

## 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：



氏 名 : 三上 裕也

論文名 : 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

区 分 : 甲

## 論文内容の要旨

ウィスパリングギャラリーモード (WGM) による高い光閉じ込め率を持つマイクロ光共振器の研究は近年のますます注目されている。WGM マイクロ光共振器は、直径  $100\mu\text{m}$  以下の円形または球形の誘電体材料の境界面上の臨界反射によって光を閉じ込め、光損失を大幅に削減しつつ、高い光閉じ込めの Quality Factor(Q 値)を示し、比較的モード体積が大きいなどの特性を有する。代表例として、マイクロ球、マイクロリング、マイクロディスクなどの微細な 3D 形状に基づくものが報告されている。WGM マイクロ光共振器の研究では、より高い Q 値の達成や、表面の光学精度の達成、複雑な 3D 構造の効率的な作製法や、ディスク・ナノテーパーフайバーモード結合法などが目標とされ、応用として低閾値レーザー、光周波数 Comb、抗原抗体反応による高感度センサーなどが提案されている。

著者は本論文において、独自技術であるマイクロディスク構造のインクジェット印刷法に、低屈折率のナノ球状のフッ素系ポリマーを適用するための条件を見いだし、自己形成によるマイクロディスク構造(屈折率 1.45)を成功させている。さらに新規材料である溶媒分散型ハイブリッド非球ナノシリカ粒子の適用条件も明らかにすることで、無機-有機ハイブリッド材料でもマイクロディスクレーザーの自己形成(屈折率 1.29)を世界で初めて成功させている。印刷によるナノポーラス構造の自発形成を可能にする本材料における低屈折率化のメカニズムについても明らかにしており、その成果は以下の点で評価できる。

第 1 に、C-F 結合を導入して低屈折率化を行ったフッ素系球状ポリマー FZ-001 をマトリクスとし、マイクロディスクを自己形成することに成功している。これまで利用していたトリアジン系球状ポリマー(屈折率 1.89, 1.78)と比べ、FZ-001 は屈折率がシリカと同等の 1.45 と低く、光学直径が小さくなることで WGM のスペクトルのモード間隔が広くなりセンシング応用上有利となる。一方で C-F 結合に由来する色素の消光が疑われたが、WGM レーザーとしての発振についても成功して、そのレーザー特性を評価した。

第 2 に、非球形状のシリカナノ粒子の印刷積層がナノポーラス構造を自発形成する新材料、FN-107M についてインクジェット印刷法が適用可能であることを見いだし、常温・大気圧化でも無機-有機ハイブリッドなナノポーラス構造シリカでマイクロディスク構造が自己形成できることを初めて示した。さらに、ナノポーラス構造でありながら波長 600nm 領域で WGM 発振を可能にするほど光学透過度が高いことを、色素分散した WGM レーザーの発振確認により間接的に確認している。FN-107M では周縁部分を反転させてアンダーカット構造として WGM 発振を達成すると同時に、そのテーパ角が、有機高分子と比べて非常に大きくなること、表面粗さはナノ粒子の直径の 1/4 程度の滑らかさであることを見出した。

第 3 に、FN-107M をはじめとする非球あるいは球状の無機—有機ハイブリッドシリカ材料では粒子間隙間がナノポーラス構造を構成していると考えられることから、高精度な屈折率測定と、ナノ粒子間が含有する空孔率と対応させることで、正確な空孔率の見積もりを行っている。従来の有効媒質近似では一致精度が悪かったため、波動光学と光線光学を組み合わせた新しいシミュレーション手法を開発し、その計算結果と実験結果を総合的に評価しており、ナノ粒子が配置された空間中を、光波がどのように伝搬するかを non-standard タイプの 2D-FDTD により計算、その結果を光線追跡により解析するというハイブリッドなシミュレーションコードを開発している。さらに有効媒質近似に、遮蔽効果と呼ばれる偏光依存性の概念を導入することで、精度よく実験と一致するモデルを確立している。このモデルにより、無機ナノ粒子が凝集する際には、そのナノ粒子の形状によって空孔率は 19% 程度変化しているということを明らかにした。

第 4 に、FZ-001 を用いたマイクロディスクレーザ—空中に保持するアンダーカット構造をオンデマンドで構成するため、ピンポイントで下層のクラディングを除去する液流エッチング手法を着想・製造し、その条件を明らかにすることで、マイクロディスクの発振領域である周縁部を空中に数ミクロン浮かせた構造を 3 ステップのウェットプロセスのみで形成することに成功している。クラディング印刷に溶解性の異なる高屈折の TZ-001 を使い、その上に FZ-001 によるマイクロディスクを自己形成させている。その後、マイクロディスペンサーを組み合わせたプッシュ・プル型の局所流域を直径  $200\text{ }\mu\text{m}$  だけスポット的に形成させ、貧溶媒( $\text{H}_2\text{O}$ )と良溶媒( $\text{N,N}$ -ジメチルホルムアミド)の比率 1:14 および液温 25 度で、マイクロディスク周縁下部のみをエッチングする条件を明らかにしている。周縁部の下層のクラディングの屈折率をあえて高くすることで周縁部がアンダーカット構造となった時のみ WGM 発振で確認できる。アンダーカット構造導入で、閾値が 1/2 まで減少することも示している。

以上示すように、本論文は、大気圧・室温で微小共振器を印刷できるインクジェット法について、有機および無機材料という広範な材料について適用できることを初めて示しており、特に低屈折率で安定なシリカのナノポーラス光学構造体および低屈折率の機序について検討した結果は、光微小共振器による高感度バイオセンシングの実現に向けた重要な基盤技術を明らかにしており、光化学センシングの発展に大いに寄与することが期待されるもので、電気電子工学上価値ある業績である。