

印刷可能かつ低屈折率の自己形成型マイクロディスクレーザーに関する研究

三上, 裕也

<https://hdl.handle.net/2324/4496074>

出版情報：九州大学, 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）

印刷可能かつ低屈折率の自己形成型
マイクロディスクレーザーに関する研究

九州大学大学院
システム情報科学府
電気電子工学専攻

三上 裕也

三上 裕也

審査委員：

加藤 和利 教授 (主査)

林 健司 教授 (副査)

興 雄司 教授 (副査)

目次

第1章 緒言	1
1.1. 背景	2
1.2. 本論文の概略	4
第2章 原理	7
2.1. 序論	8
2.2. 本論文における諸材料の特性について	8
2.2.1 球状ポリマー	8
2.2.2 シリカナノ粒子分散溶液	9
2.3. 光共振器	10
2.3.1 ファブリペロー型光共振器	10
2.3.2 マイクロキャビティ	11
2.4. レーザー	13
2.5. インクジェット印刷法	16
2.6. 有効媒質近似	19
2.7. まとめ	21
第3章 フッ素系球状ポリマーを用いたマイクロディスクのレーザー発振評価	22
3.1. 序論	23
3.2. フッ素系球状ポリマーの材料特性について	23
3.3. フッ素系球状ポリマーによるマイクロディスクの作製について	25
3.4. WGMs によるレーザー発振評価について	27
3.5. まとめ	29

第4章 有機無機混合型ハイブリッドマイクロディスクレーザー	31
4.1. 序論	32
4.2. インクジェット印刷法による無機マイクロディスクの作製	33
4.3. 無機マイクロディスクのレーザー特性評価	38
4.4. まとめ	42
第5章 ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル	43
5.1. 序論	44
5.2. 光伝搬シミュレーション	45
5.3. 実験による新モデルの検証	49
5.3.1 屈折率について	49
5.3.2 散乱係数について	51
5.3.3 WGMs レーザー発振について	54
5.4. まとめ	58
第6章 液流式マイクロエッチング法によるオンデマンドなマイクロディスクレーザー作製	60
6.1. 序論	61
6.2. マイクロディスクの作製とその形状評価	62
6.2.1 マイクロディスク材料について	62
6.2.2 インクジェット技術によるマイクロディスクの作製について	63
6.2.3 液流式マイクロエッチング法について	64
6.2.4 形状解析について	65
6.3. 光励起による WGMs レーザー特性測定	68
6.3.1 光励起セットアップについて	68
6.3.2 WGMs レーザー発振特性について	70
6.4. まとめ	73
第7章 結論	74
7.1. 達成項目	75

7.2. 将来の展望	76
謝辞	78
参考文献	79

図 目 次

1.1	各章の関係性. インクジェット印刷法が本論文の中核をなす. . .	6
2.1	ファブリペロー型共振器の模式図	10
2.2	マイクロディスクにおける WGMs の模式図.	11
2.3	4 準位系の模式図	14
2.4	(a) レーザー発振していない状態のスペクトルの模式図. (b) レーザー発振している状態のスペクトルの模式図.	15
2.5	負圧の有無によるノズルの吐出口部分における濡れの変化	16
2.6	インクジェット印刷法における装置構成を表したブロック図 . . .	17
2.7	基板上の液滴が乾燥する過程を段階毎に示した模式図	18
2.8	遮蔽効果における特徴的な状況を表した模式図. (a) 電界と材質界面が平行. (b) 電界と材質界面が垂直.	20
3.1	分光光度計による FZ-001 の透過率の波長依存性の測定結果. . .	24
3.2	インクジェット印刷法によるマイクロディスク印刷の模式図. . .	25
3.3	(a) PMMA, (b) 石英ガラス, (c) FEP, (d) ITO 基板に印刷した FZ-001 マイクロディスクの光学顕微鏡像.	26
3.4	WGMs レーザー発振を調査するための実験装置図.	27
3.5	(a) WGMs スペクトルと WGMs レーザー発振中のマイクロディスク光学顕微鏡像. (b) その入出力特性.	28

4.1	シリカマイクロディスクを製造するためのインクジェット印刷のプロセスとプロトコルを模式的に示したもの. (a) インク滴が基板上に吐出される. (b) 溶媒が蒸発しマランゴニ対流によって液滴の形状が変化している. (c) トロイダルディスク状の凝集体のみが基板上に残る.	35
4.2	(a) PMMA, (b) スライドガラス, (c) ITO, (d) PET フィルム, (e) FEP フィルム上のシリカマイクロディスクの光学顕微鏡像. . . .	36
4.3	シリカマイクロディスクの画像. (a) SEM による概観画像, (b) 破壊されたマイクロディスクの断面の SEM 画像, (c) エッジ部分の AFM による 3D 像.	37
4.4	WGMs レーザー発振スペクトルを測定するための実験装置. . . .	39
4.5	(a) $11.00 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ の励起下における WGMs スペクトル (青線) と各モードの Q 値 (黒点). 挿入図はローレンツフィッティングの結果 (赤線) とフィッティングされたデータ (灰色の点) を示している. (b) (a) で示した 5 つのモードの入出力特性. 挿入図はレーザー色素をドーブしたシリカマイクロディスクを光で励起した状態. .	40
5.1	ナノポーラス材料中での光の伝搬のシミュレーション結果. (a) シミュレーションモデルと伝播した光. (b) 体積分率 0.5, s 偏光の場合の屈折率と伝搬距離の関係. (c) 体積分率 0.5, p 偏光での屈折率とメッシュサイズの関係.	47
5.2	(a) s および p 偏光における屈折率とナノ粒子の体積分率の関係. オレンジの実線は参考として Bruggeman モデルを表している. (b) 体積分率が 0.5 のときを拡大したプロット.	48
5.3	球状および非球状のシリカナノ粒子からなるナノポーラスフィルムの屈折率分散. オレンジ色の線は空孔率の算出に用いた波長 600 nm の場所を示す.	51
5.4	(a) 球形及び (b) 非球形の場合の散乱係数. それぞれの線はナノ粒子ゾルの実測値 (黒実線), ナノポーラス・マイクロディスクの推定値 (黒点線), ゾルのレイリーモデル (オレンジ実線).	52

5.5	透明なスコッチテープで基板から剥がされた後のマイクロディスクの光学顕微鏡写真. (a) 球形, (b) レーザー発振時の球形, (c) 非球形, (d) レーザー発振時の非球形.	55
5.6	(a) マイクロディスクにパルスレーザーを照射し, マイクロディスク端部のスペクトルを測定するための実験装置. (b) マイクロディスク付近の拡大図.	56
5.7	(a) 球形で作製したナノポーラスマイクロディスクのスペクトル. (b) Q 値が最も高いモードのフィッティング結果. (c) 球形と非球形のマイクロディスクのスペクトルから計算された実効屈折率. . .	57
6.1	可視領域におけるフッ素系球状ポリマー FZ-001 の吸収係数	63
6.2	アンダーカットされたインクジェット印刷マイクロディスクの模式図. アンダーカット構造の形成によりクラッドの屈折率を下げることで, マイクロディスクのエッジに沿って光が閉じ込められる. .	64
6.3	(a) 液流式マイクロエッチング法のセットアップ. 挿入画像はツインニードルがマイクロディスクに接近しているときの光学顕微鏡画像である. 赤い破線はエッチング液がインジェクションニードルからドレインニードルに流れた部分を示している. (b) 液流式マイクロエッチング法のフローチャート. エッチング中のターゲットを光学顕微鏡で観察している.	66
6.4	(a) アンダーカットされたマイクロディスクの SEM 像. 赤い破線は壁面の一部の拡大と, マイクロディスクの下にあるエアギャップの存在を示している. (b) アンダーカットされたマイクロディスクの AFM 像. マイクロディスクと犠牲層はそれぞれ赤とオレンジの領域で強調されている. (c) エッチング前後のマイクロディスクの断面を赤の破線に沿って比較したもの.	67
6.5	レーザー励起測定 of セットアップ. マイクロディスクに Nd:YAG レーザーの SHG を照射した. マイクロディスクからの発光信号は, 光ファイバーを介して分光器に集められた.	69

6.6	インクジェット印刷されたマイクロディスクのレーザー特性. FEP フィルムに直接印刷されたマイクロディスクの (a) WGMs レーザー 発振スペクトルと Q 値, 及び (b) 入出力特性. エッチングされアン ダーカット構造を有するマイクロディスクの (c) WGMs レーザー発 振スペクトルと Q 値, 及び (d) 入出力特性. グラフの顕微鏡画像の 挿入図は, 光励起されたときの各マイクロディスクの WGMs レー ザー発振する様子を示している.	70
-----	--	----

表 目 次

2.1	球状ポリマーの種類と特性	9
2.2	シリカナノ粒子分散溶液の分類	9
4.1	FN-107M マイクロディスクと他の RMS の比較	38
5.1	球状および非球状シリカナノ粒子の凝集薄膜におけるフィッティン グパラメーター	51
6.1	FZ-001 マイクロディスクと他の RMS の比較	68
7.1	インクジェット印刷法によって作製されたマイクロディスクレーザー の閾値及び Q 値の比較	76

第1章 緒言

1.1. 背景

レーザーとは, light amplification by stimulated emission of radiation の頭文字を取った略語 LASER であり, その名の通り誘導放出によって光を増幅するため, コヒーレンスが非常に高く様々な用途に有用である. 1960 年に Maiman らがルビーを媒質としたレーザーを実証 [1] して以来, レーザーに関する数多の研究が報告されてきた. 近年では, このレーザーを発生する装置である光共振器について, 微小化に関する研究が盛んである.

微小共振器の 1 種として, マイクロキャビティ [2] が挙げられる. これは, 広義にはマイクロメートルオーダーの光共振器全般を指すが, 狭義には whispering gallery modes (WGMs) をサポートする光共振器を指し, WGMs は非常に光閉じ込め効果が高いという点で大きな注目を集めている [3–5]. 実際に, 光閉じ込めの強さを表す指標である Q 値について, 10^8 を超えるものが報告されている [6, 7]. そのため, マイクロキャビティでは様々な研究が活発に報告されており, 例えば, 低閾値レーザー, 光周波数コム, 高感度バイオセンサー, バイオイメージング, 光信号処理, 集積光学, 非線形光学, 白色レーザーディスプレイといったものがある [8–22]. これらのマイクロキャビティにはいくつかの形状のバリエーションが存在し, マイクロスフィア, マイクロロッド, マイクロディスク等といったものが報告されている [23–25]. この中でもマイクロディスクは, 平面的な形状をしているために集積化が容易であることから, 特にアプリケーションに適していると言える.

マイクロディスクについて, その作製手法に着目すると, それらは大きく 2 つに分類することができる. 1 つはフォトリソグラフィに代表されるトップダウン型のサブトラクティブ法であり, もう 1 つはこれとは逆にボトムアップ型となるアディティブ法である. トップダウン型では, フォトリソグラフィ [26–28], 電子線リソグラフィ [29–34] 等が報告されている. この種の作製手法では, あらかじめマイクロディスクを構成する材料を膜として用意し, それをリソグラフィとデベロップメント及びエッチングによって削り出して作製する. そのため, 特に電子線リソグラフィでは, マイクロディスク作製の精度が非常に高く, また再現性も高い. 一方で, エッチング後のマイクロディスクは, エッチングによって削られ

る側面が粗くなる傾向があり，これを加熱処理によって克服する研究も報告されている [27]．この加熱処理によって，ディスクの円周部分が厚く丸みを帯びた形状となる場合があり，これをマイクロディスクと区別してマイクロトロイドと呼ぶこともある [6, 8, 26]．このような加熱処理に加えて，リソグラフィによる手法では真空環境等も要求されるため，その工程において材料への負荷が大きくなる傾向にある．そのため，ほとんどの研究ではゲイン媒質等をマイクロディスクの作製後に導入している．

これらのトップダウン型に対して，ボトムアップ型に分類されるマイクロディスクの作製手法として，インクジェット印刷法と呼ばれる手法が開発されてきた [35–39]．この方法は，その名前通りインクジェット技術を利用し，液体であるインクを用いて自己形成的にマイクロディスク構造を作製するため，液体の表面張力により作製直後の時点で比較的滑らかな表面を持つ．また，ボトムアップ型に分類されるように，基板上にマイクロディスクを構成する材料を滴下するという手法のため，単一のマイクロディスクをオンデマンドに作製すること，材料の異なるマイクロディスクを同一基板上に集積すること等が比較的容易である．その上，加熱処理や真空環境が必要なく，常温・大気圧化でマイクロディスクを作製可能であるため，レーザー色素や生体分子をあらかじめ添加したインクでマイクロディスクを作製すること，フレキシブルなプラスチックフィルム上にマイクロディスクを集積することも可能である．そのため，このインクジェット印刷法について，これを新たな材料へと展開する研究はマイクロキャビティ分野の発展において非常に有意義であると言える．

これまで，トップダウン型とボトムアップ型を含めて，マイクロディスクを作製する材料として多様な物質が提案，実証されてきたが，よく用いられる物質としては以下に示すようなものが挙げられる．

- シリカ (SiO_2) [40]
- 窒化インジウムガリウム (InGaN) [41]
- アクリル (poly methyl methacrylate: PMMA) [42]
- トリアジン系球状ポリマー [36]

これらはどれも、比較的透明度が高いという共通点が挙げられる．特にシリカは近赤外領域においてその透明度が非常に高く、その波長域での報告例が多い．また、窒化インジウムガリウムは屈折率が高いため、高い光閉じ込め効果が期待される．この他にも多様な材料がマイクロディスクに適用されてきたが、その作製手法のほとんどはトップダウン型に分類される．これには以下に示すような理由が考えられる．まず、シリカや窒化インジウムガリウムは、シリコン基板上に作製する半導体プロセスとの相性が良く、そのトップダウン型のプロセスをマイクロディスク作製にも応用しているからである．また、ボトムアップ型であるインクジェット印刷法では、マイクロディスクを自己形成するためのインク材料は溶液であるため、溶媒分散性が高い球状ポリマーがこれまでの主なターゲットであった．

本論文では、以上のような観点から、ボトムアップ型の手法で自己形成的にマイクロディスクの作製が可能であるインクジェット印刷法について、より多様なアプリケーションへの展開が可能となるよう、その手法の適用範囲を拡大することを目標とする．そのため、これまでとは異なる特性を持つフッ素系のポリマー、及び無機材料であるシリカナノ粒子を、インクジェット印刷法に適用してマイクロディスクを自己形成するための条件探索を行った．また、これらの材料を用いたマイクロディスクレーザの作製に留まらず、その応用展開における基礎となる、新たなエッチング手法や新しい屈折率推定モデルの開発にも取り組んだ．本論文により、ボトムアップ型であるインクジェット印刷法の新たな材料選択性が拓かれた．これによって、この手法によるマイクロディスク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マイクロディスクについて、その作製手法や構成材料等について述べる．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．本論文を構成する物理について、またインクジェット印刷法のプロセスについて述べる．

第 1. 緒言

第 3 章では、フッ素系球状ポリマーを用いたマイクロディスクについて、基礎的な光学特性の評価と、インクジェットでの吐出条件の探索を行った。可視の広い波長域で透明性の高いフッ素系球状ポリマーを適用することで、可視波長のより広い領域でのレーザー発振の可能性が拓かれた。この研究成果については、レーザー研究, volume 46, no. 1, pp. 41–44 (2018) 及び Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) paper JTh2A.81 (2018) にて報告している。

第 4 章では、シリカナノ粒子を用いたマイクロディスク構造を作製し、そのレーザー発振を達成した。この章では、シリカナノ粒子分散溶液をベースとし、世界で初めて室温で無機—有機ハイブリッドなマイクロディスクレーザーを作製することに成功した。この研究成果については、Optics Express, volume 26, issue 6, pp. 7140–7147 (2018) 及び Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) Europe paper CE_7.5 (2017) にて報告している。

第 5 章では、ナノ粒子分散溶液によって作製されたマイクロディスク構造において、その屈折率を正確に推定する新しいモデルを開発した。波動光学と光線光学を組み合わせる新しいシミュレーションにより、従来の体積分率に着目するモデルに、偏光を考慮する理論を導入した新しい屈折率の推定手法である。この研究成果については、Optical Materials Express に現在投稿中である。

第 6 章では、液流式マイクロエッチング法の開発を行った。この手法は、単一のマイクロディスクを局所的にエッチングする手法である。本手法の適用により、フッ素系球状ポリマーの場合において、そのレーザー発振閾値を約 74 % に改善することに成功した。また、インクジェット印刷法の単一マイクロディスクの作製も可能であるという利点と組み合わせることで、より高度な集積も可能になると期待される。この研究成果については、Applied Optics, volume 59, issue 21, pp. 6340–6346 (2020) 及び Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) paper SM2O.5 (2019) 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 1.1 に示すように、ボトムアップ型のマイクロディスク作製手法であるインクジェット印刷法

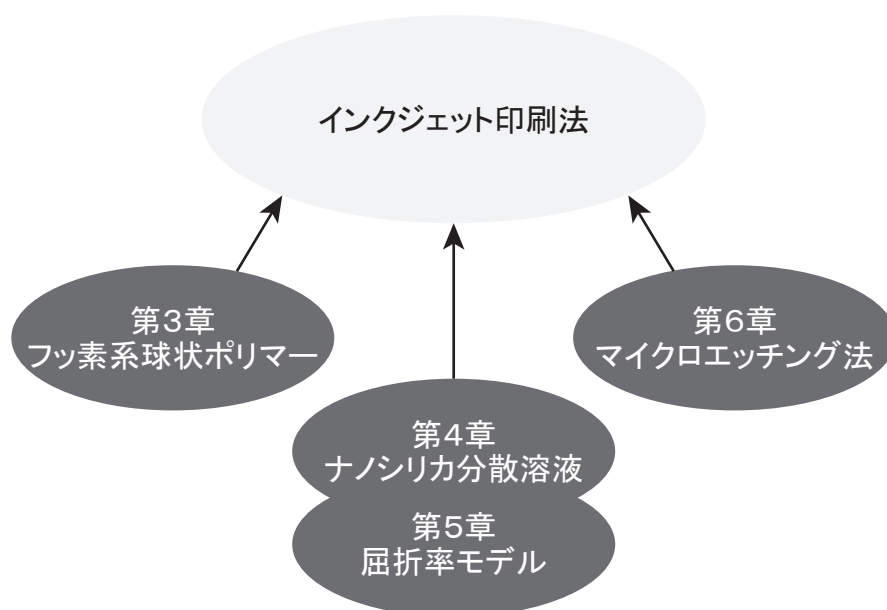


図 1.1: 各章の関係性. インクジェット印刷法が本論文の中核をなす.

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、本論文にてマイクロディスク構造を作製するために新しく用いた材料について、その名称や特性についての概観を説明する。次に、本論文において作製するマイクロディスク構造について、光共振器の観点からその光閉じ込めの様態とモードについて理論を述べる。その後、光共振器内においてレーザー発振が起こる過程について概要を述べる。また、本論文の主題となる、マイクロディスク構造を作製するための、ボトムアップ型であるインクジェット技術を利用した作製手法について、装置構成やマイクロディスク構造が作製される過程について述べる。最後に、第 4 章及び第 5 章にて取り上げる、有効媒質近似理論について紹介する。

2.2. 本論文における諸材料の特性について

2.2.1 球状ポリマー

本論文では、PMMA 等の一般的な線形ポリマーと区別するために、球状ポリマーという名称を用いている。ここで、球状とはその分子構造が直鎖状ではなく多数分岐した構造をしていることを指し、このような構造をとるポリマーは樹状ポリマーや hyperbranched polymer (HBP) 等とも呼称される。このような構造をした球状ポリマーは、その分岐構造により、溶媒分散時の粘度が一般的な直鎖状ポリマーよりも低くなる、という特徴を持つ [43]。このような、低粘度という特徴はインクジェット技術による液滴の吐出に適しているため、インクジェット印刷法によるマイクロディスクの作製には球状ポリマーが適していると言える。これまで、先行研究として、トリアジン系球状ポリマー [35,36] 及びカルボキシル基を有する球状ポリマー [37–39] が報告されているのも、このような特性に基づくものである。本論文では、第 3 章及び第 6 章にて、トリアジン系球状ポリマーやカルボキシル基を有する球状ポリマーとは異なる新しい球状ポリマーとして、フッ素置換基を多数有し、高い透明性が期待されるフッ素系球状ポリマーを用いたマイクロディスクの作製のための自己形成条件の探索を行う。以上のような球状ポ

第 2. 原理

表 2.1: 球状ポリマーの種類と特性

型番	特徴	屈折率	Ref.
FZ-001	フッ素系	1.45	
TZ-001	トリアジン系	1.78	[36]
TZ-002	トリアジン系	1.82	[35]
FC-V-50	カルボキシル基	1.49	[37]

表 2.2: シリカナノ粒子分散溶液の分類

型番	分散質	粒子形状	粒子直径	分散媒
FN-107M	シリカナノ粒子	非球形	20 nm	PGME を
	+			主とする
	アクリル系オリゴマー			混合溶媒
MEK-ST-40	シリカナノ粒子	球形	12 nm	MEK
MEK-ST-UP	シリカナノ粒子	非球形	12 nm	MEK
PGM-ST	シリカナノ粒子	球形	12 nm	PGME
PGM-ST-UP	シリカナノ粒子	非球形	12 nm	PGME

リマーについて、表 2.1 にまとめる．なお、これらの球状ポリマーは日産化学株式会社様より提供していただいた．

2.2.2 シリカナノ粒子分散溶液

本論文の第 4 章及び第 5 章では、インクジェット印刷法においてシリカのナノ粒子を分散した溶液を用いる．このようなナノ粒子を分散させた溶液のことをゾルと呼称する場合もある．ゾルとは液体を分散媒とするコロイド溶液のことであり、本論文におけるシリカナノ粒子分散溶液は有機溶媒を分散媒とするゾルにあたる．本論文で用いるシリカナノ粒子分散溶液は、分散媒及び分散質によって、表 2.2 のように分類される．なお、MEK は methyl ethyl ketone, PGME は propylene glycol monomethyl ether の略称である．表 2.2 のように、本論文で用いるシリカナノ粒子分散溶液は、主に分散質、粒子形状、粒子直径が異なる．これらのナノ粒子分散溶液はどれも、球状ポリマー溶液よりも粘度が低く、その点については

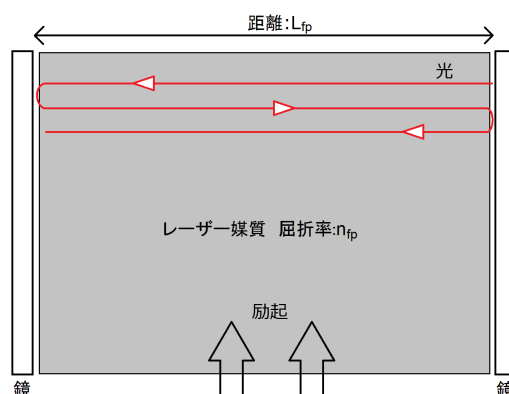


図 2.1: ファブリペロー型共振器の模式図

インクジェット印刷法に適していると言える。しかし，ナノ粒子分散溶液は乾燥時の振る舞いがポリマー溶液とは異なり，一度凝集してしまったナノ粒子群を再び分散させることがポリマーよりも困難である点に注意して扱う必要がある。なお，これらのナノシリカ分散溶液は日産化学株式会社様より提供していただいた。

2.3. 光共振器

2.3.1 ファブリペロー型光共振器

最も代表的な光共振器としては，図 2.1 に示すような 2 枚の鏡とレーザー媒質で構成されたファブリペロー型共振器がある。これを用いてレーザー発振の原理について説明する。ファブリペロー型共振器内では，鏡に垂直な方向に進行する光は反射によって共振器内部に閉じ込められる。閉じ込められた光は共振器内のレーザー媒質中を何度も通過し，その度に光強度が増幅されていく。このように光の増幅を担うのがレーザー媒質であり，色素やガス，無機酸化物系の結晶等が主に用いられる。レーザー媒質は外部から光や電流等によって励起されて初めて増幅作用を起こす。この増幅作用については，2.4 節にてより詳しく述べる。鏡によって閉じ込められるのは，その鏡の距離に応じて決定される共振条件を満たし，

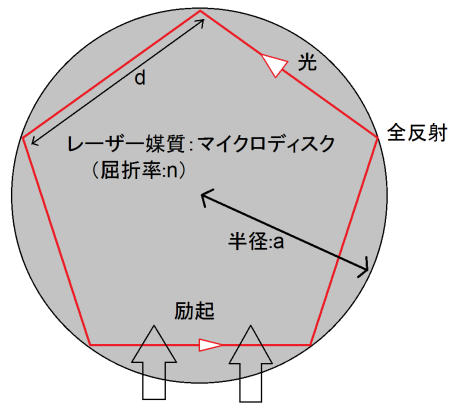


図 2.2: マイクロディスクにおける WGMs の模式図.

定在波を作る光のみである．ファブリペロー型共振器における共振条件は，

$$m_{\text{FP}} \frac{\lambda_{\text{FP}}}{n_{\text{FP}}} = 2L \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.1)$$

で表される．ここで， m_{FP} は自然数， λ_{FP} は真空中における光の波長， n_{FP} はレーザー媒質の屈折率， L は 2 枚の鏡の間の距離である．このとき， m_{FP} で定まる光の状態をモードと言う．モードは共振器内での光の状態，電磁界の分布を示すパラメーターである．

2.3.2 マイクロキャビティ

既に述べたように，マイクロキャビティは WGMs というモードをサポートする光共振器の 1 種である．マイクロキャビティにおける光の閉じ込めは，WGMs による円を基調とした周回的な軌道において起こり，全反射によって導波される点が特徴的である．この様子をマイクロディスクを用いて模式図に表すと，図 2.2 のようになる．全反射によって導波されるためには，マイクロキャビティの屈折率が，周辺よりも高い必要がある．特に本論文では，屈折率が比較的低いマイクロディスクを主題としているため，このような全反射条件を達成するための設計が

第 2. 原理

必要であった。図 2.2 に示す状況では、マイクロディスクにおける共振条件は、

$$m \frac{\lambda}{n} = N d \quad (m = 1, 2, 3, \dots), \quad (2.2)$$

$$d = 2 R \sin\left(\frac{\pi}{N}\right) \quad (2.3)$$

となる。ここで、 m は自然数、 λ は真空中における光の波長、 n はマイクロディスクの屈折率、 N は光の反射の回数、 d は光が 1 回反射する毎に進む距離、 R はマイクロディスクの半径である。この条件において $N \rightarrow \infty$ となり光が外周に沿って多数反射する光路を考えると、 $Nd \rightarrow 2\pi R$ となり、共振条件は、

$$m \frac{\lambda}{n} = 2\pi R \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.4)$$

となる。ここで例として示したマイクロディスクに限らず、一般的にマイクロキャビティではその共振器の直径は十数 μm から百数十 μm 程度であり、可視領域における光の波長との比を考えると、 $N \rightarrow \infty$ という近似は十分に満たされる。また同時に、 m も非常に大きくなるため、WGMs においてモード数 m が議論されることは少ない。

図 2.2 のマイクロディスク中の WGMs における相隣り合うモード間の間隔を考える [44]。屈折率 n が一定であると仮定して式 2.4 の微分を取ると、

$$\Delta m \frac{\lambda}{n} + m \frac{\Delta \lambda}{n} = 0 \quad (2.5)$$

となり、 m は自然数であるので $\Delta m = 1$ とすると、

$$m \Delta \lambda + \lambda = 0 \quad (2.6)$$

となる。ここに式 (2.4) を代入して m を消去し整理すると、

$$\Delta \lambda = -\frac{\lambda^2}{2\pi n R} \quad (2.7)$$

という式を得る。ここで式 (2.7) 右辺の負号は、 m が増えると λ が減ることを示している。このモード同士の間隔を free spectral range (FSR) とも呼ぶ。なお、このようにモードを議論する場合には、マイクロディスクの屈折率 n ではなく、波長 λ のモードにおける実効屈折率 n_{eff} を用いることもある。実効屈折率 n_{eff} はマ

マイクロディスクの屈折率 n よりも小さくなるため、条件によってはマイクロディスクの屈折率 n では式 (2.7) を満たさない場合が存在する。

本論文では、マイクロディスクを印刷作製する際にインクにレーザー色素を添加し、光励起することで WGMs によるレーザー発振を目指す。光励起によるマイクロディスクからの光信号スペクトルを測定した後、そのモード間隔 FSR を計測し、それが式 (2.7) によって与えられる理論値とよく一致する場合、そのスペクトルが WGMs に由来する光閉じ込めによるものであることを示す根拠の 1 つとなる。

2.4. レーザー

ここでは、光共振器内に閉じ込められた光が増幅されレーザー発振する過程について説明するために、4 準位系を例として取り上げる。

まず、レーザー光が誘導放出によって増幅されるためには、反転分布と呼ばれる状態を作り出す必要がある。図 2.3 のような 4 準位系では、準位 1 と 2 それぞれでの電子密度 N_1 と N_2 について、 $N_1 < N_2$ となる状態が反転分布状態である。このように、反転分布とは、下準位と上準位の電子密度が、熱平衡状態では通常 $N_1 > N_2$ であるのに対して逆転している状態を指す。この反転分布状態が形成されている空間中を周波数 ν の光が伝搬すると、光が吸収されて減衰し電子が準位 1 から準位 2 へと励起される割合よりも、光が誘導放出により増強され電子が準位 2 から準位 1 へと緩和される割合の方が高くなり、結果として光が増幅される。この増幅現象によってレーザー発振が観測される。このような反転分布状態は、自然的には形成されず、外部からのエネルギーの投入が必要である。図 2.3 ではこのエネルギーの投入をポンピングと表現している。ポンピングは励起とも呼ばれ、光によってこのポンピングを行う場合を光励起、電流による場合を電流励起とも呼ぶ。図 2.3 で取り上げた 4 準位系では、このポンピングは反転分布を形成する準位 1 と 2 とは異なる準位 0 と 3 の間で行われる。このようにシステム全体に関わる準位が 4 つあることからこの系は 4 準位系と呼ばれており、準位 0 と 1 が共通の系は 3 準位系として区別される。なお、準位 3 から 2、及び準位 1 から 0 への

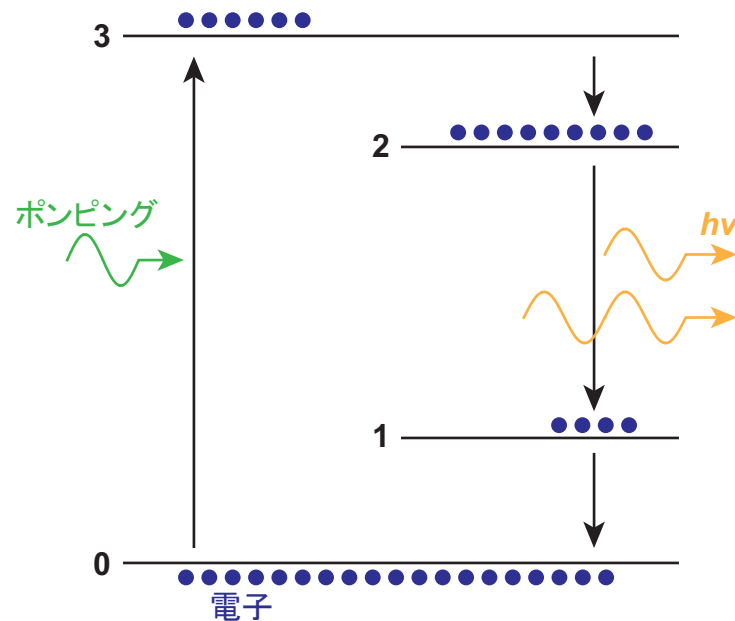


図 2.3: 4 準位系の模式図

緩和は一般に非輻射でありかつ緩和速度が大きい。

以上のように、ポンピングによって投入されたエネルギーにより反転分布が形成されることで、その空間を光が伝搬すると誘導放出によって光が増幅される。反転分布が形成された空間に光を閉じ込める効果は、2.3 節にて説明した光共振器によって実現される。そのため、光共振器の構成による損失等が生じ、 $N_1 \approx N_2$ のような場合には反転分布による光の増幅と光共振器の損失とが相殺し、システム全体としてはレーザー発振に至らない。このように、レーザー発振のためのシステム全体における損失も考慮してレーザー発振に至る N_1 を考えた場合、この N_1 を実現するために必要なポンピングのための投入エネルギーを閾値と言う。システムは、この閾値を超えるエネルギーでポンピングする場合にのみレーザー発振する。実験的にこの閾値を求める場合には、投入エネルギーを変えながらそのシステムの出力の变化を測定する手法がよく用いられる。一般に、システムでレーザー発振が起きている場合、その出力には次の 2 つの特徴が表れる。

- スペクトルの狭帯域化
- 出力光強度の非線形な増大

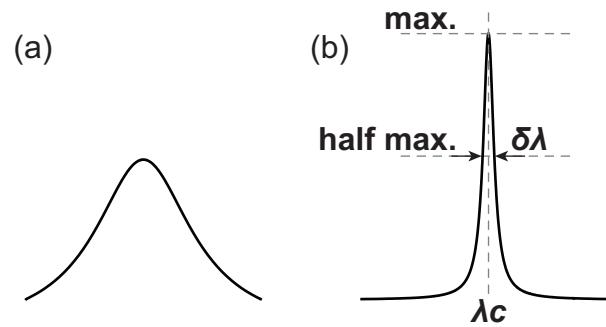


図 2.4: (a) レーザー発振していない状態のスペクトルの模式図. (b) レーザー発振している状態のスペクトルの模式図.

これらの様子を図 2.4 に示す. システムがレーザー発振していないとき, 図 2.4(a) のように一般的にレーザー発振している状態よりも線幅が広いスペクトルが観測される. それに対して, レーザー発振しているときには, 図 2.4(b) のように線幅が狭く鋭いピークが表れる. どのような波長でピークが表れるかは, 2.3 節にて述べたように光共振器の構成等によって定まる. この, レーザー発振していないときとレーザー発振しているときの間で, その出力が非線形的に大きく増大する様子が図 2.4(a) から (b) への変化で表現されている. これらの変化が観測された場合, それらを間接的な証拠としてシステムがレーザー発振していると結論付ける. また, レーザー光はカメラあるいは肉眼等で観測すると明暗パターンが見られることがある. このような明暗をスペックルと呼び, これが観察されたことをレーザー発振の根拠のひとつとする場合もある.

図 2.4(b) のように狭帯域化したレーザー発振していると考えられるスペクトルが観測された場合, その鋭さから Q 値を推定することが可能である. このとき, 狭帯域化したピークが左右対称であれば, 線幅は full width at half maximum (FWHM) から計算される. FWHM を正確に求めるために, 測定データにフィッティングを行う場合もある. この FWHM ($\delta\lambda$) と, ピークの中心波長 λ_c より, 以下の式で線幅から推定される Q 値 (Q_w) が計算される.

$$Q_w = \frac{\lambda_c}{\delta\lambda} \quad (2.8)$$

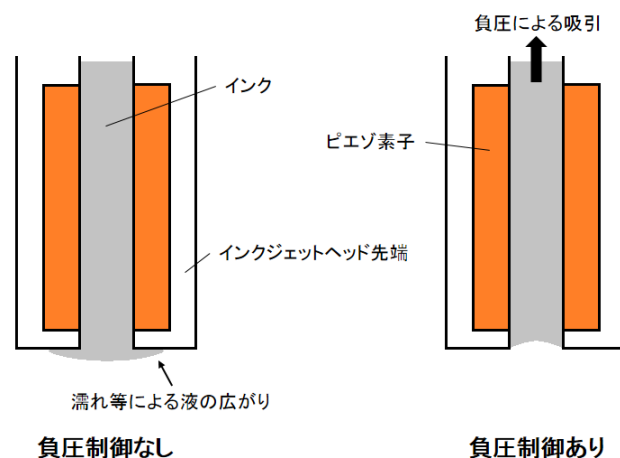


図 2.5: 負圧の有無によるノズルの吐出口部分における濡れの変化

2.5. インクジェット印刷法

ここでは、本論文の主幹的技術であるインクジェット技術を利用したマイクロディスクの作製手法であるインクジェット印刷法について説明する．インクジェット印刷法では、ピエゾ素子駆動型のインクジェットノズルを使用しており、ノズルに内装されたピエゾ素子は外部電源からパルス電圧の供給を受け、電圧が印加されている間ピエゾ素子の特徴として膨張するためノズル内の圧力室は圧迫され、圧力室内のインクが吐出口から押し出され、吐出された液滴は基板上に着弾し乾燥する．このとき吐出される液滴の量は、吐出口の直径にもよるが非常に少なく、本論文で使用したノズルと溶液の組み合わせの場合では着弾時の直径は $100\ \mu\text{m}$ 前後となるので、これによって $100\ \mu\text{m}$ 前後の大きさの物体をインクジェット技術によって作製することが可能となる．インクジェット印刷法では図 2.5 に示すように吐出口でのインクの濡れによる影響を緩和しインクの吐出を安定化するために、インク供給部分に圧力ドライバーを接続して負圧を掛けている．図 2.5 に示すように、負圧が無いとインクの濡れによって吐出が不安定になったりサテライトと呼ばれる微小液滴が発生する場合があります、また負圧が強すぎると液滴の吐出を妨げてしまうので、負圧はノズルやインクに合わせて調整する必要がある．更に、インクをノズルに供給する際のシリンダー内の液面とノズル吐出口との上下

第 2. 原理

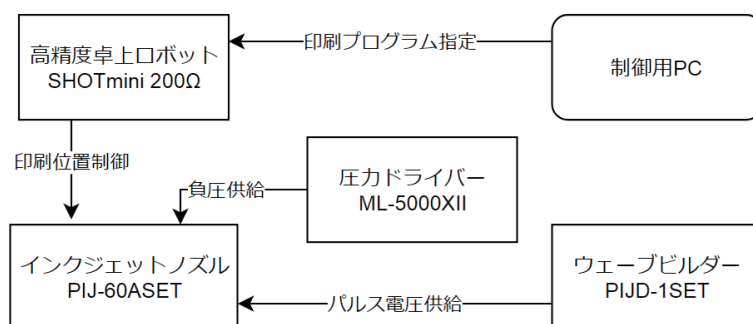


図 2.6: インクジェット印刷法における装置構成を表したブロック図

の位置関係によっても吐出口でのインクの濡れが変化するため、負圧と同時にシリンドラーの位置にも注意する必要がある。インクジェットによる吐出には、比較的粘度の低い溶液が適しており、粘度が高くなると安定した吐出条件が得られない場合が存在する。また、溶液の蒸発速度が早すぎる場合にも、吐出が不安定になってしまう。

以上を考慮して、パルス電圧、パルス幅、負圧、溶液の粘度や蒸発速度等を総合してインクジェットによる吐出パラメーターを最適化することで、初めて安定した吐出が得られ、マイクロディスクの作製が可能となる。インクジェットノズルは高精度卓上ロボットのアーム部分に固定されているので、ロボットを移動させることで基板上に必要な位置に液滴を吐出・滴下することが可能となる。このロボットの動作は専用のプログラムによって PC から制御され、ノズルの移動方向、移動速度、基板との距離等を最適化することで安定したマイクロディスクの作製が可能となる。以上のインクジェット印刷法における各装置とそれらの繋がりを、装置の例を含めブロック図で表したものを図 2.6 に示す。

インクジェット印刷法によってマイクロディスクを作製する場合には、インクとしてマイクロディスクを構成する物質を溶解・分散させた溶液を使用し、このインクは吐出され基板上に着弾したのち、溶媒が蒸発し溶質・分散質が残留することでマイクロディスクを形成する。このときマイクロディスクの形状および表面状態は液体であるインクの表面張力によって自己形成的に形作られ、ほぼ真円で滑らかになる。この液滴が乾燥する過程を図 2.7 に示す。図 2.7 に示したように液滴の乾燥はいくつかのステップに分けて考えることができる。まず基板上に着

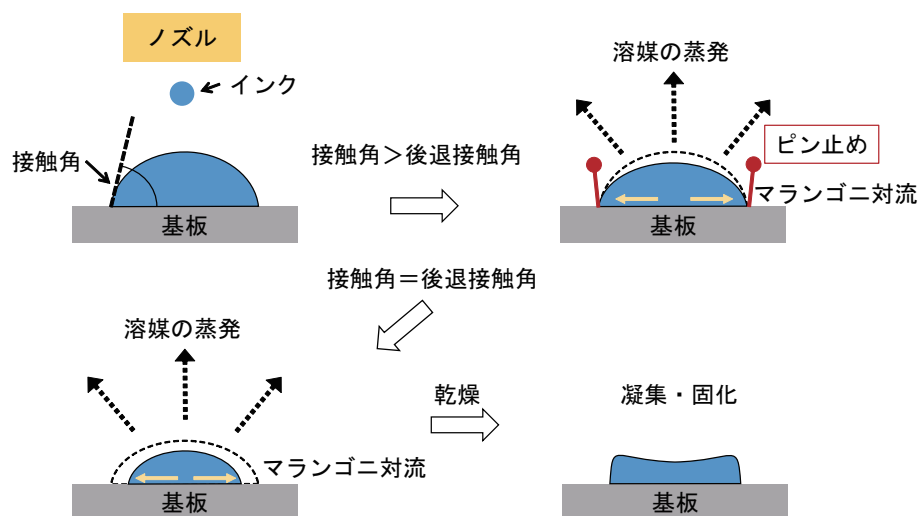


図 2.7: 基板上の液滴が乾燥する過程を段階毎に示した模式図

弾した液滴は、基板・液滴・空気の3種類の材料の表面エネルギーによって定まる濡れ・接触角になるまで広がり、このときの接触角を特に前進接触角という。この後、液滴中の溶媒の乾燥が進行し液滴の体積が縮小するが、このとき接触角が後退接触角という角度になるまではピン止め現象が起きて液滴のふちの位置が固定されたまま高さが減少していく。接触角が後退接触角まで小さくなると、ピン止めが外れ後退接触角のまま液滴のふちが移動することで体積が減るが、このふちの移動が生じるとマイクロディスクのエッジ部分の形状が歪んでしまう。このように溶媒が乾燥し体積が縮小している間、液滴の内部では、溶媒の乾燥は液滴の表面でしか起こらないために液滴の表面と内部に濃度勾配が生じる。この濃度勾配に起因して、液滴の内部ではマランゴニ対流と呼ばれる液体の流れが発生し、液体が内部から表面へと移動することによって液滴外縁部が盛り上がったような形状となり、この現象をコーヒーリングエフェクトとも呼ぶ。これまでのインクジェット印刷法に対しての研究により、特に粘度が低いほどよりふちが盛り上がった形状となると考えられている。一方で、溶液の粘度が高い場合にはこの現象はほとんど見られない。

2.6. 有効媒質近似

複数の材質が混合された材料の、全体としての平均的な屈折率は、有効媒質近似と呼ばれる理論によってこれまで表現されてきた [45–47]. 有効媒質近似は effective medium approximation (EMA) の訳語であり、与えられる平均的な屈折率は英語名のように実効屈折率とも呼ばれる. しかし、本論文においては、光共振器におけるモードを表す実効屈折率と混同しないために、平均的な屈折率と呼ぶ.

有効媒質近似にはいくつかの理論があり、複数の理論式がこれまでに提案されてきた. それらの基礎となる、物質の屈折率と誘電分極を結びつける理論として Lorentz–Lorenz の式が存在する.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (2.9)$$

ここで n は物質の屈折率、 N は単位体積当たりの分子数、 α は分子当たりの平均分極率である. この式は、Clausius—Mossotti の関係と呼ばれるものを屈折率で書き換えたものである. 式 (2.9) によれば、物質の屈折率は分子当たりの分極率 α と体積当たりの分子数 N で決まるので、空間中に体積分率 P_i ($\sum_i P_i = 1$) で複数種類の材質 $i = 1, 2, \dots$ が存在する場合、その混合物の見かけ上の平均的な屈折率 $\bar{n}$ については、複数の材質それぞれの分子数及び分極率の平均として、

$$\frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \sum_i \frac{4\pi}{3} N_i P_i \alpha_i = \sum_i P_i \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \quad (2.10)$$

と与えられる、と考えるのが拡張された Lorentz–Lorenz の式である.

この拡張において、材質 $i = 1, 2, \dots$ が、屈折率 n_m の母材 m 中に少量分散した状態を仮定すると、以下のような式が得られる.

$$\frac{\bar{n}^2 - n_m^2}{\bar{n}^2 + 2n_m^2} = \sum_i P_i \frac{n_i^2 - n_m^2}{n_i^2 + 2n_m^2} \quad (2.11)$$

これを Maxwell–Garnett の式と呼ぶ. この式はその仮定通り、混合物の大半を母材 m が占め、その他の材質が少量である場合によい近似を与えるとされる.

一方、拡張において、材質 $i = 1, 2, \dots$ が、屈折率 $\bar{n}$ の混合物に分散している、という状態を仮定すると、以下のような式が得られる.

$$0 = \sum_i P_i \frac{n_i^2 - \bar{n}^2}{n_i^2 + 2\bar{n}^2} \quad (2.12)$$

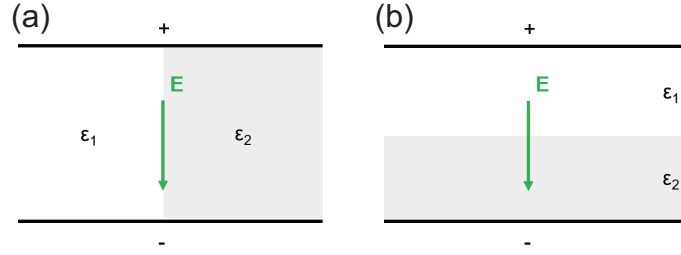


図 2.8: 遮蔽効果における特徴的な状況を表した模式図. (a) 電界と材質界面が平行. (b) 電界と材質界面が垂直.

この式を Bruggeman の式と呼ぶ. このモデルは, ある種の逆説的な仮定に基づくものであるが, 幅広い状況に置いてよい近似を与えるとされている.

以上のような, Lorentz–Lorenz の式を元にした有効媒質近似は, 材質それぞれの屈折率とそれらの混合割合のみを議論している. これに対して, これに偏光と材質界面の関係によって生じる, 遮蔽効果と呼ばれるものを導入した以下の式が存在する [48].

$$\bar{n}^2 = \frac{n_1^2 n_2^2 + \kappa \bar{n}^2 (P_1 n_1^2 + P_2 n_2^2)}{\kappa \bar{n}^2 + (P_1 n_2^2 + P_2 n_1^2)}, \quad (2.13)$$

$$\kappa = \frac{1 - q}{q} \quad (2.14)$$

ここで, $\bar{n}$ は遮蔽効果を考慮したモデルによって得られる平均的屈折率, n_1 と n_2 はそれぞれ材質 1 と 2 の屈折率, P_1 と P_2 はそれぞれ材質 1 と 2 の体積分率で ($P_1 + P_2 = 1$) を満たし, κ は媒介変数で, q は遮蔽因子と呼ばれ遮蔽効果の大きさを表し ($0 \leq q \leq 1$) である. このモデルでは, Bruggeman の式は全方向の等方的で $q = 1/3$ と表現される. 図 2.8 に示すように, この遮蔽因子については, $q = 0$ のとき電界は 2 つの材質 1 と 2 の境界に平行である状態を表し, $q = 1$ のときは垂直となる. このように, 偏光と材質界面の関係によって遮蔽因子 q が変わり, そのため同じ材質で同じ体積分率であっても平均的な屈折率が変化することを表すものが, 遮蔽効果である.

2.7. まとめ

以上，本章では，本論文中にて参照される諸理論，及び本論文の中核をなすインクジェット印刷法について詳述した．

第3章 フッ素系球状ポリマーを用いたマイクロディスクのレーザー発振評価

3.1. 序論

インクジェット印刷法によるポリマーマイクロディスクは、10 wt.%近い高濃度と低粘度が両立できる高分子の溶液でのみ、ワンショットによるマイクロディスク（あるいはマイクロトロイド）の形状を自己形成できるため、これを満たすような HBP を用いて研究が行われてきた。これまで、トリアジン系の骨格を有する TZ-001 ($n = 1.78$) [36] 及び TZ-002 ($n = 1.82$) [35], そして構造中にカルボキシル基を有する FC-V-50 ($n = 1.49$) [37–39] 等の球状ポリマーについて、溶媒の最適化やインクジェット吐出条件、また基板の濡れ条件の最適化により、マイクロディスク構造の自己形成の条件が明らかにされてきた。最も良好な自己形成を示した TZ-001 では、マイクロディスクの屈折率が高いため、印刷の基板となるクラッド材料の選択性が高く、そのため印刷時の相溶性の問題や濡れの条件も解決しやすい。WGMs における最も高い Q 値もこの材料で達成された。一方で、TZ-001 及び TZ-002 の場合、特に波長 600 nm 以下の可視領域においては吸収が大きいためにレーザー発振が得にくい等、光学的パフォーマンスにおいて課題があった。そのために、TZ-001 ではレーザー発振波長は 800 nm の近赤外領域のみとなっていた。また、FC-V-50 の場合は発振波長域を 600 nm までは拡大できたものの、波長 500 nm 以下の比較的短波長域では吸収を無視できなかった。

そこで、本章では、これまでの球状ポリマーよりも高い透明性が期待される、フッ素系球状ポリマーを用いたマイクロディスクレーザーの作製を試みた。まず、フッ素系球状ポリマーの材料特性を調査し、その後インクジェット印刷法によってマイクロディスク構造を自己形成するための条件探索を行った。最後に、レーザー色素を添加したマイクロディスクレーザーを作製し、その性能を評価した。これは、常温・大気圧下でより広い波長範囲で発振するマイクロディスクレーザーを作製するための重要な知見である。

3.2. フッ素系球状ポリマーの材料特性について

フッ素系球状ポリマー FZ-001（日産化学株式会社）は HBP の一種で、各枝の末端にフッ素置換基を有する。その屈折率は、HBP としては非常に低く $n = 1.45$

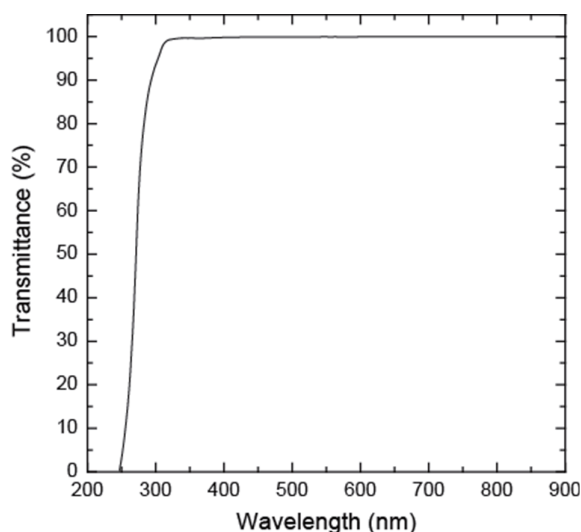


図 3.1: 分光光度計による FZ-001 の透過率の波長依存性の測定結果.

とシリカとほぼ同じたため、光ファイバー等のシリカをベースとする光学機器とのカップリング等が容易である．一方で、WGMs で光を閉じ込めるためには、これよりも低い屈折率の材料を基板とする必要が生じる．この基板に関する課題は第 6 章におけるエッチングによって解決された．

まず、FZ-001 の光透過性について評価を行った．分光光度計（V-630，日本分光）を用いたサンプル溶液の透過率の測定を行った．サンプル溶液は FZ-001 を溶媒 1,4-dioxane に 20 wt.% 添加したものをを用い、光路長が 1 cm の石英セルにセットされた．ベースラインは無添加の 1,4-dioxane を用いて取得した．図 3.1 は得られた FZ-001 の各波長に対する透過率の特性である．透過率は FZ-001 が 100 wt.% と等価になるよう換算してある．結果として、紫外領域から近赤外領域の広い範囲で透過性を有することが確認でき、短波長側においては紫外領域の約 250 nm から透過性を示し、約 320 nm から長波長側では 99 % 以上の高い透過率が得られることが分かった．したがって、FZ-001 は可視域から近紫外域の広い範囲での使用に関して低損失が見込まれることが示された．

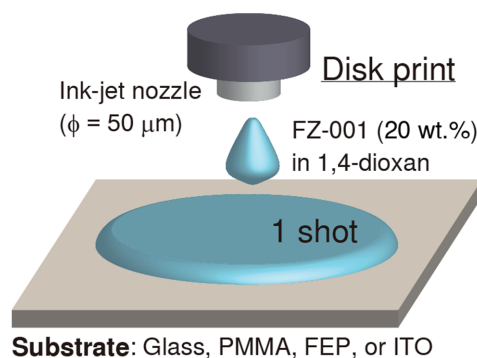


図 3.2: インクジェット印刷法によるマイクロディスク印刷の模式図.

3.3. フッ素系球状ポリマーによるマイクロディスクの作製について

次に、FZ-001 マイクロディスクを自己形成するための条件探索を行った。本章では、作製した FZ-001 マイクロディスク自体の基礎的評価を容易に行うため、基板への直接印刷を行う手法を採用した。初めに、インクジェット技術によって 1 ショット印刷で良好なマイクロディスク構造が形成できる基板の調査を行った。マイクロディスクの形状や大きさの決定には、印刷対象の基板とインクの濡れ性が大きく関係する。濡れ性が大きいと濡れ広がりディスク直径が大きく、平面方向に対する真円度が低下し歪んだ形状になりやすい。一方で、濡れ性が低いと直径が小さく、真円度の高い形状となりやすい。以上のように、基板に関する調査は重要である。用いた基板の基材は、PMMA、石英ガラス、fluorinated ethylene propylene (FEP)、indium tin oxide (ITO) の 4 種類である。

図 3.2 はインクジェット印刷法によるマイクロディスクの作製プロセスである。図 3.2 のように、ディスクをインクジェット技術により 1 ショット吐出で印刷した。ディスクには、溶媒 1,4-dioxane に FZ-001 を 20 wt.% 溶解させたインクを用いた。これは、先行研究のトリアジン系球状ポリマーの場合 (10 wt.%) [36] と比較して、2 倍の濃度である。濃度が高い場合、印刷したマイクロディスクがより厚くなり、安定した WGMs のサポートが見込まれる等の利点がある。このように濃度が高くなった理由としては、フッ素系球状ポリマーの溶媒分散性の高さ、

第 3. フッ素系球状ポリマーを用いたマイクロディスクのレーザー発振評価

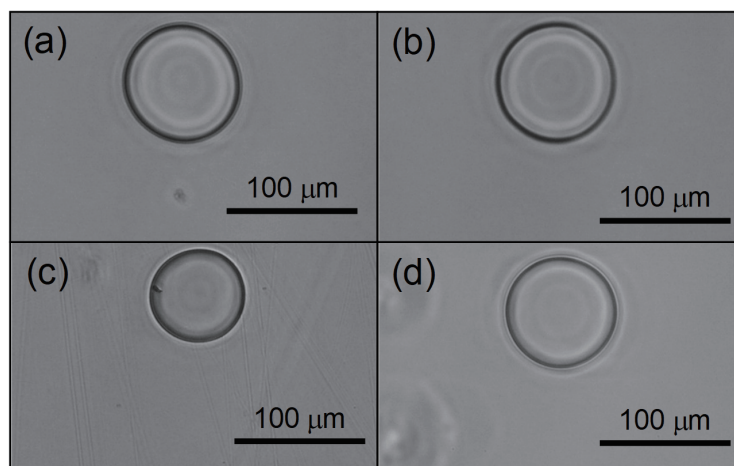


図 3.3: (a) PMMA, (b) 石英ガラス, (c) FEP, (d) ITO 基板に印刷した FZ-001 マイクロディスクの光学顕微鏡像.

溶解後の粘度の低さが挙げられる. すなわち, FZ-001 は, レーザー発振波長帯の拡張だけでなく, 印刷作製するマイクロディスクの構造においても有意義な材料である. FZ-001 マイクロディスクの印刷には, ピエゾ制御インクジェットシステム (IJK-200s, Microjet) と高精細位置制御ロボットシステム (SHOTmini SL, Musashi Engineering, Inc.) が用いられた. インクジェットノズルと印刷対象基板までの距離は約 1 mm とした. インクジェットヘッドの移動速度は乱流による吐出ドロップ位置の乱れを軽減するために 2 mm/s とした. インクジェットノズルは吐出口径 50 μm 直径のものが用いられた. 吐出条件探索の結果, 電圧 183.6 V, パルス幅 59.0 μs のピエゾ制御において, 安定したインクジェットの吐出が得られることが明らかとなった.

図 3.3(a) から (d) は, それぞれ PMMA ($n = 1.49$ at 600 nm), 石英ガラス ($n = 1.46$ at 600 nm), FEP ($n = 1.34$ at 600 nm), ITO ($n = 1.88$ at 600 nm) 基板上に印刷した FZ-001 マイクロディスクそれぞれの光学顕微鏡像である. いずれの基板においても円形の良好なマイクロディスクが形成され, FZ-001:1,4-dioxane インクは基板を限定せず用いることが可能であることが確認された. 印刷されたマイクロディスクの直径はそれぞれ, PMMA にて 90 μm , 石英ガラスにて 90 μm , FEP にて 76 μm , ITO にて 90 μm であった. これら 4 種類の中では, FEP 基板上

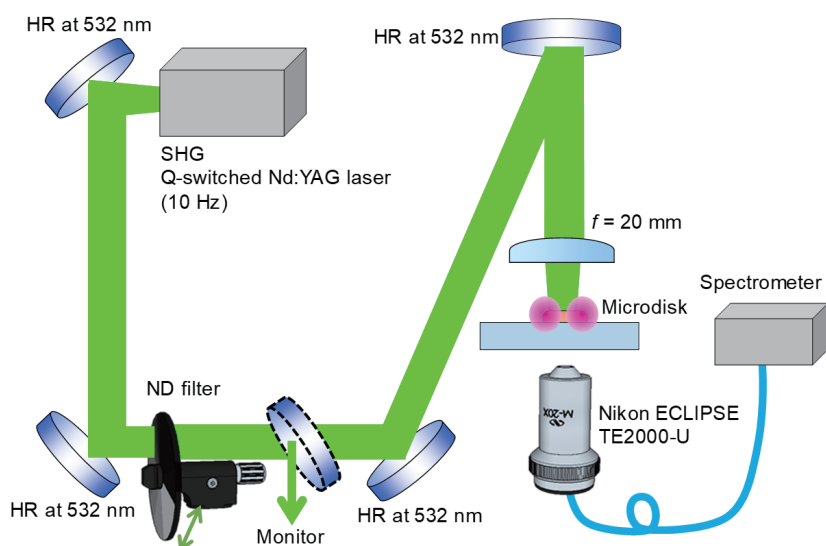


図 3.4: WGMs レーザー発振を調査するための実験装置図.

において最も小さな直径のマイクロディスクが形成された。直径サイズが小さければ式 (2.7) に示されているように FSR を大きくでき、WGMs でのレーザー発振が達成された際に測定評価が容易になるため、本章では FEP 基板を用いた FZ-001 マイクロディスクをターゲットとして評価を進めた。また、FSR が大きい場合、例えばスペクトルシフトを利用するタイプのバイオセンサー等として利用すると、そのセンシング範囲が大きくなる等の利点も存在する。あるいは、発振するモード数が少なくなることで、モード競合が減少しレーザー発振の効率改善等も見込まれる。

3.4. WGMs によるレーザー発振評価について

レーザー発振評価におけるマイクロディスクのインクは、1,4-dioxane に FZ-001 を 20 wt.% とレーザー色素 pyromethene 597 (Exciton Corp.) を 5.0 mmol/l 溶解させたインクを用い、FEP 基板上に印刷された。マイクロディスク形成後の色素濃度は約 25 mmol/l である。レーザー発振評価には、直径サイズが 70 μm のマイクロディスクを用いた。図 3.4 は、レーザー発振における実験構成を示す。励起

第 3. フッ素系球状ポリマーを用いたマイクロディスクのレーザー発振評価

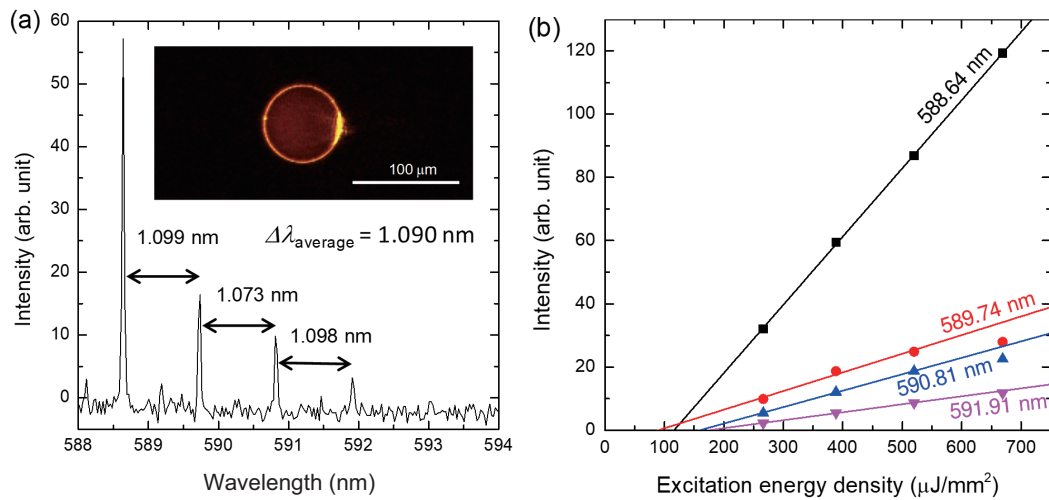


図 3.5: (a) WGMs スペクトルと WGMs レーザー発振中のマイクロディスク光学顕微鏡像. (b) その出力特性.

光源には受動 Q スイッチ Nd:YAG レーザー (PNG-002025-040, Nanolase Corp.) の第二高調波 (532 nm) が用いられた. 励起光のパルス幅と繰り返し周波数はそれぞれ 0.5 ns と 5 Hz である. 励起光強度の調整は, 回転式 ND (neutral density) フィルターを用いて行い, 強度のモニターはその直後にミラーを挿入して行った. その後, 励起光は平凸レンズ ($f = 20$ mm) を用いて直径 100 μm のスポットにまで集光されてマイクロディスクに照射された. 励起されたマイクロディスクは周囲からわずかにレーザー発振光が漏洩するので, 光学顕微鏡を用いてその発振光を集光して測定を行った. 顕微鏡の倍率は 100 倍のものを用了. レーザー発振スペクトルの測定には, 光ファイバー結合型分光器 (MS7504, Solar TII) が用いられた. 先行研究において, レーザー発振光は基板側への漏洩が大きく, 漏洩方向も基板に対して鉛直方向であり観測が容易であることが分かっている [36] ため, 基板側からの観測セットアップを用了.

図 3.5(a) は, WGMs レーザー発振におけるスペクトルと励起時の FZ-001 マイクロディスクの光学顕微鏡画像である. 図 3.5(a) 中の顕微鏡画像で示されているように, ディスクの周囲を光が伝搬し明るくなっており, また光の干渉による明暗であるスペックルが確認できるため, 円周方向に光が伝搬する WGMs によるレーザー発振が得られたことが分かる. ディスクの右側においては, 局所的な大きな

表面粗さ等により漏洩量が多くなっているため特に明るくなっている．図 3.5(a) の WGMs レーザー発振スペクトルの評価においては，サンプルに対する励起フルエンスは $3.9 \times 10^{-2} \mu\text{J}/\text{mm}^2$ とした．また，分光器の露光時間は 5 s とした．図 3.5(a) より，レーザーはマイクロディスクに添加した色素 pyrromethene 597 の蛍光ピーク波長に近い 588.64 nm を中心とした WGMs 特有の楕状のスペクトルが，600 nm から 2 nm 前後の領域にて明確に観測された．

各ピーク間から得られる縦モード間隔 $\Delta\lambda$ は，それぞれ，1.10 nm (588.64 nm から 589.74 nm)，1.07 nm (589.74 nm から 590.81 nm)，1.10 nm (590.81 nm から 591.91 nm) であり，その平均 $\Delta\lambda_{\text{average}}$ は，1.09 nm であった．そして，これは式 (2.7) で表される WGMs として光がディスクを周回する共振器の理論幅 1.092 nm とほぼ一致する．最後に，図 3.5(b) に示すように，WGMs レーザー発振時の入出力特性の評価を行った．レーザー発振が確認された 4 つのモードについてレーザー発振閾値を評価し，中でも波長 589.74 nm にて最も低い閾値 $90.1 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ が得られた．TZ-001 におけるレーザー発振閾値 [36] と比較すると 275 倍程度の高い値である．これは，研究の初期段階で作製した FZ-001 マイクロディスクの基礎評価のため，ディスクが FEP 基板に直接印刷されたことで屈折率差が 0.11 と低く基板側への光の漏洩が特に大きくなったことによる．また，FZ-001 分子中のフッ素置換基による色素消光の可能性も考えられる．しかし，その小さな屈折率差にもかかわらず明確にレーザー発振が得られ，また FZ-001 自身も極めて透明性が高いため，第 6 章で述べるように土台となる層にエッチングを施すことで低いレーザー発振閾値が期待できる．

3.5. まとめ

本章では，可視域で吸収損失の小さいマイクロディスクを実現するために，フッ素系球状ポリマー FZ-001 に着目したマイクロディスク共振器の作製およびレーザー性能の基礎的な評価を行った．光透過性評価においては，FZ-001 は，短波長側においては紫外領域の約 250 nm から透過性を示し，約 320 nm 以上の長波長側では 99 % 以上の高い透過率が得られることが分かり，可視域での使用に関しては

第 3. フッ素系球状ポリマーを用いたマイクロディスクのレーザー発振評価

低損失が見込めることが示された。次に、インクジェット技術によるマイクロディスクの印刷作製では、FZ-001 インクのポリマー濃度を 20 wt.% と高く設定したが十分に吐出が可能であり、基板も PMMA, 石英ガラス, FEP, ITO の 4 種類においては制限なく、4 種類のどの基板上においても良好なマイクロディスク構造を作製可能であることが明らかとなった。そして、WGMs レーザー発振評価においては、添加した色素 pyrromethene 597 の蛍光ピーク波長付近を中心とした WGMs 特有の楕状のスペクトルが観測され、得られた縦モード間隔 1.09 nm は WGMs として光がディスクを周回する共振器の理論幅 1.092 nm とほぼ一致することが確認された。以上より、FZ-001 によるマイクロディスク共振器のインクジェット印刷および WGMs レーザー発振が初めて達成され、可視域で吸収損失の小さいマイクロディスク共振器の実現可能性が見出された。

第4章 有機無機混合型ハイブリッド マイクロディスクレーザー

4.1. 序論

既に述べたように、マイクロディスクの製作方法や材料の組み合わせについては、これまでに多くの報告がなされている。主流のトップダウン型としては、フォトリソグラフィ法 [6,8,9,11,26]、電子線・レーザービーム露光法 [25,29,49]、ゾルゲル法 [27] 等が挙げられることは既に述べた。中でもフォトリソグラフィ法はよく使われており、高精度で同時に大量に製造するのに適している。しかし、各工程に専用の装置が必要であり、また、作製工程では材料に強い刺激を与える化学処理や高温の熱処理が必要となる。これらの処理は、材料に応力や損傷を与える可能性が高い。ガスエッチング等の化学処理での耐久性や、融点（例えばシリカで 1600°C ）やガラス転移温度（例えば PMMA で 160°C ）、軟化温度等の材料が流動する温度が材料ごとに異なるため、これらのトップダウン型では使用できる材料が限られてしまう。例えば、シリカのマイクロディスクを作製する場合、以下の 4 つの工程を経る [6,8,11,26,50]。(1) シリコン基板上の熱酸化によるシリカ層の形成、(2) 露光・現像、(3) 基板のエッチング、(4) 熱流・アニール。実際には、(4) の他、材料を溶かすことも含めて 2 つの工程で熱処理が必要となる。また、電子線・レーザービーム露光法やゾルゲル法であっても、同様の熱処理の工程が存在している。これらの限界を克服するために、著者の所属する研究グループでは近年、インクジェット印刷法によるマイクロディスクの作製技術を開発した [36–39]。インクジェット技術の特徴である大気圧下・常温でのインク吐出が可能のため、有機材料の劣化や歪みの程度、熱ストレスが抑えられる。さらに、著者の知る限り、作製された有機マイクロディスクは、非常に低いレーザー発振閾値と高い Q 値を示した [36]。

このようなトップダウン型・ボトムアップ型による、多くの材料を用いたマイクロディスクの作製がこれまで述べたように報告されている。有機系では、線形ポリマー (PMMA) [25,49] や球状ポリマー [36]、これらにレーザー色素をドーピングしたもの [36–39,49] 等が存在する。また、無機系では、シリカ [6,8,9,11,26,27]、シリコン [29]、希土類イオンをドーピングしたマイクロディスク [26,27] 等がある。マイクロディスクを構成するホスト材料とドーパント材料との組み合わせに着目すると、有機—有機または無機—無機のマイクロディスクが開発されている。とこ

ろが、有機—無機のマイクロディスクは、単一無機材料のディスクの上に有機材料を後からコーティングしたり [8]、有機元素と無機元素を合成した組成物をマイクロディスク材料として使用した応用例 [51] が報告されているものの、それ以外にはまだ開発されていないのが現状である。つまり、著者の知る限り、ドーパント材料とマイクロディスク材料を自由に組み合わせた有機—無機ハイブリッドマイクロディスクは、現在のところ存在しない。これは、既に説明したように、無機材料と有機材料では、融点とガラス転移温度・軟化温度に大きな差があり、それに伴って必要なプロセス温度が異なるためである。一方、インクジェット印刷法によるボトムアップ型は、無機材料の融点よりもはるかに低い温度で行われるため、有機材料を使用するのみに留まっていた。

本章では、以上のような点を克服し、材料の融点よりもはるかに低い室温環境下でインクジェット印刷法により無機マイクロディスクを作製する方法を確立し、有機—無機ハイブリッドマイクロディスクレーザを開発した。無機材料であるシリカを用いた場合、シリカナノ粒子を有機溶媒に分散させた溶液を用いて、インクジェット印刷法によりマイクロディスクの形状をした無機ナノ粒子凝集体を作製することに成功した。また、混合有機材料としてあらかじめレーザー色素をインクに添加することによって、レーザー発振が可能なマイクロディスクを作製した。まず、印刷したマイクロディスクの形状評価を行った。その後、光励起によるレーザー発振について評価した結果、印刷したマイクロディスクが損失の少ない光共振器として十分に機能していることが明らかとなった。著者の知る限り、室温で無機マイクロディスクを作製し、有機—無機ハイブリッドマイクロディスクレーザを作製したのは本論文が初めてのことである。

4.2. インクジェット印刷法による無機マイクロディスクの作製

ここでは、レーザーメディア用のセラミックス製造技術にヒントを得て、無機マイクロディスクの室温インクジェット印刷法を開発した。レーザー用セラミックスの製造では、化学的 [52,53]、機械的 [54] な方法で微結晶の集合体を使用する。

その後、初期の微結晶を焼結して微細な結晶間の欠陥を減らし、さらに仕上げを行うことで、光の伝搬損失が少ないレーザーセラミックスを実現している。高出力レーザー用の大型レーザーセラミックスでは、このような損失低減のための焼結処理が重要である。しかし、高出力レーザー用の大型レーザーセラミックスと異なり、微小共振器では共振器自体が非常に小さいため、焼結処理を行わずに単純に凝集した場合でも、微結晶間の欠陥による光損失の影響は軽微であると考えられる。そこで、「凝集体を作れば、それが光共振器として機能するのではないか」という仮説を立てた。また、無機材質としては、シリカが材質としての透明性が高く、熱的及び化学的な安定性にも優れており、大変魅力的である。

以上のような発想に基づいて、シリカナノ粒子を添加した溶液 FN-107M（日産化学株式会社）をインクジェット印刷法に適用することを試みた。この FN-107M は、凝集後の構造安定性のために少量のアクリル系オリゴマーを含んでいる。溶質の濃度は、PGME 溶媒中に 20 wt.% とした。これは、フッ素系球状ポリマーと同じくこれまでのインクジェット印刷法 [36] よりも高い濃度である。特にナノ粒子分散溶液の場合は、ポリマーと比較して粘度が低くなる傾向があり、FN-107M は実際にフッ素系球状ポリマーインクよりもはるかに低粘度であった。しかし、無機ナノ粒子の場合、ポリマーよりも溶質の比重が高いため、同じ重量パーセント濃度であっても印刷作製時のマイクロディスクの体積は小さくなる。ただし、後述する空孔の存在によって同じ重量のバルクよりは体積が大きくなるため、濃度、比重、空孔率の要素を全て加味して印刷後のマイクロディスクの形状を議論する必要がある。また、FN-107M 中のシリカナノ粒子の直径は約 20 nm であった。

この FN-107M 溶液は、溶媒の乾燥後には非常に低い屈折率を示すことが予想された。これは、先にも述べたように、溶媒の乾燥時、ナノ粒子が凝集するとその粒子間に空孔が生じるためである。これについて、薄膜状のサンプルにて屈折率の評価を行った。薄膜はスピコート法で作製し、溶媒蒸発後の屈折率について測定を行った。スピコートの回転条件としては、1 段目が 300 rpm で 5 s, 2 段目が 300 rpm で 60 s とすることで均質な薄膜が作製された。このスピコートで、3 cm × 3.5 cm のアクリル基板（アクリライト S-001, 三菱化学株式会社）上に薄膜を作製した。作製した薄膜について、プリズムカプラー（2010/M, Metricon

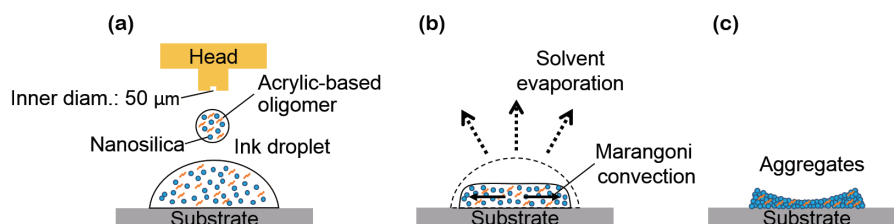


図 4.1: シリカマイクロディスクを製造するためのインクジェット印刷のプロセスとプロトコルを模式的に示したもの. (a) インク滴が基板上に吐出される. (b) 溶媒が蒸発しマランゴニ対流によって液滴の形状が変化している. (c) トロイダルディスク状の凝集体のみが基板上に残る.

Corp.) を用い、臨界反射角を測定する手法によって屈折率を計測した. 測定に使用した光源は、波長 632.8 nm の He-Ne レーザーである. 測定の結果、薄膜の屈折率として 1.30 という値を得た. これは、シリカの材質としての屈折率 ($n = 1.457$ at 632.8 nm) と比較して、非常に低い値である. これにより、FN-107M 溶液は、溶媒の蒸発後に実際に空孔が形成されることが明らかとなった. このような低い屈折率がどのように形成されているかについては、第 5 章にて詳しく述べる.

図 4.1 は、シリカナノ粒子分散溶液を用いてシリカマイクロディスクを製造するためのインクジェット印刷の工程とプロトコルを示したものである. シリカナノ粒子を分散させたインク液滴が基板上に吐出された後、(i) 溶媒のマランゴニ対流により、液滴のエッジ部分の体積がリング状に増加した. その後、(ii) 溶媒を蒸発させるとシリカナノ粒子だけが残る、トロイダルなディスク状の凝集体が形成された. 溶液の表面張力により、表面は極めて滑らかに保たれており、最大粗さは粒子直径と同じオーダーであった. このようなマイクロディスク凝集体を評価するために、基板にワンショットで直接印刷するというシンプルなマイクロディスク作製プロセスを行った. インクジェット印刷法では、電圧制御によるピエゾアクチュエーターを備えたインクジェットヘッド (MD-K-130, Microdrop Technologies) を用いた. インクジェットヘッドの吐出口の直径は 50 μm である. ピエゾドライバ (uDropC-140, HANTEC) でピエゾアクチュエーターに印加するパルス電圧の大きさとパルス幅を制御した. 吐出口には圧力ドライバー (SF-100, Microjet) によりメニスカスの負圧を掛けた. インクジェットヘッドと基板の距離は 1 mm となるよう保持された.

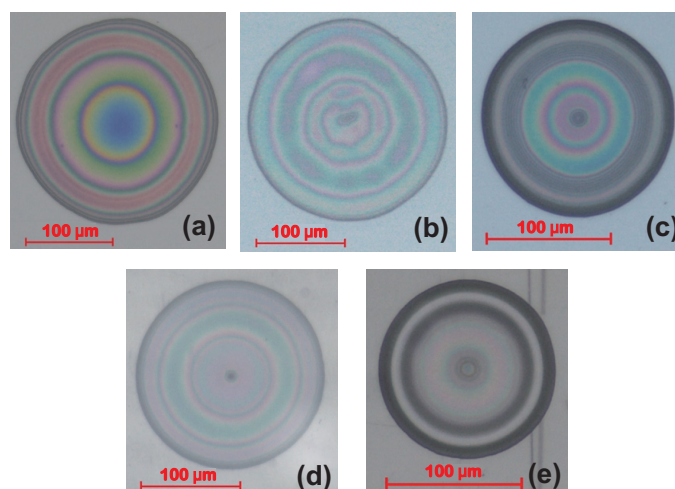


図 4.2: (a) PMMA, (b) スライドガラス, (c) ITO, (d) PET フィルム, (e) FEP フィルム上のシリカマイクロディスクの光学顕微鏡像.

まず、真円度が高く、直径が小さく、エッジが厚いマイクロディスクを自己形成するために、基板の影響に関する調査を行った。特に、ディスクのエッジ部分の厚みが多いことは、光を閉じ込めて WGMS を形成するために重要である。以下の 5 種類のサンプル基板を評価した。PMMA、ソーダライムガラス (10127101P, アズワン株式会社)、ITO, poly ethylene terephthalate (PET) フィルム、FEP (NF-0100, ダイキン工業株式会社) フィルムの 5 種類である。基板はすべてエタノールで丁寧に洗浄した。インクジェットによる吐出条件探索の結果、パルス電圧は 123.4 V、パルス幅は 26 μ s、メニスカスの吸引圧は -1.3 kPa、温度は 25°C とする条件において、安定したインクジェットの吐出が得られた。すべての基板において、この安定したパラメーターでマイクロディスクを作製した。図 4.2 は、印刷したマイクロディスクの光学顕微鏡像である。図 4.2(a), (b), (d) に示すように、PMMA、ガラス、PET 上に印刷されたマイクロディスクは、エッジが薄くて歪んでおり、吐出液滴量に対してディスク直径が大きくなることが明らかとなった。一方、図 4.2(c), (e) に示すように、ITO と FEP 上のマイクロディスクは、エッジが厚く、真円度も高い。その中でも、ITO 上のマイクロディスクの直径は、FEP 上の場合と比較すると大きい。そこで、真円度が高く、直径が小さく、エッジが厚いマイクロディスク構造を形成するのに適した基板として、FEP 基板を選択し

第 4. 有機無機混合型ハイブリッドマイクロディスクレーザー

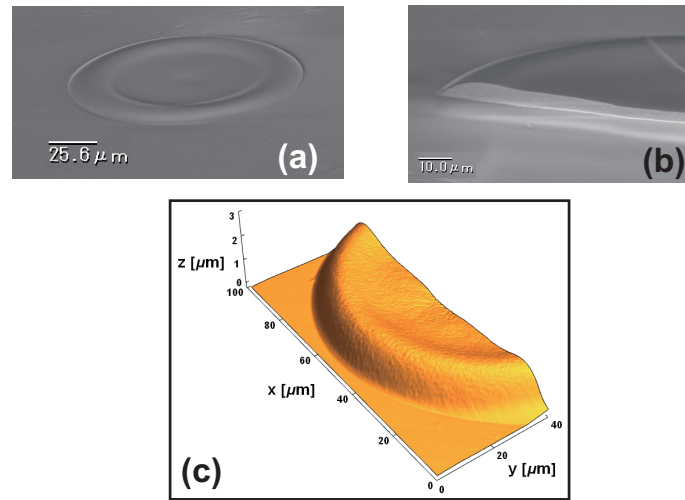


図 4.3: シリカマイクロディスクの画像. (a) SEM による概観画像, (b) 破壊されたマイクロディスクの断面の SEM 画像, (c) エッジ部分の AFM による 3D 像.

た. FEP 上では, 印刷されたマイクロディスクの半径が約 14 % の範囲で変動していたが, これは主に FEP の平坦性が低いことに起因する. この再現性は, より平面度の高い基板を用いることで改善することができる.

印刷作製されたシリカマイクロディスクの形状をより詳細に評価するために, scanning electron microscope (SEM, VE-7800, KEYENCE Corp.) と atomic force microscope (AFM, VN-8000, KEYENCE Corp.) でその 3 次元形状を解析した. 図 4.3 は, FEP 基板を用いて作製したシリカマイクロディスクの SEM 像および AFM 像である. 図 4.3(a) の SEM 像は, 加速電圧 5 kV, ワーキングディスタンス 30.8 mm, 倍率 390 倍で撮影したものである. 一方, 図 4.3(b) の SEM 像は, 加速電圧 5 kV, ワーキングディスタンス 29.1 mm, 倍率 1000 倍である. これらの SEM 像では, FEP フィルム上の強いコーヒーリング効果により, マイクロディスクのエッジがはっきりと盛り上がっていることが明らかである. 図 4.3(b) の SEM 画像から, エッジのテーパー角は 30° と推定される. この強いコーヒーリング効果と大きなテーパー角により, トロイダル状の構造が形成され, 安定した WGMs を形成することが可能であると考えられる. 他の材料におけるインクジェット印刷マイクロディスク [36, 39, 55] と比較して, FN-107M の場合にはこのコーヒーリング効果の影響がより大きい. これは, 前述した粘度の影響によるものであると考え

表 4.1: FN-107M マイクロディスクと他の RMS の比較

材料	RMS [nm]	Ref.
FN-107M	4.76	
FZ-001	(エッチング前) 1.5 (エッチング後) 4.1	第 6 章
FC-V-50	6.2	[37]
SiO ₂	(加熱前) 1.2 (加熱後) 0.2	[8]

られる．2.5 節にて述べた通り，コーヒーリング効果によるエッジ付近の盛り上がりは，濃度の不均衡に起因するマランゴニ対流によって生じるものであるが，このマランゴニ対流においては粘度が低いほど溶液は移動しやすいはずである．そのため，粘度が低いナノ粒子分散溶液ではコーヒーリング効果が大きく表れ，安定した WGMs を得られるという利点が生じると考えられる．また，図 4.3(c) の AFM 像によると，エッジ部の表面粗さに対応する root mean square (RMS) 値は約 5.83 nm であり，FN-107M の粒子径 20 nm が最密充填構造で整列した場合の理論値 2.23 nm と同程度の値となった．すなわち，粒子径 20 nm のナノ粒子による凝集体であるにも関わらず，印刷されたシリカマイクロディスクは比較的滑らかな表面であると言える．これは，インクジェット印刷法が溶液を用いることで，その表面張力によってマイクロディスク構造が自己形成的に形作られることに起因する．この RMS 値を，インクジェット印刷法による他のマイクロディスク，及び加熱処理を含むフォトリソグラフィ法で作成されたマイクロディスクと比較すると，表 4.1 のようになる．FN-107M によって作製されたマイクロディスクがナノ粒子の凝集体であることを考慮すると，本章では他の研究と同程度の良好な表面粗さが得られたことが明らかである．

4.3. 無機マイクロディスクのレーザー特性評価

インクジェット印刷法で作製されたシリカナノ粒子のマイクロディスクが光共振器として機能することを実証するために，WGMs レーザー発振を確認する実験を

第 4. 有機無機混合型ハイブリッドマイクロディスクレーザー

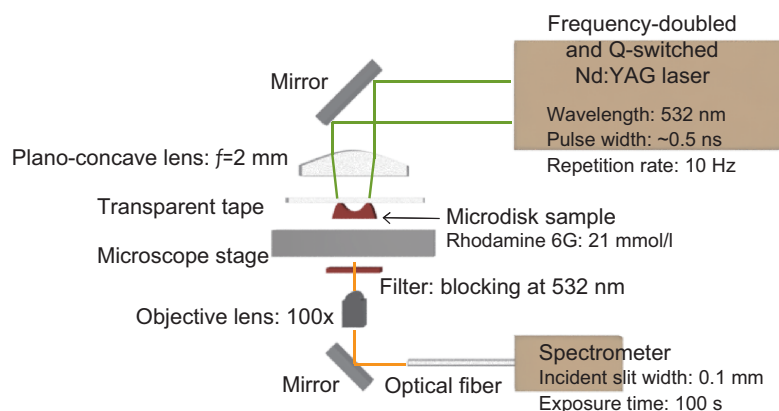


図 4.4: WGMs レーザー発振スペクトルを測定するための実験装置.

行った. 図 4.4 は, WGMs レーザー発振スペクトルを測定するための実験装置を示している. 励起光源には, Q スイッチパルス化・第二高調波化された Nd:YAG レーザー (PNG-002025-040, Nanolase Corp.) を用いた. パルス幅は約 0.5 ns, 繰り返し周波数は 10 Hz であった. 励起光は, 金属ミラーで導かれ, 焦点距離 20 mm の平凸レンズでマイクロディスクに集光された. 励起光をフィルターで除去した後, 光学顕微鏡 (ECLIPSE TE2000-U, Nikon) で 100 倍に拡大して, マイクロディスクからの信号を測定した. この発光信号に対しては, 文献のシミュレーションで示されているように底面からの観察が効率的である [36] ため, マイクロディスクの底面から観察を行った. 集められた信号は, 光ファイバ (AFS105/125Y, Thorlabs Inc.) に集光され, 分光器 (MS7504, SOLAR TII) に入力された. 分光器の入射スリット幅は 0.1 mm, 露光時間は 100 s に設定した. FN-107M インクの溶液に, レーザー色素 (rhodamine 590 perchlorate, Exciton Corp.) を 5 mmol/l 添加してゲイン材料とした. これは, 溶媒である PGME が蒸発した後では約 21 mmol/l となる. 測定用マイクロディスクは, パルス電圧 82.2 V, パルス幅 57 μ s, メニスカス吸引圧 -0.9 kPa の条件で作製した. 色素の添加によるインクジェット印刷への影響はほとんど存在しなかった. にもかかわらず, このように吐出条件が色素無しの場合から変化した理由は, インクジェットによるナノ粒子分散溶液の吐出がポリマー溶液よりも不安定なためである. なお, 作製したマイクロディスクの屈

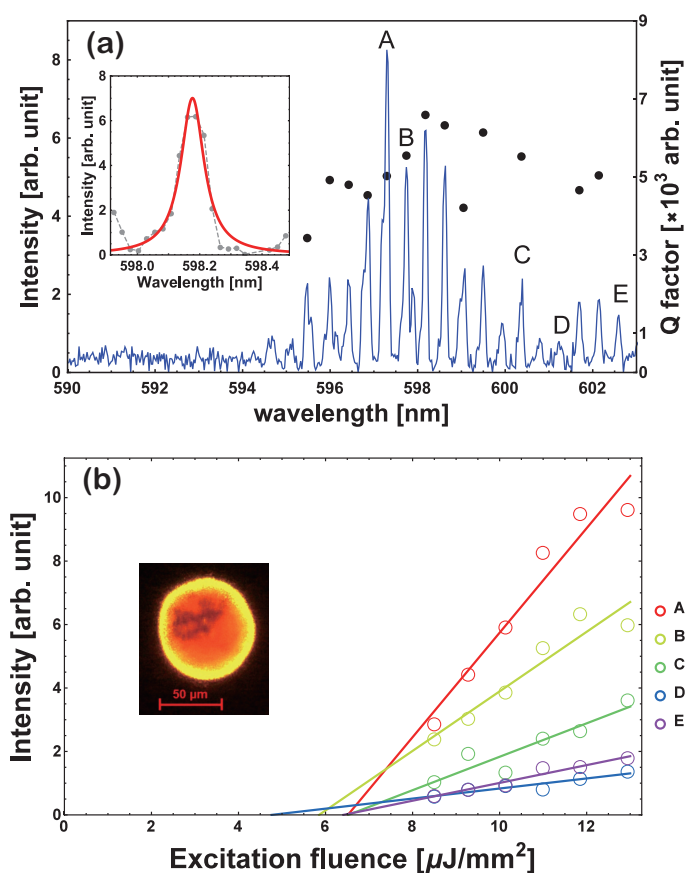


図 4.5: (a) $11.00 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ の励起下における WGMs スペクトル（青線）と各モードの Q 値（黒点）．挿入図はローレンツフィッティングの結果（赤線）とフィッティングされたデータ（灰色の点）を示している．(b) (a) で示した 5 つのモードの入出力特性．挿入図はレーザー色素をドーブしたシリカマイクロディスクを光で励起した状態．

折率 ($n = 1.30$ at 632.8 nm) は FEP 基板 ($n = 1.34$ at 600 nm) よりも低いいため、基板側に光が漏れないように、透明な粘着テープを用いてマイクロディスクを FEP 基板から剥離した．

図 4.5(a) に、マイクロディスクを光励起したときのスペクトルを示す．図 4.5(b) の挿入図に示すように、励起されたマイクロディスクのエッジは、WGMs レーザー発振によって円周がはっきりと明るくなっている．また、図 4.5(a) に示すように、 595 nm 以上の波長領域で明確な櫛状のスペクトルが観測された．この櫛状のスペクトルから、WGMs レーザー発振がはっきりと確認できた．この櫛状スペクトルのモード間隔は 0.44 nm で、これは式 (2.7) で表される理論上の WGMs の FSR で

ある 0.47 nm とよく一致している．実験値と理論値の誤差は，屈折率や半径の変動によるものと思われる．

以下のローレンツ関数 $f(x)$ を用いてスペクトルをフィッティングすることで，レーザー発振時の Q 値を推定した．

$$f(x) = \frac{c}{1 + \left(\frac{x-a}{b}\right)^2}, \quad (4.1)$$

ここで， $f(x)$ はローレンツ型の x の関数， a は位置を表すパラメーター， b は幅を表すパラメーター， c は高さを表すパラメーターである．最もフィッティングが良好だったのは，図 4.5(a) の挿入図に示すように， $a = 598.18 \text{ nm}$ ， $b = 4.54 \times 10^{-2}$ ， $c = 7.01$ のモードであった．Q 値は式 (2.8) を元に算出した．最も高い場合で， $Q_w = 6.6 \times 10^3$ となった．この値は，過去に報告されたマイクロディスクの Q 値 (10^3 から 10^8) [6,25–27,29] と比較すると，Q 値としては妥当な値である．最後に，WGMs レーザー発振の入出力特性を評価したところ，図 4.5(b) のような結果が得られた．この特性は，図 4.5(a) のように，ローレンツ関数でフィッティングしたスペクトルの強度を用いて得られたものである．レーザー発振の閾値は，入出力特性に対して線形フィッティングを行うことで， $6 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ 付近で得られた．また，最小のレーザー発振閾値として，波長 601.35 nm のモードにおいて $4.76 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ が得られた．この閾値を過去の報告値と比較すると，エッチング処理によって形成された TZ-001 ポリマーマイクロディスクの近赤外発振の結果 [36] と比較して，約 30 倍も高いことがわかった．他の先行研究として FC-V-50 マイクロディスク [37] と比較すると，約 7 分の 1 と低い値である．また，第 3 章のフッ素系球状ポリマー FZ-001 の場合と比較しても約 18 分の 1 と低い値である．以上の結果から，インクジェット印刷法で作製したシリカマイクロディスクは，損失の少ない光共振器として機能することが実証された．また，インクジェット印刷法により，他の無機材料のマイクロディスク型凝集体を形成することも可能であり，光共振器として有用であると期待される．

4.4. まとめ

本章では、融点よりもはるかに低い室温で無機マイクロディスクを作製するインクジェット印刷法を開発し、有機—無機ハイブリッドマイクロディスクレーザーを実現した。無機材料としてシリカを用い、シリカナノ粒子を分散させた溶液を用いてインクジェット印刷法によりマイクロディスク状の凝集体を形成した。さらに、混合有機材料としてレーザー色素を用い、あらかじめレーザー色素をインクに添加しておくことで、レーザー発振が可能なマイクロディスクを作製した。作製したマイクロディスクについて、3次元形状評価を行い、また光励起によるレーザー発振評価を行った結果、印刷したマイクロディスクは損失の少ない光共振器として十分に機能することが明らかとなった。これらの評価において、RMS 値は 5.83 nm であり、また、最小のレーザー発振閾値として、波長 601.35 nm のモードにおいて $4.76 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ という優れた値が得られた。印刷されたマイクロディスクは RMS 値がやや高いものの、レーザー発振を実現したことは、有機—無機ハイブリッドマイクロディスクレーザーを応用する上で有意義な結果である。本章により、インクジェット印刷法によって、無機材料をベースとしたマイクロディスクも作製可能であることが示された。著者の知る限り、有機—無機ハイブリッドマイクロディスクレーザーを実現するための無機マイクロディスクの室温での製造は、世界で初めての成果である。そのため、化学的安定性の高いシリカマイクロディスクに、抗原や抗体等の生体分子を直接混入させたセンサー等の新たな応用が期待される。

第5章 ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル

5.1. 序論

インクジェット印刷法は、有機材料だけでなく、ナノ粒子を分散させた溶液を用いて無機材料にも適用することが可能であることが第 4 章にて示された [56]. インクジェット印刷法では熱処理を行わないため、ナノ粒子溶液を印刷したマイクロディスクは、溶媒を蒸発させてもナノ粒子の凝集体に空孔が残り、そのためナノポーラスな構造を有している. このようなナノポーラス構造は、比表面積が大きいことからガスセンサー等のセンシング用途に適している [57,58] とされる. 例えば、ナノ粒子で構成された高感度ガスセンサー [59] が報告されており、クラスター化したナノ粒子の膜が、クラスター化したナノポーラス構造による空隙の拡大により、非常に高い感度を持つことが示されている. このようなナノポーラス構造と、マイクロディスクという光共振器の組み合わせは、WGMs の強力な光の閉じ込めとナノポーラス構造の大きな比表面積により、より高度なアプリケーションへの応用が期待できると考えられる. ナノポーラスマイクロディスクの空孔に試料を取り込むことで、閉じ込められた光と試料との間に直接的で強い相互作用が期待できる. また、マイクロディスクの空孔率を設計したり、空孔にナノ粒子を充填して屈折率を変化させることで、感度や検出限界を向上させることも想定することができる.

このような高度な応用のためには、ナノポーラスマイクロディスク内で光がどのように伝搬するかを解明することが非常に重要である. ナノスケールの構造とその屈折率の関係については、Clausius–Mossotti の関係に基づく EMA 理論に関する報告がいくつか存在する [45,46,60]. これらは混合物全体の実効的な屈折率や誘電率が得られることからこのように呼ばれている. しかし、EMA の理論は、ポーラス材料の屈折率をその体積分率から定義しているだけで、ナノポーラス構造中の光の挙動までは説明していない. したがって、光の伝播も考慮したナノポーラス構造の屈折率を包括的に研究することが重要となる.

そこで、本章では、波動光学と光線光学に基づく電磁界解析と光線追跡を組み合わせた、新しいハイブリッドシミュレーション手法を用いて、ナノポーラス構造の屈折率を正確に推定する手法を実証した. まず、ナノポーラス構造内の光の伝播を計算するために、FDTD 法を用いた数値シミュレーションを行い、屈折率と

空孔率の関係について調査を行った。FDTD シミュレーション法は、波動光学と光線光学を融合させた新しい手法を用いて、ナノポーラス構造中の光の伝搬をナノスケールのメッシュという微細な分解能で解析したものである。この新しい手法は、ナノスケールの解像度とマクロスケールの光の伝搬を両立させるため、非常に計算コストが高い方法となったが、その意義は極めて大きいものである。このシミュレーション結果をもとに、偏光依存性という新たな視点を加え、遮蔽効果に関するナノポーラス構造の屈折率の新しい理論モデルを構築した。次に、2種類の異なる形状のシリカナノ粒子を用いて、2種類の異なるナノポーラス構造を実験的に実現し、評価した。具体的には、2つの形状のシリカナノ粒子について、屈折率と散乱係数を評価した。測定された屈折率と、FDTD シミュレーションによる新しい屈折率モデルより、シリカナノ粒子が凝集した際の空孔率を推定することが可能となった。さらに、測定された散乱係数と推定された空孔率により、2つの形状のシリカナノ粒子はいずれも光共振器として十分な透明性を持つことが予測された。最後に、これらのナノ粒子を用いて、有機レーザー色素とアクリルオリゴマーを加えてマイクロディスクレーザーを作製し、ナノポーラスマイクロディスクが十分な透明性と滑らかな表面を持つことを示した。本研究は、数値シミュレーションと実験を組み合わせることで、ナノポーラス材料の屈折率を推定するためのモデルに偏光依存性という新しい視点を提供するものである。

以上のように、本章は第 4 章のための、ナノ粒子凝集型のマイクロディスクが示す屈折率を理論的に説明するものとなっており、その内容は、令和 3 年 7 月 14 日現在、Optical Materials Express に投稿中である。

5.2. 光伝搬シミュレーション

光波の伝搬を計算するために、non-standard タイプの 2D-FDTD 法を用いた。ナノポーラス材料を模擬した 2 次元空間を設定し、その中を光がどのように伝搬するか計算した。空間の広さは $14\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ とした。ナノポーラス材料としては、シリカのナノ粒子が空気中にまばらに存在している状態を想定した。これは、第 4 章で述べたシリカナノ粒子の凝集型マイクロディスクレーザー [56] に合わせ

るためである．シリカについては，これもシリカナノ粒子の凝集型マイクロディ
スクレーザーに合わせ，屈折率は波長 600 nm において 1.458 [61] とした．シリカ
ナノ粒子の配置は，直径は 12 nm のものをシミュレーション空間の右下側に等間
隔で並べ，その粒子が空間に占める割合（体積分率）を 0.1 から 0.74048 までいく
つか変化させて計算を行った．ここで，体積分率 0.74048 は，3 次元空間における
球体の最密充填時の割合に等しい [62]．このシミュレーション空間の左端上部に
波長 600 nm のガウスビーム光源を置き，そこから空間の右側に向かって光が伝搬
する様子を計算した．光源の大きさは $2\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ でガウス分布に従う強度分布
とした．光源の偏光は s と p の 2 種類があり，それぞれ 2 次元シミュレーション
空間に対して垂直及び平行に偏光している状態を表す．伝搬する光は，すぐに空
気のみ空間とシリカナノ粒子が配置された空間の境界面に達し，そこで光が屈
折する様子が計算された．このとき，光が屈折する様子を明確にするため，空気
のみ空間とシリカナノ粒子が配置された空間との境界は 45° とした．

図 5.1(a) はこの光伝搬シミュレーションの結果として得られる電界強度分布を
表している． 45° の境界面を境として，光が屈折している様子が明らかである．こ
のシミュレーション結果より，光が屈折した角度を算出し，スネルの法則を適用
してシリカナノ粒子を配置した空間の屈折率を計算した．このようにシミュレ
ーション結果より光の屈折角度を求める際には，光が伝搬した距離が大きな問題と
なった．図 5.1(b) に示すように，シリカナノ粒子を配置した空間中を光が伝搬した
距離が短い場合，その屈折角度から正確な屈折率を計算することはできなかった．
その理由としては，多重反射が考えられる．空気のみ空間とシリカナノ粒子が
配置された空間との境界面近傍では，空気と単一のシリカナノ粒子との界面で発
生する反射の影響が大きく表れるため，このように距離が短い場合には正確な屈
折率が得られなくなると考えられる．具体的に必要な距離としては，例えば s 偏光
で体積分率 0.5 の場合，光がシリカナノ粒子配置空間に侵入してから $13.13\mu\text{m}$ 以
上の距離であれば， $\pm 0.5\%$ の精度で屈折率を算出することが可能であった．他の
偏光や体積分率の条件においても同様で， $\pm 0.5\%$ の精度を得るためには $12.92\mu\text{m}$
から $14.86\mu\text{m}$ の伝搬距離が必要であった．このような比較的長い伝搬距離が必要
であったため，本シミュレーションは非常に高コストなものとなった．そこで，こ

第 5. ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル

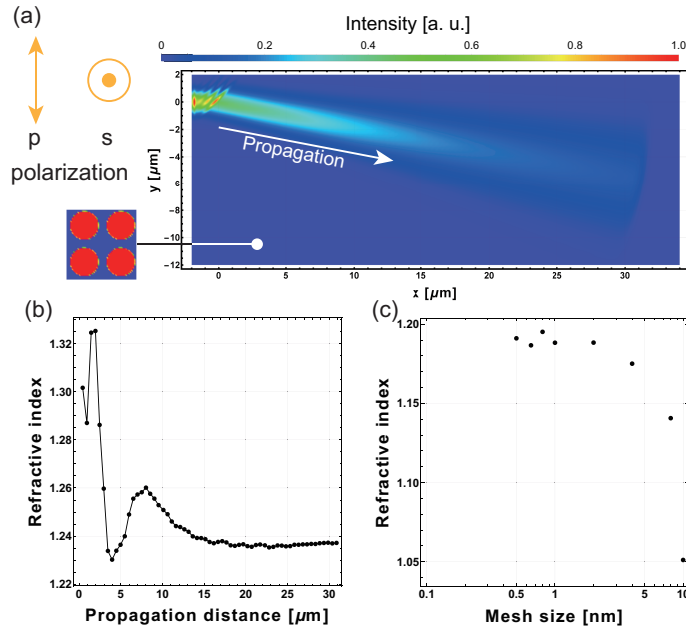


図 5.1: ナノポーラス材料中での光の伝搬のシミュレーション結果. (a) シミュレーションモデルと伝播した光. (b) 体積分率 0.5, s 偏光の場合の屈折率と伝播距離の関係. (c) 体積分率 0.5, p 偏光での屈折率とメッシュサイズの関係.

の計算コストを抑えるために、シミュレーション空間におけるメッシュの大きさによる屈折率計算結果への影響を調査した. この調査のため、体積分率 0.5, p 偏光の場合において、メッシュサイズを 0.5 nm から 20 nm まで変更した. その結果、図 5.1(c) に示すように、メッシュサイズが 2 nm 以下の場合のみ、正確な屈折率が計算された. つまり、2 nm のメッシュサイズであれば、直径 12 nm のナノ粒子を模擬するのに十分であることが明らかとなった.

以上の距離及びメッシュサイズの考察を踏まえて、それぞれのシリカナノ粒子の体積分率における屈折率の計算結果をまとめて表したものが図 5.2(a) となる. 図 5.2(a) に示すように、 s 偏光は体積分率に対してほぼ直線的な屈折率変化を示したが、 p 偏光は s よりも低い屈折率を示した. これらの傾向は、式 (2.12) に示された、EMA 理論の代表的な式の 1 つである Bruggeman モデル [47] と同様であった. 図 5.2(a) より、 s 偏光と p 偏光では、他の条件が全く同じであるにも関わらず、シミュレーション結果の屈折率に差異があることが明らかである. 具体的には、体積分率 0.5 の場合、図 5.2(b) に示すように、Bruggeman モデルによる屈折

第 5. ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル

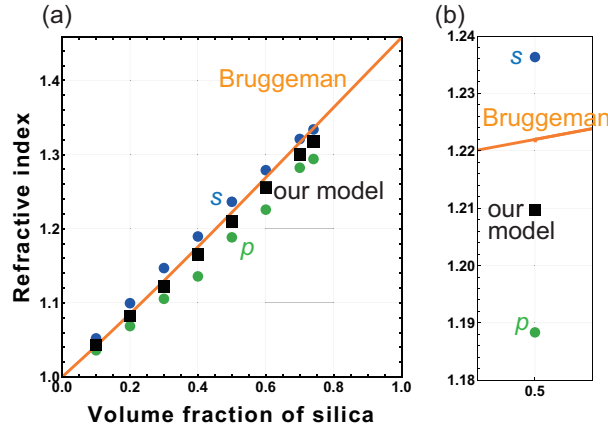


図 5.2: (a) s および p 偏光における屈折率とナノ粒子の体積分率の関係. オレンジの実線は参考として Bruggeman モデルを表している. (b) 体積分率が 0.5 のときを拡大したプロット.

率が 1.22 であるのに対して, s が 1.24, p が 1.19 となった. これらの違いに着目して, ナノポーラス物質の屈折率について, 式 (2.14) に示した遮蔽効果と呼ばれるものを考慮した別の理論モデルを求めた [60]. 式 (2.14) のモデルでは, 既に述べたように Bruggeman モデルは $q = 1/3$ と表現される. この遮蔽因子は, 第 2 章で述べたように $q = 0$ のとき電界は 2 つの材質 1 と 2 の境界に平行である状態を表し, $q = 1$ のときは垂直となる. 本シミュレーションをこれに当てはめると, $q = 0$ は s 偏光, $q = 1$ では p 偏光と近い条件であることが分かる. そこで, ナノポーラス構造がシリカ ($n = 1.458$) と空気 ($n = 1$) で構成されていると仮定して, シミュレーション結果の屈折率をもとに遮蔽因子 q を逆算したところ, 体積分率 0.5 のときにおいて, s 偏光と p 偏光でそれぞれ $q = 0.17$, $q = 0.72$ であった. これは, 同じ体積分率であっても偏光によってシミュレーション結果の屈折率が変わることを, 遮蔽効果によって説明する結果である. このとき, 2 つの偏光それぞれの q の平均値 $q = 0.45$ は, Bruggeman モデル ($q = 1/3$) とほぼ同じであり, この平均値 $q = 0.45$ が表す屈折率と Bruggeman モデルの屈折率の差は, 図 5.2(b) にて黒四角で our model と示すように, わずか 0.01 であった. シミュレーションされた光の伝播において偏光を考慮することで, 体積分率のみに着目した単純な EMA 理論と比較して, 0.01 の差が生じたと言える.

他の体積分率について, それぞれで q の平均値を求めたところ, これはシリカ

の体積分率に対して依存性があったため、全体としては q は式 (2.14) の P_1 と P_2 の関数となるはずである。シリカの体積分率が 0.5 の場合、図 5.2(b) に示すように、関数によって q は 0.47 となり、体積分率が低いほど q は低くなることがわかった。これらの 2 次元 FDTD シミュレーションの結果と、EMA の理論や遮蔽効果との比較から、ナノポーラスなマイクロディスクの新しい屈折率モデルが以下のように導かれた。

$$n^2 = \frac{n_1^2 n_2^2 + \kappa n^2 (P_1 n_1^2 + P_2 n_2^2)}{\kappa n^2 + (P_1 n_2^2 + P_2 n_1^2)}, \quad (5.1)$$

$$\kappa = \frac{1 - q}{q}, \quad (5.2)$$

$$q = f_q(P_1, P_2) \quad (5.3)$$

ここで、 n は新モデルによるナノポーラスマイクロディスクの平均的な屈折率で、 $f_q(P_1, P_2)$ は P_1 と P_2 の関数で q を与え、 $P_1 = P_2 = 0.5$ のときに $q = 0.47$ である。この新しいモデルが示す体積と屈折率との関係は、図 5.2 中に黒四角で our model として示してある。この新モデルは、体積分率のみを考慮する有効媒質近似理論に偏光の影響を導入するモデルであり、TE モードや TM モードといった偏光依存の光の振る舞いを表すモデルとして有効であると考えられる。ただし、このような影響は非対称的な形状を持つ粒子が配向するような場合に大きく表れる。

5.3. 実験による新モデルの検証

5.3.1 屈折率について

ナノポーラス構造の空孔率を推定するために、屈折率を測定した。ナノポーラス材料の屈折率を評価する実験にあたっては、シリカの高い透明性に着目し、シリカナノ粒子のゾルを選択した。ゾルに含まれるナノ粒子の形状は、球状のもの (MEK-ST-40, 日産化学株式会社) と非球状のもの (MEK-ST-UP, 日産化学株式会社) の 2 種類があり、それぞれ異なるナノポーラス構造を示すと予想された。ナノポーラス構造体の薄膜をスピコート法で作製し、溶媒の蒸発とナノシリカの凝集後の屈折率について測定した。屈折率を正確に測定するためには、均一で

第 5. ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル

薄い膜が必要であり，そのためには溶媒である MEK でゾルを 10 wt.%まで希釈する必要があった．スピncóートの回転条件としては，1 段目が 200 rpm で 5 s，2 段目が 1900 rpm で 60 s とすることで均質な薄膜が作製された．このスピncóートで，3 cm × 3 cm のアクリル基板（アクリライト S-001，三菱化学株式会社）上にナノポーラス薄膜を作製した．作製した薄膜の屈折率分散は，分光エリプソメーター（SE-2000，セミラボジャパン株式会社）を用いて，入射角 70° の条件で，波長 200 nm から 980 nm の範囲で測定した．スポットサイズは，キセノンランプで照射された 500 μm の大きさである．1 枚のフィルム内でのばらつきを評価するために，各フィルムの異なる位置でそれぞれ 4 回の測定を行った．

測定データのフィッティングモデルは，Sellmeier と Lorentz の組み合わせで，以下のようなモデルを用いた．

$$\varepsilon_S(\lambda) = \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad (5.4)$$

$$\varepsilon_L(\lambda) = \frac{fE_0^2 \left(E_0^2 - \left(\frac{hc}{\lambda} \right)^2 \right)}{\left(E_0^2 - \left(\frac{hc}{\lambda} \right)^2 \right)^2 + \Gamma^2 \left(\frac{hc}{\lambda} \right)^2} + i \frac{fE_0^2 \Gamma \left(\frac{hc}{\lambda} \right)}{\left(E_0^2 - \left(\frac{hc}{\lambda} \right)^2 \right)^2 + \Gamma^2 \left(\frac{hc}{\lambda} \right)^2}, \quad (5.5)$$

$$n(\lambda) = \sqrt{\varepsilon_S(\lambda)} + \sqrt{\frac{|\varepsilon_L(\lambda)| + \Re(\varepsilon_L(\lambda))}{2}} + \sqrt{\varepsilon_0}, \quad (5.6)$$

$$k(\lambda) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_L(\lambda)| - \Re(\varepsilon_L(\lambda))}{2}}, \quad (5.7)$$

ここで， $\varepsilon_S(\lambda)$ は Sellmeier モデルによる比誘電率， $\varepsilon_L(\lambda)$ は Lorentz モデルによる複素比誘電率， $n(\lambda)$ は屈折率分散， $k(\lambda)$ は消衰係数分散， λ は波長， h は Planck 定数， c は真空中の光速， B ， λ_0 ， f ， E_0 ， Γ ， ε_0 はこれらのモデルにおけるフィッティングパラメーターである．以上のモデルを用いたフィッティング結果として得られた屈折率分散を図 5.3 に示す．図 5.3 中のエラーバーは同一基板上の 4 点での計測誤差を標準偏差で示したものである．フィッティングの結果として，球状と非球状のシリカナノ粒子で作製された薄膜の波長 600 nm における屈折率は，それぞれ 1.33 と 1.25 となった．このフィッティング結果を与えたパラメーターと，その時の決定係数 R^2 を，4 点それぞれでのフィッティング結果の平均値として表 5.1 に示す．FDTD シミュレーションより得られた，著者が提案する新しいモデル式 (5.1—5.3) によると，球形と非球形の凝集体は，それぞれ 22.8 vol.% と 41.8 vol.%

第 5. ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル

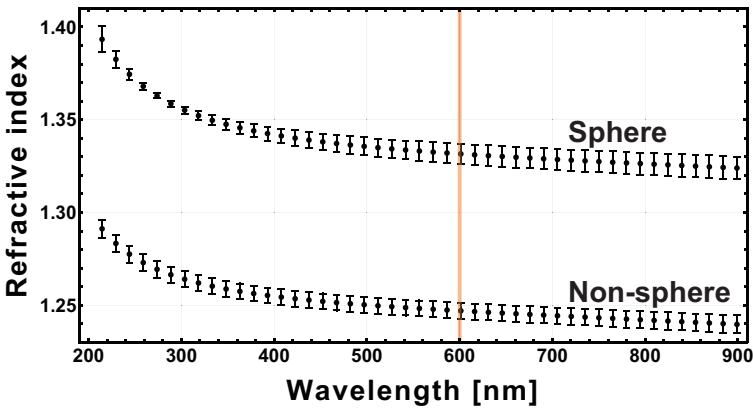


図 5.3: 球状および非球状のシリカナノ粒子からなるナノポーラスフィルムの屈折率分散. オレンジ色の線は空孔率の算出に用いた波長 600 nm の場所を示す.

表 5.1: 球状および非球状シリカナノ粒子の凝集薄膜におけるフィッティングパラメーター							
パラメーター	B	λ_0	f	E_0	Γ	ε_0	R^2
単位		μm		eV	eV		
球形	4.6769	13.8718	0.3918	10.0000	2.2044	1.3736	0.9890
非球形	5.8603	14.4362	0.2255	9.9283	0.8252	1.3295	0.9937

の空孔率を示し、また球形は非球形よりも高密度に凝集していることが明らかとなった. 非球形の場合は、粒子の対称性が低いために凝集が妨げられ、高密度に凝集することができなかったと考えられる.

5.3.2 散乱係数について

散乱係数は、ナノポーラス材料の透明度を表し、ナノポーラス材料が光共振器として利用可能かどうかを示すものである. ナノ粒子の散乱係数を実験的に評価するために、同一のナノシリカゾルを分光光度計 (V-630, 日本分光株式会社) を用いて測定した. ゾルを 1 cm の光路を持つガラスセルに入れ、400 nm から 800 nm の波長域の透過光強度を測定した. 強度スペクトルから散乱係数を算出すると、図 5.4 の黒線のような散乱係数が得られた.

2 つの形状のナノシリカゾルの散乱係数は、どちらも以下の散乱断面積を持つ

第 5. ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル

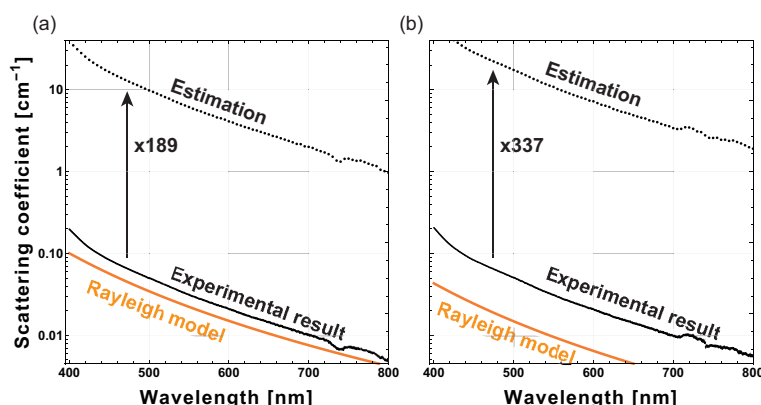


図 5.4: (a) 球形及び (b) 非球形の場合の散乱係数. それぞれの線はナノ粒子ゾルの実測値（黒実線），ナノポーラス・マイクロディスクの推定値（黒点線），ゾルのレイリーモデル（オレンジ実線）.

レイリー散乱理論に合う，同様の傾向を示した.

$$\sigma_R(\lambda) = \frac{128\pi^5}{3} \frac{r^6}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2, \quad (5.8)$$

ここで， $\sigma_R(\lambda)$ は波長 λ の関数である散乱断面積， r は光を散乱する粒子の半径， n は光を散乱する粒子の屈折率である．ナノ粒子が空気に囲まれていない場合，式 (5.8) 中の n は $n = n_1/n_2$ と補正される．ここで， n_1 は粒子の屈折率， n_2 は粒子の周囲の屈折率で，この補正は屈折率コントラストと呼ばれる．また，散乱係数 α は，

$$\alpha = \sigma N \quad (5.9)$$

で表される．ここで， σ は散乱断面積， N は光を散乱する粒子の密度である．この実験では，ゾルは MEK とシリカのナノ粒子で構成されているので， n_1 は報告されているシリカの屈折率分散 [61]， n_2 は文献における MEK の屈折率 1.38 [63] とした．球状および非球状のナノ粒子は，どちらも半径 r が約 6 nm であった．密度 N は，球状の場合は 40.7 wt.%，非球状の場合は 20.5 wt.% のゾル濃度から算出した．シリカの密度を 2.196 g/cm と仮定すると，それぞれのゾルの濃度より，球形と非球形の密度はそれぞれ $2.22 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ と $9.54 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ と計算された．ゾル中には凝集がないと仮定して，以上の数値より散乱係数を計算すると，図 5.4 中のオレンジ色の線で示すレイリー散乱理論値が得られた．この理論値は球形と

第 5. ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル

非球形のどちらの場合においても実験値とよく一致している。また、実験値では非球形の方が球形よりもわずかに散乱係数が高くなっているが、これは対称性が低いという 5.3.1 節の屈折率の場合と同様の理由であると考えられる。

図 5.4 に示した散乱係数は、ナノ粒子と溶媒を含むゾルの状態のものであるが、溶媒が蒸発した後のナノポーラスマイクロディスクでは、ナノ粒子と空気だけが存在するはずである。その状態における散乱係数を推定するため、レイリー散乱を仮定して、屈折率コントラストにおいて $n_2 = 1$ とした。また、ナノポーラスマイクロディスクでは、ナノ粒子の密度 N はゾルの場合と異なるはずである。その場合の密度は、FDTD シミュレーションと屈折率測定の結果から求めることができ、球体の場合は 22.8 vol%，非球体の場合は 41.8 vol% の空孔率があると既に算出された。この空孔率と、ナノ粒子の半径を 6 nm とすると、ナノポーラス構造の密度は、球形と非球形でそれぞれ $8.53 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、 $6.43 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ と計算された。以上より、ナノポーラスマイクロディスクの散乱係数は、球形ではゾルの 189 倍、非球形では 337 倍になるはずである。図 5.4 の点線は、これらの 189 倍及び 337 倍の校正を実験値に施した場合の、ナノポーラスマイクロディスクにおける散乱係数の推定値を示している。

更に、散乱係数で定義される Q 値 (Q_{mat}) について推定を行った [64]。

$$Q_{\text{mat}} = \frac{2\pi n}{\alpha(\lambda)\lambda}, \quad (5.10)$$

ここで、 n はマイクロディスクの屈折率、 $\alpha(\lambda)$ は波長 λ における吸収係数や散乱係数である。これは、マイクロディスクの材料損失によって算出される Q 値であり、理論的な最大値を示すものである。ナノポーラスマイクロディスクでは、球形での屈折率の測定値と散乱係数の推定値から、 Q_{mat} は波長 600 nm で 3.39×10^4 と高い値になると予想された。非球形の場合も同様に波長 600 nm で $Q_{\text{mat}} = 1.81 \times 10^4$ となり、球形の場合よりもやや低い値となった。このように、形状の異なるナノシリカゾルは、いずれも光共振器として十分な透明性を有していることが明らかとなった。

5.3.3 WGMs レーザー発振について

ナノポーラスマイクロディスクが光共振器に応用できることを実証するために、インクジェット印刷法を用いてマイクロディスク構造を作製した。インクジェット印刷には、同じタイプのゾルを使用した。MEK は飽和蒸気圧が高く安定したインクジェットには適さないため、溶媒は PGME を使用した。飽和蒸気圧が高い場合、ノズル先端において溶媒の乾燥が非常に早くなり、液滴が吐出されずにノズル表面で溶質が凝集固化する可能性が高くなるため、インクジェットには適さない。マイクロディスクの作製には、球形 (PGM-ST, 日産化学株式会社) と非球形 (PGM-ST-UP, 日産化学株式会社) の両方を使用した。球状のナノシリカゾルを非球状のゾルと同濃度の 15.5 wt.% に PGME で希釈した後、両ゾルとアクリル系オリゴマーの溶液を混合して 20.0 wt.% とした。このオリゴマーは、ナノポーラスマイクロディスクの構造的安定性を高めるために添加されたもので、同時に、マイクロディスクの屈折率をナノシリカのみの場合よりも約 0.2 程高くする。レーザー色素 (rhodamine 590 chloride, Exciton Corp.) を 5.00 mmol/l でゾルに混合し、波長 600 nm 付近のオレンジ色の領域でのレーザー発振を目標とした。

エポキシ系インクジェットヘッド (PIJ-60ASET, クラスタテクノロジー株式会社) は、高精度 3 次元ロボット (Shot mini 200 Ω , 武蔵エンジニアリング株式会社) を用いてその位置を正確に制御した。専用ドライバー (PIJD-1ASET, クラスタテクノロジー株式会社) を用いて、ヘッド内のピエゾ素子に 21.00 V のパルス電圧を 300 Hz の繰り返し周波数で印加することで、インク液を安定して吐出させることが可能となった。また、エアーコンプレッサー (ML-5000XII, 武蔵エンジニアリング株式会社) を用いて、インクジェットヘッドに -1.5 kPa の負圧をかけ、より安定した状態とした。ヘッドから飛ばされた液滴は、撥水性の高い FEP フィルム上まで 1 mm ほど飛翔し、その乾燥後に形成されたマイクロディスクは FEP の撥水性により小さな半径となった。ゾルの溶媒 PGME を蒸発させると、オリゴマーを含むナノシリカの凝集体が形成され、形成されたナノポーラスマイクロディスクには図 5.5 に示すようにクラックがなく、エッジ部分もきれいであった。球状または非球状のナノ粒子のマイクロディスクで直径が異なるのは、インクの吐出状態が微妙に異なったためである。

第 5. ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル

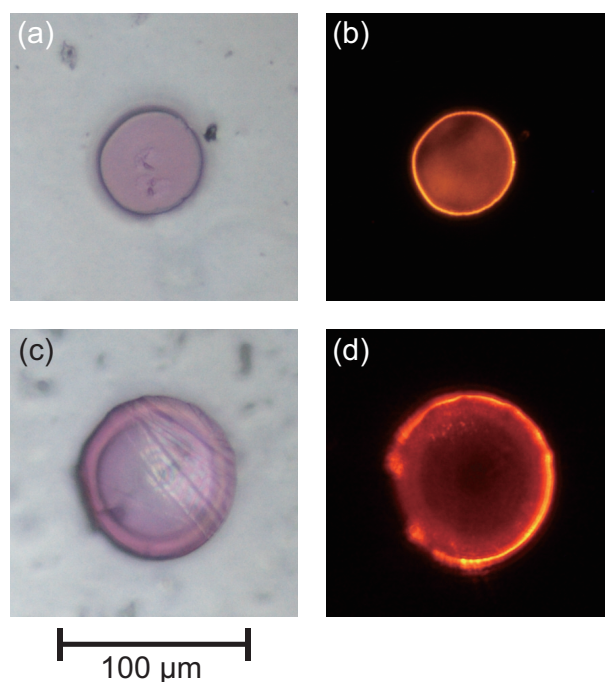


図 5.5: 透明なスコッチテープで基板から剥がされた後のマイクロディスクの光学顕微鏡写真. (a) 球形, (b) レーザー発振時の球形, (c) 非球形, (d) レーザー発振時の非球形.

マイクロディスク内の色素を励起するにあたっては、サブナノ秒パルスレーザー (PNP-M08010-120, Teem Photonics 社) を用いた. このレーザー光源の波長は 1064 nm で, beta-bariumborate (BBO) 結晶での第 2 高調波発生により 532 nm に変換した. ナノポーラスマイクロディスクは, 透明な粘着テープを使って FEP から剥離し, マイクロディスクの周囲を空気とすることで, より強く WGMs で光を閉じ込めるようにした. 図 5.5 は, スペクトル測定のために基板から剥離されたマイクロディスクを示している. WGMs の明確な信号を得るためには, $2\mu\text{J}$ から $10\mu\text{J}$ のパルスエネルギーが必要であった. マイクロディスクからの信号を 10 倍の対物レンズ (Plan Fluor, NIKON) で集光し, 光ファイバ (FG200UEA, Thorlabs Inc) を通して分光器 (MS-7504, SOL instruments) に入力した. 光ファイバーで測定したスポット径は, 光学顕微鏡の視野内で約 $10\mu\text{m}$ であり, WGMs はマイクロディスクのエッジ付近に位置しているため, それに合わせてスポットの位置はマイクロディスクのエッジ近傍に正確に配置した. 以上のレーザー照射の実験装置の概略を図 5.6 に示す. この測定システムは顕微分光型である.

第 5. ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル

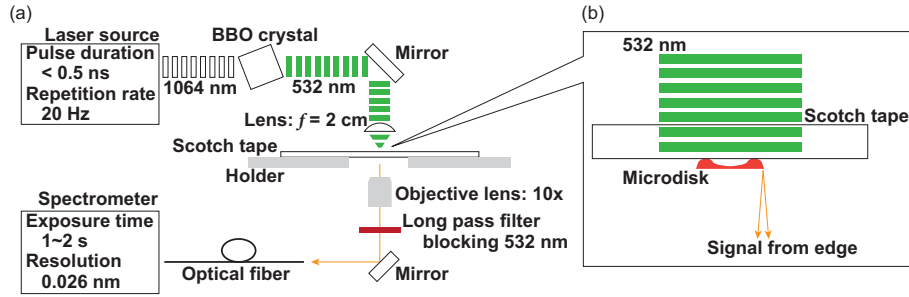


図 5.6: (a) マイクロディスクにパルスレーザーを照射し、マイクロディスク端部のスペクトルを測定するための実験装置. (b) マイクロディスク付近の拡大図.

図 5.7(a) は、図 5.6 によって図 5.5(b) の球状のナノポーラスマイクロディスクについて測定した際のスペクトルで、ナノポーラスマイクロディスクが WGMs で光を閉じ込めていることを明確に示している. 図 5.7(a) のような楕状の等間隔のピークは、WGMs の証拠の 1 つである. すべてのピークは、その中心位置を正確に計測するために、以下の式で表されるローレンツ関数を用いてフィッティングした.

$$f(x) = \frac{c}{1 + \left(\frac{x-a}{b}\right)^2}, \quad (5.11)$$

ここで、 $f(x)$ はローレンツ型の x の関数、 a は位置を表すパラメーター、 b は幅を表すパラメーター、 c は高さを表すパラメーターである. 最も鋭いピークと、それについてフィッティングした曲線を図 5.7(b) に示す.

この式でフィッティングした結果をもとに、実効屈折率と Q 値の評価を行った. WGMs の FSR は、実効屈折率を用いて式 (2.7) のように表現される [44]. FSR の実験値は、図 5.7(a) にオレンジ色の矢印で示したピークから求めた. また、正確なピークの位置は上記のフィッティングの結果を用いて位置パラメーター a から求めた. 続いて、式 (2.7) を用いて、 n_{eff} を算出した. このとき、図 5.7(a) より、 λ は 600 nm 付近、また図 5.5 より R は球形の場合は約 $26 \mu\text{m}$ 、非球形の場合は約 $43 \mu\text{m}$ とした. 図 5.7(c) は、球形と非球形のナノ粒子を用いて作製したマイクロディスクそれぞれの n_{eff} の計算結果である. 図 5.7(c) 中のエラーバーは、第 1 四分位数と第 3 四分位数を示し、プロットされた点は中央値である. 2 つの形状のナノ粒子を比較すると、 n_{eff} の差は約 0.04 であり、これは、図 5.3 で示した 5.3.1 節

第 5. ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル

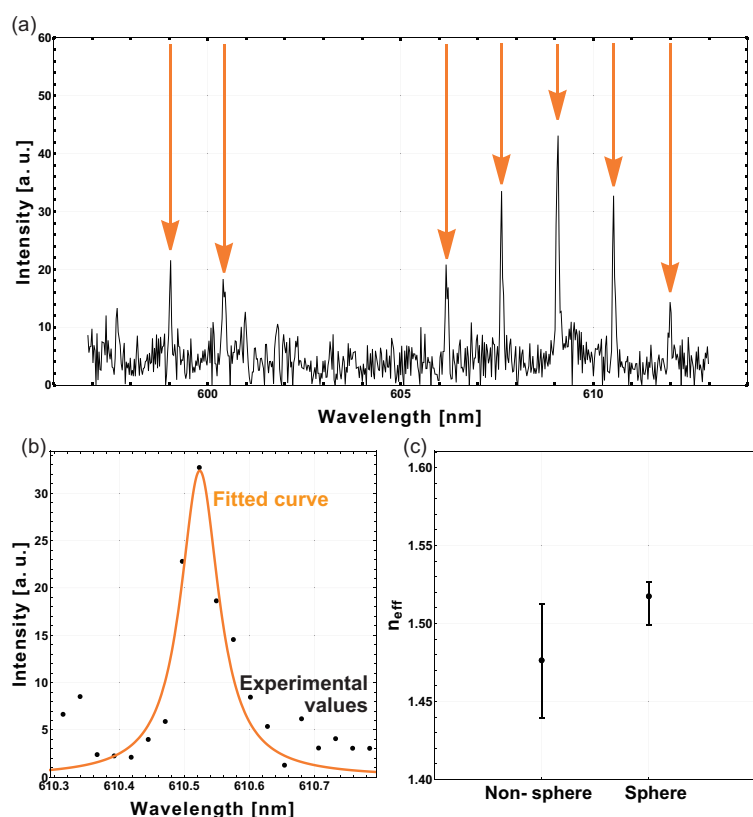


図 5.7: (a) 球形で作製したナノポーラスマイクロディスクのスペクトル. (b) Q 値が最も高いモードのフィッティング結果. (c) 球形と非球形のマイクロディスクのスペクトルから計算された実効屈折率.

での差とほぼ同じである. 計算された n_{eff} 自体は, 球形で 1.52, 非球形で 1.48 となり, 図 5.3 に比べてやや大きい値を示した. これは, オリゴマーがナノポーラスマイクロディスクの空孔の一部を埋めているためである. また, フィッティング結果より, Q 値を式 (2.8) をもとに算出した. 式 (5.11) のパラメータは, $\lambda_c = a$ と $\delta\lambda = 2b$ として式 (2.8) に適用できる. 以上より計算された Q 値の最大値は, 球形では $Q_w = 8.52 \times 10^3$, 非球形では $Q_w = 9.34 \times 10^3$ であった. これらの値は, 5.3.2 節の推定値と同程度であり, 放射損失等の他の損失のために若干低い値を示している. したがって, 実効屈折率と Q 値がよく一致していることより, このナノポーラスマイクロディスクの光共振器としての性能が示された.

5.4. まとめ

本章では、電磁解析と光線追跡を組み合わせた新しいハイブリッドシミュレーションによって、ナノポーラス構造の屈折率を正確に推定する手法を開発した。まず、ナノポーラス構造における光の屈折を計算するために数値シミュレーションを行ったところ、屈折率を正確に計算するためには、光の伝搬距離が重要であることがわかった。体積率 0.5, s 偏光状態で正確なシミュレーションを行うためには、 $13.13\ \mu\text{m}$ 以上の伝搬距離が必要であることが明らかとなった。また、直径 $12\ \text{nm}$ のナノ粒子を正確にシミュレーションするためには、メッシュサイズとして $2\ \text{nm}$ 以下の解像度が必要であった。このシミュレーションから、遮蔽効果と EMA 理論をもとに $q = f_q(P_1, P_2)$ として、ナノポーラス物質の屈折率の新しい理論モデルを構築した。EMA 理論とこの新モデルの間に屈折率で 0.01 の差が生じたのは、新たに偏光依存性を考慮したからである。

次に、2つの異なる形状のシリカナノ粒子の光学特性を測定し、2つの異なる空孔率におけるナノポーラス構造を評価した。屈折率は、球形と非球形でそれぞれ 1.33 と 1.22 であり、空孔率はそれぞれ 22.8 vol.% と 41.8 vol.% と推測された。異なる形状のナノシリカについて測定されたゾルでの散乱係数は、いずれもレイリー散乱モデルによく適合した。したがって、溶媒蒸発後の凝集体での散乱係数は、ゾルでの散乱係数の 189 倍及び 337 倍になると推定された。また、散乱係数の結果から Q 値を推定したところ、波長 $600\ \text{nm}$ において、球形の場合は 3.39×10^4 、非球形の場合は 1.81×10^4 と十分な値が得られると想定された。以上より、有機レーザー色素とアクリル系オリゴマーを用いてナノポーラスマイクロディスクレーザーを作製し、ナノポーラスマイクロディスクがレーザー発振可能であることを実証した。パルスレーザーで光励起してマイクロディスクのエッジ部分からスペクトルを測定したところ、WGMs でレーザー発振していると考えられる等間隔のピークが観測された。測定されたスペクトルの FSR から n_{eff} を計算すると、球形は 1.52、非球形は 1.48 となり、構造安定性のためのオリゴマーが一部の空孔を埋めているためやや大きな値であるものの、球形と非球形の屈折率差はよく一致した。また、スペクトルの線幅から Q 値を算出すると、球形では $Q_w = 8.52 \times 10^3$ 、非球形では $Q_w = 9.34 \times 10^3$ と良好な値を示した。これらの Q_w は、放射損失等の他の損

第 5. ナノポーラス構造を持つマイクロキャビティのための正確な屈折率推定モデル

失により若干低いものの、散乱係数からの推定値と同程度であった。本章におけるナノポーラス材料の屈折率の新しいモデルは、屈折率を正確に推定することで、ナノポーラスマイクロディスクによるガスセンシング等の高度な応用が期待される。この新モデルは、体積分率のみを考慮する有効媒質近似理論に偏光の影響を導入するモデルであり、TE モードや TM モードといった偏光依存の光の振る舞いを表すモデルとして有効であると考えられる。ただし、このような影響は非対称的な形状を持つ粒子が配向するような場合に大きく表れると考えられる。

第6章 液流式マイクロエッチング法 によるオンデマンドなマイクロ ディスクレーザ作製

6.1. 序論

インクジェット技術によるマイクロディスクの作製はアディティブ法であるため、あらゆる基板上に異なるインクを使用したり、層構造のマイクロディスクをより容易に作製することが可能である。そのため、インクジェット印刷法は、多色レーザー [65,66]、ロバストで高選択性のバイオセンシング [11,16]、アド・ドロップ・フィルター [14] 等への応用を目的としたオンデマンドな作製手法として、単一の個別マイクロディスクを設計するための重要なツールとなりうる。したがって、インクジェット印刷されたマイクロディスクを組み合わせ、有機印刷可能なフルカラーレーザーディスプレイ [15] のような新しい機能デバイスを開発することが期待される。近年、多くの研究者が、マイクロキャビティを用いた集積光学デバイスを報告している [10,21,67]。例えば、2つのマイクロキャビティをテーパーファイバーを介して結合することで、モードロックを伴う信号の低電力同期が可能になるという報告がある [21]。別の研究では、結合したマイクロキャビティに入力された制御光が屈折率を調整するカー効果を誘発し、結合状態を変化させることで、光学的にチューナブルな信号のバッファリング手法を実現した [10]。この研究は、光を操作することによってのみ信号の迅速な応答が得られることを示している点で注目に値する。

以上の様に、最近ではマイクロキャビティの相互結合が注目されている。しかし、これらのマイクロキャビティは基本的に全て水平面内に配置されており、非常にシンプルな結合構造をしている。これに対し、インクジェット印刷されたマイクロディスクは、エッジの断面形状がスラブ導波路のような長方形ではなくテーパー化しており、光はテーパーエッジ部分の側壁に沿って伝搬する [68] ため、相互結合研究の新たな領域を開拓することが可能だと期待されている。このモードは、テーパー角度や直径等の構造的特徴を調整することで制御可能であるため、光の伝搬だけではなく、特定のモードの結合をより正確に操作することも可能だと考えられる。さらに、インクジェット印刷されたマイクロディスクは滑らかな表面に沿って光が伝播するため、テーパーエッジを介した結合は、水平結合型のマイクロキャビティと比較して、散乱損失の低減や高い Q 値への貢献が期待される。しかし、このような集積デバイスを実現するためには、基板に接触することなく

マイクロディスクレーザーとして機能するアンダーカット構造を形成する、いわゆるエッチングプロセスが非常に重要となる。プラズマによるドライエッチングや溶液等のエッチング液を用いたウェットエッチングは実用上一般的なプロセスであるが、単一のサンプルをターゲットにして好条件で処理することは困難である。このような状況は、従来のトップダウン型だけでなく、ボトムアップ型であるインクジェット印刷法によるマイクロディスクの作製にも当てはまる。

そこで、本章では、新たに液流式マイクロエッチング法を開発した。この方法では、単一のマイクロディスクを、周囲のマイクロディスクに影響を与えることなく、精密に制御された条件でマイクロ領域内で個別に処理することができる。この方法では、エッチング液の濃度やエッチング時間等のエッチングパラメータを個別に制御することができ、インクジェット印刷によるマイクロディスクの精密な設計が可能となる。実験では、犠牲層上にインクジェット印刷したマイクロディスクに対して液流式マイクロエッチング法を実証し、エッチングされたマイクロディスクの精密な 3 次元形状と WGMs のレーザー発振特性を測定して評価した。SEM を用いて、アンダーカット構造の形成に成功したことを明らかにした。さらに、光励起測定により、アンダーカットされたインクジェット印刷マイクロディスクが WGMs によるレーザー発振を示し、その発振閾値は、FEP 基板上に直接印刷されたマイクロディスクに比べて約 74 % と小さくなることが確認された。特筆すべき点は、この液流式マイクロエッチング法は、マイクロディスクよりも高い屈折率を持つ犠牲層を用いても、優れたアンダーカット特性とレーザー発振特性を示すことである。これらの結果は、テーパーエッジを持つマイクロディスクと WGMs を組み合わせた新しいデバイスを設計するための第一歩となりうる。

6.2. マイクロディスクの作製とその形状評価

6.2.1 マイクロディスク材料について

第 2 章で述べたように、球状ポリマーは、分岐構造を有しておりナノメートル程度の球状をしているため、直鎖状のポリマーに比べて溶媒に溶解したときの粘度が低くなり、インクジェット材料として適している。その中でもフッ素系球状ポ

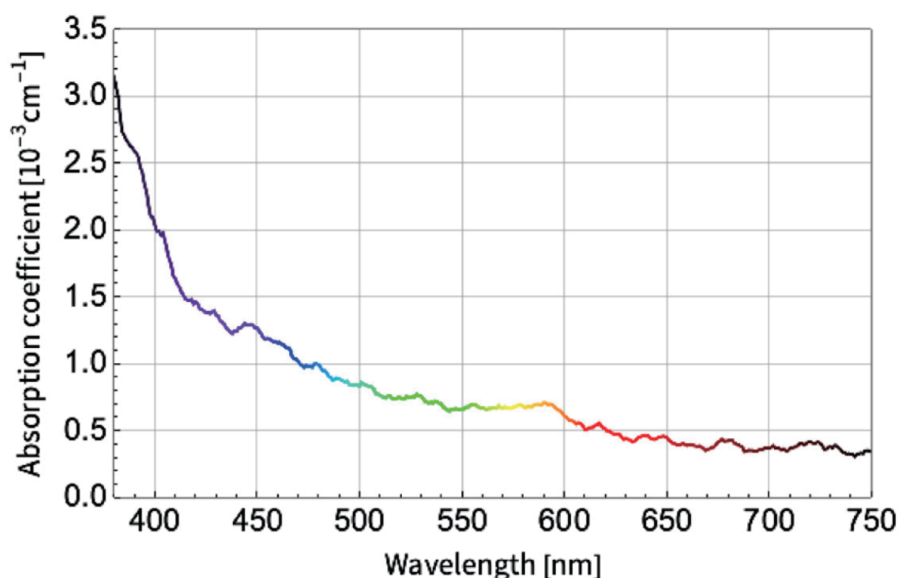


図 6.1: 可視領域におけるフッ素系球状ポリマー FZ-001 の吸収係数

リマー FZ-001 は、図 6.1 に示すように、可視領域の広い波長域で高い透明性を示す。さらに、この材料は利用可能な波長を広げるだけでなく、炭素—フッ素結合の存在により、高い撥水性も示す。これらの特性により、インクジェット印刷されたマイクロディスクは良好な形状となり、基板上に作製すると厚い導波路を形成する。これらの理由から フッ素系球状ポリマーはマイクロディスクを作製するためのインクジェット材料として優れた特性が期待できる。マイクロディスクをインクジェットにより印刷作製する際の、インクの作製は以下の手順で行った。(i) FZ-001 を cyclohexanone に 20 wt.% の濃度で分散させた。(ii) 色素 pyromethene 597 [69] (Exciton Corp.) をレーザー発振用の利得媒体として 5 mmol/l ドープした。(iii) インクに超音波をかけて均一に分散させた。

6.2.2 インクジェット技術によるマイクロディスクの作製について

インクを準備した後、FZ-001 マイクロディスクの印刷を実施した。本章では、以下の 2 つの基板を用いた。(i) 基板上に直接マイクロディスクを作製した場合の確認をするための FEP ($n = 1.34$ at 600 nm) フィルム。(ii) アンダーカットマ

第 6. 液流式マイクロエッチング法によるオンデマンドなマイクロディスクレーザー作製

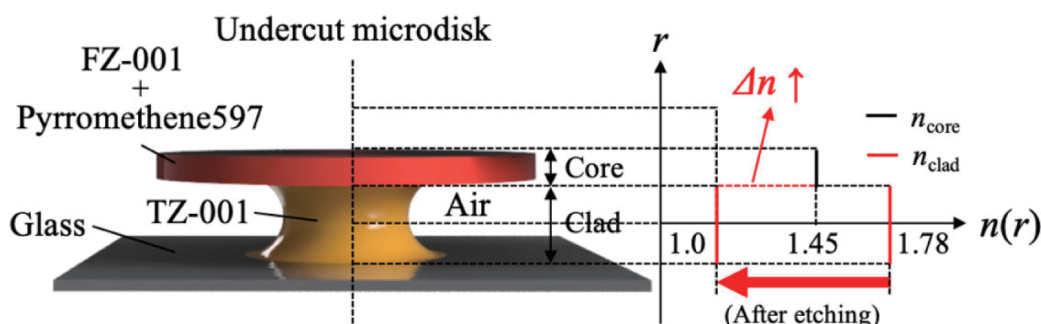


図 6.2: アンダーカットされたインクジェット印刷マイクロディスクの模式図. アンダーカット構造の形成によりクラッドの屈折率を下げることで、マイクロディスクのエッジに沿って光が閉じ込められる。

マイクロディスクのエッチング処理を行うためのトリアジン系球状ポリマー TZ-001 ($n = 1.78$) コーティング層. ここでは、図 6.2 に示したような屈折率プロファイルを考慮すると、TZ-001 基板ではアンダーカット構造を形成しなければ理論的にレーザー発振が得られない. したがって、TZ-001 基板では、エッチングによってアンダーカット構造をうまく形成することで、レーザー発振が可能となり、それがアンダーカット構造が形成されたことの証拠となる. 犠牲層となる TZ-001 層は、将来のエバネッセント結合の応用に適したギャップを目指して、FEP 基板上にスピンコートで約 $1\mu\text{m}$ の膜厚にした. マイクロディスクの印刷には、電圧印加で制御可能なピエゾアクチュエーターを搭載したインクジェットヘッド (PIJ-60ASET, クラスターテクノロジー株式会社) を使用し、ノズルの穴の周囲にインクが広がるのを防ぐために、圧力ドライバでメニスカスの吸引圧力をかけた. 印刷位置は、精密位置決めロボット (SHOTmini 200 Ω , 武蔵エンジニアリング) で制御し、ノズルは基板から 1mm の高さに設定した. その他のパラメーターについては、第 3 章において最適化されたものを参考に利用した.

6.2.3 液流式マイクロエッチング法について

液流式マイクロエッチング法は、単一のマイクロディスクに対して個別にエッチングを行うものである. 図 6.3 に液流式マイクロエッチング法のセットアップ

第 6. 液流式マイクロエッチング法によるオンデマンドなマイクロディスクレーザー作製

概略図を示す。エッチング液の流れを正確に制御するために、注入用と排出用の 2 本の針を用いたシステムを開発した。これにより、インジェクションニードルへのエッチング液の注入とドレインニードルからのエッチング液の排出をスムーズに行うことが可能となった。さらに、エッチングの量と時間をコントロールするために、圧力ドライバー（SF-100, Microjet）をシステムに組み込んだ。このシステムではツインニードルの位置を正確に制御できるため、単一のマイクロディスクに対して個別にエッチングを行うことができる。この特性を利用し、各マイクロディスクを個別に液流式マイクロエッチング法で処理した。

図 6.3(a) に示すように、マイクロディスクよりもやや大きな径（内径 $100\text{ }\mu\text{m}$, 外径 $230\text{ }\mu\text{m}$ ）を持つツインニードルがターゲットに向かって移動し、中央にセットされる。この配置により、対流のない良好なエッチング液の流れがターゲットのマイクロディスクにもたらされる。本プロセスでは、犠牲層層を選択的に溶解できるエッチング液として、N,N-dimethylformamide (DMF) を水で希釈したものをを用いた。エッチングパラメータを最適化したところ、DMF の濃度 84%, エッチング時間 1.2s がアンダーカットマイクロディスクを良好な形状にするための最適条件であることが明らかとなった。濃度やエッチング時間が高すぎると、特に壁面でエッチング液が膨潤してマイクロディスクがわずかに歪み、光を内部に伝播させたときに散乱損失が生じる可能性があることが明らかとなった。

6.2.4 形状解析について

エッチング後、光学顕微鏡、SEM、AFM で形状解析を行った。図 6.4 は、試料の (a) SEM 画像および (b) AFM 画像を示す。SEM 像は傾斜角 35° で撮影されており、壁面に陰影が存在するため、アンダーカット構造の形成に成功したことを示している。また TZ-001 基板上のエッチングされていないマイクロディスクとエッチングされたマイクロディスクのエッジ付近の表面粗さは、RMS で計算するとそれぞれ 1.5 nm と 4.1 nm であった。液流式マイクロエッチング法では膨潤によるマイクロディスクへの影響は若干あるものの、表面は十分な滑らかさであった。この RMS 値を、インクジェット印刷法による他のマイクロディスク、及び加熱処理を含むフォトリソグラフィ法で作成されたマイクロディスクと比較すると、表

第 6. 液流式マイクロエッチング法によるオンデマンドなマイクロディスクレーザ作製

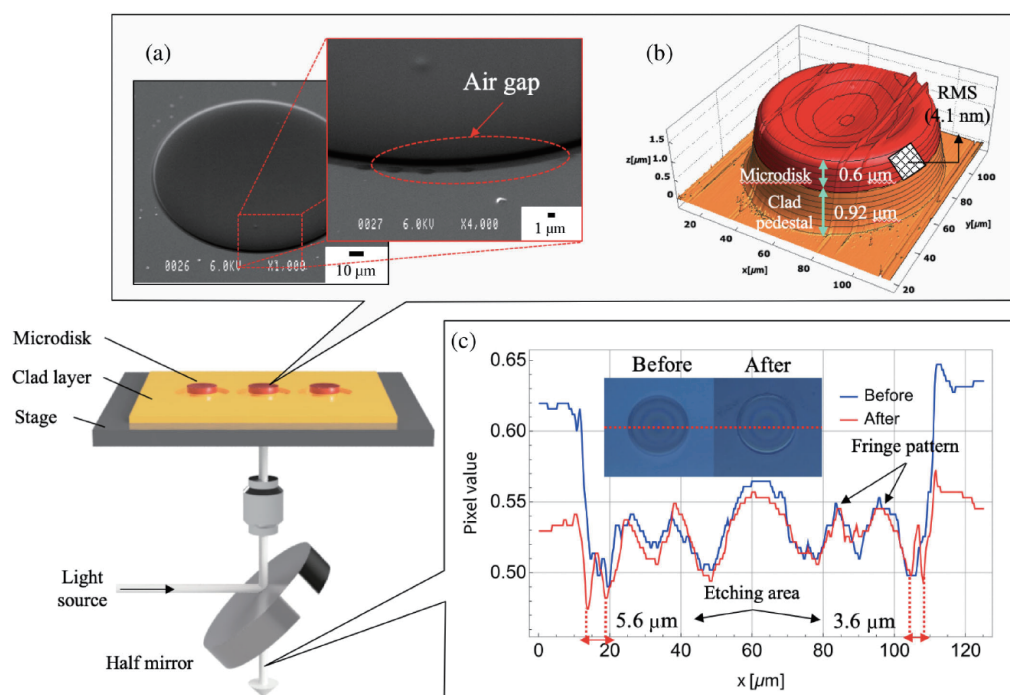


図 6.4: (a) アンダーカットされたマイクロディスクの SEM 像. 赤い破線は壁面の一部の拡大と、マイクロディスクの下にあるエアギャップの存在を示している. (b) アンダーカットされたマイクロディスクの AFM 像. マイクロディスクと犠牲層はそれぞれ赤とオレンジの領域で強調されている. (c) エッチング前後のマイクロディスクの断面を赤の破線に沿って比較したもの.

6.1 のようになる. 表 6.1 より, フトリソグラフィ法と比較するとやや RMS が大きいものの, FZ-001 で比較的良好な表面を持つマイクロディスク構造が形成されたことが分かる.

エッチング処理されたマイクロディスクの直径, 厚さ, テーパー角度は, それぞれ $94\text{ }\mu\text{m}$, $0.6\text{ }\mu\text{m}$, 3.0° と推定された. ここで, マイクロディスクエッジ部分のテーパー角度が 3.0° と, 第 4 章の FN-107M マイクロディスクの約 30° と大きく異なっているのは, FZ-001 と FN-107M ではインクの粘度が大きく異なっているためである. ポリマー溶液である FZ-001:cyclohexanone 溶液はナノ粒子分散溶液である FN-107M と比較して粘度が高いため, マランゴニ対流による形状の変化が小さく, そのためテーパー角度が小さくなった.

図 6.4(c) は, 赤の破線に沿って, エッチング処理前後のマイクロディスクの断

表 6.1: FZ-001 マイクロディスクと他の RMS の比較

材料	RMS [nm]	Ref.
FN-107M	4.76	第 4 章
FZ-001	(エッチング前) 1.5	
	(エッチング後) 4.1	
FC-V-50	6.2	[37]
SiO ₂	(加熱前) 1.2	[8]
	(加熱後) 0.2	

面を比較したものである．いずれのマイクロディスクにも干渉によるフリンジパターンが観察され，エッジ部分ではそのパターンがわずかに異なっていた．このパターンの変化より，エッジ部分から中央へと向かうエッチングの深さは平均 $4.6\ \mu\text{m}$ に達していたことが示された．アンダーカットの厚さは，エッチング前後のマイクロディスクの AFM 測定値を比較することで得ることができ，図 6.4(b) に示すように $0.92\ \mu\text{m}$ と推定できる．この約 $1\ \mu\text{m}$ の薄いアンダーカットは，エバネッセント結合を用いた応用に適していると期待される．

6.3. 光励起による WGMs レーザー特性測定

6.3.1 光励起セットアップについて

液流式マイクロエッチング法によるアンダーカット構造を持つマイクロディスクのレーザー性能を評価するために，図 6.5 に示したセットアップを用いて光励起測定を行った．励起光源には，Nd:YAG レーザー（PNG-002025-040, Nanolase Corp.）の Q スイッチ第 2 高調波発生（SHG）を，パルス幅 $0.5\ \text{ns}$ ，繰り返し周波数 $20\ \text{Hz}$ で用いた．励起用レーザーは，焦点距離 $20\ \text{mm}$ の平凸レンズを介してマイクロディスクに集光し，そのスポット直径は約 $130\ \mu\text{m}$ であった．試料を励起しながら，マイクロディスクの端部の欠陥からわずかに漏れ出た WGMs の発光信号を光ファイバーで集め，フィルターで励起光を遮断して分光器（MS7504, SOLAR TII）に結合した．分光器の入射スリット幅は $0.2\ \text{mm}$ ，露光時間は $10\ \text{s}$ に設定した．

第 6. 液流式マイクロエッチング法によるオンデマンドなマイクロディスクレーザー作製

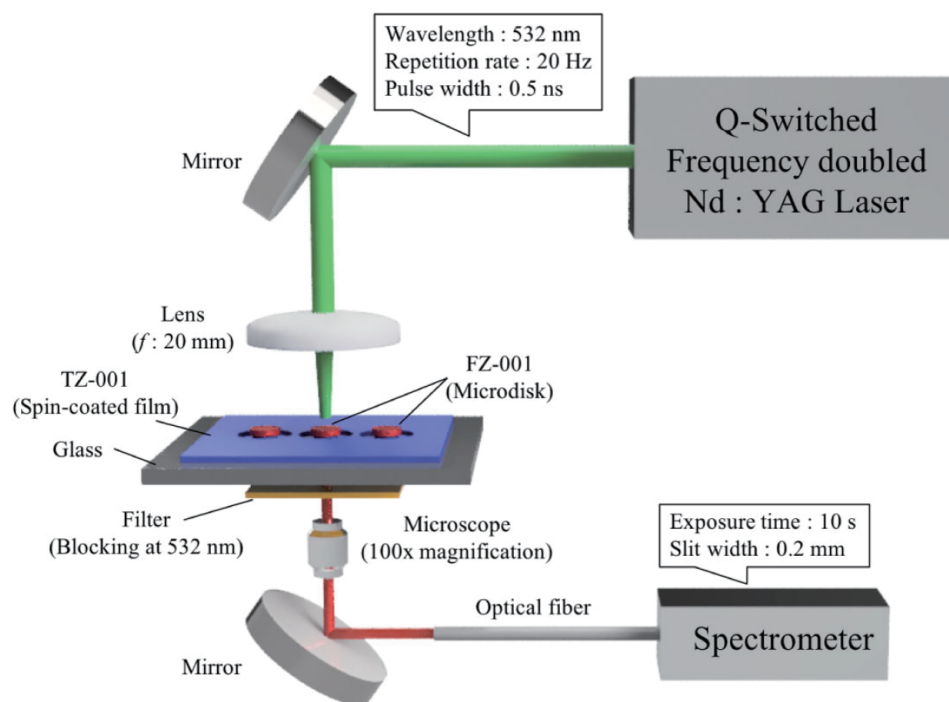


図 6.5: レーザー励起測定の設定アップ. マイクロディスクに Nd:YAG レーザーの SHG を照射した. マイクロディスクからの発光信号は, 光ファイバーを介して分光器に集められた.

第 6. 液流式マイクロエッチング法によるオンデマンドなマイクロディスクレーザー作製

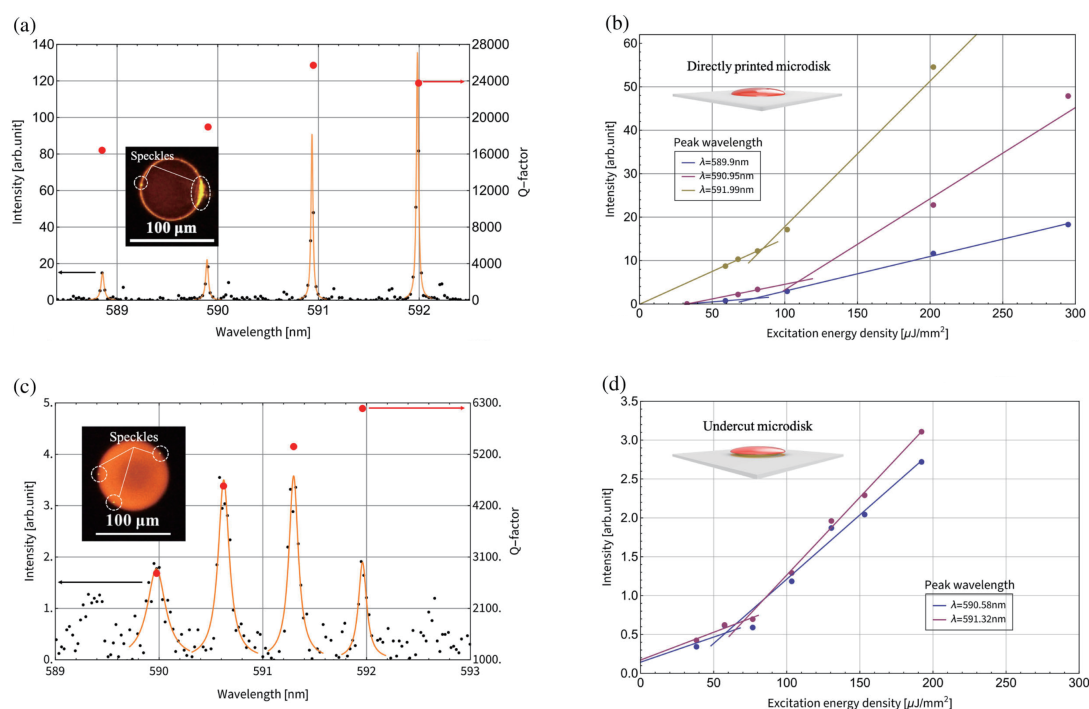


図 6.6: インクジェット印刷されたマイクロディスクのレーザー特性. FEP フィルムに直接印刷されたマイクロディスクの (a) WGMs レーザー発振スペクトルと Q 値, 及び (b) 入出力特性. エッチングされアンダーカット構造を有するマイクロディスクの (c) WGMs レーザー発振スペクトルと Q 値, 及び (d) 入出力特性. グラフの顕微鏡画像の挿入図は, 光励起されたときの各マイクロディスクの WGMs レーザー発振の様子を示している.

これらのパラメータは, マイクロディスク端面の欠陥からわずかに漏れる WGMs レーザーの微小信号を検出するために, 可能な限り最適化した.

6.3.2 WGMs レーザー発振特性について

図 6.6(a), (c) は, それぞれ FEP フィルム上に直接印刷したマイクロディスクと, TZ-001 基板上にエッチングでアンダーカットを設けたマイクロディスクの WGMs の発光スペクトルである. それぞれの光学顕微鏡画像の挿入図には, 光励起されたマイクロディスクが示されている. 直接印刷されたマイクロディスクは図 6.6(a) に示すように FEP フィルムの影響で非常に損失が大きいが, アンダーカットされたマイクロディスクの場合は図 6.6(c) のように光の干渉による明暗であるスペッ

クルがほとんど観察されなかった。これは光の閉じ込め効果が非常に強いからである。

いずれのスペクトルも、WGMs に特徴的な櫛状のスペクトルを示している。このスペクトルの FSR は、FEP フィルム上 ($\phi = 72 \mu\text{m}$) の場合 1.05 nm となり (図 6.6(a))、アンダーカットマイクロディスク ($\phi = 94 \mu\text{m}$) の場合 0.67 nm となった (図 6.6(c))。これらは、どちらも式 (2.7) で求められる理論値とよく一致している。したがって、これらのレーザー発振信号が WGMs に由来するものであることは明らかである。しかし、アンダーカットマイクロディスクの表面の欠陥から漏れ出た信号は、FEP フィルム上に直接印刷されたマイクロディスクに比べて非常に弱いものであった。

測定した WGMs のモードそれぞれをローレンツ関数に基づいてフィッティングし、その結果を図 6.6(a) 及び (c) 中にオレンジ色の曲線で示した。このフィッティング曲線に基づいて、ピーク波長と FWHM から式 (2.8) を元に Q 値 (赤色の点) を算出した。その結果、アンダーカットマイクロディスクの Q 値は 10^3 オーダー (最大値はピーク波長 591.95 nm で 6.2×10^3) であるのに対し、FEP フィルム上のマイクロディスクの Q 値は 10^4 オーダー (最大値はピーク波長 590.90 nm で 2.5×10^4) であることがわかった。アンダーカット構造を形成することで光の閉じ込めが強化されるにもかかわらず、アンダーカットマイクロディスクの Q 値が増加しなかった理由は、エバネッセント結合を指向した薄い TZ-001 犠牲層のために、マイクロディスクの端部直下の犠牲層が完全に除去されなかったためであると考えられる。つまり、エッチング後に TZ-001 の残留成分がマイクロディスクの表面に残っているという結果である。また、エッチング液の膨潤により、マイクロディスクに若干のダメージを与えた可能性も考えられる。実際、エッチング処理後のマイクロディスクエッジ周辺の表面の粗さは 1.5 nm から 4.1 nm に増加しており、表面での散乱損失は増加していたはずである。これは、エッチング液がマイクロディスクのポリマーを溶かさないという点で、インクジェット印刷時のプロセスとは異なることが理解できる。マイクロキャビティの WGMs の Q 値は、式 (6.1) に示すように、全体の光子寿命 τ を減少させるのに寄与するさまざま

な損失チャネルの観点から表すことができる.

$$\frac{1}{Q_{\text{total}}} = \frac{1}{Q_{\text{mat}}} + \frac{1}{Q_{\text{rad}}} + \frac{1}{Q_{\text{ss}}}, \quad (6.1)$$

ここで, $Q_{\text{total}} = 2\pi\nu\tau$ であり, また Q_{mat} , Q_{rad} , Q_{ss} は, それぞれ, 材料吸収, 放射損失, 表面散乱損失の寄与である. エッチング後は表面粗さが増大していたため, 実験ではマイクロディスクの光損失として Q_{ss} が支配的になり, FEP フィルム上に直接印刷されたマイクロディスクよりも Q 値が低くなってしまったと考えられる. 粗さはやや大きかったものの, 高屈折率の犠牲層上に形成されたマイクロディスクからのレーザー発振に成功したことは, 非常にインパクトのある結果である.

図 6.6(b), (d) は, 直接印刷したマイクロディスクとアンダーカットしたマイクロディスクの入出力特性をそれぞれ示している. 測定データは 2 つの部分 (自然放射増幅光, レーザー) に分かれているが, どちらの領域も直線性を示しており, それらを線形関数でフィッティングした. フィッティングの良さの目安となるフィッティング曲線の決定係数/標準誤差は, レーザー発振している部分のデータで, FEP フィルム上の場合では [(0.9971/8.08 × 10² arb. unit) at λ = 589.90 nm], [(0.9758/6.13 × 10¹ arb. unit) at λ = 590.95 nm], [(0.9954/4.26 × 10¹ arb. unit) at λ = 591.99 nm] と見積もられた. またエッチングによるアンダーカットのものは, それぞれ [(0.9697/3.01 × 10² arb. unit) at λ = 590.58 nm], [(0.9939/1.75 × 10² arb. unit) at λ = 591.32 nm] であった. 以上の線形フィッティングより, アンダーカットのマイクロディスクのレーザー発振閾値は 58.1 μJ/mm² (ピーク波長 590.6 nm) 及び 70.5 μJ/mm² (ピーク波長 591.3 nm) と見積もられ, これは最小値同士で比較すると FEP フィルム上に直接印刷したマイクロディスクの約 74 % であった. これらの結果から, 液流式マイクロエッチング法によってマイクロディスク内の光の閉じ込めが強化されたことは明らかである. 以上の実験結果から, 単一マイクロディスクのアンダーカット構造の形成に成功したことが示された.

6.4. まとめ

本章では、インクジェット印刷されたマイクロディスクのアンダーカット構造を個別に形成することに成功した。SEM による測定では、マイクロディスクの下にエアギャップが観察され、アンダーカット構造の形成に成功したことを示した。また、AFM を用いて粗さを評価したところ、液流式マイクロエッチング後も滑らかな表面が保たれていることが確認できた。光励起による測定では、液流式マイクロエッチング法を用いて犠牲層を除去することで、WGMs のレーザー発振を実現した。これは、屈折率プロファイルを考慮すると、犠牲層が除去されなければ不可能な結果であるため、アンダーカット構造が形成されたことを示している。さらに、FEP フィルム上に直接印刷したマイクロディスクと比較して、レーザー発振閾値が約 74 % に減少した。特筆すべき点は、この液流式マイクロエッチング法は、マイクロディスクよりも高い屈折率を持つ犠牲層を用いた場合でも、優れたアンダーカット構造及びレーザー発振特性を示すことである。これらの実験結果は、アンダーカット構造が形成されたことを強く裏付けるものであり、液流式マイクロエッチング法は、インクジェット印刷法によるマイクロディスクを設計するための強力なツールとなる。この技術は、テーパーエッジ境界での WGMs によるエバネッセント結合に基づいて、さまざまなタイプのインクジェット印刷マイクロディスクを集積し、その内部の特定のモードを制御することができるフォトリソグラフィ回路等、新しい研究分野への扉を開くものである。

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, フッ素系球状ポリマーを用いたマイクロディスクについて, 基礎的な光学特性の評価を行った. フッ素系球状ポリマーが波長 320 nm から 900 nm という広い領域で 99 %以上の高い透過率を示すことを示した. また, レーザー色素 pyromethene 597 を添加したフッ素系球状ポリマーマイクロディスクにおいて, 光励起によって WGMs によるレーザー発振スペクトルを観測し, その閾値が最も低いところで $90.1 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ となることを明らかにした. これによって, インクジェット印刷するマイクロディスクにおいて, より広い波長範囲でのレーザー発振の可能性が拓かれた.

第 4 章では, シリカナノ粒子を用いたマイクロディスク構造を作製し, そのレーザー発振を達成した. シリカナノ粒子分散溶液をベースとした新たなインクジェット印刷法を開発し, 作製したマイクロディスクがテーパ角 30° とポリマーの場合に対して非常に大きくなることを見出した. これにレーザー色素 rhodamine 590 perchlorate を添加することで, 世界で初めて室温・大気圧化で無機-有機ハイブリッドなマイクロディスクレーザーを作製することに成功し, そのレーザー発振閾値として最も低いもので $4.76 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ という良好な値を得た. これによって, 無機ナノ粒子分散溶液を用いることで, インクジェット印刷するマイクロディスクに熱的耐久性や化学的安定性が優れている無機系の材料も適用可能となった.

第 5 章では, 第 4 章にて示したようなナノ粒子分散溶液によって作製されたマイクロディスク構造において, その屈折率を正確に推定する新しいモデルを開発した. 波動光学と光線光学を組み合わせる新しいシミュレーション手法により, 従来の体積分率に着目するモデルに, 偏光の影響を導入することを提案した. また, 球形及び非球形のシリカナノ粒子を用いたマイクロディスクレーザーの作製により, 提案した新しいモデルによる空孔率の推定を実証し, それぞれで 22.8 vol.%と 41.8 vol.%という空孔率を明らかにし, またこれによるレーザー性能の予測も行った. 無機ナノ粒子分散溶液を用いたインクジェット印刷マイクロディスクにおいて, このモデルにより正確な屈折率を推定することで, 例えばガスセンシング等のナノポーラス構造を活用する応用の理論的な特性解明が可能となった.

第 7. 結論

表 7.1: インクジェット印刷法によって作製されたマイクロディスクレーザーの閾値及び Q 値の比較

材料	閾値 [$\mu\text{J}/\text{mm}^2$]	Q 値	Ref.
FN-107M	4.76	6.6×10^3	第 4 章
FZ-001	79	2.5×10^4	第 3 章 第 6 章
FZ-001 (エッチング後)	58.1	6.2×10^3	第 6 章
TZ-001	0.33	1.9×10^7	[36]
FC-V-50	34.51	7.52×10^3	[37]

第 6 章では、液流式マイクロエッチング法の開発を行った。この手法は、単一のマイクロディスクを局所的にエッチングする手法である。インジェクションニードルとドレインニードルの 2 つを組み合わせた液流式マイクロエッチング法の開発により、単一マイクロディスクを周囲への影響なく個別にエッチングする最適条件を見出した。このエッチング手法を適用することで、従来の基板上への直接印刷する場合と比較して、レーザー発振時の閾値を $58.1 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ と約 74 % まで改善することにも成功した。この手法は、第 3 章及び第 4 章で展開した、インクジェット印刷する多様な材料のマイクロディスクについて、それらを同一基板上に集積した上で、さらにレーザー発振特性を改善することが見込まれる。

以上の成果の内、レーザー発振閾値及び線幅から推定される Q 値 Q_w について、先行研究と共に表にまとめる。

7.2. 将来の展望

以上のように、本論文によって、インクジェット印刷法による新たな材料のマイクロディスクレーザーが作製可能となり、また、そのレーザー性能を向上させるエッチング手法、及びナノ粒子によって構成される新しいタイプのマイクロディスクの屈折率推定手法が実証された。このような本論文の成果による今後の展望として、以下に示すようなものが特に期待される。

フッ素系球状ポリマーは、第 3 章及び第 6 章で触れたように、近紫外から可視の非常に広い波長範囲で高い透明性を示す。この材料をインクジェット印刷法に適用したことで、その高い透明性を活用した広い波長範囲でのマイクロディスクレーザーの作製や、それらを集積した白色レーザーデバイス等の応用が望まれる。

次に、液流式マイクロエッチング法についても更なる展開が望まれる。このエッチング手法により、フッ素系球状ポリマーの場合には、レーザー発振閾値が約 74 % に改善された。これを他の材料のマイクロディスクレーザーにも適用することで、大きなレーザー発振特性の改善が見込まれる。それによって、低閾値レーザーとしての性能向上だけでなく、例えばバイオセンサーの高感度化等、マイクロディスクの応用においても更なる進展が期待される。

また、シリカナノ粒子を用いたマイクロディスクについて、その屈折率を推定する新しいモデルを提案したが、このモデルの拡張は必須となると考えられる。本論文で提案した新モデルは、現状では 2 種類の材質の混合にのみ対応しており、これを 3 種類以上の混合にも対応させることにより、ガスセンシング等の今後の無機ナノ粒子を用いたマイクロディスクレーザーの応用において、より正確な理論構築が期待される。特にガスセンシングについては、ポーラス構造によって感度が向上することも報告されているため、この理論をもとにしたシリカナノ粒子マイクロディスクレーザーのガスセンシング応用は有望であると考えられる。

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加藤先生と林先生にも，本論文について多数の助言をいただきました．また，これまでの研究室生活にて堅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．

同じ研究室で同じ学年として5年半を共に過ごした中窪くんと朱くん，それから研究室の今までの先輩後輩の皆さんにも，大変お世話になりました．ありがとうございました．

それから，博士課程に進学し大学で8年半に渡って生活するにあたって，父と母にはたくさんの苦勞をかけました．お陰様で無事に博士論文を執筆することができました．ありがとうございました．

加えて，本論文では，日産化学株式会社様より多数の材料提供を受けております．この場で，改めてお礼申し上げます．ありがとうございます．

三上 裕也

参考文献

- [1] H. M. Theodore, “Stimulated optical radiation in ruby,” *Nature*, vol. 187, pp. 493–494, 1960.
- [2] K. J. Vahala, “Optical microcavities,” *nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 839–846, 2003.
- [3] A. Darafsheh, “Influence of the background medium on imaging performance of microsphere-assisted super-resolution microscopy,” *Optics Letters*, vol. 42, no. 4, pp. 735–738, 2017.
- [4] Q. Li, Y. Jia, L. Dai, Y. Yang, and J. Li, “Controlled rod nanostructured assembly of diphenylalanine and their optical waveguide properties,” *ACS nano*, vol. 9, no. 3, pp. 2689–2695, 2015.
- [5] Y. Liang, Q. Liu, Z. Wu, G. Morthier, and M. Zhao, “Cascaded-microrings biosensors fabricated on a polymer platform,” *Sensors*, vol. 19, no. 1, p. 181, 2019.
- [6] D. Armani, T. Kippenberg, S. Spillane, and K. Vahala, “Ultra-high-q toroid microcavity on a chip,” *Nature*, vol. 421, no. 6926, pp. 925–928, 2003.
- [7] D. Vernooy, V. S. Ilchenko, H. Mabuchi, E. Streed, and H. Kimble, “High-q measurements of fused-silica microspheres in the near infrared,” *Optics letters*, vol. 23, no. 4, pp. 247–249, 1998.
- [8] A. Tulek, D. Akbulut, and M. Bayindir, “Ultralow threshold laser action from toroidal polymer microcavity,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 20, 2009.

p. 133, 2009.

- [9] P. Del ’ Haye, A. Schliesser, O. Arcizet, T. Wilken, R. Holzwarth, and T. J. Kippenberg, “Optical frequency comb generation from a monolithic microresonator,” *Nature*, vol. 450, no. 7173, pp. 1214–1217, 2007.
- [10] W. Yoshiki, Y. Honda, T. Tetsumoto, K. Furusawa, N. Sekine, and T. Tanabe, “All-optical tunable buffering with coupled ultra-high q whispering gallery mode microcavities,” *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [11] E. Ozgur, P. Toren, O. Aktas, E. Huseyinoglu, and M. Bayindir, “Label-free biosensing with high selectivity in complex media using microtoroidal optical resonators,” *Scientific reports*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2015.
- [12] K. Osada, M. Hosokawa, T. Yoshino, and T. Tanaka, “Monitoring of cellular behaviors by microcavity array-based single-cell patterning,” *Analyst*, vol. 139, no. 2, pp. 425–430, 2014.
- [13] N. Zhang, Y. Wang, W. Sun, S. Liu, C. Huang, X. Jiang, M. Xiao, S. Xiao, and Q. Song, “High-q and highly reproducible microdisks and microlasers,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 4, pp. 2045–2051, 2018.
- [14] F. Monifi, Ş. Kaya Özdemir, and L. Yang, “Tunable add-drop filter using an active whispering gallery mode microcavity,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 18, p. 181103, 2013.
- [15] J. Zhao, Y. Yan, Z. Gao, Y. Du, H. Dong, J. Yao, and Y. S. Zhao, “Full-color laser displays based on organic printed microlaser arrays,” *Nature communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1–7, 2019.
- [16] S. Wondimu, M. Hippler, C. Hussal, A. Hofmann, S. Krämmer, J. Lahann, H. Kalt, W. Freude, and C. Koos, “Robust label-free biosensing using microdisk laser arrays with on-chip references,” *Optics express*, vol. 26, no. 3, pp. 3161–3173, 2018.

- [17] E. Kim, M. D. Baaske, and F. Vollmer, “Towards next-generation label-free biosensors: recent advances in whispering gallery mode sensors,” *Lab on a Chip*, vol. 17, no. 7, pp. 1190–1205, 2017.
- [18] S. Krämmer, S. Rastjoo, T. Siegle, S. F. Wondimu, C. Klusmann, C. Koos, and H. Kalt, “Size-optimized polymeric whispering gallery mode lasers with enhanced sensing performance,” *Optics express*, vol. 25, no. 7, pp. 7884–7894, 2017.
- [19] M. S. Luchansky and R. C. Bailey, “High-q optical sensors for chemical and biological analysis,” *Analytical chemistry*, vol. 84, no. 2, pp. 793–821, 2012.
- [20] C. Wang, M. Zhang, M. Yu, R. Zhu, H. Hu, and M. Loncar, “Monolithic lithium niobate photonic circuits for kerr frequency comb generation and modulation,” *Nature communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1–6, 2019.
- [21] J. K. Jang, A. Klenner, X. Ji, Y. Okawachi, M. Lipson, and A. L. Gaeta, “Synchronization of coupled optical microresonators,” *Nature Photonics*, vol. 12, no. 11, pp. 688–693, 2018.
- [22] B. Yao, S.-W. Huang, Y. Liu, A. K. Vinod, C. Choi, M. Hoff, Y. Li, M. Yu, Z. Feng, D.-L. Kwong, *et al.*, “Gate-tunable frequency combs in graphene–nitride microresonators,” *Nature*, vol. 558, no. 7710, pp. 410–414, 2018.
- [23] M. Gorodetsky and V. Ilchenko, “High-q optical whispering-gallery microresonators: precession approach for spherical mode analysis and emission patterns with prism couplers,” *Optics Communications*, vol. 113, no. 1-3, pp. 133–143, 1994.
- [24] S. B. Papp, P. Del ’Haye, and S. A. Diddams, “Mechanical control of a microrod-resonator optical frequency comb,” *Physical Review X*, vol. 3, no. 3, p. 031003, 2013.

- [25] T. Grossmann, M. Hauser, T. Beck, C. Gohn-Kreuz, M. Karl, H. Kalt, C. Vannahme, and T. Mappes, “High-q conical polymeric microcavities,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 1, p. 3, 2010.
- [26] A. Polman, B. Min, J. Kalkman, T. Kippenberg, and K. Vahala, “Ultralow-threshold erbium-implanted toroidal microlaser on silicon,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 7, pp. 1037–1039, 2004.
- [27] H.-S. Hsu, C. Cai, and A. M. Armani, “Ultra-low-threshold er: Yb sol-gel microlaser on silicon,” *Optics Express*, vol. 17, no. 25, pp. 23265–23271, 2009.
- [28] L. Wang, C. Wang, J. Wang, F. Bo, M. Zhang, Q. Gong, M. Lončar, and Y.-F. Xiao, “High-q chaotic lithium niobate microdisk cavity,” *Optics letters*, vol. 43, no. 12, pp. 2917–2920, 2018.
- [29] J. Niehusmann, A. Vörckel, P. H. Bolivar, T. Wahlbrink, W. Henschel, and H. Kurz, “Ultrahigh-quality-factor silicon-on-insulator microring resonator,” *Optics letters*, vol. 29, no. 24, pp. 2861–2863, 2004.
- [30] C. Klusmann, J. Oppermann, P. Forster, C. Rockstuhl, and H. Kalt, “Identification of dielectric, plasmonic, and hybrid modes in metal-coated whispering-gallery-mode resonators,” *ACS Photonics*, vol. 5, no. 6, pp. 2365–2373, 2018.
- [31] Y. Wang, N. Zhang, Z. Jiang, L. Wang, Y. Xiao, W. Sun, N. Yi, S. Liu, X. Gu, S. Xiao, *et al.*, “Chip-scale mass manufacturable high-q silicon microdisks,” *Advanced Materials Technologies*, vol. 2, no. 6, p. 1600299, 2017.
- [32] M. Bürger, G. Callsen, T. Kure, A. Hoffmann, A. Pawlis, D. Reuter, and D. As, “Lasing properties of non-polar gan quantum dots in cubic aluminum nitride microdisk cavities,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 2, p. 021107, 2013.
- [33] E. S. Hosseini, S. Yegnanarayanan, A. H. Atabaki, M. Soltani, and A. Adibi, “Systematic design and fabrication of high-q single-mode pulley-coupled pla-

- nar silicon nitride microdisk resonators at visible wavelengths,” *Optics express*, vol. 18, no. 3, pp. 2127–2136, 2010.
- [34] M. Shih, K. Hsu, Y. Wang, Y. Yang, S. Tsai, Y. Liu, Z. Chang, and M. Wu, “Flexible compact microdisk lasers on a polydimethylsiloxane (pdms) substrate,” *Optics express*, vol. 17, no. 2, pp. 991–996, 2009.
- [35] 太田智也, “インクジェットを用いた印刷手法による低コスト有機マイクロディスクの開発,” **修士学位論文**, 2014.
- [36] 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.
- [37] K. A. Nasir, C. Chen, Y. Mikami, T. Takagishi, H. Yoshioka, M. Matsuyama, N. Nishimura, N. J. Vasa, and Y. Oki, “Lasing characteristics of a pyrromethene597-doped microdisk laser fabricated by the ink-jet printing method,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 58, no. SJ, p. SJJC05, 2019.
- [38] A. Nasir, R. Yatabe, Y. Mikami, H. Yoshioka, N. Vasa, and Y. Oki, “Ink-jet printed, blended polymer-based microdisk resonators for controlling non-specific adsorption of biomolecules,” *Optics Letters*, vol. 46, no. 2, pp. 262–265, 2021.
- [39] A. Nasir, Y. Mikami, R. Yatabe, H. Yoshioka, N. Vasa, and Y. Oki, “Fully room temperature and label free biosensing based on an ink-jet printed polymer microdisk laser,” *Optical Materials Express*, vol. 11, no. 3, pp. 592–602, 2021.
- [40] J. Ma, L. Xiao, J. Gu, H. Li, X. Cheng, G. He, X. Jiang, and M. Xiao, “Visible kerr comb generation in a high-q silica microdisk resonator with a large wedge angle,” *Photonics Research*, vol. 7, no. 5, pp. 573–578, 2019.

- [41] X. Zhang, Y. F. Cheung, Y. Zhang, and H. Choi, “Whispering-gallery mode lasing from optically free-standing ingan microdisks,” *Optics letters*, vol. 39, no. 19, pp. 5614–5617, 2014.
- [42] H. Sun, H. Zhang, G. Feng, H. Zhou, and S. Zhou, “Freestanding polymeric microdisk laser based on a microfiber knot,” *Laser Physics Letters*, vol. 14, no. 5, p. 055806, 2017.
- [43] Y. Lu, T. Shi, L. An, and Z.-G. Wang, “Intrinsic viscosity of polymers: From linear chains to dendrimers,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 97, no. 6, p. 64003, 2012.
- [44] M. Sumetsky, Y. Dulashko, and R. Windeler, “Super free spectral range tunable optical microbubble resonator,” *Optics letters*, vol. 35, no. 11, pp. 1866–1868, 2010.
- [45] K. E. Oughstun and N. A. Cartwright, “On the lorentz-lorenz formula and the lorentz model of dielectric dispersion,” *Optics express*, vol. 11, no. 13, pp. 1541–1546, 2003.
- [46] V. A. Markel, “Introduction to the maxwell garnett approximation: tutorial,” *JOSA A*, vol. 33, no. 7, pp. 1244–1256, 2016.
- [47] C.-G. Granqvist and O. Hunderi, “Optical properties of ultrafine gold particles,” *Physical Review B*, vol. 16, no. 8, p. 3513, 1977.
- [48] D. E. Aspnes, “Optical properties of thin films,” *Thin solid films*, vol. 89, no. 3, pp. 249–262, 1982.
- [49] T. Grossmann, S. Schleede, M. Hauser, M. B. Christiansen, C. Vannahme, C. Eschenbaum, S. Klinkhammer, T. Beck, J. Fuchs, G. U. Nienhaus, *et al.*, “Low-threshold conical microcavity dye lasers,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 6, p. 173, 2010.

- [50] G. Kozyreff, J. D. Juarez, and J. Martorell, “Whispering-gallery-mode phase matching for surface second-order nonlinear optical processes in spherical microresonators,” *Physical Review A*, vol. 77, no. 4, p. 043817, 2008.
- [51] Z. Duan, Y. Wang, G. Li, S. Wang, N. Yi, S. Liu, S. Xiao, and Q. Song, “Chip-scale fabrication of uniform lead halide perovskites microlaser array and photodetector array,” *Laser & Photonics Reviews*, vol. 12, no. 1, p. 1700234, 2018.
- [52] A. Ikesue and Y. L. Aung, “Ceramic laser materials,” *Nature photonics*, vol. 2, no. 12, pp. 721–727, 2008.
- [53] M. Sekita, H. Haneda, S. Shirasaki, and T. Yanagitani, “Optical spectra of undoped and rare-earth(= pr, nd, eu, and er) doped transparent ceramic $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$,” *Journal of applied physics*, vol. 69, no. 6, pp. 3709–3718, 1991.
- [54] M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani, and S. Shirasaki, “Induced emission cross section of nd: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics,” *Journal of applied physics*, vol. 67, no. 1, pp. 453–458, 1990.
- [55] T. Takagishi, H. Yoshioka, Y. Mikami, and Y. Oki, “On-demand inkjet-printed microdisk laser with air cladding by liquid flow microetching,” *Applied Optics*, vol. 59, no. 21, pp. 6340–6346, 2020.
- [56] Y. Mikami, H. Yoshioka, S. Ryu, N. Nishimura, and Y. Oki, “Organic-inorganic hybrid microdisk laser with dye and silica mixed doping prepared by ink-jet printing method,” *Optics express*, vol. 26, no. 6, pp. 7140–7147, 2018.
- [57] S. E. Lewis, J. R. DeBoer, J. L. Gole, and P. J. Hesketh, “Sensitive, selective, and analytical improvements to a porous silicon gas sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 110, no. 1, pp. 54–65, 2005.

- [58] H. Chen, Y. Liu, C. Xie, J. Wu, D. Zeng, and Y. Liao, “A comparative study on uv light activated porous tio2 and zno film sensors for gas sensing at room temperature,” *Ceramics International*, vol. 38, no. 1, pp. 503–509, 2012.
- [59] K. Suematsu, Y. Shin, Z. Hua, K. Yoshida, M. Yuasa, T. Kida, and K. Shimanoe, “Nanoparticle cluster gas sensor: controlled clustering of sno2 nanoparticles for highly sensitive toluene detection,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 7, pp. 5319–5326, 2014.
- [60] D. E. Aspnes, J. Theeten, and F. Hottier, “Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry,” *Physical Review B*, vol. 20, no. 8, p. 3292, 1979.
- [61] I. H. Malitson, “Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica,” *Josa*, vol. 55, no. 10, pp. 1205–1209, 1965.
- [62] K. Sobolev and A. Amirjanov, “Application of genetic algorithm for modeling of dense packing of concrete aggregates,” *Construction and Building materials*, vol. 24, no. 8, pp. 1449–1455, 2010.
- [63] D. M. Bajić, E. M. Živković, J. Jovanović, S. P. Šerbanović, and M. L. Kiječćanin, “Experimental measurements and modelling of volumetric properties, refractive index and viscosity of binary systems of ethyl lactate with methyl ethyl ketone, toluene and n-methyl-2-pyrrolidone at 288.15–323.15 k and atmospheric pressure. new unifac–visco and asog–visco interaction parameters,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 399, pp. 50–65, 2015.
- [64] M. L. Gorodetsky, A. A. Savchenkov, and V. S. Ilchenko, “Ultimate q of optical microsphere resonators,” *Optics letters*, vol. 21, no. 7, pp. 453–455, 1996.
- [65] L. Zheng, M. Zhi, Y. Chan, and S. A. Khan, “Multi-color lasing in chemically open droplet cavities,” *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018.

- [66] C. Wei, Y. Du, Y. Liu, X. Lin, C. Zhang, J. Yao, and Y. S. Zhao, “Organic janus microspheres: a general approach to all-color dual-wavelength microlasers,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 13, pp. 5116–5120, 2019.
- [67] M. Zhang, C. Wang, Y. Hu, A. Shams-Ansari, T. Ren, S. Fan, and M. Lončar, “Electronically programmable photonic molecule,” *Nature Photonics*, vol. 13, no. 1, pp. 36–40, 2019.
- [68] C. Chen, L. Wan, H. Chandralahim, J. Zhou, H. Zhang, S. Cho, T. Mei, H. Yoshioka, H. Tian, N. Nishimura, *et al.*, “Effects of edge inclination angles on whispering-gallery modes in printable wedge microdisk lasers,” *Optics express*, vol. 26, no. 1, pp. 233–241, 2018.
- [69] J. Bañuelos Prieto, F. López Arbeloa, V. Martínez Martínez, T. Arbeloa López, and I. López Arbeloa, “Photophysical properties of the pyrromethene 597 dye: solvent effect,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 26, pp. 5503–5508, 2004.