

目次

第 1 部	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	微小光共振器	2
1.2.1	微小光共振器の性能	2
1.2.2	ファブリ・ペロー共振器	3
1.2.3	ウィスパリング・ギャラリー・モード共振器	4
1.2.3.a	シリカトロイド共振器	5
1.2.3.b	シリカウェッジ共振器	6
1.2.3.c	結晶共振器	7
1.2.4	微小光共振器の応用例	7
1.3	希土類添加光デバイス	9
1.4	本研究の目的	11
第 2 部	理論	14
2.1	結合モード理論	14
2.2	結合強度	18
2.3	テーパファイバの作製	20
第 3 部	シリカを用いた共振器の作製と評価	22
3.1	微小球共振器	22
3.1.1	作製方法	22
3.1.2	作製結果	23

3.2	トロイド共振器	25
3.2.1	作製方法	25
3.2.2	作製結果	30
第4部 ゾルゲル法による共振器の作製		31
4.1	ゾルゲル法について	31
4.2	ゾルゲル微小球共振器	35
4.2.1	作製方法	35
4.2.2	作製結果	37
4.2.3	共振器の評価	38
4.3	ゾルゲルトロイド共振器	40
4.3.1	作製方法	40
4.3.2	ゾルゲル膜の作製	41
4.3.2.a	膜の問題はどの段階で発生するか, またその原因について	43
4.3.2.b	亀裂 (Cracking pattern)	44
4.3.2.c	デウェッチング (De-wetting pattern)	46
4.3.2.d	剥離 (Peeling pattern)	48
4.3.2.e	最適条件と評価	48
4.3.3	作製結果	50
4.3.4	共振器の評価	52
第5部 結論		55

第 1 部

序論

1.1 はじめに

はじめてスマートフォンを手にした 2010 年頃から，日本を含む世界中でスマートフォンが日々の生活へ，それも体感できるほどの速さで浸透し始めたように思う．同時に身の回りの物がインターネットに繋がり始め，情報化社会の波が当時高校生であった私の周りにも急に押し寄せてきた．個人が扱う情報量の増加に伴い，全世界のデータ量も飛躍的に増加している．モバイルネットワークも 3G から 4G，そして 2020 年に実施が予定されている 5G へと次世代の通信規格が適用される．また新たな放送に用いられる 4K・8K 放送や，音楽や映像のストリーミングサービス，自動車の自動運転といった技術を支えるため，大量のデータを送受信する必要がある．実際に世界のデータトラフィックは年間約 22% という速度で増加し続けており，2020 年には 2.3 ZB (ゼタバイト: 10^{21} byte) に達すると予想されている^[1]．

そんな情報量の大容量化が進む中，回路によるエネルギー消費は無視できない問題になっている．一般に電気回路には微小ながらも抵抗が存在し，それに起因する発熱等のエネルギー損失が知られている．それらは 1 つ 1 つは微小な損失でありながらも，莫大な情報のもとでは大きなエネルギー損失となってしまう．データセンターなどの扱う情報量が多い施設では当然考慮されており，一例を上げると，マイクロソフトが冷却の目的で海底にデータセンターを建設したことは記憶に新しい．この厄介なエネルギー損失を抑制することが大いに要求されており，近年では電気回路に取って代わる，超消費電力な光回路が注目されている．現在のところ電気回路に使用されている様々な素子を，シリコン基板上に集積する形で光回路の実現を目指す研究がよく行われている．その他にも光の性質を利用したものは多岐にわたり，レーザや光通信など身近なものから，光周波数コムや LiDAR (Light Detection and Ranging) などこれから身近になるであろう技術まで，ありとあらゆる場所に光技術の可能性は存在する．

本研究は光というテーマの中でも光源に着目したものと言える．本研究室の基盤である微小光共振器の技術と新たに導入した化学的手法によって，超小型で動作するモード同期レーザの開発を目指す．この研究が光素子の可能性をまた一步広げるものになると期待し，これをもって序文とする．

1.2 微小光共振器

微小光共振器とは、光を微小領域内に閉じ込めることのできる素子であり、共振器内では光と物質の相互作用を極限まで高めることが可能である。これまでに開発された微小光共振器の構造や材料は多岐にわたるが、ファブリ・ペロー共振器、ウィスパーリング・ギャラリー・モード (WGM: Whispering Gallery Mode) 共振器、フォトニック結晶共振器の3つに大きく区別することができる。ここでは微小光共振器の性能について述べた後、代表的なファブリ・ペロー共振器と WGM 共振器について言及する。

1.2.1 微小光共振器の性能

微小光共振器の性能は、 Q 値 (Q : Quality Factor) とモード体積 V の2つの指標で評価される。 Q 値は共振器内における光の閉じ込め具合を表しており、次の式で定義される。

$$Q = \omega_0 \times \frac{\text{共振器に蓄えられているエネルギー [J]}}{\text{単位時間あたりに失われるエネルギー [J/s]}} \quad (1.2.1)$$

$$= \omega_0 \times \text{光子寿命 [s]} \quad (1.2.2)$$

ここで光子寿命は、共振器内部のエネルギーがはじめの $1/e$ 倍になるまでの時間を表す。式 (1.2.1) より大きな Q 値は損失の少ない共振器であることを示している。共振器が受ける損失には、材料による吸収による Q_{mat}^{-1} 、表面での散乱による Q_{scatt}^{-1} 、 OH^- 基による吸収に基づく Q_{surf}^{-1} 、全反射条件を満たせないことによる漏れ出しに基づく Q_{WGM}^{-1} 、結合による損失に基づく Q_{coup}^{-1} がある。特に結合損失を除いた4つの損失は、その共振器固有の値であるため次のように表現することができる。

$$\begin{aligned} Q_{\text{tot}}^{-1} &= (Q_{\text{mat}}^{-1} + Q_{\text{scatt}}^{-1} + Q_{\text{surf}}^{-1} + Q_{\text{WGM}}^{-1} + Q_{\text{coup}}^{-1})^{-1} \\ &= Q_{\text{int}}^{-1} + Q_{\text{coup}}^{-1} \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

つまり式 (1.2.3) の右辺のうち、いずれか1つでも損失が大きくなると、全体の Q 値が低下してしまう。一方モード体積 V は、どのくらい小さな領域に光を閉じ込められるかを表した数である。 V は

$$V = \frac{\iiint \varepsilon |E(x, y, z)|^2 dx dy dz}{\max[\varepsilon |E(x, y, z)|^2]} \quad (1.2.4)$$

微小光共振器は数 μm 程度の大きさであることが多く、小さい領域に長い時間を閉じ込めることを目的としているため、モード体積は小さく、かつ Q 値は大きい程優れた共振器と

評価することができる。優れた共振器では光のパワー密度が大きくなるため、光と物質の相互作用が大きくなり、四光波混合や第三高調波発生などの非線形光学効果が発生する。近年のナノテクノロジーの発展により、多くの微小光共振器の開発が報告されている。

1.2.2 ファブリ・ペロー共振器

1896年にチャールズ・ファブリ (Charles Fabry, 1867-1945) とアルフレッド・ペロー (Alfred Perot, 1863-1925) が構成した干渉計 (ファブリ・ペロー干渉計) が名前の由来となっている。このファブリ・ペロー共振器とは、2枚の平行で高反射率の平面鏡で構成された平面鏡共振器である。共振器内の光は対面したミラーで反射を繰り返すことでミラー間に閉じ込められ、共振器はエネルギーを蓄積する。また共振器内に利得媒質を配置することで、特定の波長を持つ光のみがそのミラー間を往復し、幾度も利得媒質を通過することで光が増幅され、片方のミラーからレーザー光が放出される。ここで2枚のミラー間隔を L 、共振器内の媒質の屈折率を n とすると、

$$m\lambda = 2nL \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \quad (1.2.5)$$

を満たす波長 λ のみが共振器内に定在波を形成し、共振することができる。式 (1.2.5) よりこのような波長の光は複数あることがわかる。このとき、隣り合う共振波長の周波数差を FSR (Free Spectral Range) と呼び、次のように表現できる。

$$\text{FSR} = \frac{c}{2L} \quad (1.2.6)$$

ただし、 c は光速である。

ファブリ・ペロー共振器の Q 値を考えると、高 Q 値を実現するには損失を小さくすれば良いので、ミラーの反射率を高くする方法が一般的である。実際に $Q = 1.8 \times 10^{10}$ という高 Q 値の共振器も作製されているが、高反射ミラーを必要とし、共振器のサイズが大きく集積化が困難であるという欠点がある [2]。

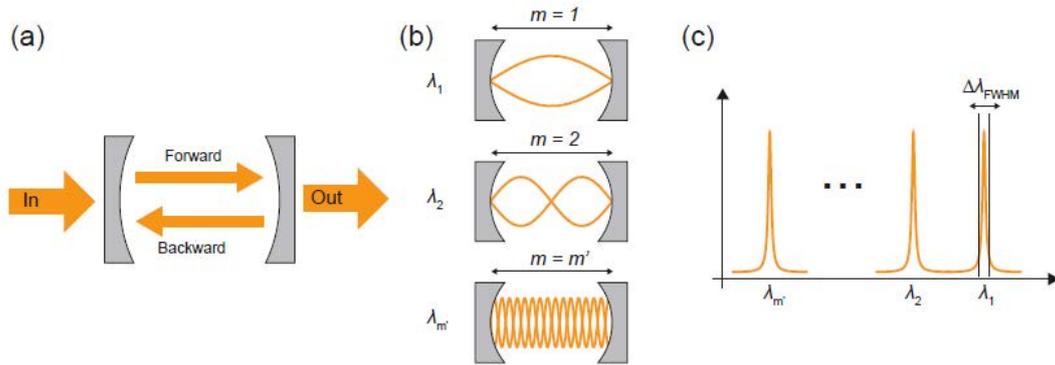


Fig. 1.1. (a) Schematic illustration of Fabry-Perot cavity. (b) Modes excited in a Fabry-Perot cavity. m indicates an integer mode number. (c) Schematic illustration of a resonant spectrum of a Fabry-Perot cavity. [W. Yoshiki, “Dynamic control of an ultra-high Q silica toroid optical microcavity,” Ph.D. thesis (Keio University, 2017)]

1.2.3 ウィスパリング・ギャラリー・モード共振器

ウィスパリング・ギャラリー・モード (WGM: Whispering Gallery Mode) 共振器においては、光は誘電体の境界面を沿って、全反射しながら境界面を周回する。WGM は元来光についての現象ではなく、音響波において観測されていた。音響波における WGM は、ロンドンにあるセントポール大聖堂でレイリー卿 (Lord Rayleigh) によって発見された^[3]。真円状のドームを持つセントポール大聖堂 (Fig. 1.2.) では、ドームの端から音響波を出すとドーム壁面に沿って波が伝わる。この現象について、音響波を光波に、真円状ドームを微小な構造物に変換したものが WGM 共振器である。WGM 共振器の基礎研究は 1939 年、シリカ (SiO_2) 微小球によって幕を開けた^[4]。光ファイバの先端を CO_2 レーザによって溶解することで作製されるシリカ微小球は、その後、1989 年には 10^8 という高 Q 値が報告されるに至った。それから光波における WGM の研究が本格的にはじまり、光ファイバを熱しながら引き伸ばすことで得られるマイクロボトル共振器^[5] や、シリコンピラー上にディスク状のシリカが乗ったディスク共振器^[6]、当研究でも用いられているシリカトロイド共振器^[7]、ウェッジ共振器^[8]に加え、シリカ以外の材料フッ化カルシウム^[9]、フッ化マグネシウム^[10]も用いられている。

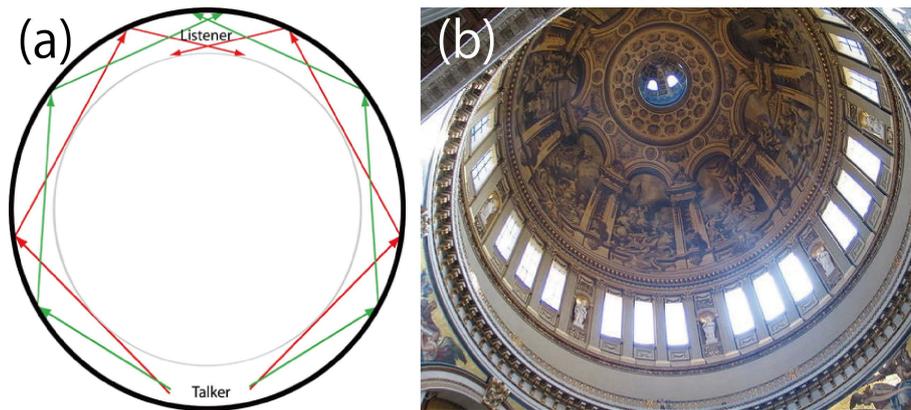


Fig.1.2. (a) Schematic illustration of sound paths in a circular whispering gallery. [<http://www.sonicwonders.org/images/whispering%20gallery.gif>. (2019/01/11)] (b) A look at the dome of St. Paul's Cathedral (London) from below. [https://www.photonics.com/images/Web/Articles/2010/12/14/LAS_Microlaser.Dome.jpg. (2019/01/11)]

1.2.3.a シリカトロイド共振器

本研究で主に作製および評価を行ったものが WGM 共振器の 1 つである，シリカトロイド共振器である．この共振器は 2003 年に K. J. Vahala の研究グループが初めて考案したものの^[7]で，Fig. 1.3. に示す．構造としては前述したシリカディスク共振器に似たものであるが，より高 Q 値となるようディスク外周部分が丸まった形状をしている．詳細な作製方法は後述するが，プロセスフローは 1. フォトリソグラフィ，2. ウェットエッチング，3. ドライエッチング，4. レーザリフローの大きく 4 つに分けることができる．そうして作製されたシリカトロイド共振器は 10^8 程度の非常に高い Q 値と小さいモード体積を持ち，かつシリコン基板上に形成できるため集積化が可能であるという利点がある．

シリカトロイド共振器への光の入出力はテーパファイバと呼ばれるファイバを加工したものを使用しており，それは通常の光ファイバを高温に加熱しながら引き伸ばし，直径が数 μm 程度まで細くなったものを指す．作製したテーパファイバを共振器外周部分に近付け，テーパファイバと共振器外周部分から漏れ出すエバネッセント光を介して光が入出力される．

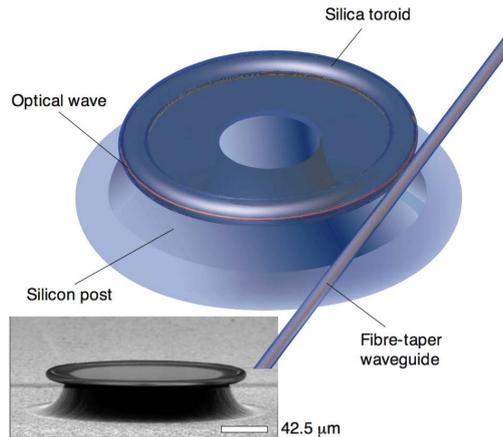


Fig. 1.3. Schematic illustration and SEM image of silica toroidal microcavity [K. J. Vahala, “Optical microcavities,” *Nature* 424, 839 EP (2003).].

1.2.3.b シリカウェッジ共振器

シリカディスク共振器やシリカトロイド共振器と同様の形状をしているがより高 Q 値を達成したものがシリカウェッジ共振器 (Fig. 1.4.) である [8] . ディスク共振器と比べ、一般的にシリカ部分の厚さや直径が大きい . 式 (1.2.6) より、直径が大きいと FSR は小さくなるため、その特性を活かしギガヘルツ程度の高繰り返し周波数を実現したことが報告されている [11] .

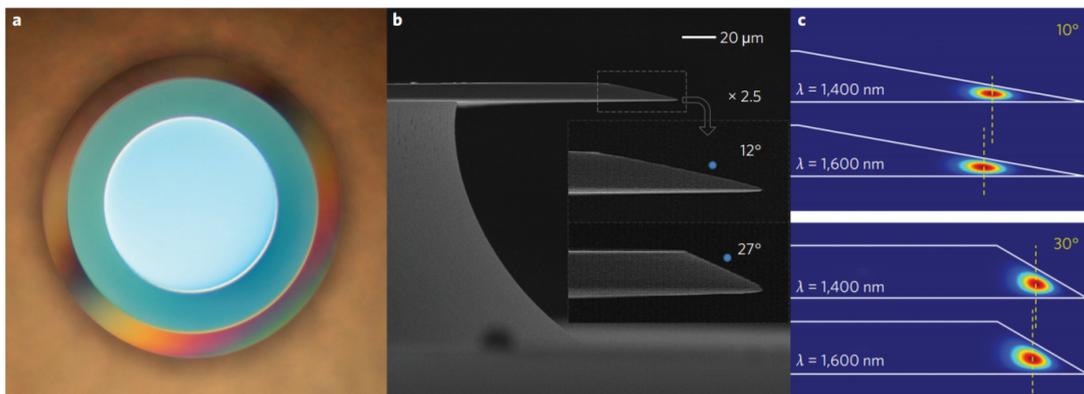


Fig. 1.4. (a) A microscope image showing a top view of a wedge resonator. (b) SEM images showing the side view of wedge resonators. (c) Calculated fundamental-mode intensity profiles in resonators with different angles at two wavelengths [H. Lee, T. Chen, J. Li, K. Y. Yang, S. Jeon, O. Painter, and K. J. Vahala, “Chemically etched ultrahigh- Q wedge-resonator on a silicon chip,” *Nature Photonics* 6, 369 EP (2012).].

1.2.3.c 結晶共振器

共振器の材料として主に用いられるのはシリカだけではない．フッ化物の結晶材料（フッ化カルシウムやフッ化マグネシウムなど）を切削・研磨加工した WGM 共振器を結晶共振器と呼ぶ．光の入出力はシリカトロイド共振器と同様にテーパファイバを用いる場合と，高屈折率プリズムを用いて表面でのエバネッセント光を使用する場合がある． Q 値はシリカトロイド共振器より高く 10^{10} ほどである^[9]．しかし共振器サイズが大きいため集積化に関しては課題が残っている．



Fig.1.5. microscope image of CaF_2 crystalline microcavity [I. S. Grudinin, V. S. Ilchenko, and L. Maleki, “Ultra-high optical Q factors of crystalline resonators in the linear regime,” *Phys. Rev. A* 74, 063,806 (2006).].

1.2.4 微小光共振器の応用例

微小光共振器の応用先はセンシング，非線形光学効果，オプトメカニクス，共振器量子電磁気学 (QED) など様々である．いずれも微小共振器の持つ光と物質の相互作用が起こりやすいという利点を利用したものであり，ここでは代表的なセンシングと非線形光学効果の1つである光カー効果について述べる．

微小共振器をセンシングの目的で使用する場合は，その共振器のもつ共振波長が外的な要因によって変化することでセンシングを行う．共振器表面に微粒子が付着すると，その部分の屈折率がわずかに変化する．すると式 (1.2.5) より共振波長がシフトし，微粒子の存在を検知できる．微小光共振器のような高 Q 値を持つ共振器では入力された光が周回するため，相互作用の回数が 10^5 回以上 ($Q = 10^8$ の場合) になり，さらに FSR が狭いため，より高感度なセンサとして利用可能である．例えばガスセンシングとしてはアンモニア^[12] やエタノール^[13]，バイオセンシングとしてはタンパク質^[14, 15] の検出に用い

られる．また，温度センシングにも応用が期待されている．これには媒質固有の熱光学係数により温度が変化すると，その媒質の屈折率が変化する熱光学効果 (Thermo-optic Effect) を利用する．熱によって屈折率が変化すると，前述したように共振波長がシフトするため，そのシフト量から温度変化を算出することができるのだ．実際は共振器表面に PDMS (poly dimethyl siloxane) という熱光学係数に優れたポリマーをコーティングすることで， 0.151 nm/K という高感度の温度センサとして働く^[16]．また微小光共振器の小型であるという特徴を活かし，温度センサをドローンに取り付けることでワイヤレスセンシングを行うことも可能である^[17]．

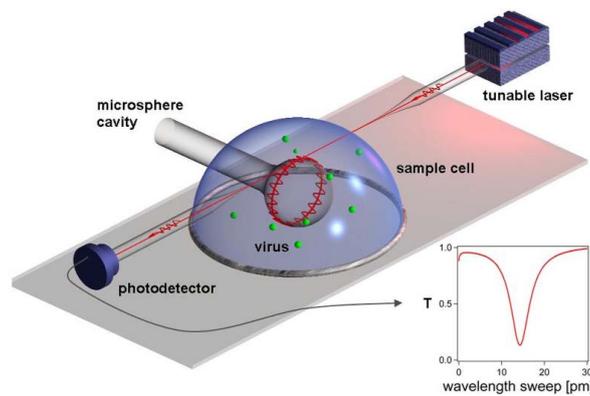


Fig. 1.6. Schematic illustration of the sensing with a microsphere cavity. Excitation of an equatorial WGM in a microsphere is achieved by evanescent coupling to a guided wave in a tapered fiber. Resonance positions are detected as dips in the transmitted light T at particular laser wavelengths [F. Vollmer and S. Arnold, “Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules,” *Nature Methods* 5, 591 EP (2008)].

応用例として当研究室でも研究を行っている光カーコムについて紹介する．微小光共振器を用いた光周波数コムを光カーコム (Optical Kerr Comb) という．ここで光周波数コム (Optical Frequency Comb) とは周波数領域において非常に高い精度で等間隔に並ぶスペクトルのことを指す．モード同期されたフェムト秒レーザーの超短パルスは時間領域では高繰り返しのパルス列である一方，それらをフーリエ変換すると周波数領域では多数のモードが等間隔で並ぶ光周波数コムになっている．このように光周波数コムの発生にはモード同期レーザーを用いるのが一般的だが，光カーコムはパラメトリック効果である四光波混合 (FWM: Four Wave Mixing) によってコムを発生させている．この光カーコムは2007年に発表された^[18]．従来のモード同期レーザーを用いる場合より必要な光のパワーが小さく，装置が小型で安価なことが利点である．ただし光カーコムは外因に対して不安定

なため、安定してコムを発生させるための研究が現在も盛んに研究されている。

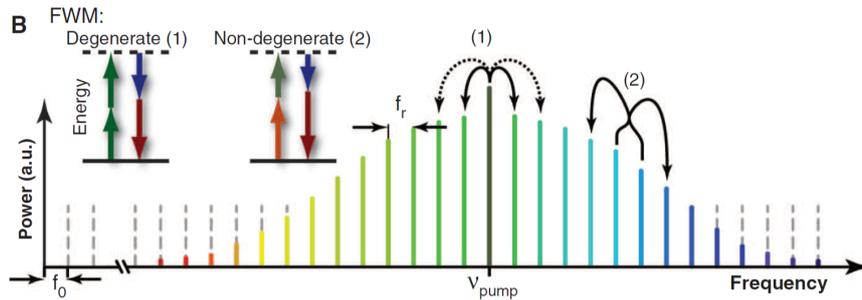


Fig. 1.7. Optical frequency comb spectrum, which is characterized by the repetition rate (f_r) and the carrier envelope offset frequency (f_0). Inset illustration shows the comb is generated by a combination of degenerate FWM (1) and non-degenerate FWM (2) [T. J. Kippenberg, R. Holzwarth, and S. A. Diddams, "Microresonator-Based Optical Frequency Combs," *Science* 332(6029), 555–559 (2011)].

1.3 希土類添加光デバイス

エルビウム (Er: Erbium) やイットルビウム (Yb: Ytterbium) などの希土類元素は、その性質から光デバイスにおいて非常に重要な元素である。希土類添加光デバイスの中で代表的なものとしてエルビウム添加光ファイバ増幅器 (EDFA: Erbium Doped optical Fiber Amplifier) が挙げられる。エルビウムは3準位系であり980 nm付近と1480 nm付近の光を吸収し、光通信波長帯域である1550 nmで発光する。その性質を利用し、通信波長帯域での増幅という役割を果たしている。基本的なEDFAはFig. 1.8.に示すように、励起用のレーザダイオード (LD) 光源、光合波器、エルビウム添加ファイバ、光アイソレータから構成される。エルビウムの誘導放出によって入力した光信号が直接増幅されるので、広帯域で高速信号や超短パルスに対しても増幅ができる。また増幅可能な波長帯域も約1530 nm~1610 nmと広いので、波長多重通信 (WDM: Wavelength Division Multiplex) において多くの波長の増幅も可能である。その反面、誘導放出による増幅では自然放出も発生させ、入力信号と同様に増幅されてしまうため広帯域で非偏光な自然放出増幅光 (ASE: Amplified Spontaneous Emission) 雑音が存在する。このASE雑音は増幅器の次段にバンドパスフィルタや偏光子を挿入を配置することで雑音性能を向上させることができる。

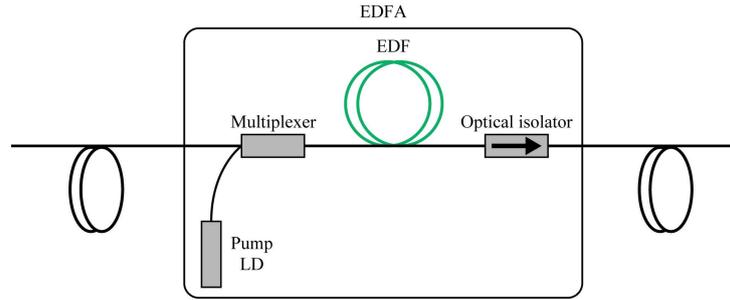


Fig. 1.8. Schematic illustration of EDFA configuration.

EDFA の利得係数を増加させるには Er イオンの添加量を増加させれば良い．しかし Er のイオン濃度には限界があり，限界を超えるとイオン同士がクラスタリングを形成することでイオン間隔が狭くなり，Fig. 1.10.(b) のように $^4I_{13/2}$ へ励起された 2 つのイオンの 1 つは $^4I_{9/2}$ に励起され，もう片方は基底準位に移動する．これをアップコンバージョン (up-conversion) と呼び，546 nm 付近で緑に発光し，エネルギー保存則より 1550 nm 帯域の発振は減少してしまう．このような濃度消光を防ぐため Al_2O_3 をシリカに添加すると，Er イオンの周りに Al_2O_3 が配置され，クラスタリングを抑制することが知られている^[19]．また Er イオンだけでなく Yb も共添加すると，980 nm 帯での励起光により Yb イオンが励起された後，Er イオンと Yb イオンの相互作用により Er イオンを $^4I_{11/2}$ へと励起する (Fig. 1.10)．これにより効率的なレーザ発振を実現することが可能である^[20]．

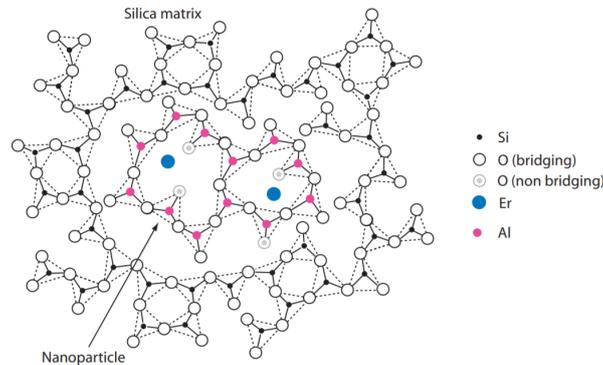


Fig. 1.9. Schematic illustration of Er and Al doped nanoparticle structures in a silica matrix [D. Boivin, T. Föhn, E. Burov, A. Pastouret, C. Gonnet, O. Cavani, C. Collet, and S. Lempereur, “Quenching investigation on new erbium doped fibers using MCVD nanoparticle doping process,” Proc.SPIE 7580, 7580–7580 (2010).].

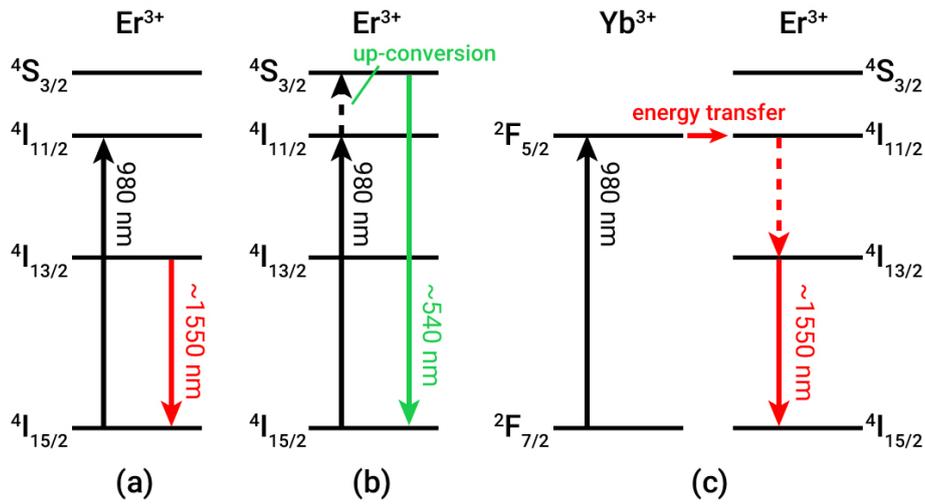


Fig.1.10. (a) Schematic illustration showing luminescence of Erbium ions. (b) Schematic illustration showing up-conversion process of Erbium ions. (c) Schematic illustration showing energy transfer and lasing process of Er:Yb co-doped fiber.

1.4 本研究の目的

微小光共振器は光を微小領域に閉じ込めることができ、共振器内では光と物質の相互作用を極限まで高めることが可能である。その特性を利用し、本研究は Fig. 1.11. に示すような通信波長帯域 (~ 1550 nm) で動作する、小型の受動モード同期レーザの開発を目標としている。

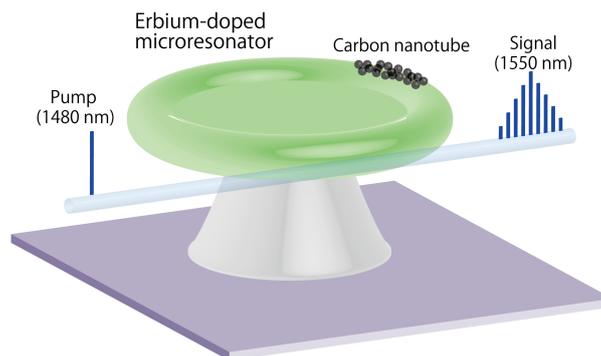


Fig.1.11. Schematic illustration of on-chip mode-locked laser with CNT and Er-doped microtoroid.

フェムト秒レーザに代表されるモード同期レーザ (Mode-locked laser) は超短パルスを発生させる。生成される超短パルスは周波数領域では等間隔な周波数成分を持ち、この繰り返し周波数 (f_{rep}) が正確であることから微小時間内での現象の解析や微細加工に用いられている。特に通信の分野で広く用いられている波長分割多重 (WDM: Wavelength division multiplexing) 方式においては高繰り返し周波数を持つ光源が期待されている。

モード同期により高繰り返しな超短パルスを得る方法として一般的なものは、チタンサファイアレーザ (Ti:Sapphire) やクロムフォルステライトレーザ (Cr:Forsterite) などの固体レーザを用いる手法^[21]と、エルビウム添加ファイバやイッテルビウム添加ファイバを配置したファイバリングレーザを用いる手法^[22, 23, 24]が挙げられる。固体レーザを用いる場合、発生した光周波数コムのキャリアエンヴェロープオフセット (carrier envelope offset) 周波数 f_{ceo} や位相ノイズは小さいものの装置が大型で高価、また室温や振動に影響を受けやすいという特徴がある。一方ファイバレーザを用いる場合、位相ノイズは固体レーザよりも大きいのが小型で安価かつ環境の変化に比較的強いという特徴を持つ。最近では共振器構成を変化させ非線形ループミラーを用いることで位相ノイズの改善も報告されている^[25]。しかし固体レーザや半導体レーザとファイバレーザを比較したときに最も大きな違いと言えるのが繰り返し周波数の大きさである。固体レーザが約 100 MHz、半導体レーザの一種である光励起モード同期集積外部共振器面発光レーザ (MIXSEL: Mode-locked integrated external-cavity surface emitting laser) では数 10~100 GHz もの高繰り返し周波数を実現しているのに対し、ファイバレーザでは約 10 MHz 程度である。この理由としては、繰り返し周波数は共振器長に反比例するためであり、共振器長が 10 m 近いファイバレーザにおいて高繰り返しを実現することは困難であると言える。

これまで当研究室では上記の 2 つの方法以外に、1.2.4 で述べたように非線形光学効果の 1 つである FWM を発生させることにより、微小光共振器を用いて超短パルスを得ることを報告してきた。しかしこのような光カーコムを通信波長帯域で得るためには、通信波長帯域の外部光源が必要で、さらに非線形光学効果を生じさせるだけのパワーが必要不可欠である。その点ファイバレーザによるものは希土類添加ファイバにより自励発振することが可能なので、外部光源よりも低ノイズ化が容易である。つまり通信波長帯での動作を考慮すると希土類であるエルビウムを添加した微小光共振器を用いる必要がある。だがこの手法では光カーコムを生じさせるだけのパワーが得られないため、モード同期素子として可飽和吸収特性 (Saturable Absorption) を示すカーボンナノチューブ (CNT) で実現しようと考えた。ここで CNT を用いたファイバレーザによるモード同期レーザはすでに報告されている^[22, 26]ため、このファイバリング系を微小光共振器でもって小型化することが課題となる。このファイバレーザによるモード同期で得られるパルスの繰り返し周

波数は、共振器長が 13.3 m であることから 15 MHz であるが、共振器長が 200 μm の微小光共振器を用いると約 1000 GHz まで拡張することが可能となる。それによりファイバレーザでは実現し得ない、高繰り返し周波数のパルスが得られると予想され、このパルスによって通信への応用や高速反応の検出など様々な応用が期待される。以上が本研究の動機である。

実際に上記のような通信波長帯域で動作し、かつ高繰り返しモード同期レーザを開発するにあたって、2つの鍵となる技術が存在する。1つ目は CNT の持つ可飽和吸収特性を共振器へと与えることであり、また2つ目は通信波長帯域で利得なるエルビウムイオンを共振器へ付与することである。1つ目については、当研究室において以前 CNT を、化学気相成長 (CVD: Chemical vapor deposition) 法を用いてシリカトロイド共振器へ付与することで、微小光共振器での可飽和吸収特性を確認した^[27]。そこで本研究では2つ目のキーテクノロジーである通信波長帯域での利得媒質に焦点を当て、1550 nm 付近で利得のあるエルビウムイオンを添加したトロイド共振器を、ゾルゲル法を用いて作製を行った。

ゾルゲル法を用いてエルビウム添加微小光共振器を作製した先行研究は、2005年に発表された L. Yang(当時 K. J. Vahala グループ)によるものがある^[28]。しかし作製過程において、実験環境や使用器具の違いから、先行研究と等しい分量やプロセスフローで作製することは困難であることが判明した。そこで本研究では使用する環境に合わせ、再現性高く作製できるような手法の確立及び最適化も1つの目的とした。

まず第2部では微小光共振器についての理論を記述する。続いて第3部では通常のシリカを用いた共振器の作製方法について述べ、光学特性の測定結果を示す。そして第4章ではエルビウム添加の鍵となるゾルゲル法について述べた後、ゾルゲル法を用いた共振器の作製方法とその結果、光学特性の評価と、それらに対する考察を行う。最後に本研究の総括を第5章で述べる。

第 2 部 理論

2.1 結合モード理論

結合モード理論 (Coupled mode theory) ^[29] は共振器や導波路における光の伝搬をモデル化するために用いられる理論である。この結合モード理論ははじめ導波路の設計に用いられていたが、近年では光共振器の分野においても頻繁に用いられており、微小光共振器を扱う今研究でも例外なく必要な理論となっている。光の伝搬を記述するような、他の手法としては FDTF (Finite-difference time-domain) 法や有限要素法 (Finite element method) が存在する。FDTD 法はマクスウェル方程式を空間と時間領域で差分化を行い、その差分方程式によって逐次的に電磁場を計算していく計算手法である。一方の有限要素法は、解析的に解くことが難しい微分方程式の近似解を数値的に得る方法である。両者を比較すると FDTD 法の方が解析時間が多くかかってしまうが、精度の高い計算結果が得られる。微小光共振器の分野においてはフォトニック結晶などの電磁界解析のため FDTD 法を用いることが多く、例えばマサチューセッツ工科大学ではフォトニック結晶の電磁界解析のための FDTD ソフトウェアとして Meep を開発しオープンソースとして公開している。また有限要素法を用いる代表的なソフトウェアのはアメリカに本社を置く COMSOL, Inc. によるものがよく知られている。ここでは結合モード理論により、Fig. 2.1. のような微小光共振器と導波路として光ファイバの結合についてモデル化を行う。

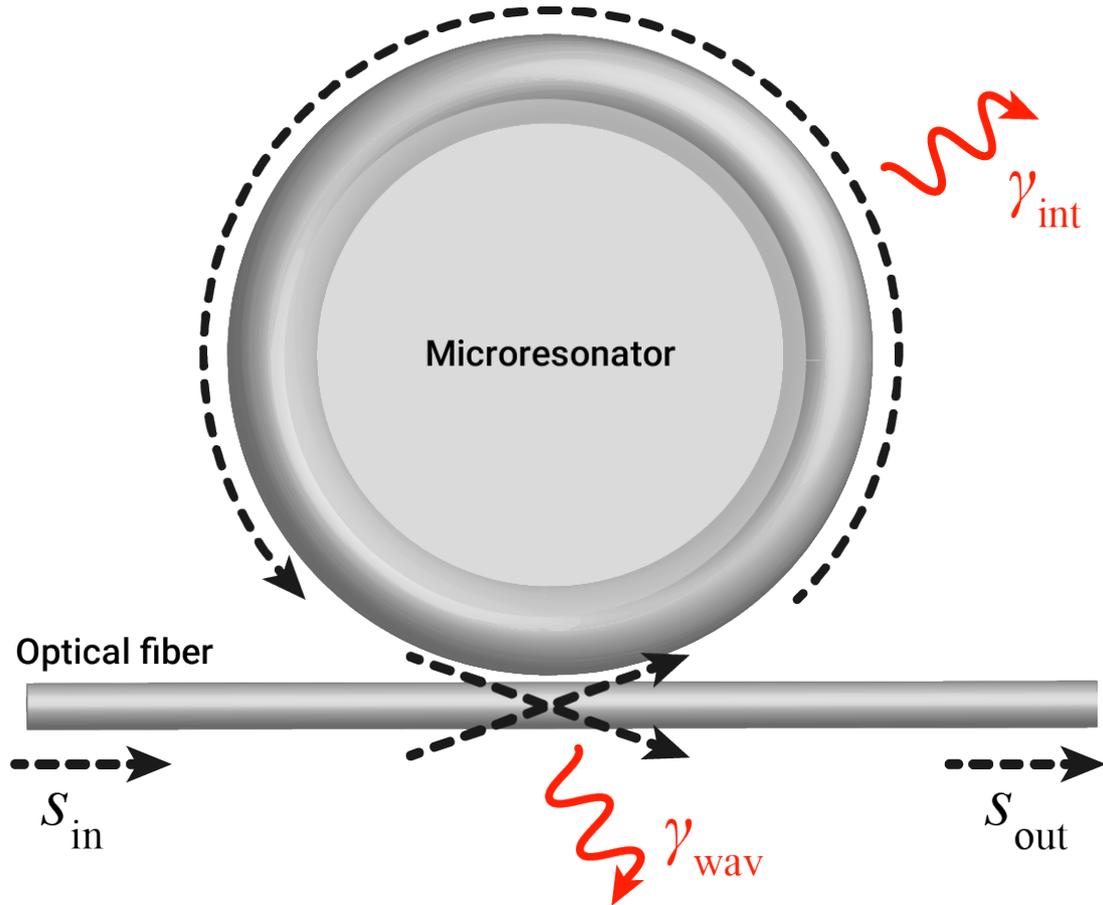


Fig. 2.1. Schematic illustration of coupled mode theory model with a side-coupled microresonator.

結合モード理論を用いると、共振器内のモード振幅 a は次式で表現される。

$$\frac{da}{dt} = \left(j\omega_0 - \frac{\gamma_{\text{int}} + \gamma_{\text{wav}}}{2} \right) a + \sqrt{\gamma_{\text{wav}}} e^{j\theta} s_{\text{in}} \quad (2.1.1)$$

ここで ω_0 は共振角周波数、 γ_{int} は共振器固有の損失、 γ_{wav} は共振器と導波路との結合損失、 s_{in} は入力光の振幅を表している。右辺の第 2 項は共振器のモード振幅 a の寿命、第 3 項は入力波がどれだけの割合で共振器に結合しているかを表している。また損失 γ_i は Q 値を用いると、

$$\gamma_i = \frac{\omega_0}{Q_i} \quad (2.1.2)$$

と表現される。Fig. 2.1. のような場合、導波路からの入力光が共振器へ結合すると、反時計回り (CCW: counterclockwise) に光が伝搬するが、共振器に散乱体が付着している場合などには時計回り (CW: clockwise) にも光が伝搬することがある。これは散乱体によるレイリー散乱が原因で発生する現象である。通常共振器の対称性から CW のモード

と CCW のモードの共振周波数は一致している．しかし散乱体の影響により，共振器内に同時に CW と CCW のモードが存在する場合，モード結合が生じ，2 つのモードはスプリットを引き起こす．このモード結合は CW-CCW モード結合と呼ばれ，トロイド共振器を含めた各共振器で観測されている^[30]．

導波路の出力光の振幅 s_{out} は，式 (2.1.1) より次のように表すことができる．

$$s_{\text{out}} = s_{\text{in}} - \sqrt{\gamma_{\text{wav}}} e^{j\theta} a \quad (2.1.3)$$

この式より出力されるモード振幅 s_{out} は，共振器のモード振幅 a と入力されるモード振幅 s_{in} により決定されることがわかる．

Fig. 2.1. のような導波路と共振器の結合をサイドカップルと呼ぶが，このカップリングシステムの透過特性を得る．はじめに $a, s_{\text{in}}, s_{\text{out}} \propto \exp(j\omega t)$ として定常状態を仮定すると， a と s_{in} は次式で関係を表すことができる．

$$a = \frac{\sqrt{\gamma_{\text{wav}}} e^{j\theta}}{j(\omega - \omega_0) + \gamma/2} s_{\text{in}} \quad (2.1.4)$$

式 (2.1.3) と式 (2.1.4) から s_{out} は

$$s_{\text{out}} = \left[\frac{j(\omega - \omega_0) + (\gamma_{\text{int}} - \gamma_{\text{wav}})/2}{j(\omega - \omega_0) + \gamma/2} \right] s_{\text{in}} \quad (2.1.5)$$

と表現できる．ここで $\gamma = \gamma_{\text{int}} + \gamma_{\text{wav}}$ とした．またこのときの透過率は

$$T_r = P_{\text{out}}/P_{\text{in}} = |s_{\text{out}}/s_{\text{in}}|^2 \quad (2.1.6)$$

$$= \frac{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_{\text{int}} - \gamma_{\text{wav}})^2/4}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/2} \quad (2.1.7)$$

である．式 (1.1.7) から透過スペクトルは Fig. 2.1.2 のようになる．

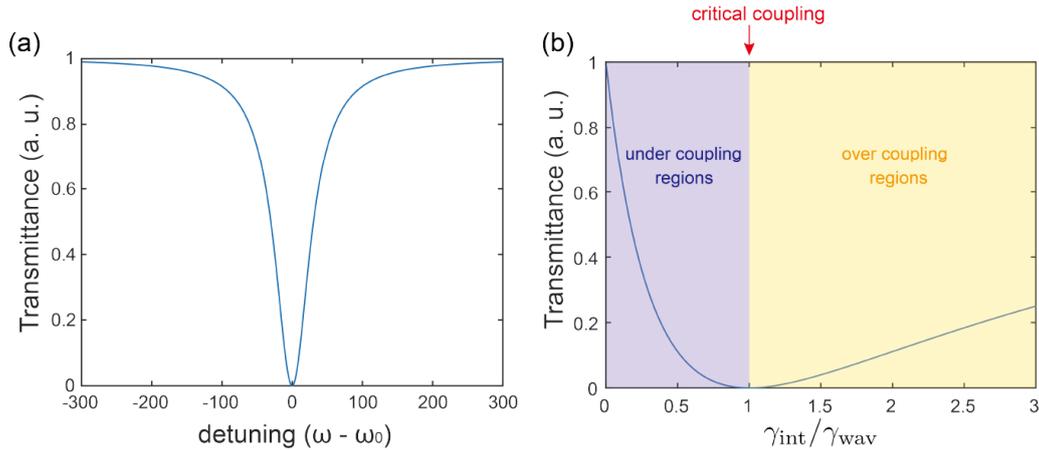


Fig. 2.2. (a) Transmission spectrum of a side-coupled cavity calculated by coupled mode theory. Critical coupling condition is assumed. (b) Minimum transmittance different coupling conditions. [Y. Honda, “シリカトロイド結合共振器によるブリルアン発振,” bachelor thesis (Keio University, 2017)]

Fig. 2.2.(a) より，入力した周波数が共振器の共振周波数に一致したとき，つまり $(\omega - \omega_0)/\gamma = \delta\omega/\gamma = 0$ のときに透過率が最小値を取ることがわかる．これは入力光と出力光の位相がちょうど π だけずれたときであり，弱め合いが生じているためである．また Fig. 2.2.(a) で透過率がゼロとなる条件を “critical coupling” と呼び，この条件下では $\gamma_{\text{int}} = \gamma_{\text{wav}}$ となる．つまり共振器内の損失と導波路との結合損失が等しくなっている条件を表している．

結合条件が変化すると透過率の最小値も変化する．結合条件の変化について $\gamma_{\text{int}} - \gamma_{\text{wav}}$ を横軸として共振しているときの透過率を Fig. 2.2.(b) に示す．この図より $\gamma_{\text{int}} > \gamma_{\text{wav}}$ の場合，透過率の最小値 T_r^{min} は増加していることがわかる．これは導波路と共振器間の結合係数が小さく，導波路としてのファイバから透過するモード振幅が，共振器から結合されるモード振幅よりも大きいことに起因する．このような条件を “under coupling” という．実際には critical coupling のときより導波路と共振器との間隔が広いときに起こる．反対に $\gamma_{\text{int}} < \gamma_{\text{wav}}$ の場合も同様に T_r^{min} は増加している．これは結合係数が大きく，共振器から結合されるモード振幅が，ファイバから結合するモード振幅よりも大きいためである．この状態を “over coupling” という．実験的には critical coupling の条件よりファイバと共振器を近づけたときに生じる．共振器内のエネルギーは critical coupling の条件下で最大になることが知られている．実験を行う際にはこれらのカップリング条件をどのように選択するかが重要になる．

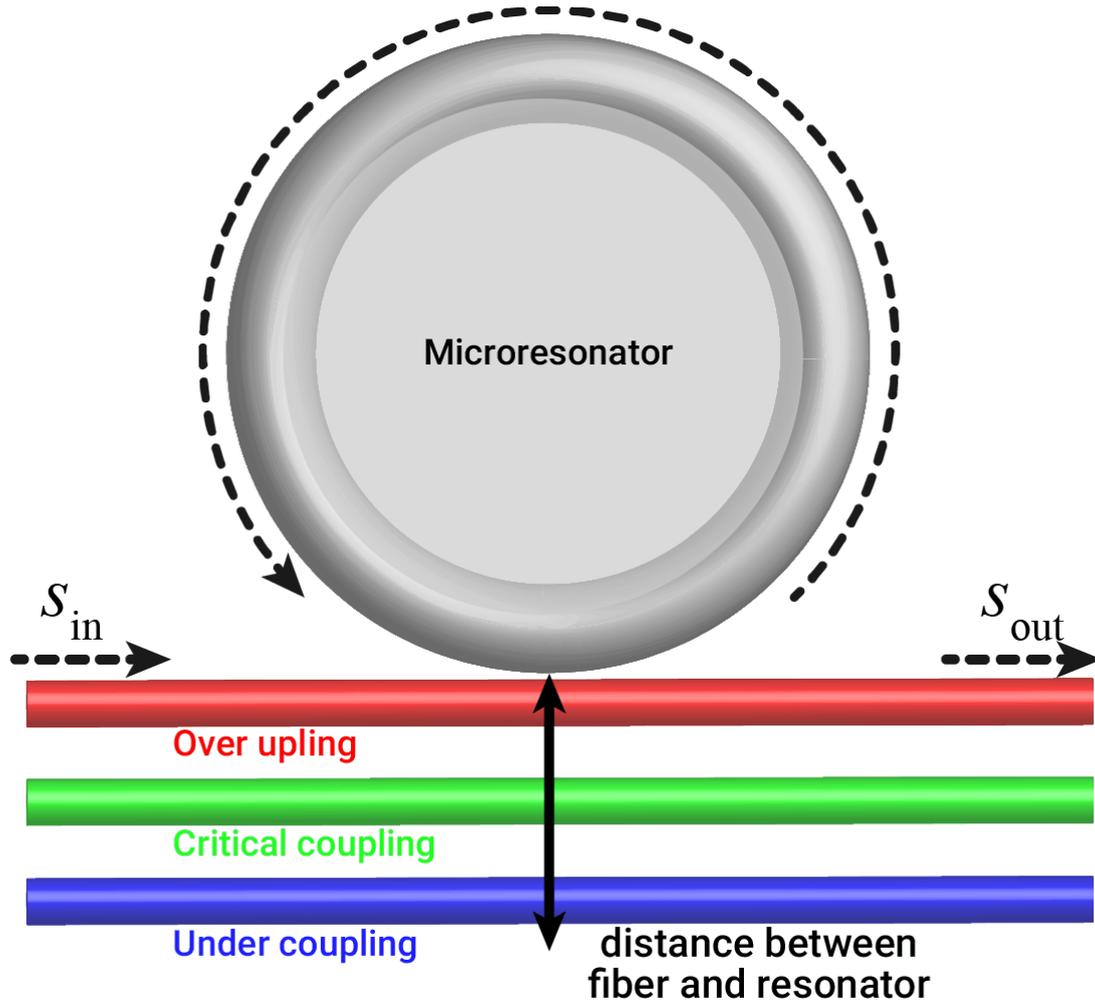


Fig. 2.3. Schematic illustration showing coupling differences when changes distance between fiber and microresonator.

2.2 結合強度

前章で述べたように導波路と共振器間の結合条件が重要である．この章でははじめに入力光を共振器へ結合させる方法について数種類紹介した後，実際に本研究で用いたテーパファイバについて述べる．

共振器へ光を入力させる方法は，共振器の種類によって異なる．例としてファブリ・ペロー型の場合，共振器は複数のミラーによって構成されているため，ミラーに直接光を入射することで光を結合させることが可能である．しかし微小光共振器の一種であるWGM共振器においては，ファブリ・ペロー型のように単純に共振器へ光を入射すること

は不可能である．そこで導波路を用いてその導波路から漏れ出す光を共振器に結合させるという方法が一般的に用いられる．この導波路から漏れ出す光は近接場光やエバネッセント光と呼ばれ，光が全反射する際に物体表面に漏れ出すように存在する光のことを指す．このエバネッセント光を用いて光を結合させる方法が考案されている (Fig. 2.4.)．それにはテーパファイバと呼ばれる，光ファイバを引き伸ばすことで数 μm 程度の細さに加工したファイバを使用するもの (Fig. 2.4.(a)) や，アングルクリーブドファイバという端面に角度をつけた光ファイバのペアを用いる方法 (Fig. 2.4.(b)) ，また Fig. 2.4.(c) のようにプリズムを用いる方法がある^[31, 32, 33, 34]．これらの内の Knight et al. によって考案されたテーパファイバを持ちする方法が一般的に用いられている．その理由として高い結合効率が挙げられ，理論的には 99.97%^[35] で，実験的には 99.4%^[36] もの高結合率を誇る．これはテーパ部分の数 μm と直径が小さいため光の漏れ出しが多いためであり，このテーパ部分を共振器に近づけることで導波路-共振器間で光を結合させる．またテーパファイバは伝搬損失がほとんどないことも高結合率を達成する理由になっている．

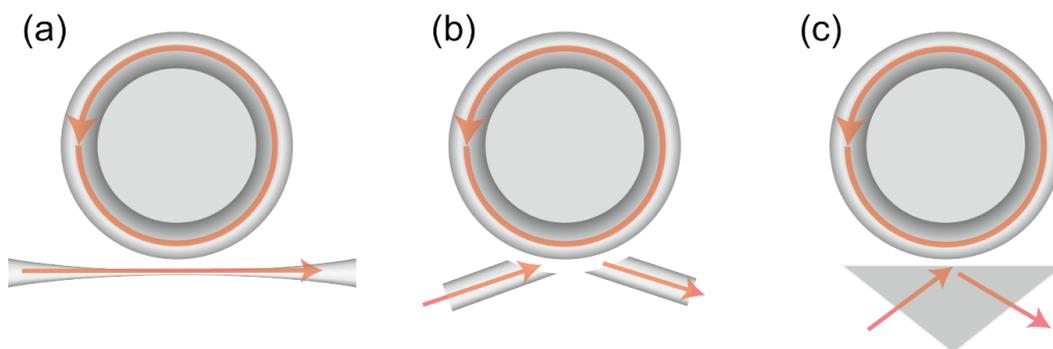


Fig. 2.4. Schematic illustrations of optical coupling using (a) a tapered fiber, (b) pigtailed optical fibers, and (c) a prism. [Y. Honda, “シリカトロイド結合共振器によるブリルアン発振,” bachelor thesis (Keio University, 2017)]

このテーパファイバの分布と，有限要素法により計算したトロイド共振器のモード分布を用いて結合強度の計算を行った．有限要素法には前述した COMSOL を使用し，トロイド共振器のモード分布は Oxborrow によって開発された計算モデル^[37]を用いて計算を行った．結合の強度は電界のオーバーラップと位相整合によって決定する．ここではテーパファイバとシリカ微小球の結合強度を計算している研究^[38]と同様の計算方法を用いた．トロイド共振器のテーパファイバの z 方向のある点における結合強度 $\kappa_{t,C(z)}$ は次

式のようになる．

$$\kappa_{t,C}(z) = \frac{\omega\epsilon_0}{4} (n^2 - n_0^2) N_t N_C \iint_{A_c} E_t(x, y, z) \cdot E_C(x, y, z) dx dy \quad (2.2.8)$$

ここで n, n_0 は共振器と空気の屈折率で， $E_t(x, y, z)$ と $E_C(x, y, z)$ はテーパファイバとトロイド共振器の電界成分である． N_t, N_C は規格化係数で，

$$1 = \frac{1}{2} N_{t,C}^2 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \iint n |E|_{t,C} dx dy \quad (2.2.9)$$

と表現される．結合強度は z 軸のある点における値なので，全体の結合強度は z 方向に積分を行い，

$$\kappa_{\text{all}} = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(z) \exp(i(\beta_t - \beta_C)) dz \quad (2.2.10)$$

β_t, β_C はそれぞれテーパファイバとトロイド共振器のモードの伝搬定数である．以上の3式をまとめるとテーパファイバとトロイド共振器の結合強度は以下の式のようになる．

$$\gamma_{\text{wav}} = \frac{c}{2\pi n(r_{\text{major}} + r_{\text{minor}})} |\kappa_{\text{all}}|^2 \quad (2.2.11)$$

以上が本研究に用いたテーパファイバとトロイド共振器との光の結合を理論的に計算したものである．

2.3 テーパファイバの作製

光を共振器に結合させるテーパファイバの作製は以下の工程で行う．ファイバを熱しながら両方向に引っ張ることで中心の太さが約 1 μm のテーパファイバを作製する．熱し方として水素ガスヒータやセラミックヒータを用いる方法があるが，本研究では酸素とプロパンを調整したガスヒータを使用した．作製手順は以下の通りである．

1. 酸素およびプロパンガスのバルブを開け，装置の立ち上げを行う．
2. シングルモードファイバの皮膜を剥がし，アセトンで洗浄を行う．
3. 両端にファイバコネクタが位置するようにファイバ同士を融着する．
4. あらかじめ平行出しを行った治具を取り付け，そこにファイバを設置する．
5. トーチに火をつけ，炎の先端がファイバに接触するよう位置を調整する．
6. 装置を起動させ，ファイバをモータで両方向へ引っ張る．
7. ファイバをパワーメータにつなげ，透過率を確認し，シングルモードになったことを確認したら装置を停止させる．

テーパファイバ作製後には透過率を確認し、どの程度損失があるかチェックを行った。これは実験中に、テーパファイバへゴミが付着してしまうことがあり、その際に大きな入力パワーを与えるとファイバが焼ききれてしまう。このような事故を防ぐため、パワーメータで透過率をチェックする必要があるのだ。また実効屈折率の差異から、共振器の種類に応じて最適なテーパファイバの直径が決まっているため、延伸時間の調整も必要である。

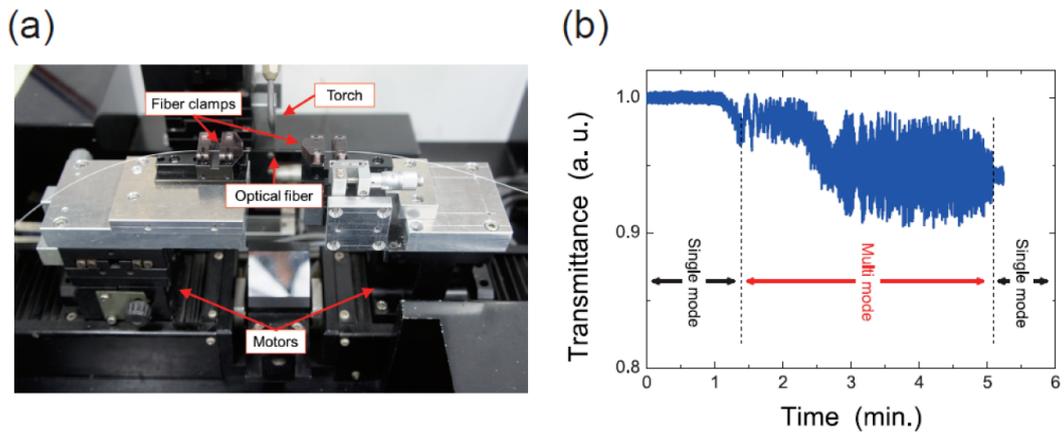


Fig. 2.5. (a) Photograph of the setup for tapered fibers fabrication. (b) The graph shows transmittance power in a tapered fiber when the fiber is pulled by a machine. First region shows the fiber is a single mode fiber. Second region shows the fiber allowed multi mode to propagate due to the change of width of core and cladding. Third region shows the fiber becomes single mode fiber and the core is glass and the cladding is air. [W. Yoshiki, "Dynamic control of an ultra-high Q silica toroid optical microcavity," Ph.D. thesis (Keio University, 2017)]

第 3 部

シリカを用いた共振器の作製と評価

今研究ではエルビウム添加微小光共振器として、トロイド共振器の作製を目標とした。当研究室にはシリカトロイド共振器を作製する手法は確立されている一方で、ゾルゲル法を用いたトロイド共振器の作製については十分な知識や経験がないため、次のようなスキームを実行した。まず微小光共振器の中で最も作製が容易である、シリカ微小球共振器から取り掛かった。次にシリカトロイド共振器の作製を行い、後にゾルゲル法を用いる際に注意すべき点などないか確認を行った。一般的なシリカの微小光共振器の作製に慣れた後、ゾルゲル法を用いて、まずは微小球共振器でエルビウムイオンが添加されているか評価を行った。その後いよいよ本研究の最終目的である、ゾルゲル法によるエルビウム添加トロイド共振器のファブリケーションを行った。さらに微小球、トロイドだけではなく、これらよりもさらに高 Q 値が期待できるウェッジ共振器についても試作を行い、当研究室で以降作製するにあたっての準備を行った。この部ではゾルゲル法による共振器の作製前に行った、通常のシリカ微小光共振器（微小球、トロイド）について述べる。はじめに作製方法を述べた上で、作製結果、そしてその共振器の評価として光学測定結果を述べる。

3.1 微小球共振器

3.1.1 作製方法

微小球共振器は 1939 年に報告^[39]された、WGM 共振器の 1 つである。作製が容易であることから多くの研究が報告されている。微小球共振器の作製は次の通りである。

1. 光ファイバを 10 cm 程度に切り取り、微小球を作製するファイバ端の皮膜を数 cm ほど剥がす。
2. ファイバ端面にある切り口を垂直にするため、ファイバクリーバで切り口を整える。
3. ファイバ端面を CO_2 レーザを照射し、溶解したシリカが球状になるまで出力を上げる。
4. カメラで微小球の形を見ながら CO_2 レーザの照射位置を調整しつつ形を整える。

微小球共振器の作製イメージを Fig. 3.1. に示す。全体での作製時間は 5 分ほどで 1 つの共振器が完成した。ここで注意点として CO_2 レーザから目を保護するための保護メガネを着用した。

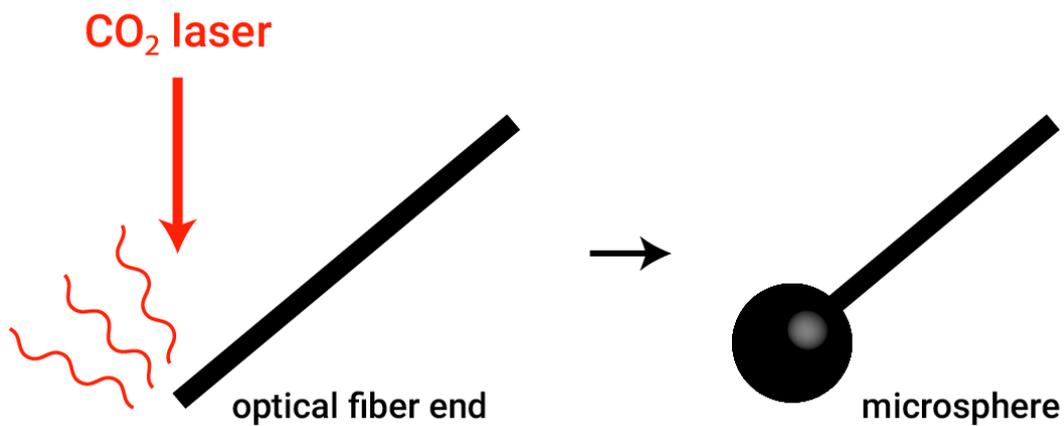


Fig. 3.1. Fabrication flow of microsphere.

3.1.2 作製結果

作製した微小球共振器の顕微鏡画像を Fig. 3.2. に示す．1 つ 1 つの作製時間が短時間で済むことから，一度に数個の微小球を作製し，その中でも形が崩れていないものを顕微鏡で選定してから光学測定を行った．

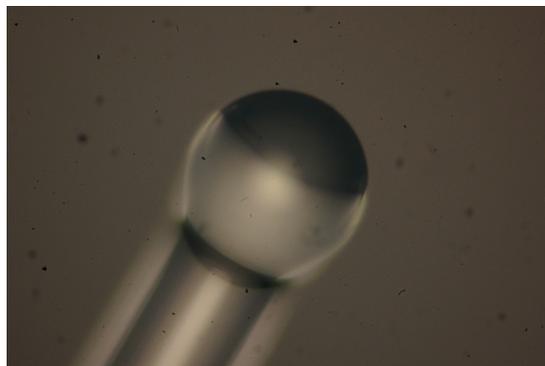


Fig. 3.2. Microscope image showing fabricated microsphere.

光学測定として Q 値の測定を行い，共振器として機能するかどうかの確認を行った．共振器に光を結合させる方法として，前部で述べたテーパファイバを用いた．測定系を Fig. 3.3. に示す．波長可変レーザより 1550 nm 帯の光を微小光共振器へ入射し，その透過波をパワーメータで測定した．1550 nm 付近で波長を掃引すると，第 1 部で述べたように共振波長のみが共振器に入射し，損失を受けるのでパワーメータ上ではディップに

なって検出される．この落ち込みから Q 値の測定が可能となる．

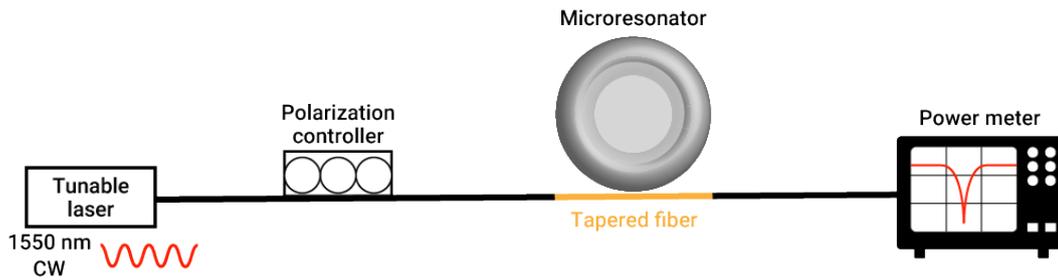


Fig. 3.3. Schematic illustration of measurement setup.

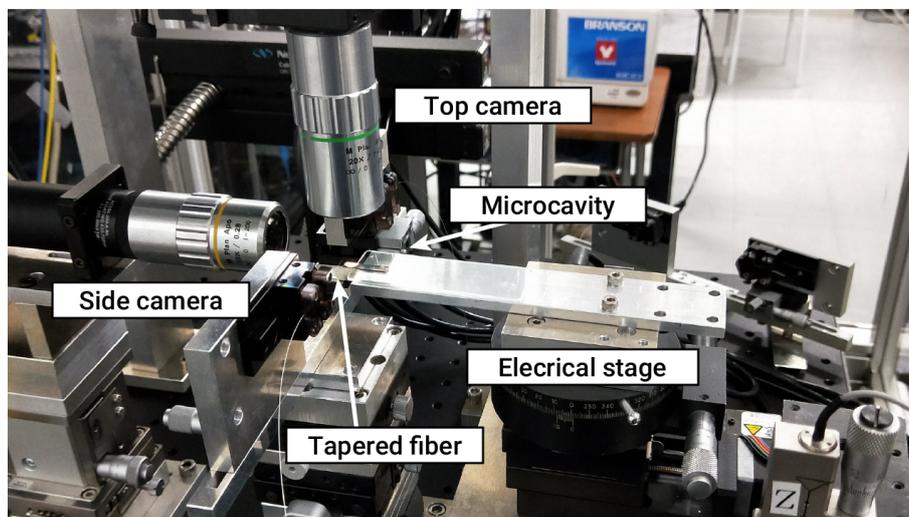


Fig. 3.4. Photograph of measurement setup.

測定結果としては 1540 nm ~1545 nm の波長帯域で Fig. 3.5. に示すスペクトルが得られた．これより Q 値を求めると, $Q = 2.4 \times 10^7$ であり, 共振器として十分な働きをすることの確認ができた．

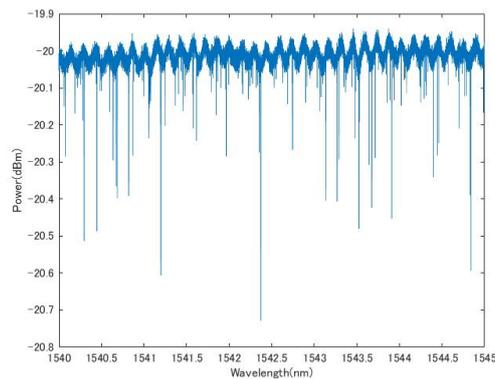


Fig. 3.5. Measured transmission spectrum of silica microsphere. The diameter is $\tilde{1}60 \mu\text{m}$.

3.2 トロイド共振器

3.2.1 作製方法

トロイド共振器の作製プロセスは Fig. 3.6. に示すように、1. フォトリソグラフィ、2. ウェットエッチング、3. ドライエッチング、4. CO_2 レーザリフロー、の大きく4つの工程からなり、ここではそれぞれについて詳細な説明を記す。またここで使用したシリカ基板は、シリコン基板上に膜厚 $2 \mu\text{m}$ のシリカ層を熱酸化によって形成したものである。

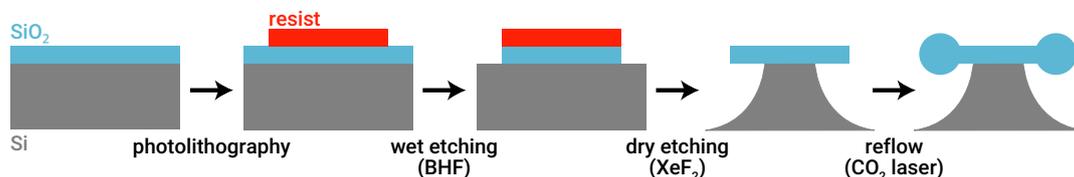


Fig. 3.6. Fabrication flow of silica microtoroid.

1. フォトリソグラフィ (photolithography) はじめに行うのはシリカ基板の上にパターンを形成するフォトリソグラフィである。ネガ型フォトレジストである OFPR-800 LB を使用し、シリカ基板上に微小光共振器用に設計されたマスクを用いた。フォトリソグラフィの具体的なプロセスは以下の通りである。

基板洗浄

基板表面の洗浄として、まずエタノールと N_2 グローブガンを用いて目に見える小さなごみを取り除いた。次に基板に形成された有機物を除去するために O_2 プラズ

マッシングを行った。また基板には大気と触れ合うことで水分が含まれているため、水分を取り除くためホットプレート (150°C) で3分加熱した。

フォトレジストの塗布

ネガ型フォトレジストを塗布する前に表面状態を整えるためヘキサメチルジシロキサン (HMDS) 処理をスピコート法により行った。これにより基板表面が疎水性となる。もし親水性のままであれば後にフォトレジストを現像液で現像した際に、水分を多く含んだ現像液がレジストだけと反応するのではなく、レジストと基板の間に現像液が入り込んでしまう。するとフォトリソグラフィによって作製されたパターンが流されてしまうことが起こる (Fig. 3.7.)。HMDS のスピコーティング後、130°C の定温乾燥機で1分30秒乾燥させた。これは HMDS 分子が基板上で界面活性剤として働くには基板上に固定されていなくてはならず、またこのベークがない場合アンモニアが残留してしまうからである。

次にフォトレジスト (OFPR-800 LB) をスピコーティングし、定温乾燥機を用いて110°C で1分30秒間プリベークを行った。プリベークにはレジスト中の溶媒を揮発させる役割があり、これによってレジストと基板の密着性を高めることができる。しかしプリベークを高温行くと次に行う露光に対する感度が変化してしまうため、比較的低温で行うのが一般的である。ここで注意点としてレジストを塗布する前に、レジストを定温保管庫 (約15°C) から取り出した後、温度を室温 (約30°C) に戻しておくことが挙げられる。この温度管理が十分でなくレジスト温度が低いまま露光と現像を行うと、現像の際にレジストの感光性が落ちてしまい、レジストが落ちにくく、Fig. 3.8. の右図のようにパターンがうまく形成されないという現象が発生する。これを防ぐためにはホットプレートを用い、約30°C になるよう温度管理を徹底することが必要となる。特にクリーンルーム内の温度が低くなりやすい秋から冬にかけては、より一層塗布前のレジストの温度管理が必要である。

露光

露光とは所望のパターニングがされたマスクを型にして、レジストに特定の波長の光を当てることで、レジストを現像液に溶解または残存するように化学反応を起こさせる工程のことである。今回はネガ型フォトレジストを使用したため、露光された部分が現像液に対して溶解する。実際の露光にはマスクアライナを用い、露光は5秒であった。

現像

現像及びリンスの工程では、露光された部分と露光されなかった部分のいずれかを、現像液で溶解させてパターンを形成させる。現像液には有機溶媒である NMD-W

を使用した．またリンス過程は純粋を使用し，現像液を洗い流すことで現像の反応を止めた．またリンス後はポストバークと呼ばれる熱処理を 130°C で 5 分間行った．この処理によって残留している溶媒や現像液を除去し，レジストの樹脂化が進む中でレジストと基板の密着性を高めることが可能である．

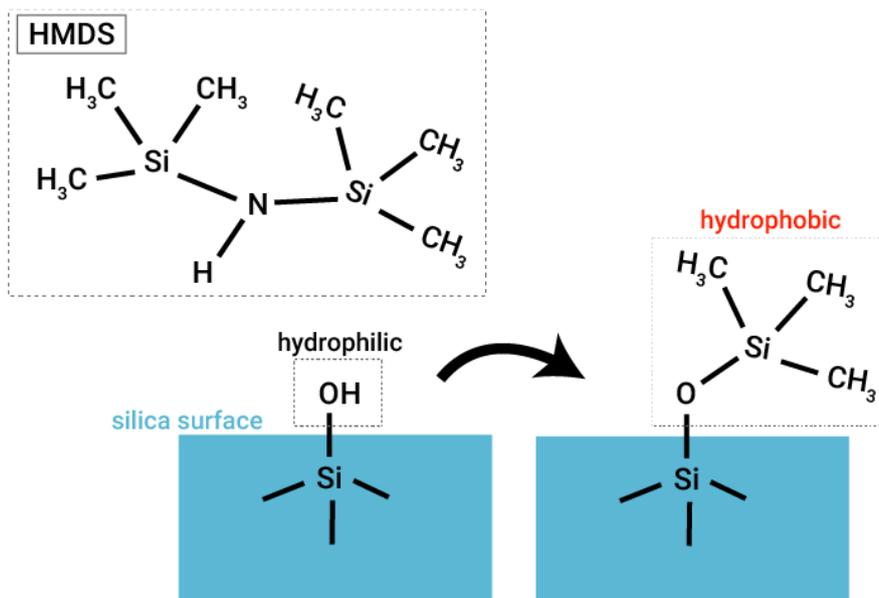


Fig. 3.7. Chemical reaction of HMDS coating on silicon or silica surface.

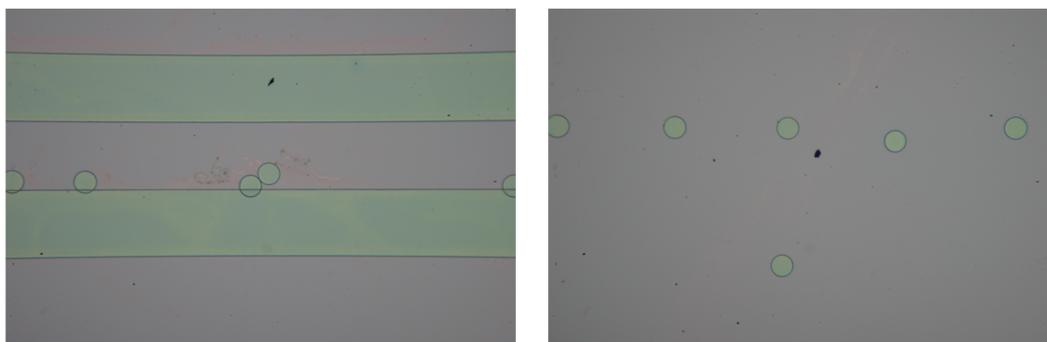


Fig. 3.8. Patterning issues occurred after photolithography.

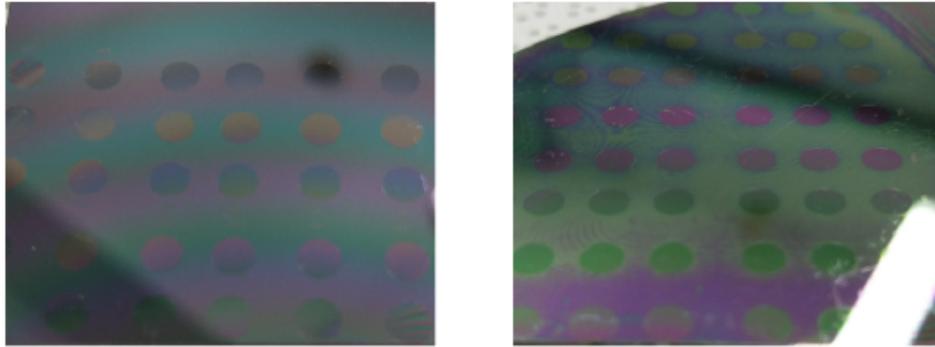


Fig. 3.9. Photograph of resist coating issues.

以上がフォトリソグラフィ過程であり，ここまででシリカ基板の上に固形化したレジストがパターンを形成した状態である．またこれらはすべて電子工学科クリーンルームにて作業を行った．

2. ウェットエッチング (BHF: buffered hydrofluoric acid) フォトリソグラフィでパターンニングしたレジストをマスクとして，シリカを削る工程がウェットエッチングである．ウェットエッチングは薬品を用いて材料を腐食・溶解するものである．主にマイクロセンサやマイクロマシンなどの分野でエッチングの深さが数 10 μm から数 100 μm に及ぶ場合や，3 次元の構造を作製する際に用いられる．ウェットエッチングには等方性と異方性があり，加工断面形状に大きく影響を与える．一般的にマスク開口部からエッチングを進めると，腐食は表面の法線方向に進む (サイドエッジ) と同時にマスク下部にも進む (アンダーカット)．ここでエッチング溶液の供給と反応生成物の排出が円滑に行われるとエッチングは等方的に進むが，逆に被加工物としてシリコン単結晶や水晶といった結晶の構造自体が異方性を持っている材料を選択した場合は異方性のエッチングとなる．

BHF エッチング

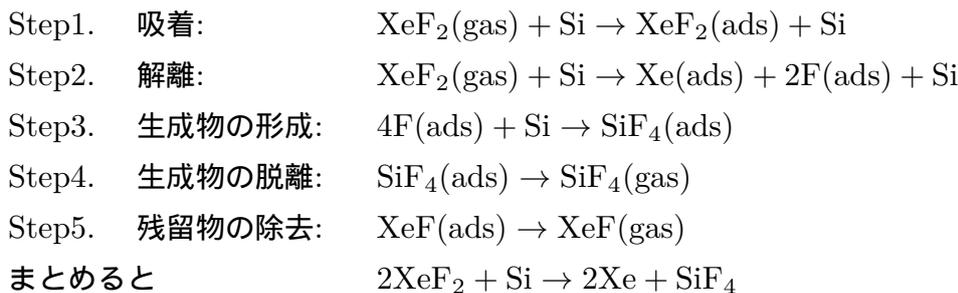
シリカトロイドの作製においてはエッチング溶液としてバッファードフッ酸 (BHF: buffered hydrofluoric acid) を使用した．BHF はフッ化水素酸 (HF) とフッ化アンモニウム溶液 (NH_4F) の混合水溶液であり，シリカのエッチングに用いられる他，ガラスの品質を確認するためにも使用される．エッチングの時間をエッチングレートから見積もるが，温度によって値は変動するため，温度から BHF と反応させる時間を計算した．フッ化水素酸が混合されているため，使用の際には専用のグローブを着用し十分に注意を払った．

レジスト剥離

見積もった時間だけ反応させたら BHF から基板を取り出し、純水で 2 回洗浄を行い、N₂ グローブガンで水分を飛ばした。この状態ではパターンがシリカに形成されている上に、まだレジストが残っているためこれを除去した。チップをアセトンの中に入れ、それを超音波洗浄機によって 5 分間洗浄を行った。

ここまでの作業でシリコン基板上にシリカの円形のパターンが円柱状に分布した構造となった。

3. ドライエッチング (XeF₂: xenon fluoride) ドライエッチングには XeF₂ ガスによるシリコンのエッチングに代表される化学反応による等方的なエッチングと、プラズマ化したガスを用いたエッチングがある。当研究では前者の XeF₂ ガスを用いた方法でシリコン部分のアンダーカットを行った。XeF₂ と Si との反応では、XeF₂ が Si 表面で Xe と F に分離し、F ラジカルが直接 Si に作用する形で腐食が進行する。反応過程は以下のようになる。



XeF₂ ガスによるエッチングは被エッチング対象に対して非常に大きな選択比を持つのが特徴で、シリコンとシリカでは Si : SiO₂ = 1000 : 1 である。このことからシリカは腐食されないものの、シリコンはエッチングされるという仕組みでアンダーカットが進行していく。ただし XeF₂ は H₂O と反応し HF を生じるため、基板上に水分が付着している場合、発生する HF によって SiO₂ がエッチングされてしまうことが懸念される。そのため十分に乾燥させることや真空引きして水分を飛ばすといった工夫が重要になる。実際のエッチングは XeF₂ ガスエッチング装置 (samco VPE-4F) を使用した。この装置は真空引きしたチャンバー内に XeF₂ ガスを供給し、一定時間放出した後、排気するというプロセスを繰り返す仕組みになっている。ここまでにシリコンの柱の上にシリカのディスクが乗っている構造が形成された。この形状だけでもシリカディスク共振器として機能するが、ドライエッチングによって 100 nm オーダーの表面粗さが残るため、Q 値は比較的低いことが知られている。そのため次に述べる CO₂ レーザリフローが必要になる。

4. CO₂ レーザリフロー レーザリフローはシリコンをアンダーカットしたシリカディスクに対して、上部から CO₂ レーザを照射することによって、シリカ外縁部を溶解させ滑らかな表面に仕上げる工程である。シリカは CO₂ レーザの波長帯域 (10.6 μm) において級数係数がシリコンよりも非常に大きいため、シリカの部分に熱が蓄積する。さらにシリカに比べシリコンは非常に熱伝導性が高いため、シリコンピラーに接しているシリカディスク中心付近は熱がピラーから熱が逃げやすく、一方外縁部は熱が蓄積しやすい。したがってシリカディスクの外縁部分のみ融点に達し、ドーナツ状の形状のシリカトロイドが完成する。

3.2.2 作製結果

すべての工程が終了し、完成したシリカトロイド共振器を Fig. 3.10. に示す。マスクパターンが直径 100 μm の場合、CO₂ レーザリフロー後は 60 μm から 70 μm の直径となる。微小球共振器と同様にテーパファイバを用いて、本研究で作製したトロイド共振器の Q 値は 5.0×10^6 であった。

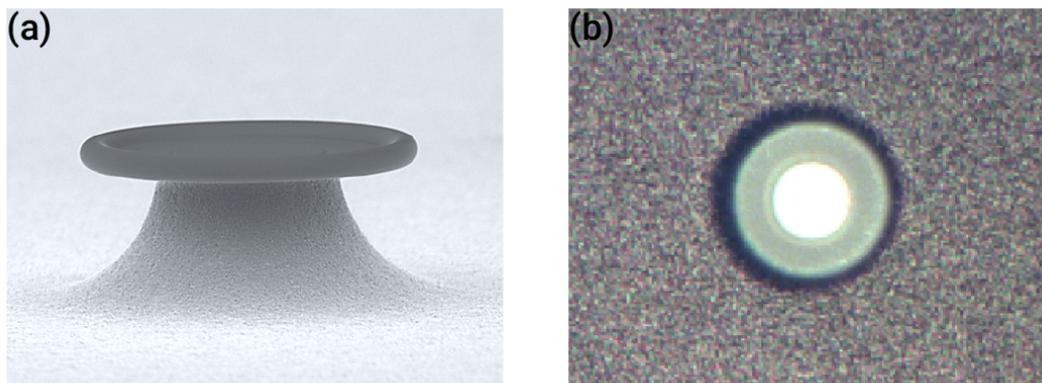


Fig. 3.10. (a) SEM image of a microtoroid resonator. (b) Microscope top image of silica microtoroid.

第 4 部

ゾルゲル法による共振器の作製

4.1 ゾルゲル法について

ゾルゲル (sol-gel) 法とは金属の有機または無機化合物を溶液とし、溶液中で化合物の加水分解・重縮合反応を進ませ、さらに加熱することで酸化物固体を作製する方法である^[40]。主にシリカアルミナ繊維や石英繊維、アルミナ繊維といった繊維や、反射コーティング膜や反射防止コーティング膜などのコーティング膜によく用いられており、半導体の分野では酸化インジウムスズ (ITO) 薄膜を電極として作製したり^[41]、燃料電池内の分離膜として用いられたり^[42]と幅広く使用されている化学的な手法の 1 つと言える。溶液をスタートとし、微粒子を含むゾル (sol) の状態を通り、固体分子の間に液体や気体を含むゲル (gel) を経由することでガラスまたはセラミックスを作製する。ゾルとはコロイドの 1 種で、ゾルゲル法において出発溶液のことや反応が進んだ液体の状態のことを指す。そしてゲルとは分散媒自体の物性は液体であるものの、分散質のネットワークにより流動性を失い固体のように振る舞うゾルのことを言う。典型的なゾルゲル法によりシリカを作製する例を Fig. 4.1. に示す。

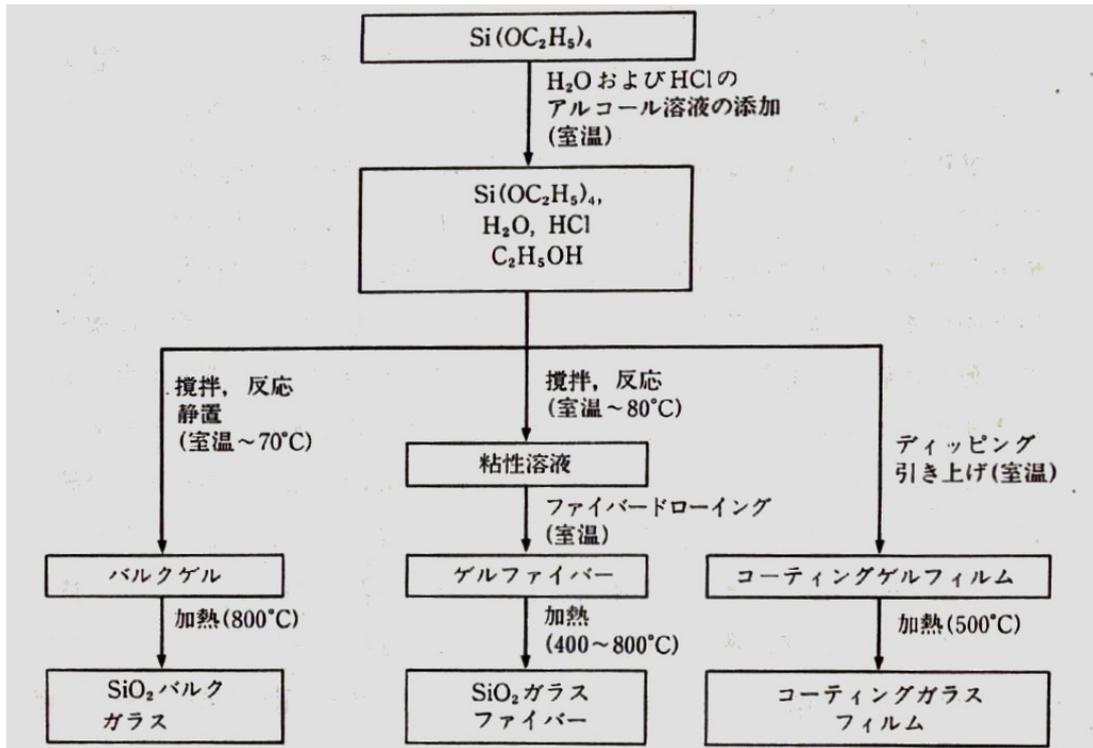
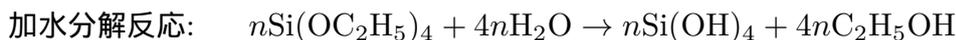


Fig. 4.1. Process flow of fabricating SiO₂ by sol-gel method. [作花済夫, ゾル - ゲル法の科学 - 機能性ガラスおよびセラミックスの低温合成 -, 1st ed. (アグネ承風社, 1998).]

Fig. 4.1. に示すように, はじめ, 目的となる酸化物に対応する金属アルコキシドを選び, アルコールを添加し混合溶液を作製する. 次にアルコキシドのアルコール溶液に加水分解に必要な水, 触媒としての酸をアルコール溶液として添加することで出発溶液を調製する. ここで酸は触媒として反応を促進する働きに加え, 沈殿物の生成を抑制し均一な溶液を与える働きも行う. 目的に応じて塩酸や硫酸, 硝酸, 酢酸などの酸ではなく, アンモニアなどのアルカリを加え塩基性条件を用いることがあるが, これに関してはこの節の最後に述べる.

ゾルゲル法を用いたシリカの作製においては金属アルコキシドとしてオルトケイ酸テトラエチル (TEOS: Tetraethyl orthosilicate) を用いるのが一般的である. このプロセスにおける化学反応は以下の 2 つである.



これらの反応は理論的なもので, 反応するべきものが全て反応した場合を表している.

つまり 1 mol の TEOS に対し, H_2O が 4 mol 存在していればよいことになる (Fig. 4.2.) .
しかし実際には加水分解反応や重縮合反応のしかたは反応条件によって大きく異なる. 例
えば酸性条件下では加水分解反応の速度は上昇するし, 温度が高いとそれぞれの反応は進
行しやすい.

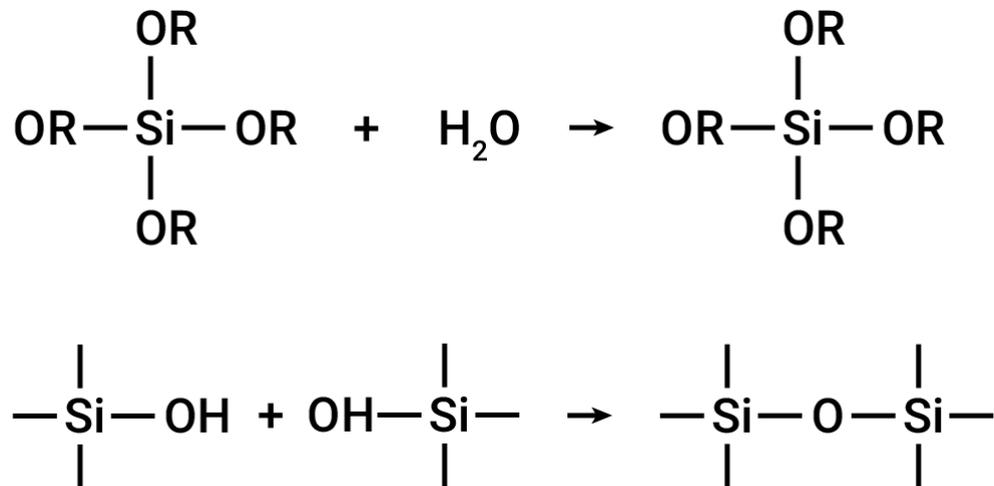


Fig. 4.2. Two reactions of fabricating SiO_2 from solution (TEOS, H_2O , cosolvent, and acid) by sol-gel method.

以上のような反応機構を持つゾルゲル法の利点は

1. 低温での合成が可能である.
2. 高度の均一性が実現される.
3. 自由な組成のガラスやセラミックスが合成できる.
4. 微細で均一な粒子からなる多結晶セラミックスが合成できる.
5. スパッタリングや化学気相蒸着 (CVD) 法に比べて生産効率が高い.

が挙げられる. これらの中で特筆すべき利点は低温合成が可能点である. ガラス製造に必要な温度は, 従来の製造方法である石英熔融法や CVD 法では約 2000°C である. 一方ゾルゲル法を用いるとシリカガラスのガラス転移温度以下の 1100°C 以下での作製が可能であり, 密度や屈折率, 熱膨張性などを測定した結果, 石英熔融法で作られたシリカガラスと非常に近い値をとることが M. Yamane *et al.* によって報告されている^[43]. 本研究においても同様のことが見られ, 表面のきれいなシリカ膜を作製した際のアニーリング温度は 1000°C であった.

前述の通り, シリカの生成においては出発溶液を酸性条件下にするか塩基性条件下にす

るかは、得られるシリカの組成に関わってくる。塩基性条件下ではシリカのネットワークは比較的短く、ゾルがコロイド状の粒子を形成し焼結後は多孔質な構造を取ることが知られている^[41]。一方酸性条件下ではシリカネットワークがポリマーのように形成されることから、昇温過程で密に結合し、薄膜が作製しやすい^[41]。本研究では均一なシリカ膜の作製が求められるため、酸性条件下でゾルの調製を行い、酸性条件とするために塩酸を用いた。

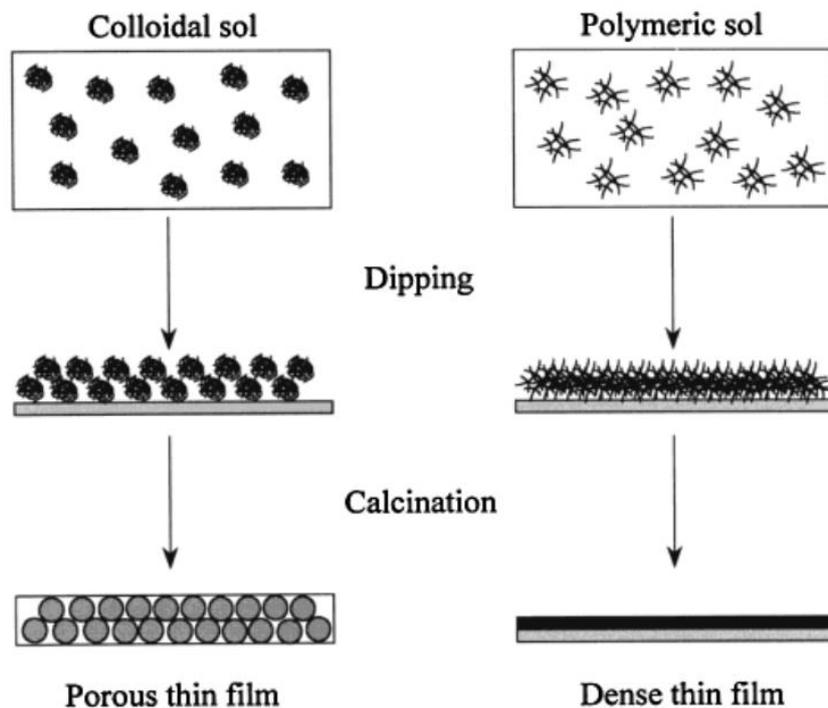


Fig.4.3. Influence of individual cluster structure in sols on the porosity of the coated layer. The left illustration is under basic condition and the right one is under acid condition. [Y. Djaoued, V. H. Phong, S. Badilescu, P. Ashrit, F. E. Girouard, and V. V. Truong, "Sol-gel-prepared ITO films for electrochromic systems," *Thin Solid Films* 293(1), 108–112 (1997). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609096090608>.]

4.2 ゾルゲル微小球共振器

本研究の目的である，ゾルゲル法を用いたエルビウム添加トロイド共振器の作製に向けて，前部では通常の微小光共振器の作製方法を述べた．ゆえに当節では微小光共振器の中でも比較的作製が容易である微小球に対してエルビウムの添加を行う．このゾルゲル微小球の開発は L. Yang, *et al.* によって 2003 年に報告された^[4]．この論文では 50 μm から 80 μm 程度の小さな微小球を作製するため，ファイバをテーパ状に引き伸ばし，その先端に CO_2 レーザによって微小球を形成した．そこにゾルゲル法を用いてエルビウムの添加されたコーティング膜を作製した．結果，980 nm の CW 光で励起させると 1.6 μm 付近で利得を持つことが確認された．エルビウムが微小球に対して添加されていることは顕微鏡画像からも確認することが可能で，Fig. 4.4. はエルビウムイオンによる緑色のアップコンバージョン光を見ることができる．当節ではこの先行研究の作製方法を参考にしてエルビウム添加微小球共振器の作製を行った．

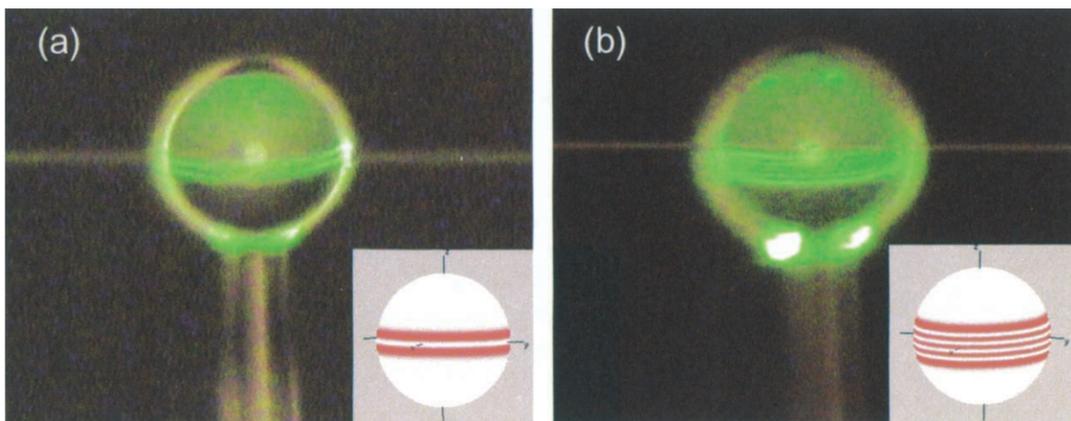


Fig. 4.4. Microscope images of whispering-gallery-modes on the taper-microsphere coupling zone: (a) $l - m = 1$, (b) $l - m = 4$. The inset shows spherical harmonics $Y_{lm}(\theta, \phi)$ for (a) $l - m = 1$, (b) $l - m = 4$. The green rings are up-conversion luminescence. [L. Yang and K. J. Vahala, "Gain functionalization of silica microresonators," *Opt. Lett.* 28(8), 592–594 (2003). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-28-8-592>.]

4.2.1 作製方法

ゾルゲル微小球共振器の作製方法は以下の通りである．

1. ゼルゲル溶液の準備 はじめに行うのはゼルゲル溶液の準備である．この工程は田邊研究室クリーンルームで行った．容器としてガラス製スクリー管を用意し，そこにオルトケイ酸テトラエチル (TEOS)，2-プロパノール，純水，塩酸，硝酸エルビウム n 水和物を入れるが，混合する順番には注意する必要がある．まず TEOS の溶媒である 2-プロパノールを入れ，そこに TEOS を滴下した．次に溶液を酸性条件下にするための塩酸を混合し，純水を入れた．最後に硝酸エルビウム n 水和物を混ぜた．それぞれの混合比は $\text{TEOS} : 2\text{-プロパノール} : \text{H}_2\text{O} : \text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} = 10 \text{ g} : 10 \text{ g} : 3.5 \text{ g} : 0.03 \text{ g}$ であり，触媒の塩酸は 1 mL 加えた．混合後はすぐに攪拌子を入れ，攪拌を始めた．

2. 攪拌，エイジング 出発溶液の混合後はすぐに攪拌子による攪拌とホットプレートを用いた加熱を，スクリー管の蓋を開けたまま大気中で行った．攪拌子の回転速度は 200 rpm で，溶液の加熱温度は 70°C に設定した．攪拌及び加熱時間は 10 時間で，この間に溶液内では加水分解反応と重縮合反応が起こり，液体状のゾルから固体に近いゲルへと変化する．それと同時に溶媒は蒸発を始めるため，体積は減少していく．10 時間経過したらスクリー管の蓋を締め，室温で 16 時間エイジング (aging) を行った．このエイジングはシリカネットワークを強固にする働きがあることが知られている^[40]．

3. ディップコーティング，乾燥 続いての工程は電子工学科クリーンルームにて行った．あらかじめ作製し Q 値の測定を行った微小球をゲルの中に入れディップコーティングを行った．20 分間ディップコーティングをし，その後定温乾燥機を用いて 160°C ，10 分乾燥させた．これは乾燥過程の間に微小球表面に付着したゲルから，溶媒を飛ばす役割を果たす．このコーティングと乾燥のサイクルを計 3 回行った．この段階で微小球の表面にエルビウムの添加されたシリカが付着していることになる．

4. レーザリフロー ディップコーティングと乾燥の過程終了後は，エルビウムの添加されたシリカが微小球の表面に付着した状態であるが，その表面は滑らかではない．そのため微小球の作製と同様に CO_2 レーザを照射することで，ゼルゲル微小球表面付近を溶解し，滑らかな表面へと変形させた．これによってエルビウムの添加されたシリカ膜が微小球表面に形成された．しかしレーザリフローの時間が長い，つまり照射時間が長時間である場合，シリカの溶解によってゼルゲル膜が元の微小球と混合され，エルビウムイオンが表面付近に分布しなかったり，また 1 部分に偏ったりしてしまうことがあるため注意する必要があった．

以上がゼルゲル微小球の作製方法であり，それらをまとめた図が Fig. 4.5. である．

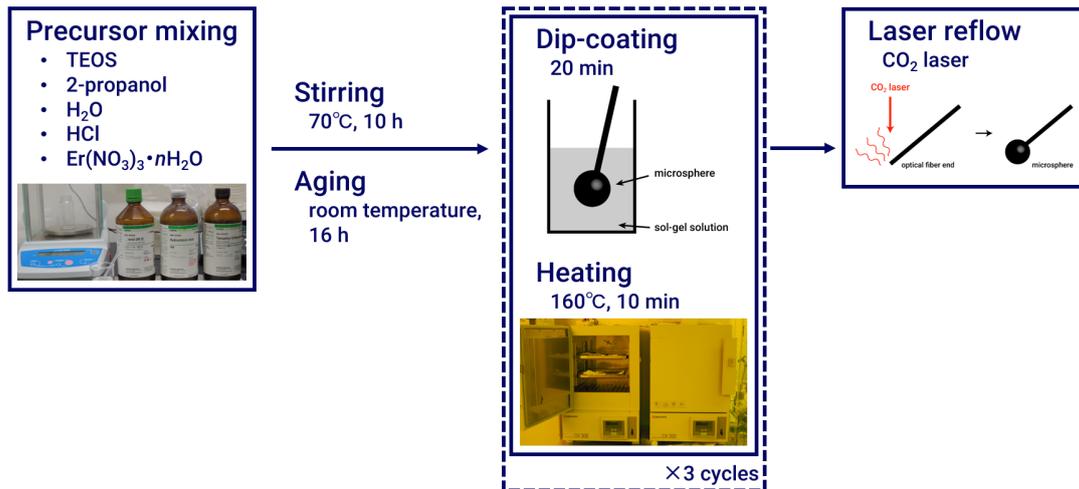


Fig. 4.5. Fabrication flow of Er-doped microsphere by sol-gel method.

4.2.2 作製結果

作製後のゾルゲル微小球の顕微鏡画像を Fig. 4.6. に示す．(a) から (b) を見るとディップコーティングによってゲルが微小球に付着し、白く濁ったように見える．また (b) から (c) ではレーザーリフローによって表面が再び滑らかに変化したことが確認できる．

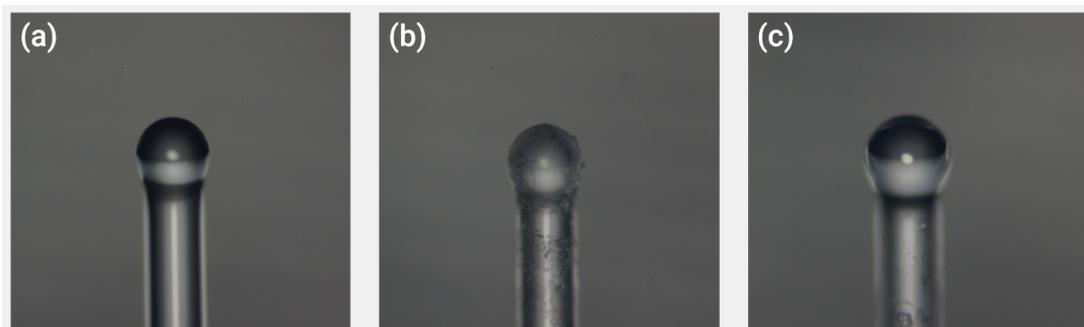


Fig. 4.6. Microscope images after each process. (a) Microsphere fabricated from optical fiber end. (b) Sol-gel solution is deposited on the surface of microsphere by dipping process. (c) Smooth surface is obtained by CO₂ laser reflow.

4.2.3 共振器の評価

ここでは作製したゾルゲル微小球共振器の光学特性について述べる．測定方法は通常のシリカ微小光共振器と同様のテーパファイバによる測定を用いた．具体的な方法としては，1480 nm 帯での励起を行い，1550 nm 付近で利得を持つか測定を行った．測定のセットアップは Fig. 4.7. の通りである．1480 nm 帯で CW 光による励起を行い，共振器を透過した光をスプリッタで分け，パワーメータと光スペクトルアナライザで検出した．測定手順は以下である．

1. 共振器を電動ステージに乗せる．
2. 目視でステージを動かし，テーパファイバに近づける．
3. テーパファイバを切らないよう注意しながら，ステージコントローラを用いてファイバに近づける．
4. レーザの波長を掃引し，共振波長を探す．
5. 共振器とファイバの距離を 1 μm もしくは 100 nm ずつ変化させ，カップリング条件 (under coupling) を探し， Q 値の測定を行う．
6. カップリング条件を critical coupling になるよう調節する．
7. 1480 nm 付近での共振波長にレーザの波長を固定し，スペクトルアナライザで 1550 nm 帯のスペクトルを測定する．

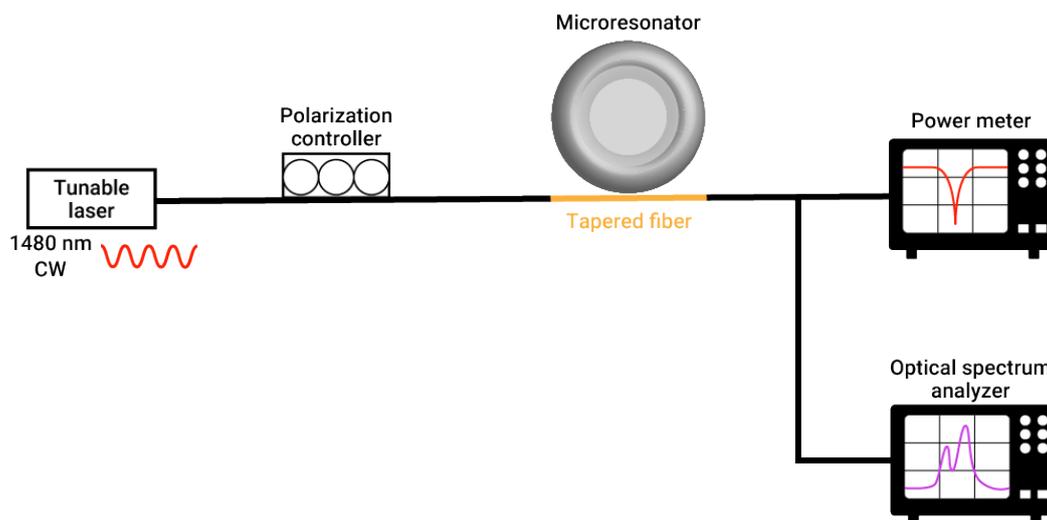


Fig. 4.7. Schematic illustration of experimental setup for lasing property.

上記の方法で共振器とファイバをカップリングさせ 1480 nm 帯の波長をスキャンしながら、横カメラで共振器とファイバの様子を観察すると Fig. 4.8. のような緑色の発光が確認された。これは第 2 部で述べたアップコンバージョンであり、エルビウムイオンが作製した微小球の周りにコーティングされていることを示唆している。

Fig. 4.9. に測定結果を示す。Fig. 4.9.(a) はパワーメータを用いた、1480 nm から 1485 nm で励起したときの共振スペクトルである。1480.4 nm において大きなディップが見られ、その波長における Q 値を測定すると 4.0×10^6 であった。ゾルゲル法によるコーティング前の Q 値が 4.9×10^7 であったことと比較すると、コーティングによって Q 値が約 1 桁減少したことになり、これもまたゾルゲル法によるコーティングが実際に行われたことを示している。次にレーザによる励起波長を 1480.4 nm に固定し、そのときのスペクトルを測定した結果を Fig. 4.9.(b) に示す。1480 nm の大きなスペクトルは励起光によるもので、さらに 1600 nm 付近に複数のピークが見て取れる。これはエルビウムによる発振であり、この場合マルチモード発振していることがわかる。また発振波長が 1550 nm より長波長側であるのは、エルビウムイオンによる反転分布が弱いことに起因していると考えられ、コーティング膜に含まれるエルビウム濃度を増加させることで短波長側にシフトすると考えられる。さらにスペクトルを見ると 1530 nm 辺りにも緩やかなピークとして、エルビウムイオンによる自然放出光も観測されている。

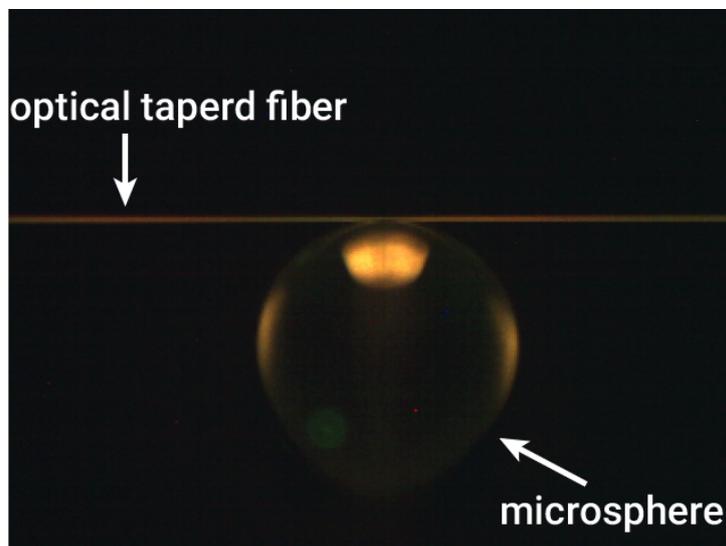


Fig. 4.8. Side view of up-conversion luminescence on the sol-gel silica microsphere.

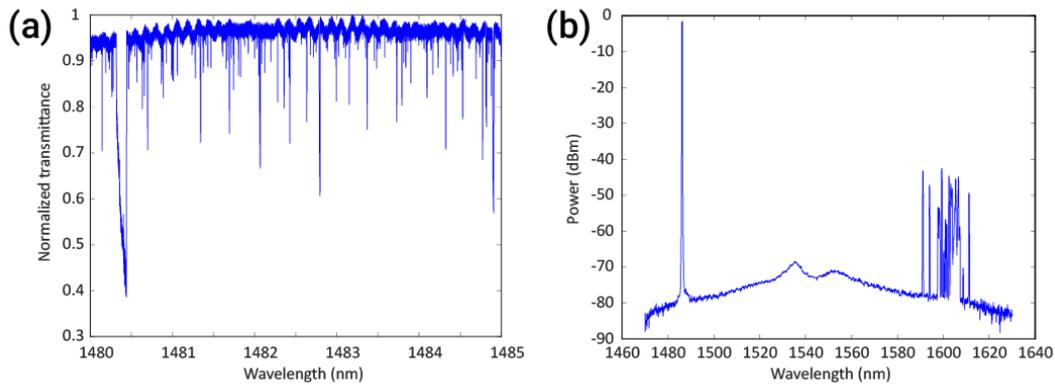


Fig. 4.9. (a) Measured transmission spectrum of sol-gel silica microsphere at 1480 nm. The diameter is $\sim 160 \mu\text{m}$ and Q -factor is 4.0×10^6 at 1480.4 nm. (b) Optical spectrum shows the emission spectrum of the microsphere laser at ~ 1600 nm.

4.3 ゾルゲルトロイド共振器

この節ではまずゾルゲル法によるエルビウム添加シリカトロイド作製のプロセスフローについて述べる．次に作製において最も時間を要したゾルゲル膜の形成について記述し，その後トロイド共振器の作製結果と評価を行う．

4.3.1 作製方法

ゾルゲル法を用いたトロイド共振器の作製は K. J. Vahala の研究グループによって初めて報告^[44]された．その際の作製方法はあらかじめ作製したレーザリフローを行う前のディスク共振器を，ゾルゲル溶液にディップコーティングし，乾燥過程を経てレーザリフローを行い，トロイド状にするというものであった．そしてその 2 年後同研究グループにより，シリコン基板の上にゾルゲル法によりシリカ膜を形成し，通常のトロイドと同様にエッチングやレーザリフローを行うという手法が考案された^[28]．その方法により 1550 nm 帯での発振閾値が $34 \mu\text{W}$ から 660 nW へと閾値の大幅な減少が報告されている．そこで本研究では後者の研究を先行研究として，エルビウム添加トロイド共振器の作製を行った．Fig. 4.10. にプロセスフローを示す．通常のシリカトロイド共振器はシリコン基板の上に $2 \mu\text{m}$ のシリカ膜を熱酸化成長させた基板を用いるが，ここではシリコン基板上にゾルゲル法によってエルビウムが添加されたシリカ膜を形成する．シリカ膜を形成した後は BHF を用いたウェットエッチングと XeF_2 を用いたドライエッチング， CO_2

レーザーフローによってトロイド共振器を作製する。

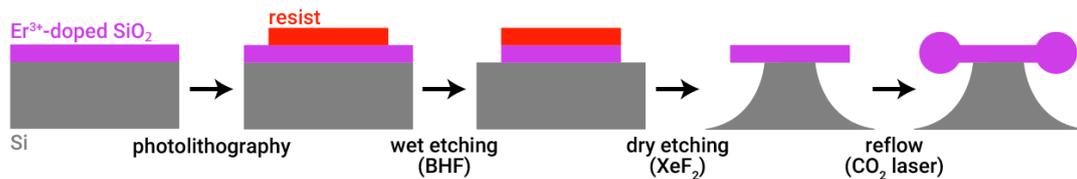


Fig. 4.10. Fabrication processes for sol-gel silica microtoroid.

4.3.2 ゾルゲル膜の作製

本研究において最も作製に時間を要したのがシリコン基板上にシリカ膜を形成する工程であったので、この部分において詳しく述べることにする。まずシリコン基板へのゾルゲル膜の形成方法というのは Fig. 4.11. の通りで、コーティング方法がスピコート法を用いる点がゾルゲル微小球との最も大きな違いである。出発溶液の混合比は TEOS : エタノール : H_2O : $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ = 10 g : 10 g : 4.0 g : 0.03 g で、触媒としての塩酸はあらかじめ pH \sim 2.0 となるように H_2O と混合したものを準備した。ゾルゲル溶液を準備した後、10 分間室温で反応させ、洗浄を行ったシリコン基板に対してスピコートをを用いてスピコーティングを行う。次に 1000°C のアニール炉に入れ、窒素雰囲気下でアニーリングを 10 分行う。重ねたい層数分だけスピコーティングとアニーリングを繰り返す。最後に 1000°C で 1 時間の追加アニーリングを行い、膜の緻密化を図る^[45]。これによってエルビウム添加のゾルゲルシリカ膜が完成する。ここで Fig. 4.11. に示した方法はゾルゲル膜の作製に最適化された条件であり、この節ではこの条件に到達するに至った過程を述べる。

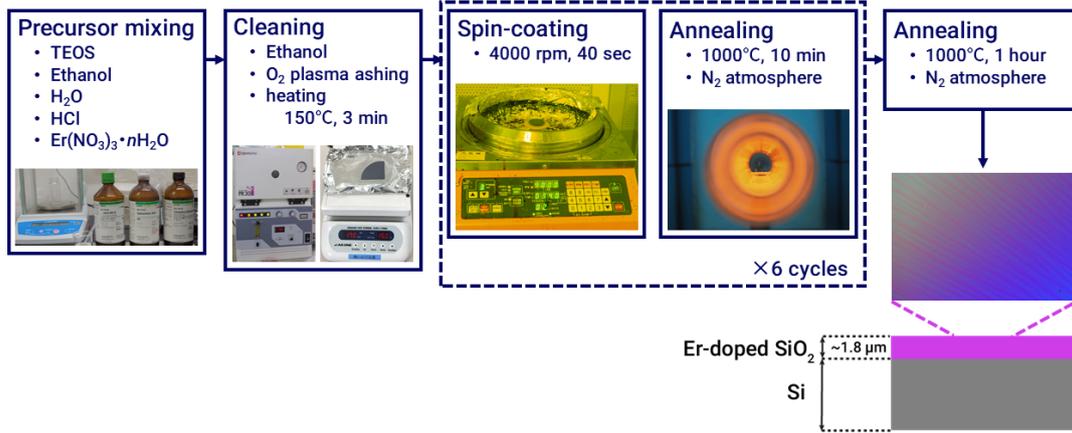


Fig. 4.11. Fabrication flow of Er-doped silica film on silicon wafer.

はじめ，前述した先行研究^[28]と同様の出発溶液や条件での作製を試みたものの，ゾルゲル膜がうまく形成できずに傷がついていたり，クラックが生じてしまうという問題に直面した．これは作製環境の違いによるものと推測される．室温や湿度だけでなく，作製に使用する攪拌機やアニール炉といった様々な機材の違いにより，各条件において調整を行う必要があったと言える．このことを表している例として，次の table 4.1. を示す．これらはすべて，均一なゾルゲル膜を作製している研究であるにも関わらず，攪拌時間や溶媒，アニール条件，など作製上の条件の違いが多様性に富んでいることを表している．ゾルゲル法は広く様々な用途に用いられているが，自らの環境において最適な作製条件を探し出すことが必要であることが明らかになった．

Table. 4.1. Each condition for fabricating the sol-gel film^[28, 46, 45, 47, 48, 49].

	L. Yang, <i>et al.</i> , 2005	L. Yang, <i>et al.</i> , 2005	F. A. Sigoli, <i>et al.</i> , 2006	H. Hsu, <i>et al.</i> , 2009	A. J. Maker, <i>et al.</i> , 2012	H. Choi, <i>et al.</i> , 2018
water/TEOS(MTES) molar ratio	1 - 2	—	—	2	—	—
stirring time	3 hours 10 hours (aging)	1 hour	24 hours	2 hours	—	2 hours 24 hours (aging)
cosolvent	2-propanol	ethanol	ethanol, PVA	ethanol	ethanol	ethanol
annealing temperature	1000°C	500°C - 800°C	600°C, 1200°C	1000°C	1000°C	1000°C
annealing time	3 hours	30 min	600°C: 5 min 1200°C: 60 sec	3 hours	1 hour	1 hour
film thickness	1 μm	—	600°C: 13.50 μm 1200°C: 4.30 μm	1.2 μm	0.35 μm	—
description		60°C drying process for 5 min before annealing	600°C annealings after each coatings and 1200°C annealing after all coatings			75°C drying process for 5 min before annealing

ゾルゲル膜の作製における問題は Fig. 4.12. に示すように，(a) 亀裂 (Cracking pattern)，(b) デウェッチング (De-wetting pattern)，(c) 剥離 (Peeling pattern) の大きく

3つに分類することができる．それぞれの膜に発生した問題点と改善点について述べるが，その前にゾルゲル法を用いて数 μm の薄膜を作製する際における，膜の表面状態がどの段階で問題が起きるか，またその原因について記述する．

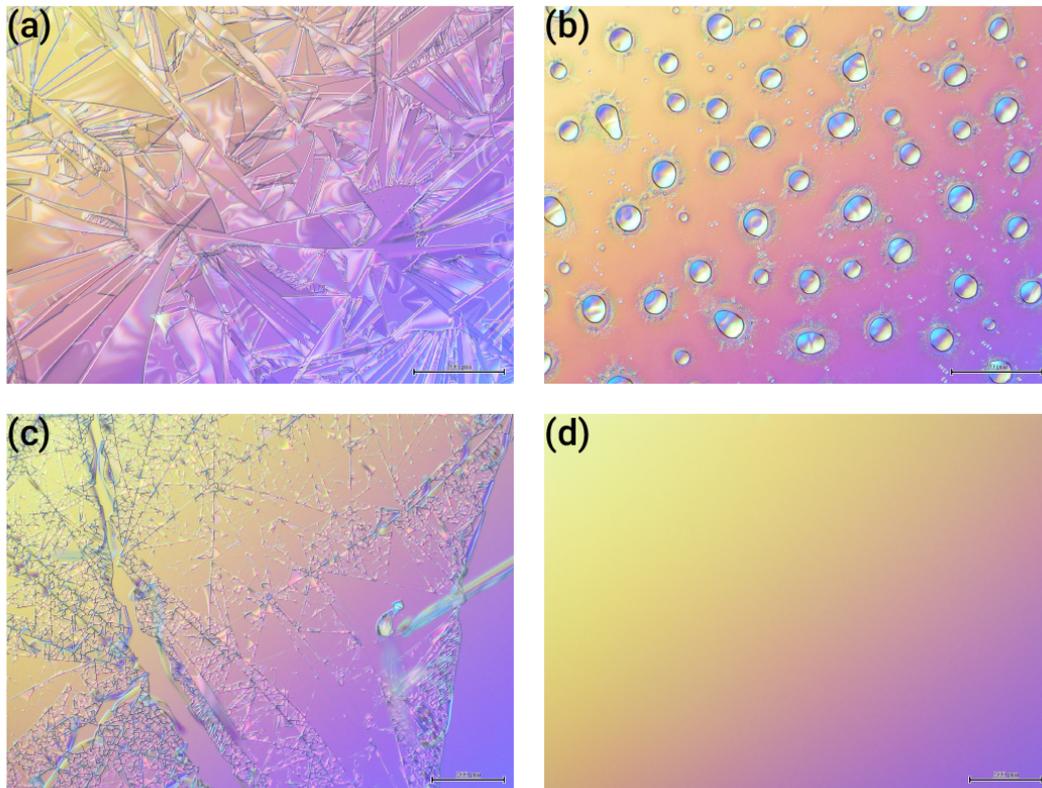


Fig. 4.12. Microscope images showing issues of fabricated sol-gel films. (a) Cracking pattern. (b) De-wetting pattern. (c) Peeling pattern.

4.3.2.a 膜の問題はどの段階で発生するか，またその原因について

そもそも無機材料を用いた膜形成にとって数 μm の厚さをもたせることは非常に困難であると言える．その一方で有機材料では膜を構成する分子が高分子であることから，1つ1つの直鎖が比較的長いいため厚い膜を作製することが容易である^[50]．また無機材料を用いて膜厚の大きいものを作製する場合には，約 500 nm のコロイド状シリカビーズをゾルゲル溶液に混合しコーティングする手法が考案されている^[51]．上記したような問題が主に発生するのは昇温過程である．ゾルゲル溶液がスピンコーティングされてすぐアニーリングを行うが，このとき基板上の膜からは溶媒が蒸発することによるシリカネットワークの緻密化が起こっている．つまり膜の体積が減少するといった現象が発生している．ここ

でアニーリング温度が低い場合、体積減少によって構造を保てないため亀裂や剥離が生じてしまう。一方アニーリング温度が 1000 °C 程度と高温の条件下では構造緩和が行われやすく、均一な膜が形成されやすい。そのためアニーリングを行う際には徐々に昇温させるのではなく、あらかじめ高温に保ったアニール炉に、基板コーティング後すぐに挿入する方が良いと言える。

では、このような構造緩和による問題が起こる原因はどこにあるのだろうか。それはコーティング後の膜厚にある^[52]。つまりアニーリング時に収縮が発生し、同時に構造緩和が行われるが、膜厚が大きく絶対的な体積の減少量が大きいと構造緩和が十分行われず、結果として亀裂となってしまうのだ。そのコーティング後の膜厚というものを決定するのは、出発溶液の混合比とスピンの設定パラメータである。両者は密接に関係しており、混合比が加水分解反応と重縮合反応を促進させるような比率であったとすると、同様の反応時間でもシリカのネットワークがより密に構成されるため、通常の溶液と比べてコーティングするときの溶液の粘度が大きくなる。粘度が大きい溶液というのはもちろん厚い膜の形成を意味する。またスピンコートは回転速度、回転時間をどの程度行うか設定ができる装置であり、回転の速度と時間を増加させると薄い膜を作ることができる。これらのことをまとめると、構造緩和によって昇温過程での体積収縮を補えるようにするためにもコーティングする 1 層 1 層は薄い膜でなければならない。実際に作製したゾルゲル膜の 1 層ごとの厚さは約 300 nm であった。昇温過程における体積の収縮は約 20% に及ぶため、この過程には十分気を配らなければならない^[53]。

4.3.2.b 亀裂 (Cracking pattern)

均一な膜にならなかったもののうち、最も多く見られたのがここで扱う亀裂のパターンのものであった。観察された代表的なクラックの顕微鏡写真を Fig. 4.13. に示す。これらのパターンはスピンコーティング後の膜厚が厚すぎることによって生じたと考えられる。それぞれの亀裂について出発溶液の混合比と昇温過程について最適化したパラメータと比較して議論を行う。まず Fig. 4.13.(a) について、出発溶液の混合比は最適値であるものの、反応時間が 3 時間と長時間であったため、膜厚が大きくなりすぎたのが原因^[54]である。

次に Fig. 4.13.(b), (c), (d) では“ジクソープズル”のような模様^[52]が確認された。これらの差異は水分量の違いである。出発溶液の TEOS に対する H₂O のモル分率を比較すると (b) が 1.2 mol, (c) が 2.4 mol, (d) が 3 mol であった。反応式上、すべての TEOS 分子同士が反応するのに必要な水分量は 4 mol であり、さらに反応効率は 100% ではないため最適値の水分量は 4.7 mol と過剰に加えた値であった。つまりこれら (b), (c), (d) にクラックが生じた理由は水分量が不足している結果である。水分量の不足に

より，シリカのネットワークが完全に構成されるだけのシロキサン結合 (Si と O の結合) が不足したため島状の亀裂が入ったものと考えられる．それぞれのクラックの島の大きさを比較すると水分量の多い膜の方が島のサイズが大きいことも，これを裏付けている．

Fig. 4.13.(e) および (f) は出発溶液のエタノールの量が影響を与えている．エタノールの働きは TEOS を H_2O と反応させるための溶媒であり，エタノールを加えない場合は白く濁りゲル化してしまう．(e) は最適値の半分，(f) は最適値と同量である．最適値では TEOS とエタノールは 1:1 の割合で加えたので，エタノールが不足している場合，未反応の TEOS が揮発することなく残ってしまったためクラックが生じたと考えられる．さらに (f) ではクラックが発生しているもののきれいな膜に近く，(e) においてエタノールの量が原因であったことは明確である．ここで (f) で小さな亀裂が生じているのは，はじめの溶液調製からコーティングまでの反応時間が 3 時間と長時間であったことによる．

また Fig. 4.13.(a) と Fig. 4.13.(b)-(f) を比較すると亀裂の入り方が異なることが見て取れる．すべての場合においてコーティング終了時にはクラックは見られず，アニーリング中にクラックが発生したことから，(a) は膜がある程度形成され，ゲルからガラスに変化した後亀裂が入ったとみられ，一方 (b)-(f) では均一な膜にならずに部分部分で微小な膜が形成された結果であるとみることができる．特に (a) に関しては構造緩和が働かず，収縮による膜表面の引張応力^[55, 56]が大きく働いた結果，図のような模様のできたのである．これらの結果からもクラックフリーな膜の形成には膜厚の限界があり，それ以上の厚さになってしまうとびひ割れたようになってしまう．

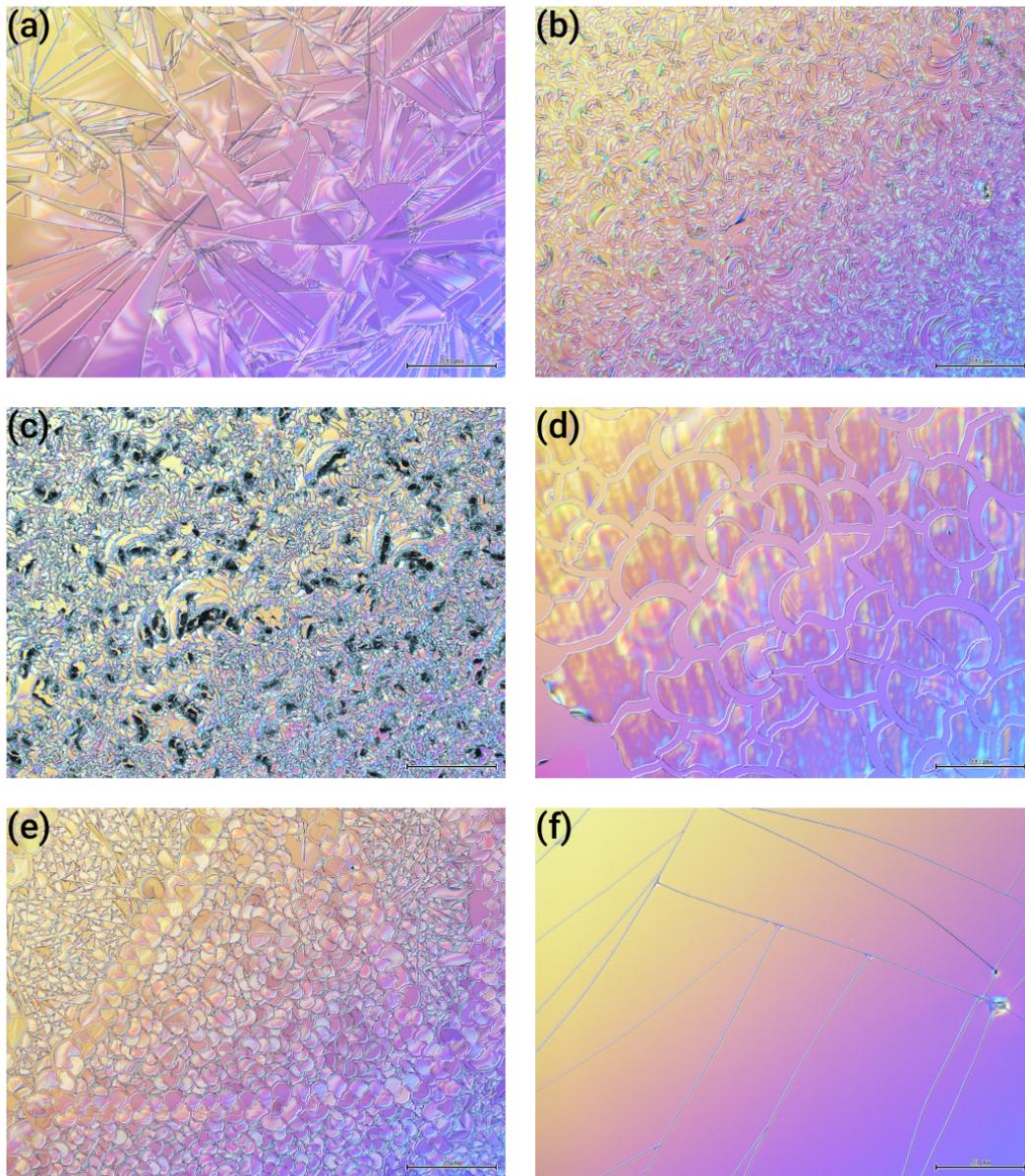


Fig. 4.13. Microscope images showing cracking pattern of sol-gel films.

4.3.2.c デウェッチング (De-wetting pattern)

ここではアニーリング後に基板上に水玉のような模様が確認されたため、この現象について述べる。Fig. 4.12.(b) のような局所的に盛り上がった水滴のような状態をデウェッチング状態^[57]という。これは基板の濡れ性が低く、つまり疎水性であることと、溶液の表面張力の大きさのため発生する模様である。模様の1つを拡大したものが Fig. 4.14.(a)

であり、半球状であることがこの顕微鏡写真からわかる。これらはコーティング後、基板上で重縮合反応が進み切らなかったことによるもので、シリカのネットワークが構成されなかったことにより生じる。重縮合反応が進まない原因としては2つ考えられ、1つ目は出発溶液において水分量が少ないという点と、2つ目は反応時間が短いという点である。このときの水分量はTEOSに対するモル比で約1.9 molで不足している条件であった。さらにFig. 4.14.(b)-(d)において反応時間を(b) 15分、(c) 60分、(d) 120分と変化させたときの結果は、水滴の大きさがだんだんと小さくなり、最後には水滴同士が重なっている様子が観察できた。このことからわかることは、水分量と反応時間の管理に加え、基板表面の処理も濡れ性の考慮という点が必要であるということだ。

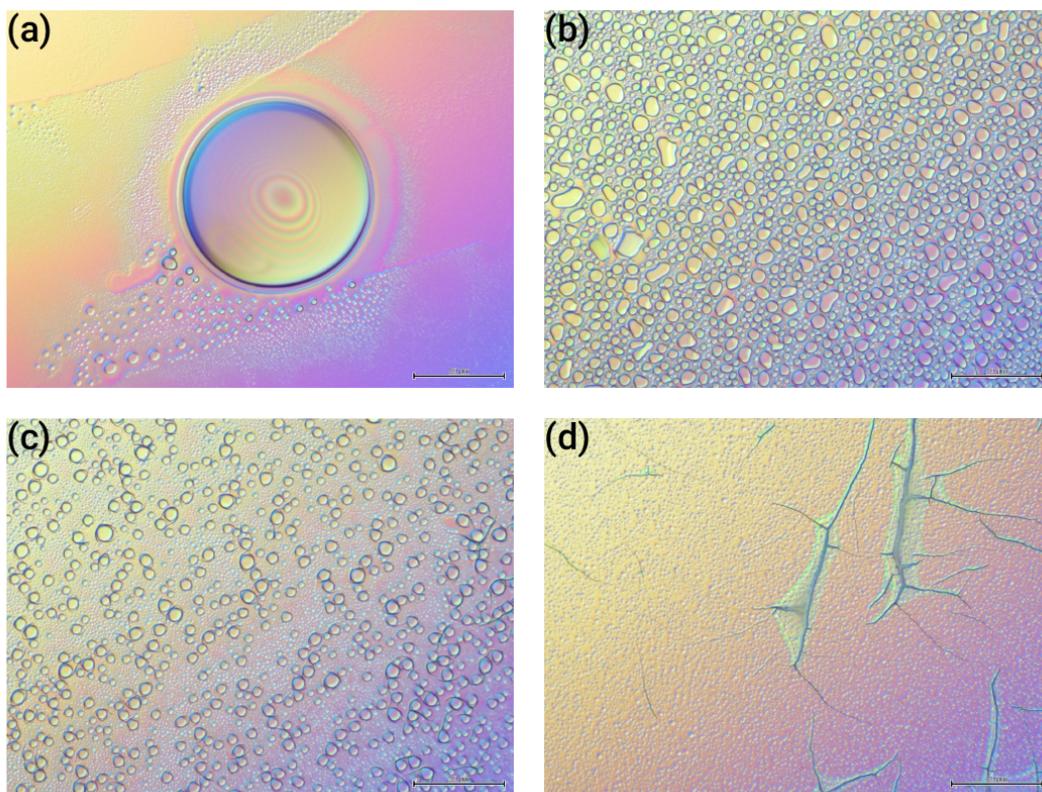


Fig. 4.14. Microscope images showing de-wetting pattern of sol-gel films. (a) Enlarged view of de-wetting pattern. (b)-(d) Each film images when changed reaction times. (b) 15 min. (c) 60 min. (d) 120 min.

4.3.2.d 剥離 (Peeling pattern)

本研究では膜厚を約 $2\ \mu\text{m}$ とするために、約 $300\ \text{nm}$ のゾルゲル膜を 6 層積層し作製を行った。その際に問題となったのが Fig. 4.12.(c) の薄く網目がかったように見える剥離であった。このとき 1 層目にクラックのない膜を形成した後の 2 層目でこのような剥離が見られた。表面の顕微鏡画像とその基板の断面図の SEM 画像を Fig. 4.15. に示す。この現象は各層同士がうまく結合できていない場合に発生することが知られている [40, 53]。層と層で結合されていない原因としてはアニーリングによる溶媒や水分の蒸発が挙げられる。蒸発したものは基板の外へと除去されるが、除去し切れなかった有機物は基板表面に残っている [58]。この残留物が垂直方向のシリカネットワークの形成を阻害し、剥離が生じるのだ。解決方法としては各層ごとのアニーリングと次層のコーティング間に基板表面処理として O_2 プラズマアッシングを行うというものがある。プラズマアッシングによって有機物は除去されるため、この方法を用いると 2 層、3 層と重ねて行っても剥離は見られなかった。

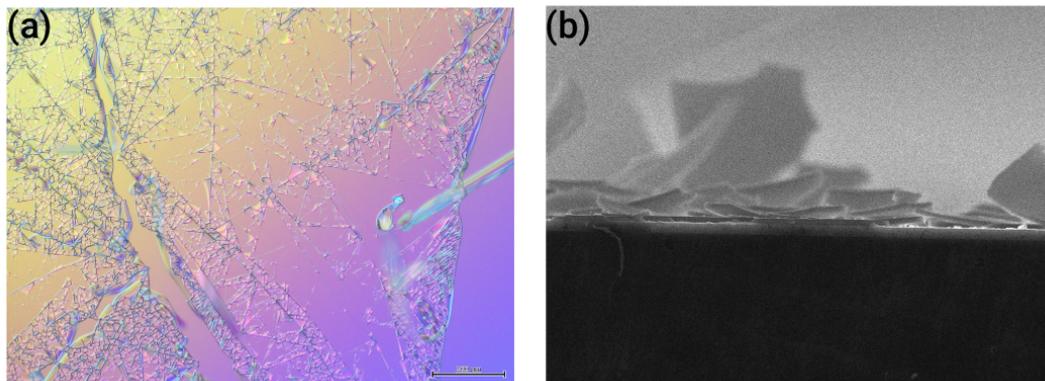


Fig. 4.15. (a) Microscope images of peeling pattern. (b) Cross section image of peeling film.

4.3.2.e 最適条件と評価

ここまで Fig. 4.12.(a)-(c) のような表面状態の問題を 1 つ 1 つ記述した。ここではそれらの失敗から Fig. 4.12.(d) に示す滑らかなゾルゲル膜を作製するための条件をまとめる。結局、均一なゾルゲル膜の成膜において注意する点は、十分にネットワークを形成し得る程反応させた溶液を、薄い膜として基板上にコーティングすることである。確かにスピンドコーティング工程においても回転数は同じ $4000\ \text{rpm}$ であっても回転時間を 30 秒から 40 秒へ 10 秒増加させただけでもクラックの有無に影響が現れたことも確認された

(Fig. 4.16.) . 亀裂やデウェッチング状態などで示されたように、水分量は TEOS に対して約 1 mol 過剰に加えることと、速度の速い反応であることを考慮し反応時間を 10 分程度に留めること、の 2 点が最も重要な点である。これらを満たさない場合はアニーリングを行ったときに発生する膜の収縮量に対して、膜の構造緩和が十分行われずクラックなどの問題が発生する。特に引張応力の方向によっては Fig. 4.17.(a) のような渦を巻いたようなクラックが見られ、またコーティング時の膜厚が不安定な場合は Fig. 4.17.(b) のようなクラックと膜が混在する様子も確認された。反対に、達成できれば目的の均一な膜が成膜される (Fig. 4.18.) .

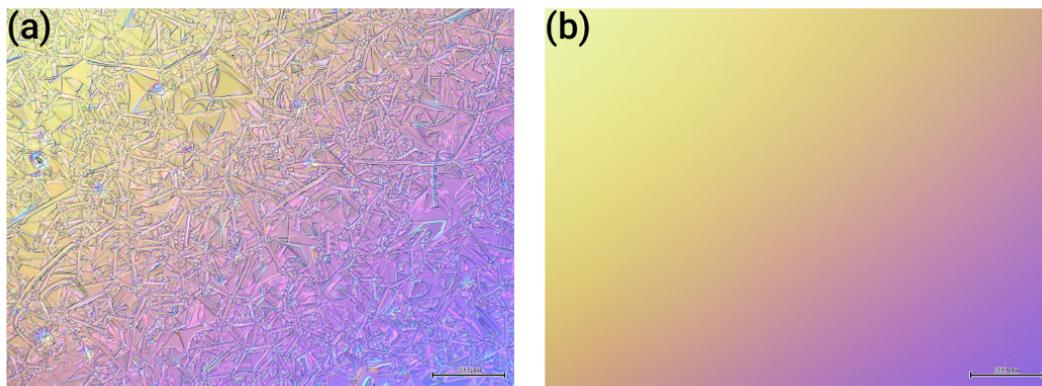


Fig.4.16. Microscope images of sol-gel film when changed spin-coating time. (a) 4000 rpm, 30 sec. (b) 4000 rpm, 40 sec.

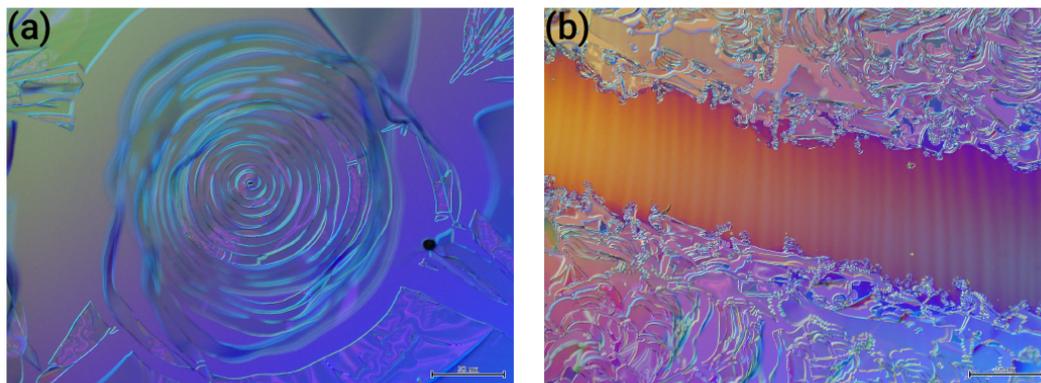


Fig. 4.17. Microscope images of (a) another cracking pattern and (b) partially formed sol-gel film.

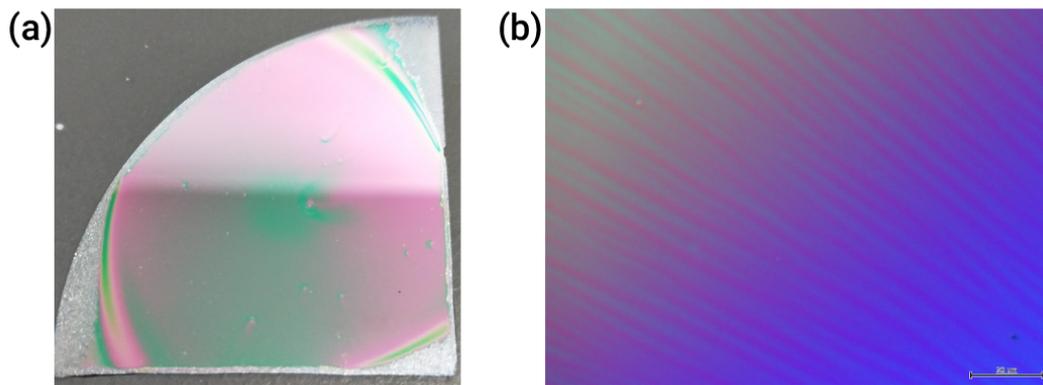


Fig. 4.18. (a) Photograph and (b) microscope image of a smooth and homogenous sol-gel film (6 layers). The thickness of this film is $\sim 1.8 \mu\text{m}$.

4.3.3 作製結果

適した条件のもと、ゾルゲル膜を作製すると、Fig. 4.18. のような滑らかな膜が成膜される。このような膜を用いて、シリカトロイドと同様の方法でトロイド共振器の作製を行った。各プロセスにおける顕微鏡画像を下の Fig. 4.19. に示す。このときに留意すべき点として、ゾルゲルシリカ層の厚みがトロイド共振器の Q 値に影響を与えるという点がある。通常のシリカトロイドやゾルゲルトロイドにおいて、もしシリカ層の膜厚が $1 \mu\text{m}$ 程度であるとすると、フッ化キセノン (XeF_2) ドライエッチング後のシリカディスクが歪んでしまうという現象が発生してしまう (Fig. 4.20.)。そこで当研究室および本研究ではシリカ層の厚みは約 $2 \mu\text{m}$ を目安に作製を行った。確かにゾルゲル膜は1回のコーティングで厚みが約 300 nm であったため、4層のものでは歪みが見られた。そのため6層積層することで厚みを 1.8 nm 程度にした場合、ディスクにおける歪みの見られない、共振器の作製に成功した。

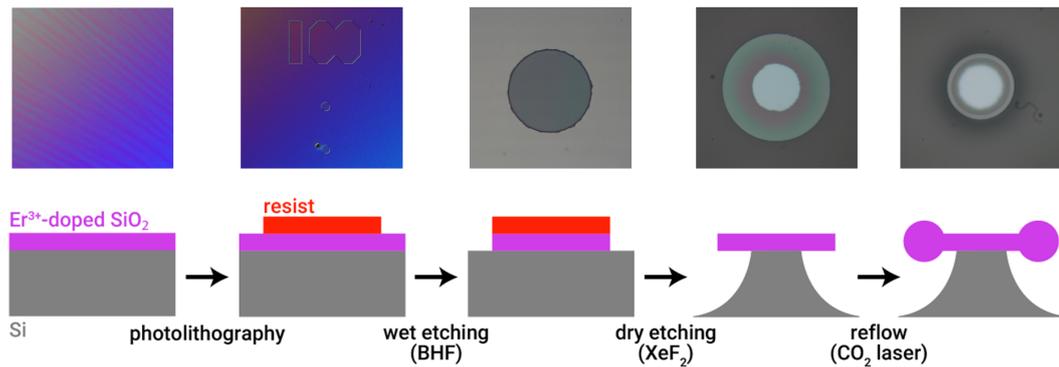


Fig. 4.19. Microscope top view of fabricated sol-gel silica microtoroid cavity and process flow.

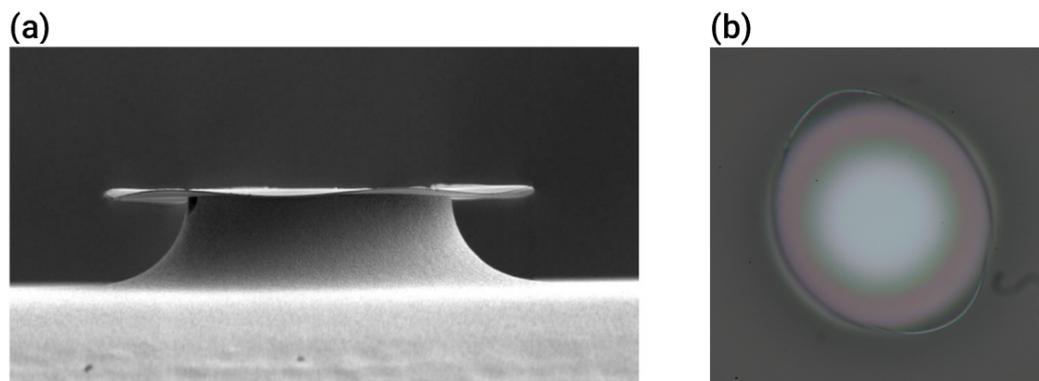


Fig. 4.20. (a) Deformation of a silica disk by thermal stress. (b) Deformation of sol-gel silica disk. [(a) R. Suzuki, “光カーコム の時間・周波数特性の解明,” master thesis (Keio University, 2015)]

また作製したゾルゲル膜において、バッファードフッ酸 (BHF) によるウェットエッチングのエッチングレートを見積もった。その結果、 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ でのエッチングで約 300 nm/m という速度で腐食が進んでいることがわかった。この数値は通常の熱酸化によって作られるシリカの 3 倍程度のスピードである。この原因は作製した膜の質によるところが大きく、表面上は滑らかで均一に見えても熱酸化による成長ほど緻密な膜ではないことが十分考えられるためである。

以上より、ゾルゲル法を用いたエルビウム添加トロイド共振器の作製は完了したと言える。

4.3.4 共振器の評価

測定のセットアップは Fig. 4.7. と同様のものである．1480 nm 帯で CW 光による励起を行い，共振器を透過した光をスプリッタで分け，パワーメータと光スペクトルアナライザで検出した．まずパワーメータによる Q 値測定の結果は 1480 nm の励起に対して， 1.2×10^6 であった．またこのとき共振波長を入射した場合において，Fig. 4.21. のようなアップコンバージョンが観測された．これによりエルビウムイオンがトロイド共振器に対して均一に添加されていることが確認された．一方，スペクトルアナライザの結果を Fig. 4.22. に示す．Fig. 4.22.(a) は共振器波長から外した場合で，Fig. 4.22.(b) は共振波長に入射波長を揃えたものである．結果としては 1480 nm による励起を行っているものの，誘導放出である 1550 nm でのレーズングは観測されず，同波長帯域における自然放出のみが観測された．

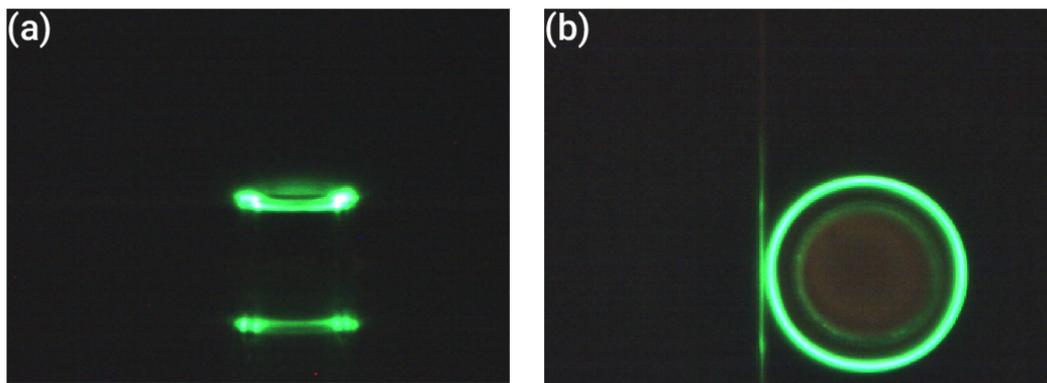


Fig. 4.21. Microscope image of up-conversion luminescence. (a) Side view. (b) Top view.

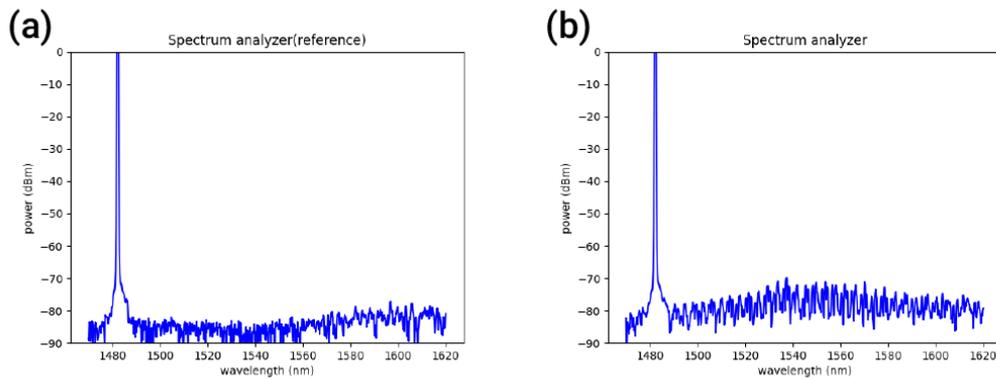


Fig. 4.22. Measurement result of optical spectrum analyzer. (a) Off resonance. (b) On resonance.

作製したエルビウム添加共振器が誘導放出を起こさなかった原因をここでは議論する。まずエルビウムイオンが共振器のモードが存在している部分にドーピングされているか、については前述したアップコンバージョンの観測により裏付けられている。さらに Fig. 4.21.(b) の共振器を上から見た顕微鏡画像によると、発光している部分がトロイド共振器のリム全体に分布していることからエルビウムイオンは全体に添加されていることが確認された。そこで考えられる他の原因としては、添加されたエルビウムイオンの濃度がある。エルビウム濃度について K. J. Vahala の研究にグループから他の論文 “Erbium-implanted high- Q silica toroidal microcavity laser on a silicon chip”^[59] が投稿されている。そこでは共振器直径や Q 値など各共振器固有の値における最小レーザ発振閾値について、最適なエルビウムイオン濃度を計算と実験により示している。これらの結果から先行研究であるゾルゲル法を用いたエルビウム添加共振器の開発，“Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol-gel process”^[28] が行われた。“Erbium-implanted ~” 中でエルビウムイオン濃度は Q 値が 10^7 程度かつ直径が $50\ \mu\text{m}$ のときに $7 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3} \sim 3 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ の濃度で最小閾値を実現できると記載されている。またゾルゲル法を用いた “Erbium-doped ~” においては濃度が $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ となるよう濃度の調整を行ったとある。これはイオンインプラント法と違い、ゾルゲル法では濃度を正確に計算することが困難であることに由来する。エルビウムイオンは出発溶液に粉末の形で加えられるため出発溶液時の濃度は算出が可能であるが、膜を形成する段階で体積の収縮が発生したり、水分や溶媒が揮発したりすることにより正確な体積が計算できないからである。そのため濃度を微妙に変化させた出発溶液を複数調製し、それらから作製された共振器のうち最も閾値の低いものが最適な濃度であると考えたのだと推測できる。本研究における濃度は、体積収縮が約 20% だという仮定のもと、見積もりを行った。その

濃度見積もりの結果は $2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、共振器のパラメータは Q 値が 1.2×10^6 かつ直径が $60 \mu\text{m}$ であった。“Erbium-implanted ~” によると Q 値が 1 桁異なると必要な濃度は 2 桁程上昇することが記載されている。そして実際にレージングを確認した“Erbium-doped ~” での共振器は $Q = 2.5 \times 10^7$ で直径 $60 \mu\text{m}$ というもので、それらと比較すると本研究のものは Q 値の不足が原因で発振しなかったと考えられる。またレーザ発振に必要なエネルギーである閾値は Q 値の 2 乗に反比例しモード体積に比例するため、共振器サイズが同様の値であっても作製した共振器の Q 値が 20 分の 1 程度であると、閾値は約 400 倍となってしまうことになる。

より高 Q 値を実現することで発振する可能性があるが、共振器作製において必要な点を述べる。本研究の Q 値が 1.2×10^6 と低かった原因を考察すると、 CO_2 レーザによるリフロー後の歪みが挙げられる。Fig. 4.20. のように大きく歪んでいるのではなく、トロイド外縁部に微妙な高低差生じており、顕微鏡で拡大して観察を行うとピントがわずかにずれる。これが原因で Q 値の不足が発生したと思われる。解決のためにサンプル数を増加させる必要がある。通常のシリカトロイドでもこのような高低差が発生することはあり、現在のところ最後のプロセスであるリフローを行った共振器は約 50 個程度であるので、試行回数を増やすことでより具体的な解決策が見いだせるものと期待される。もう 1 つ懸念されるのは作製したエルビウム添加シリカ膜の特性についてである。現在まで膜質に関する測定は行っていないため、FTIR (フーリエ変換赤外分光光度計) を用いてシリカ膜の評価を行う必要があると考えている。他研究グループが報告^[20] しているように、アニーリング温度や時間が膜質に影響を与えることから、アニーリング時間を変化させ膜質の最適化を行う必要がある。

以上のことをまとめると、 1550 nm でのレーザ発振に向けて Q 値の 1 桁程度の上昇が鍵となることは疑う余地がない。そのために共振器の作製回数を増加させることで原因を探りつつも、膜質の評価およびそれによる最適化を行うことが必要であると考えられる。

第5部

結論

本研究の目標は小型モード同期レーザの開発である。従来のモード同期レーザでは達成されていない、1. オンチップ可能なほど小型で、2. 通信波長帯域で発振する、3. 高繰り返しパルスレーザという特徴を期待している。そのため利得媒質としてエルビウムを使用し、モードロッカーとしてカーボンナノチューブ (CNT) の可飽和吸収特性を利用したファイバレーザを微小光共振器を用いて小型化する、という戦略を立てた (Fig. 5.1.)。当研究室では以前 CVD 法により CNT をトロイド共振器に付与することで可飽和吸収特性を確認した^[27]。そこで本研究では 1550 nm 付近に利得を持つエルビウムイオンを、ゾルゲル法により添加したトロイド共振器の作製を行った。

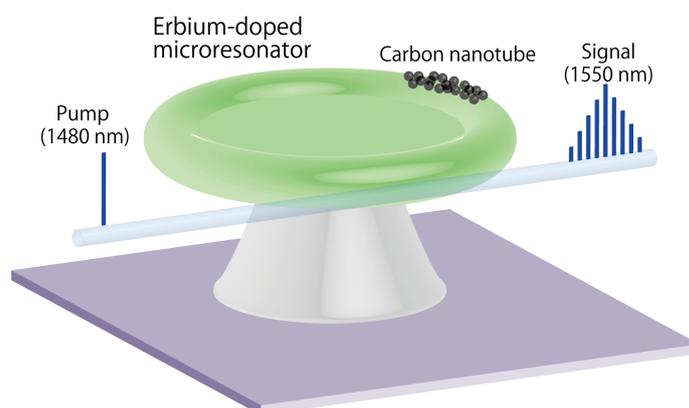


Fig. 5.1. Schematic illustration of on-chip mode-locked laser with CNT and Er-doped microtoroid.

エルビウムイオンを添加したトロイド共振器の作製方法について述べる。共振器はシリコンウェハ上にエルビウムイオンを添加したシリカ膜をゾルゲル法により形成し、その後フォトリソグラフィや BHF ウェットエッチング、XeF₂ ドライエッチング、CO₂ レーザリフローによって作製を行った。その際に最も大きな問題は、先行研究として参考にした論文^[28]と同様の作製方法では共振器を完成させられないということであった。それは作製環境の違いからくる差異であるので、自らの環境に適した条件を見つけ出すことが課題となった。主にエルビウムを添加したゾルゲル膜の成膜には工夫が至る所に必要で、出発溶液の混合比や反応時間、スピンコーティングの速度・時間、アニーリング過程の温度・時

間・回数など様々な工程において条件出しを行った。

Fig. 5.2. に示す通り, 作製が完了したエルビウム添加トロイド共振器の Q 値は 1480 nm 帯の励起で 1.2×10^6 , かつ直径が 60 μm であった。1480 nm 帯の共振波長で励起を行うと, エルビウムイオンにより緑色に発光するアップコンバージョンが確認されたものの, 1550 nm 付近では誘導放出が発生せず自然放出光のみが存在していた。今後の課題としては発振を目指し, Q 値の向上や作製したエルビウムイオン添加膜の評価および最適化を行うことである。さらに 1550 nm 帯での発振に至れば, 当グループで行われているシミュレーション結果から得られた, モード同期に必要なパラメータを満たす共振器の作製や CNT との結合を行い, モード同期レーザの開発を進歩させることが今後の方針である。

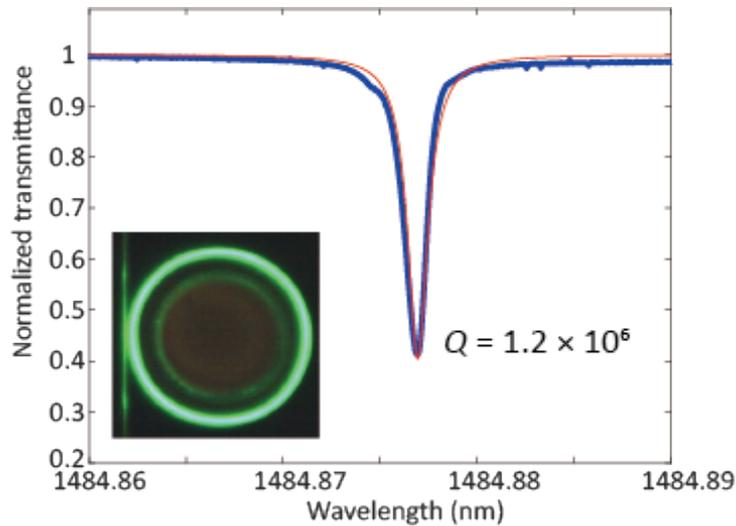


Fig. 5.2. Measured transmission spectrum of Er-doped microtoroid fabricated by sol-gel method. The diameter is 60 μm and the doping concentration is $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Inset is a microscope image showing up-conversion luminescence.

参考文献

- [1] M. of Internal Affairs and Communications, “平成 29 年度版情報通信白書,” <http://www.soumu.go.jp/johotsusintokei/whitepaper/ja/h29/html/nc121210.html>.
- [2] K. J. Vahala, “Optical microcavities,” *Nature* **424**, 839 EP – (2003). URL <https://doi.org/10.1038/nature01939>.
- [3] L. R. O. F.R.S., “CXII. The problem of the whispering gallery,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **20**(120), 1001–1004 (1910). <https://doi.org/10.1080/14786441008636993>, URL <https://doi.org/10.1080/14786441008636993>.
- [4] L. Yang and K. J. Vahala, “Gain functionalization of silica microresonators,” *Opt. Lett.* **28**(8), 592–594 (2003). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-28-8-592>.
- [5] M. Sumetsky, “Whispering-gallery-bottle microcavities: the three-dimensional etalon,” *Opt. Lett.* **29**(1), 8–10 (2004). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-29-1-8>.
- [6] S. L. McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. J. Pearton, and R. A. Logan, “Whispering gallery mode microdisk lasers,” *Applied Physics Letters* **60**(3), 289–291 (1992). <https://doi.org/10.1063/1.106688>, URL <https://doi.org/10.1063/1.106688>.
- [7] D. K. Armani, T. J. Kippenberg, S. M. Spillane, and K. J. Vahala, “Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip,” *Nature* **421**, 925 EP – (2003). URL <https://doi.org/10.1038/nature01371>.
- [8] H. Lee, T. Chen, J. Li, K. Y. Yang, S. Jeon, O. Painter, and K. J. Vahala, “Chemically etched ultrahigh-Q wedge-resonator on a silicon chip,” *Nature Photonics* **6**, 369 EP – (2012). URL <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.109>.
- [9] A. A. Savchenkov, V. S. Ilchenko, A. B. Matsko, and L. Maleki, “Kilohertz optical resonances in dielectric crystal cavities,” *Phys. Rev. A* **70**, 051,804 (2004). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.70.051804>.
- [10] W. Liang, A. A. Savchenkov, A. B. Matsko, V. S. Ilchenko, D. Seidel, and L. Maleki, “Generation of near-infrared frequency combs from a MgF₂ whis-

- pering gallery mode resonator,” *Opt. Lett.* **36**(12), 2290–2292 (2011). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-36-12-2290>.
- [11] M.-G. Suh and K. Vahala, “Gigahertz-repetition-rate soliton microcombs,” *Optica* **5**(1), 65–66 (2018). URL <http://www.osapublishing.org/optica/abstract.cfm?URI=optica-5-1-65>.
- [12] V. M. N. Passaro, F. Dell’Olio, and F. De Leonardis, “Ammonia Optical Sensing by Microring Resonators,” *Sensors* **7**(11), 2741–2749 (2007). URL <http://www.mdpi.com/1424-8220/7/11/2741>.
- [13] F. Pang, X. Han, F. Chu, J. Geng, H. Cai, R. Qu, and Z. Fang, “Sensitivity to alcohols of a planar waveguide ring resonator fabricated by a sol-gel method,” *Sensors and Actuators B: Chemical* **120**(2), 610 – 614 (2007). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400506002073>.
- [14] J. T. Gohring, P. S. Dale, and X. Fan, “Detection of HER2 breast cancer biomarker using the opto-fluidic ring resonator biosensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical* **146**(1), 226 – 230 (2010). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400510000985>.
- [15] F. Vollmer and S. Arnold, “Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules,” *Nature Methods* **5**, 591 EP – (2008). Perspective, URL <https://doi.org/10.1038/nmeth.1221>.
- [16] B.-B. Li, Q.-Y. Wang, Y.-F. Xiao, X.-F. Jiang, Y. Li, L. Xiao, and Q. Gong, “On chip, high-sensitivity thermal sensor based on high-Q polydimethylsiloxane-coated microresonator,” *Applied Physics Letters* **96**(25), 251,109 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3457444>, URL <https://doi.org/10.1063/1.3457444>.
- [17] X. Xu, W. Chen, G. Zhao, Y. Li, C. Lu, and L. Yang, “Wireless whispering-gallery-mode sensor for thermal sensing and aerial mapping,” *Light: Science & Applications* **7**(1), 62 (2018). URL <https://doi.org/10.1038/s41377-018-0063-4>.
- [18] P. Del’Haye, A. Schliesser, O. Arcizet, T. Wilken, R. Holzwarth, and T. J. Kippenberg, “Optical frequency comb generation from a monolithic microresonator,” *Nature* **450**, 1214 EP – (2007). URL <https://doi.org/10.1038/nature06401>.
- [19] D. Boivin, T. Föhn, E. Burov, A. Pastouret, C. Gonnet, O. Cavani, C. Collet, and S. Lempereur, “Quenching investigation on new erbium doped fibers using MCVD nanoparticle doping process,” *Proc.SPIE* **7580**, 7580 – 7580 – 9 (2010).

- URL <https://doi.org/10.1117/12.841369>.
- [20] G. Sobon, P. Kaczmarek, and K. M. Abramski, “Erbium-ytterbium co-doped fiber amplifier operating at 1550nm with stimulated lasing at 1064nm,” *Optics Communications* **285**(7), 1929–1933 (2012). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401811014647>.
- [21] U. Keller, G. W. ’tHooft, W. H. Knox, and J. E. Cunningham, “Femtosecond pulses from a continuously self-starting passively mode-locked Ti:sapphire laser,” *Opt. Lett.* **16**(13), 1022–1024 (1991). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-16-13-1022>.
- [22] S. Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, and M. Jablonski, “Laser Mode Locking Using a Saturable Absorber Incorporating Carbon Nanotubes,” *J. Lightwave Technol.* **22**(1), 51 (2004). URL <http://jlt.osa.org/abstract.cfm?URI=jlt-22-1-51>.
- [23] T. R. Schibli, I. Hartl, D. C. Yost, M. J. Martin, A. Marcinkevicius, M. E. Fermann, and J. Ye, “Optical frequency comb with submillihertz linewidth and more than 10W average power,” *Nature Photonics* **2**, 355 EP – (2008). URL <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.79>.
- [24] K. Iwakuni, H. Inaba, Y. Nakajima, T. Kobayashi, K. Hosaka, A. Onae, and F.-L. Hong, “Narrow linewidth comb realized with a mode-locked fiber laser using an intra-cavity waveguide electro-optic modulator for high-speed control,” *Opt. Express* **20**(13), 13,769–13,776 (2012). URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-20-13-13769>.
- [25] N. Kuse, J. Jiang, C.-C. Lee, T. R. Schibli, and M. Fermann, “All polarization-maintaining Er fiber-based optical frequency combs with nonlinear amplifying loop mirror,” *Opt. Express* **24**(3), 3095–3102 (2016). URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-24-3-3095>.
- [26] F. Wang, A. G. Rozhin, V. Scardaci, Z. Sun, F. Hennrich, I. H. White, W. I. Milne, and A. C. Ferrari, “Wideband-tuneable, nanotube mode-locked, fibre laser,” *Nature Nanotechnology* **3**, 738 EP – (2008). URL <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.312>.
- [27] T. Kumagai, N. Hirota, K. Sato, K. Namiki, H. Maki, and T. Tanabe, “Saturable absorption by carbon nanotubes on silica microtoroids,” *Journal of Applied Physics* **123**(23), 233,104 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5025885>, URL <https://doi.org/10.1063/1.5025885>.

- [28] L. Yang, T. Carmon, B. Min, S. M. Spillane, and K. J. Vahala, “Erbium-doped and Raman microlasers on a silicon chip fabricated by the sol-gel process,” *Applied Physics Letters* **86**(9), 091,114 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1873043>, URL <https://doi.org/10.1063/1.1873043>.
- [29] C. Manolatou, M. Khan, S. Fan, P. R. Villeneuve, H. Haus, and J. Joannopoulos, “Coupling of modes analysis of resonant channel add-drop filters,” *IEEE journal of quantum electronics* **35**(9), 1322–1331 (1999).
- [30] W. Yoshiki, A. Chen-Jinnai, T. Tetsumoto, and T. Tanabe, “Observation of energy oscillation between strongly-coupled counter-propagating ultra-high Q whispering gallery modes,” *Opt. Express* **23**(24), 30,851–30,860 (2015). URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-23-24-30851>.
- [31] A. Serpengüzel, S. Arnold, and G. Griffel, “Excitation of resonances of microspheres on an optical fiber,” *Opt. Lett.* **20**(7), 654–656 (1995). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-20-7-654>.
- [32] J. C. Knight, G. Cheung, F. Jacques, and T. A. Birks, “Phase-matched excitation of whispering-gallery-mode resonances by a fiber taper,” *Opt. Lett.* **22**(15), 1129–1131 (1997). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-22-15-1129>.
- [33] V. S. Ilchenko, X. S. Yao, and L. Maleki, “Pigtailed high-Q microsphere cavity: a simple fiber coupler for optical whispering-gallery modes,” *Opt. Lett.* **24**(11), 723–725 (1999). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-24-11-723>.
- [34] N. Dubreuil, J. C. Knight, D. K. Leventhal, V. Sandoghdar, J. Hare, and V. Lefèvre, “Eroded monomode optical fiber for whispering-gallery mode excitation in fused-silica microspheres,” *Opt. Lett.* **20**(8), 813–815 (1995). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-20-8-813>.
- [35] T. Aoki, “Fabrication of ultralow-loss tapered optical fibers and microtoroidal resonators,” *Japanese Journal of Applied Physics* **49**(11R), 118,001 (2010).
- [36] S. M. Spillane, T. J. Kippenberg, O. J. Painter, and K. J. Vahala, “Ideality in a Fiber-Taper-Coupled Microresonator System for Application to Cavity Quantum Electrodynamics,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 043,902 (2003). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.043902>.
- [37] M. Oxborrow, “Traceable 2-D Finite-Element Simulation of the Whispering-Gallery Modes of Axisymmetric Electromagnetic Resonators,” *IEEE Transac-*

- tions on Microwave Theory and Techniques **55**(6), 1209–1218 (2007).
- [38] M. J. Humphrey, E. Dale, A. Rosenberger, and D. Bandy, “Calculation of optimal fiber radius and whispering-gallery mode spectra for a fiber-coupled microsphere,” *Optics Communications* **271**(1), 124 – 131 (2007). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401806010807>.
- [39] R. D. Richtmyer, “Dielectric Resonators,” *Journal of Applied Physics* **10**(6), 391–398 (1939). <https://doi.org/10.1063/1.1707320>, URL <https://doi.org/10.1063/1.1707320>.
- [40] 作花濟夫, *ゾル-ゲル法の科学-機能性ガラスおよびセラミックスの低温合成-*, 1st ed. (アグネ承風社, 1998).
- [41] Y. Djaoued, V. H. Phong, S. Badilescu, P. Ashrit, F. E. Girouard, and V.-V. Truong, “Sol-gel-prepared ITO films for electrochromic systems,” *Thin Solid Films* **293**(1), 108 – 112 (1997). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609096090608>.
- [42] D.-W. Lee, Y.-G. Lee, S.-E. Nam, B. Sea, and K.-H. Lee, “Preparation and characterization of SiO₂ composite membrane for purification of hydrogen from methanol steam reforming as an energy carrier system for PEMFC,” *Separation and Purification Technology* **32**(1), 45 – 50 (2003). Seventh International Conference on Inorganic Membranes, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586603000418>.
- [43] M. Yamane, S. Aso, S. Okano, and T. Sakaino, “Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel,” *Journal of Materials Science* **14**(3), 607–611 (1979). URL <https://doi.org/10.1007/BF00772720>.
- [44] L. Yang, D. K. Armani, and K. J. Vahala, “Fiber-coupled erbium microlasers on a chip,” *Applied Physics Letters* **83**(5), 825–826 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1598623>, URL <https://doi.org/10.1063/1.1598623>.
- [45] F. A. Sigoli, R. R. Gonçalves, Y. Messaddeq, and S. J. Ribeiro, “Erbium- and ytterbium-doped sol-gel SiO₂-HfO₂ crack-free thick films onto silica on silicon substrate,” *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**(32), 3463 – 3468 (2006). *Glasses and Related Materials* 7, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002230930600771X>.
- [46] L.-L. Yang, Y.-S. Lai, J. Chen, P. Tsai, C. Chen, and C. J. Chang, “Compositional Tailored Sol-Gel SiO₂-TiO₂ Thin Films: Crystallization, Chemical Bonding

- Configuration, and Optical Properties,” *Journal of Materials Research* **20**(11), 3141–3149 (2005).
- [47] H.-S. Hsu, C. Cai, and A. M. Armani, “Ultra-low-threshold Er:Yb sol-gel microlaser on silicon,” *Opt. Express* **17**(25), 23,265–23,271 (2009). URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-17-25-23265>.
- [48] A. J. Maker, B. A. Rose, and A. M. Armani, “Tailoring the behavior of optical microcavities with high refractive index sol-gel coatings,” *Opt. Lett.* **37**(14), 2844–2846 (2012). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-37-14-2844>.
- [49] H. Choi and A. M. Armani, “Raman–Kerr frequency combs in Zr-doped silica hybrid microresonators,” *Opt. Lett.* **43**(12), 2949–2952 (2018). URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-43-12-2949>.
- [50] M. J. Currie, J. K. Mapel, T. D. Heidel, S. Goffri, and M. A. Baldo, “High-Efficiency Organic Solar Concentrators for Photovoltaics,” *Science* **321**(5886), 226–228 (2008). <http://science.sciencemag.org/content/321/5886/226.full.pdf>, URL <http://science.sciencemag.org/content/321/5886/226>.
- [51] H. K. S. Martin Mennig, Gerhard Jonschker, “Sol-gel-derived thick coatings and their thermomechanical and optical properties,” (1992). URL <https://doi.org/10.1117/12.132007>.
- [52] L. Slooff, M. de Dood, A. van Blaaderen, and A. Polman, “Effects of heat treatment and concentration on the luminescence properties of erbium-doped silica sol-gel films,” *Journal of Non-Crystalline Solids* **296**(3), 158–164 (2001). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309301009036>.
- [53] 作花 濟夫, *ゾル-ゲル法のナノテクノロジーへの応用*, 1st ed. (東京, シーエムシー出版, 2005). URL <https://www.amazon.com/Sol-Application-nanotechnology-material-4882315378/dp/4882315378?SubscriptionId=AKIAIOBINVZYXZQZ2U3A&tag=chimbiori05-20&linkCode=sm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=4882315378>.
- [54] A. S. Holmes, R. R. A. Syms, M. Li, and M. GreenS, “Fabrication of buried channel waveguides on silicon substrates using spin-on glass,” *Appl. Opt.* **32**(25), 4916–4921 (1993). URL <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-32-25-4916>.
- [55] L. Klein, “Sol-gel processing of silicates,” *Annual Review of Materials Science* **15**(1), 227–248 (1985).

-
- [56] R. Yahata and H. Kozuka, “Stress evolution of sol gel-derived silica coatings during heating: The effects of the chain length of alcohols as solvents,” *Thin Solid Films* **517**(6), 1983–1988 (2009). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609008009796>.
- [57] R. Mukherjee and A. Sharma, “Instability, self-organization and pattern formation in thin soft films,” *Soft Matter* **11**, 8717–8740 (2015). URL <http://dx.doi.org/10.1039/C5SM01724F>.
- [58] A. S. Idris, H. Jiang, and K. Hamamoto, “Multi-layer stacking scheme of sol-gel based SiO₂ towards thicker ($>0.8 \mu\text{m}$) cladding layers for optical waveguides,” *IEICE Electronics Express* **15**(19), 20180,783–20180,783 (2018).
- [59] B. Min, T. J. Kippenberg, L. Yang, K. J. Vahala, J. Kalkman, and A. Polman, “Erbium-implanted high- Q silica toroidal microcavity laser on a silicon chip,” *Phys. Rev. A* **70**, 033,803 (2004). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.70.033803>.