラストマー光学系において描画により導波路を作製する基盤技術が開発された。

## 5.2. super-PDMS の製膜と光学特性

### 5.2.1 膜の作製

最初に光学特性評価とディスペンシングの描画条件探索を兼ねて，super-PDMS の製膜を試みた。まず均一な膜が作りやすいスピンコートによる成膜を試みた。super-PDMS の FK-001 を溶質，ジクロロメタンを溶媒とした濃度 5 w.%, 10 w.%, 15 w.% の溶液を作製し，図 5.2(a) の手順でスピンコートを行った。スピンコートの条件は，回転数 500 rpm で 5 秒経過後に回転数 1100 rpm で 35 秒の条件で行った。それぞれの結果は図 5.2(b) のようになった。膜はできたがいずれの条件においても濃度 5 w.% の膜全体やその他のサンプルの赤い線の領域のようにアモルファスや凝集と見られる白濁が生じた。これはおそらく回転によって強制的に溶媒が蒸発させられるためであると考えられた。回転数を落としてもアモルファスや凝集が生じ，歩留まりが悪いため他の方法を試みた。

サブマイクロ～マイクロメートルの厚さのフィルムを作るのに適していること，引き上げ速度で乾燥速度を制御できマイクロディスペンシングと近い乾燥条件で

## 第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

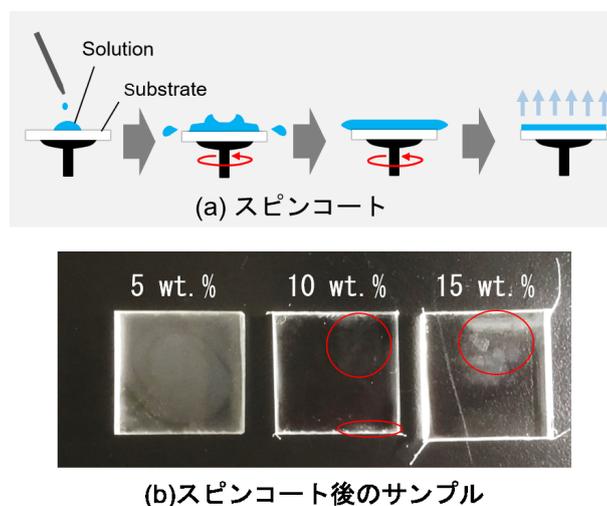


図 5.2: スピンコートの手順と濃度ごとのサンプル写真.

あること、スピンコート法に比べて材料の無駄が少ないことなどから、ディップコート法を用いて膜を作製することにした。まず、ディップコーティング用のプールとして、sPDMS 溶液 (溶質: FK-001, 溶媒: ジクロロメタン, 濃縮度 15wt.%) を用意した。そして、図 5.3(a) に示すように、Si 基板 (高さ/幅/奥行き: 40 mm/ ~10 mm/0.5 mm) をプールに 3 mm/s で浸漬し、ディップコーター (DT-0001-S1, SDI Inc.) により 0.5 mm/s または 0.05 mm/s で引き上げた。なお、光学 Si 基板を用いたのは、分光エリプソメーターによる光学特性の測定に適しているである。その結果を図 5.3(b) に示すが、両表面に干渉縞が見られる。200  $\mu\text{m}$  四方の Si 基板間の膜の境界を原子間力顕微鏡 (AFM) (VN-800, キーエンス) で測定し、そのデータを 2 次元プロットしたのが図 5.3c である。この条件では約 1~3  $\mu\text{m}$  の厚さの膜が得られた。FK-001 に続いて FK-002 でも同様の実験を行った。Si 基板に 15 wt.% の溶液を、浸漬速度 9 mm/s, 引き上げ速度 0.5 mm/s でディップコーティングした。図 5.3d がその結果で、気泡による白濁が見えている。引き上げ速度の異なる他の条件も試したが、結果は図 5.3d と同じであった。原因としては、ディップコーティング中に溶媒が揮発して表面が結晶化し、内部に気泡が取り残されたことなどが考えられる。また、スピンコート同様にアモルファスや凝集も確認された。濃度が高いこと、溶媒の蒸発が早いことが原因と考えられる。導波路の厚みを確保す

## 第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

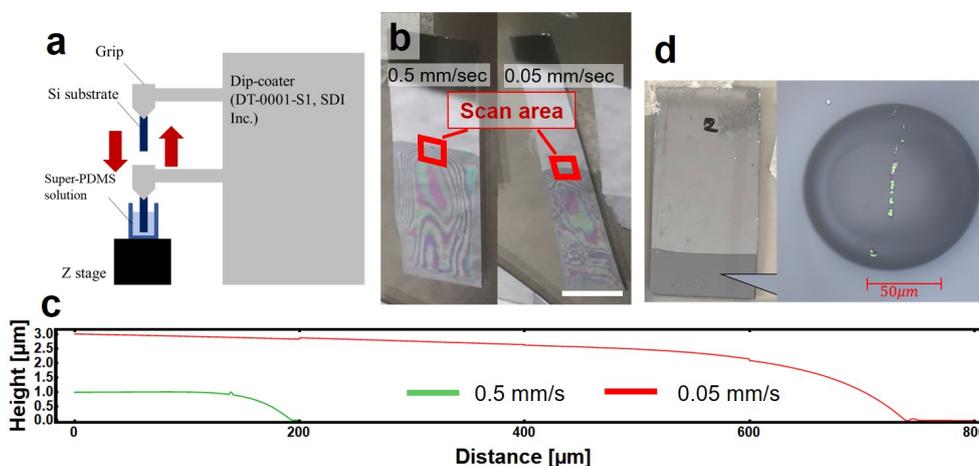


図 5.3: (a) ディップコーティングの模式図. (b) 異なる引上げ速度で Si 基板の上にコートされた sPDMS の膜 (FK-001) の写真. スケールバーは 10mm を示す. (c)(b) の各試料の基板と膜の境界を AFM で測定し各位置における高さ (膜厚) を示したグラフ. (d) Si 基板の上にディップコートされた FK-002 の薄膜サンプル写真と内部の気泡の顕微鏡画像.

るためには濃度は高い方が適しており、蒸発速度が遅い溶媒に変える必要がある。

### 5.2.2 溶媒の選定

前項 5.2.1 の結果を受けて、ジクロロメタン以外の溶媒を用いて製膜実験を行った。溶媒の条件としてはまず super-PDMS が可溶であること、蒸発速度がジクロロメタンより遅いことが挙げられ、トルエンや 2-プロパノール、メタノール、エタノール、アセトンなどの溶媒を試したが、不溶またはわずかに溶ける程度であった。その中で super-PDMS が可溶な溶媒で、ハンセン溶解度パラメーターがジクロロメタンと似ていて、ジクロロメタンよりも揮発性が低い 1,2-ジクロロエタン (DCE) とジメチルホルムアミド (DMF) を候補として用いた。溶質は FK-001、濃度は 5 wt.% とし、ディップコーティングにより Si 基板の上に浸漬速度 3 mm/s、引き上げ速度 0.5 mm/s で膜を作製した。図 5.4a, b は、作製したサンプルの表面を顕微鏡で拡大した画像と、AFM で測定したデータを 3D プロットしたもの。図 5.4c はそのデータを二次元的にプロットしたものである。DMF で作製したサンプルは、表面が粗く、10~20 μm 程度のまばらな凝集による斑点模様があり、図 5.4c

## 第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

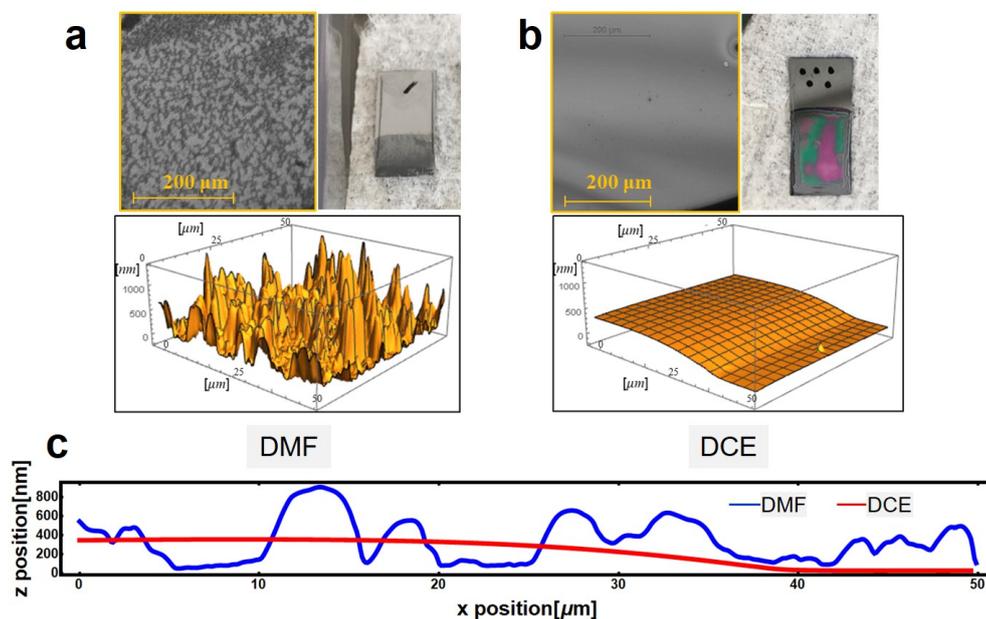


図 5.4: (a) ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒に溶かして作製した膜の写真と 3 次元表面プロファイル. (b) ジクロロエタン (DCE) 溶媒に溶かして作製した膜の写真と 3 次元表面プロファイル. (c)(a)(b) の表面プロファイルを二次元で表したグラフ.

のグラフを見ると、膜厚がかなり不均一であることがわかる。DMF は分子量としてはジクロロメタンより小さく、蒸発速度は速いと考えられるため透明な成膜はできないと予想していたが、ジクロロメタンよりも粗い面となり、蒸発速度以外に結晶化に適していない条件が示唆された。一方、DCE で作製したサンプルは、気泡や凹凸はなく綺麗な干渉縞も観測され、膜厚も一定であることが図 5.4c のグラフから読み取れる。ジクロロメタンと同様に良好な膜厚が得られることがわかる。さらに、15 wt.% の FK-002 溶液でも、DCE を用いて透明度の高い膜を作ること成功した。これらの結果から、DCE は super-PDMS の製膜に適した溶媒であることがわかった。これにより、光学特性評価のための膜が作製でき、マイクロディスペンシングに向けた最適な溶媒を明らかにできた。

### 5.2.3 super-PDMS 膜の屈折率測定

ディップコーティングで作製した膜を使って屈折率測定を行った。super-PDMS の屈折率は、分光エリプソメーターを用いて測定した。前項 5.2.2 で求めた製膜条件に基づいて、FK-001, FK-002, FK-003 のそれぞれの屈折率を測定するためのサンプルをディップコーティングで作製した。溶液の媒体は DCE で、濃度は 1 wt.% であった。低濃度にしたのは、高濃度にした試料に比べて、エリプソメーターで屈折率分散を測定する際のフィッティングが容易になるためである。フィッティングのための分散式として、コーシーの式 (5.1,5.2) とローレンツの式 (5.3,5.4) を用いた。

$$n(\lambda) = \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^2}, \quad (5.1)$$

$$k(\lambda) = D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^2}, \quad (5.2)$$

$$\epsilon_1(E_1) = \frac{f E_0^2 (E_0^2 - E_1^2)}{(E_0^2 - E_1^2)^2 + \Gamma^2 E_1^2} \quad (5.3)$$

$$\epsilon_2(E_1) = \frac{\Gamma E_1}{(E_0^2 - E_1^2)^2 + \Gamma^2 E_1^2} \quad (5.4)$$

ここで、 $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $F$ ,  $f$ ,  $E_0$ ,  $\Gamma$  はすべてフィッティングパラメータである。誤差の評価には平均二乗誤差 ( $R^2$ ) を用いた。フィッティングに使用した各パラメーターと平均二乗誤差を表 5.1 にまとめた。得られた屈折率分散のグラフを PDMS (SIM-360, 信越化学株式会社) の屈折率分散と比較して図 5.5 に示す。PDMS [107] の波長 633 nm での屈折率が約 1.40 であるのに対し、sPDMS は、FK-001(1.47), FK-002(1.49), FK-003(1.51) と、従来の PDMS よりも高い屈折率を持つことがわかった。これらの結果から、sPDMS をコア、PDMS をクラッドとする光導波路の作製が可能である。

## 第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

表 5.1: フィッティングパラメータと平均二乗誤差

Parameters	FK-001	FK-002	FK-003
$B$	0.0014758	0.0064158	$2.6037 \times 10^{-13}$
$C$	0.00035581	0.00017249	0.00055778
$D$	0.021117	$9.3994 \times 10^{-14}$	$5.2836 \times 10^{-5}$
$E$	0.0054296	$2.6020 \times 10^{-14}$	$2.3700 \times 10^{-6}$
$F$	0.00021915	0.00039299	0.00012038
$f$	0.014276	0.016734	0.14932
$E_0$	6.0634	6.0900	6.0000
$\Gamma$	0.43300	0.29338	0.68373
$R^2$	0.99233	0.99709	0.98410

### 5.3. ディスペンシング描画法による光導波路作製

#### 5.3.1 描画条件

次にディスペンシング描画による super-PDMS の導波路作製を試みた。マイクロディスペンシングで導波路を描画するとき、針の内径と同程度かそれ以下の線が描画できる必要がある。そのために、吐出圧力、送り速度、針と基板の距離などの細線化に向けた描画条件を検討した。実験準備として、スライドガラス (長さ/幅/厚さ:76 mm/26 mm/1.2 mm) をディスペンサー装置 (SHOTmini SL M22-123, ML-808FXcom, 武蔵エンジニアリング株式会社) のステージ上に置き, sPDMS(FK-001) を DCE に 15 wt.%溶解した溶液を内径 0.1 mm, 外径 0.23 mm の針 (SNA-32-G, 武蔵エンジニアリング株式会社) を装着した 5 mL シリンジに 1 mL ずつ充填し, 図 5.6a に示すように装置に取り付けた。ガラス基板を用いたのは溶媒による基板への浸透が無視できるためである。図 5.6b は, ガラス基板上に描画された super-PDMS である。描画は, 間隔 1 mm, 長さ 30 mm の直線で行った。描画速度は 5 mm/s, 吐出圧力は 140 kPa, 描画針と基板との距離は約 0.1 mm であった。図 5.6b に示すように, 一番上の線は描画が不安定であり, 針の移動から最初の吐出までの間針先の液面から溶媒が蒸発し濃度が大きくなり吐出が不安定になったためと考えられる。図 5.6b の描画が安定した後の導波路の顕微鏡写真では, 幅

第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

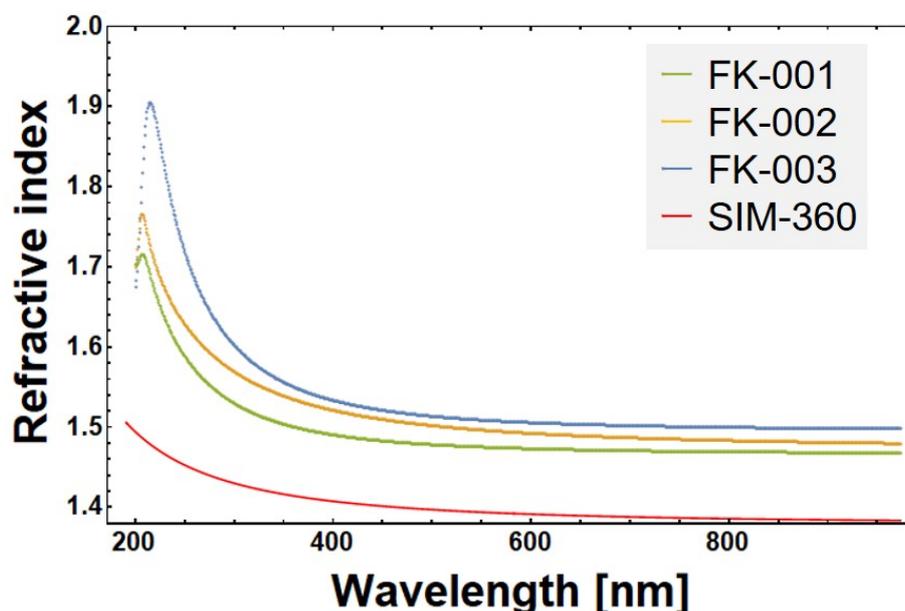


図 5.5: FK-001, FK-002, FK-003, SIM-360 の屈折率分散のグラフ。

が約  $400 \mu\text{m}$  の導波路が観察される。顕微鏡画像からは滑らかな表面が得られており、ディスペンサー描画においても乾燥や固化による散乱構造などは見られない。すなわち、sPDMS/DCE 溶液では、ディスペンサー描画による自然乾燥の条件下でも、透明な導光路が作製できることが確認された。これは自然乾燥を利用するディップコーティング法の結果からも予測されたことでもある。吐出量については、溶液濃度 15 wt.% の sPDMS/DCE 溶液は比較的粘度は高いものの、吐出圧力 140 kPa において、線幅から推定して針の内径の約 4 倍の吐出量となり過剰な状態であると考えられる。吐出量の安定性は、図 5.6b 上から二本目以降の直線の均一性からも良好であるといえるが、描画幅が針の外形を超えているため、より微細な描画条件を検討する必要がある。線幅  $w$  は以下の計算式 (5.5) で求められる。

$$w = \frac{S_{\text{needle}} v_{\text{ext}}}{v_{\text{draw}} h_{\text{needle}}} \quad (5.5)$$

ここで  $S_{\text{needle}}$ ,  $v_{\text{ext}}$ ,  $v_{\text{draw}}$ ,  $h_{\text{needle}}$  はそれぞれ、針内部の断面積、針内の溶液の吐出速度 [mm/s], 描画する針の移動速度 [mm/s], 針と基板の間の距離 [mm] である。導波路の体積は、描画後に減少するが (15 wt.% の場合、体積分率にして 24.4% まで減少)、導波路は描画時に基板に濡れて固定されるため、体積減少分は線幅に寄

## 第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

---

与しない。この式では、針と基板との距離が針の内径よりも大きくなると描画が不安定になるため、 $h_{\text{needle}}$  の自由度は低い。針内部の断面積を変えないと仮定すると、吐出速度  $v_{\text{ext}}$  を下げ、描画速度  $v_{\text{draw}}$  を上げることが有効と考えられる。設定可能な圧力の最大値は 140 kPa、最小値は 20 kPa、針の移動速度は最大 50 mm/s 図 5.6c は、圧力と描画速度の範囲内で各条件で描画した結果である。図 5.6c の上側の写真は、140 kPa で 20, 30, 40, 50 mm/s の描画速度の結果をそれぞれ示している。図 5.6c の下の写真は 20 kPa の場合である。図 5.7 は、各条件における線幅のグラフである。描画速度の逆数と導波路の断面積は比例関係にあるはずなので、内径 100  $\mu\text{m}$  を下限として、導波路の線幅が徐々に狭くなっていくが、同時に導波路の厚みが徐々に増していくことがわかる。140 kPa では、50 mm/s まで描画が途切れなかったため、さらに速度を上げることで描画幅を小さくすることが可能と考えられる。この条件範囲では 170  $\mu\text{m}$  が最小であった。一方、20 kPa では、幅の最小値である針内径 100  $\mu\text{m}$  に近い値が得られ、ガラスでは 100  $\mu\text{m}$  の描画条件が明確になった。また、20 kPa では、20 mm/s の描画速度での描画幅が 190  $\mu\text{m}$  となり、140 kPa で 40 mm/s の描画と同じになっていることがわかる。両者の断面が同じであると仮定すると、140 kPa から 20 kPa に吐出量が減っているにもかかわらず、線幅  $w$  は約半分にしかならず、針内の sPDMS/DCE 溶液領域がニュートン流体ではないためと思われる。したがって、減圧の方法によって吐出量が直線的に減少することはないことがわかった。

### 5.3.2 PDMS 基板への描画

前項のガラス基板へのディスペンシング描画による導波路作製実験の結果から、実際に PDMS(SIM-360, 信越化学工業株式会社) と super-PDMS による導波路作製を行った。まずは、PDMS 基板上に super-PDMS を描画したときの状態を確認した。溶液には、DCE に 15 wt.% の濃度で溶解した sPDMS(FK-001) を用いた。吐出圧力は 20 kPa、描画速度は 30 mm/s, 40 mm/s, 50 mm/s であった。図 5.8 は準備した試料とその顕微鏡写真である。図 5.6c に比べて同じ条件でガラス基板に描いたときよりも幅が広がっているのは、PDMS 基板への濡れ方の違いによるものと考えられる。サンプルの高さデータを AFM で測定し、3D プロットした結果

## 第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

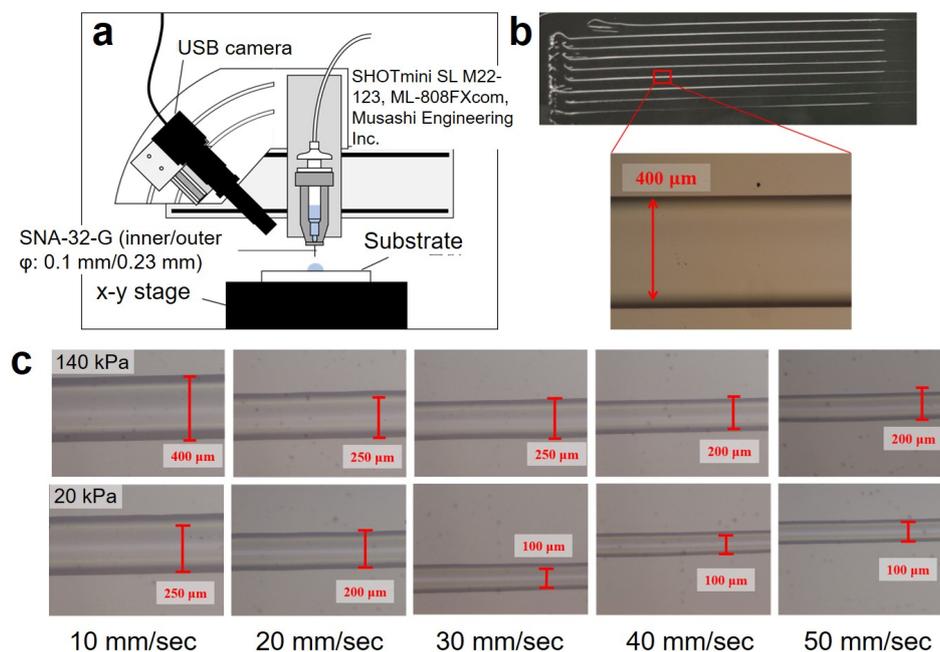


図 5.6: (a) ディスペンサー描画による導波路の作製過程の模式図. (b) 吐出圧力 140 kPa、描画速度 5 mm/s で描画した導波路の写真と顕微鏡写真. (c) 吐出圧力と描画速度を変えたときのそれぞれの導波路の顕微鏡写真.

を図 5.8b に示す. 縦軸と横軸のアスペクト比は約 50 : 1 である. 上部のへこみは, 蒸発によるコーヒーリング効果によるものと思われる. より細かい線の描画に向けた細線化については, 図 5.7 で明らかになったように描画速度の変化による線幅の変化が小さいため, さらに描画速度を上げて線幅の縮小は期待できない. 更なる細線化を目指すには, より内径の小さい針に変更する必要がある. しかし, 今回は細かい線幅よりも導波路の性能評価を優先させ, この条件での導波路の製作に移った.

導波路を作る手順としては, まず硬化させた PDMS 基板の上にディスペンサー描画により sPDMS 導波路を書き, さらにその上から架橋材を混ぜた未硬化の PDMS で覆って硬化させることで導波路を製作した. 導波路構造ができていることを確認するために, 光が伝搬する過程で曲がるような構造を採用した. 長さ 16 mm, 幅 22.5 mm, 深さ 3 mm の長方形の型に, SIM-360 と CAT-360(信越化学工業) を 10 : 1 の質量比で混合したものを流し込み, PDMS 基板を作製した. 製作時には

## 第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

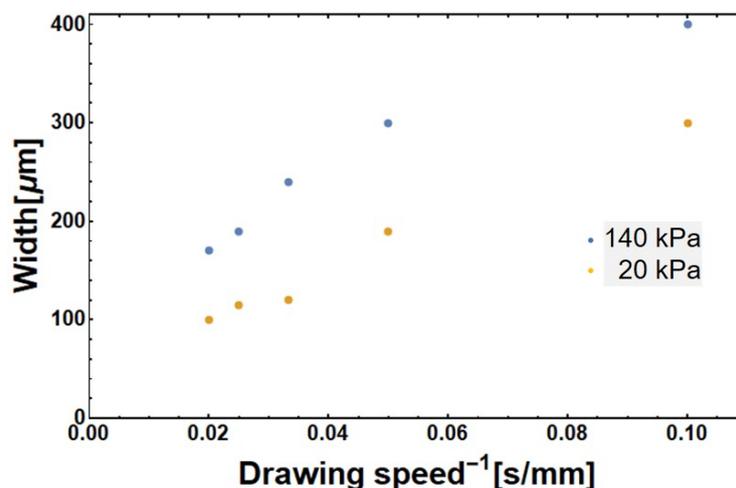


図 5.7: 吐出圧力 140 kPa と 20 kPa における各描画速度の逆数と描画線幅の関係。

PMMA 基板で型上面と下面を挟み PMMA 基板の滑らかな面が転写されるようにした状態で、約 70 °C の炉に 8 時間以上入れて硬化させた。この基板に、図 5.9 のような 5 本の曲線を描画し、導波路を作製した。導波路の曲率半径は、コア径がほぼ同じ市販の光ファイバ (BD-175, コア : 175 μm, 最小曲げ損失 : 8 mm, 旭化成株式会社) の最小曲げ半径を参考にして、順に 12.5 mm, 10.0 mm, 7.5 mm, 5.0 mm, 2.5 mm とした。溶液としては、従来と同様、DCE に 15 wt.% の濃度で溶解した sPDMS (FK-001) を用いた。吐出圧力は 20 kPa, 描画速度はプログラムの都合で自由に設定できなかったため、補間速度は「5」(約 25 mm/s) とした。このようにして描画したサンプルを、厚さ 6 mm の同一形状の型にはめ込み、その上に SIM-360 と CAT-360 を 10 : 1 の質量比で混合したものを流し込んだ。その後、先ほどと同じ手順で硬化させることで、sPDMS をコア層、PDMS をクラッド層に持つ導波路が完成した。

### 5.4. 光導波路の評価

図 5.9a に示すように、作製した導波路を基板と一緒に切断し、その断面から光を入射して、出てきた光の状態を観察した。導波路の断面は肉眼では見えにくいので、顕微鏡を使用した。レーザーを Z ステージに固定し、各導波路の入り口に

第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

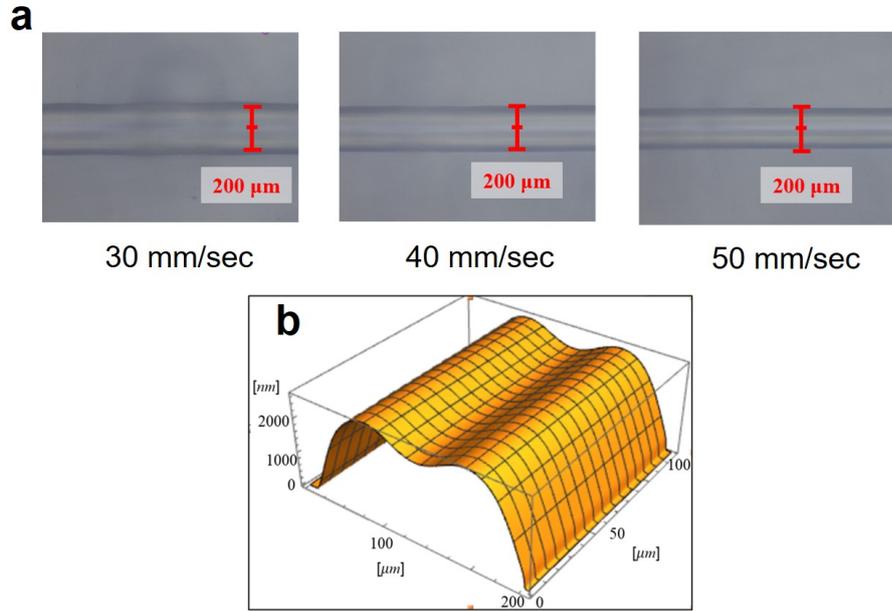


図 5.8: (a)PDMS 基板に異なる描画速度で描画した FK-001 の線. (b)PDMS 基板に描画された FK-001 の三次元プロファイル.

直接入射できる位置に調整した．入射した光が導波路を通して出てくる様子を顕微鏡で確認し，顕微鏡写真を撮影した．その結果，すべての導波路で光が伝搬していることが確認できた．図 5.9b は，最小曲率半径が 2.5 mm の場合の結果である．導波路の幅は約 200  $\mu\text{m}$ ，厚さは約数  $\mu\text{m}$  と推定される．複雑な形状のため正確なシミュレーションはできないが，直径約 200  $\mu\text{m}$  の円筒状の導波路を想定し，曲げ半径 0.5 mm～15 mm の場合の曲げ損失  $\alpha[\text{dB}/\text{m}]$  を計算した．曲げ損失の計算式は以下の通りである [108]．

$$\alpha = \frac{4.34}{\sqrt{\pi a w R}} \left(\frac{w}{v}\right)^2 \exp\left(-\frac{4w^3}{3v^2} \Delta \frac{R}{a}\right), \quad (5.6)$$

$$w = a \exp(\beta^2 - (k n_2)^2), \quad (5.7)$$

$$v = k a n_1 \sqrt{2\Delta}, \quad (5.8)$$

ここで  $\Delta$ ,  $\beta$ ,  $k$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $a$ ,  $R$  は，相対的な屈折率差，伝搬定数，波数，コアの屈折率，クラッドの屈折率，コアの半径，曲げ半径であり， $\Delta = (n_1^2 - n_2^2)/2n_1^2$ ,  $\beta =$

第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

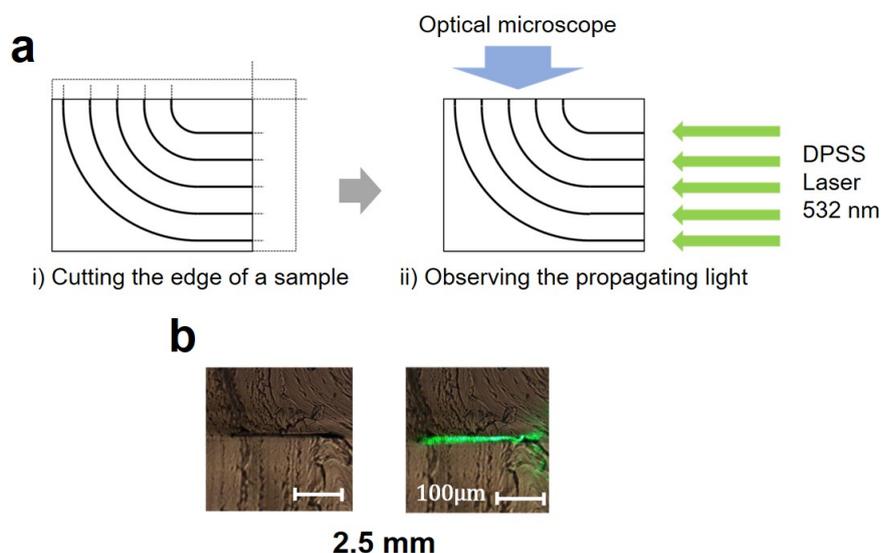


図 5.9: (a)PDMS/super-PDMS 導波路の伝搬光の確認方法. (b) レーザー光を入れる前の導波路断面 (左) とレーザー光を入れた後の導波路を伝搬してきた光 (右).

$kn_{\text{eff}}$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ である. 曲げ損失 $\alpha$ に光の経路に相当する $\pi R/2$ を乗じてデシベルを光パワー比に変換し, 各曲げ半径で導波路内に存在する全モードの合計光パワー比を算出した. 各パラメーターには波長 $\lambda=532$  nm, コア径 $a=94.3$  532 nmにおける屈折率として, 1.510(FK-003), 1.498(FK-002), 1.476(FK-001), 1.395(PDMS(SIM-360))を用いた. 図 5.10 は, 曲げ半径を 15 mm としたときの, 各曲げ半径の曲げ損失を示すグラフである. コアとクラッドの組み合わせを変えてそれぞれ計算した. 10%以下の損失は, sPDMS と PDMS の組み合わせでは曲げ半径 0.5 mm 以上, FK-003 と FK-001 では 1 mm 以上, FK-002 と FK-001 では 1.5 mm 以上, FK-003 と FK-002 では 3.5 mm 以上であった. FK-003 と PDMS では, 曲げ半径 0.5 mm の 90 度での曲げ損失は約 3%であり, 3 回曲げても透過率は約 90%であることがわかった.

## 第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

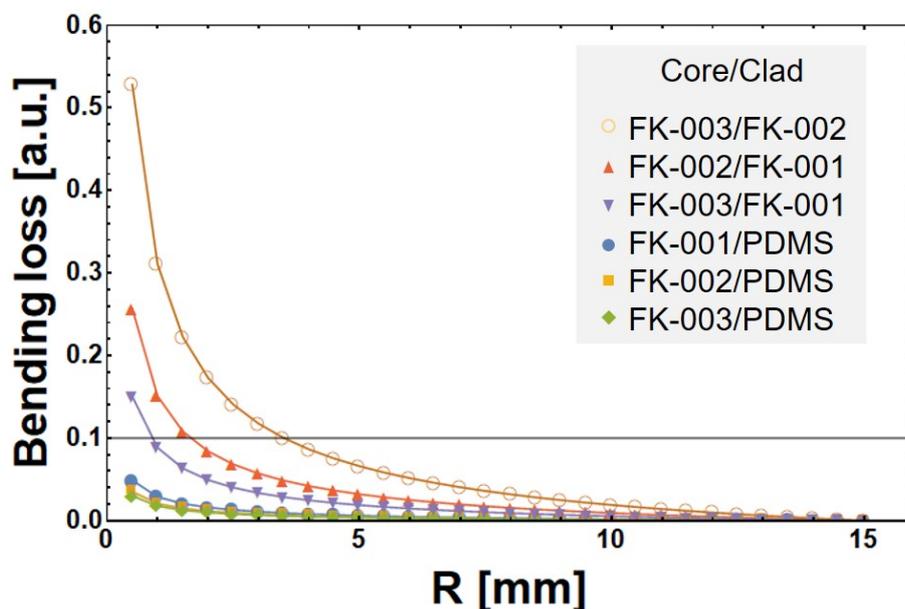


図 5.10: コアとクラッド材料の組み合わせごとの曲げ半径と曲げ損失.

### 5.5. まとめ

本章では、自己形成を利用した AM による薄型エラストマー光学系のために、溶媒分散性と熱可塑性を持つ super-PDMS を用いたディスペンシング描画による導波路作製の実証および曲げ損失の評価を行った。溶媒分散性については、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミドの三つの溶媒に分散したが、1,2-ジクロロエタンは、溶媒を蒸発させても気泡や凝集などの散乱構造のない透明な膜を作製するのに適していることを確認した。作製した膜を用いて、分光エリプソメーターで super-PDMS の光学特性を測定した。その結果、屈折率は通常の PDMS よりも約 0.07~0.1 高くなることが分かった。この結果から、屈折率が 1.41 の通常の PDMS をクラッド層として用いた柔軟な導波路の作製が可能であることが示された。次に、1,2-ジクロロエタンに 15 wt.% の質量濃度で分散させた super-PDMS をガラス基板上にディスペンサーにより描画し導波路を作製した。溶液の吐出圧力 20 kPa と針の移動速度 50 mm/s により、導波路の直径を針の内径 100  $\mu\text{m}$  と同じ大きさの細線化が可能であることが分かった。最後に、PDMS をクラッド層、super-PDMS をコア層とする導波路を作製した。最小曲げ半径 2.5 mm

## 第 5. 熱可塑性および溶媒分散性を持つ SUPER-PDMS を用いたディスペンシング法による導波路作製

---

の導波路で光の伝播が確認された。シミュレーションにより曲げ半径 0.5 mm でも損失が 10 % 以下になることが分かった。本章の結果により、エラストマー材料によるフレキシブル導波路を AM によって作製する方法が開発され、今後さらに第 2 章の図 2.8 のように super-PDMS の熱可塑性によるコア層への光学微細構造の熱インプリントなどの拡張が期待される。

# 第6章 溶媒分散性・熱可塑性を持つ super-PDMSの色素分散 特性

## 6.1. 序論

PDMS は不完全な架橋により生じるナノサイズの多孔質構造やメチル基の可動性、低分子シロキサン鎖の含有などによって固体中でも低分子色素が拡散することが知られている [68,109]. ことから、色素分散 PDMS をレーザー光源 [68,110], マイクロ流体デバイスの波長変換フィルター [67,111,112], 培養細胞の酸素センシング [57] などに応用する研究が行われている. Nomada らは、色素 Sudan II を分散した PDMS 溶液に固体の透明 PDMS を浸すことで固体 PDMS に色素を拡散する乾式色素分散によって光計測デバイスの選択波長フィルター機構を作製した [36]. この方法の利点は、デバイス作製後に色素を不純物なく PDMS に分散させることができることである. super-PDMS は PDMS をベースに作られた材料であるため、PDMS と同様に乾式色素分散特性を有すると考えられる. さらに、sPDMS は PDMS にはない溶媒分散性と熱可塑性を有することが明らかにされている. Yoshioka らの研究では熱可塑性を持たない PDMS は温度における色素の拡散係数がアレニウスプロットにおいて線形増加することが示された [68]. 熱可塑性を持つ sPDMS は従来の PDMS とは異なる色素拡散特性を持つことが予想された.

本章では、自己形成を利用した AM による薄型エラストマー光学系に向けて、乾式色素分散による sPDMS の色素拡散特性を明らかにし、sPDMS をコア、PDMS をクラッドにした導波路において温度によって変化するコア層の色素濃度のシミュレーションを行った. 第 2 章の図 2.7 で示したように、将来的には固体接触による乾式分散によって AM 的に波長フィルターを実装することを想定している. まず、作製した sPDMS と PDMS のフィルムに各温度条件下で乾式分散により色素を拡散し、光学測定により濃度から拡散プロファイルを得た. 次に、得られた拡散プロファイルを拡散方程式の解の式でフィッティングし、拡散係数を明らかにした. 最後に、得られた拡散係数から sPDMS をコア、PDMS をクラッドにした導波路における色素の拡散シミュレーションを行った. これは、エラストマー光学系の AM による作製および温度による自己形成的な濃度制御機構を実装するための重要な知見である.

## 6.2. super-PDMS フィルムへの色素の固相分散の実験

まず、色素分散実験のために、sPDMS 試料の膜を作製した。sPDMS には FK-001 と FK-002 の 2 種類がある (フコク物産株式会社)。これらの材料の違いは、物理的性質が似ているが、FK-001 の方が FK-002 よりも PDMS に近いということである。実際、可視光領域での FK-001 と FK-002 の屈折率はそれぞれ約 1.48 と 1.49 であり、FK-001 は PDMS の屈折率である 1.41 に近い [71]。そのため、色素拡散特性についても同様の特性の違いが予想された。現状、生産されている sPDMS は FK-001 と FK-002 のみであるため、この 2 つの材料を使用した。これらをジクロロエタンに溶解して濃度 15 wt.% の溶液を作り (図 6.1(a)), 図 6.1(b) に示すように、ディスペンシングロボット (ロボット: SHOT mini M22-123, 圧力ドライバー: ML-808FXcom, 武蔵エンジニアリング) を用いて、ガラス基板上に長さ 30 mm の直線を描いた。直線の描画には、内径 250  $\mu\text{m}$  のニードル (SNA-26G-C, 武蔵エンジニアリング) を用いた。描画条件は、吐出圧力を 50 kPa, 針の移動速度を 20 mm/sec とした。また、吐出による試料のばらつきを考慮して、ガラス基板上に 2 本の直線を描画した。溶媒を十分に蒸発させた後、図 6.1(c) に示すように、液浸する試料の端部をメスで切断して丸みをなくし、液面と接触する端部の断面積が等しくなるようにした。断面の光学顕微鏡像から膜の厚さを推定したところ、図 6.2 左のように約 50  $\mu\text{m}$  であった。

作製した試料を、図 6.1(d) に示すように、スーダン I を 5 mM で分散させた未硬化の PDMS (KE-1606, 信越化学工業) 溶液表面に、25, 35, 40, 45, 50, 55, 70  $^{\circ}\text{C}$  で 24 時間接触させた。試料を溶液から取り出した後、図 6.2 右に示すように、液浸した試料の端点から拡散方向に 250  $\mu\text{m}$  間隔で透過率を測定・記録した。光源には DPSS レーザー (波長 532 nm) を使用し、試料に入射するビーム径が 500  $\mu\text{m}$  になるように光学系を設定した。また、FK-001, FK-002 との比較のため、厚さ 1 mm の PDMS (KE-1606, 信越化学工業) のサンプルも用意し、FK-001, FK-002 と同様に、25  $^{\circ}\text{C}$ , 40  $^{\circ}\text{C}$ , 55  $^{\circ}\text{C}$  で 4 時間液体に浸した。最初は 50  $\mu\text{m}$  の KE-1606 フィルムで実験を行ったが、拡散係数が FK-001 や FK-002 に比べて大きいため、KE-1606 フィルムに浸透した色素はフィルム内で早く拡散し、フィルム内の色素濃度は低くなった。FK-001 と FK-002 の光学測定に使用したセットアップでは、

## 第 6. 溶媒分散性・熱可塑性を持つ SUPER-PDMS の色素分散特性

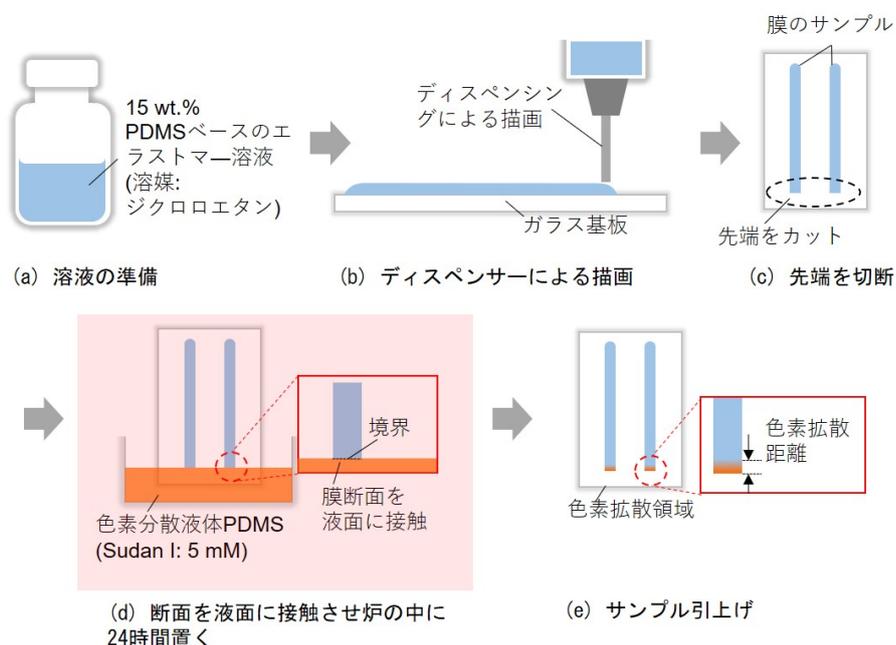


図 6.1: Super-PDMS の色素分散実験の手順

50  $\mu\text{m}$  の KE-1606 に浸透した色素の光吸収が小さく、入射光との光強度の差を捉えることが困難であった。50  $\mu\text{m}$  フィルムと 1 mm フィルムの同時間における色素の拡散距離を目視で比較したところ、両者に大きな差は見られなかった。いずれの場合も、FK-001 と FK-002 の 24 時間後の色素の拡散距離は平均して約 1 mm ~ 2 mm であるのに対し、KE-1606 の 24 時間後の拡散距離は約 25 mm であった。以上の理由から、KE-1606 のフィルムを 1 mm にした。また、実験の都合上、試料のフィルムを 25 mm 上下させる機構を用意することが困難であったため、KE-1606 フィルムの色素分散 PDMS 溶液への液浸時間を 4 時間とし、KE-1606 フィルムにおける色素の拡散距離が 10 mm 以内となるようにした。拡散係数は温度に依存するので、時間を変えても実験への影響はない。KE-1606 の液浸温度を 25  $^{\circ}\text{C}$ 、40  $^{\circ}\text{C}$ 、55  $^{\circ}\text{C}$  のみとしたのは、PDMS の拡散係数がアレニウスプロット上に直線的に沿うことが報告されていたからである [68]。FK-001 と FK-002 は当初、25  $^{\circ}\text{C}$ 、40  $^{\circ}\text{C}$ 、55  $^{\circ}\text{C}$  で実験を行ったが、得られた拡散係数のアレニウスプロットが非線形を示したため、PDMS よりも細かい温度で実験を行った。

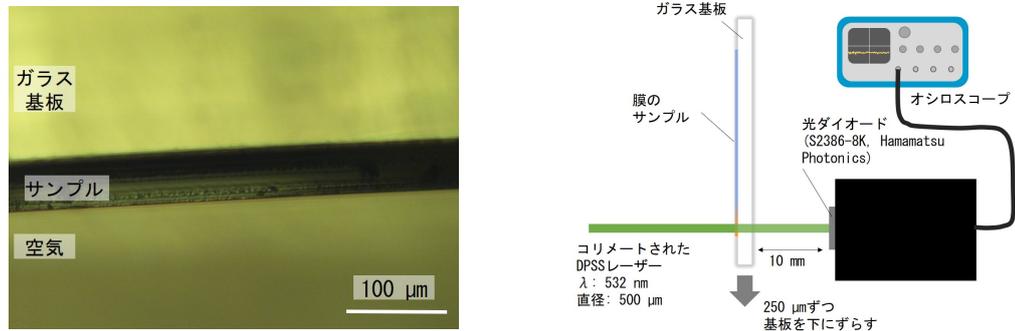


図 6.2: 左：ガラス基板上に形成された FK-001 フィルムの光学顕微鏡による断面写真，右：光学実験装置

## 6.3. 拡散方程式のフィッティングによる拡散係数の算出

### 6.3.1 シミュレーション

測定した透過率データをもとに，色素の拡散式を用いて拡散係数を算出した．波長 532 nm に対する Sudan I の吸収断面積は  $1.455 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$  であるため，Lambert-Baer の式 6.1 により濃度を求めた．

$$N = -\frac{1}{\sigma l} \ln \frac{I_1}{I_0} \quad (6.1)$$

ここで， $N [\text{cm}^{-3}]$  は濃度， $\sigma [\text{cm}^2]$  は吸収断面積， $l [\text{cm}]$  は光路長， $I_0$  は入射光強度， $I_1$  は透過光強度である．そして，濃度を  $y$  座標に，色素が PDMS プールに接触している端点からの距離を  $x$  座標にして，濃度の最大値を 1 になるようにデータを正規化した．次に，以下の一次元拡散方程式 6.2 を用いて，距離と濃度のデータをフィットさせた [113]．

$$\frac{C(x, t)}{C_1} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (6.2)$$

ここで， $C(x, t) [\text{cm}^{-3}]$  は時間  $t [\text{s}]$  における距離  $x [\text{m}]$  での濃度， $C_1$  は PDMS プールと接触している端点の濃度， $D [\text{m}^2/\text{s}]$  は拡散係数である．シミュレーションには，Mathematica 11.2 を使用した．今回の FK-001 および FK-002 サンプルの膜厚は十分に薄かったため，色素の移動方向は，色素が分散した PDMS プールに接

する端面に対してのみ垂直であるとみなしてシミュレーションを行った。図 6.3 は、FK-002 の温度ごとの色素拡散のシミュレーションデータと実測データを示したグラフである。横軸は拡散距離、縦軸は規格化された濃度を表している。濃度比 0.8 程度までは、先端が PDMS 溶液に少し沈み、溶液との接触点がずれる試料が多かったため、それ以下の濃度比における包絡線でフィッティングした。また、濃度比 0 付近では、濃度が小さく、膜厚も薄いため、光の吸収量が小さくて正しく測定できなかったため、データを除いてフィッティングした。シミュレーション結果とデータはよく一致しており、拡散距離は温度の上昇とともに増加している。表 6.1 に FK-001, FK-002, KE-1606 の各温度における拡散係数の平均値と標準偏差を示す。25°C では、FK-001 と FK-002 の拡散係数は、KE-1606 の約 1/42 と 1/72 であり、PDMS に比べて FK-001 と FK-002 では色素が拡散しにくいことがわかる。色素の拡散しやすさは、PDMS の構造に起因すると考えられ、sPDMS では PDMS の割合が少ないため、PDMS よりも拡散係数が小さくなっていると考えられる。また、それは PDMS に近い FK-001 が FK-002 よりもわずかに拡散係数が大きいことから説明できる。

### 6.3.2 議論

FK-001 と FK-002 の各温度における拡散係数のグラフを図 6.4(左) に示す。基本的に FK-001 の拡散係数は FK-002 の拡散係数よりも大きいことが、これは FK-001 が PDMS に近い材料であることに起因すると考えられる。FK-002 の拡散係数が 35°C で大きくなっているのは、サンプルが溶媒に沈みすぎて、色素の拡散距離にオフセットが生じているためである。FK-001, FK-002 とともに、25°C から 40°C までの拡散係数の増加と、40°C 以上での拡散係数の増加に違いがあることがわかる。前者は比較的緩やかな増加であるのに対し、後者はより急激な増加である。図 6.4(右) のグラフは、FK-001 と KE-1606 の各温度における拡散係数を示したものであり、グラフ中の直線は、それぞれのデータをアレニウスの式でフィッティングした結果である。

$$\log_{10} D = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \log_{10} A \quad (6.3)$$

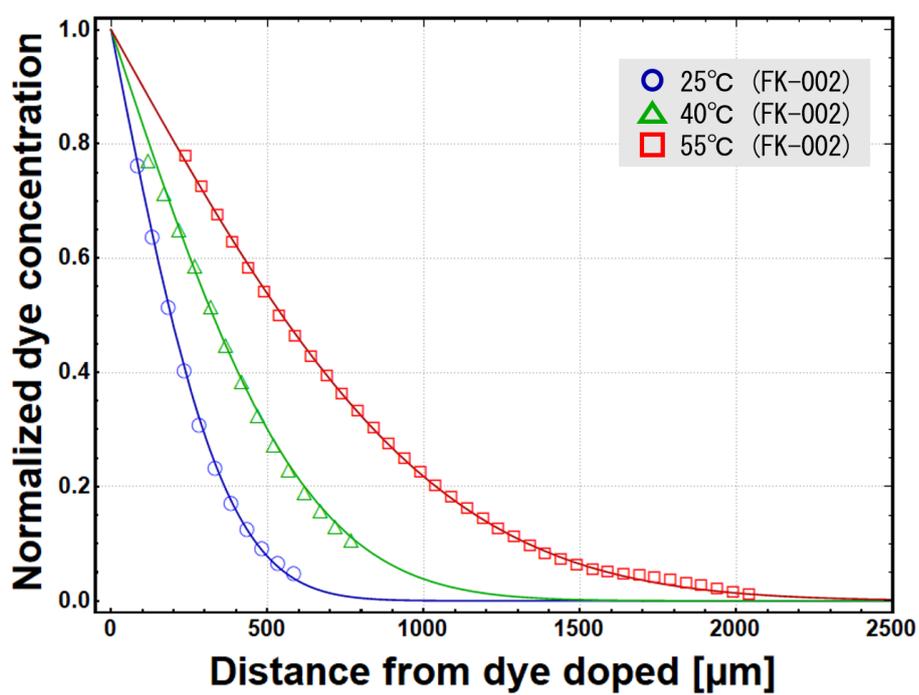


図 6.3: FK-002 の中で拡散した距離に対する色素の濃度の実測値とシミュレーション値. 点と線はそれぞれ実験結果とシミュレーション結果.

第 6. 溶媒分散性・熱可塑性を持つ SUPER-PDMS の色素分散特性

---

表 6.1: Super-PDMS と PDMS のシミュレーションで得られた拡散係数差

Materials	Temp.[°C]	Diffusion coefficient [m <sup>2</sup> /s]	Standard deviation
FK-001	25	$8.42 \times 10^{-13}$	$5.57 \times 10^{-14}$
	35	$9.52 \times 10^{-13}$	$2.30 \times 10^{-13}$
	40	$1.01 \times 10^{-12}$	$5.95 \times 10^{-14}$
	45	$1.48 \times 10^{-12}$	$1.68 \times 10^{-13}$
	50	$1.78 \times 10^{-12}$	$3.88 \times 10^{-13}$
	55	$2.47 \times 10^{-12}$	$1.31 \times 10^{-13}$
	70	$5.83 \times 10^{-12}$	$1.93 \times 10^{-12}$
FK-002	25	$4.95 \times 10^{-13}$	$8.19 \times 10^{-14}$
	35	$1.24 \times 10^{-12}$	$1.46 \times 10^{-13}$
	40	$7.63 \times 10^{-13}$	$5.34 \times 10^{-14}$
	45	$1.19 \times 10^{-12}$	$1.18 \times 10^{-13}$
	50	$1.19 \times 10^{-12}$	$2.11 \times 10^{-13}$
	55	$1.96 \times 10^{-12}$	$1.64 \times 10^{-13}$
	70	$3.62 \times 10^{-12}$	$5.85 \times 10^{-13}$
KE-1606	25	$3.57 \times 10^{-11}$	$2.80 \times 10^{-12}$
	40	$6.49 \times 10^{-11}$	$4.34 \times 10^{-12}$
	55	$9.68 \times 10^{-11}$	$1.87 \times 10^{-11}$

## 第 6. 溶媒分散性・熱可塑性を持つ SUPER-PDMS の色素分散特性

ここで、 $D$  は拡散係数、 $E_a$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $A$  は頻度因子 (または単に前因子) である。グラフを見ると、KE-1606 は  $55^\circ\text{C}$  まで上昇してもアレニウス式に従うが、FK-001 は  $40^\circ\text{C}$  付近からアレニウス式から逸脱していることがわかる。PDMS の拡散係数は、Yoshioka らが示したように [68]、アレニウスプロットに沿って直線的に増加する。KE-1606(PDMS) は架橋反応で固まっているため、 $100^\circ\text{C}$  程度でも架橋が切れずに安定している。これが拡散係数の直線的な増加に寄与していると考えられる。一方、sPDMS は熱可塑性であり、 $80^\circ\text{C}$  でも微細構造が転写されることが確認されている。つまり、 $80^\circ\text{C}$  に到達する前から、sPDMS 内部でミクロのレベルで融解が起こっていることが考えられる。アレニウスプロットから逸脱した約  $40^\circ\text{C}$  からの上昇は、sPDMS 内部の融解によるものと考えられる。

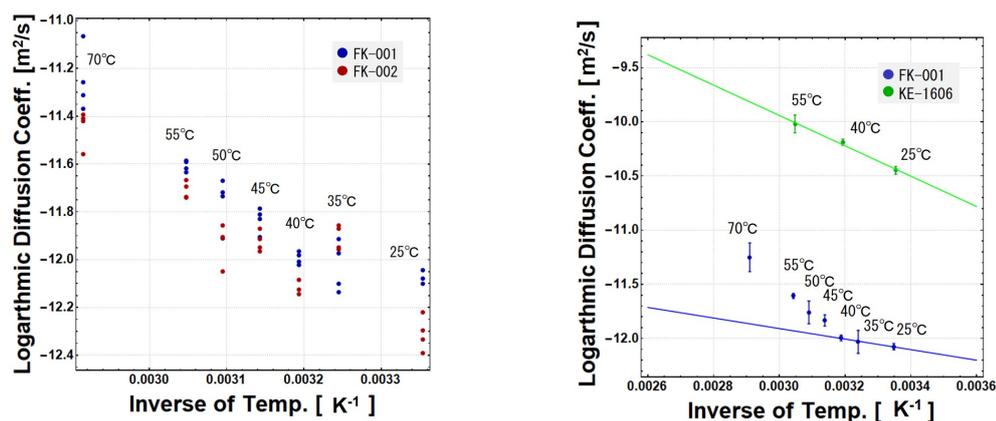


図 6.4: 左：FK-001 と FK-002 の拡散係数と温度の関係、右：FK-001 と KE-1606 の拡散係数と温度の関係。直線はアレニウス式に基づくフィッティング。

この実験で得られた FK-001 と KE-1606 の拡散係数を用いて、FK-001 をコアに、KE-1606 をクラッドに用いた導波路の温度による色素濃度の変化をシミュレーションした。コアの厚さは  $5\ \mu\text{m}$  で、初期濃度はコア、クラッドともに  $1.2 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$  とした。図 6.5 は、ある時間  $t'$  が経過した後の導波路内の色素濃度の変化を示す模式図である。このシミュレーションのポイントは、KE-1606 から FK-001 に移動する色素とその逆に移動する色素の比である。図 6.4 右のグラフに示すように、FK-001 の拡散係数は KE-1606 の拡散係数よりも小さい。これは、KE-1606 に含

まれる色素がFK-001に含まれる色素よりも移動性が高く、その結果、KE-1606とFK-001の界面では、KE-1606からFK-001に移動する色素が逆方向に移動する色素よりも多くなることを示している。図 6.6 の左のグラフは、横軸が時間で縦軸がKE-1606とFK-001の界面においてFK-001側の1層分の濃度をKE-1606側の1層分の濃度で割った比を表している。つまり、KE-1606からFK-001へ移動した色素の比を表している。25°Cと40°Cで40°Cが移動する色素が多いことが分かる。一方で、40°Cと55°Cを比較すると、25°Cの値程度まで減少している。これは、55°CでFK-001の拡散係数が増加しFK-001からKE-1606へ移動する色素が増えたためである。図 6.4 右のグラフを見ると、40°C付近で拡散係数の差が最大となり25°Cと55°Cでは同程度の差になっていることから妥当である。図 6.6 の左のグラフからは、いずれの温度条件でも10分程度で色素の移動が平衡状態になることが分かる。次に図 6.6 の右のグラフの縦軸は、コア層であるFK-001の平均濃度を表している。55°Cの拡散係数が一番大きいため最初は55°Cの時の濃度が最大であるが、60分経過すると40°Cのグラフが55°Cのグラフと入れ替わるのが分かる。色素の移動が10分程度で平衡状態に達するため40°Cの方が55°Cより二倍程度色素が入ってくるため時間の経過とともに濃度の逆転が起こるものと考えられる。これは温度によってコアの色素濃度を制御できることを示唆しており色素の循環制御などへの応用が考えられる。今回のシミュレーションは1次元に過ぎず現実には3次元であるためあくまで目安程度の結果であるが、10分程度で色素の移動が殆ど平衡状態になるという推定は、第2の図 2.7 のように想定している導波路への色素の拡散方法として十分実用に耐えうる値である。

### 6.4. まとめ

本章では、溶剤分散性と熱可塑性を有する super-PDMS(FK-001, FK-002) の色素拡散特性を調べた。色素を分散させたPDMSのプールの液面にsPDMSフィルムの断面を接触させ、ある温度である時間にフィルムに浸透した色素の移動距離を拡散方程式の解に当てはめて、材料の拡散係数を求めた。その結果、sPDMSは25°CでPDMSよりも $1/42 \sim 1/72$ 小さい値を示した。PDMSに近いFK-001の方

第 6. 溶媒分散性・熱可塑性を持つ SUPER-PDMS の色素分散特性

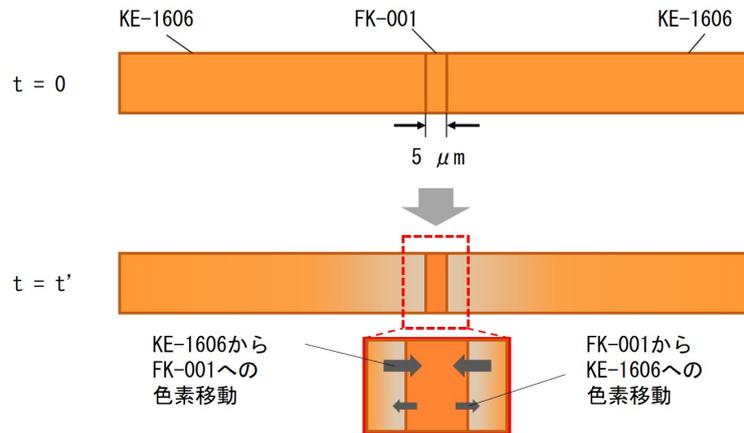


図 6.5: FK-001 をコア, KE-1606 をクラッドとした導波路における, 各層の色素濃度の時間  $t'$  変化を示す模式図.

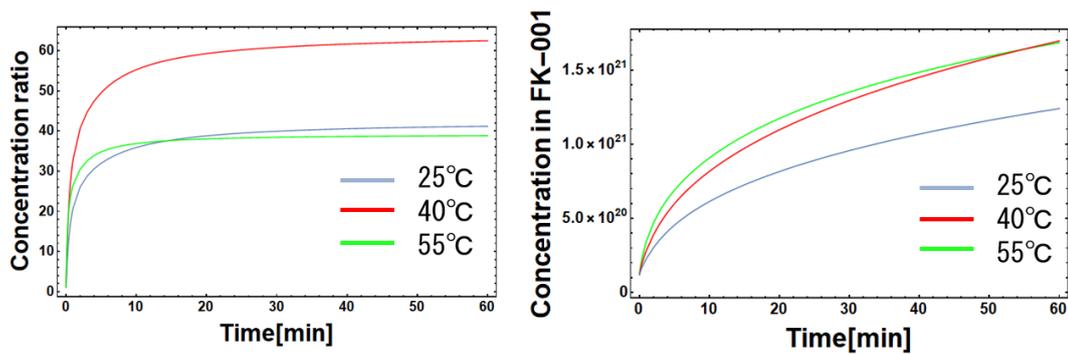


図 6.6: 左: KE-1606 から FK-001 へ移動した色素の比. 右: FK-001(コア) と KE-1606(クラッド) からなるエラストマー導波路のコア層の濃度の各温度における経時変化. コア層の厚さは  $5 \mu\text{m}$  で, コアとクラッドの初期濃度は  $1.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  である.

が FK-002 よりも若干拡散係数が大きいことから、色素の移動は PDMS の構造に由来するものであり、PDMS 成分が少ないことが sPDMS の拡散係数が小さい原因と考えられる。また、従来の PDMS の拡散係数は、温度の上昇に伴って直線的な増加を示したが、sPDMS(FK-001) では、同じ温度範囲で拡散係数の非直線的な増加が見られ、40°C から 55°C までの増加率は、25°C から 40°C までの増加率の 7.5 倍であった。これは、PDMS の架橋が熱に対して安定しているのに対し、熱可塑性の sPDMS は温度が上がるとミクロのレベルで融解が起こるためと考えられる。得られた拡散係数をもとに、FK-001 をコア (厚さ 5  $\mu\text{m}$ )、KE-1606 をクラッドとする導波路を想定して、異なる温度におけるコア内の色素濃度をシミュレーションした。KE-1606 から FK-001 へ移動する色素の比は各温度 10 分程度で平衡状態になり、平衡状態時の比の値は 25°C と 40°C では 40°C が二倍程度大きく、40°C と 55°C では 55°C で 1/2 倍になり 25°C と同程度の値になった。これは、各温度での KE-1606 と FK-001 の拡散係数の比と同程度となることから妥当である。60 分後のコア層の色素濃度の平均は、40°C の濃度が 55°C の濃度を上回った。これは温度変化によってコアの濃度を制御できることを示唆している。本章の結果から、薄型のエラストマー光学系に波長フィルターを実装する際に色素分散された固体 PDMS の膜の接触によってエラストマー導波路のコア層 (super-PDMS) に色素を分散する方法が有効であることが明らかとなった。

## 第7章 結論

## 7.1. 達成項目

本論文において達成された項目を以下にまとめる。

第3章では、低融点金属ガリウムを用いた光学曲面モールドについて、プッシュプルによる作製方法を開発した。固体ガリウム表面が平均粗さ 5.9 nm の光学面を自己形成し、サブミクロンスケールの微細構造を転写できる性能を持つことを示した。また、プッシュプル法により最大直径 6.9 mm, 曲率  $-0.36 \sim 0.38$  (焦点距離  $f < -6.7$  mm と  $f > 6.3$  mm) の光学曲面が作製できることを明らかにした。これによって、バルク型エラストマー光学系において、任意の曲率を有する光学曲面モールドを AM によって作製できる可能性が拓かれた。

第4章では、電気化学による酸化還元反応を利用し、低融点金属合金 EGaIn 表面の自己形成的な光学構造 (反射/散乱面) の作製方法を開発した。電気化学セル用に改良した新しいプッシュプルのセットアップを開発し、電極となった EGaIn 表面と電解液水酸化ナトリウム水溶液の間に電圧  $-1.1$  V 印加されると還元反応により酸化膜が除去され EGaIn 表面が反射面に、 $+0.2$  V 印加されると体積膨張による酸化膜の物理的破壊による表面粗さ  $2.96 \mu\text{m}$  の散乱構造が自己形成されることを見出した。また、 $-0.8$  V 付近で既に酸化反応が起きており、 $0.3$  nm 程度の光学的に滑らかな薄い酸化膜が自己形成されていることが明らかになった。これによって、酸素雰囲気中における不可逆的な酸化膜の形成と酸化膜の皺による光学面の劣化を回避し、バルク型エラストマー光学系において低電圧で自己形成による反射・散乱光学面の AM による作製が可能となった。

第5章では、熱可塑性と溶媒分散性を持つ super-PDMS を用いたディスペンシングによる導波路の描画作製方法を開発した。super-PDMS の溶媒分散性を利用し、成膜や導波路の描画に最適な溶媒として 1,2-ジクロロエタンを見出し、ディスペンサーによる導波路描画において吐出圧力 20 kPa, 描画速度 50 mm/s で針の内径と同じ  $100 \mu\text{m}$  の導波路を達成した。また、PDMS がクラッド, super-PDMS がコアでコアの曲がり半径 2.5 mm の 90 度曲がった導波路をディスペンサーにより作製し、光が導波することを確認した。曲げ損失シミュレーションから super-PDMS (コア) と PDMS (クラッド) の導波路では曲げ半径 0.5 mm でも 10% であることが得られた。薄型エラストマー光学系において、PDMS では困難であった AM 的な自

由な導波路の作製が可能になり、さらに super-PDMS の熱可塑性を活用した光学微細構造の熱インプリント加工などへの基盤技術となった。

第 6 章では、色素の乾式分散により熱可塑性を持つ super-PDMS の色素拡散特性を明らかにした。super-PDMS の拡散係数が PDMS の拡散係数より室温で  $1/42 \sim 1/72$  小さいことが明らかになった。さらに、アレニウスプロットにおいて PDMS の拡散係数が温度変化に対して線形に上昇するのに対し、super-PDMS の拡散係数は  $40^\circ\text{C}$  付近から  $40^\circ\text{C}$  以下の時と比べて 7.5 倍の増加比になることが分かった。sPDMS と PDMS 界面の色素移動シミュレーションの結果、10 分程度で界面の色素移動は平衡状態になることが分かった。これによって、薄型エラストマー光学系において、super-PDMS 導波路の一部に色素を分散した固体 PDMS を 10 分程度接触させるだけで拡散と分散により濃度の自己形成が起こり、波長フィルター機構を簡単に実装可能になった。

## 7.2. 将来の展望

以上のように、本論文によって、自己形成を利用した AM によるエラストマー光学系に向けた、低融点金属モールドによる自己形成型非研磨光学曲面や反射/散乱面の作製、super-PDMS による導波路の描画作製やコア層への色素拡散や濃度制御手法が実証された。このような本論文の成果による今後の展望として、以下に示すようなことが特に期待される。

低融点金属モールドを使ってバルク型モノリシックエラストマー光学系の光学曲面や反射/散乱面が作製され、作製された光学系や光デバイスが実際に計測実験などに用いられる。

次に、super-PDMS の溶媒分散性を利用したディスペンシングによる導波路の描画作製によって薄型モノリシックエラストマー光学系の実現と基本となる導波路デザインの自由度の向上、また、super-PDMS の色素拡散特性を PDMS 光学系に適応することで、導波路への乾式分散による AM 的な波長フィルター機能の実装が期待される。

さらに、本論文で拡張された各光学機能に加え、これまでに拡張されてきた光学

## 第 7. 結論

---

機能を組み合わせることで、バルク型から薄型まで含めたフレキシブルなモノリシックエラストマー光学系をユーザーが自由にデザインし出力できる 3D Printer のような装置開発が期待でき、光計測を始めとしたエラストマー光学系によるポータブルな光デバイスのプラットフォームの構築に繋がると考えられる。

## 謝辞

本論文を執筆するにあたり、指導教員である興先生と吉岡先生には多大な助力を賜りました。本論文の審査委員を務めてくださった林先生、木村先生、豎先生にも本論文について多数の助言をいただきました。また、光学関連の研究室での学ゼミや合同会議などで日頃から交流のあった中村先生、池上先生にも大変お世話になりました。この場をお借りして先生方には厚く御礼申し上げます。ありがとうございました。

同じ研究室で同期である三上くんには研究に関する理論の勉強や研究の相談などで度々助けてもらいました。また、同じく同期の朱くんとは同じ研究プロジェクトの一員でもあり、自分が忙しい時はチームを率いてもらうなどしてとても助かりました。またこれまでの研究室の先輩方や後輩の皆さんにも大変お世話になりました。特に学部4年で研究室配属されたときの直属の先輩である野間田さんには研究を遂行する上での基本を学ばせていただきました。また、低融点金属という初めて扱う材料である中で一緒に手探りで研究を進め本論文の第3章の成果を残すことができたとともに、その後の第4章にも繋がる知見を数多く残していただきました。これまでの直属の後輩である水流君、酒井君、井上君、高越君にも研究の指導を兼ねていたとはいえ私の研究を手伝ってもらいとても助かりました。ありがとうございました。

また、リーディング大学院分子システムデバイスコースからは生活費の援助をしていただきました。お陰で研究に集中することができ、また留学させていただいたお陰でより充実した研究生活を送ることができました。留学中の研究は本論文を構成する一章分の成果になりました。コースを支援してくださった先生方、企業の方、事務の方々に感謝申し上げます。また、留学中から帰国後の論文執筆までお世話になったノースカロライナ州立大学の Dickey 先生、Hallen 先生、Kiani

先生、ディッキーグループの皆さんにも感謝いたします。また、コースの同期生である阿部君、永井君、本田君には GRP やその他講義でとてもお世話になりました。学府が異なる彼らと交流する機会があったことで研究に限らず視野を広げて考えることができるようになったと感じます。また、時々研究の助言などももらい助かりました。

学部4年生から修士課程にかけての共同研究ではウシオ電機様に試作機の提供や学会発表など研究活動を支援していただきました。特に森田様には学部4年生で初めて行った国際学会でいろいろと助けていただきました。本当にありがとうございました。また、ウシオ電機様との共同研究の繋がりで、工学府の石松先生にも度々お世話になりましたのでこの場を借りて感謝申し上げます。博士課程からはフコク物産株式会社様より材料提供を受けており、本論文に必要な成果に繋げることができました。この場で改めてお礼申し上げます。

また、学会や論文執筆や試験など学生生活の追い込みの時期にはよく伊都キャンパス内や周辺の飲食店や施設のお世話になりました。特に伊都の湯どころには幾度となくお世話になりました。露天風呂、サウナ、水風呂で整う精神。湯上りに飲むりんご酢。ダイニングで頬張るぶりっぷりのアジフライ。帰りの南ゲートから眺める星空、波多江の夜景。心地よい夜風。また、浜乃家の味噌カツ定食、ラーメンファミリーのチキンカツ定食、家又家のチキン南蛮定食、ビバーチェ食堂から揚げ定食やその他のお店の料理の数々もまた日々の疲れの癒しになりました。研究室に宿泊した日の朝は、E-Cafeで肉もりもりドッグとカフェラテ、あるいは童夢の森でメープルパンとコーヒーをとると最高の一日を始めることができました。これらの楽しみがあったからこそより充実した日々を過ごすことができたと思います。ありがとうございました。

最後に、学部生から博士課程まで大学生活の9年間を支えてくれた家族に感謝します。ありがとうございました。

中窪 奎喬

## 参考文献

- [1] W. Bolleter, C. Bushman, and P. W. Tidwell, "Spectrophotometric determination of ammonia as indophenol," *Analytical Chemistry*, vol. 33, no. 4, pp. 592–594, 1961.
- [2] L. P. Vernon, "Spectrophotometric determination of chlorophylls and pheophytins in plant extracts," *Analytical Chemistry*, vol. 32, no. 9, pp. 1144–1150, 1960.
- [3] J. S. Dixon and D. Lipkin, "Spectrophotometric determination of vicinal glycols," *Analytical Chemistry*, vol. 26, no. 6, pp. 1092–1093, 1954.
- [4] J. De Roo, M. Ibáñez, P. Geiregat, G. Nedelcu, W. Walravens, J. Maes, J. C. Martins, I. Van Driessche, M. V. Kovalenko, and Z. Hens, "Highly dynamic ligand binding and light absorption coefficient of cesium lead bromide perovskite nanocrystals," *ACS nano*, vol. 10, no. 2, pp. 2071–2081, 2016.
- [5] K. Skrabania, A. Miasnikova, A. M. Bivigou-Koumba, D. Zehm, and A. Laschewsky, "Examining the uv-vis absorption of raft chain transfer agents and their use for polymer analysis," *Polymer Chemistry*, vol. 2, no. 9, pp. 2074–2083, 2011.
- [6] A. Belay, K. Ture, M. Redi, and A. Asfaw, "Measurement of caffeine in coffee beans with uv/vis spectrometer," *Food chemistry*, vol. 108, no. 1, pp. 310–315, 2008.
- [7] A. Silvestri, G. Barone, G. Ruisi, M. T. L. Giudice, and S. Tumminello, "The interaction of native dna with iron (iii)-n, n' -ethylene-bis

- (salicylideneiminato)-chloride,” *Journal of inorganic biochemistry*, vol. 98, no. 4, pp. 589–594, 2004.
- [8] A. V. Tataurov, Y. You, and R. Owczarzy, “Predicting ultraviolet spectrum of single stranded and double stranded deoxyribonucleic acids,” *Biophysical chemistry*, vol. 133, no. 1-3, pp. 66–70, 2008.
- [9] N. Li, Y. Ma, C. Yang, L. Guo, and X. Yang, “Interaction of anticancer drug mitoxantrone with dna analyzed by electrochemical and spectroscopic methods,” *Biophysical chemistry*, vol. 116, no. 3, pp. 199–205, 2005.
- [10] M. Sirajuddin, S. Ali, and A. Badshah, “Drug–dna interactions and their study by uv–visible, fluorescence spectroscopies and cyclic voltametry,” *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 124, pp. 1–19, 2013.
- [11] J. Ozhikandathil and M. Packirisamy, “Silica-on-silicon waveguide integrated polydimethylsiloxane lab-on-a-chip for quantum dot fluorescence bio-detection,” *Journal of biomedical optics*, vol. 17, no. 1, p. 017006, 2012.
- [12] I. Rodríguez-Ruiz, T. N. Ackermann, X. Muñoz-Berbel, and A. Llobera, “Photonic lab-on-a-chip: Integration of optical spectroscopy in microfluidic systems,” 2016.
- [13] C. L. Bliss, J. N. McMullin, and C. J. Backhouse, “Integrated wavelength-selective optical waveguides for microfluidic-based laser-induced fluorescence detection,” *Lab on a Chip*, vol. 8, no. 1, pp. 143–151, 2008.
- [14] V. Lien, Y. Berdichevsky, and Y.-H. Lo, “A prealigned process of integrating optical waveguides with microfluidic devices,” *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 16, no. 6, pp. 1525–1527, 2004.
- [15] H. Waechter, J. Litman, A. H. Cheung, J. A. Barnes, and H.-P. Loock, “Chemical sensing using fiber cavity ring-down spectroscopy,” *Sensors*,

- vol. 10, no. 3, pp. 1716–1742, 2010.
- [16] Z. Ge, C. W. Brown, L. Sun, and S. C. Yang, “Fiber-optic ph sensor based on evanescent wave absorption spectroscopy,” *Analytical Chemistry*, vol. 65, no. 17, pp. 2335–2338, 1993.
- [17] Z. Gong, K. Chen, Y. Yang, X. Zhou, and Q. Yu, “Photoacoustic spectroscopy based multi-gas detection using high-sensitivity fiber-optic low-frequency acoustic sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 260, pp. 357–363, 2018.
- [18] J. L. Encarnacao, R. Lindner, and E. G. Schlechtendahl, *Computer aided design: fundamentals and system architectures*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [19] P. Dudek, “Fdm 3d printing technology in manufacturing composite elements,” *Archives of metallurgy and materials*, vol. 58, no. 4, pp. 1415–1418, 2013.
- [20] G. Kollamaram, D. M. Croker, G. M. Walker, A. Goyanes, A. W. Basit, and S. Gaisford, “Low temperature fused deposition modeling (fdm) 3d printing of thermolabile drugs,” *International journal of pharmaceuticals*, vol. 545, no. 1-2, pp. 144–152, 2018.
- [21] V. Mazzanti, L. Malagutti, and F. Mollica, “Fdm 3d printing of polymers containing natural fillers: A review of their mechanical properties,” *Polymers*, vol. 11, no. 7, p. 1094, 2019.
- [22] H. Kodama, “A scheme for three-dimensional display by automatic fabrication of three-dimensional model,” *The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers*, vol. J64, pp. 237–241, 1981.
- [23] M. Han, W. Lee, S.-K. Lee, and S. S. Lee, “3d microfabrication with inclined/rotated uv lithography,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 111,

- no. 1, pp. 14–20, 2004.
- [24] Z. Weng, Y. Zhou, W. Lin, T. Senthil, and L. Wu, “Structure-property relationship of nano enhanced stereolithography resin for desktop sla 3d printer,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 88, pp. 234–242, 2016.
- [25] C. Schmidleithner and D. M. Kalaskar, “Stereolithography,” IntechOpen, 2018.
- [26] M. Power, A. J. Thompson, S. Anastasova, and G.-Z. Yang, “A monolithic force-sensitive 3d microgripper fabricated on the tip of an optical fiber using 2-photon polymerization,” *Small*, vol. 14, no. 16, p. 1703964, 2018.
- [27] J.-F. Xing, M.-L. Zheng, and X.-M. Duan, “Two-photon polymerization microfabrication of hydrogels: an advanced 3d printing technology for tissue engineering and drug delivery,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 15, pp. 5031–5039, 2015.
- [28] F. Niesler and M. Hermatschweiler, “Two-photon polymerization—a versatile microfabrication tool: From maskless lithography to 3d printing,” *Laser Technik Journal*, vol. 12, no. 3, pp. 44–47, 2015.
- [29] Z. Faraji Rad, P. D. Prewett, and G. J. Davies, “High-resolution two-photon polymerization: the most versatile technique for the fabrication of microneedle arrays,” *Microsystems & nanoengineering*, vol. 7, no. 1, pp. 1–17, 2021.
- [30] K. V. Wong and A. Hernandez, “A review of additive manufacturing,” *International scholarly research notices*, vol. 2012, 2012.
- [31] O. Abdulhameed, A. Al-Ahmari, W. Ameen, and S. H. Mian, “Additive manufacturing: Challenges, trends, and applications,” *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 11, no. 2, p. 1687814018822880, 2019.

- [32] D. L. Bourell, J. J. Beaman, M. C. Leu, and D. W. Rosen, “A brief history of additive manufacturing and the 2009 roadmap for additive manufacturing: looking back and looking ahead,” *Proceedings of RapidTech*, pp. 24–25, 2009.
- [33] F. Liravi, R. Darleux, and E. Toyserkani, “Additive manufacturing of 3d structures with non-newtonian highly viscous fluids: Finite element modeling and experimental validation,” *Additive Manufacturing*, vol. 13, pp. 113–123, 2017.
- [34] A. M. Wätjen, P. Gingter, M. Kramer, and R. Telle, “Novel prospects and possibilities in additive manufacturing of ceramics by means of direct inkjet printing,” *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 6, p. 141346, 2014.
- [35] H. Paris, H. Mokhtarian, E. Coatanéa, M. Museau, and I. F. Ituarte, “Comparative environmental impacts of additive and subtractive manufacturing technologies,” *CIRP Annals*, vol. 65, no. 1, pp. 29–32, 2016.
- [36] H. Nomada, K. Morita, H. Higuchi, H. Yoshioka, and Y. Oki, “Carbon–polydimethylsiloxane-based integratable optical technology for spectroscopic analysis,” *Talanta*, vol. 166, pp. 428–432, 2017.
- [37] P. W. Reddien, “Principles of regeneration revealed by the planarian eye,” *Current Opinion in Cell Biology*, vol. 73, pp. 19–25, 2021.
- [38] J. L. Wilbur, R. J. Jackman, G. M. Whitesides, E. L. Cheung, L. K. Lee, and M. G. Prentiss, “Elastomeric optics,” *Chemistry of materials*, vol. 8, no. 7, pp. 1380–1385, 1996.
- [39] W. Lee, A. Upadhyaya, P. Reece, and T. G. Phan, “Fabricating low cost and high performance elastomer lenses using hanging droplets,” *Biomedical optics express*, vol. 5, no. 5, pp. 1626–1635, 2014.
- [40] Y.-L. Sung, J. Jeang, C.-H. Lee, and W.-C. Shih, “Fabricating optical lenses by inkjet printing and heat-assisted in situ curing of polydimethylsiloxane

- for smartphone microscopy,” *Journal of biomedical optics*, vol. 20, no. 4, p. 047005, 2015.
- [41] H. Yoshioka, T. Ota, C. Chen, S. Ryu, K. Yasui, and Y. Oki, “Extreme ultra-low lasing threshold of full-polymeric fundamental microdisk printed with room-temperature atmospheric ink-jet technique,” *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1–10, 2015.
- [42] V. Ilchenko, P. Volikov, V. Velichansky, F. Treussart, V. Lefevre-Seguin, J.-M. Raimond, and S. Haroche, “Strain-tunable high-q optical microsphere resonator,” *Optics communications*, vol. 145, no. 1-6, pp. 86–90, 1998.
- [43] S. Morikawa and T. Ishigure, “Fabrication of gi-core polymer optical waveguide using a dispenser and its application to optical printed circuit boards,” in *2010 23rd Annual Meeting of the IEEE Photonics Society*, pp. 108–109, IEEE, 2010.
- [44] C. Malasuk, K. Nakakubo, S. Tsuru, H. Yoshioka, K. Morita, Y. Nakashima, and Y. Oki, “Silicone optical technology: Quasi spatial filter and its application for multichannel absorption analysis,” in *Conference on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim*, pp. W3A–79, Optical Society of America, 2018.
- [45] Y. Nakashima, M. Kounoura, C. Malasuk, K. Nakakubo, N. Watanabe, S. Iwata, K. Morita, Y. Oki, S. Kuhara, K. Tashiro, *et al.*, “Continuous cell culture monitoring using a compact microplate reader with a silicone optical technology-based spatial filter,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 90, no. 3, p. 035106, 2019.
- [46] J. Zhu, K. Nakakubo, Y. Mikami, H. Yoshioka, K. Morita, and Y. Oki, “Investigation and modeling of uv band-pass-filtering white compound materials for potting or embedding in micro-optical applications,” *Optical Materials Express*, vol. 9, no. 3, pp. 1002–1014, 2019.

- [47] J. Zhu, C. Zhao, R. Sakai, H. Yoshioka, and Y. Oki, “The particle size distribution influence on the spectroscopic performance of caf2 dispersed pdms hybrid materials,” in *Optical Components and Materials XVIII*, vol. 11682, p. 116821I, International Society for Optics and Photonics, 2021.
- [48] K. Nakakubo, J. Zhu, Y. Mikami, H. Yoshioka, K. Morita, and Y. Oki, “Novel spectroscopic transparent/scattering material for 260/280nm ultraviolet optical detection,” in *CLEO: QELS Fundamental Science*, pp. JTh2A–86, Optical Society of America, 2018.
- [49] J. Zhu, L. Wan, C. Zhao, R. Sakai, Y. Mikami, T. Feng, C. Chen, W. Liu, H. Yoshioka, Z. Li, *et al.*, “Tunable and flexible deep-ultraviolet bandpass filters based on micro-and nanoparticle/polydimethylsiloxane hybrid membranes,” *Optical Materials*, vol. 115, p. 111073, 2021.
- [50] 長田義仁 and 梶原莞爾, “普及版ゲルハンドブック,” *エヌ・ティー・エス*, p221, 2003.
- [51] D. Ponnamma, K. K. Sadasivuni, C. Wan, S. Thomas, and M. A.-A. AlMa’adeed, *Flexible and stretchable electronic composites*. Springer, 2015.
- [52] D. Fragiadakis, P. Pissis, and L. Bokobza, “Glass transition and molecular dynamics in poly (dimethylsiloxane)/silica nanocomposites,” *Polymer*, vol. 46, no. 16, pp. 6001–6008, 2005.
- [53] 山谷正明, シリコン広がる応用分野と技術動向. 化学工業日報社, 2003.
- [54] Y. Khan, A. E. Ostfeld, C. M. Lochner, A. Pierre, and A. C. Arias, “Monitoring of vital signs with flexible and wearable medical devices,” *Advanced materials*, vol. 28, no. 22, pp. 4373–4395, 2016.
- [55] N. Roohpour, J. M. Wasikiewicz, D. Paul, P. Vadgama, and I. U. Rehman, “Synthesis and characterisation of enhanced barrier polyurethane for en-

- capsulation of implantable medical devices,” *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 20, no. 9, pp. 1803–1814, 2009.
- [56] J. Mokkaphan, W. Banlunara, T. Palaga, P. Sombuntham, and S. Wanichwecharungruang, “Silicone surface with drug nanodepots for medical devices,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 22, pp. 20188–20196, 2014.
- [57] R. Xue, P. Behera, J. Xu, M. S. Viapiano, and J. J. Lannutti, “Polydimethylsiloxane core–polycaprolactone shell nanofibers as biocompatible, real-time oxygen sensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 192, pp. 697–707, 2014.
- [58] Y. Tang, Z. Li, Q. Luo, J. Liu, and J. Wu, “Bacteria detection based on its blockage effect on silicon nanopore array,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 79, pp. 715–720, 2016.
- [59] Y. Mi, Y. Chan, D. Trau, P. Huang, and E. Chen, “Micromolding of pdms scaffolds and microwells for tissue culture and cell patterning: A new method of microfabrication by the self-assembled micropatterns of diblock copolymer micelles,” *Polymer*, vol. 47, no. 14, pp. 5124–5130, 2006.
- [60] K. Ziolkowska, E. Jedrych, R. Kwapiszewski, J. Lopacinska, M. Skolimowski, and M. Chudy, “Pdms/glass microfluidic cell culture system for cytotoxicity tests and cells passage,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 145, no. 1, pp. 533–542, 2010.
- [61] Y. Sargolzaeiaval, V. P. Ramesh, T. V. Neumann, V. Misra, D. Vashae, M. D. Dickey, and M. C. Öztürk, “Flexible thermoelectric generators for body heat harvesting–enhanced device performance using high thermal conductivity elastomer encapsulation on liquid metal interconnects,” *Applied Energy*, vol. 262, p. 114370, 2020.

- [62] F. Suarez, D. P. Parekh, C. Ladd, D. Vashaee, M. D. Dickey, and M. C. Öztürk, “Flexible thermoelectric generator using bulk legs and liquid metal interconnects for wearable electronics,” *Applied energy*, vol. 202, pp. 736–745, 2017.
- [63] T. Shay, M. D. Dickey, and O. D. Velev, “Hydrogel-enabled osmotic pumping for microfluidics: towards wearable human-device interfaces,” *Lab on a Chip*, vol. 17, no. 4, pp. 710–716, 2017.
- [64] F. Ilievski, A. D. Mazzeo, R. F. Shepherd, X. Chen, and G. M. Whitesides, “Soft robotics for chemists,” *Angewandte Chemie*, vol. 123, no. 8, pp. 1930–1935, 2011.
- [65] A. Dallinger, P. Kindlhofer, F. Greco, and A. M. Coclite, “Multiresponsive soft actuators based on a thermoresponsive hydrogel and embedded laser-induced graphene,” *ACS applied polymer materials*, vol. 3, no. 4, pp. 1809–1818, 2021.
- [66] D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, and H. Heise, “Optical absorption in transparent pdms materials applied for multimode waveguides fabrication,” *Optical materials*, vol. 30, no. 7, pp. 1157–1161, 2008.
- [67] A. Angelini, U. Agero, F. F. Lupi, M. Fretto, F. Pirri, and F. Frascella, “Real-time and reversible light-actuated microfluidic channel squeezing in dye-doped pdms,” *Soft matter*, vol. 16, no. 18, pp. 4383–4388, 2020.
- [68] H. Yoshioka, Y. Itoh, A. Kiyomori, M. Era, and Y. Oki, “Fluorene-based chromophore for degradation-recoverable solid-state dye laser,” *Optical Materials Express*, vol. 3, no. 2, pp. 176–183, 2013.
- [69] Z. D. Popovic, R. A. Sprague, and G. N. Connell, “Technique for monolithic fabrication of microlens arrays,” *Applied optics*, vol. 27, no. 7, pp. 1281–1284, 1988.

- [70] I. Martincek, D. Pudis, and M. Chalupova, “Technology for the preparation of pdms optical fibers and some fiber structures,” *IEEE Photonics technology letters*, vol. 26, no. 14, pp. 1446–1449, 2014.
- [71] K. Nakakubo, H. Inoue, H. Yoshioka, K. Morita, T. Kotani, and Y. Oki, “Flexible waveguides composed of pdms based elastomer by pen-drawing technique for printable optics,” in *Optical Components and Materials XVIII*, vol. 11682, p. 116820J, International Society for Optics and Photonics, 2021.
- [72] C. Extrand, “Water contact angles and hysteresis of polyamide surfaces,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 248, no. 1, pp. 136–142, 2002.
- [73] T. S. Donald, S. Andrzej, and L. R. J. Julian, **電気化学測定法の基礎**. 丸善株式会社, 2003.
- [74] K. Nakakubo, H. Nomada, H. Yoshioka, K. Morita, and Y. Oki, “Gallium and polydimethylsiloxane molding for self-organized spherical lens surface fabrication,” *Applied Optics*, vol. 56, no. 36, pp. 9900–9906, 2017.
- [75] R. Rocha, J. Carmo, J. Gomes, M. Belsley, and J. Correia, “Microlenses array made with az4562 photoresist for stereoscopic acquisition,” *Procedia Engineering*, vol. 47, pp. 619–622, 2012.
- [76] J. Chen, C. Gu, H. Lin, and S.-C. Chen, “Soft mold-based hot embossing process for precision imprinting of optical components on non-planar surfaces,” *Optics express*, vol. 23, no. 16, pp. 20977–20985, 2015.
- [77] C. Extrand and S. I. Moon, “When sessile drops are no longer small: transitions from spherical to fully flattened,” *Langmuir*, vol. 26, no. 14, pp. 11815–11822, 2010.
- [78] S. Hardy, “The surface tension of liquid gallium,” *Journal of crystal growth*, vol. 71, no. 3, pp. 602–606, 1985.

- [79] J. Ferraton, C. Ance, R. Kofman, P. Cheyssac, and J. Richard, “Reflectance and thermorefectance of gallium,” *Solid State Communications*, vol. 20, no. 1, pp. 49–52, 1976.
- [80] T. Homma, T. Ueno, K. Sekizawa, A. Tanaka, and M. Hirata, “Interstitial pneumonia developed in a worker dealing with particles containing indium-tin oxide,” *Journal of occupational health*, vol. 45, no. 3, pp. 137–139, 2003.
- [81] D. White, “The surface tensions of indium and cadmium,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 3, no. 7, pp. 1933–1936, 1972.
- [82] F. Aqra and A. Ayyad, “Surface tension of pure liquid bismuth and its temperature dependence: theoretical calculations,” *Materials Letters*, vol. 65, no. 4, pp. 760–762, 2011.
- [83] C. Salmas and G. Androutsopoulos, “Mercury porosimetry: contact angle hysteresis of materials with controlled pore structure,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 239, no. 1, pp. 178–189, 2001.
- [84] P. d. l. Breteque, “Gallium,” *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 56, no. 6, pp. 54–55, 1964.
- [85] M. G. Mohammed and M. D. Dickey, “Strain-controlled diffraction of light from stretchable liquid metal micro-components,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 193, pp. 246–250, 2013.
- [86] M. D. Dickey, “Stretchable and soft electronics using liquid metals,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 27, p. 1606425, 2017.
- [87] R. Guo, X. Wang, W. Yu, J. Tang, and J. Liu, “A highly conductive and stretchable wearable liquid metal electronic skin for long-term conformable health monitoring,” *Science China Technological Sciences*, vol. 61, no. 7, pp. 1031–1037, 2018.

- [88] M.-g. Kim, H. Alrowais, and O. Brand, “All-soft physical and chemical microsystems based on liquid metal for wearable electronics applications,” in *2017 IEEE 30th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, pp. 1162–1165, IEEE, 2017.
- [89] C. B. Cooper, K. Arutselvan, Y. Liu, D. Armstrong, Y. Lin, M. R. Khan, J. Genzer, and M. D. Dickey, “Stretchable capacitive sensors of torsion, strain, and touch using double helix liquid metal fibers,” *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 20, p. 1605630, 2017.
- [90] T. Krupenkin and J. A. Taylor, “Reverse electrowetting as a new approach to high-power energy harvesting,” *Nature communications*, vol. 2, no. 1, pp. 1–8, 2011.
- [91] S.-Y. Tang, V. Sivan, P. Petersen, W. Zhang, P. D. Morrison, K. Kalantarzadeh, A. Mitchell, and K. Khoshmanesh, “Liquid metal actuator for inducing chaotic advection,” *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 37, pp. 5851–5858, 2014.
- [92] D. P. Parekh, C. Ladd, L. Panich, K. Moussa, and M. D. Dickey, “3d printing of liquid metals as fugitive inks for fabrication of 3d microfluidic channels,” *Lab on a Chip*, vol. 16, no. 10, pp. 1812–1820, 2016.
- [93] K. Khoshmanesh, S.-Y. Tang, J. Y. Zhu, S. Schaefer, A. Mitchell, K. Kalantar-Zadeh, and M. D. Dickey, “Liquid metal enabled microfluidics,” *Lab on a Chip*, vol. 17, no. 6, pp. 974–993, 2017.
- [94] D. Yu, Y. Liao, Y. Song, S. Wang, H. Wan, Y. Zeng, T. Yin, W. Yang, and Z. He, “A super-stretchable liquid metal foamed elastomer for tunable control of electromagnetic waves and thermal transport,” *Advanced Science*, vol. 7, no. 12, p. 2000177, 2020.
- [95] M. D. Bartlett, N. Kazem, M. J. Powell-Palm, X. Huang, W. Sun, J. A. Malen, and C. Majidi, “High thermal conductivity in soft elastomers with

- elongated liquid metal inclusions,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, no. 9, pp. 2143–2148, 2017.
- [96] T. Liu, P. Sen, and C.-J. Kim, “Characterization of nontoxic liquid-metal alloy galinstan for applications in microdevices,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 21, no. 2, pp. 443–450, 2011.
- [97] M. R. Khan, C. Trlica, and M. D. Dickey, “Recapillarity: electrochemically controlled capillary withdrawal of a liquid metal alloy from microchannels,” *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 5, pp. 671–678, 2015.
- [98] C. B. Eaker and M. D. Dickey, “Liquid metal actuation by electrical control of interfacial tension,” *Applied Physics Reviews*, vol. 3, no. 3, p. 031103, 2016.
- [99] M. D. Dickey, R. C. Chiechi, R. J. Larsen, E. A. Weiss, D. A. Weitz, and G. M. Whitesides, “Eutectic gallium-indium (egain): a liquid metal alloy for the formation of stable structures in microchannels at room temperature,” *Advanced functional materials*, vol. 18, no. 7, pp. 1097–1104, 2008.
- [100] L. Ma, D. Chen, W. Zheng, J. Li, W. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, Y. Huang, and G. Wen, “Thermally tunable high-q metamaterial and sensing application based on liquid metals,” *Optics Express*, vol. 29, no. 4, pp. 6069–6079, 2021.
- [101] F. Yang, Y. Fan, R. Yang, J. Xu, Q. Fu, F. Zhang, Z. Wei, and H. Li, “Controllable coherent perfect absorber made of liquid metal-based metasurface,” *Optics express*, vol. 27, no. 18, pp. 25974–25982, 2019.
- [102] M. R. Khan, C. B. Eaker, E. F. Bowden, and M. D. Dickey, “Giant and switchable surface activity of liquid metal via surface oxidation,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, no. 39, pp. 14047–14051, 2014.
- [103] F. Schneider, J. Draheim, R. Kamberger, and U. Wallrabe, “Process and

- material properties of polydimethylsiloxane (pdms) for optical mems,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 151, no. 2, pp. 95–99, 2009.
- [104] Z. Cai, W. Qiu, G. Shao, and W. Wang, “A new fabrication method for all-pdms waveguides,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 204, pp. 44–47, 2013.
- [105] H. Lü, W. Yan, Z. Liu, and J. Li, “Hydrophilic surface modification of polydimethylsiloxane with uv/ozone treatment,” *Guang pu xue yu Guang pu fen xi= Guang pu*, vol. 36, no. 4, pp. 1033–1037, 2016.
- [106] A. Oláh, H. Hillborg, and G. J. Vancso, “Hydrophobic recovery of uv/ozone treated poly (dimethylsiloxane): adhesion studies by contact mechanics and mechanism of surface modification,” *Applied Surface Science*, vol. 239, no. 3–4, pp. 410–423, 2005.
- [107] D. C. Miller, M. D. Kempe, C. E. Kennedy, and S. R. Kurtz, “Analysis of transmitted optical spectrum enabling accelerated testing of cpv designs,” in *High and Low Concentrator Systems for Solar Electric Applications IV*, vol. 7407, p. 74070G, International Society for Optics and Photonics, 2009.
- [108] T. Okoshi, K. Okamoto, and K. Hotate, *Optical fiber*. Ohmsha Tokyo, 1983.
- [109] S. M. Jeong, S. Song, H. Kim, K.-I. Joo, and H. Takezoe, “Mechanoluminescence color conversion by spontaneous fluorescent-dye-diffusion in elastomeric zinc sulfide composite,” *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 27, pp. 4848–4858, 2016.
- [110] Y. Zhou, J. Zhang, Q. Hu, Z. Liao, Y. Cui, Y. Yang, and G. Qian, “Stable and mechanically tunable vertical-cavity surface-emitting lasers (vc-sels) based on dye doped elastic polymeric thin films,” *Dyes and Pigments*, vol. 116, pp. 114–118, 2015.

- [111] O. Hofmann, X. Wang, A. Cornwell, S. Beecher, A. Raja, D. D. Bradley, A. J. Demello, and J. C. Demello, “Monolithically integrated dye-doped pdms long-pass filters for disposable on-chip fluorescence detection,” *Lab on a Chip*, vol. 6, no. 8, pp. 981–987, 2006.
- [112] M. A. Iyer and D. Eddington, “Storing and releasing rhodamine as a model hydrophobic compound in polydimethylsiloxane microfluidic devices,” *Lab on a Chip*, vol. 19, no. 4, pp. 574–579, 2019.
- [113] G. Y. Park, “Diffusion coefficient calculated by complementary error function for the sublimation diffusion of disperse dye,” *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, vol. 14, p. 1558925019866592, 2019.