

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685044

研究課題名(和文)集積型有機発光デバイスの導波路自己形成技術による作製と μ チップ型光学分析への応用

研究課題名(英文)Integrated organic light source devices fabricated by waveguide self-formation technique and application to on-chip optical measurements

研究代表者

山下 兼一 (Yamashita, Kenichi)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授

研究者番号：00346115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,400,000円、(間接経費) 5,220,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光回路基板に集積作製可能なポリマー導波路型の微細光源を作製する技術の開発を行った。微細光源の作製には自己形成活性導波路技術を応用した。チップ上に異なる発光波長帯を持つ導波路型光源を直列に作製することで、広帯域の白色光源を実現した。また、二光束干渉露光により分布帰還形の共振器構造を作り込むことで、単一波長発振型のレーザ素子を作製した。さらに、集積型広帯域光源を用いたチップ上ラベルフリー光学分析の検討を行った。本研究では分析手法として過渡吸収分光法に着目し、厚膜フォトレジストを用いたチップ型光学分析システムの試作を行った。

研究成果の概要(英文)：We have developed fabrication techniques of integrated light source devices based on the polymer waveguide. Self-written active (SWA) waveguide technique was employed for the fabrication of the light source devices. An integrated light source device showing broadband emission was realized by a cascade structure of the SWA waveguide. Furthermore, singlemode lasing device with a distributed-feedback resonator was also fabricated with two-beam interference technique. By using the integrated broadband light source device, we have demonstrated an on-chip spectroscopy of transient absorption.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 機能材料・デバイス

キーワード：ポリマー導波路 有機発光デバイス マイクロチップ

1. 研究開始当初の背景

フォトンクス技術のさらなる進展のためには新しい機能性材料の導入が有効な手段の一つである。その中でも、分子構造からの設計によって多彩な光機能を発現させることが可能な有機系物質は重要な候補として期待されている。これまでも、偏光素子や非線形光学素子、液晶や有機 EL ディスプレイなどが実用化されており、有機 EL 照明、有機太陽電池などの開発も進んでいる。また、医療や環境応用を目的とした新しい有機フォトンクス技術も展開されており、小型の光源素子としての有機発光デバイス開発の重要性が増している。

有機固体レーザ素子に着目すると、Forrestらの DCM:Alq3 共蒸着膜[Nature 389, 362 (1997)], Heeger らの PPV 薄膜[Science 273, 1833 (1996)]といった先駆的研究をはじめとし、多くの共役系発光材料などで優れたレーザ発振現象が実証されてきた。しかしながら、有機活性材料の新規開発が活発に進められている反面、それらを具体的にデバイス応用する手段の検討が遅れている。例えば、マイクロチップ应用到有望な新しい活性材料が創成されたとしても、どのように固体型のレーザ素子を構成するのか、あるいは発生したレーザ光をどのように取り出すのかについての基盤技術が少ない。無機材料のデバイスプロセスをそのまま転用することも可能であるが、有機材料の特長を活かした斬新なプロセスにより、無機材料にはない機能性をもたらすことが求められる要素である。

このような背景の下、申請者らは有機フォトンクスデバイスの独創的な作製手法として、自己形成活性(Self-written active: SWA)導波路技術を開発した。図1に示すように、光硬化性樹脂などの感光物質中に、光ファイバなどからの微細開口から光を照射することを想定する。光照射により硬化した樹脂は、通常屈折率の上昇を伴う。それにより、照射光自身に横方向の光閉じ込め効果が働く。そのため、通常であれば回折の効果により発散する照射光が直線状に放出され、それに応じた形状のファイバ型ポリマー導波路が自己成長される。樹脂中に有機色素を添加しておくことにより光利得性のポリマーファイバ導波路を作製し、導波路インライン型の光源素子や光増幅素子として機能させることができる。

この SWA 導波路素子は、原理的には 10 μm 程度までのコアサイズで作製することが

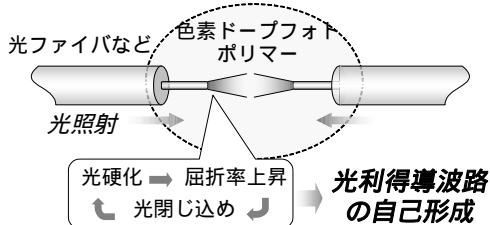


図1 SWA 導波路の作製メカニズム

でき、また、デバイスに光を入出力するための光ポートと簡単に結合されるという特長を持っている。そのため、マイクロチップなどの簡易な光学分析システム内に微細な光源を搭載する手段として有効であると考えた。導波路型の発光素子であるため、チップ内部での迷光によるクロストークが少ない高感度な測定システム構築のために有用である。

2. 研究の目的

本研究は、通常は光学ベンチ上で行われるような様々な光学評価・分析を簡易な光学チップ上で可能とするための要素技術として、有機材料による「微細光源」を光回路上へ集積作製する技術の確立を目的とする。図2に、本研究で目的としたポリマー導波路型光源デバイスの概念図を示す。

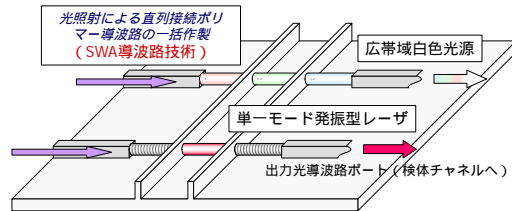


図2 SWA 導波路技術による光源素子

本研究の実施前までに作製してきた SWA 導波路型の光源素子は、ファブリペロー型の共振器構造を有するマルチモードレーザ発振型素子のみであった。実用性を高めるためには、発振スペクトルの広帯域化、もしくは狭帯域化がポイントとなる。よって、本研究期間内ではまず、集積型広帯域光源、および単一波長発振型レーザ光源の設計と試作を行った。また、の広帯域光源を用いたオンチップ光計測技術の原理検証として、光誘起吸収測定、および過渡吸収スペクトル測定を試みた。

3. 研究の方法

導波路集積型白色光源の作製

通常、広帯域スペクトルを有する白色光はインコヒーレントであり、このような光を 10 μm 程度の微細な導波路に結合することは、収差などの影響で困難となる。この問題を解決するために、SWA 導波路技術を適用した。発光波長が異なる複数の SWA 導波路を直列結合させて、モジュール型の白色光源とした。

SWA 導波路白色光源を用いたオンチップ光学測定

SWA 導波路白色光源を用いたオンチップ光学分析の原理検証として、光誘起吸収、過渡吸収測定を試みた。SWA 導波路白色光源とマイクロ流路が集積作製されたデバイスを、厚膜フォトレジスト SU-8 を用いて作製した(図3参照)。このマイクロ流路内にクロロフィルの溶液を検体サンプルとして封入し、外部 LED からの簡易な光パルス励起により評価を

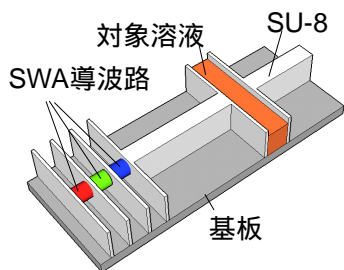


図3 SWA導波路を集積作製した試作マイクロチップ

行った。

単一波長発振 SWA 導波路レーザの作製

単一波長発振を可能とする光共振器構造として分布帰還形 (Distributed-feedback: DFB) 構造を採用した。予め作製した SWA 導波路に対し、図 4 に示すような、ロイドミラー法による二光束干渉露光を施し、色素の退色効果を利用した屈折率変調構造を作製した。作製したサンプルに対して光パルス励起による発光測定を行い、発振特性を評価した。

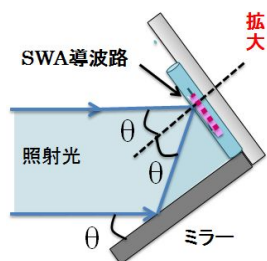


図4 二光束干渉露光によるDFB構造作製

4. 研究成果

導波路集積型白色光源の作製

図 2 に示したような複数本の SWA 導波路を直列型で作製するためには、それぞれの色素を添加した光硬化性樹脂を独立に滴下しなければならない。そのために、まずフォトレジストを用いて、それぞれの光硬化性樹脂が互いに混ざり合わないようなスロットを持つプラットフォームの作製を行う必要があった。まず、ポリマー集積型広帯域光源用プラットフォームの作製について述べる。

本研究では、プラットフォーム用材料として厚膜フォトレジストの SU-8 3050 を使用した。SU-8 はエポキシ樹脂ベースの永久膜用ネガ型フォトレジストである。5:1 以上の非常に高いアスペクト比でのマイクロパターニングが可能であり、側壁も垂直にできるため非常に綺麗な矩形形状が得られるといった特長がある。また、単層で厚膜塗布が可能であり、今回使用した SU-8 3050 では 100 μm 以上の膜厚が作製可能である。

光源作製用プラットフォームでは基板としてシリコン基板を用いた。フッ酸処理によって基板表面の自然酸化膜を除去し、SU-8 をスピコートにより堆積し、ソフトベークを

行った。その後、マスクアライナにより密着露光を行い、露光後ベークを施したのち、現像した。最後に高温 (150 °C) でハードベークを行い、架橋反応を促進し、機械的強度を得る。

次に、SWA 導波路白色光源素子の作製について述べる。母材は光硬化性樹脂(モノマー)であるペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA)とベンジルアクリレート(BA)、光重合開始剤であるイルガキュア 184 を混合したものをを用いた。PETA は母材に粘性を持たせるために混合しており、BA は硬化した際に大きな屈折率変化を示すため、光閉じ込め効果が得られ易くなる様に混合している。活性媒体には、赤の発光波長帯をもつ Rhodamine101, RhodamineB, Rhodamine6G と緑の発光波長帯をもつ Coumarin153, そして青の発光波長帯をもつ Coumarin120 を検討した。これらの混合溶液を先述した SU-8 プラットフォームのマイクロ流路内に充填し、光ファイバから 375nm のレーザダイオード光を照射した。この工程により、異なった色素が添加された SWA 導波路の直列接続構造を 375nm のレーザダイオード光の露光により一括作製した。

図 5 に作製結果の一例を示す。これはコア径 50 μm のマルチモードファイバを用いて光源の作製を行った結果である。異なった発光波長帯を示す 3 本の SWA 導波路が直列に作製できていることがわかる。導波路形状は 3 本とも中心部がややくびれた様な形をしているものの、ほぼコア径程度の太さで作製されていることがわかる。

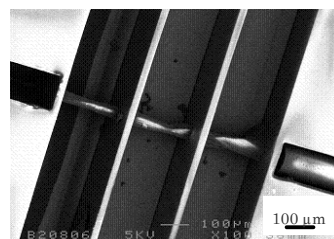
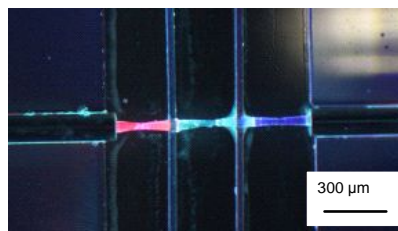


図5 直列接続型 SWA 導波路白色光源

次に発光スペクトル測定を行った。サンプル上面から 365nm の紫外光を照射し、SWA 導波路に結合された光ファイバからの出力光をスペクトル測定した。図 6 に示すように、青、緑、赤の 3 色の波長帯にピークを持つ出力が得られており、それぞれの SWA 導波路素子からの発光が出力ポートへ効率よく取り出せていることがわかる。それぞれのピーク波長やピーク強度は添加する色素の種類や

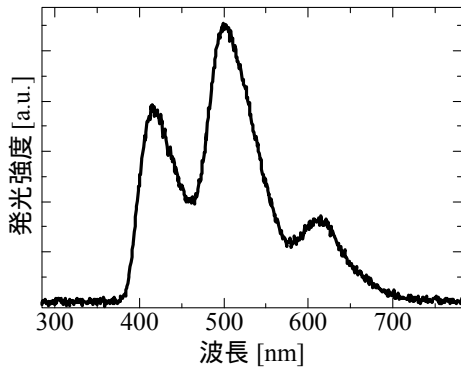


図6 直列接続 SWA 導波路の発光スペクトル

濃度を最適化することにより調整が可能である。また、よりブロードで平坦な発光スペクトルを得るために、光源を構成する SWA 導波路の本数を 3 本から 4 本に増やした光源の試作も行った。デバイスの全長がおよそ 2mm 程度までであれば、接続数に関係なく、SWA 直列接続構造は作製可能であり、この事実は今回のように発光素子としての多色化を図るだけでなく、異なった機能性素子を直列に一括作製する際にも有利となることを示唆している。また、コア径 9 μm のシングルモードファイバを用いての作製実験も行った。作製された SWA 導波路の径は、15~30 μm 程度と、シングルモードファイバのコア径よりも若干太いものの非常に微細な径の導波路を形成することができた。

図7にマルチモードファイバを用いた3色直列接続型広帯域光源のSEM像の拡大図を示す。SWA 導波路の側壁に着目すると、細い導波路が何本も束なってねじれた物が、1本の導波路を形成する非常に複雑な形状をしていることがわかる。この細い1本1本のSWA 導波路は照射光の横モード1つ1つによって形成されたものである。そのため、照射光のコア断面図を見たときに横モード分布の偏りが導波路の太りや曲がりに繋がっていると考えられる。今回使用したシングルモードファイバは 1550 nm の波長帯で使用されるものであるため、作製光 375 nm では数十個の横モードが立つこととなる。そのためモードの偏在の影響がより大きくなる。したがって、この作製光の横モードを制御し、できるだけ

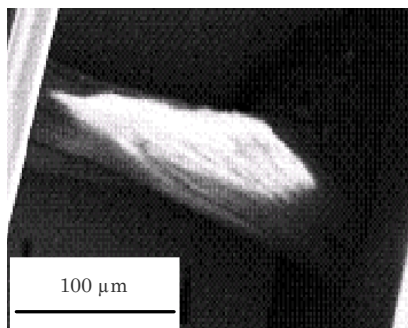


図7 SWA 導波路のSEM像の拡大図

均一にすることが導波路形状改善に重要であると考えられる。

SWA 導波路白色光源を用いたオンチップ光学測定

分析対象に標識を必要としないラベルフリーでの光学計測技術の開発は多くの研究分野で求められており、今後は、斬新なアイデアを取り入れつつ、発展していくことが期待される。ラベルフリー光学計測手法として例を挙げると、まず最も一般的なものとして吸収分光法がある。吸収分光法は対象物質の吸収係数を測定し、そこから対象物質の同定やその濃度を求める測定方法である。より応用的な手法として過渡吸収分光法がある。過渡吸収分光法は、パルス光を試料に瞬間的に照射することで対象物質の状態を変化させ、光励起状態の電子状態や反応などを測定する方法である。光励起状態の反応を見るため、吸収分光法では測定できない変化を観測できるといった特長を持っている。

実際に作製した過渡吸収測定チップの外観写真を図8に示す。基板には熱化膜付シリコンを用いており、SU-8により光導波路とマイクロ流路を構成している。このチップ上に前節で述べたSWA 導波路白色光源を実際に搭載して測定に用いた。なお、SU-8の屈折率はおよそ 1.67 であり、シリコン熱酸化膜(屈折率 ~ 1.46)との間でコア-クラッドを形成可能である。



図8 過渡吸収測定チップ

図9にオンチップ過渡吸収測定の測定系を示す。外部パルス励起光源として、波長 375 nm の紫外 LED を使用した。これにパルサーにより周期的なパルス電圧を印加することで、照射光を光パルスとした。一つの励起光源からの光を、広帯域光源と対象物質の両方に照射する測定系となっている。集積型広帯域光源は光励起により発光し、SU-8 導波路によって対象物質に導かれ、プローブ光となる。対象物質を透過した光は再び SU-8 導波路へと導入され、端面で観測される。このようにプロ

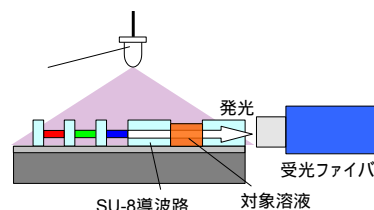


図9 オンチップ過渡吸収測定の模式図

ープ光の発光から、対象物質の励起までを一つの励起光源で行うことで、完全にプローブ光と対象物質励起を同期させた測定系となっている。チップ上に集積作製されていることで小型化でき、このような非常に簡単なチップ型での測定が可能となる。

このオンチップ型分析システムを用いて、希土類錯体水溶液、及びクロロフィルのエタノール溶液をサンプルとして試験測定を行った。図 10 に Nd^{3+} 酢酸水和物水溶液についての、励起パルス幅を変化させ場合の過渡吸収スペクトルを示す。各パルス幅において照射光エネルギーを統一するために duty 比は 0.5 で固定して行った。全てのスペクトルにおいて、580nm 付近に 4f 遷移に関連した過渡吸収信号が観測されている。この遷移信号は、僅かずつではあるが、パルス幅を変化させることでその概形が変化していくことが観測された。パルス幅 30 ns で最大値をとり、パルス幅を長くしていくことで徐々に減少していく傾向が見られる。そして、パルス幅 100 μs 以降は一定となる。つまりこの結果は、 Nd^{3+} の励起状態寿命はおおよそ 100 μs 程度であり、励起パルス光の時間幅が励起状態寿命よりも十分に長くなったことにより、振幅が一定となったものだと考えられる。この時間的スケールは希土類イオンの 4f 準位の励起電子寿命とほぼ同等であり、本研究で提案したチップ型過渡吸収分析システムがうまく機能していると実証するものである。

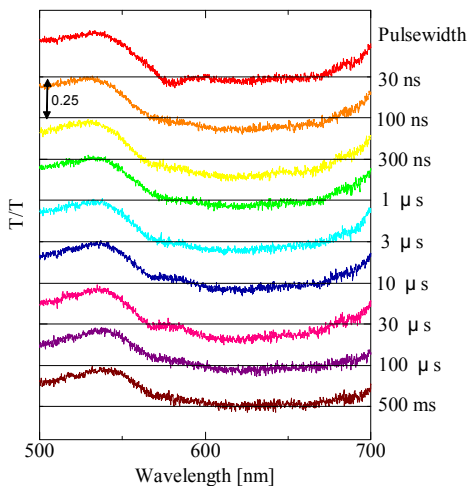


図 10 Nd^{3+} 酢酸水和物の過渡吸収スペクトル

単一波長発振 SWA 導波路レーザの作製

単一波長発振型 SWA 導波路レーザの作製手順について簡単に述べる。まず、SWA 導波路そのものを作製するために、先に述べたように、母材である光硬化性モノマー（PETA および BA の混合樹脂）および光重合開始剤を混合し、活性媒体としては赤外発光色素である NK-2807 をドーピングした。この色素は以前の研究で試作した SWA 導波路型光増幅素子および FP 型レーザ発振素子において実績がある材料であり、吸収帯と発光帯の間のストークス

シフトが大きいという特徴がある。この特長により、長尺な導波路デバイスの自己作製が可能となる。この混合樹脂に、波長 405nm の LD 光をマルチモード光ファイバから照射し、SWA 導波路を作製した。作製光強度は -17.0dBm であり、色素濃度は 0.3wt%，露光時間が約 20 秒であった。この条件にて、光ファイバ間に導波路長が約 1.25mm、直径 55~70nm の円柱状の SWA 導波路ができていることを確認した。

次に、DFB 反射構造を作製するための技術であるロイドミラー法による二光束干渉について説明する。図 4 に示したように、レーザのビームプロファイルのうち、片側半分は直接サンプルに照射され、もう半分はサンプルに対して垂直に立てられたミラーで反射されサンプルに照射される。この二つの光は波面がそろっているため干渉が起こり、反射面に垂直方向の干渉縞が発生する。この干渉光により干渉縞に応じた周期構造が形成される。このとき照射光の偏光方向はミラーに対して S 偏光にする必要がある。干渉縞周期を Λ 、干渉させる光源の波長を λ 、照射光のサンプルへの入射角度を θ とすると

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

が成り立つ。この式からわかるように、干渉させる光源の波長を決定すれば、照射光の入射角度を変えるだけで、干渉縞周期を調整できる。一方、DFB レーザの発振波長は以下の式で与えられる。位相シフト領域のない DFB レーザではブラッグ波長からわずかにずれた二つの波長で発振するが、ここでは屈折率変化が大きくないと仮定し、ブラッグ波長でレーザ発振するものとして設計する。

$$\lambda_B = 2N_{\text{eff}} \frac{\Lambda}{m} \quad (2)$$

ここで、 N_{eff} は透過屈折率、 m は反射次数である。これらの二式より、DFB レーザ発振波長を決定できる。干渉露光には波長 325nm の He-Cd レーザを使用した。

図 11 に SWA-DFB レーザの光励起発振スペクトルを示す。発光スペクトル測定における励起光源としては Nd:YAG レーザの 2 倍高調波 (532 nm) を用いた。まず、コアのみであるエアクラッドの SWA 導波路により DFB レーザを作製した。その結果、DFB 共振器によるものと思われるレーザ発振を観測した。しかし、シングルモード発振ではなく、マルチモード発振であった。この原因は、SWA 導波路のコアサイズが大きいことによる横モードマルチモード化であると考えた。そこで、ポリマークラッドを付与してコア-クラッド間の屈折率差 n の低減とコア径の微細化 (~70 μm 15 μm) の二つの面から横モードの抑制を試みた。エアクラッドのものに比べて、明らかに発光帯域やモード数の減少が見られ、横モードの抑制を確認でき、シング

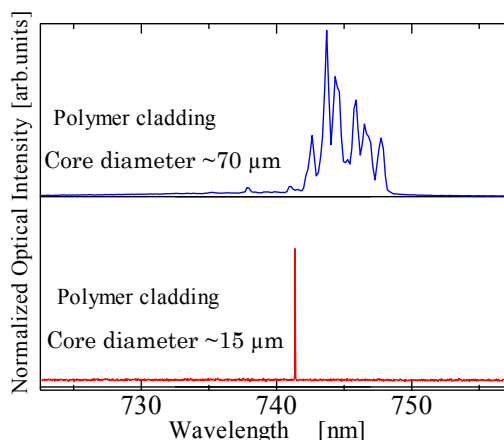


図 11 DFB 型 SWA 導波路の発振スペクトル

ルモード発振を観測した。

しかしながら、単一波長発振の観測の再現性はまだまだ低いものであり、より詳細な作製条件の検討が必要となっている。特に、横モードの制御が十分ではないと考えられ、今後の課題として、マルチモードのコアサイズの SWA 導波路の作製後に、シングルモード化させる技術が必要である。コア径の微細化とともに、コア内屈折率分布の GI 化など検討を進める。一方、DFB 構造の作製に関しては現状でも大きな問題はないと考えているが、より簡便なプロセスによる発振構造の作成手段も検討を進める。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

- T. Kawaguchi and K. Yamashita, "Singlemode-Emitting Plastic Laser Fabricated by Waveguide Self-formation and Interference Exposure Processes", Proceedings of CLEO-PR&OECC/PS 2013, 2013, WPA-38(査読なし), Web: http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?uri=CLEOPR-2013-WPA_38.
- T. Kawaguchi, K. Nagai, and K. Yamashita, "Photoinduced absorption measurement on a microchip equipped with organic dye-doped polymer waveguide", Proceedings of SPIE, Vol. 8774, 2013, 87740Q (査読あり), DOI: 10.1117/12.2016824.
- S. Sugimoto, T. Kawaguchi, and K. Yamashita, "Integrated light sources based on self-formed polymer waveguide doped with active medium", Proceedings of SPIE, Vol. 8435, 2012, 843510 (査読あり), DOI: 10.1117/12.921767.
- K. Yamashita, H. Yanagi and K. Oe,

"Array of a dye-doped polymer-based microlaser with multiwavelength emission", Optics Letters, Vol. 36, 2011, 1875-1877 (査読あり), DOI: 10.1364/OL.36.001875.

[学会発表](計 39 件)

- T. Kawaguchi and K. Yamashita, "Singlemode-Emitting Plastic Laser Fabricated by Waveguide Self-formation and Interference Exposure Processes", CLEO-PR&OECC/PS 2013, 3, July, 2013, Kyoto, Japan.
- T. Kawaguchi, K. Nagai, and K. Yamashita, "Photoinduced absorption measurement on a microchip equipped with organic dye-doped polymer waveguide", SPIE Optics + Optoelectronics 2013, 15, April, 2013, Prague, Czech Republic.
- S. Sugimoto, T. Kawaguchi, and K. Yamashita, "Integrated light sources based on self-formed polymer waveguide doped with active medium", SPIE Photonics Europe 2012, Organic Photonics, 16, April, 2012, Brussels, Belgium.
- K. Yamashita, H. Yanagi, and K. Oe, "Array of vertical cavity microlaser using dye-doped photopolymer", 17th Microoptics Conference, 1, November, 2011, Sendai, Japan.

[その他]

ホームページ等

http://www.cis.kit.ac.jp/~yamasita/Lab/Toppage_J.htm

6. 研究組織

(1)研究代表者

山下 兼一 (YAMASHITA KENICHI)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
研究者番号：00346115

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：