

筑波大学大学院博士課程
数理物質科学研究科博士論文
博士（工学）

光方向性結合器型マイクロバイオセンサの構築

大久保 喬平

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

目 次

第 1 章 序 論

1. 1 単一細胞解析	1
1. 2 微小流体力学と微小化学分析システム (μ -TAS)	1
1. 3 バイオセンサ	2
1. 4 平面導波路を用いた光分析素子	4
1. 5 導波路型干渉計を用いたバイオセンシング	5
1. 6 導波路型干渉計を含む光バイオセンサの研究例	7
1. 7 本研究の目的	9
1. 8 本論文の構成	9
参考文献	10

第 2 章 光センサの設計・動作の理論的背景

2. 1 はじめに	14
2. 2 平面導波路の電磁気学的取扱い	14
2. 3 数値計算の原理	17
2. 3. 1 FD-BPM	17
2. 3. 2 FDTD	18
2. 3. 3 FEM	19
2. 4 近接場光センサ	19
2. 5 モード結合理論における方向性結合器(DC)	21
2. 5. 1 DC のモード結合方程式	21
2. 5. 2 固有モード (偶・奇モード) と DC の光強度分布	22
2. 5. 3 光干渉計としての DC	24
参考文献	26

第 3 章 ポリマー導波路マルチモード干渉計の設計・作製

3. 1 はじめに	27
3. 1. 1 SU-8 導波路	27
3. 1. 2 マルチモード干渉計 (MMI)	28
3. 2 SU-8 MMI センサの数値計算による設計	29
3. 2. 1 SU-8 導波路のカットオフ条件	30
3. 2. 2 MMI の基本特性-DC との比較	31
3. 2. 3 MMI センサのバルク屈折率 n_{clad} 依存性	34
3. 2. 4 MMI センサの接着層屈折率 n_{ad} ・膜厚 t_{ad} 依存性	35
3. 3 SU-8 MMI システムの作製	39
3. 3. 1 MMI チップのレイアウト	39
3. 3. 2 MMI チップの作製プロトコル	39
3. 3. 3 微小流路チップの作製	41
3. 4 光入射・観察用の光学実験装置	41

3.5	結果と考察	42
3.5.1	SU-8 導波路の断面観察	42
3.5.2	デバイス全長に依存した信号強度分布と数値計算との比較	42
3.5.3	考察-モードの結合効率	42
3.6	まとめ	43
	参考文献	46

第4章 SiN 導波路方向性結合器干渉計を用いたバイオセンシング

4.1	はじめに	48
4.2	方向性結合器(DC)干渉計センサの設計	48
4.2.1	SiN 導波路の材料選定	49
4.2.2	SiN 導波路のカットオフ条件	50
4.2.3	DC 構造と光強度分布	51
4.2.4	DC 間ギャップ距離と結合長の関係	51
4.2.5	バルク屈折率 n_{clad} と DC 出射光強度との関係	54
4.2.6	接着層屈折率 n_{ad} と出射光強度の関係 (表面検出)	56
4.2.7	積算ゾーンを用いたキャリブレーションプロット	58
4.3	SiN DC センサの作製	59
4.3.1	SiN DC チップのレイアウト	59
4.3.2	SiN 細線パターン形成プロセス	60
4.3.3	SiN DC 作製プロトコル	62
4.4	実験方法	65
4.4.1	光実験装置の構成	65
4.4.2	光計測における流体制御	65
4.4.3	SiN DC の表面処理	66
4.5	結果と考察	67
4.5.1	SiN DC センサの断面観察と計算モデルの再検討	67
4.5.2	バッファ送液状態での DC センサの性能評価	67
4.5.3	ストレプトアビジン・ビオチン系を用いた生化学分析	68
4.5.4	考察-タンパク質の表面密度	70
4.5.5	考察-SiN DC と他の光干渉計とのセンサ性能比較	71
4.6	まとめ	71
	参考文献	75

第5章 Si 導波路を用いた折り畳み DC 集積化チップの構築

5.1	はじめに	77
5.2	Si DC の数値計算による設計	78
5.2.1	Si 導波路のカットオフ条件	78
5.2.2	折り畳み Si DC の設計指針と基本構造	79
5.2.3	Si DC の基本特性	81
5.2.4	Si DC センサのバルク屈折率 n_{clad} 依存性	81

5.2.5	スパーサー導波路の最適化と折り畳み DC の FDTD 計算	82
5.3	実験	89
5.3.1	Si DC のチップレイアウト	90
5.3.2	Si 細線パターン・ウィンドウ形成プロセス	91
5.3.3	Si DC 作製プロトコル	92
5.3.4	近赤外光学実験装置	95
5.4	結果	95
5.4.1	作製した Si DC チップの観察	96
5.4.2	動作確認に向けた上方散乱光測定	96
5.5	まとめ	97
	参考文献	103

第6章	総括	104
-----	----	-----

謝辞	106
----	-----

業績一覧	108
------	-----

付録	111
----	-----

第1章 序 論

1.1 単一細胞解析

単一細胞解析は生命科学分野で最も注目を浴びている研究分野の一つである。多くの生物実験は細胞集合体に対して行われるが、これは全ての細胞が同一視できるという仮定に基づく。しかし、近年の単一細胞に関する研究成果からこの仮定は必ずしも正しくないことが示された。一集団中の細胞一つ一つは劇的に異なる可能性があり、この違いは細胞集合体の機能や活動に大きな変化を齎す事が示唆されている。また、細胞集合体レベルを標的とした解析は現在までに数多くなされてきたものの、遺伝子発現や情報伝達において未解明の細胞機能は依然として無数に存在する。従来の細胞機能解析では、ディッシュ上で細胞を培養し、様々な刺激に対する応答を調べることが行われてきた。しかし、これでは多くの細胞の平均化された応答しか得られない。この分析を超微量溶液中で、少数の細胞、極限的には1個の細胞で行うことができれば、時間的にも空間的にも格段に高分解能のデータ、これまで得られなかった新たな知見を得ることができる。このように単一細胞解析を実現するためには新たな分析手法が必要不可欠であり、これは生物学の基本法則の解明のみならず病気の診断・治療方法の向上にも寄与する。単一細胞解析における課題としては、任意の細胞状態の解析手法の確立、細胞毎の差異の規格化、外部環境変化による影響の測定、組織や細胞ネットワークなどのより大きな系から捉え直した細胞応答の理解、などがある。この観点から、マイクロ・ナノテクノロジーの単一細胞解析における役割は大きいと言える。

単一細胞解析へのアプローチとして、オプトフルーイディクス(Optofluidics)と呼ばれる、光検出と微小流体技術(マイクロフルーイディクス Microfluidics)の統合による新たな分析化学分野が出現している^{1,3}。光技術は単一細胞解析において最も重要かつ有効な技術として利用されている。単一細胞の捕捉や分取には光ピンセットやFACS (Fluorescence activated cell sorting) が、単一細胞の処理にはパルスレーザーを用いたDNAやナノ粒子の注入が、それぞれ用いられている。顕微鏡によるイメージング技術・フローサイトメトリー(Flow cytometry)と蛍光標識バイオマーカとの組み合わせは、単一細胞解析における光分析手法としてすでに一般的である。システム構築は単一細胞操作、処理、分析の各要素を集積化することにより行われる。最近の研究では、希薄な細胞懸濁液を作り、アレイ状に形成された微小セル中に細胞を落とし込み、分子濃度の変化を蛍光でとらえるものが多く見られる⁴。しかし、細胞内外の分子の存在の確認・同定は達成されたものの、分子濃度の経時変化の測定は依然としてチャレンジングな課題として残されている。この課題を克服するためには、細胞集合体から単一細胞へ分離・回収するための微小流体システムと、分離した単一細胞からの極微量かつ低濃度の分泌物の高感度検出とを統合した新たな解析システムが必要とされる。

1.2 微小流体力学と微小化学分析システム(μ-TAS)

マイクロフルーイディクスは、数十から数百μm程度の寸法を持つ流路を用いた極微量(10^9 から 10^{-18} L)な溶液の成型・操作技術を指す。生体関連物質などの被検分子はほぼ常にin-vivoまたはin-vitroで溶液によって運ばれる。マイクロシステムの中では、被検分子は多くの場合溶液から抽出され(DNA、細胞など)、生化学反応は常に溶液中で起こる。マイクロフルーイディクス技術は数多くの化学分析システムへ応用され、測定に必要なサンプル・試薬の微量化、高感度かつ高分解能の検出や溶液分離の実現、低コスト、測定時間の短縮、に代表される特徴を持つ⁵。マイクロフルーイディクスの利用分野は主要なものとしては、分子解析、バイオ兵器に対する防衛技術、

分子生物学、マイクロエレクトロニクス分野へ分類され、これらの分野ではそれぞれの分野に応じた研究動機によって研究が進められてきた。特にマイクロエレクトロニクス分野でマイクロフルーイデックスが注目を浴び始めた契機は、1989年にManzらが微小化学分析システム (Micro total analysis system: μ -TAS) を提案し、生命科学、分析化学における応用可能性を指摘したことである。既に多大な成功を収めていた Si の集積回路微細加工技術やマイクロマシン技術 (Micro electro mechanical systems: MEMS) との親和性の高さから、これらの技術とマイクロフルーイデックスとの融合研究は2000年以降急速に発展した。初期のマイクロシステム研究では Si およびガラスが用いられたが、生体試料分析にこれらの素材は不適合であったため、次第に素材の焦点はプラスチックに移行した。マイクロフルーイデックデバイスは Si 系デバイスの複製とはならず、代わりにポリジメチルシロキサン (Poly(dimethylsiloxane): PDMS) を構造材料の基礎とした研究がなされた⁶。PDMSを用いた流路チップの作製・複製は Si・ガラスを用いたものと比較して迅速かつ容易であり、バルブ、ミキサー、ポンプなどの微小流路中での溶液操作に欠かせない素子が開発された。

μ -TAS とは、各種の機器を並べた大規模化学分析装置を、リアクター、分離コラム、溶液処理デバイス、検出器などの個々の機能に小型化し、一チップ上への異なった分析要素を集積化したマイクロシステムを指す。この概念は μ -TAS から Lab-on-a-chip すなわち「一つのチップに収まる実験室」へと拡大解釈され、従来の化学分析、化学工学、生命科学、医療への応用が期待されている。 μ -TAS の利点は、マイクロフルーイデックスによるスケールアップ効果によるものである。マイクロフルーイデックス利用に伴う上述の長所を μ -TAS に即して言い換えるならば、次のようになる：

- 1) 試薬消費量の低減：抗原抗体などの高価な試薬の使用量を最低限度まで低減でき、低コストでの計測が可能となり、廃液微量化による環境負荷低減が期待できる。
- 2) 分析時間の短縮：微量液体では比表面積が増大、拡散による迅速な反応が進む。熱容量が小さいため、素早い冷却・加熱操作が可能である。
- 3) システムの小型化：携帯性に優れているため、オンサイトでの測定が容易である。
- 4) 使い捨てデバイスの実現：一括大量生産により、デバイスの低コスト化が容易である。

DNA の高速分離や高速シーケンス、抗原抗体反応、セルソータ、極微量の血液や体液から診断結果を出すバイオチップの研究が盛んである⁷。医学的な観点からは、治療現場での診断を指す point-of-care 「個の医療」 検査への応用が注目を浴びている⁸。

1.3 バイオセンサ

これら微小化学分析システムにおいて、生体関連物質の検出素子 (Transducer) はシステムの根幹を成す。Fig. 1.1 に示すように、バイオセンサ (Biosensor) は生体分子の持つ優れた分子認識機能を用いて化学物質を識別し、これを物理的な検出素子と組み合わせて化学物質の物理化学的特性を測定するためのデバイスを指す⁹。検出対象分子・分子認識材料は核酸¹⁰、酵素¹¹、抗体¹²、細胞¹³、アプタマー (Aptamer)¹⁴、分子鋳型 (Molecular imprint)¹⁵ などが挙げられ、検出素子は光学的手法 (光導波路、集積化光デバイス)、電気化学 (酵素電極、イオン選択性電極)、圧電素子 (水晶振動子、表面弾性波デバイス) カロリメトリック (示差走査熱量計)、磁気 (ビーズによる検体分離・濃縮) を利用したものが報告されている。特に臨床化学分析においては、80%以上の検査項目が光吸光分析・分光光度法の組み合わせにより測定されている¹⁶。

バイオセンシングの長所は生体分子認識層が持つ自然な選択性にある。この選択性はこれまでの生命進化の過程で行われた膨大な試行錯誤の結果に培われたものであるが、この生体分子認識物質と高感度なトランスデューサとの結合により強力な化学分析素子となる。一部のバイオセンサは標識 (Label) を利用する事で定量分析を行っており、これらの標識には、蛍光、放射性同位

体、金属ナノ粒子、磁性体粒子が一般的に利用される。特に 1992 年の蛍光タンパク質出現以来、蛍光共鳴エネルギー移動 (Fluorescence resonance energy transfer: FRET) を利用した FRET バイオセンサなる蛍光タンパク質複合体が細胞間相互作用、細胞内外の分子解析ツールとして利用されている¹⁷⁻¹⁸。標識を用いたバイオセンサは単一分子レベルでの計測を可能とするが、代替となる分析方法の開発が依然として望まれている。FRET バイオセンサはトランスデューサと機能性膜の構成ではないため、従来のバイオセンサの定義からは逸れる。

標識分析方法の限界は、分析時間の長さ、すなわち標識に要するコストである。対象分子毎の標識プロトコル開発、標識分子・粒子と解析対象の反応系間の物理干渉による検出データ誤解釈のリスクもまた標識分析の短所と言える。標識分析は標識分子の修飾が不可欠ゆえに、経時的な分子の結合・解離の情報が欠落する。

非標識 (Label-free) バイオセンサは標識＝検体間の物理干渉なしに生体関連物質や化学反応の経時的な定量情報が検出できる点に極めて大きな特徴があり、非標識検出技術の中で光分析手法は実用レベルで最も多用される手法である¹⁹。光分析手法は検体に対する低侵襲性が特徴であり、生体関連物質や化学物質をできるだけ変化または損傷なく測定する目的で用いられる。測定対象物質と分子認識素子との間で特異的に相手を認識する生化学反応や物理化学反応の程度に応じて、光特性変化が受光素子 (光電子増倍管、フォトダイオード、CCD など) を通して変換された電気信号変化として計測される²⁰。取得信号の解析結果、反応速度・結合 (解離) 定数・表面薄膜層の重量密度が算出可能である。光技術の持つ試料への低侵襲性は非標識分析と組み合わせによりその長所が一層引き立つ²¹。

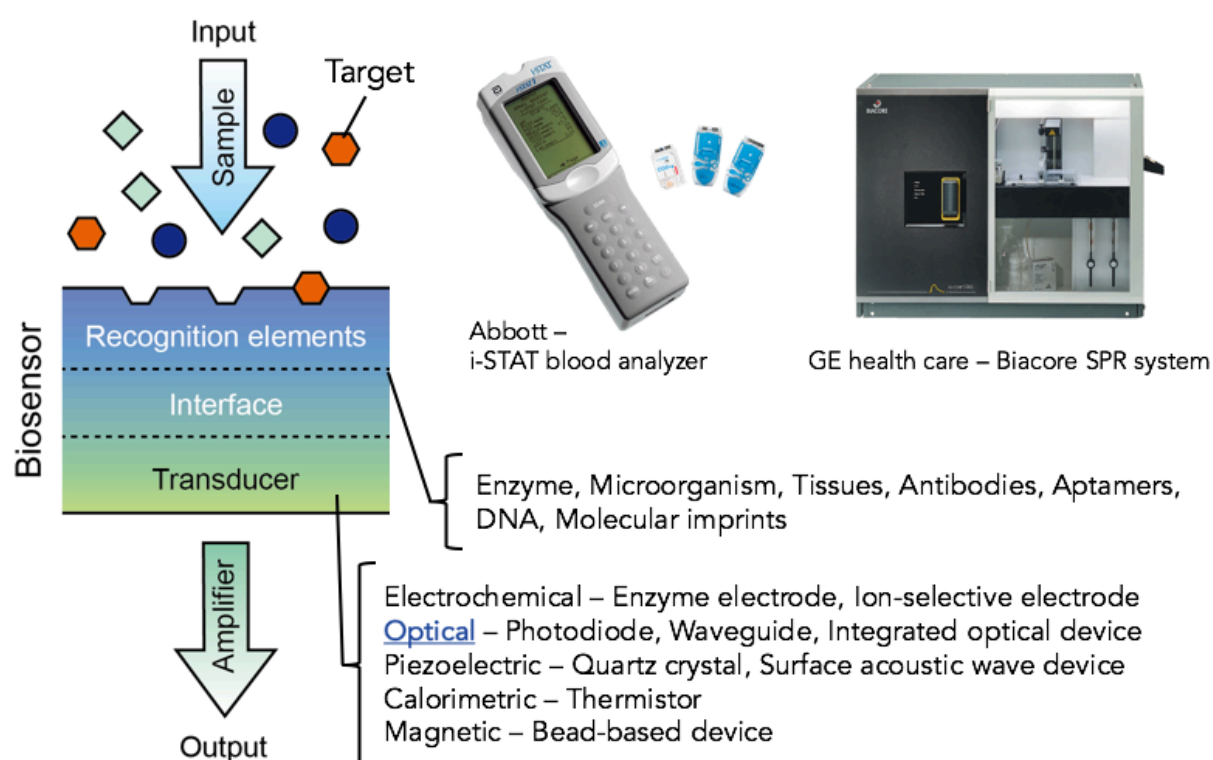


Fig. 1.1 バイオセンサの概念図。標的分子が選択的に結合する分子認識層はトランスデューサに中間層を介して固定される。物質吸着・脱離現象は光分析の場合にはサンプル屈折率変化として検出される。ポータブル血液分析装置 (Abbott 社 i-STAT) とアフィニティ分析装置 (GE ヘルスケア社 Biacore)。

1.4 平面導波路を用いた光分析素子

非標識光分析における低侵襲性は、近接場（エバネッセント場、Evanescent field）の利用に由来する。分子認識層は導波構造表面に固定化され、検体の分子認識層への吸着により近接場成分を介して導波路の光伝搬特性に変化をもたらす。伝搬特性は屈折率変化、厳密には後述する等価屈折率（Effective refractive index）で定量化される。この等価屈折率変化は、出力光強度・共鳴ピーク・偏光度の変化により評価可能であり、検体濃度や生化学反応の結合・解離定数と関連付けることで生体分子相互作用を定量化する。近接場成分はセンサ外部媒質内に指数関数的に減衰するため、導波路表面近傍の変化の選択的検出ができる。可視光~近赤外光を用いる導波路システムでは、近接場光の染み出し距離（Skin depth）は0.1-1 μm 程度となり、測定対象物の夾雑物からの分離処理は必須ではない。近接場光分析は非特異吸着の影響の低減と高感度かつ非標識な生体分子間相互作用の経時計測を実現するために、極めて強力な分析手法と言える。

最も普及している近接場光バイオセンサは表面プラズモン共鳴（Surface plasmon resonance: SPR）センサである。SPRセンサは誘電体層状に形成された金属薄膜の反射率変化を検出する²²。SPRセンサを用いた生体分子相互作用解析は過去30年間で数多くの研究例が報告されている。Fig. 1.1には代表的なSPRセンサを搭載した製品であるGE Health Care社のBiacoreを示した。分子認識層とその修飾方法の発達に伴いSPRセンサは極めて複雑な生体分子相互作用の経時評価に用いられ、医学・薬学・分子生物学研究におけるスタンダードの地位を確立している。しかし、SPRシステムは比較的大きく、Lab-on-a-chipとの統合は複雑である。またセンサ感度は（大抵の分析応用においては十分ではあるものの）nM程度であり、極低濃度分析（pM-fM）には技術的課題が残されていると言える。

集積化光素子を用いたフォトニックセンサは上述のSPRに関わる課題を解決できる可能性がある。複数の異なる材質・構造からなるセンサアレイを一連のCMOSプロセスにより集積化可能である。集積化光デバイスの材質はSi、 Si_3N_4 、SiON、 SiO_2 、ポリマーが用いられ、それらはイオン交換法、化学蒸着法、スピコート、ナノインプリンティング、電子線描画などの技術により形成・加工される。平面導波路を用いた光バイオセンシングには以下に列挙する特筆すべき長所がある²³：

- 1) センサは電磁場干渉の影響を受けず、操作上の感電や通電による爆発の危険性が低い
- 2) 多様な光学手法により屈折率、吸光定数、蛍光度の直接計測が可能
- 3) 光ファイバーの利用などによりフォトニックチップの光入力・出力が容易
- 4) 光路長は平面導波路のコア層のエッチングのみにより決められるため、システムの微小化が可能であり、従来型の自由空間を用いる光学実験系に比べて省スペースである
- 5) 集積化マイクロシステム化（一つの基板上に同時に複数素子を形成）により、デバイスが物理的に高強度となり振動に強いシステム構築が可能
- 6) ファイバーオプティクス（Fiber optics: 光ファイバーを中心に構築した光検出装置）と対比すると、集積化光素子は光学系を構成する材料や設計の自由度が極めて高く、高度なシステム最適化が可能
- 7) チップ上でのセンサ素子のアレイ化により多点測定化が容易であるため、特定の疾病のバイオマーカーとなるタンパク質濃度の同時多点測定などの用途に向けたセンシングチップ構築が可能

集積化光センサは近接場領域での生体分子相互作用に起因した等価屈折率変化をトランスデューサにより測定可能な物理量に変換する。等価屈折率は導波路単位長さ当たりの位相の遅れを定量的に示す数値であり、一般に導波路コア・クラッド屈折率の間の値を取る。高感度化には、センサ表面の分子層に起因した等価屈折率変化に対する導波路構造の最適化が必要不可欠となる。センサ感度は数多くの要因（導波路構造の寸法、材質、動作波長、センサ表面の活性化法、機能性膜修飾方法、システムのS/N比など）に関わる複雑な値である。サンプル溶液のセンサ領域への搬送方法（流路体積、サンプル導入・回収、流速、物質拡散）に関わる微小流体システムも考慮に入れなければならない。光集積化技術はこれら全ての要素を1チップ上に統合したデバイス実装に最適である²⁴⁻²⁵。

干渉計センサを構成する光導波路は単一モード条件を満たす。導波路の各モードは異なる速度で伝搬し、近接場染み出し距離も異なる。そのため、感度の異なる多数のモードが同時に導波路中を伝搬する場合、モード間で生じる光干渉により信号強度の減衰が起きる。動作波長を固定すると、導波構造内のモードの励起条件は導波路コア領域の断面寸法、コア＝クラッド間の屈折率差により規定される。コア＝クラッド間の屈折率差が10%以上ある場合には、コア厚み数百nmで単一モード条件を実現できる。Fig. 1.2に示すように、平面集積光デバイスでは光を2次元的に閉じ込める必要がある。厚み方向のみへの光閉じ込めを行う平面導波路（スラブ導波路）に対して、細線導波路は厚み方向・基板に平行な方向のどちらにも光閉じ込めを行う細線導波路は埋め込み型、リッジ型、リブ型などに分類され、フォトリソグラフィやエンボスなどの微細加工技術により形成される。

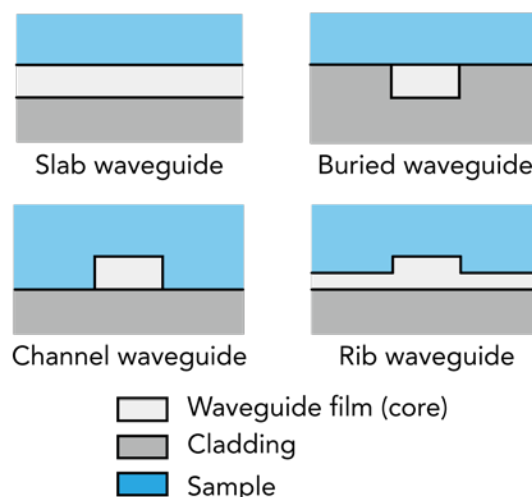


Fig. 1.2 バイオセンシングに用いられる導波路の模式図：平面導波路（Slab waveguide）、埋め込み導波路（Buried waveguide）、細線導波路（Channel waveguide）、リブ型導波路（Rib waveguide）。

1.5 導波路型干渉計を用いたバイオセンシング

導波路型干渉計は導波路と干渉計の統合による次世代バイオセンサとして注目を浴びている²⁶⁻²⁸。導波路型干渉計の特徴は、機械的強度、信頼性を損なうことなく大量生産・集積化へ移行できる点である。センサ感度と検出限界（Limit of detection: LOD）はセンサ特性における最も重要なパラメータである。LODは定量的信号強度から得られる最小の検出可能な物質濃度で定義され、光検出システムから取り出せる信号分解能を反映するため、実験ノイズの影響を受ける。光源やレーザー出力のふらつき、微小流体システム、熱変動の影響の総合が最終的ノイズに効いてくるため、これらの変動を最小限に抑えられる導波路干渉計センサは高感度かつ良いLODを示す。さらに、分子認識用の機能性膜形成プロトコルもLODに影響を与える。LODは2通りの方法(1) 屈折率単位（Refractive index unit: RIU）表記のバルクセンサ感度（近接場センサはセンサ表面直上全体の屈折率変化を検出する）；(2) センサ表面近傍の屈折率変化検出性能を示す表面感度、で定量化される。近接場センサのセンサ表面への物質堆積に対する感度がトランスデューサの実質的バイオセンシング性能を表し、表面重量密度（ng/mm²）で表記される。LODは検出対象物質の濃度で表記できるが（ng/mLやmol/L）、この値はセンサ間の性能比較には不向きである。なぜなら、検出限界濃

度は検出対象分子の分子量、結合・解離定数、表面修飾に起因したりガンド密度に依存して変化するからである。バルク屈折率変化（バルクセンサ感度）の分解能は 10^{-5} から 10^{-8} の間に収まる。

高感度かつ大きな検出可能屈折率（濃度）範囲を持つ光干渉計はバイオセンシングにおいて最も魅力的な光検出素子の1つである。Fig. 1.3 に示すように、マッハ・ツェンダー型干渉計（Mach-Zehnder interferometer: MZI）²⁹⁻³⁰、ヤング型干渉計（Young interferometer: YI）³¹ は汎用される光学配置である。本節では、MZI と YI の動作原理に触れ、本研究の光センサ素子として採用した方向性結合器（Directional coupler: DC）を含めた干渉計バイオセンサの性能を概覧する。DC 動作原理は第2章で詳述する。

MZI は、入射光導波路がセンサ用導波路と参照用導波路に分割され、再び出射用導波路へ結合する導波路配置である。センサ表面の近接場領域で生じた生体分子相互作用により、導波モードの等価屈折率変調が生じる。結果として、参照用導波路とセンサ用導波路の伝搬光間に位相差が発生する。光干渉の結果、出射導波路からの信号強度は次式：

$$I = \frac{I_0}{2} (E_S^2 + E_R^2 + 2E_S E_R \cos \Delta\Phi) \quad (1)$$

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_{\text{eff}, S} - n_{\text{eff}, R}) \quad (2)$$

で表される。ここで、 E は導波路に沿って伝搬する電場、 n_{eff} は等価屈折率、 Φ は位相、 L はセンサ領域全長、 λ は動作波長、 I_0 および I は入力・出力光強度をそれぞれ表す。添字 S、R はセンサ導波路、参照導波路を示す。MZI の特徴は、式(2)から読み取れるように、センサ導波路の伸長により高感度化が可能である点である。S/N 比の最適化により導波構造に起因する部分的なセンサ感度を増加させられる。一方で式(1)からは干渉計全般の欠点を読み取れる。出力信号強度は \cos 関数に依存した変調を伴うため、センサ感度は干渉測定曲線（信号強度の位相差依存性）の変曲点付近で増加、逆に極値付近で減少する。高感度な位相差検出には、検出対象物の屈折率に応じたセンサ最適化が必須である。

YI は1本の入力用導波路と2本の出力用導波路が分岐素子である Y 字結合で接続される構成である。MZI と異なり、2つの出射用導波路は1本の導波路へ再結合しないため、出射光は CCD カメラに直接結像されて干渉縞を形成する。センサ領域へ生体分子が吸着すると等価屈折率変調が起き、センサ用導波路と参照用導波路との間に等価屈折率差（ $n_{\text{eff}, S} - n_{\text{eff}, R}$ ）が生じる。干渉縞から解析される位相差は次式：

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \left\{ \frac{dx}{f} - (n_{\text{eff}, S} - n_{\text{eff}, R})L \right\} \quad (3)$$

で表される。ここで、 d は2本の出射導波路間隔、 f は出射導波路端面から CCD カメラまでの距離、 x はカメラの位置をそれぞれ表す。出力である干渉縞は水平方向に移動する。YI の長所は光学配置の簡潔さ、温度・波長変動の影響を受けにくい点であり、短所は出射光の自由空間中の伝搬に距離を要する点である。

DC は RF 波（ \sim GHz）用分波器として長らくマイクロ波技術で利用されてきた。1969 年の Marcatilli による 集積化光回路素子としての DC の理論的研究に端を発し³²、光通信分野において幅広く光スイッチ素子として用いられるようになった。DC は波長程度の間隔を隔てて配置された2本の導波路から構成される。導波路の近接場成分により2導波路間の光結合が起こり、偶モード（Even mode）と奇モード（Odd mode）と呼ばれる2つの固有モードが DC 内で励起される。DC

終端から分岐した 2 本の出力用導波路からの信号強度 I は次式：

$$I = I_0 \sin^2 \Phi \quad (4)$$

$$\Phi = \frac{\pi L}{\lambda} (n_{\text{eff}, E} - n_{\text{eff}, O}) \quad (5)$$

で表される。ここで、 I は 2 つの出射信号強度 s_1 および s_2 を用いた比 $s_1/(s_1 + s_2)$ 、 L はセンサ領域の全長、添字 E、O は偶モード、奇モードをそれぞれ表す。DC 表面への生体分子吸着により各固有モードの等価屈折率変調が生じる。MZI・YI とは異なり参照用導波路はなく、2 つの伝搬モードを同時に変調させる点が本研究で用いた DC の特徴である。

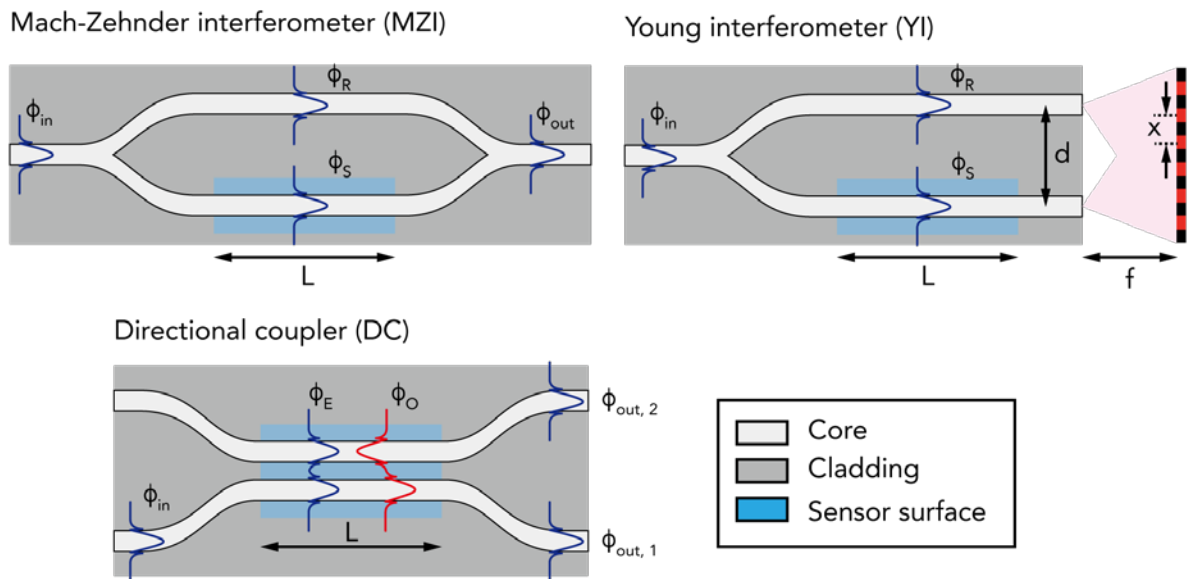


Fig. 1.3 マッハ・ツェンダー干渉計(MZI) 、ヤング干渉計 (YI) 、方向性結合器 (DC) 型干渉計の模式図。MZI および YI では、入射光 (ϕ_{in}) は Y 字分岐により 2 光路に分割され、一方の伝搬光 (ϕ_S) はセンサ領域を、他方の伝搬光 (ϕ_R) は参照領域をそれぞれ通過する。MZI では 2 つの伝搬光は再び Y 字分岐で結合し、干渉した光 (ϕ_{out}) は出射導波路端からの信号として検出される。YI は 2 つの伝搬光が自由空間中で干渉し、干渉縞として検出される。DC では、センサ領域で励起された 2 つの伝搬モード (ϕ_E, ϕ_O) 間の干渉は、2 つの出射光 ($\phi_{out, 1}, \phi_{out, 2}$) の信号強度として検出される。

1.6 導波路型干渉計を含む光バイオセンサの研究例

本節では、MZI、YI、DC をセンサ素子としたバイオセンシング応用例を説明する。また、干渉計以外の光センサとして報告例の多いマイクロ共振器（リング型、フォトニック結晶型）に触れる。

Liu らが報告した MZI バイオセンサ(全長 $L = 7$ mm) は Si_3N_4 スロット導波路の溝への強い光閉込めによりバルクセンサ感度 $1864\pi/\text{RIU}$ 、表面検出は 18.9 fM (1 pg/mL) ストレプトアビジン検出を達成した¹³。ガン診断用バイオマーカーとして用いられる Death-associated protein kinase (DAPK) 遺伝子のメチル配列を持つ microDNA の微量検出を行い、 1 fmol/ μL (1 nM)の感度を実証した。Densmore らは渦巻き状の導波路を用いて MZI センサ (全長 $L = 2$ mm) を直径 150 μm の円形に集積化し、 10 fg のストレプトアビジン検出を報告した³³。この MZI は Si 細線による微小曲率半径を利用したセンサの高感度化・高集積化の先駆的研究である。他にも Si_3N_4 や Si をコア材料とした

MZIの最適化による高感度化が数多く報告されている³⁴⁻³⁶。Si系以外の導波路素材を用いた例として、ガラス基板³⁷⁻³⁹や、NOA81⁴⁰、SU-8⁴¹等のポリマーが MZI のコア材料に用いられている。Crespi らはフェムト秒レーザーを用いて 3 次元 MZI を作製し、高集積化・センサ長尺化を実現したが、検出限界は 1.5×10^{-4} RIU に留まっており⁴²、高感度 MZI の構築には Si 系導波路が有利であると言える状況である。

1994 年の集積型 YI の実現以来⁴³、Si 系導波路 YI の開発が進められてきた。Brandenburg らの YI センサは Ta₂O₅ 平面導波路(厚さ 154 nm)を基にしており、検出限界は 0.75 pg/mm²、屈折率分解能は 9×10^{-8} RIU であった⁴⁴⁻⁴⁵。Ymeti らはリブ型導波路を用いた YI バイオセンサ(全長 $L = 4$ mm)による高感度・経時的な単純ヘルペスウイルス (Herpes simplex virus type 1: HSV-1) 検出を報告した⁴⁶⁻⁴⁷。この YI センサは表面検出の屈折率分解能 10^{-8} RIU (表面被覆率 20 fg/mm²) を有し、一般的な SPR センサシステムより 2 桁以上高感度であった。ポリマー材料を用いた安価かつ大量生産に向く YI の開発も報告されているが、現状では十分な感度に到達していない⁴⁸⁻⁴⁹。Duval らは、YI と似た動作原理を持つ 2 モード導波路干渉計(全長 $L = 15$ mm)により屈折率検出限界 3.3×10^{-7} RIU を実証し、30 pg/mL のヒト甲状腺ホルモン (hTSH) 検出を行った⁵⁰⁻⁵¹。センサ領域のリブ型 Si₃N₄ 導波路(動作波長 632.5 nm)は基底モード・1 次モードの伝搬を許容する寸法であり、この 2 モード間の光干渉を検出に用いた。他の干渉計に比べて構造の複雑さと加工の手間が軽減されている。また、基底モード=2 次モード間の干渉を利用した高感度化の検討もなされている⁵²。

平面集積化を指向した DC バイオセンサは Luff らによる報告が最初期である⁵³。イオン交換法によりガラス基板上に形成された拡散型埋め込み導波路(幅 3.0 μm、ギャップ距離 7.2 μm、全長 $L = 10$ mm)はコア=クラッド間屈折率差 0.011 であり、バルク屈折率分解能 5×10^{-5} RIU であった。40 μg/mL の血清アルブミンと 40 μg/mL ストレプトアビジンを混合したタンパク質多重膜を DC 表面に形成し、経時測定を行った。この DC センサは DC 領域の細線導波路の一方を Teflon 層で被覆し、参照導波路として使用している。Uchiyamada らはポリマー (SU-8) 細線導波路を用いた DC センサ ($L = 1.5$ mm)により DNA ハイブリダイゼーションを検出した⁵⁴。この DC は 2 本の導波路を共に検体に露出させている点で、対称型 DC 干渉計と言える。また、スロット導波路を用いた非対称 DC センサ構造⁵⁵や電気光学効果による屈折率検出手法⁵⁶の数値計算による検討が報告されている。

リング共振器は円環導波路とそれに~50 nm 程度の間隔で設置された直線導波路から構成される。円環導波路に沿って形成された定在波の共振周波数は円環導波路への分子吸着によりシフトする。リング共振器の材質は、ポリマー⁵⁷、Hydex⁵⁸、Si⁵⁹⁻⁶⁰が報告されており、センサ感度 $\sim 10^{-6}$ RIU である。フォトニック結晶は屈折率の異なる周期的なナノ構造により、光閉込め・導波を行う。周期構造内に欠陥を意図的に形成することでフォトニック・バンドギャップの変調が可能であり、リング共振器と同様に分子吸着による共振条件変化を検出する。2000 年以降数多くの研究例が報告され⁶¹⁻⁶⁵、例えば、Silicon-on-Insulator (SOI)を用いた 2 次元フォトニック結晶共振器により 2.5 fg の物質吸着の検出を行った⁶⁶。Yan らのフォトニック結晶共振器はマルチモード干渉計 (Multimode interferometer: MMI) 型分波器とバンドパスフィルターとの統合により微量多項目分析を実現している⁶⁷。

1.7 本研究の目的

従来の MZI (素子領域: $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) を代表とする平面型干渉計センサは十分な感度の実現のために比較的広いセンサ面積を要する。そのため、細胞と同程度のサイズを持つセンサは報告例が少ない。本研究では、高信頼な微量物質検出用に DC 干渉計と微小流路を積層合体させ、センサ面積 $\sim(100\text{ }\mu\text{m})^2$ 以下の平面集積型光干渉計システムの構築を目的とした。これを実現するために、複数のコア材料を用いた微小集積素子作製技術の確立と実証を行った。

1.8 本論文の構成

第1章では単一細胞解析・医療用 μ TAS が求められ、微小高感度分析素子が大きな研究課題である背景をまとめた。集積化光バイオセンサの非標識・高感度センシングにおける優位性を既往研究との比較により示した。平面導波路技術と光干渉計型バイオセンサの研究例を整理した。この研究背景を踏まえて、本研究の目的と方向性を明示した。

第2章は、方向性結合器(DC)の動作原理・設計指針を説明した。光導波路の電磁気学的な取り扱い、数値計算 (FD-BPM, FDTD, FEM) の原理、近接場光センサの動作原理、モード結合理論を用いた DC 干渉計の動作原理・固有モードの導出について概観した。

第3章は、ポリマー(SU-8)を導波路コア材料としたマルチモード干渉計(MMI)型センサについて述べた。光センサ素子設計には FD-BPM・FEM 計算結果から、細線導波路の単一モード条件導出、MMI 領域内の光強度分布、MMI 信号強度の(1)サンプル屈折率依存性、(2)分子層厚依存性、などを算出し、センサ感度評価を行った。センサ全長の異なる複数の実装デバイスは空気・水クラッド条件下で基礎特性評価が行われ、光集積化バイオセンサシステム構築に向けたデバイス作製・設計上の課題の洗い出しを行った。

第4章は、窒化シリコン(SiN)細線導波路 DC を用いた非標識バイオセンシング実験について述べた。第3章と同様に数値計算による導波路設計寸法の決定、センサ特性評価を行った。Si 微細加工技術により作製した SiN DC と微小流路との統合システムを形成した。バルク検出感度評価には濃度の異なるグリセリン水溶液を、表面検出感度評価にはビオチン=アビジン系を、それぞれ用いた光信号の経時測定実験から、SiN DC が免疫検出アッセイ用のセンサに応用可能であることを示した。数値計算から DC 全長とセンサ感度は比例関係にあること、つまりセンサ面積と感度はトレードオフの関係にある事を明らかにした。

第5章は、センサの2次元的な省面積 ($\sim 100\text{ }\mu\text{m}^2$) 化と高感度化を同時達成するために、曲線導波路を用いた折り畳み DC センサの数値計算による設計・デバイス実装について述べた。微細化を推し進めるために、導波路コア材料は Si を用いた。曲線導波路領域には内・外側導波路間で物理的に生じる位相差をスペーサー導波路の挿入により調整し、折り畳み DC が屈折率センシングに応用可能であることを3次元 FDTD 計算により示した。更に、SOI ウェハを用いたシリコンフォトニクチップを微細加工技術により作製し、折り畳み DC の屈折率検出の実現可能性を示した。

第6章は、本博士論文を総括し、いくつかの将来的な研究の方向性について言及した。

参考文献

1. X. Fan, and I. M. White, "Optofluidic microsystems for chemical and biological analysis," *Nat. Photon.*, 5(10), 591-597 (2011).
2. N.-T. Huang et al., "Recent advancements in optofluidics-based single-cell analysis: optical on-chip cellular manipulation, treatment, and property detection," *Lab Chip*, 14(7), 1230-1245 (2014).
3. D. Psaltis, S. R. Quake, and C. Yang, "Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics," *Nature*, 442(7101), 381-386 (2006).
4. H. H. Gorris, and D. R. Walt, "Analytical Chemistry on the Femtoliter Scale," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49(23), 3880-3895 (2010).
5. G. M. Whitesides, "The origins and the future of microfluidics," *Nature*, 442(7101), 368-373 (2006).
6. G. M. Whitesides, and A. D. Stroock, "Flexible Methods for Microfluidics," *Physics Today*, 54(6), 42-48 (2001).
7. C. D. Chin, V. Linder, and S. K. Sia, "Lab-on-a-chip devices for global health: Past studies and future opportunities," *Lab Chip*, 7(1), 41-57 (2007).
8. J. Do et al., "Development of functional lab-on-a-chip on polymer for point-of-care testing of metabolic parameters," *Lab Chip*, 8(12), 2113-2120 (2008).
9. A. Brecht, and G. Gauglitz, "Optical probes and transducers," *Biosens. Bioelectron.*, 10(9), 923-936 (1995).
10. K. Kagan, K. Masaaki, and T. Eiichi, "Recent trends in electrochemical DNA biosensor technology," *Meas. Sci. Techol.*, 15(2), R1 (2004).
11. N. J. Ronkainen-Matsuno et al., "Electrochemical immunoassay moving into the fast lane," *Trends. Anal. Chem.; TrAC*, 21(4), 213-225 (2002).
12. G. Zheng et al., "Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays," *Nat. Biotech.*, 23(10), 1294-1301 (2005).
13. Q. Liu et al., "Cell-Based Biosensors and Their Application in Biomedicine," *Chem. Rev.*, 114(12), 6423-6461 (2014).
14. S. Song et al., "Aptamer-based biosensors," *Trends. Anal. Chem.; TrAC*, 27(2), 108-117 (2008).
15. M. Cieplak, and W. Kutner, "Artificial Biosensors: How Can Molecular Imprinting Mimic Biorecognition?," *Trends Biotechnol.*, 34(11), 922-941 (2016).
16. 堀池靖浩, and 宮原裕二, [バイオチップとバイオセンサ] 共立出版, (2006).
17. A. Periasamy, "Fluorescence resonance energy transfer microscopy: a mini review," *J. Biomed. Opt.*, 6(3), 287-291 (2001).
18. S. Zadran et al., "Fluorescence resonance energy transfer (FRET)-based biosensors: visualizing cellular dynamics and bioenergetics," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 96(4), 895-902 (2012).
19. O. Lazcka, F. J. D. Campo, and F. X. Muñoz, "Pathogen detection: A perspective of traditional methods and biosensors," *Biosens. Bioelectron.*, 22(7), 1205-1217 (2007).
20. 軽部征夫, [バイオセンサ・ケミカルセンサ辞典] テクノシステム, (2007).

21. L. Gervais, N. de Rooij, and E. Delamarche, "Microfluidic Chips for Point-of-Care Immunodiagnostics," *Adv. Mater.*, 23(24), H151-H176 (2011).
22. J. Homola, "Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species," *Chem. Rev.*, 108(2), 462-493 (2008).
23. P. V. Lambeck, "Integrated optical sensors for the chemical domain," *Meas. Sci. Techol.*, 17(8), R93 (2006).
24. C. Monat, P. Domachuk, and B. J. Eggleton, "Integrated optofluidics: A new river of light," *Nat. Photon.*, 1(2), 106-114 (2007).
25. F. S. Ligler, "Perspective on Optical Biosensors and Integrated Sensor Systems," *Anal. Chem.*, 81(2), 519-526 (2009).
26. P. Kozma et al., "Integrated planar optical waveguide interferometer biosensors: A comparative review," *Biosens. Bioelectron.*, 58, 287-307 (2014).
27. M. C. Estevez, M. Alvarez, and L. M. Lechuga, "Integrated optical devices for lab-on-a-chip biosensing applications," *Laser Photon. Rev.*, 6(4), 463-487 (2012).
28. X. Fan et al., "Sensitive optical biosensors for unlabeled targets: a review," *Anal. Chim. Acta.*, 620(1-2), 8-26 (2008).
29. L. Mach, "Ueber einen Interferenzrefraktor," *Z. Instrumentenk.*, 12, 89-93 (1982).
30. L. Zehnder, "Ein neuer Interferenzrefraktor," *Z. Instrumentenk.*, 11, 275-285 (1892).
31. T. Young, "The Bakerian Lecture: Experiments and Calculations Relative to Physical Optics," *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 94, 1-16 (1804).
32. E. A. J. Marcatili, "Dielectric Rectangular Waveguide and Directional Coupler for Integrated Optics," *Bell Syst. Tech. J.*, 48(7), 2071-2102 (1969).
33. A. Densmore et al., "Spiral-path high-sensitivity silicon photonic wire molecular sensor with temperature-independent response," *Opt. Lett.*, 33(6), 596-598 (2008).
34. L. M. Lechuga et al., "Feasibility of evanescent wave interferometer immunosensors for pesticide detection: chemical aspects," *Sens. Actuators B Chem.*, 25(1-3), 762-765 (1995).
35. E. F. Schipper et al., "The realization of an integrated Mach-Zehnder waveguide immunosensor in silicon technology," *Sens. Actuators B Chem.*, 40(2-3), 147-153 (1997).
36. M. Weisser et al., "Specific bio-recognition reactions observed with an integrated Mach-Zehnder interferometer," *Biosens. Bioelectron.*, 14(4), 405-411 (1999).
37. B. Drapp et al., "Integrated optical Mach-Zehnder interferometers as simazine immunoprobes," *Sens. Actuators B Chem.*, 39(1-3), 277-282 (1997).
38. B. J. Luff et al., "Integrated optical Mach-Zehnder biosensor," *J. Lightwave Technol.*, 16(4), 583-592 (1998).
39. Z.-m. Qi et al., "A design for improving the sensitivity of a Mach-Zehnder interferometer to chemical and biological measurands," *Sens. Actuators B Chem.*, 81(2-3), 254-258 (2002).
40. A. Dér et al., "Protein-based all-optical sensor device," *Sens. Actuators B Chem.*, 151(1), 26-29 (2010).

41. B. Y. Shew et al., "UV-LIGA interferometer biosensor based on the SU-8 optical waveguide," *Sens. Actuators A Phys.*, 120(2), 383-389 (2005).
42. A. Crespi et al., "Three-dimensional Mach-Zehnder interferometer in a microfluidic chip for spatially-resolved label-free detection," *Lab Chip*, 10(9), 1167-1173 (2010).
43. A. Brandenburg, and R. Henninger, "Integrated optical Young interferometer," *Appl. Opt.*, 33(25), 5941-5947 (1994).
44. A. Brandenburg et al., "Interferometric sensor for detection of surface-bound bioreactions," *Appl. Opt.*, 39(34), 6396-6405 (2000).
45. K. Schmitt et al., "Interferometric biosensor based on planar optical waveguide sensor chips for label-free detection of surface bound bioreactions," *Biosens. Bioelectron.*, 22(11), 2591-2597 (2007).
46. A. Ymeti et al., "Fast, ultrasensitive virus detection using a Young interferometer sensor," *Nano Lett.*, 7(2), 394-397 (2007).
47. A. Ymeti et al., "Realization of a multichannel integrated Young interferometer chemical sensor," *Appl. Opt.*, 42(28), 5649-5660 (2003).
48. M. Wang et al., "Highly sensitive biosensor based on UV-imprinted layered polymeric-inorganic composite waveguides," *Opt. Express*, 20(18), 20309-20317 (2012).
49. M. Wang et al., "Polymeric dual-slab waveguide interferometer for biochemical sensing applications," *Appl. Opt.*, 51(12), 1886-1893 (2012).
50. D. Duval et al., "Nanophotonic lab-on-a-chip platforms including novel bimodal interferometers, microfluidics and grating couplers," *Lab Chip*, 12(11), 1987-1994 (2012).
51. K. Zinoviev et al., "Integrated Bimodal Waveguide Interferometric Biosensor for Label-Free Analysis," *J. Lightwave Technol.*, 29(13), 1926-1930 (2011).
52. J. C. Ramirez et al., "Study of a low-cost trimodal polymer waveguide for interferometric optical biosensors," *Opt. Express*, 23(9), 11985-11994 (2015).
53. B. J. Luff et al., "Integrated-optical directional coupler biosensor," *Opt. Lett.*, 21(8), 618-620 (1996).
54. K. Uchiyama et al., "Micron scale directional coupler as a transducer for biochemical sensing," *Opt. Express*, 23(13), 17156-68 (2015).
55. V. M. N. Passaro et al., "Efficient chemical sensing by coupled slot SOI waveguides," *Sensors*, 9(2), 1012-1032 (2009).
56. T. Tang, "Directional Coupler Biosensor Based on Thermo-optic Detection Mechanism in Silica Waveguide," *IEEE Photon. J.*, 8(1), 1-8 (2016).
57. C. Chung-Yen, W. Fung, and L. J. Guo, "Polymer microring resonators for biochemical sensing applications," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 12(1), 134-142 (2006).
58. A. Yalcin et al., "Optical sensing of biomolecules using microring resonators," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 12(1), 148-155 (2006).
59. K. D. Vos et al., "Silicon-on-Insulator microring resonator for sensitive and label-free biosensing," *Opt. Express*, 15(12), 7610-7615 (2007).

60. W. Bogaerts et al., “Silicon microring resonators,” *Laser Photon. Rev.*, 6(1), 47-73 (2012).
61. B. Cunningham et al., “Enhancing the surface sensitivity of colorimetric resonant optical biosensors,” *Sens. Actuators B Chem.*, 87(2), 365-370 (2002).
62. B. Cunningham et al., “A plastic colorimetric resonant optical biosensor for multiparallel detection of label-free biochemical interactions,” *Sens. Actuators B Chem.*, 85(3), 219-226 (2002).
63. B. R. Schudel et al., “Microfluidic chip for combinatorial mixing and screening of assays,” *Lab Chip*, 9(12), 1676-1680 (2009).
64. D. Dorfner et al., “Photonic crystal nanostructures for optical biosensing applications,” *Biosens. Bioelectron.*, 24(12), 3688-3692 (2009).
65. S. Chakravarty et al., “Multiplexed specific label-free detection of NCI-H358 lung cancer cell line lysates with silicon based photonic crystal microcavity biosensors,” *Biosens. Bioelectron.*, 43, 50-55 (2013).
66. M. Lee, and P. M. Fauchet, “Two-dimensional silicon photonic crystal based biosensing platform for protein detection,” *Opt. Express*, 15(8), 4530-4535 (2007).
67. H. Yan et al., “Silicon on-chip bandpass filters for the multiplexing of high sensitivity photonic crystal microcavity biosensors,” *Appl. Phys. Lett.*, 106(12), 121103 (2015).

第2章

光センサの設計・動作の理論的背景

2.1 はじめに

本章では光導波路の理論的背景、光干渉計の表面検出原理について述べる。光導波路（誘電体導波路）は光を閉込めと導波を行う構造体である。集積化光導波路は、通信用光ファイバー以外にも、第1章で触れたように平面型、細線型、リブ型など用途に合わせて多種多様である。光を1次元的に閉じ込める平面導波路を例に取って、伝搬光の電磁気学的取扱いについて述べる。これはシミュレーションによる計算原理が電磁気学の理論に基づいているからである。伝搬光の振る舞いは導波路内部での反射現象として幾何光学的な説明も可能である。幾何光学的取り扱いに関しては引用文献を参照されたい¹。本研究のトランスデューサ素子である方向性結合器(Directional coupler: DC)型干渉計は細線導波路により構成される。次節以降、(1)導波路の理論的背景、(2)数値計算の原理、(3)近接場光センサの動作原理、(4)モード結合理論を用いたDCの動作原理、について順に述べる。

2.2 平面導波路の電磁気学的取扱い

電磁場の基本理論はMaxwell方程式により記述される。電場 \mathbf{E} と磁場 \mathbf{H} に対する物質応答は物質の透磁率 $\mu_0\mu_r(\mathbf{r}, t)$ および誘電率 $\epsilon_0\epsilon_r(\mathbf{r}, t)$ により決まる。透磁率と誘電率はそれぞれ磁場と電場に対する応答を表す。受動的な導波構造を取り扱うため、以下の仮定の元に議論を進めてよい。

(1) 非磁性体 ここで取り扱う全ての材質は比透磁率 $\mu_r(\mathbf{r}, t) = 1$ とする。自然界の物質の多くが被透磁率1である。これは導波光学における磁場応答は無視することを意味する。

(2) エネルギー源の不在 Maxwell方程式には電荷密度 ρ や電流密度 \mathbf{j} の項が含まれるが、導波構造内にはエネルギー源が存在しないため、これらの値を0とする。

(3) 等方性誘電体 導波構造は複数材質の複合体であるが、それらは均質かつ線形応答をし、時間依存性がない。そのため、比誘電率 $\epsilon_r(\mathbf{r})$ は位置のみに依存した関数となり、伝搬光の電場強度に依存した屈折率変調などの非線形性は無視できる。

以上(1)-(3)の仮定を踏まえると、取り扱うべきMaxwell方程式は次式：

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \epsilon_r(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \{\epsilon_r(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)\} = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (4)$$

で表される。上記のMaxwell方程式から3次元の波動方程式：

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (5)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

が導出できる。ただし、 $c^2 = (\mu_0 \epsilon_0)^{-1}$ である。Maxwell 方程式および波動方程式から、電磁場間には線形性があることが分かる。これは、重ね合わせの原理として、電磁波干渉が光波の重ね合わせにより表現できることを意味する（ホイヘンスの原理）。

導波光学では、光が誘電体から別の誘電体へと透過・反射する状況を取り扱う場合が多いため、電磁場の誘電体界面での振る舞いが重要となる。2つの異なる誘電率 $\epsilon_r^{(1)}$ 、 $\epsilon_r^{(2)}$ （屈折率 n_1 、 n_2 に対応する）を持つ誘電体1と誘電体2を考えると、誘電体界面における電場・磁場の接線成分は連続とならねばならない。

$$E_t^{(1)} = E_t^{(2)} \quad (7)$$

$$H_t^{(1)} = H_t^{(2)} \quad (8)$$

電場・磁場の法線成分は界面で不連続となる一方で、電束密度 $\epsilon \mathbf{E}$ と磁束密度 $\mu \mathbf{H}$ は連続とならねばならない。

$$\epsilon_0 \epsilon_r^{(1)} E_n^{(1)} = \epsilon_0 \epsilon_r^{(2)} E_n^{(2)} \quad (9)$$

$$\mu_0 \mu_r^{(1)} H_n^{(1)} = \mu_0 \mu_r^{(2)} H_n^{(2)} \quad (10)$$

ここで、Fig. 2.1 (a)に示す平面導波路を考える。電磁波の伝搬方向を直交座標系の z 軸に取る場合、この平面導波路中の電場および磁場は次式：

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(x, y) e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (11)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(x, y) e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (12)$$

で表記できる。ただし、 β は伝搬定数（Propagation constant）、 ω は角振動数 $\omega = 2\pi c/\lambda$ である。この式から、例えば電場はそのモード分布 $\mathbf{E}(x, y)$ を変えることなく、 z 方向へ位相速度 ω/β で伝搬する波であると言える。式(11)、(12)を式(1)、(2)に代入して整理すると次式：

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -i\omega\mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad (13)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) = i\omega\epsilon_0 \epsilon_r(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (14)$$

を得る。式(6)、(12)、(14)を用いると、方程式は x, y, z 各成分に分離して次式：

$$\frac{\partial}{\partial y} E_z + i\beta E_y = -i\omega\mu_0 H_x \quad (15)$$

$$-i\beta E_x - \frac{\partial}{\partial x} E_z = -i\omega\mu_0 H_y \quad (16)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} E_y - \frac{\partial}{\partial y} E_x = -i\omega\mu_0 H_z \quad (17)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} H_z + i\beta H_y = i\omega\epsilon_0 n^2(\mathbf{r}) E_x \quad (18)$$

$$-i\beta H_x - \frac{\partial}{\partial x} H_z = i\omega\epsilon_0 n^2(\mathbf{r}) E_y \quad (19)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} H_y - \frac{\partial}{\partial y} H_x = i\omega\epsilon_0 n^2(\mathbf{r}) E_z \quad (20)$$

で表される。式(15)-(20)を対象とする系の境界条件下で解くことで、平面導波路の電磁場分布が計算される。光の伝搬方向を z に取ると、コア＝クラッド境界は x 軸に沿って分布するため、 y に関する偏微分は全て 0 としてよい。電場の振動面が基板面に対して並行な伝搬モードは TE モード (Transverse electric modes) と呼ばれ、連立方程式(15)-(17)の解 E_y 、 H_x 、 H_z のみで表される。一方、磁場の振動面が基板面に対して平行な伝搬モードは TM (Transverse magnetic modes) と呼ばれ、連立方程式(18)-(20)の解 H_y 、 E_x 、 E_z のみで表される。例えば、TE モードの E_y は次の波動方程式：

$$\frac{d^2}{dx^2} E_y + (\omega^2 \mu_0 \epsilon_0 n^2(x) - \beta^2) E_y = 0 \quad (21)$$

に従う。 H_x および H_z は E_y の解から導くことができる。 E_y の解は平面導波路を規定する 3 層の誘電体によって決まるが、係数 $\omega^2 \mu_0 \epsilon_0 n^2(x) - \beta^2$ により正弦関数や指数関数の波形となる。コア領域の解を \sin 関数、クラッド領域の解を指数関数とすると、伝搬定数の拘束条件として次式：

$$\beta > \frac{\omega n_{\text{clad, max}}}{c} \quad (22)$$

を得る。ここで、 $n_{\text{clad, max}}$ は 2 クラッド領域中最も高い屈折率を指す。3 つの電磁場成分の導波路断面分布は電場 \mathbf{E} の接線成分および磁場 \mathbf{H} の連続条件を満たす。導波路断面中の電磁場分布の決定は式(22)を満たす伝搬定数の固有値問題に帰着するため、導波構造に応じて離散的な有限個の解が求められる。したがって、求めた各伝搬定数に対して電磁場分布が規定される。0 次、1 次、…の TE モードを TE0、TE1、…と呼ぶ。

上記の平面導波路では 1 次元的に光を閉じ込め (x 方向)、一方向に伝搬させた (z 方向) が、本研究で用いた細線導波路は 2 次元的な光閉込めを伴う。細線コア領域は周辺のクラッド領域よりも高い屈折率を持つため、伝搬光はコアへ閉じ込められる。クラッド領域が一様な誘電体の場合には、伝搬モードの電磁場成分を書き下すことができる。本研究で設計・実装した細線導波路

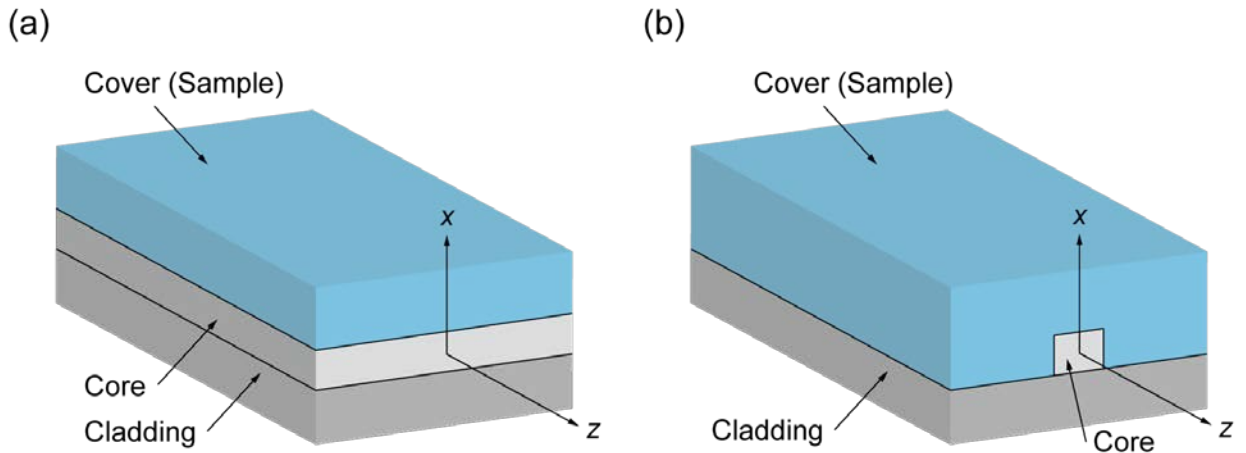


Fig. 2.1 (a)平面導波路、(b) 細線導波路の模式図。コア領域に閉込められた光は z 軸に沿って伝搬する。

はコア領域となる細線構造が下部クラッド薄膜の上に形成され、細線の3側面が水などの誘電体と接する (Fig. 2.1(b))。この程度の簡単な導波構造であっても、一般に伝搬モードの解析解は求めることが難しいため、数値計算により電磁界分布を算出する方法が取られる。

数値計算により得られる各モードの伝搬定数から、導波路コア領域をエネルギー損失なく伝搬するモード (導波モード) とクラッド領域の電磁界が振動するためにエネルギー損失を伴うモード (放射モード) が求められる。TE₀ および TM₀ は常に導波モードとなるため、基底モード (Fundamental mode) とも呼ばれる。基底モードのみを動作させる条件を満たした導波路を単一モード光導波路 (Single mode waveguide) と呼ぶ。導波路の幅・高さを単一モード導波路条件よりも大きくすると、複数モードが同時に伝搬する光導波路となり、多モード光導波路 (Multimode waveguide) となる。

2.3 数値計算の原理

光素子設計は種々の導波構造の伝搬光分布計算を必要とする。節 2.2 で触れたように細線導波路や DC の伝搬モードの解析解は一般には求められないため、有限差分法 (Finite difference method) を基礎とした数値計算手法が用いられる。導波路構造モデルを1辺の長さが波長の 1/10 程度の直方体 (グリッド) により分割し、その微小領域内で差分化された Maxwell 方程式の解から、任意の構造体中の電磁界分布を計算する。数値計算には米国 Synopsis 社が提供する電磁界シミュレーションソフトウェアパッケージ Rsoft® を用いた。本節では、数値計算に利用した計算ソフトウェア BeamPROP、FullWave、FemSIM の計算原理である有限差分ビーム伝搬法 (Finite Difference Beam Propagation Method: FD-BPM)、有限差分時間領域 (Finite Difference Time Domain: FDTD) 法、有限要素法 (Finite Element Method: FEM) についてそれぞれ説明する。

FD-BPM 計算は集積化光デバイスの伝搬光計算で最も多用される手法である^{2,3}。しかし、これは光伝搬方向に沿った一方向の計算であるため、反射を考慮に入れねばならない素子設計には FD-BPM を適用することはできない。反射のある領域の解析には、FDTD 法が適する。FDTD 法は電磁場の伝搬の様子を空間・時間的に可視化できるという大きなメリットがあり、可視光 (波長 400 ~ 800 nm) を扱う場合には、サブミクロンからマイクロメートルスケールの解析領域を対象とする問題では効率的な解析が可能だが、一般に BPM 法と比較して計算時間が圧倒的に長い。したがって、設計するデバイス領域全体を光反射の有無などを考慮に入れて分割し、光の伝搬方向や素子機能に基づいた計算手法の使い分けが計算時間の短縮に寄与する。FEM は高屈折率差の導波構造の解析において強力な手法である。導波路の断面構造のみに起因した特性 (固有モードの伝搬定数など) の評価に向く。

2.3.1 FD-BPM

BPM は単一波長を持つ伝搬波が満たす波動方程式の近似式を数値的に解く手法である。伝搬波が満たす波動方程式は Helmholtz 方程式:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + k(x, y, z) \phi = 0 \quad (23)$$

で一般的に表される。取り扱う関数が電場の場合、波数 $k_0 = 2\pi/\lambda$ を用いて、 $E(x, y, z, t) = \phi(x, y, z) e^{-i\omega t}$ とすれば、問題の解は屈折率 n の空間分布により決まることが読み取れる。光伝搬方向 (ここでは便宜上 z 軸とする) に沿った急な位相変化を伴う点は伝搬光計算における解の精度に問題をもたらす。そのため、 $\phi(x, y, z)$ の伝搬により緩やかに変化する成分とそれ以外とを次式:

$$\phi(x, y, z) = u(x, y, z)e^{i\bar{k}z} \quad (24)$$

を用いて分離する。ここで、 \bar{k} は関数 ϕ の位相変化の平均値を表すため、参照波数と呼ばれる。式(23)、(24)を用いると伝搬光の緩やかに変化する成分についての Helmholtz 方程式：

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + 2i\bar{k}\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + (k^2 - \bar{k}^2)u = 0 \quad (25)$$

が導出される。式(25)は関数 u で表される点を除けば、Helmholtz 方程式と同じである。ここで関数 u が z 変化に対して極めて緩やかに変化すると仮定すると、式(25)の初項は第2項に比べて無視できる程小さいと言える。この近似を緩慢変化包絡線近似 (Slowly varying envelope approximation) と呼び、得られる以下の近似式は放物型偏微分方程式 (Parabolic partial differential equation)：

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{i}{2\bar{k}} \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + (k^2 - \bar{k}^2)u \right\} \quad (26)$$

となる。これが3次元 BPM 計算の基本方程式である。入射波 $u(x, y, z=0)$ を与えることで、 $z(>0)$ 方向への伝搬光変化が計算できる。

BeamPROP では Crank—Nicolson 法に基づいた有限差分法と BPM との統合方法である FD-BPM が用いられる。有限差分法では、電場の振動面に垂直な伝搬方向に沿った離散的な点における関数を考える。離散化されたある z 平面における電場分布が与えられた時、1つ隣の z 平面における電場分布を計算することができる。この計算を逐次的に実行し、導波路構造全体に適用することで、3次元的な電磁場分布を得ることができる。 z 方向に沿った n 番目の分割平面上のグリッド i における関数 u_i^n を想定する。式(26)は n 番目と $n+1$ 番目の平面に挟まれた領域で以下の差分方程式：

$$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta z} = \frac{i}{2\bar{k}} \left\{ \frac{\delta^2}{\Delta x^2} + \left(k \left(x_i, z_{n+\frac{1}{2}} \right)^2 - \bar{k}^2 \right) \right\} \frac{u_i^{n+1} + u_i^n}{2} \quad (27)$$

で表される。ここで、 δ^2 は2次の差分作用素を表し、 $\delta^2 u_i = (u_{i+1} + u_{i-1} - 2u_i)$ 、 $z_{n+1/2} \equiv z_n + \Delta z/2$ である。式(27)から得られた 3×3 正方行列の逐次計算結果を用いると、関数 u_i から u_{i+1} が算出される。FD-BPM 数値計算では、上述の差分方程式の取扱い以外に、境界条件の設定、偏光情報の導入方法、2方向伝搬、BPM を用いたモードの解法 (伝搬定数の算出) など重要な要素があるが、ここでは FD-BPM 計算の根幹となる差分方程式導出の説明に留める。詳細な FD-BPM 計算の解説は文献 [Scarmozzino, 2000]などを参照されたい⁴⁻⁵。

2.3.2 FDTD

Maxwell 方程式の1つである式(1)は①磁場の時間的な微分係数は電場の空間的な微分係数より導出可能 (電場についても同様)、② x, y, z について巡回対称性がある、ことを示している。FDTD 法はグリッドによる計算モデルの分割と時間を変数として含む Maxwell 方程式の中央差分近似による空間変数と時間変数の分離が計算原理の要点である。近似方程式に電場・磁場を順次代入することで時間軸に沿って展開する電磁場のベクトル解が得られる。

FDTD 法における差分方程式の導出には、Yee セル⁶を用いた方法が最も一般的であり、3次元空間を距離 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ で分割されたグリッドにおける電場 \mathbf{E} および磁場 \mathbf{H} を計算する。時間は離散的な値 Δt に分割される。計算ステップを示す整数値を n として、時刻 $t = n\Delta t$ における電場 \mathbf{E} 各成分と時刻 $t = (n + 1/2)\Delta t$ における電場 \mathbf{H} 各成分を計算する。例えば、時刻 $t = n\Delta t$ における電場 \mathbf{E} は時刻 $t = (n - 1)\Delta t$ における電場 \mathbf{E} と時刻 t における磁場 \mathbf{H} の空間変化量の項を加えることで得られる。この方法により、整数値 i, j, k で割り当てられる任意のメッシュ点における電磁場成分($E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z$)に関する6つの方程式が導出できる。 H_x および E_x に関する方程式は、例えば、次式：

$$H_x^{n+1/2}(i,j,k) = H_x^{n-1/2}(i,j,k) + \frac{\Delta t}{\mu \Delta z} \{E_y^n(i,j,k) - E_y^n(i,j,k-1)\} - \frac{\Delta t}{\mu \Delta y} \{E_z^n(i,j,k) - E_z^n(i,j-1,k)\} \quad (28)$$

$$E_x^{n+1}(i,j,k) = E_x^n(i,j,k) + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta y} \{H_z^{n+1/2}(i,j+1,k) - H_z^{n+1/2}(i,j,k)\} - \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta z} \{H_y^{n+1/2}(i,j,k+1) - H_y^{n+1/2}(i,j,k)\} \quad (29)$$

となる。電場 \mathbf{E} と磁場 \mathbf{H} を時間差 $\Delta t/2$ だけずらして算出するリープ・フロッグ的な取り扱いにより、これらの方程式から時間発展的な電磁場分布が計算できる。計算領域の境界条件には Perfectly matched layer (PML)⁷や Periodic boundary conditions (PBC)などが用いられる。FDTD 法の基礎に関する記述は教科書[Taflove, 1994]を参照されたい⁸。

2.3.3 FEM

FEM は構造断面における屈折率分布から伝搬モードとそれに対応する伝搬定数（固有値）を計算できる。例えば、磁場計算の際には、次の Maxwell 方程式：

$$\nabla \times \varepsilon_r^{-1}(\nabla \times \mathbf{H}) = k_0^2 \mathbf{H} \quad (30)$$

と \mathbf{H}^* との外積を考え、次の評価関数：

$$F = \int_S \{(\nabla \times \mathbf{H})^* \cdot \varepsilon_r^{-1}(\nabla \times \mathbf{H}) - k_0^2 \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}^*\} dx dy \quad (31)$$

を定義する。ここで S は計算領域を指す。この評価関数の変数 a_i が $\partial F / \partial a_i = 0$ を満たす場合、行列の固有値問題に帰着する。この評価関数は計算領域全体と外部との境界全体に渡って計算される必要があるため、FDTD法と同様に計算領域を長方形メッシュで分割し、評価関数を積分値ではなく分割領域毎の計算値の積算として近似する。これにより、任意の構造中の電場・磁場の固有モード分布と対応する伝搬定数 β が算出できる。

2.4 近接場光センサ

平面導波路型光センサは1980年後半にLukoszらが報告した平面導波路表面の近接場光による屈折率検出の研究に端を発する⁹⁻¹⁰。以来、近接場光の化学・バイオ検出応用がなされてきた。

近接場光検出の原理について、伝搬光が閉込められた導波路のコア＝クラッド界面にはクラッド領域側に指数関数的に減衰する電場成分が存在する。近接場成分の内、導波路表面から30-100 nmの浸透距離（Skin depth）の範囲は外部媒質の屈折率 n_{clad} やセンサ表面への吸着分子層

(Adsorbate layer) の屈折率 n_{ad} や厚み t_{ad} を鋭敏に感じ取り、伝搬モードの等価屈折率 n_{eff} (Effective refractive index) の変化として現れる。等価屈折率は伝搬光の位相速度 v_p を用いて次式：

$$v_p = \frac{c}{n_{eff}} \quad (32)$$

で表される。等価屈折率は n_{clad} , n_{ad} , t_{ad} に加えて動作波長 λ 、導波路幅 w 、導波路高さ h 、コア領域の屈折率 n_{core} 、偏光に依存する。等価屈折率は FEM 計算結果として得られる伝搬定数から $n_{eff} = c\beta/\omega$ として算出できる。位相速度変化から等価屈折率変調を検出するシステムは数多くの干渉計を用いて試みられてきた。Fig. 2.2 は近接場光センサ動作原理の概念図である。等価屈折率 n_{eff} の変化要因によりバルク検出と表面検出に大別できる (Fig. 2.2 (b))。生体分子の導波路表面への吸着に伴い、近接場成分が伝搬モードの等価屈折率に変化を与える様子を示す。ここでは細孔などの無い平滑な導波路を想定し、例えばコア領域への物質拡散は無視できるものとする。等価屈折率変化は次式：

$$\Delta n_{eff} = \left(\frac{\partial n_{eff}}{\partial t_{ad}} \right) \Delta t_{ad} + \left(\frac{\partial n_{eff}}{\partial n_{ad}} \right) \Delta n_{ad} + \left(\frac{\partial n_{eff}}{\partial n_{clad}} \right) \Delta n_{clad} \quad (33)$$

で一般化される。バイオセンシングにおいては表面吸着層の膜厚変化に対するセンサ感度が最も重要である。ここでは検出対象分子が均質な薄膜 ($t_{ad} \ll \lambda$) を形成し、TE モードと仮定する。導出の詳細は Tiefenthaler らが報告した文献に記載されているので、ここでは結果のみを用いると、等価屈折率と接着層膜厚との関係は次式：

$$\frac{\partial n_{eff}}{\partial t_{ad}} = \left(\frac{n_{core}^2 - n_{eff}^2}{n_{eff} d_{eff}} \right) \left(\frac{n_{ad}^2 - n_{clad}^2}{n_{core}^2 - n_{clad}^2} \right) \quad (34)$$

で与えられる。ただし、 d_{eff} は導波路コアの有効厚さを表す。実際のバイオセンサにおいては、表面吸着層の膜厚よりも表面に吸着した分子の重量を問題とするため、検出対象分子の表面被覆率 (Surface coverage) が他の検出系とのセンサ性能比較を行う際に有効な数値である。式(33)の右辺初項を用いると表面被覆率変化と等価屈折率変化は次式：

$$\Delta \Gamma = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t_{ad}} \right) \left(\frac{\partial t_{ad}}{\partial n_{eff}} \right) \Delta n_{eff} \quad (35)$$

で表せる。表面被覆率 Γ はタンパク質濃度 c を用いて次式：

$$\Gamma = t_{ad} \left(\frac{n_{ad} - n_{core}}{\frac{\partial n_{ad}}{\partial c}} \right) \quad (36)$$

で与えられる¹¹。また、式 (36) の偏微分係数は

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t_{ad}} = \frac{n_{ad} - n_{core}}{\frac{\partial n_{ad}}{\partial c}} \quad (37)$$

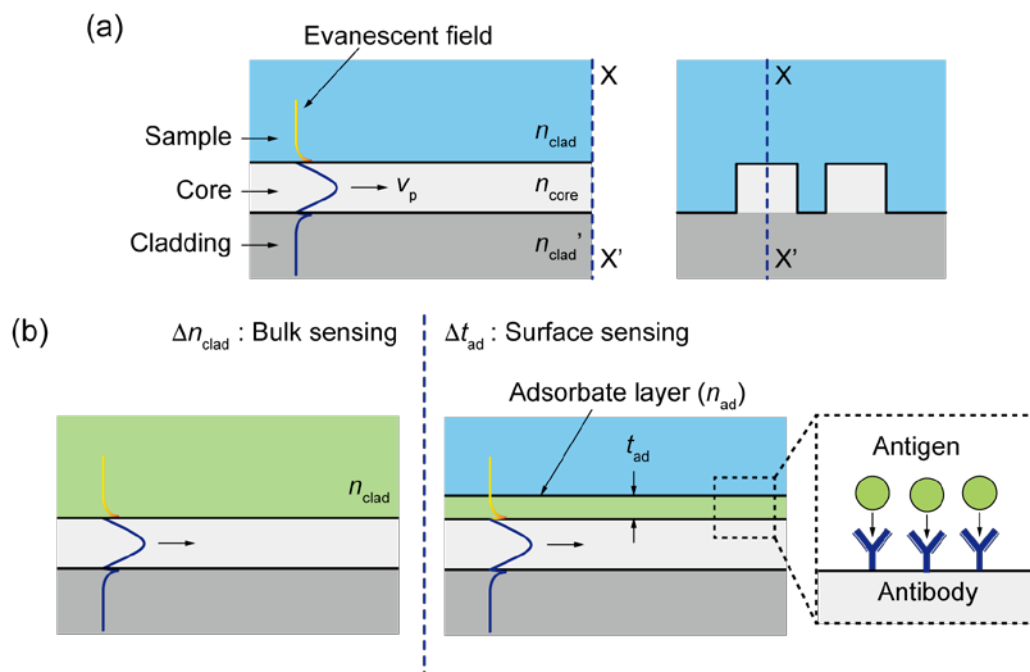


Fig. 2.2 (a)近接場光センサの動作原理。導波路コア層に沿った光は位相速度 $v_{p,1}$ で伝搬する。等価屈折率変化に伴い位相速度が遅くなる ($v_{p,2} < v_{p,1}$)。 (b) 位相速度の遅延は サンプル屈折率変化 Δn_{clad} (バルク検出) や接着層膜厚変化 Δt_{ad} (表面検出) により引き起こされる。

である。式(28)右辺の分母 $\frac{\partial n_{\text{ad}}}{\partial c}$ と n_{ad} は 0.188 mL/g、1.45 が文献値として知られている¹²。

2.5 モード結合理論における方向性結合器(DC)

光導波路のセンサ応用には電場分布や伝搬定数などの基本特性を知る必要があるが、一般的な構造を解析できる理論は存在しない。対象とする導波路構造が既知の構造（基準構造）に近い場合やこれらの複合体とみなせるとき、基準構造の解を元にして解を組み立てることができる。導波路解析におけるこのようなアプローチをモード結合理論と呼ぶ。ここでは、モード結合理論に基づいた DC の動作原理とセンサ利用方法について述べる。

2.5.1 DC のモード結合方程式

DC は波長程度の間隔を隔てて配置された 2 本の導波路からなる (Fig. 2.3)。個別導波路が十分に離れて相互作用がない場合には、各導波路はそれぞれの固有モードを伝搬させるが、2 つの導波路をその間隔が数波長程度まで接近させて平行に並べると、光は二つの導波路間を往復する。これを平行光導波路間のモード結合という。これは各導波路の近接場成分が互いに影響を及ぼしあい、導波路間の光パワー移行が生じるために起きる。近接場成分は微量であるため、他方の光導波路内で新たな定在波が形成されるためには導波路 A の近接場成分が導波路 B 内で長距離にわたって同位相で寄与する必要がある。2 つの光導波路構造が等しく、両導波路の伝搬定数が等しい場合、両導波路でのモード電界の伝搬方向周期も等しくなる。平行導波路における一方向に伝搬する光波結合に着目して、導波路 A、B を z 方向に伝搬する光のモード結合を考える。導波路間の間隔を介して行われるモード結合を考慮に入れた電場を以下の式：

$$R(\mathbf{r}, t) = A(z)E_A(x, y)e^{i(\omega t - \beta_A z)} \quad (38)$$

$$S(\mathbf{r}, t) = B(z)E_B(x, y)e^{i(\omega t - \beta_B z)} \quad (39)$$

で表す。ここで、 $E_j(x, y)$ ($j = A, B$) は各導波路が独立して存在すると仮定した場合の電場、 β_j は個別導波路での伝搬定数、 ω は角周波数、 $A(z)$ 、 $B(z)$ はモード結合による電界の変化分を表す。両導波路は単一モード導波路であり、導波路間は弱結合であると仮定する。モード結合による電場変化は両波の線形結合で表せ、平行光導波路間でのモード結合方程式、結合系の伝搬定数 ($m = 1, 2$)、結合系の固有関数：

$$\frac{d}{dz} \begin{pmatrix} R \\ S \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} \beta_A & \kappa_{AB} \\ \kappa_{BA} & \beta_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ S \end{pmatrix} \quad (40)$$

$$\beta_m = \frac{(\beta_A + \beta_B) \pm \delta\beta}{2} \quad (41)$$

$$\delta\beta \equiv \sqrt{(\beta_A - \beta_B)^2 + |2\kappa_{AB}|^2} \quad (42)$$

$$\left[\frac{S(z)}{R(z)} \right]_m = \frac{-(\beta_A - \beta_B) \pm \delta\beta}{2\kappa_{AB}} \quad (43)$$

がそれぞれ得られる。ここで、 κ_{ij} は2導波路間のモード結合定数であり、 $\kappa_{AB} = \kappa_{BA}^*$ を満たす。この一般式は平行光導波路の解析において、定性的な電場の振舞いを記述する。

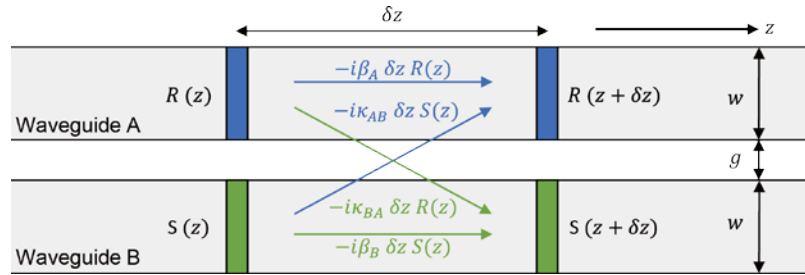


Fig. 2.3 幅 w 、導波路間距離 g の平行導波路における電場移行の様子。

2.5.2 固有モード（偶・奇モード）と DC の光強度分布

節 2.5.1 では平行導波路のモード結合を個別光導波路での固有モードを基準としたが、これを1つの結合系固有モードとして整理すると、DCの固有モードである偶モード・奇モードが導出できる。

モード結合係数 κ_{AB} が z に依存しない定数のとき、結合系の伝搬定数と電界振幅比はともに z に依存しない。これは固有モードの電界成分比を適切に選べば、両導波路を含む DC は新しい固有モードを形成できることを意味する。式(40)における右辺の行列はその固有値（伝搬定数）を対角成分に持つ2行2列の行列 M

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} (\beta_A - \beta_B) + \delta\beta & 2\kappa_{AB} \\ 2\kappa_{BA}^* & -(\beta_A - \beta_B) - \delta\beta \end{pmatrix} \quad (44)$$

を用いて、次のように対角化できる：

$$\frac{d}{dz} \begin{pmatrix} R \\ S \end{pmatrix} = -i\mathbf{M} \begin{pmatrix} \beta_1 & 0 \\ 0 & \beta_2 \end{pmatrix} \mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} R \\ S \end{pmatrix} \quad (45)$$

式(45)に左から行列 \mathbf{M}^{-1} を掛けると、結合系の光波伝搬を表す式

$$\frac{d}{dz} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} = -i \begin{pmatrix} \beta_1 & 0 \\ 0 & \beta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} \quad (46)$$

のように対角行列で表示できる。ここでは、 β_m ($m = 1, 2$) は式(41)に示した伝搬定数であり、結合系の固有モードの電界 E_m を

$$\begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} = \mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} R \\ S \end{pmatrix} \quad (47)$$

とおいた。

本研究で想定する DC は個別導波路の形状が等しく、またモード結合定数が変換の方向によらず等しいと仮定できる。入射端で光が導波路 A のみに入射される場合に限定すると、これらの仮定は $\kappa_{AB} = \kappa_{BA} (= \kappa)$, $\beta_A = \beta_B (= \beta)$, $A(0) \neq 0, B(0) = 0$ で表される。このとき、伝搬定数 β_1 (β_2) に対応する固有モード E_1 (E_2) は偶（奇）モードとなる (Fig. 2.4)。

式(40)の解を求めるために電界振幅 R, S が共通因子 $\exp[-i(\beta + \kappa)z]$ を持つと仮定すると、 R, S が自明解以外の解を持つための条件から、モード方程式が解ける。距離 z 伝搬後の前進波の相対光強度は

$$\left| \frac{A(z)}{A(0)} \right|^2 = \cos^2(\kappa z) \quad (48)$$

$$\left| \frac{B(z)}{A(0)} \right|^2 = \sin^2(\kappa z) \quad (49)$$

と表せる。これらの式から、平行導波路中の一方向の導波路 A にのみ光が入射されたとき、個別導波路における光強度がそれぞれ伝搬とともに距離

$$L_c = \frac{\pi}{2\kappa} = \frac{\pi}{\beta_1 - \beta_2} = \frac{\lambda}{2(n_{\text{eff}, 1} - n_{\text{eff}, 2})} \quad (50)$$

ごとに周期的に変化する。この L_c を結合長 (coupling length) と呼ぶ。ここで $n_{\text{eff}, m}$ は伝搬定数 β_m に対応する等価屈折率を表す。

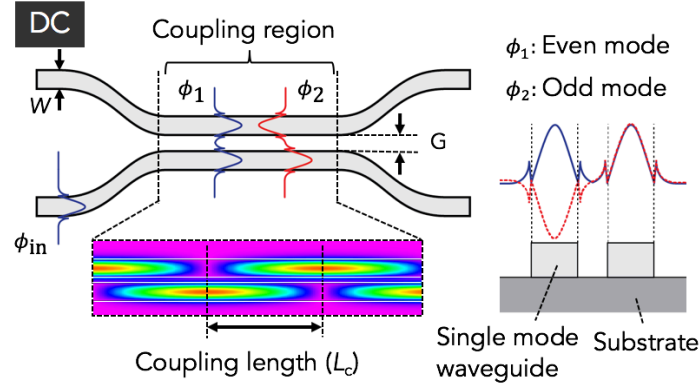


Fig. 2.4 DC と偶・奇モードの模式図。

2.5.3 光干渉計としての DC

干渉は「光強度分布の合計が個別の光強度分布の総和に等しくなる 2 つ以上の光波の相互作用」と定義される¹³。干渉計とは、電磁場干渉を利用して距離、温度、圧力などの物理量を高精度に測定する装置である。一般的な干渉計は位相の揃った光を 2 本の光路へ分岐後、一方を検出用光路、他方を参照用光路として使用することで、2 光路間の位相差を検出する。この文脈では、本研究で用いた DC は 2 光路を持たない点で一般の干渉計とは異なるが、節 2.5.2 で説明したように、クラッド領域屈折率変化 Δn_{clad} に対応した 2 つの固有伝搬モード間の相互作用を検出する点で DC もまた光干渉計と言える。本節では、偶・奇モード間の光干渉により DC の光伝搬方向に沿った信号強度分布が得られることを説明する。

式(38)、(39)、(47)から偶および奇モードの電場分布 E_1 および E_2 は次式：

$$E_1(\mathbf{r}, t) = E_{10} e^{i(\omega t - \beta_1 z)} \quad (51)$$

$$E_2(\mathbf{r}, t) = E_{20} e^{i(\omega t - \beta_2 z)} \quad (52)$$

で表される。 E_{10} および E_{20} は偶モードおよび奇モードの電場分布初期値である。強度分布 I は電場の振幅の 2 乗に比例するため、次式のように書ける。

$$\begin{aligned} I &= |E|^2 = E \cdot E^* \\ &= (E_1 + E_2)(E_1 + E_2)^* \\ &= E_1 E_1^* + E_2 E_2^* + E_1 E_2^* + E_2 E_1^* \end{aligned} \quad (53)$$

ここで、*は複素共役を示す。 $E_1 E_1^* = I_1$ 、 $E_2 E_2^* = I_2$ なので、末尾 2 項の干渉部分を計算すると

$$\begin{aligned} E_1 E_2^* + E_2 E_1^* &= E_{10} \cdot E_{20} \{ e^{i(\beta_1 - \beta_2)z} + e^{-i(\beta_1 - \beta_2)z} \} \\ &= 2 E_{10} \cdot E_{20} \cos(\beta_1 - \beta_2)z \\ &= 2 \sqrt{I_1 I_2} \cos(\beta_1 - \beta_2)z \end{aligned}$$

となる。したがって、強度分布は次式：

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\beta_1 - \beta_2)z \quad (54)$$

となる。偶・奇モードの電場強度積分値は一致するので、 $I_1 = I_2 = I_0$ とおくと、DC の z 方向に沿った強度分布は次式：

$$I = 4I_0 \cos^2 \left\{ \frac{(\beta_1 - \beta_2)z}{2} \right\} \quad (55)$$

で表される。これは式(48)の結果と一致する。本研究での信号強度は式(55)を規格化し、0から1の間で変化する値とした。

実装された DC 型干渉計は DC 末端に出力用単一モード導波路が 2 本接続され、導波路端面から 2 信号強度が CCD カメラなどで撮影される。2 信号強度の比は式(55)に示した I に対応する。偶・奇モード間の等価屈折率差（位相速度の差）は、動作波長 λ 、DC 全長 $z = L$ 、信号強度変化 ΔI を用いて次式：

$$\begin{aligned} \Delta n_{\text{eff}} &= n_{\text{eff},1} - n_{\text{eff},2} \\ &= \cos^{-1} \left(\frac{\lambda \sqrt{\Delta I}}{L} \right) \end{aligned} \quad (56)$$

で表される。式(35)、(37)、(56)を用いることで信号強度変化からセンサ表面のタンパク質被覆率を算出することができる。

参考文献

1. H. Kogelnik, [Guided-wave optoelectronics] Springer Berlin Heidelberg, 7-87 (1988).
2. K. Okamoto, [Fundamentals of optical waveguides] Academic Press, (2000).
3. K. Okamoto, "Progress and technical challenge for planar waveguide devices: silica and silicon waveguides," *Laser Photon. Rev.*, 6(1), 14-23 (2012).
4. R. Scarmozzino et al., "Numerical techniques for modeling guided-wave photonic devices," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 6(1), 150-162 (2000).
5. R. Scarmozzino, and R. M. Osgood, "Comparison of finite-difference and Fourier-transform solutions of the parabolic wave equation with emphasis on integrated-optics applications," *J. Opt. Soc. Am. A*, 8(5), 724-731 (1991).
6. K. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media," *IEEE Trans. Antennas. Propag.*, 14(3), 302-307 (1966).
7. J.-P. Berenger, "A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves," *J. Comput. Phys.*, 114(2), 185-200 (1994).
8. Allen Taflove, and S. C. Hagness, [Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method, Third Edition] Artech House, Norwood, MA(2004).
9. K. Tiefenthaler, and W. Lukosz, "Sensitivity of grating couplers as integrated-optical chemical sensors," *J. Opt. Soc. Am. B*, 6(2), 209-220 (1989).
10. W. Lukosz et al., "Output grating couplers on planar optical waveguides as direct immunosensors," *Biosens. Bioelectron.*, 6(3), 227-232 (1991).
11. J. A. De Feijter, J. Benjamins, and F. A. Veer, "Ellipsometry as a tool to study the adsorption behavior of synthetic and biopolymers at the air–water interface," *Biopolymers*, 17(7), 1759-1772 (1978).
12. H. A. Sober, R. A. Harte, and C. Chemical Rubber, [Handbook of biochemistry : selected data for molecular biology] Chemical Rubber, Cleveland, Ohio(1970).
13. E. Hecht, [Optics, 5th Edition] Pearson, (2016).

第3章

ポリマー導波路マルチモード干渉計の設計・作製

3.1 はじめに

平面集積型光干渉計は、多くの干渉計と同様にセンシング用光路と参照用光路間の位相差検出する方式を取っているために、センサ面積が 1 cm^2 を超えている。本研究は、DC 型干渉計センサを利用した検出領域の微小化および高感度化を最終目標とした。試作の容易なポリマー材料を用いた光導波路デバイス試作から始め、順に高精度な微細構造作製が可能なシリコン材料 (SiN および Si) を用いたデバイス設計・実装へと移行した。本章では、厚膜フォトレジスト SU-8 を導波路材料としたマルチモード干渉計 (Multi mode interferometer: MMI) の数値計算に基づく素子設計について述べる。続いて、微細加工技術を用いたデバイス実装とその実験的な検証結果について述べる。

本博士論文におけるバイオセンサの主要なトランスデューサは第 1、2 章で述べた DC である。DC 干渉計は第 4、5 章で言及されるが、本章では DC センサ設計の前段階としてポリマー材料からなる MMI センサについて述べる。本章の MMI は、数 100 nm のライン・スペースパターン形成が要求される DC と比較して、その構造上作製が容易という特徴がある。そのため、SU-8 MMI 試作を通じた平面導波路型光干渉計作製における課題の抽出が本章の目的である。SU-8 DC 干渉計の設計・作製と性能評価は、同研究室の博士学生である内山田健が行った。SU-8 DC の詳細は文献 [Uchiyama, 2015] を参照されたい¹。

3.1.1 SU-8 導波路

ポリマー材料は無機材料 (LiBbO_3 、Si、III-V 族半導体) と比較して、低コストかつ容易な作製プロセスで光導波路形成が可能という長所がある。また、周波数特性、電気光学定数、温度安定性の制御が容易である点も注目すべき点である²。ポリマー導波路形成手法として、フォトリソグラフィ以外に反応性イオンエッチング (Reactive ion etching: RIE)^{3,4}、光ブリーチング⁵、イオン注入⁶が挙げられる。これらはマスクを利用した作製法か、多数のプロセスステップが関わる。一方で、レーザー描画⁷、電子線描画^{8,9}、陽子線描画¹⁰、などの直描プロセスは、マスクレスかつ安価なデバイス試作に向く。

本章では、厚膜フォトレジスト SU-8 を導波路コア材料として使用した。SU-8 はネガ型の化学増幅型感光材であり、1989 年に IBM により開発・特許取得された EPON® SU-8 エポキシレジン (Bisphenol A noborac) が主成分である¹¹。SU-8 は UV、電子線、X 線、陽子線の照射により高い架橋密度、化学耐性、温度安定性 (ガラス転移点 $T_g > 200^\circ\text{C}$) を持つ構造となる。これは照射エネルギーにより SU-8 内の酸化剤からプロトンが発生し、架橋・硬化が起こることに起因する。また、SU-8 は可視光領域 ($400\text{--}800\text{ nm}$) および近赤外領域 ($800\text{--}1500\text{ nm}$) で高い光透過性を示す¹²。

SU-8 導波路形成には電子線描画を用いた。MMI センサの基本素子は波長 635 nm で動作する単一モード導波路である。細線導波路中にサブミクロン波長の光を閉じ込め、基底モードのみを伝搬させるためには、細線導波路の断面寸法も同程度のオーダーとなる。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の精度を要求する厚さ・幅の制御は i 線コンタクトアライナーでは技術的に困難であるため、電子線描画装置の利用が必須である。電子線描画を用いた SU-8 細線パターン形成は厚さ 100 nm 、幅 30 nm 、ピッチ 380 nm のライン・スペースが実現されている¹³⁻¹⁵。

SU-8 細線導波路構造の基本動作特性・センサ応用検証に関して、数多くの研究が報告されてい

る^{12, 16-19}。ただし、単一モード条件と作製プロセスとの兼ね合いから、近赤外光（1300-1550 nm）での使用を想定したセンサの報告例が多い。一例を挙げると、Shew らは、SU-8 細線導波路からなるマッハ・ツェンダー型干渉計を形成し、波長 1330 nm を用いてバルク屈折率検出（ 10^{-9} g/L NaCl 水溶液）を実証した²⁰。

3.1.2 マルチモード干渉計(MMI)

MMI は幅 w の単一モードの入出力用導波路が中央のマルチモード導波路領域に接続する構造を取る（Fig. 3.1）。本章で取り扱う MMI はセンサ領域における基底=1 次モードの光干渉を利用するため、マルチモード領域の幅は後述するように $2w$ とした。入射用導波路の伝搬光 $\phi_{in}(x)$ はマルチモード領域で複数の高次モード $\phi_i(x)$ に変換される。マルチモード領域の伝搬光は次式：

$$\phi(x) = \sum_i c_i \phi_i(x) \quad (1)$$

で表される。ここで、 i はモード次数、 c_i は励起定数である。マルチモード領域では、各モードが異なる進行速度で伝搬するが、この伝搬速度はマルチモード領域周辺部分のクラッド屈折率に依存する。このモード毎に異なる伝搬速度により光路に沿った各モードの位相変調が引き起こされる。電磁場分布は各モードの干渉に応じて変化する。全ての伝搬モードが 2π の位相変化を迎えた場合、光強度分布は入射光強度分布と一致する。この状態が実現されるまでに要する光伝搬距離を自己投影距離と呼び、一定の伝搬距離 $d = 3L_\pi/4$ の光伝搬後に周期的に引き起こされる。この L_π はビート長（Beat length）と呼ばれ、次式：

$$L_\pi = \frac{\pi}{\beta_0 - \beta_i} = \frac{\lambda}{n_{\text{eff},0} - n_{\text{eff},i}} \quad (2)$$

で定義される。ここで、 β_i はモード i の伝搬定数を、 $n_{\text{eff},i}$ は等価屈折率を表す。伝搬モードの等価屈折率はクラッド領域屈折率に依存する、つまりビート長はクラッド屈折率変調を反映すると

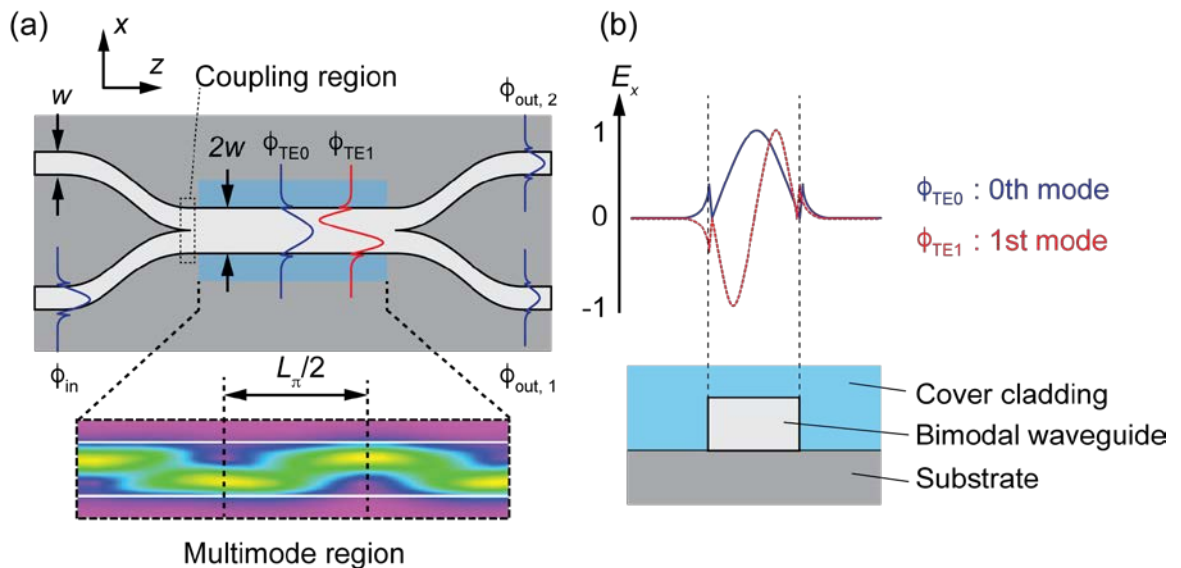


Fig. 3.1 MMI の(a)上面図とセンサ領域の電磁界分布、(b)マルチモード領域断面図。

言える。基底=1次モード間の光干渉を用いる場合には、 $i=0, 1$ のみを考慮に入れば良く、ビート長と DC 結合長 L_c との対応関係は $L_\pi = 2L_c$ となる。

3.2 SU-8 MMI センサの数値計算による設計

本節では、SU-8 MMI の設計に向けたシミュレーションによるセンサ構造設計に関して述べる。MMI は、マルチモード領域における基底モード (TE0) と 1 次モード (TE1) 間の干渉に基づく。センサ構造は 3 領域に分けられる：中央の干渉計領域は 2 つの TE モードが伝搬し、入出力用単一モード導波路が干渉計領域を挟むように接続されている。全領域は等しいコア厚さに固定したため、干渉計領域は基板に並行な方向へ導波路幅によってそのマルチモード伝搬状態を実現する。Fig. 3.2(a) は、マルチモード干渉計センサの設計に用いた計算モデルを表す。 x 方向に広がった TE0・TE1 モードにより、導波路とセンサ表面に吸着する物質との相互作用が可能となる。この図から、デバイス領域内部の設計に際して、2 つの重要な設計箇所があることが分かる。それは、単一モード導波路からマルチモード導波路へのモード遷移とその逆の遷移である。この遷移は入射部分と出射部分の導波路接続領域 (Coupling region) の設計に依存する。

原理的には、TM 偏光の方が TE 偏光よりもマルチモード干渉計におけるセンサ感度が高くなる点は注意すべきである。これは、導波路コアから外部媒質への近接場染み出し距離が長いために生じる (コア・クラッド界面での電場垂直方向の境界条件に起因する)。しかし、最終的なセンサ感度は、これ以外の設計要素であるカットオフ周波数、導波路断面寸法、結合効率 (Coupling efficiency) が影響する。したがって、これら全ての要素の相互作用を考慮に入れたセンサの設計が必要である。導波路断面寸法はカットオフ周波数に直接影響を及ぼし、さらに重要なことには、デバイス作製条件・精度にも関わる。

マルチモード領域の両端では、TE0 と TE1 との重ね合わせの結果生じた光分布が 2 本の出射用単一モード導波路へと結合し、出射導波路端面から取得される近視野像中の信号強度 (s_1 および

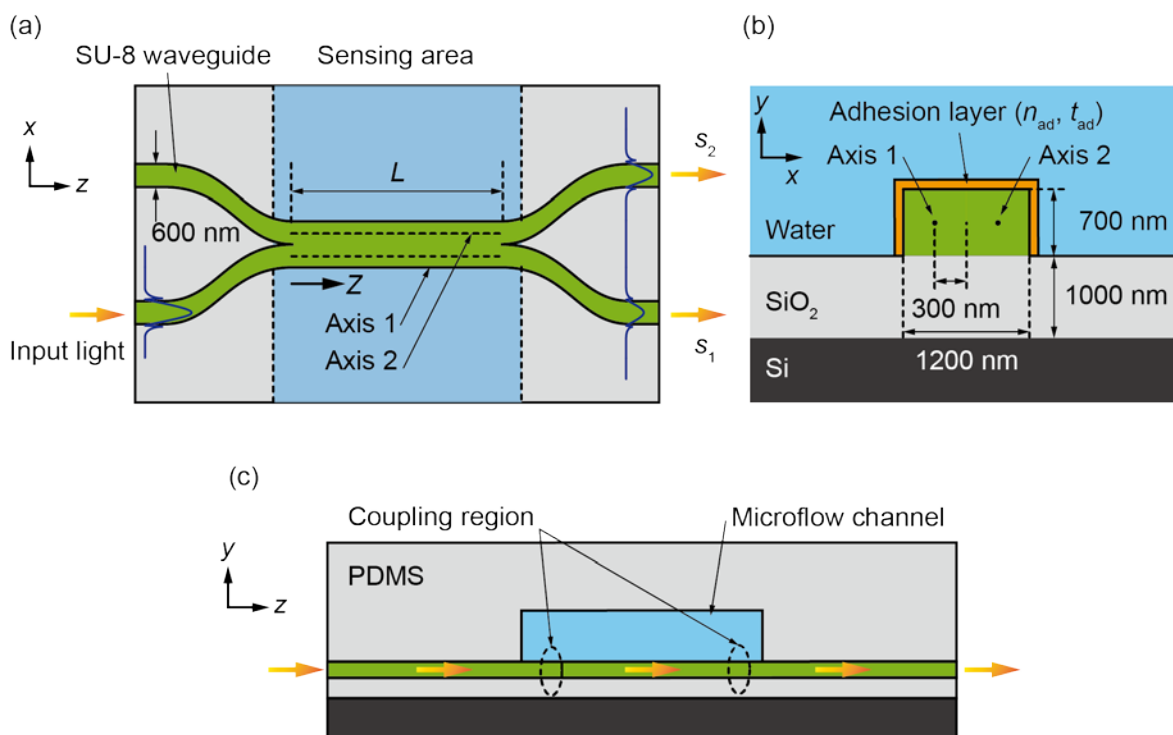


Fig. 3.2 MMI センサの計算モデル (a)上面図、(b)マルチモード領域断面図と接着層、(c)側面図。

s_2) となる。多くの干渉計では信号の取り出しに干渉縞の変位量を用いるが、今回提案する干渉計では、この2信号強度比を解析する。本デバイスでは、2信号強度比を次式で定義する：

$$I_i = \frac{S_i}{S_1 + S_2} \quad (i = 1, 2) \quad (3)$$

近視野像は出射用導波路端面に対物レンズで焦点をあわせ、CCD カメラで撮影される。この手法では、簡便な光実験装置でセンサ表面への物質吸着現象の経時計測が可能となる。

計算モデルにおいて、波長 635 nm で動作する細線導波路を想定し、コア材料を SU-8、下部クラッド材料を SiO_2 ($n = 1.46$) とした。この動作波長におけるコア・クラッドの屈折率はそれぞれ 1.598、1.457 とした²¹。センサ領域直上のクラッドは水 ($n = 1.33$) とした。入出力用導波路周辺は不純物の吸着やノイズの光伝搬への悪影響を軽減する必要がある。そのため、これら導波路周辺のクラッド材料は polydimethylsiloxane (PDMS, $n = 1.42$) を想定した。数値計算は、RSoft に含まれるモデリングソフト RSoft CAD、FD-BPM 計算ソルバー BeamPROP、モード計算ソルバー ModePROP、FEM 計算ソルバー FemSIM を用いた²²。一部の計算は、Computer Simulation Technology (CST)社製 CST studio suite FDTD solver を用いた²³。

3.2.1 SU-8 導波路のカットオフ条件

導波路断面寸法はデバイス作製条件を考慮に入れて選択する必要がある。可視光動作の場合、導波路の幅および高さは、それぞれ最低 100 nm、400 nm は必要となるが、材料の粘度やリソグラフィ精度による制約がある。Micro Chem 社製 SU-8 は粘性の異なる SU-8 2 から SU-8 25 が入手可能であるが、最も粘度の低い SU-8 2 は回転数 7500 rpm のスピコートにより膜厚 700 nm が実現できることを実験的に確かめている。したがって、SU-8 細線導波路の高さは 700 nm とし、この条件下での各伝搬モードのカットオフ条件（ここでは、ある伝搬モードの存在を許容する最大の導波路幅を指す）を算出した。

SU-8 細線導波路カットオフ条件検討モデルにおいては、光伝搬方向を z 軸に取り、幅 w_{wg} 、高さ h_{wg} ($= 0.7 \mu\text{m}$)、全長 $L = 1024 \mu\text{m}$ の SU-8 細線導波路の中心が原点 O を通るように配置し、その下に厚さ $2 \mu\text{m}$ の SiO_2 層が接している。幅 $10 \times w_{wg}$ 高さ $10 \times h_{wg}$ の入射光フィールドは座標 $(x, y, z) = (w_{wg}/2.1, 0, 0)$ に設置した。セルサイズは $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ として $6.4 \mu\text{m} \times 4.0 \mu\text{m} \times 1024 \mu\text{m}$ 計算領域を立方体に分割し、FD-BPM 法により各 w_{wg} に対する TE および TM モードの等価屈折率を計算した。Fig. 3.2(b)は TE および TM モードにおける SU-8 細線導波路の等価屈折率分散曲線である。各モードの分散曲線と下部クラッド酸化膜の屈折率 1.46 との交点がカットオフ幅を表す。この曲線からクラッド材質が PDMS、水、空気でのカットオフ条件はそれぞれ、820 nm、950 nm、1100 nm であった。したがって、クラッドが PDMS の場合であっても単一モードが保証されるためには、 $w_{wg} = 820 \text{ nm}$ 以下であれば良いことが示された。デバイス実装においては加工精度を考慮に入れるためカットオフ幅よりも 30% 程度小さい値を採用する。したがって、細線導波路の導波路幅は 600 nm とすれば、単一モードが保証できると結論付けられる。同様にして、TM モードではクラッド材質が PDMS、水、空気でのカットオフ条件はそれぞれ、810 nm、850 nm、980 nm となり、TM モードでの単一モード導波路幅は 620 nm となる。また、TE 1 モードのカットオフ条件は、クラッド材質が PDMS、水の場合でそれぞれ 1250, 1440 nm であった。これより、マルチモード領域幅 1200 nm は TE2 モードを励起せずに TE0・TE1 モードのみを伝搬させられることを

確認した。2本の600 nm幅細線導波路をマルチモード領域に接続することができ、MMIの実現可能性が示された。

3.2.2 MMIの基本特性—DCとの比較

内山田が報告したSU-8 DCは2本のSU-8細線導波路（幅600 nm、高さ700 nm）がギャップ幅300 nmの間隔で並走する構造であった¹。SU-8 MMIのマルチモード領域は幅1200 nmである。DCの信号分割比を決める値である結合長（ L_c ）は、偶・奇モードの等価屈折率により定義される値であり、厳密にはマルチモード干渉計では定義されない。ここではSU-8 MMIをDCの導波路間隔を0へ収束させた極限状態として定義することで、MMIがDCに類似したセンサ挙動を示すことをFD-BPM計算により示す。

Fig. 3.3(a右)は、DC構造の計算モデルを表す。DCを構成する2本のSU-8細線導波路は距離 g だけ隔たれて酸化膜上に配置される。一方の細線導波路には入射光導波用のアーム導波路（全長10 μm ）が接続され、この導波路末端中心に w （=600 nm）、高さ h の入射光フィールド（Gaussian波形）を設置した。導波路周辺の媒質は水（ $n=1.33$ ）とした。Fig. 3.4 (a)のグラフは、ギャップ距離 g を0～300 nmの間で変化させた時の L_c をプロットしたグラフである。TEおよびTMモードの場合、導波路高さ $h=600, 700$ nmの場合、をそれぞれ計算した。実装デバイスにおけるSU-8細線導波路高さは700 nmを想定しているが、僅かなプロセス条件変化によりSU-8膜厚が変わる可能性がある。導波路高さの結合長への影響を見積もるためにこの条件を含めたが、グラフから導波路高さの誤差100 nmに対する結合長のずれは極めて小さい（誤差 $\pm 2 \mu\text{m}$ ）と言える。また、TE・TMモードによる結合長の差は誤差 $\pm 0.1 \mu\text{m}$ に収まることが確認できた。TEモード、 $g=300$ nmの時は $L_c=62 \mu\text{m}$ となり、これは既報のSU-8 DCの水クラッドでの結合長60 μm と極めて良い一致を示している（この値はCST studio FDTD solverによる計算値）。モード結合理論によると、DCのギャップ距離の増加に伴い結合長 L_c は次式：

$$L_c = \frac{\pi}{2\kappa} = \frac{\pi\beta w_{\text{eff}}}{2k\sqrt{n_{\text{core}}^2 - n_{\text{clad}}^2}} \exp\left\{\left(g + \frac{w}{2}\right)\sqrt{\beta^2 - (n_{\text{clad}}k)^2}\right\} \quad (4)$$

で表されるように指数関数的に増加する。 κ は2本の対称導波路間のモード結合定数、 n_{core} は導波路コア領域の屈折率、 n_{clad} は周辺媒質の屈折率、 β は伝搬定数、 w_{eff} は近接場成分の存在範囲を含めた導波路幅（実際の導波路幅より大きい）、 k は波数をそれぞれ表す。指数関数（ $y=A\exp(Bx)$ ）によるフィッティング結果は $R^2=0.999$ 、 $A=7.05$ 、 $B=7.1 \times 10^{-3}$ であった。SU-8 MMIを「DCの導波路間隔を0へ収束させた極限状態」として定義としたため、SU-8 MMIの結合長を $L_c=7.05 \mu\text{m}$ とする。Fig. 3.4 (b)にはマルチモード領域（幅1200 nm、高さ700 nm）における電場の x 成分 E_x の断面分布を示した。

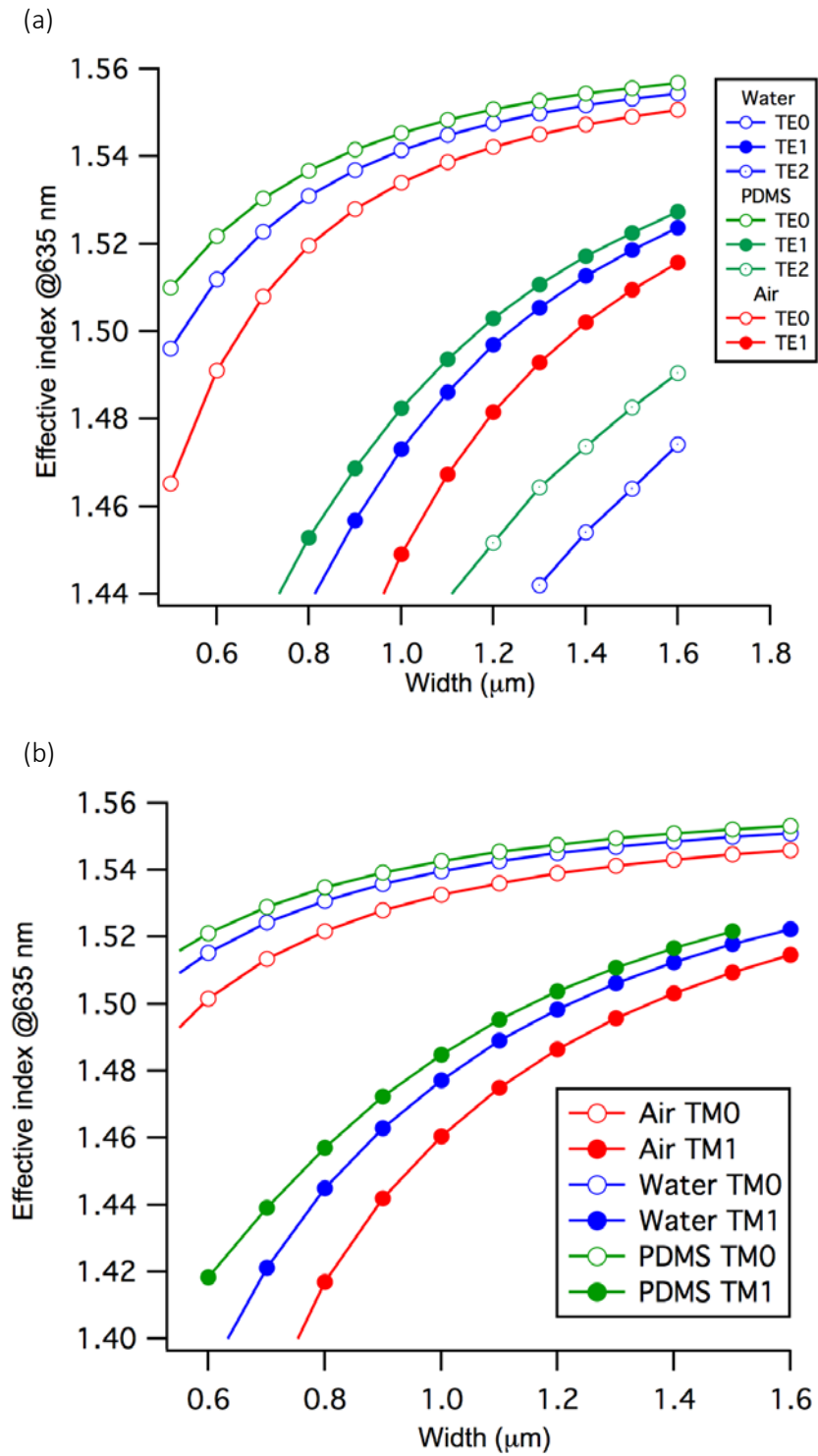


Fig. 3.3 (a) TE モード、(b)TM モードでの等価屈折率の分散曲線。下部クラッド屈折率 $n = 1.46$ と分散曲線との交点となる導波路幅がカットオフ幅となる。

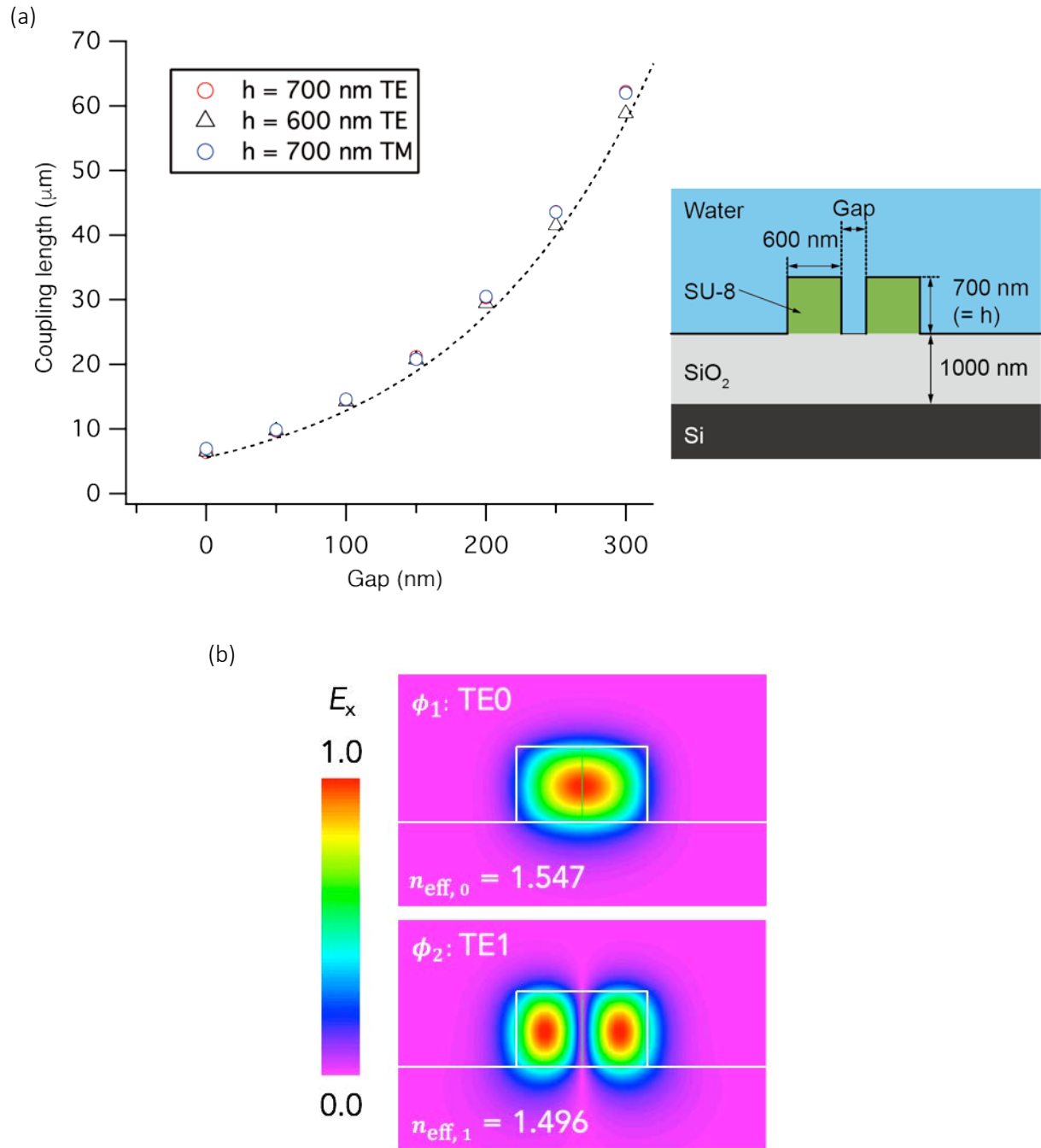


Fig. 3.4 (a) SU-8 DC の結合長のギャップ距離依存性と MMI における結合長。 (b) TE0・TE1 モードのマルチモード領域断面における電場 x 成分分布。

3.2.3 MMI センサのバルク屈折率 n_{clad} 依存性

バルク屈折率とはセンサ周辺全体のクラッド屈折率（例：微小流路中のバッファ溶液の屈折率）を指す。バルクセンサ感度とは、マルチモード領域周辺屈折率 n_{clad} の一様な変化の検出感度を意味し、 n_{clad} 変化に依存した各モードの等価屈折率変化と関係付けられる。この MMI におけるバルクセンサ感度は次式を用いて導出できる²⁴：

$$\eta_{\text{bulk}} = \frac{\partial(\Delta n_{\text{eff}})}{\partial n_{\text{clad}}} \quad (5)$$

$$\Delta n_{\text{eff}} = n_{\text{eff},1} - n_{\text{eff},0} \quad (6)$$

ここで、 Δn_{eff} は TE0 と TE1 の等価屈折率の差である。最終的なセンサ感度はマルチモード領域全長 L により決まるが、 η_{bulk} は最終的なセンサ感度において導波路断面形状を反映するパラメタである。等価屈折率変化に起因したセンサ感度は干渉計領域終端での TE0 と TE1 モード間の位相差 $\Delta\phi$ に影響を与え、2つの信号強度変化として検出される：

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\Delta n_{\text{eff}}L}{\lambda} \quad (7)$$

$$S_{\text{bulk}} = \frac{\partial(\Delta\phi)}{\partial n_{\text{clad}}} = \frac{2\pi L}{\lambda} \eta_{\text{bulk}} \quad (8)$$

ここで λ は真空中での動作波長を、 S_{bulk} はバルクセンサ感度をそれぞれ表す。

この MMI は 2 つの信号強度変化からモード間の位相差を読み取る。センサ感度評価のために計算すべき値である TE0・TE1 モードの等価屈折率は FEM 計算により求められるため、導波路断面における屈折率分布からセンサ感度を見積もられる。FD-BPM 計算では、実際に導波路構造中の伝搬光を数値計算するため、出力信号強度変化を直接計算することができる。本節では、FEM および FD-BPM 計算によりそれぞれ位相差と信号強度変化に基づいたセンサ感度評価を行った。

FEM を用いた感度評価 Fig. 3.2(b)に示した導波路断面モデルを用いて FEM 計算を実行し、各モードの等価屈折率を求めた。クラッド屈折率 n_{clad} に依存した TE0=TE1 間の等価屈折率差 Δn_{eff} のプロットを Fig. 3.5(a)に示す。最小二乗法によるフィッティングの結果から、 n_{clad} と Δn_{eff} の間には線形性があることが示された ($R^2 = 0.998$)。グラフの傾きから、導波路断面のみにより決まるセンサ感度は $\eta_{\text{bulk}} = 5.5 \times 10^{-2}$ を得た。デバイス全長 $L = 1 \text{ mm}$ に固定した場合でのバルクセンサ感度は、 $S_{\text{bulk}} = 79.5 \times 2\pi \text{ (rad)}$ となる。

導波路幅は単一モード導波路からマルチモード導波路への光結合度に影響を与え、信号強度変化の明瞭さに関わるため、実験的なセンサ感度に影響を与える。今回計算したポリマー導波路における基底モードから高次モードへの光結合度は、マルチモード領域幅が 850 nm 以上では 10% を超えることが Ramirez らにより報告されており、1200 nm の導波路幅は検出信号強度の観点からも適切と言える。Fig. 3.5 (b)はマルチモード領域導波路幅 w に依存したバルクセンサ感度を表すグラフである。 $w = 850 \text{ nm}$ 以上では w の増加に伴いセンサ感度は減少する傾向にある。ギャップレス DC としてデバイスを機能させるためには幅 1200 nm 以上が必要となるが、1200 nm はセンサ感度

の観点からも最適と結論付けられる。

FD-BPM を用いた感度評価 Fig. 3.2(b)に示したように、幅 1200 nm のマルチモード領域の中心軸から x 方向に ± 300 nm ずつオフセットを取った軸（軸 1、2 とする）に沿った光強度分布を FD-BPM 計算により調べた。計算結果に基づいて、SU-8 MMI の基本的なセンサ特性を説明する。クラッド屈折率 (n_{clad}) を 1.33 から 1.35 へ変化させた場合の光強度分布と差分信号を Fig. 3.6 に示した。1.33 ~ 1.35 の間で変化させた場合の、規格化光強度のマルチモード領域全長 L 依存性を示した図が Fig. 3.7(a)である。グラフから、クラッド屈折率増加に伴う MMI 結合長 L_c の伸長が読み取れる。DC はクラッド屈折率増加により結合長が減少し、この点が MMI（ギャップレス DC）と DC との大きな相違点と言える。Fig. 3.7 (b)は(a)における信号強度分布の差分を示す。期待される信号変化は短周期で極小・極大を持つ振動波である。ここで注目すべきは、全長 $L = 0 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲では、それより L が長い領域に比べて、信号強度変化の曲線が滑らかではない。これは後述する結合効率の問題に関連する。この領域を屈折率センサとして使用する場合には、不安定な動作となることが予想される。

$L = 0 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲で $n_{\text{clad}} = 1.33 \sim 1.35$ まで 0.025 刻みで変化させた場合の光強度分布を Fig. 3.7 (a)-(b)に示した。SU-8 DC では実際のバイオセンシングに用いた素子長は水クラッドでの結合長の 10 倍となる $540 \mu\text{m}$ を採用したため、比較のために MMI でも結合長 ($\sim 7 \mu\text{m}$) の 10 倍となる $L = 73 \mu\text{m}$ における光強度変化に着目する (Fig. 3.7(b))。Fig. 3.7(c)はマルチモード領域全長 $L = 73 \mu\text{m}$ での規格化光強度変化の $n = 1.33$ からの屈折率変化量に対するプロットである。0.01 の屈折率変化に対して光強度が 0.03 OIU 程度変化すると言え、検出可能な光強度変化が 0.005 程度であることを考慮すると、ギャップレス DC は 10^{-2} の屈折率変化が十分に検出可能であることが示唆される。また、クラッド屈折率変化依存した規格化強度には線形性があり、フィッティング直線の傾きは 21.2 OIU/RIU であった。

3.2.4 MMI センサのの接着層屈折率 n_{ad} ・膜厚 t_{ad} 依存性

タンパク質などの生体関連分子がマルチモード導波路の表面で相互作用を起こす場合、分子吸着により近接場成分の存在領域において屈折率変化が各伝搬モード特性に影響を与える SU-8 MMI のバイオセンサ応用においては、検体分子を特異的に結合させるリガンド分子のセンサ表面への修飾が必須である。表面センサ感度はリガンド分子層（接着層）の膜厚と関連付けられる。表面センサ感度は次式で定義される：

$$\eta_{\text{surface}} = \frac{\partial(\Delta n_{\text{eff}})}{\partial t_{\text{ad}}} \quad (9)$$

ここで、 t_{ad} は接着層の厚みを表す。式（6）を元にとすると、表面センサ感度は次式で表せる：

$$S_{\text{surface}} = \frac{\partial(\Delta\phi)}{\partial t_{\text{ad}}} = \frac{2\pi L}{\lambda} \eta_{\text{surface}} \quad (10)$$

また、近接場成分のクラッド領域への染み出し深さ δ_i ($i = 0, 1$) は近接場減衰率 α_i の逆数として定義される：

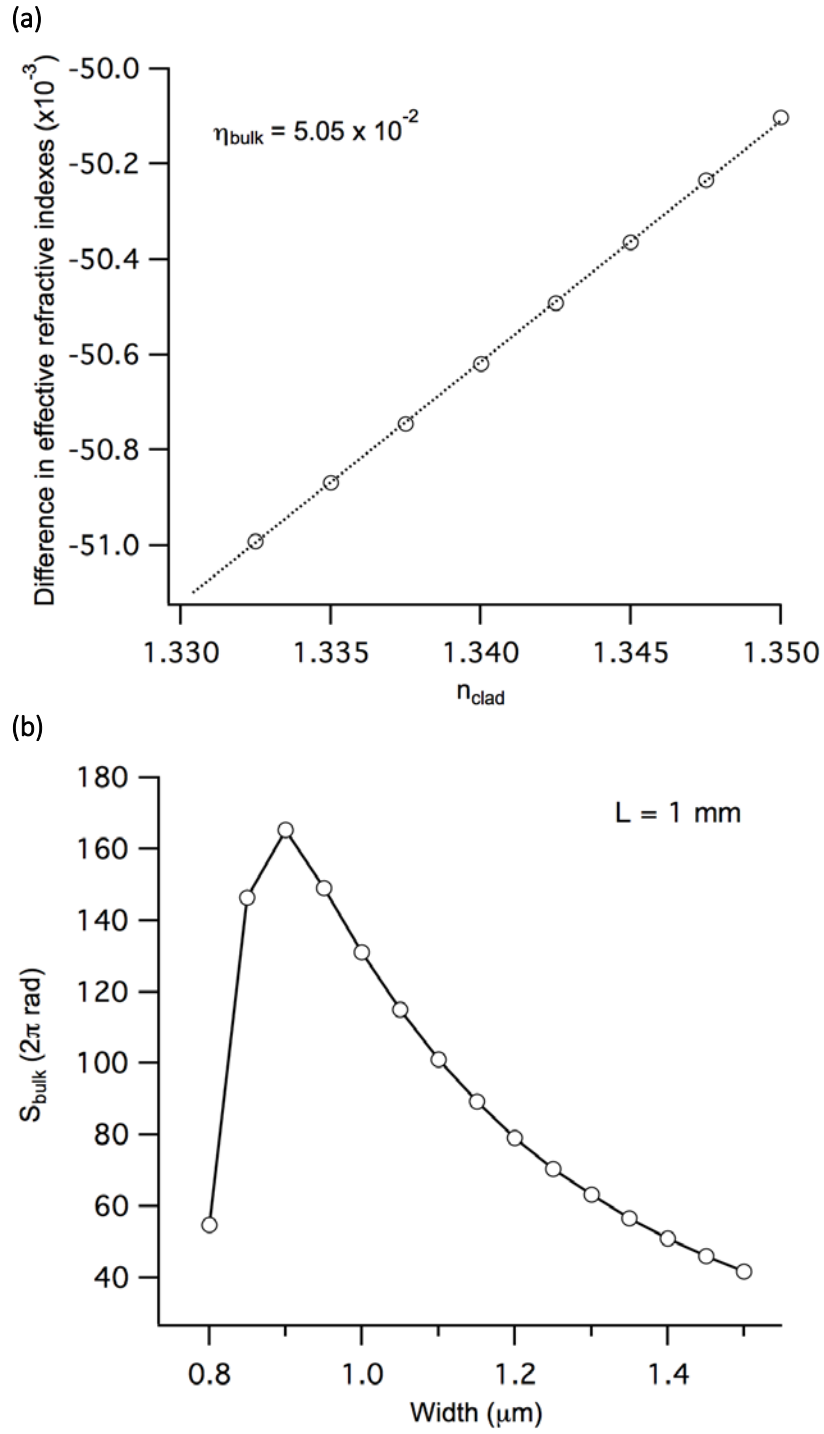


Fig. 3.5 (a) TE0・TE1 モードの等価屈折率差 $\Delta n_{\text{eff}} = n_{\text{eff},1} - n_{\text{eff},0}$ のクラッド屈折率 n_{clad} 依存性。マルチモード領域の幅は 1200 nm、高さは 700 nm とした。(b) マルチモード領域幅 w に依存したセンサ感度の変化。センサ全長は $L = 1$ mm とした。

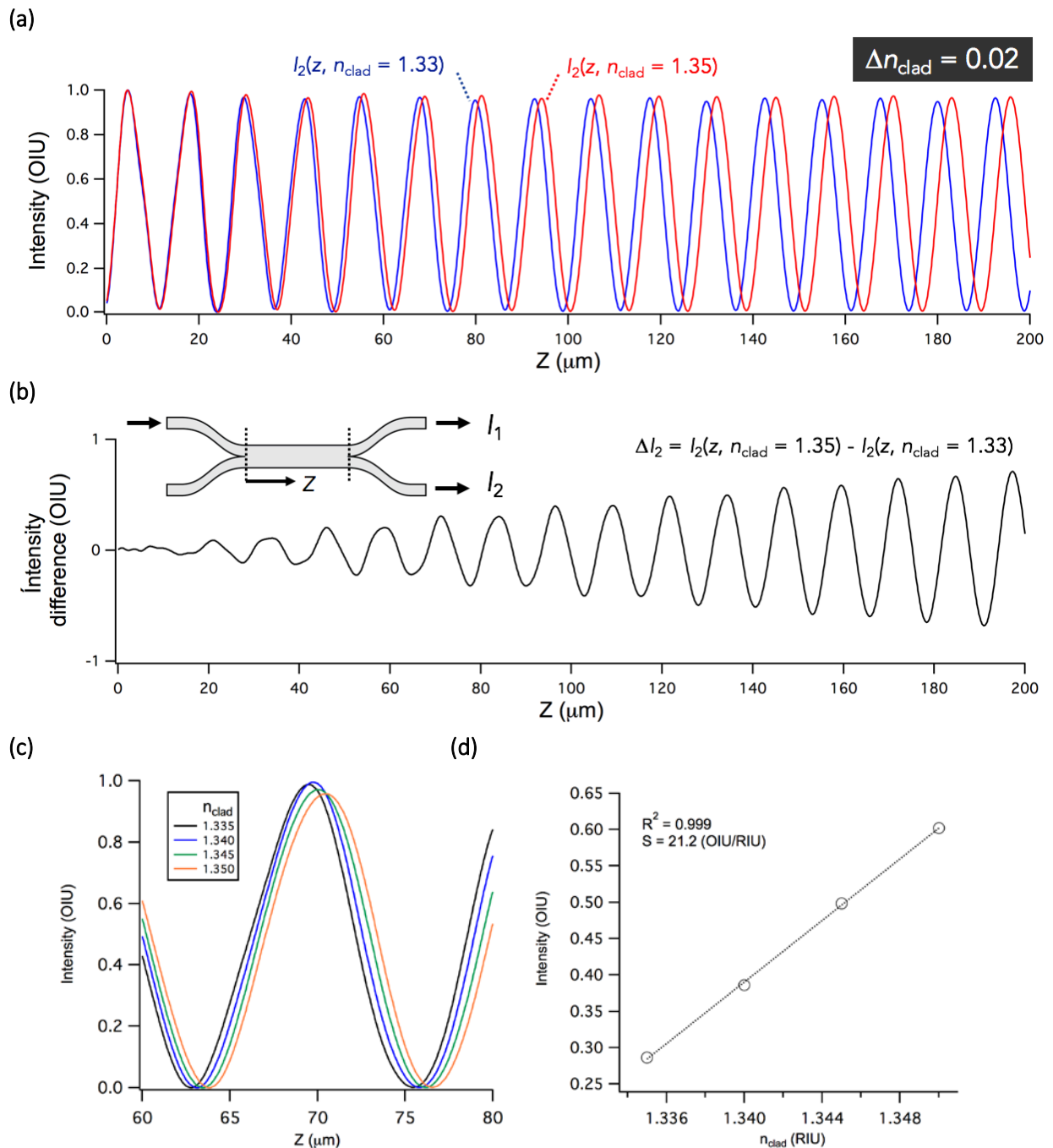


Fig. 3.6 (a) クラッド屈折率変化 ($n_{\text{clad}} : 1.33 \Rightarrow 1.35$) に対するマルチモード領域内の軸 1 および 2 に沿った光強度分布。(b) 差分として得られる信号強度変化。(c) (a)の $Z = 60 \sim 80 \mu\text{m}$ を拡大図。(d) $L = 73 \mu\text{m}$ におけるクラッド屈折率に依存した信号強度変化。直線の傾きはセンサ感度を与える。

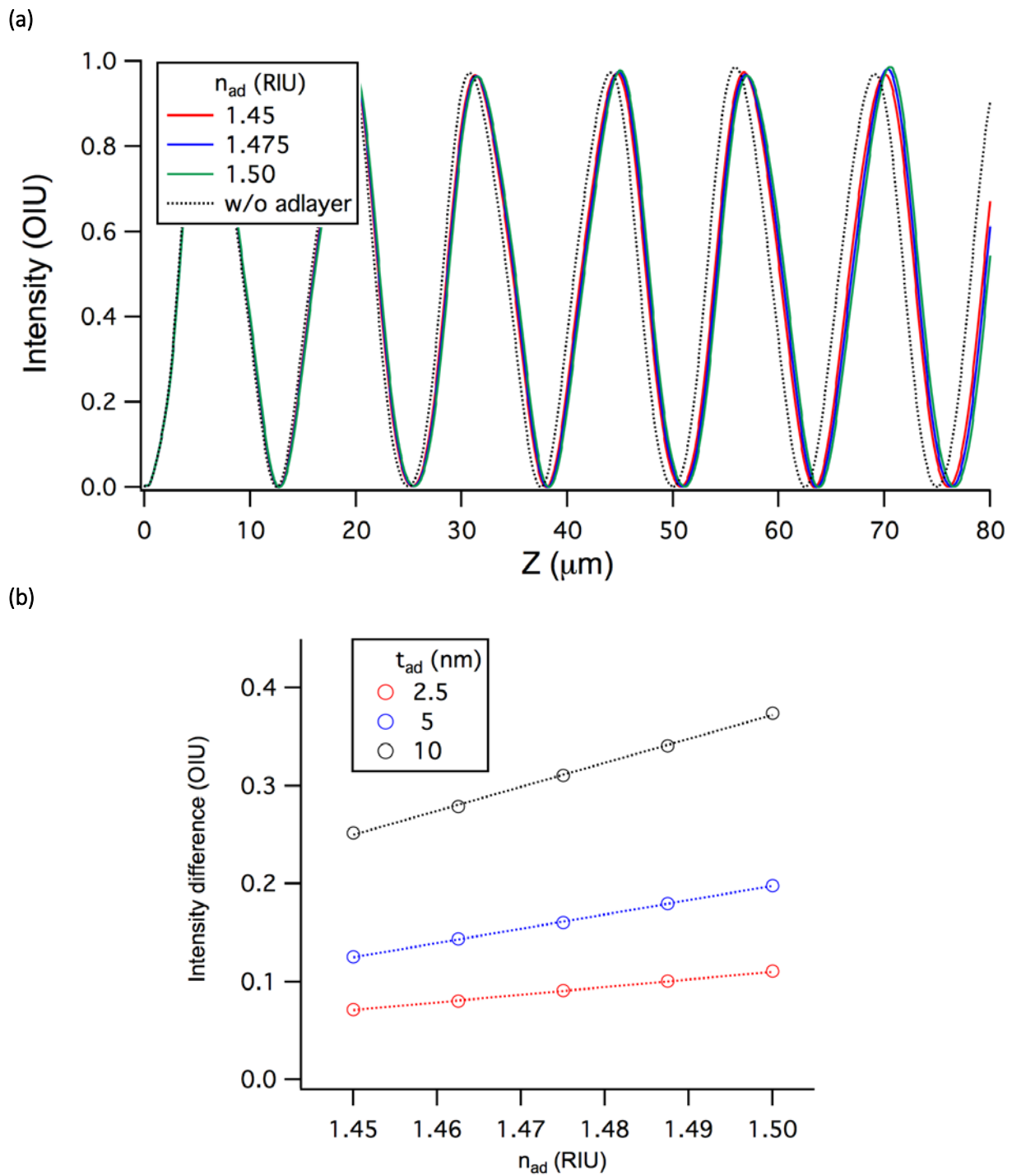


Fig. 3.7 (a)分子層の厚さと屈折率を変化させた場合の MMI デバイス全長 L に依存した信号強度分布。(b) デバイス全長 $L = 73 \mu\text{m}$ での分子層屈折率に応じた信号強度変化。

$$\alpha_i = \frac{1}{\delta_i} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_{\text{eff}, i}^2 - n_{\text{clad}}^2} \quad (11)$$

長い浸透距離は近接場成分がクラッド領域深くまで分布することを示す。

接着層屈折率の変化に対する軸 1 および 2 に沿った光強度分布を FD-BPM 計算により求めた。接着層屈折率は 1.45 を初期値として 1.5 まで変化させ、厚さは 2.5, 5, 10 nm の 3 水準とした。Fig. 3.7 (a) は接着層膜厚 10 nm での光強度分布である。破線は接着層形成前の状態（外部媒質が純水）を表す。接着層屈折率変化に対して節 3.2.4 での計算例と同様に結合長が伸長する傾向が見られた。マルチモード領域全長 $L = 73 \mu\text{m}$ に固定した場合の信号強度変化を接着層屈折率に対してプロットしたグラフを Fig. 3.7 (b) に示す。接着層膜厚を 2.5, 5, 10 (nm) とした場合において、各フィッティング直線の傾きから、センサ感度はそれぞれ 0.79, 1.46, 2.45 OIU/RIU と算出された。光学系のノイズ値が 0.01 OIU であることを考慮すると、この計算結果は SU-8 MMI が表面センシングに応用可能であることを示す。FEM 計算を用いると式(9)、(10)に対応する値はそれぞれ、 $\eta_{\text{surface}} = 6.44 \times 10^{-2}$ RIU/ μm 、 $S_{\text{surface}} = 46.5 \text{ rad}/\mu\text{m}$ となる。サンプルへの染み出し距離は $\delta_0 = 128 \text{ nm}$ 、 $\delta_1 = 148 \text{ nm}$ であった。

3.3 SU-8 MMI システムの作製

SU-8 MMI センサはマイクロ加工技術を用いて Si ウエハ上に形成された。本節では SU-8 MMI センサの作製方法について述べる。

3.3.1 MMI チップのレイアウト

SU-8 MMI センサはシリコンウエハ上に形成された。SU-8 細線導波路は熱酸化膜 (SiO_2) 上に形成された。 SiO_2 層は SU-8 コア領域への効率の良い光閉じ込めにより下部 Si 層への光漏洩を抑える役割を果たす。縦横 $22 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ のチップ内には幅 600 nm、高さ 700 nm の細線導波路から構成される MMI センサが最大 25 個配置させた。マルチモード領域（幅 1200 nm、全長 L ）の両端にはそれぞれ角度 5° で 2 本の細線導波路が接続され、入出力信号となる伝搬光を導波する。マルチモード領域全長 L は 6 から $30 \mu\text{m}$ とした。入出力用導波路間は $100 \mu\text{m}$ とし、近視野像中で十分に信号が分離できる距離とした。

3.3.2 MMI センサの作製プロトコル

デバイスの作製・評価に際して、以下の試薬および材料を使用した。本研究のデバイス作製は文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」の一環で提供されているオープンファシリティーの支援により実現した。

材料

- ・酸化膜 (2 μm) 付きシリコン基板 (直径 3 inch、厚さ 500 μm)
- ・アセトン (和光純薬工業株式会社)
- ・イソプロパノール (和光純薬工業株式会社)
- ・厚膜フォトレジスト SU-8 2 (Microchem, Newton, MA, USA)
- ・SU-8 用現像液 (Microchem, Newton, MA, USA)

装置

- ・超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10 (Merck KGaA, Germany)
- ・プラズマ重合装置 (PR500 ヤマト科学)
- ・スピンコーター (1H-D7 ミカサ)
- ・ホットプレート (アズワン)
- ・超音波洗浄機 (アズワン)
- ・スパッタ装置 CFS-4ES (芝浦メカトロニクス)
- ・電子線描画装置 ELS-7500EX (エリオニクス)
- ・電界放出型走査電子顕微鏡 (SU-8020 日立)

1. Si 基板の劈開

直径 3 inch の Si 基板から 24 mm 角の正方形 4 枚を切り出した。シリコンの(1,1,1)面に沿ってダイヤモンドカッターで 1 mm 程の傷をつけ、その部分を中心に開くようにして軽く力を加えることで基板表面に触れることなくウエハのトリミングができる。

2. Si 基板の洗浄

100 mL ビーカーにアセトン、イソプロパノール、Milli Q 水それぞれ 20 mL ずつ用意した。20×20 mm に劈開したシリコン基板をアセトン入りビーカーに浸した。ビーカーを 5 分間超音波洗浄機にかけた。同様の操作をイソプロパノール、Milli Q 水の順に行った。20 秒間の窒素ブローによって基板の水滴は飛ばされた。最後にプラズマ重合装置により酸素プラズマ処理を行った。洗浄条件は出力 100 W、酸素分圧 30 Pa、処理時間 1 min とした。

3. SU-8 2 のスピコート

洗浄済みのシリコン基板上にスピンコーターを用いて SU-8 2 ネガ型フォトリソレジストを 700 nm 成膜した。基板上の埃を窒素ブローにより取り除いた後、レジストを 5~6 滴 (基板面積の 70%~) 滴下してスピコートした。スピコート条件は、slope: 5 sec > 7500 rpm: 30 sec > slope: 5 sec とした。

4. SU-8 2 のプリベーク

SU-8 成膜後の基板はホットプレートを用いてベークした。ホットプレートは温度を安定させるために、ベーク 30 分以上前には昇温を開始した。プリベーク条件は、95 °C: 1 min とした。

5. 電子線描画

プリベーク後の基板を電子線描画装置の試料チャンバーに導入した。描画データ、描画条件のセットをした後に描画を開始した。この時レジストの描画からポストベーク、現像までの時間が一日以上空いてしまうと描画パターン範囲を超えてレジストの架橋が起こる。これは電子線の照射によって発生したプロトンの描画範囲外への拡散によるものである。

描画には以下の条件を使用した；加速電圧: 50 kV；ビーム電流: 0.1 nA；フィールドサイズ: 600 μm^2 ；ドーズ量: 3.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；ピッチ: (x, y) = (3, 3)。

6. SU-8 2 のポストベーク

描画の終了した基板はホットプレートを用いてベークした。プリベーク同様に温度を安定させるためにベーク 30 分以上前には昇温を開始した。ポストベーク条件は、95 °C: 1 min とした。

7. レジスト現像

通常の SU-8 レジストではポストベーク直後の現像は急激な温度変化を伴うためレジストへのクラックの原因とされている。本研究においてもポストベーク後 3 min 自然冷却を行った。その後現像・リンスを行った。100 mL ビーカー 2 つに SU-8 developer、1 つにリンス用としてイソプロパノールを各 30~40 mL 用意した。それぞれのビーカーに基板をピンセットで浸し、上記の順番に各 1 min ずつ撈拌した。最後に窒素ブローにより基板を乾燥した。

8. 断面露出と観察

現像後の SU-8 細線導波路構造は手順 1.の方法で断面を露出させ、スパッタリング装置により厚さ 5 nm の金薄膜形成後、走査電子顕微鏡で断面観察を行った。

3.3.3 微小流路チップの作製

SU-8 MMI センサへのサンプル導入には微小流路を用いた。流路チップの材料はシリコンの一種であるポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane: PDMS)であり、SU-8 鋳型を使用する標準的なフォトリソグラフィ技術により作製された。幅 1.0 mm の直線流路が MMI を含む導波路に直交するように積層された。直線流路の両端には貫通孔形成され、そこにシリコンチューブが接続された。溶液制御は、シリコンチューブに接続されたディスポシリンジ (テルモ) により行った。チップ作製手順の詳細は付録 Appendix 2 を参照されたい。

3.4 光入射・観察用の光学実験装置

光入射実験は、Fig. 3.8に示すように、スポット径 2 mm の TE モードのコリメートレーザー (波長 635 nm, 出力 5 mW, Edmund Optics, Barrington, NJ, USA)を対物レンズ (倍率 50×、焦点距離 4 mm、SPAHL-50、シグマ光機) で絞りスポット径を 10 μm とした上で直接、導線波路端面へ入射させることにより行った。入射光導入の際に必要なデバイスの位置調整は 6 軸ステージユニット (シグマ光機) を用いた。デバイス位置観測は、デバイス上面方向に取り付けられた対物レンズ (倍率

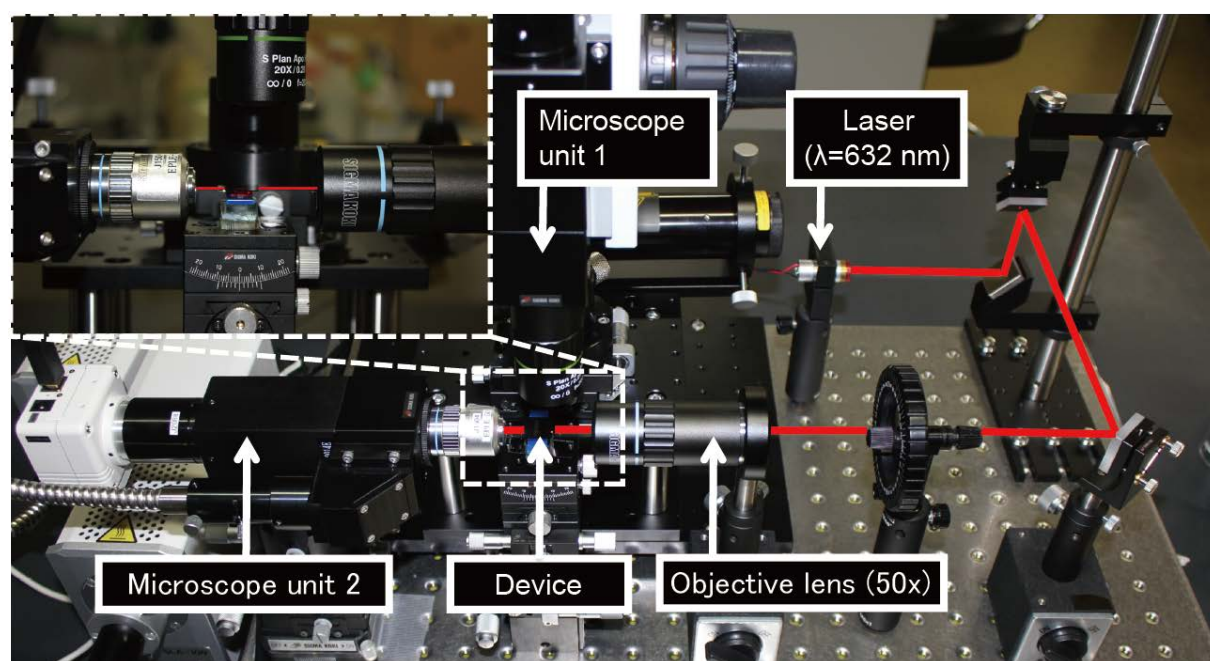


Fig. 3.8 光学実験装置。(左上)デバイス周辺の拡大図。

20×、焦点距離 10 mm、SPAHL-20、シグマ光機)を通した CCD カメラユニット (SKDCE-3、200 万画素、シグマ光機)を用いた。また視野内照明として、対物レンズ・CCD カメラ軸上に光ファイバーを通じた白色光源 (SLA-100、シグマ光機)を使用した。光導波路内を可視光が伝搬する場合、光導波路表面の粗さにより光が散乱するため、上方散乱光の観測により光入射デバイス毎の光の振る舞いが確認できる。また、出射端面からの直接光はデバイス側方に取り付けられた対物レンズ(倍率 50×、焦点距離 4 mm、EPL-50、シグマ光機)を介した CCD カメラユニット (SK-TC202USB-AT、200 万画素、シグマ光機)により観測した。2つの CCD カメラで撮影した静止画像及び動画は画像解析ソフトウェア Image J を用いて解析された。

3.5 結果と考察

3.5.1 SU-8 導波路の断面観察

SU-8 細線導波路構造を SEM により確認した。撮影した光導波路端面の SEM 像を Fig. 3.9 に示す。幅 10 μm を想定した入射側の直線導波路は SEM 視野内での寸法測定の結果から、高さは 705 nm、幅は 600 nm となり、想定寸法との誤差は縦横ともに 10-50 nm 程度であった。

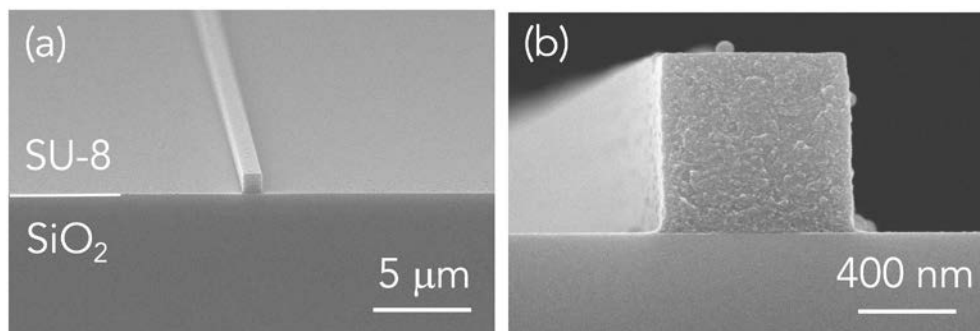


Fig. 3.9 (a) SU-8 細線導波路の劈開断面、(b)断面周辺の拡大図

3.5.2 デバイス全長に依存した信号強度分布と数値計算との比較

MMI からの信号強度はマルチモード領域全長 L とクラッド領域屈折率 n_{clad} に依存する。 $L = 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30$ (μm) の SU-8 MMI の出力信号を測定し、規格化光強度 I と L の関係を空気 ($n_{\text{clad}} = 1.00$) および純水 ($n_{\text{clad}} = 1.333$) の場合において解析した。Fig. 3.10 はクラッド領域が空気の場合での各 L に対する近視野像と対応する数値計算結果を示す。この範囲での L 増加に伴いマルチモード領域の断面の電磁界分布計算結果を反映した信号強度変化を示していることが分かる。近視野像の解析により得られた信号強度 I の L 依存性を示したグラフが Fig. 3.11 である。空気クラッドの場合には信号強度は FD-BPM 計算から予想される曲線と比較的よく一致していると言える (Fig. 3.11(a))。一方で、クラッド領域が水の場合には計算値との傾向にから大きく逸脱した。

3.5.3 考察—モードの結合効率

クラッド領域が水での信号強度 I のデバイス全長 L 依存性は FD-BPM の計算値から逸脱した原因について考察する。節 3.2.3 では FD-BPM 計算によりセンサ全長の短い SU-8 MMI の信号強度は屈折率変化に対して不安定な挙動を示すことが予想されたが、これが実験により裏付けられたと言える。本研究では高感度・少面積な光センサを目指しており、短い全長においてセンサ性能に支障が出ることは望ましくない。この不安定な挙動はモード間の結合効率により説明ができる。

モード間の結合効率は単一モード導波路の基底モードからマルチモード領域の高次伝搬モードへの光結合比率により決まる。マルチモード領域の伝搬モードの励起度は単一モード導波路中の基底モードと解析対象のモード間の電場成分の重なり積分により評価できる。マルチモード領域に接続された単一モード導波路は入力・出力側で対称であるため、結合領域（Coupling region）での電場についてのみ解析すればよい。伝搬モード m と n 間の直交関係はそれらの伝搬定数 β_m 、 β_n を用いて次式：

$$(\beta_m^2 - \beta_n^2) \iint_S \vec{e}_n \times \vec{h}_m \cdot d\hat{s} = 0 \quad (12)$$

で表される²⁵。ただし、 S は導波路断面を表す。マルチモード領域において励起されるモードの電磁場 (\vec{e}_n, \vec{h}_n) と単一モード導波路中の基底モードの電磁場 (\vec{E}, \vec{H}) との結合を考えると、

$$\vec{E} = \sum_i^N c_i \vec{e}_i + \text{radiation modes} \quad (13)$$

のように表せる。式(12)を用いると式(1)の励起定数は次式：

$$c_i = \frac{\iint_S \vec{E} \times \vec{h}_i \cdot d\hat{s}}{\iint_S \vec{e}_i \times \vec{h}_i \cdot d\hat{s}} \quad (14)$$

で表される。

SU-8 MMI では、Fig. 3.12 に示すように 単一モード導波路の入射波(ϕ_m)とマルチモード領域の基底・1 次モード伝搬波(ϕ_0, ϕ_1)の重なりを比較すると、1 次モードは重なり範囲が広いのに対して、基底モードは重なり範囲は十分でない。式(14)を用いると各モードの励起定数は $c_0 = 18\%$ 、 $c_1 = 40\%$ と計算できる。これはマルチモード領域での基底モードの励起は 1 次モードと比較して効率が低く、十分な強度を持った基底モードの励起には一定の伝搬距離が必要であることを意味している。Fig. 3.10(b)における測定値の理論値からの逸脱は基底モードの低い励起効率と短いセンサ全長に起因すると言える。したがって、SU-8 MMI のセンサ利用には Fig. 3.6 (b)の結果を考慮すると、少なくともマルチモード領域全長は 100 μm 以上にするべきという結論が導かれる。

3.6 まとめ

本章では、SU-8 を導波路コア材料とした MMI センサの数値計算によるデバイス設計、微細加工技術を用いたデバイス実装、屈折率分析に向けた初期検討について述べた。SU-8 導波路の単一モード条件、外部媒質屈折率変化に応じた信号強度変化、生体関連分子の吸着を想定した表面検出性能の評価、を FEM・FD-BPM 計算により行い、MMI の屈折率センサ機能を評価した。実デバイスの評価においては、電子線描画などにより形成した SU-8 MMI のクラッドを空気・水の 2 通りについて光強度を測定し、マルチモード領域全長 L に依存した光強度変化を解析した。 L 依存性のデータと数値計算結果との比較から、水クラッドの場合には測定値が不安定であるという課題が判明した。原因はマルチモード領域の基底モードの励起効率が低いことであった。したがって、目標とした全長 100 μm 程度での MMI のセンサ利用は現状の構造では問題があるという結論に至った。

SU-8 DC では、DNA ハイブリダイゼーション検出に成功したため、少面積な光トランスデューサ構築には MMI より DC の方が有利と判断し、DC の微小化・高感度化を目指すこととした。第4章では、導波路コア材料を SiN とした DC 構築について述べる。

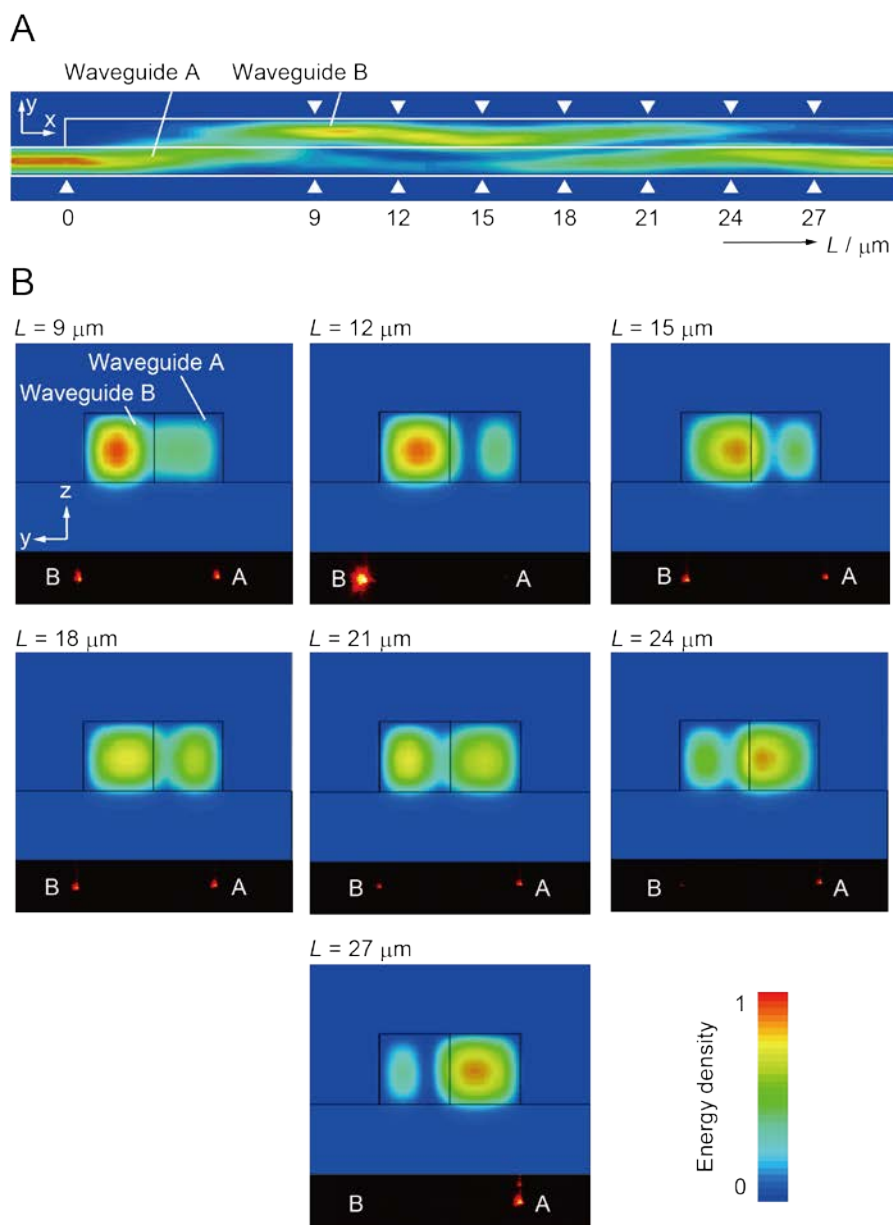


Fig. 3.10 (a) マルチモード領域の高さ方向の中央を通る平面($z = 350 \text{ nm}$) 上の電場分布、(b) 異なる L に対する断面電場分布と対応する近視野像。

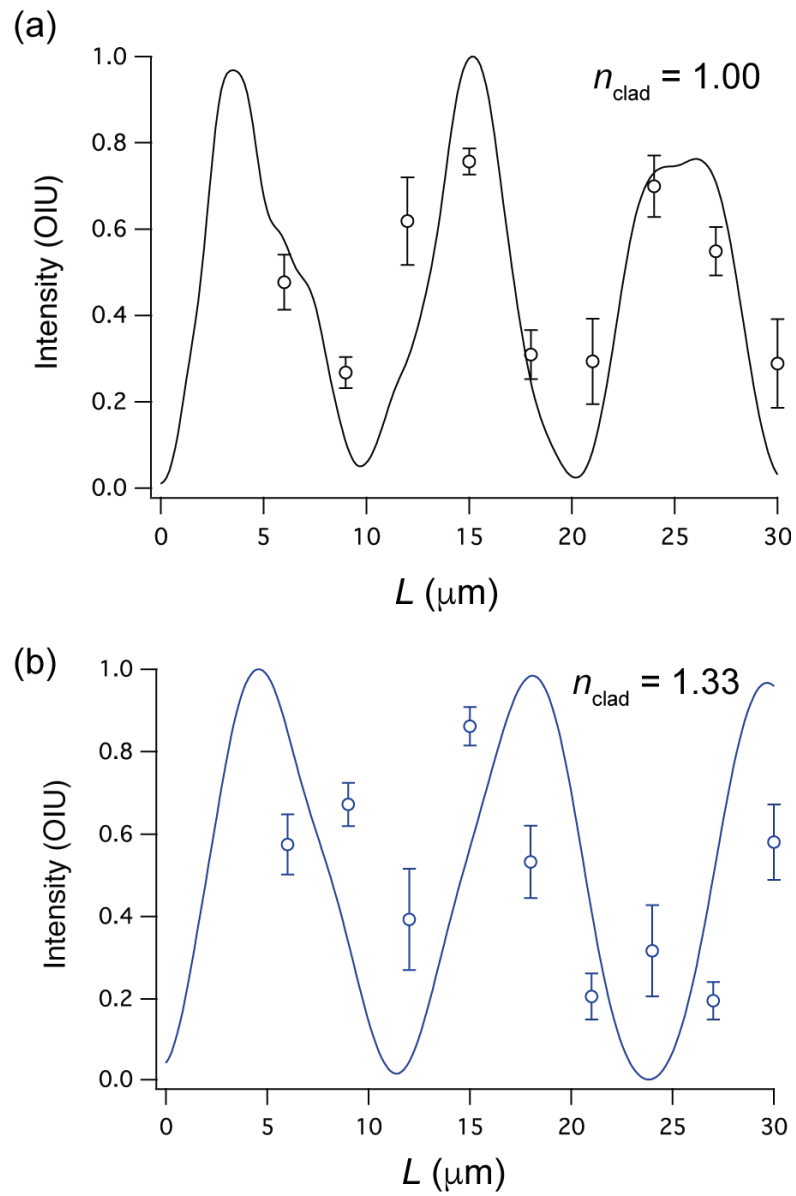


Fig. 3.11 クラッド領域が(a) 空気、(b) 水の場合での信号強度 I のマルチモード領域全長 L 依存性。

参考文献

1. K. Uchiyamada et al., "Micron scale directional coupler as a transducer for biochemical sensing," *Opt. Express*, 23(13), 17156-68 (2015).
2. T. C. Sum et al., "Proton beam writing of low-loss polymer optical waveguides," *Appl. Phys. Lett.*, 83(9), 1707-1709 (2003).
3. W. Wang et al., "Traveling wave electro - optic phase modulator using cross - linked nonlinear optical polymer," *Appl. Phys. Lett.*, 65(8), 929-931 (1994).
4. M. Hikita et al., "Optical intensity modulation in a vertically stacked coupler incorporating electro - optic polymer," *Appl. Phys. Lett.*, 63(9), 1161-1163 (1993).
5. T. Zyung, W. Y. Hwang, and J. J. Kim, "Accelerated photobleaching of nonlinear optical polymer for the formation of optical waveguide," *Appl. Phys. Lett.*, 64(26), 3527-3529 (1994).
6. D. M. Rück et al., "Optical waveguides in polymeric material by ion implantation," *Surf. Coat. Technol.*, 51(1), 318-323 (1992).
7. L. Eldada et al., "Laser-fabricated low-loss single-mode raised-rib waveguiding devices in polymers," *J. Lightwave Technol.*, 14(7), 1704-1713 (1996).
8. H. Nakayama, O. Sugihara, and N. Okamoto, "Nonlinear optical waveguide fabrication by direct electron-beam irradiation and thermal development using a high Tg polymer," *Appl. Phys. Lett.*, 71(14), 1924-1926 (1997).
9. W. H. Wong, J. Zhou, and E. Y. B. Pun, "Low-loss polymeric optical waveguides using electron-beam direct writing," *Appl. Phys. Lett.*, 78(15), 2110-2112 (2001).
10. J. A. van Kan et al., "Proton beam micromachining: a new tool for precision three-dimensional microstructures," *Sens. Actuators A Phys.*, 92(1-3), 370-374 (2001).
11. K. Y. Lee et al., "Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist," *J. Vac. Sci. Technol., B*, 13(6), 3012-3016 (1995).
12. G.-B. Lee, C.-H. Lin, and G.-L. Chang, "Micro flow cytometers with buried SU-8/SOG optical waveguides," *Sens. Actuators A Phys.*, 103(1-2), 165-170 (2003).
13. M. Gersborg-Hansen et al., "Combined electron beam and UV lithography in SU-8," *Microelectron. Eng.*, 84(5-8), 1058-1061 (2007).
14. D. M. Koller et al., "Three-dimensional SU-8 sub-micrometer structuring by electron beam lithography," *Microelectron. Eng.*, 85(7), 1639-1641 (2008).
15. B. Bilenberg et al., "High resolution 100 kV electron beam lithography in SU-8," *Microelectron. Eng.*, 83(4-9), 1609-1612 (2006).
16. M. Nordstrom et al., "Single-Mode Waveguides With SU-8 Polymer Core and Cladding for MOEMS Applications," *J. Lightwave Technol.*, 25(5), 1284-1289 (2007).
17. I. Boiragi et al., "Single Mode SU8 Polymer Based Mach - Zehnder Interferometer for Bio - Sensing Application," *AIP Conf. Proc.*, 1391(1), 327-329 (2011).

18. B. Bêche et al., “Single-mode TE₀₀–TM₀₀ optical waveguides on SU-8 polymer,” *Opt. Commun.*, 230(1–3), 91-94 (2004).
19. B. Y. Shew, Y. C. Cheng, and Y. H. Tsai, “Monolithic SU-8 micro-interferometer for biochemical detections,” *Sens. Actuators A Phys.*, 141(2), 299-306 (2008).
20. B. Y. Shew et al., “UV-LIGA interferometer biosensor based on the SU-8 optical waveguide,” *Sens. Actuators A Phys.*, 120(2), 383-389 (2005).
21. J. Leuthold, C. Koos, and W. Freude, “Nonlinear silicon photonics,” *Nat. Photon.*, 4(8), 535-544 (2010).
22. Synopsys, [RSoft Photonic Design Software: Photonic Device & Optical Communications System Design <https://optics.synopsys.com/rsoft/>].
23. CST, [CST Studio Suite <https://www.cst.com/products/csts2>].
24. J. C. Ramirez et al., “Study of a low-cost trimodal polymer waveguide for interferometric optical biosensors,” *Opt. Express*, 23(9), 11985-11994 (2015).
25. W.-P. Huang, and J. Mu, “Complex coupled-mode theory for optical waveguides,” *Opt. Express*, 17(21), 19134-19152 (2009).

第4章

SiN 導波路方向性結合器を用いたバイオセンシング

4.1 はじめに

第3章では、SU-8 MMI センサの構築・屈折率検出について述べた。我々の研究グループの内山田は SU-8 細線導波路を用いて DC を形成し、DNA ハイブリダイゼーション検出を実証した¹。第1章で触れたようにポリマー導波路は易加工性・安価・大量生産に向くなどの長所を有するが、高感度分析には課題点が多かった。SU-8 MMI/DC を用いた測定実験から、更なる高感度化、小型化、S/N 比向上などの課題が浮かび上がった。これらを改良するために、SU-8 と比較した際に、高屈折率、高い材料信頼性、微細加工後の良い表面平滑性が期待されるコア材料への変更が解決法となる。そこで、導波路コア材料として窒化シリコン (SiN) を選択した。SiN 薄膜は高い屈折率 ($n \sim 2.0$) を持ち、上述の問題点を解決できる。

本章で述べる SiN 導波路から構成される DC は SU-8 より平滑な側面を持つ高精度な導波路が形成できることから、高いコア・クラッド屈折率差 ($\Delta n > 0.5$) に起因したセンサの小型化、低い伝搬エネルギー損失が期待できる。Fig. 4.1 は SiN DC 干渉計を基本素子としたラベルフリー・バイオフォトリックセンサシステムの模式図である。デバイスは近接場光で結合する対称 DC 構造と入射・出射導波路が形成される下層、センサ領域以外を保護するための中間層（素材はポリマーや酸化膜）、微小流路構造の上層の3層から形成される。ここでは SiN DC センサの動作と検体の吸着に伴うセンサ近傍の屈折率変化の検出手法について述べる。モード理論に基づく光強度分布の計算結果を示し、バルクおよび表面物質検出の詳細とビオチン・ストレプトアビジン系を用いた SiN DC のバイオ検出評価について述べる。

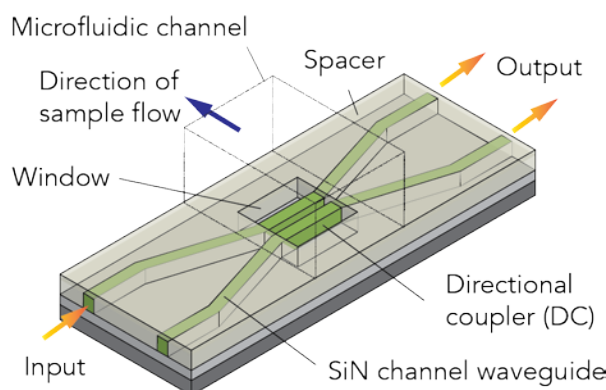


Fig. 4.1 微小流路システムと結合した窒化シリコン方向性結合器 (SiN DC) の模式図。

4.2 方向性結合器干渉計センサの設計

本節では、DC センサの設計に際した材料選定とシミュレーションによるセンサ構造設計・特性評価に関して述べる。本節のシミュレーション計算は米国 Synopsis が提供する電磁界分布解析ソフトウェアパッケージ RSoft に含まれるモデリングソフト RSoft CAD、FD-BPM 計算ソルバー BeamPROP、モード計算ソルバー ModePROP、FEM 計算ソルバー FemSIM を用いて実行された。

4.2.1 SiN 導波路の材料選定

シミュレーションを用いた光素子設計においては動作波長、コア・クラッド材料の物性、光インプット・アウトプット手法、(センサ設計の場合には特に) 標的分子の物理化学特性、を予め絞った上でモデル構築と電磁界分布計算を進める。本章の細線導波路コア材料は窒化シリコン (SiN) である。SiN はその成膜方法によって光学的物性が変わることが知られている。導波路コア材料としての SiN は低圧化学蒸着法 (Low pressure chemical vapor deposition: LPCVD) による窒化膜で、組成比は Si_3N_4 を取り、屈折率は 2 程度である。LPCVD-SiN は可視光から近赤外光の幅広い波長帯で高い透明度を持つ誘電体材料であり、低コスト大量生産に向けた CMOS プロセスとの適合性が高いことから光集積素子における導波構造のコア材として長い研究の積み重ねがある。一方、プラズマ化学蒸着 (Plasma enhanced chemical vapor deposition: PECVD) は Si の組成が多く、その組成比の制御が難しいため、 Si_xN_y と表記される。PECVD-SiN は可視・近赤外帯での光吸収 (複素屈折率の虚数部分に対応) が著しく大きく、この波長帯で動作する導波路は研究途上にあると言える。LPCVD-SiN は数多くのフォトニクス応用の実績があるが、完全な CMOS プロセスとの統合という観点で見ると高温プロセス (700°C 以上に加熱) であるために集積化電子回路との統合に至っていないのが現状である。PECVD-SiN は LPCVD に比べ比較的温和なプロセスで形成できる。

本研究では 300-nm 厚 LPCVD-SiN 層をコア材料に 1- μm 厚 SiO_2 層を下部クラッド材料とした (Fig. 4.2 写真)。LPCVD-SiN 層は面内応力が極めて高いため、厚膜にすると自身の応力により膜が破断する。本プロセスで形成する SiN は 320 nm 厚を超えると破断することが実験的に確かめられているので、SiN 厚さは 300 nm とした。Fig. 4.2 はエリプソメータにより計測した LPCVD-SiN の屈折率の波長依存性である。本実験の動作波長 635 nm での屈折率は 2.00953、消衰定数 (Extinction coefficient) は 1.43×10^{-4} であった。この測定グラフからデバイス作製に用いた SiN は動作波長 635 nm を含む可視光領域で低い消減定数であることが確認できた。

本研究の SiNDC 導波路形成プロセス検討は当初 300-nm 厚の PECVD-SiN 膜が形成されたシリコンウエハを用いてなされたが、作製した SiN 細線導波路は伝搬損失が大きいため、光導波が確認できなかった。この PECVD-SiN 膜はプラズマ周波数 13.56 MHz、ガス雰囲気 N_2 (215 cc)、 NH_3 (9 cc)、 SiH_4 (9 cc)、加熱温度 240°C の条件下で形成された。SiN 膜質は PECVD-SiN の屈折率・消衰定数のプラズマ周波数変調に対する物性変化に関する報告によると、プラズマ周波数 13.56 MHz、

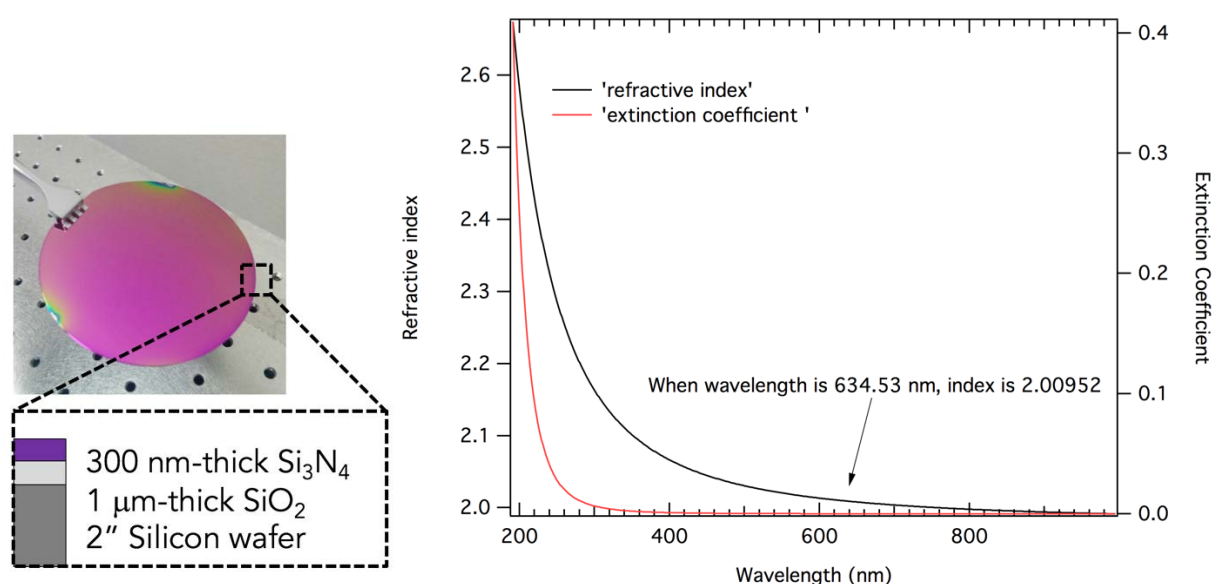


Fig. 4.2 LPCVD-SiN 膜のエリプソメトリ測定結果 (屈折率と消衰定数の波長依存性)。

プロセスガス混合比 NH_3/SiH_4 1:1 の条件で形成した PECVD-SiN は、波長 633 nm での消衰定数が 1000 cm^{-1} 程度とされる²。このため、デバイス試作に利用した PECVD-SiN 膜は動作波長 635 nm での導波路形成には不適であったことが判明した。なお、可視光で動作する PECVD-SiN 膜形成プロセスがいくつか報告されており、PECVD-SiN のフォトリソグラフィが今後増えてくると考えられる^{2,4}。

4.2.2 SiN 導波路のカットオフ条件

DC が動作波長で設計通りに機能するためには、単一モード細線導波路を用いる必要がある。前節で述べたように、SiN 膜は厚さ 300 nm、屈折率 2.01、下層酸化膜は厚さ $1.0 \mu\text{m}$ 、屈折率 1.46 という拘束条件がある。この条件下での単一モード条件（カットオフ条件）は基底 TE モード（TE₀）のみを伝搬させる導波路幅の最大値と言い換えられる。

Fig. 4.3(a)は SiN 細線導波路の計算モデルの模式図である。光伝搬方向を z 軸に取り、幅 w_{wg} 、高さ h_{wg} ($= 0.3 \mu\text{m}$)、全長 $L = 1024 \mu\text{m}$ の SiN 細線導波路の中心が原点 O を通るように配置し、その下に厚さ $2 \mu\text{m}$ の SiO_2 層が接している。上部のクラッド領域は PDMS 流路が SiN 細線導波路上に形成される状態を想定している。SiN、 SiO_2 、水、PDMS の屈折率はそれぞれ 2.01、1.46、1.33、1.40 を採用した。幅 $10 \times w_{\text{wg}}$ 高さ $10 \times h_{\text{wg}}$ の入射光フィールドは座標 $(w_{\text{wg}}/2.1, 0, 0)$ に設置した。セルサイズは $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ として $4.6 \mu\text{m} \times 2.9 \mu\text{m} \times 1024 \mu\text{m}$ 計算領域を立方体に分割し、FD-BPM 法により各 w_{wg} に対する TE₀ および TE₁ モードの等価屈折率を計算した。以後特に断りがない限りはセルサイズはこの値を用いた。Fig. 4.3(b)は異なる導波路幅 w_{wg} 、クラッド屈折率 n_{clad} に

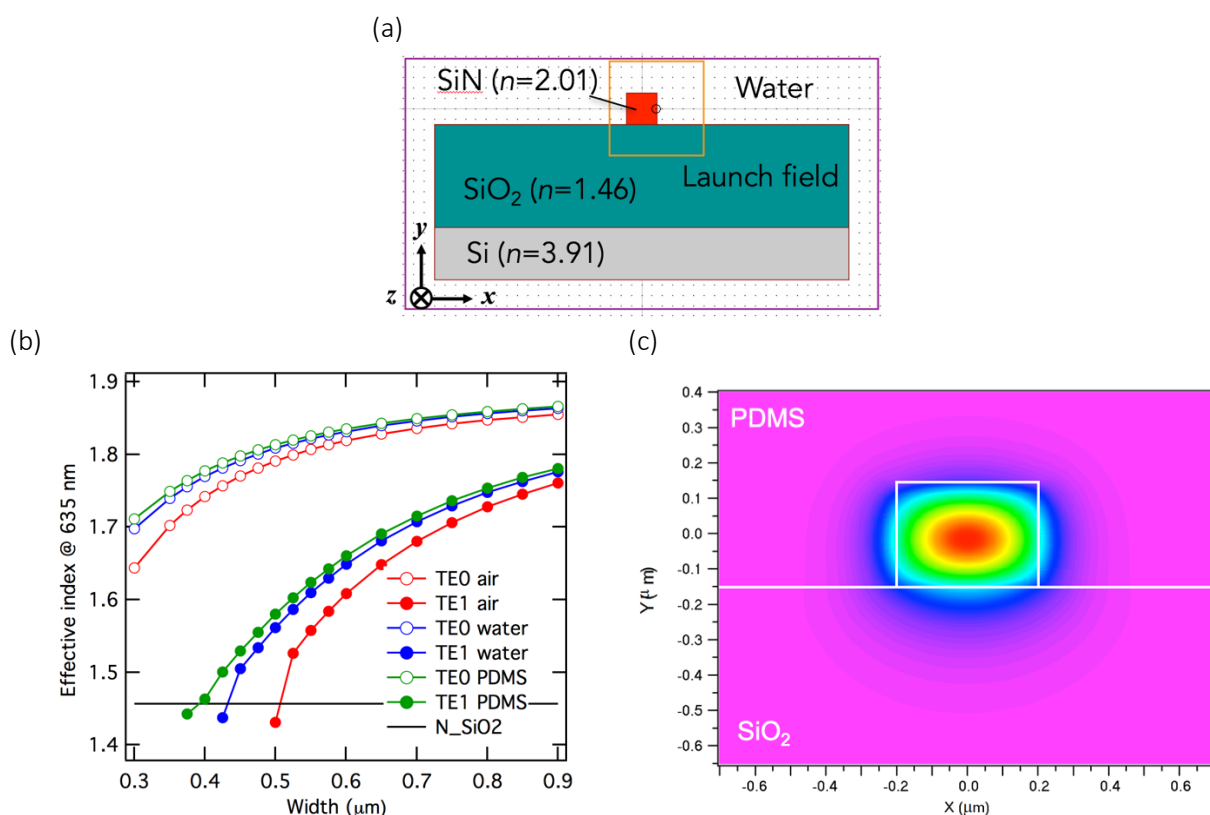


Fig. 4.3 (a)単一モード条件出しに用いた計算モデル。(b) SiN 細線導波路における導波路幅(w_{wg} , Width)とクラッド材質に対する等価屈折率の分散曲線。(c) SiN 細線導波路断面の E_x 成分分布。SiO₂ 層への近接場成分の染み出しは $\sim 110 \text{ nm}$ である。

対する SiN 細線導波路の等価屈折率分散曲線である。TE1 モードの分散曲線と下部クラッドである酸化膜の屈折率 1.46 との交点がカットオフ条件を表す。この曲線から、クラッド材質が PDMS、水、空気でのカットオフ条件はそれぞれ 400 nm, 430 nm, 500 nm であることが読み取れる。したがって、PDMS がクラッド材質の場合に単一モードとなる $w_{wg} = 400$ nm が SiN 細線導波路の幅であることが示された。Fig. 4.3(c)は、 $w_{wg} = 400$ nm での SiN 細線導波路断面における TE0 モードの電場分布を表すが、上部 PDMS 層および下部酸化膜層への近接場成分の染みだし距離はそれぞれ 150 nm, 180 nm であった。この結果より下部クラッド酸化膜の厚み 1.0 μ m はシリコン層でのエネルギー損失が起こらない十分な膜厚であることが示された。

4.2.3 DC 構造と光強度分布

Fig. 4.4(a) は SiO₂上に形成された単一モード SiN 細線導波路 DC センサの模式図である。DC は伝搬光の近接場成分が相互作用可能な距離で接近するように 2 本の平行導波路が形成されている。入射側導波路へ対物レンズを介して直接レーザー光が入射され、DC 領域を伝搬する。この光入射方法をエンドファイア・カップリング (End-fire coupling)と呼ぶ。偶モードと奇モード間の干渉により 2 本の平行導波路間で光パワーの周期的な交換を伴いながら光が伝搬する。Fig. 4.4 (b) は DC センサの断面模式図である。この断面図に示した寸法は特に断りがない限り、これらの値を用いた。DC 領域のギャップ距離は小さいほどセンサの高感度化が期待できるが、2 導波路間の距離は 150 nm に固定した。Fig. 4.4 (c) は導波路構造の上面図であり、DC 全長を表す L は 57 ~ 594 μ m の間で変化させた。フォトニック・チップの大きさは 22 mm \times 10 mm であった。並走する入射・出射用導波路は 100 μ m 隔てられている。この値は後述する近視野像において二つの信号が十分に分離できる距離として選択した。

Fig. 4.4 (d) は伝搬方向 z 軸に沿った DC の出射光強度 I_1 および I_2 分布の数値計算例である。Fig. 4.4 (b)に示した数値パラメタを計算に用いた。ここでは、計算上の出射光強度 I_i ($i = 1, 2$) は次式：

$$I_i = \frac{s_i}{s_1 + s_2} \quad (1)$$

で規格化された。ここで s_1 および s_2 は 2 つのポートから検出される出力信号光強度を表す。この規格化により出射光強度は 0 ~ 1 の間の値を取ることが分かる。更にこの正規化により信号は相対化されるため、各デバイス・各測定結果間の比較が可能となる。Fig. 4.5(d)は結合モード理論に基づいた平行導波路間の周期的な光エネルギー移行を示し、完全結合長 L_c は光パワーが一方の導波路から他方の導波路へ完全に移行するまでに光が伝搬した距離として表せることを確認した。本構造での完全結合長は 28 μ m であった。

4.2.4 DC 間ギャップ距離と結合長の関係

作製された SiN DC デバイスでは 2 導波路間の距離を 150 nm に固定したが、設計寸法の誤差により結合長が変化し得るため、ギャップ距離および導波路幅と結合長の関係の導出は、作製デバイスの測定結果の解析・考察に役立てられる。ここでは、DC を形成する 2 本の SiN 細線導波路（高さ 300 nm）のギャップ距離 g と導波路幅 w_{wg} に依存した結合長 L_c の変化を計算した。上部クラッド領域は水 ($n = 1.33$)、入射光は波長 635 nm とし、偏光面は TE、TM の両条件について、導波路幅は $w_{wg} = 350, 400, 450$ nm の 3 通りについてそれぞれ偶・奇モードの等価屈折率 $n_{\text{eff, even}}$ および $n_{\text{eff, odd}}$ を FEM により計算した。モード結合理論によると結合長は各モードの等価屈折率を用いて、

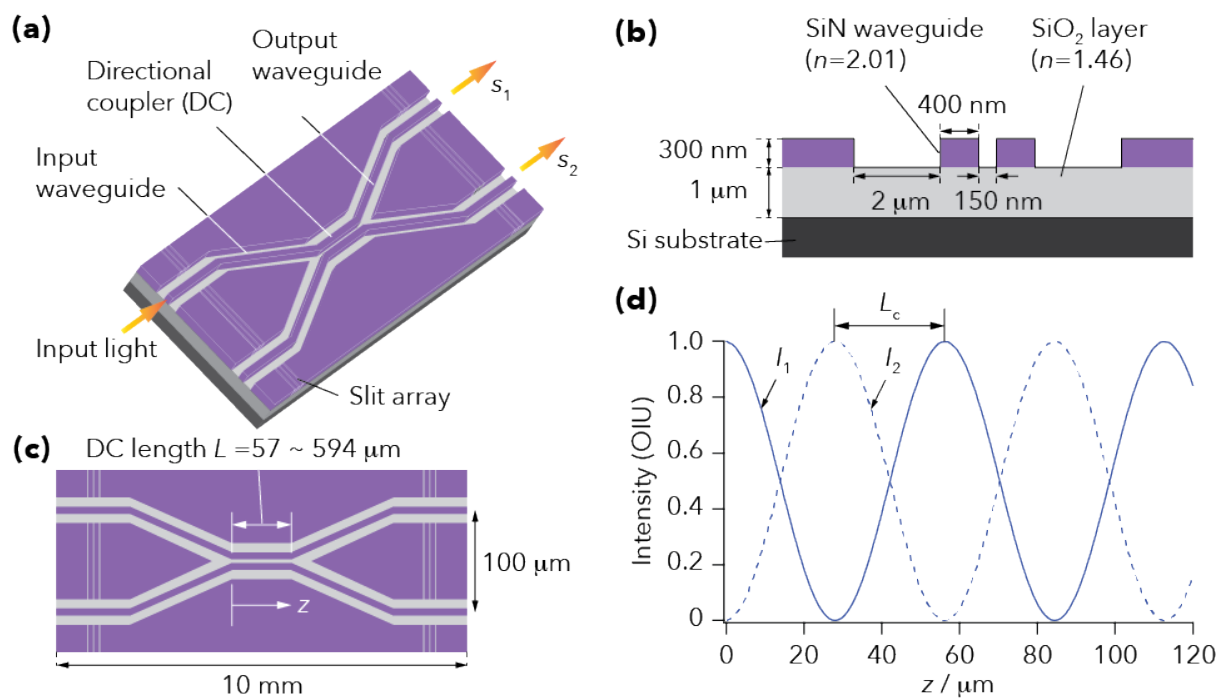


Fig. 4.4 SiN DC センサの模式図。(a) 導波路構造。(b) 断面図。(c) 上面図。(d) クラッド領域が水の場合での光伝搬方向(z)に沿った光パワー分布図。この図から完全結合長 L_c は光パワーが一方の導波路から他方の導波路へ完全に移行するまでに光が伝搬した距離として定義できることが分かる。

$$L_c = \frac{\lambda_0}{2(n_{\text{eff, even}} - n_{\text{eff, odd}})} \quad (2)$$

と表される。ただし、 λ_0 は真空中での伝搬光の波長を表す。

Fig. 4.5(a)および(b)は TE モードおよび TM モードにおける結合長 L_c のギャップ距離 g 依存性を示したグラフである。ギャップ間距離 $g = 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200$ (nm) の範囲で結合長は指数関数的な依存性を示す。両モードとも導波路幅が小さい程、結合長が短くなる傾向にあった。これは狭小な導波路ではクラッド領域への染み出しの増加に伴い、導波路間の光相互作用がし易くなるためである。作製する DC の設計寸法が幅 400 nm、ギャップ距離 150 nm の場合、結合長は $27.7 \mu\text{m}$ であるが、導波路幅 50 nm の増減に対して結合長はそれぞれ $-9.2 \mu\text{m}$ 、 $+12.3 \mu\text{m}$ 変化する。デバイス作製プロセスの観点からは、導波路幅はレジストの電子線描画条件、後述する反応性イオンエッチング条件により決まるが、細線パターンの線幅の伸縮は導波路幅とギャップ間隔の両方に影響を与える。Fig. 4.7 は FEM 計算により得られた DC 断面上での各固有モードの 2 次元電場

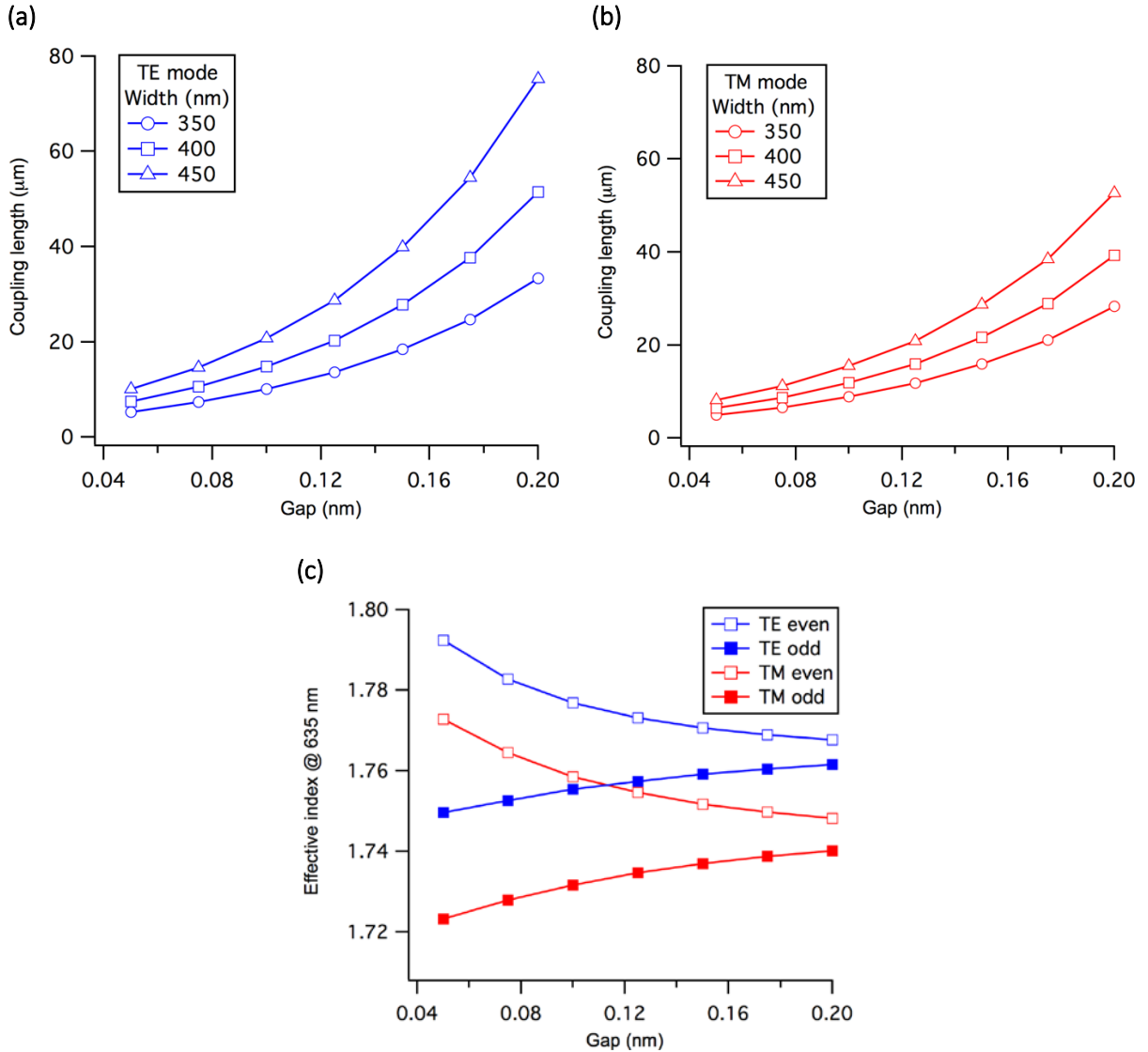


Fig. 4.5 (a) TE モード、(b) TM モード条件下での SiN DC のギャップ間距離と結合長の関係。(c) 幅 400 nm の SiN 細線導波路からなる DC の各固有モードの等価屈折率。

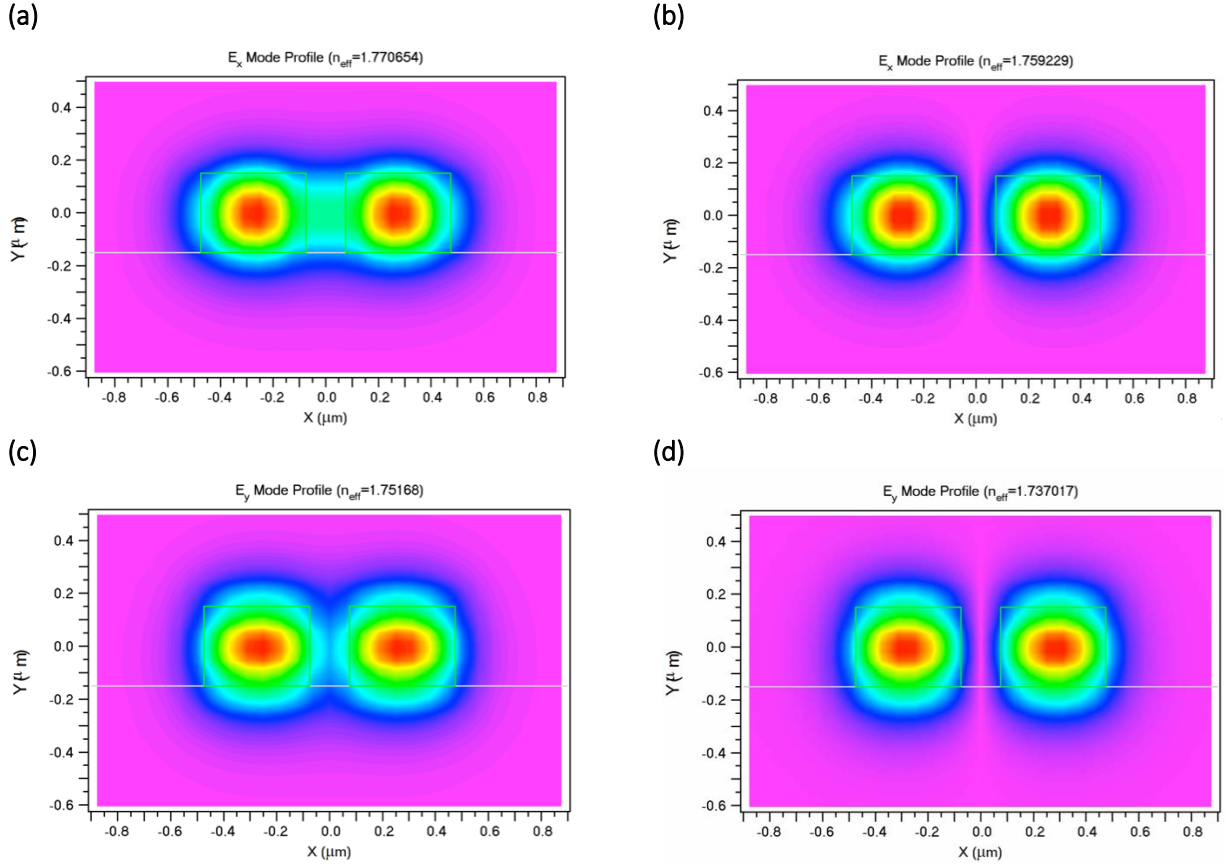


Fig. 4.6 DC 断面上での各固有モードの 2 次元電場分布。(a) TE 偶モード、(b) TE 奇モード、(c) TM 偶モード、(d) TM 奇モード。TE モードでは電場の振動面が基板と平行であるため、電場の x 成分を、TM モードでは電場の振動面が基板に垂直であるため、電場の y 成分をそれぞれプロットに使用した。

分布である。また、これら固有モードに対応する等価屈折率のギャップ距離依存性は Fig. 4.5 (c) に示した。このグラフからは削除したが、ギャップ距離が 50 nm を下回ると偶モードはギャップ中央、各導波路中心の 3 点にピークを持つ固有モードに変化することが計算により導かれたが、これは DC が一つの導波路として機能するスロット導波路構造として振舞うことを意味する。本研究の作製プロセスでは 100 nm 未満のギャップ構造の形成は困難であるため、取り扱わない。

4.2.5 バルク屈折率 n_{clad} と DC 出射光強度との関係

近接場成分が存在する領域に固定された分子認識層への検体分子吸着により伝搬光の有効屈折率に変動が生じる。クラッド屈折率 n_{clad} に依存した二つの固有モードの分散における差分により DC 構造中での伝搬光の位相変化を周期的な信号強度変化として取り出すことができる。結合長のシフトに伴い出力信号 s_1 および s_2 は変化すると言える。モード結合理論において、DC 構造に沿った光強度分布 $I(z)$ はよく知られているように、

$$I(z) = (\sin \phi)^2 \quad (3)$$

と表される。ここで位相 $\phi = \kappa z = \left(\frac{\pi}{2L_c}\right)z$ 、 κ は結合定数を表す。センサ表面への分子吸着に起因するクラッド屈折率 n_{clad} の増加に伴い、結合長は減少（結合定数は増加）する傾向にあ

る。計算で使用するモデルにおける結合長の結合定数およびクラッド屈折率を用いた定式化は複雑なので避けるが、3次元モデルでの計算では結合定数はクラッド屈折率の増加とともに増大する傾向にある。

計算モデルにおいては、PDMS 流路が SiN 導波路パターンに形成される状態を想定した。導波路寸法は、Fig. 4.4(b)に示した周辺媒質が水での SiN 導波路構造と同じであり、各材質 SiN、SiO₂、水の屈折率はそれぞれ 2.01、1.45、1.33 とした。

Fig. 4.7(a)は異なるクラッド屈折率に対する光伝搬方向 z に沿った光強度 I_1 の計算結果である。青および赤の曲線は、それぞれ $n_{\text{clad}} = 1.33$ と 1.35 に対応する。屈折率差 ($\Delta n_{\text{clad}} = 0.02$) は SiN DC の基本動作とセンサ設計指針を説明するために選んだ値であるが、例えば $n_{\text{clad}} = 1.35$ は 15 wt.% グリセロール水溶液の屈折率に相当する。光強度 I_1 は規格化されている。この値の単位を後の感度評価の議論の見通しを良くするために、光強度単位 (Optical intensity unit: OIU) と呼ぶこととする。 $z = 1400 \mu\text{m}$ における光強度は、 $\Delta n_{\text{clad}} = 0.02$ のクラッド屈折率増加に対して 2π の位相変化を経ることが読み取れる。ここで、青い曲線と赤い曲線の差分により得られる光強度変化の分布に着目する。Fig. 4.7 (b)に示すように、結果として得られる曲線は結合長が $28 \mu\text{m}$ の場合、長周期 ($\sim 2800 \mu\text{m}$) の包絡線に挟まれ、その内部で短周期 ($\sim 56 \mu\text{m}$) で振動する振る舞いを見せる。グラフから $z = 700 \mu\text{m}$ の奇数倍において、DC は光強度変化光強度変化の極大値または極小値を取ると言える。したがって、この形状での DC センサは、デバイス全長 L を $700 \mu\text{m}$ の奇数倍に取ることによって最大感度が得られる。この議論は一般に他のクラッド屈折率変化に対しても成り立つため、特定の屈折率変化の検出を目標としたセンサ設計が可能であることを意味している。また、最大感度を与えるデバイス全長 $L = 700 \mu\text{m}$ は、例えば DC 構造のギャップ距離を短くすることにより実現される完全結合長 L_c の短小化などによりさらに短く、つまりシステム微小化の可能性にもつながる。

Fig. 4.7 (a)中の $z = 400 \mu\text{m}$ 近傍における光強度分布を、クラッド屈折率 n_{clad} とデバイス全長全長 L の 2 パラメタを振って詳細に調べた結果が Fig. 4.8 (a)である。Fig. 4.8 (a)は、 n_{clad} を 1.330 から

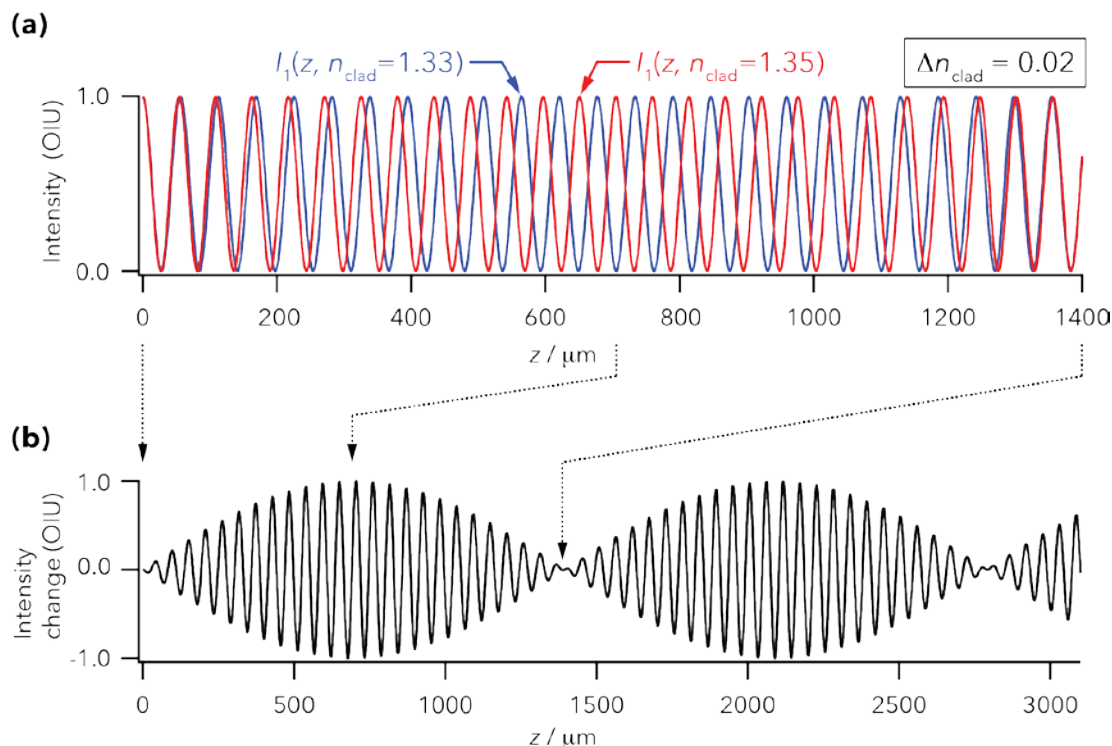


Fig. 4.7 (a) 光伝搬方向 z に沿った DC 内部の光強度分布の計算結果。DC 領域周辺のクラッド屈折率屈折率 n_{clad} が 1.33 の場合が青線、1.35 の場合が赤線に相当する。(b) (a)中の z に沿った 2 曲線の強度差分。

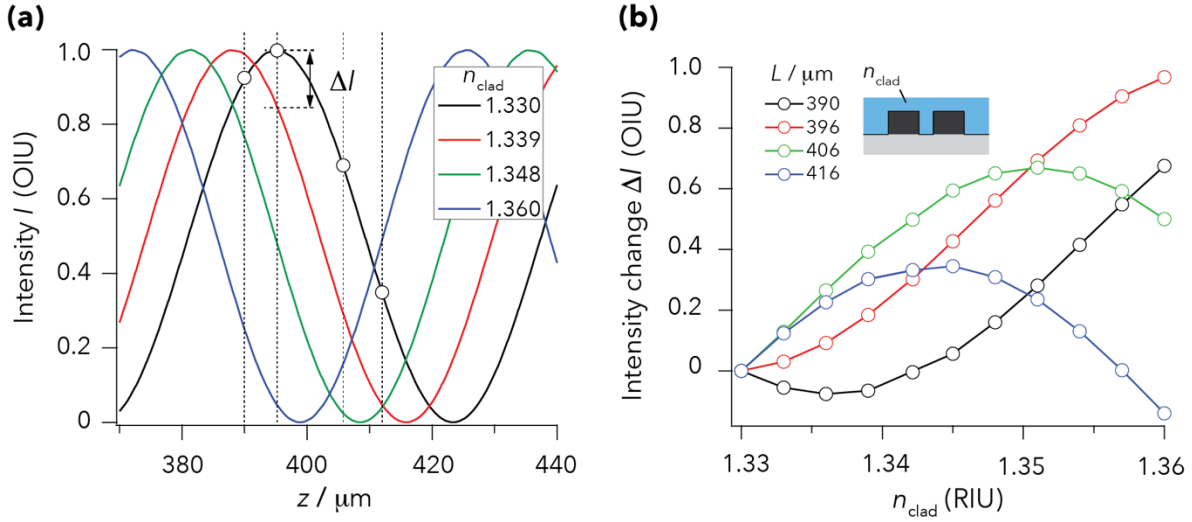


Fig. 4.8 (a) 光強度 I のクラッド屈折率 n_{clad} 依存性計算結果。Fig. 3.3(a)における $z = 400 \mu\text{m}$ 近傍を拡大した図である。(b) n_{clad} を変数とした各デバイス長に対する信号強度変化 ($L = 390$ 、 396 、 406 、 $416 \mu\text{m}$)。

1.360 まで変化させた時に得られる光強度分布計算を表す。Fig. 4.8 (b)は異なるデバイス全長 $L = 390$ 、 396 、 406 、 $416 \mu\text{m}$ に対して基準となる水 ($n_{\text{clad}} = 1.33$) での信号強度からのある屈折率まで変化した時に得られる信号強度変化 ΔI を表す。 $n_{\text{clad}} = 1.33$ での初期強度 I は図中で白丸○で示されている。Fig. 4.8 (b)において、信号強度変化とクラッド屈折率の傾き ($\Delta I / \Delta n_{\text{clad}}$) は DC センサ感度に相当する。例えば、デバイス長 $L = 406 \mu\text{m}$ に対するセンサ感度は、 $n_{\text{clad}} = 1.333$ から 1.339 への変化に対して 65.5 OIU/RIU と計算される。この感度を表面検出感度と区別して、バルク感度と呼ぶ。このプロットはセンサ感度評価に用いることができる。出射光強度は DC 領域でのモード間干渉によりクラッド屈折率変化 Δn_{clad} に対して周期的変化を示すが、この点は他の干渉計型センサと同じく DC センサのキャリブレーションを複雑にする欠点となる。したがって、このプロットはデバイス全長 L に強く依存し、曲線の曲線の線形領域に影響を与える。

4.2.6 接着層屈折率 n_{ad} と出射光強度の関係（表面検出）

節 4.2.4 ではバルクでの屈折率変化に対する信号変化とセンサ感度について述べた。近接場を用いた表面センサにおいては、センサ表面への分子吸着の検出性能がセンサ設計において最重要項目である。第 3 章の SU-8 MMI における表面検出性能のシミュレーション計算モデルと同様に、SiN 細線導波路側面に接する薄膜を吸着分子層と見立て、その膜厚や屈折率変化に対する信号変化を計算する。この薄膜をここでは接着層 (Adsorbate layer) と呼ぶこととする。計算モデルの断面図を Fig. 4.9(a)に示す。厚さ $t_{\text{ad}} = 10 \text{ nm}$ 、屈折率 n_{ad} (1.4-1.6) の接着層が 2 本の SiN 細線導波路の 3 側面に接している。Lukosz によるエバネッセント波利用の光バイオセンサの感度計算では屈折率 1.33 のバッファ溶液中でセンサ表面に形成されたタンパク質による分子層の屈折率は 1.45 から 1.55 程度、タンパク質の単分子層の厚みは $4 \sim 10 \text{ nm}$ と推定している⁵。本計算ではこの論文に倣い、シミュレーションモデルにおける接着層の物性値を決めた。接着層を除く上部クラッド領域の屈折率は $n_{\text{clad}} = 1.33$ (水を想定) で固定した。計算モデル内で最も微細な接着層中の電場計算を行うために、セルサイズは $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ とした。

Fig. 4.9(b)は細線導波路中心に沿った光強度分布 $I_1(z, n_{\text{ad}})$ の n_{ad} 依存性を示したグラフである。 $\Delta n_{\text{ad}} = 0.1$ 程度の変化で明瞭な結合長減少が確認できる。Fig. 4.9(c)は信号強度差分 $\Delta I_1 = I_1(z, n_{\text{ad}}) -$

$I_1(z, 1.40)$ を $Z = 400 \sim 600 \mu\text{m}$ の範囲で描画したグラフである。 Z に応じて得られる信号強度変化は周期 $\sim 40 \mu\text{m}$ で極大値・極小値を取ることが分かる。Fig. 4.9(d)は異なる L に対する ΔI_1 の n_{ad} 依存性を示す。 $L = 422 \mu\text{m}$ の曲線は屈折率 1.4 から 1.45 の変化に伴い 0.38 OIU の信号強度変化をもたらすことが示された。

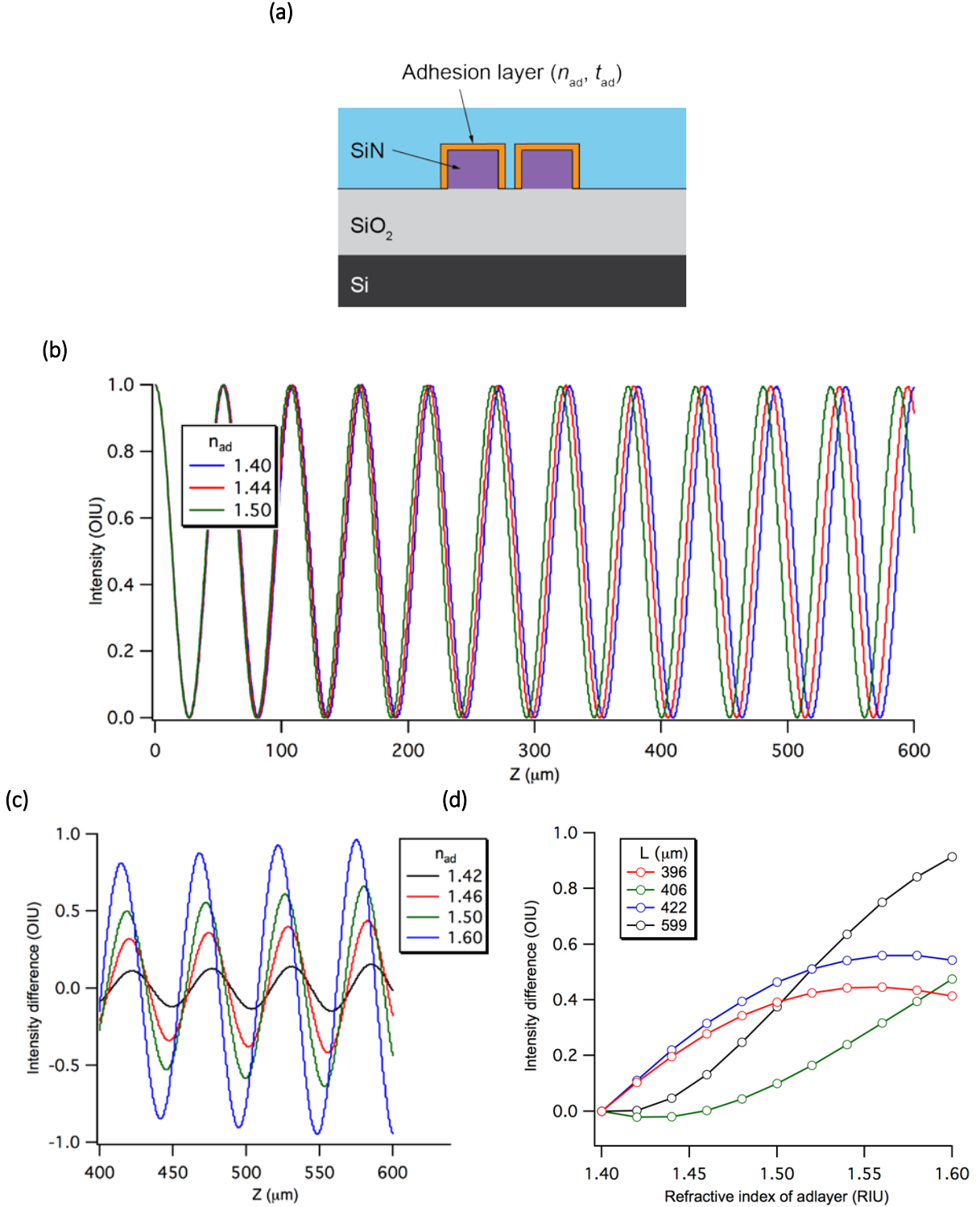


Fig. 4.9 (a) SiN DC 計算モデル中の接着層。(b) 細線導波路中心に沿った光強度分布 $I_1(z, n_{\text{ad}})$ の接着層屈折率 n_{ad} 依存性計算結果。(c) 信号強度差分 $\Delta I_1 = I_1(z, n_{\text{ad}}) - I_1(z, 1.40)$ のグラフ。(d) 異なる L に対する $\Delta I_1(L, n_{\text{ad}})$ の n_{ad} 依存性。曲線の微分係数はセンサ感度を表す。

4.2.7 積算ゾーンを用いたキャリブレーションプロット

本節では、節 4.2.4 で言及したキャリブレーションの困難さを回避するためデータ解釈方法について述べる。干渉計センサの致命的な欠点は出力信号の周期的振る舞いに起因し、データ解釈の誤り・不定性の原因となる。この問題点は MZI において位相変調システムをセンサ回路内に組み込むことで解決されており、電気光学⁶、音響光学⁷、光磁気⁸などの動作原理に基づいている。

ここでは、Fig. 4.8(a)におけるクラッド屈折率 n_{clad} の変化を一般化して、 n_0 から n_a 変化として出力信号の周期変化曲線の異なる表示形式について考える。Fig. 4.10(a)は、クラッド屈折率の変化前後の信号強度分布を示す (n_0 : 破線、 n_a : 実線)。ここで、 I_a および I_b をある特定の位置 Z_a および Z_b における光強度とする、つまりある 2 つのデバイス長 $L = Z_a$ と $L = Z_b$ における光強度である。さらに I_a は $I_{a,0}$ から $I_{a,1}$ まで変化し、 I_b は $I_{b,0}$ から $I_{b,1}$ までの変化を想定する。このとき $I_{a,0}$ および $I_{b,0}$ がゼロとなるように Z_a および Z_b の位置を選んでも一般性は失われない。 I_a はピーク未満の変化 (1 未満) であるのに対し、 I_b はピークを超えた変化 (1 以上) をするため、 I_a の変化は $\Delta I_a = I_{a,1}$ である一方で、 $\Delta I_b = 2 - I_{b,1}$ となる。ここから、光強度 I は z ではなく n_{clad} の関数として議論を進める。Fig. 4.10(b)は n_{clad} の関数として再描画した光強度 I であり、 ΔI_a と ΔI_b は Fig. 4.10 (a) の変化と等しい。この変数変換後のキャリブレーション曲線の傾きはセンサ感度に対応する。ここで注目すべき点は、規格化された強度 ΔI_a は 0 と 1 の間で変化するのに対し (図中の周期ゾーンに対応)、 ΔI_b は 1 以上の変化を伴うため、同じ図面上には表現できない。これは、ある信号強度を検出した場合に対応する屈折率が複数存在する (不定解)。この状況は大きなクラッド屈折率 n_{clad} の変化や長尺の DC を用いる場合に起き得る。しかしながら、周期ゾーンから積算ゾーンへの拡張によりこの問題を解決することができる。Fig. 4.10(c)は周期ゾーンから積算ゾーンへの信号強度変換

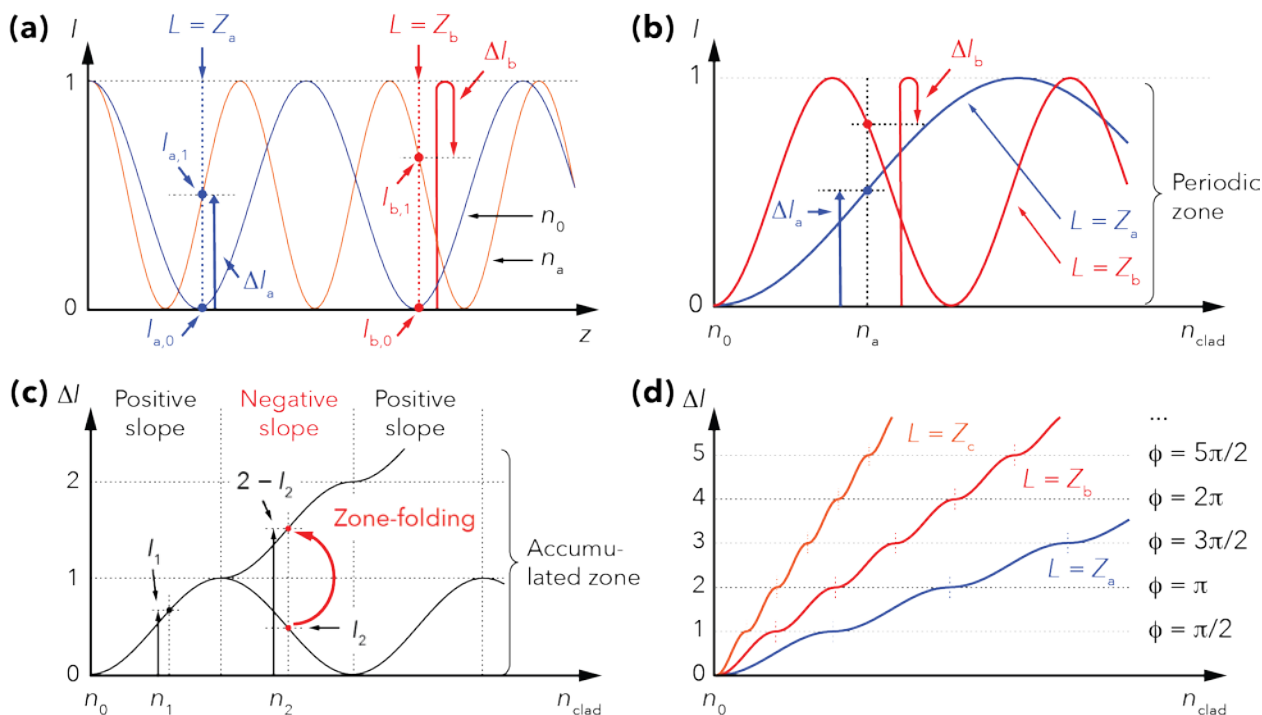


Fig. 4.10 周期・積算ゾーンにおける信号強度の DC 全長 L とクラッド屈折率 n_{clad} 依存性を示した模式図。(a) 2 つの異なる $L = Z_a, Z_b$ における信号強度 I の振る舞い (ただし、 n_{clad} は n_0 から n_a まで変化する)。(b) n_{clad} を変数として再描画した I (周期ゾーン)。(c) 信号強度変化 ΔI を積算ゾーンへ変換する手法。周期ゾーンにおいて信号強度変化が負の部分の折り返しすることで単調増加なグラフを得る。(d) 積算ゾーンにおける信号強度変化 ΔI 。

変換手法を示す。まず、屈折率 n_1 および n_2 をそれぞれ図中曲線の正および負の傾きの領域に位置する n_{clad} と定め、 I_1 および I_2 をそれぞれ n_1 および n_2 に対応する光強度とする。この表示形式では、縦軸の変化 ΔI は周期ゾーン内に留まらない。言い換えると、ゾーン拡張操作により 1 以上の信号強度変化を表示することが可能となる。積算ゾーンにおいて、 ΔI_1 は I_1 のままだが、 ΔI_2 は $2 - I_2$ に変換される。この操作により周期ゾーンの振動曲線は単調増加なキャリブレーション曲線に変換され、センサ感度評価に用いることができる。Fig. 4.10(d) は異なる DC デバイス全長 L ($Z_a < Z_b < Z_c$) に対応するキャリブレーション曲線を示す。結果として、長尺 DC 程高感度であることが確認できる。この手法により分子=表面間の動力的相互作用に関する情報を理解しやすい形式で表すことができる。ここで想定する状況はミリ秒程度で起こる大きな屈折率変化である。このような変化は高い時間分解能を持つ CCD カメラによって得られた信号を自動的に変換するプログラムなどを用いれば、直ちに Fig. 4.10 (d) のようなプロットを描画することができる。

4.3 SiN DC センサ作製

本節では SiN DC センサの作製方法について述べる。SiN DC センサはシリコンベースのマイクロ加工技術を用いて形成された。チップ内の光導波路レイアウト、各プロセス、作製プロセス詳細の順に説明する。Fig. 4.11 は SiNDC の作製プロセスフローを表した模式図である。DC センサに積層された微小流路チップの作製方法は付録 Appendix 2 を参照されたい。

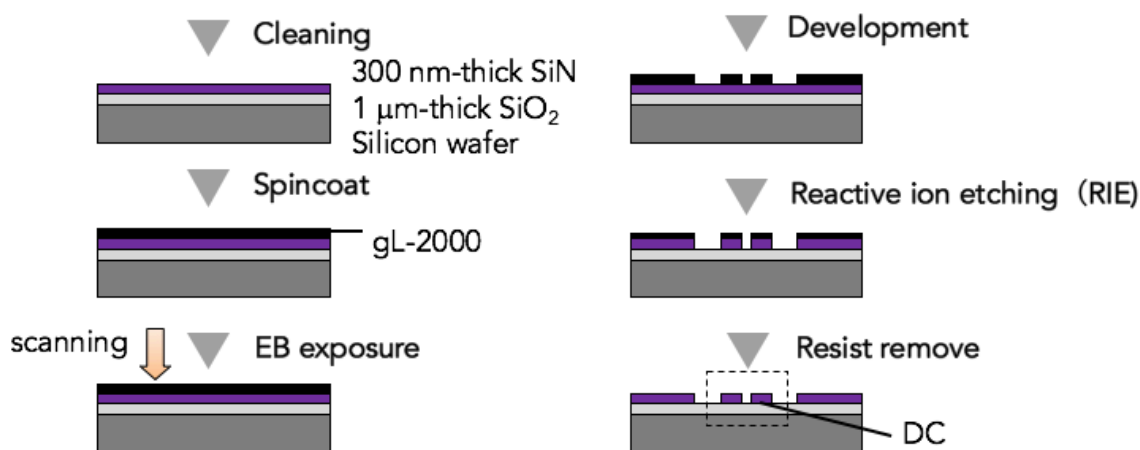


Fig. 4.11 SiN DC デバイスの作製プロセスフロー

4.3.1 SiNDC チップのレイアウト

SiN DC はシリコンウエハ上に形成された。SiN 細線導波路は SiN より低い屈折率を持つ SiO₂ 層上に形成されたが、これは SiN コア領域への効果的な光閉じ込めにより Si 層への漏洩損失を抑える役割を果たす。縦横 22 mm \times 10 mm のチップ内には幅 400 nm、高さ 300 nm の導波路からなる DC を最大 20 個配置させることができる。DC は 2 本の並走する細線導波路がギャップ 150 nm へ距たれた構造を取り、デバイス全長 L は 57 μm から 597 μm とした (Fig. 4.4(b))。入射・出射用導波路に垂直なスリットアレイ構造を形成した (Fig. 4.4(c))。SiN 薄膜はそれ自身が薄膜導波路として機能するため、薄膜導波路を伝搬する光は近視野像中の迷光としてバックグラウンドの増加の原因となる。この三段あるスリットアレイは薄膜導波路中不要な伝搬光を遮断する。

4.3.2 SiN 細線パターン形成プロセス

(A) SiO₂ 下層クラッド膜の形成

使用したシリコンウエハは、直径 2 inch、厚さ 280 μm である。酸化炉（東京エレクトロン、370-MI-MINI）を用いて、コア材料である SiN 層の下に 1000 $^{\circ}\text{C}$ で熱酸化膜を形成した。方向性結合器や細線導波路構造を含むチップ形成のために、厚さ 1000 nm の下層クラッド層は、コア領域を伝搬する光の減衰が起きないように最適化された。熱酸化膜は高密度かつ平滑な表面となることから、平面導波路の下層クラッドして最もよく用いられるが、膜形成に時間を要する点が欠点である。例えば、1 μm 厚の酸化膜形成には 6 時間程度必要である。大量生産を考える場合には、高压酸化（High pressure oxidation; HIPOX）や PECVD 法が代替法となる⁹。バイオセンサ形成における注意点として、正に帯電したアルカリ金属イオン（Na⁺や K⁺）は低温でシリコン酸化膜へ拡散することが挙げられる。これによりイオン交換により低屈折率差の導波路形成ができるが、高い塩濃度のバッファを用いる場合、下層酸化膜自体の屈折率変調の原因となるため望ましくないとされる¹⁰。

(B) SiN コア膜の形成

全ての SiN DC センサは LPCVD 法により成膜された厚さ 300 nm の SiN 層を用いて作製された。SiN 層は前駆体であるジクロロシラン SiH₂Cl₂ とアンモニア NH₃ 混合ガスを LPCVD 用垂直チャンバー（東京エレクトロン）内で 1000 $^{\circ}\text{C}$ で反応させることで形成された。LPCVD SiN 層は低い膜ストレスと低い水素含有率という長所を持つ¹¹。SiN は水やナトリウムイオンを透過させないため、生体関連物質を含む溶液中であってもその屈折率が安定した材料である。更に、SiN と SiO₂ は比較的高い屈折率差（ $n=0.5$ ）を持つため、無損失な微小曲がり導波路などにより集積化光子素子の距離を小さく取ることができ、微細化に向けた導波路システムが構築できる。更にデバイス層となる SiN は下層酸化膜への物質拡散の止めるバリアの役割を果たすため、イオン拡散によるクラッド層屈折率変調を防ぐ。

(C) 電子線リソグラフィー

ドライエッチング用のマスクパターンは電子線リソグラフィー（Electron beam lithography）により形成された。600 nm 厚の電子線描画レジスト（gL-2000-14、グルーオンラボ）と 200 nm 厚の導電ポリマー層（E-spacer 300Z、昭和電工）を加速電圧 125 kV の電子線描画装置（ELS-F125、東京エレクトロン）で露光し、CHF₃ドライエッチング用のマスクを形成した。グルーオン社製の電子線描画レジスト gL-2000 は日本ゼオン社から販売されているポジ型電子線描画レジスト ZEP520A の代替として開発・販売がされていた。gL-2000-14 は解像度とドライエッチング耐性に優れた非化学増幅型レジストであるが、2016 年 12 月の時点では販売停止となっている。E-spacer 300Z は電子線描画用チャージアップ防止剤として機能する導電性高分子ポリマー（イソシアナフテンジイルスルホネート）化合物を含む水溶液である。電子線リソグラフィーを含む荷電粒子線照射プロセスにおいて、表面帯電による悪影響（チャージアップ）による描画パターンの歪みの問題が E-spacer 塗布により解決されるため、電子線描画を用いたナノ加工で使用されている¹²⁻¹³。

電子線描画用のマスクデータは MEMS/IC 回路設計用ソフト Layout Editor（Juspertor GmbH）を用いて、標準的な Drawing Exchange Format (DXF) CAD ファイルで作製した。電子線描画装置 ELS-F125 においては描画用 PC 内で EB 描画専用 CAD ソフト WECAS 内で DXF ファイルを エリオニクス社製 EB 装置専用の CELL ファイル形式に変換後、露光条件や描画フィールド情報などは

CONDITION ファイルとして保存される。CONDITION ファイルデータは描画位置、電子線照射時間などを指定する SCHEDULE ファイルにタグ付けされて、電子線描画が行われる。

(D) ドライエッチング

SiN 層上に形成されたマスクパターンを SiN へ転写するために、代表的ドライエッチング手法である反応性イオンエッチング (Reactive ion etching: RIE) を用いた。エッチング技術は微細加工の基本技術であるが、ウェットエッチングはアンダーカッティングが大きく、高精度な微細パターン形成には不向きである。一方で、アンダーカッティングが小さいために RIE は微細加工に向く。

Fig. 4.12 (a)は本デバイス作製で使用した平行平板型 RIE 装置の模式図である。基板は真空チャンバー内に設置された陰極 (Cathode) 上に設置され、チャンバー内にはエッチング用反応ガスを流しながら、高周波交流電源により電圧を印加することでプラズマを励起する。プラズマ雰囲気中の反応性イオンが陰極へ向かって加速されることでエッチングが生じる。この配置では、高周波電圧を印加した絶縁された電極あるいは被エッチング物表面に、プラズマ中の電子が蓄積し負電位に自己バイアスされ、この蓄積電子によりイオンシースが生じる。これは電子の移動度がイオンに比べ圧倒的に大きいために起こり、このバイアス電圧を陰極降下電圧と呼ぶ。この電圧により加速されたイオンが電極上の基板のエッチングを行うため、異方性エッチング (Anisotropic etching) が可能となる。SiN 層エッチングには CHF_3 ガスを用いた。Fig. 4.12(b)は CHF_3 エッチングにおける被エッチング材 SiN とマスク材 ZEP520A のプロセス時間とエッチ深さの関係を示したグラフである。実際のデバイス作製には gL-2000 を使用したが、ZEP520A と同等のエッチング耐性を持つために、ZEP520A での結果を転用した。SiN および ZEP520A のエッチングレートはそれぞれ 16.6 nm/min、5.50 nm/min であり、その選択比は 3 であった。またプロセス中の陰極降下電圧は $V_{dc} = -300 \text{ V}$ であった。このエッチングレートに基づき、SiN 層のドライエッチングを行った。使用したドライエッチング装置 (RIE-10NR、サムコ) は陰極に水循環型冷却システムが搭載されている。SiN エッチング初期検討結果から 300 nm 厚 SiN 層エッチング中に熱によるレジスト後退 (Retarding) が生じ、導波路が設計寸法よりも小さくなる現象が起きた。そのため、(1)基板と陰極感間へ高真空グリースを挿入し、熱伝導を高める、(2)5 分間のエッチング後、自然冷却の時間を設ける、などの工夫を行った。

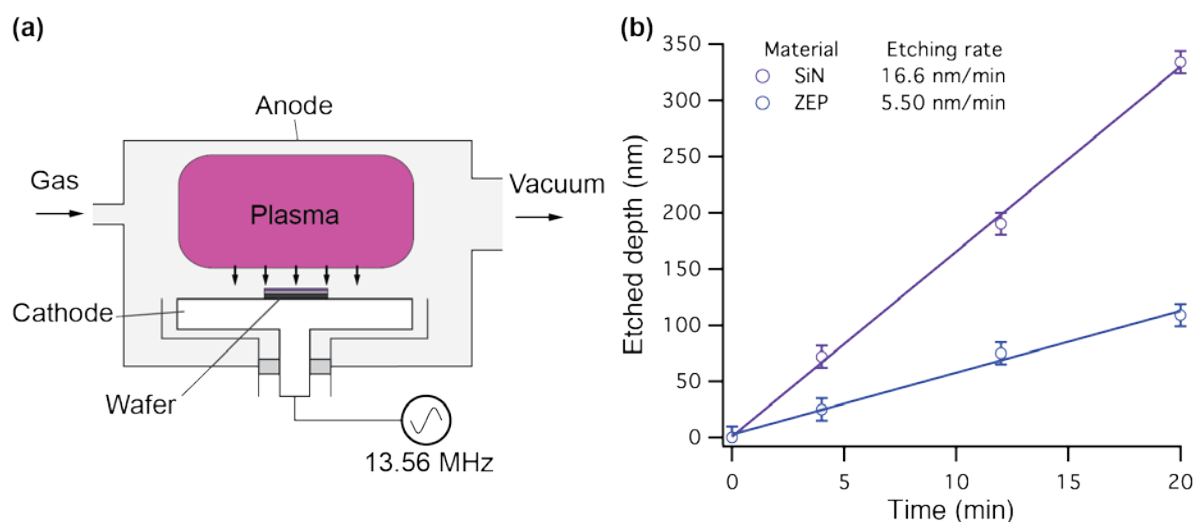


Fig. 4.12 (a) 平行平板型 RIE 装置の模式図。(b) CHF_3 ドライエッチングにおける各材料のエッチングレート。

4.3.3 SiN DC 作製プロトコル

デバイスの作製・評価に際して、以下の試薬および材料を使用した。本研究のデバイス作製は文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」の一環で提供されているオープンファシリティーの支援により実現した。広島大学ナノデバイス・バイオ融合科学研究所においては、シリコンウエハへの SiN/SiO₂ 膜の形成を、物質材料研究機構（NIMS）微細加工プラットフォームにおいては、レジストの電子線描画・現像を、筑波大学基盤センターにおいては反応性イオンエッチングおよびレジスト剥離をそれぞれ行った。

材料

- ・電子線描画用ポジ型フォトリソレジスト（gL-2000-14 グルーオン・ラボ）
- ・電子線描画用チャージアップ防止剤（E-Spacer 300Z 昭和電工）
- ・SiN/SiO₂層付きシリコンウエハ（直径 2 inch、厚さ 500 μm）
- ・アセトン（和光純薬工業）
- ・イソプロパノール（和光純薬工業）
- ・キシレン（和光純薬工業）
- ・高真空用グリース（Apiezon L アピエゾン）

装置

- ・125 kV 電子ビーム描画装置（ELS-F125 エリオニクス）（NIMS クリーンルーム）
- ・反応性イオンエッチング装置（RIE-10N サムコ）
- ・プラズマ重合装置（PR500 ヤマト科学）
- ・スピコート（1H-D7 ミカサ）（NIMS クリーンルーム）
- ・ホットプレート（アズワン）
- ・超音波洗浄機（アズワン）
- ・正立顕微鏡（IX-50 オリンパス）
- ・接触式表面段差計（Alpha Step IQ KLA Tencor）
- ・電解放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM, SU-8020 日立）
- ・全自動スパッタリング装置（CFS-4EP-LL 芝浦メカトロニクス）
- ・超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10（Merck KGaA, Germany）

1. Si 基板の劈開

直径 2 inch (50.8 mm) の Si 基板を 22 mm 角の正方形に切り出した。一枚の Si 基板から取り出せるチップは 2 枚である。まず、Si の (1, 1, 1) 面に沿ってダイヤモンドカッターで 1 mm 程度の傷をつける。その傷を鋭利な刃または段差の上に乗せて、それを跨ぐようにピンセットなどで力を加えることによって、原子面に沿った劈開が可能である。電子線描画では円形の Si 基板全体にパターニングするは稀であり、このように描画領域に対応したサイズに予め基板を加工する。電子線描画では絞った電子線を走査してレジストを感光させるため、コンタクトリソグラフィーとは異なりその描画時間は描画面積に応じて増大していく。一般にレジストを方形の基板に塗布する場合、基板の角にレジストが溜まり、膜厚の面内ばらつきの原因になる。電子線描画装置 ELS-F125 のチップカセットには、一辺最大 50 mm の正方形ウエハを 8 枚固定することができる。

2. Si 基板の洗浄

3つの300 mL ビーカーへアセトン、イソプロパノール、超純水をそれぞれ適量用意する。基板洗浄用の特注ガラスホルダーに劈開済み 22mm 角基板をセットする。ガラスホルダーごとアセトンビーカーへ浸し、5 分間超音波洗浄にかける。ガラスホルダーを取り出し、イソプロパノールへ移し、同様の操作を行う。最後に超純水中で5 分間超音波洗浄を行い、窒素ガスブローにより水分を飛ばす。

3. Si 基板の乾燥

110℃に加熱されたホットプレートの上に基板を乗せ、5 分間待つ。これにより基板表面に僅かに残った水を除去することができる。ホットプレートから取り出した後は、アルミトレイ上に基板を移し十分に基板を冷却させる。

4. gL-2000-14 のスピコート

乾燥済み基板をスピンコーターのチャックへ固定し、ディスポピペットを用いて基板の 80%を覆う量（5~6 滴）の gL-2000-14 を滴下して、スピンをコートをを行う。スピコート条件は slope: 10 s > 3000 rpm: 60 s とした。

5. gL-2000-14 のプリベーク

レジスト塗布後の基板を 180℃に加熱したホットプレート上に乗せて5 分間プリベークを行う。ホットプレートから取り出した基板はアルミトレイ上に移して冷却する。NIMS クリーンルームの 180℃ベーク用ホットプレートは 24 時間電源が入っているため、こと前に電源を入れて、温度安定を待つ必要はない。180℃ホットプレートの作業をする際にはセラミック先端のピンセットを使用した。耐薬品ピンセットの先端は 130℃以上で溶解するため、注意する。

6. E-Spacer 300Z の塗布

gL-2000-14 塗布済み基板を再びスピンコーターのチャックへ固定し、ディスポピペットを用いて基板を十分に覆う量の E-Spacer 300Z を滴下して、スピンをコートをを行う。スピコート条件は slope: 10 s > 3000 rpm: 60 s とした。E-Spacer 300Z は冷蔵保存されているので、デバイス作製前に冷蔵庫から取り出し、室温に戻してから使用した。また非常に泡が立ちやすいため、ピペットで容器に空気を入れないように注意する必要がある。

7. E-Spacer 300Z のプリベーク

チャージアップ防止剤塗布後の基板を 110℃に加熱したホットプレート上に乗せて2 分間プリベークを行う。ホットプレートから取り出した基板はアルミトレイ上に移して冷却する。ここまでの電子線描画前の基板準備である。

8. 電子線描画

ベーク後の基板を電子線描画装置の試料チャンバーに導入する。ウエハカセット上のチップ固定用治具へチップを一つずつ固定する。通電用の金属パーツがチップ表面に接していることを確認してビス留めをする。描画条件は次の通りである；フィールドサイズ： 500 μm ；ドット数： 500,000；ドーズ量： 300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；ピッチ：(x, y) = (5, 5)；ビーム電流： 2 nA。ドーズ量の指定は SCHEDULE ファイル上の電子線照射時間 ($\mu\text{s}/\text{dot}$) により行った。

9. レジスト現像

電子線描画後のチップはカセットから取り出した後、洗浄時に使用したガラスホルダーにセットする。チャージアップ防止剤を溶解させるために 20 秒間超純水に浸す。一度基板をホルダーから取り出して、窒素ガスで表面を軽く乾燥させた後、再び基板をガラスホルダーへ戻す。電子線レジスト現像液（キシレン）へホルダーごと基板を浸漬させ、120 秒間静置する。続いて、リンス液（イソプロパノール）へ基板を浸漬させ、60 秒間静置する。取り出した基板は窒素ガスで裏側を含めてよく乾燥させる。この段階でレジストパターンを正立顕微鏡で検査する。レジストの現像を確認後、次のステップへ移る。

10. gL-2000-14 のポストバーク

レジスト塗布後の基板を 140℃に加熱したホットプレート上に乗せて2分間プリバークを行う。ホットプレートから取り出した基板はアルミトレイ上に移して冷却する。ここまでの NIMS クリーンルームでのレジストパターン形成である。描画後のチップはチップトレイに格納後、パラフィルムとアルミホイルで封印する。次のプロセス以降は筑波大学研究基板総合センター内の装置で行った。

11. 反応性イオンエッチング

チップ裏面に真空グリース Apiezon L を少量塗り広げ、反応性イオンエッチング装置 RIE-10N の陰極上に固定する。真空引き後、（1）デスカム（Descum）と（2）CHF₃ガスを用いたエッチングの順に実行した。以下はプロセスフローを示す。

Step 1: 100 sccm O₂ ; 内圧 75 Pa ; RF 出力 50 W ; 時間 10 s

Step 2: 20 sccm CHF₃ ; 内圧 0.5 Pa ; RF 出力 50 W ; 時間 5 min

Step 3: 3 min の中断

Step 2 および 3 をこの順に 4 回繰り返すことによる計 20 分間のエッチング実行後、装置からチップを取り出す。チップ裏面に付着したグリースをアセトンに浸した綿棒とキムワイプなどで拭き取る。グリース除去が不十分の場合、12. レジスト剥離ステップにおいてグリースがセンサ表面に回り込む恐れがある。また、Fig. 4.12(b)に示したエッチングレートは、エッチング後の段差を接触式表面段差計で計測することにより算出した。

12. レジスト除去

プラズマ重合装置 PR500 と超音波洗浄によりチップのレジストを除去する。RIE 後のチップを石英スタンドに垂直に立て、プラズマ重合装置のチャンバーへ入れて 10 Pa まで真空を引く。フローレート 200 sccm O₂ガスをチャンバーへ流した状態で、RF パワー200W を印加し、10 分間酸素プラズマ処理を行う。続いて、3つの 100 mL ビーカーへアセトン、イソプロパノール、超純水をそれぞれ適量用意する。基板洗浄用のテフロンホルダーに基板をセットする。ホルダーをアセトンビーカーへ浸し、5 分間超音波洗浄にかける。ホルダーを取り出し、イソプロパノールへ移し、同様の操作を行う。最後に超純水中で5分間超音波洗浄を行い、窒素ガスブローにより水分を飛ばす。

この超音波洗浄は酸素プラズマによるレジスト残渣物除去後に被エッチング領域に残存するフルオロカーボン系の残渣物を物理的に取り除く為に行った。

13. 断面観察

SiN DC の断面構造は電解放出型走査電子顕微鏡により観察した。観察前処理として、劈開後のチップヘスパッタ装置により厚さ 5 nm の金コーティングを行った。

4.4 実験方法

4.4.1 光実験装置の構成

Fig. 4.13 は光学実験装置のレイアウト写真である。SiN DC チップは 6 軸精密スチールステージ（ステージ寸法 40 mm 角、Edmund optics）へ固定された。半導体レーザー（波長 635 nm, 出力 5 mW, Edmund optics）から照射される TE 偏光は長作動対物レンズ（倍率 50×、作動距離 WD 20.5 mm、開口数 NA 0.42、焦点距離 4 mm、PAL-50-L シグマ光機）を通して SiN 細線導波路端面へ入射させた。2つの出射光はもう一方のちょう長作動対物レンズ（倍率 20×、作動距離 WD 31 mm、開口数 NA 0.29、焦点距離 10 mm、PAL-20-L シグマ光機）を通して CCD カメラ（200 万画素、SK-TC202USB-AT シグマ光機）に結像させた。光入射の位置合わせには、SiN DC チップ上方に取り付けられた顕微鏡システムを用いた。撮影した近視野像の静止画および動画はそれぞれ TIFF、Motion JPEG 形式で保存後、画像処理ソフトウェア ImageJ (NIH)により解析された¹⁴。信号の数値化には、TIFF 形式の画像から CCD イメージセンサの緑色に対応する信号（8 bit）を取得し、近視野像内の 2つのスポットを中心に直径 10 μm の円内の信号強度平均値を s_1 および s_2 の値とした。

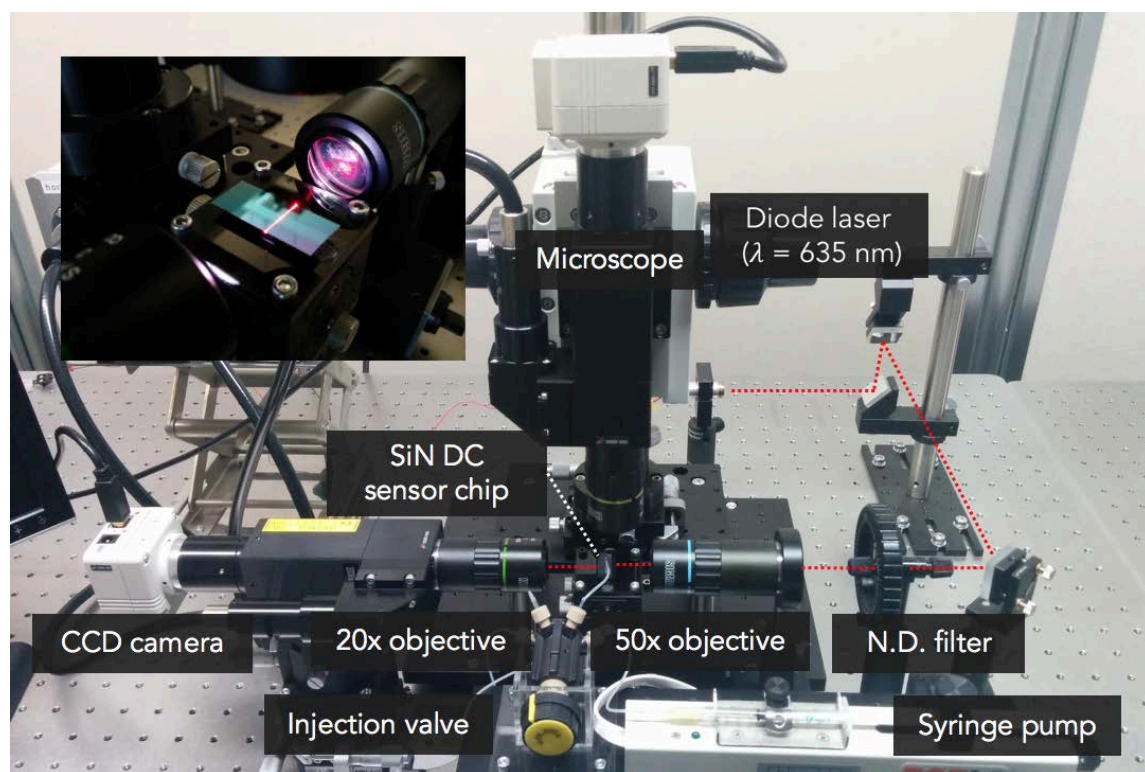


Fig. 4.13 光学実験装置の写真。赤色の破線は光路を表す。挿入図は、SiN 細線導波路中の伝搬光の散乱を捉えた写真。

4.4.2 光計測における流体制御

微小流路（幅 1 mm、高さ 200 μm ）は厚膜フォトレジスト SU-8 のテンプレートを用いてポリジメチルシロキサン (Polydimethylsiloxane: PDMS) へ転写することにより形成した。PDMS 流体チップの作製方法は付録 1 に記した。PDMS チップはテンプレートからカッターナイフなどを用いて切り出し、溶液の出入り口は生検トレパン（貝印）を用いて貫通孔を形成した。微小流路を含む PDMS チップの厚みは ~5 mm であった。PDMS 構造は顕微鏡下で SiN DC センサ領域と光伝搬方向と直交

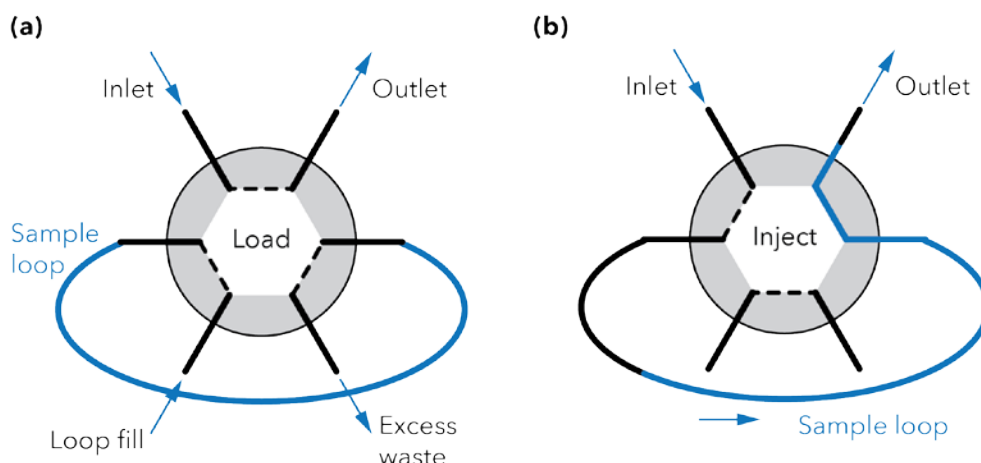


Fig. 4.14 インジェクションバルブ機能を表す模式図。Inject 状態では、inlet と outlet の間にあるサンプルループがセンサへと押し出される。

する配置で位置合わせを行い、SiN DC チップと接着した。接着した PDMS チップの上からカプトンテープでプラスチック製治具と SiN DC とを固定した。

流体を用いたセンサ性能解析実験には、センサ表面への流体搬送時の流速の安定性、サンプル切り替えの正確性が求められる。微小流路路内の溶液はシリンジポンプ（MD-1000/MD-1101 Bioanalytical Systems Inc.）を用いて制御され、サンプルを DC センサ領域まで搬送させた。感度評価実験では、濃度の異なるグリセロール水溶液と参照用の純水とを 6 孔インジェクションバルブ（V-451 IDEX Health & Science）を用いて交互に送液をし、光強度測定を行った。グリセリン水溶液は重量%濃度(Weight % concentration)と屈折率の間に線形関係があることから、バルクセンサ感度測定用サンプルとして選択した。バルブ＝PDMS チップ間、バルブ＝シリンジポンプ間、バルブ内の接続にはテフロンチューブを用いた。円滑な溶液交換を実現するために導入したこのバルブは Fig. 4.14 に示すように装填（Load）と導入（Inject）の機能を持つ。Load 状態では、バルブの入口（Inlet）と出口（Outlet）が直結しており、シリンジポンプにより送り出される流体は直接センサ領域へと向かう。この状態では、センサへの溶液による揺らぎを与えることなくサンプルループへ検出対象の流体を装填することが可能である。サンプル装填には、ループの一端をサンプル入りマイクロチューブへ差し込み、多端からシリンジで減圧することによりサンプルを吸い出す方法を用いた。この方法ではループ内への気泡を最小限に抑えることができる。サンプル装填後、Inject 状態に切り替えると、サンプルループの内容物はシリンジポンプの加圧により押し出され、センサ領域に到達する。サンプルループ内のサンプルが全てセンサ領域に到達した後は、シリンジポンプ側にセットされたバッファー溶液が自動的に送液される。再びサンプル装填を行う場合には、バルブを Load 位置に戻し、前述の操作を繰り返せばよい。

4.4.3 SiN DC の表面処理

バルク感度特性分析用のサンプルにはグリセリン水溶液を用いたが、表面感度特性分析にはストレプトアビジン＝ビオチン反応をサンプルに使用した。この反応系は生物由来の非共有結合の中では最も強力な結合とされており、極めて高い結合定数 $K_a = 10^{15} \text{ M}^{-1}$ を有することから、生体関連分子分子のリガンド・レセプター反応のモデルとして多用される。

ここでは、ストレプトアビジンの結合点として機能するビオチンを SiN 表面に形成する方法を説明する。Si 表面に露出したシラノール基（Si-OH）をシランカップリング剤により修飾する表面

のシラン化はセンサ表面のインターフェース形成の第一ステップとして汎用される。本実験では Ebner らが報告したシランカップリング剤 3-aminopropylsilane (APTES) の気相法による SiN 修飾方法を基にした。¹⁵ 始めに、プラズマ発生装置 (PR500 ヤマト科学) を用いて内圧 200 Pa、出力 300 W の条件下で SiN 表面を酸素プラズマ処理した。クロロホルムで基板表面を洗浄し、窒素ガスにより乾燥させた。DC チップはアルゴンガス封入したデシケーター内へ貼り付け、60 μL APTES と 20 μL トリエチルアミン (triethylamine) を別々に含むプラスチックトレイトレイをデシケーター内に静置した。DC チップはトレイと相対する配置となるように、デシケーターの蓋の裏面に固定したテフロン板上にカプトンテープを用いて固定した。封止したデシケーター内で 120 分間静置後、取り出した DC チップをホットプレートで 120°C、5 分間加熱、クロロホルムでリンスした。次に、DC チップは 1 mg/mL succinimidyl-6(biotinamido)hexanate (EZ-Link NHS-tiotin Thermo Scientific Pierce) へ 1 時間浸漬させ、純水でリンスした。

使用後の修飾済み DC チップを複数回使用するために、上記の酸素プラズマ処理を 10 分間行った後、濃硫酸と過酸化水素の 3:1 混合液への DC チップ浸漬による洗浄 (ピラニア洗浄) を 80°C、10 分間行った。ピラニア洗浄は強酸であるため、取り扱いには注意を要する。

4.5 結果と考察

4.5.1 SiN DC センサの断面観察と計算モデルの再検討

Fig. 4.15 (a)は SiN DC 劈開断面の SEM 画像である。SiN 細線導波路の上面と側面は極めて平滑であり、伝搬光の散乱損失は最小限に抑えられると言えるが、側壁は基板に対して垂直ではなく、10° 程度傾いていた。これは RIE 中に生じたフルオロカーボン等の未反応物が細線側壁へ再付着することに起因する。再付着物は局所的なマスクとして機能するため、このような台形断面形状となる。側壁の垂直性は例えば CF_4 と N_2 混合ガスの使用により解決されるが、本実験で使用した RIE 装置においてそれを実現することは困難であったため、台形断面形状の細線導波路を測定に使用することにした。Fig. 4.16 (b)は CCD カメラにより撮影した近視野像中の光スポットを示した写真である。劈開した端面に見える導波路は 100 μm 隔てられている。センサ領域周辺のクラッド屈折率 n_{clad} の変化に伴い、近視野像中の信号強度が変化する様子が観察されたことから、DC が設計通りに機能することを確認した。

Fig. 4.15(a)から確認できるように、SiN 細線導波路の断面形状は設計した長方形ではなく、台形 (上底 420 nm、下底 300 nm) であった。そこで Fig. 4.15(c)に示す台形型細線導波路を基にした SiN DC 計算モデルを作成し、FEM 計算により水クラッド状況下での偶・奇モードの等価屈折率を再計算した所、それぞれ 1.715、1.638 となり、対応する結合長は 9.87 μm であった。

4.5.2 バッファース送液状態での DC センサの性能評価

DC センサの信号はデバイス全長 L と上部クラッド屈折率 n_{clad} に依存する。DC のバルクセンサ感度と L および n_{clad} の関係を調べた。57 μm から 597 μm の異なるデバイス全長 L を持つ DC の出力信号を測定し、出力である規格化光強度 I と L の関係を n_{clad} を変えることにより求めた。Fig. 4.16(a)-(c)は、クラッドが空気 ($n_{\text{clad}} = 1.000$)、純水 ($n_{\text{clad}} = 1.333$)、5 wt. % グリセロール水溶液 ($n_{\text{clad}} = 1.339$) の場合に測定した I と L の関係をそれぞれ表す。この図では $\sin^2(x)$ 関数へのカイ二乗フィッティング (χ^2 -fitting) を行い、得られた曲線が合わせて描かれている。実測値の多くがフィッティング曲線と極めて良い一致を示したが、いくつかの値は曲線から僅かに外れていた。フィッティング曲線から導かれる結合長 L_c はそれぞれ 13.61、10.18、10.02 μm であり、これらの値は FEM シミュレーション計算により得られた L_c である 14.9、9.87、9.79 μm と整合が取れていた。

測定値と計算値との比較結果から、作製した SiN DC センサは実際にバッファー溶液の連続流体の屈折率の差異を検出できることが示された。

導波路の光伝搬損失は実測値とフィッティング曲線の整合性の点から無視できる程小さいと言える。理由としては、 $L = 60 \mu\text{m}$ から $600 \mu\text{m}$ の幅広いデバイス長、言い換えれば結合長の 60 倍の長距離に渡って出力信号が理論曲線と一致しているためである。

異なる重量濃度のグリセロール水溶液の注入により SiN DC のバルク屈折率検出感度を求めた。まず、シリンジポンプにより流速 $20 \mu\text{L}/\text{min}$ で純水を連続送液した状態で参照用のバックグラウンド信号を取得した。ベースラインが安定した時点で、インジェクションバルブを用いてグリセロール水溶液を導入・信号強度の測定を行った。 20°C において、グリセロール水溶液の屈折率は単位重量%濃度あたり 0.0012 RIU だけ増加することが知られている¹⁶。Fig. 4.17 は $L = 406 \mu\text{m}$ のデバイスを用いて取得したグリセロール水溶液濃度と出力信号強度 I の関係を示した図である。測定値に対するフィッティング直線の傾きから、バルクセンサ感度は $18.9 \pm 1.4 \text{ OIU}/\text{RIU}$ ($R^2 = 0.990$) であることが示された。この値は内山田が報告した SU-8 DC センサのバルクセンサ感度 ($13.5 \text{ OIU}/\text{RIU}$) より 40% 高い¹。これは SU-8 DC よりも SiN DC の方が強い光閉じ込めが実現できたためと考える。

4.5.3 ストレプトアビジン・ビオチン系を用いた生化学分析

表面センサ感度を評価するために、ビオチン化 SiN 表面へのストレプトアビジンの特異吸着を用いた分子吸着測定実験を行った。Fig. 4.18 はセンサ表面へのストレプトアビジン結合中に経時測定実験結果を示した図である。図中の上部の挿入図は生化学分析実験中の SiN 表面状態の模式図である。ここでは、 $L = 406 \mu\text{m}$ とした。まず始めに、リン酸緩衝生理食塩水 (Phosphate Buffer Saline: PBS) を流速 $20 \mu\text{L}/\text{min}$ で連続送液し、ベースラインを 5 分間記録した。次に同じ流速の状態でバルブを Inject として、ストレプトアビジン溶液をセンサ領域へ導入した。サンプル体積は $150 \mu\text{L}$ に固定し、サンプル導入から 5 分経過後の信号強度をデータとして採用した。サンプル溶液の完全導入後は PBS の流速を $100 \mu\text{L}/\text{min}$ へ切り替え、未吸着タンパク質の除去を行った。ストレプトアビジンの導入により、緩やかだが明瞭な信号変化を観測し、タンパク質の SiN 表面への結合を確認した。合計 3 回実施した $1.0 \mu\text{M}$ ストレプトアビジンを用いた測定結果は $0.18 \pm 0.03 \text{ OIU}$ の強

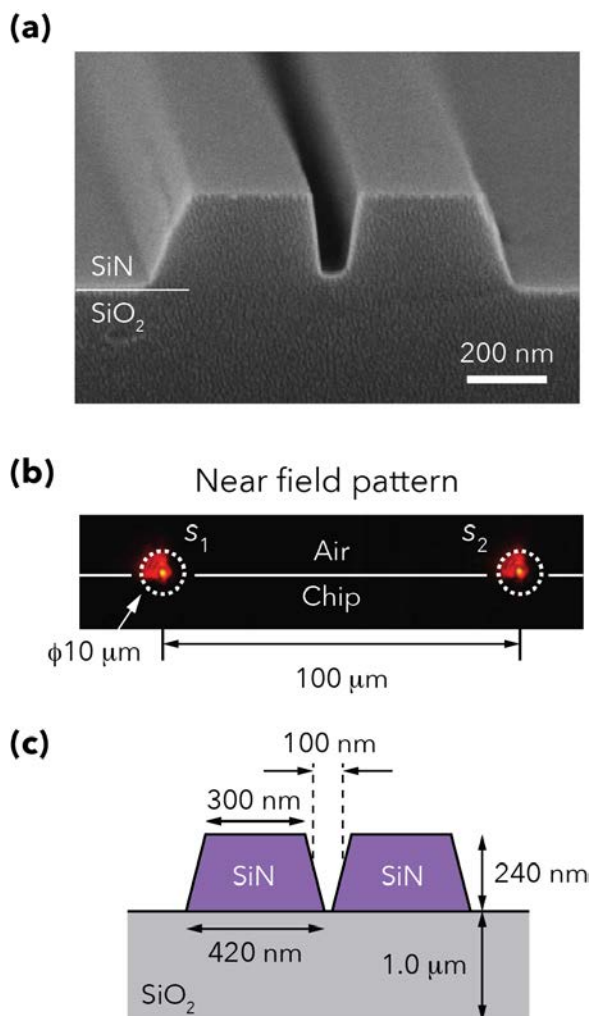


Fig. 4.15 (a) SiN DC 構造の断面 SEM 画像。(b) 細線導波路の劈開端面からの出力信号 s_1 および s_2 の近視野像。(c) (a)に示された台形断面の導波路構造に基づいた計算モデル。

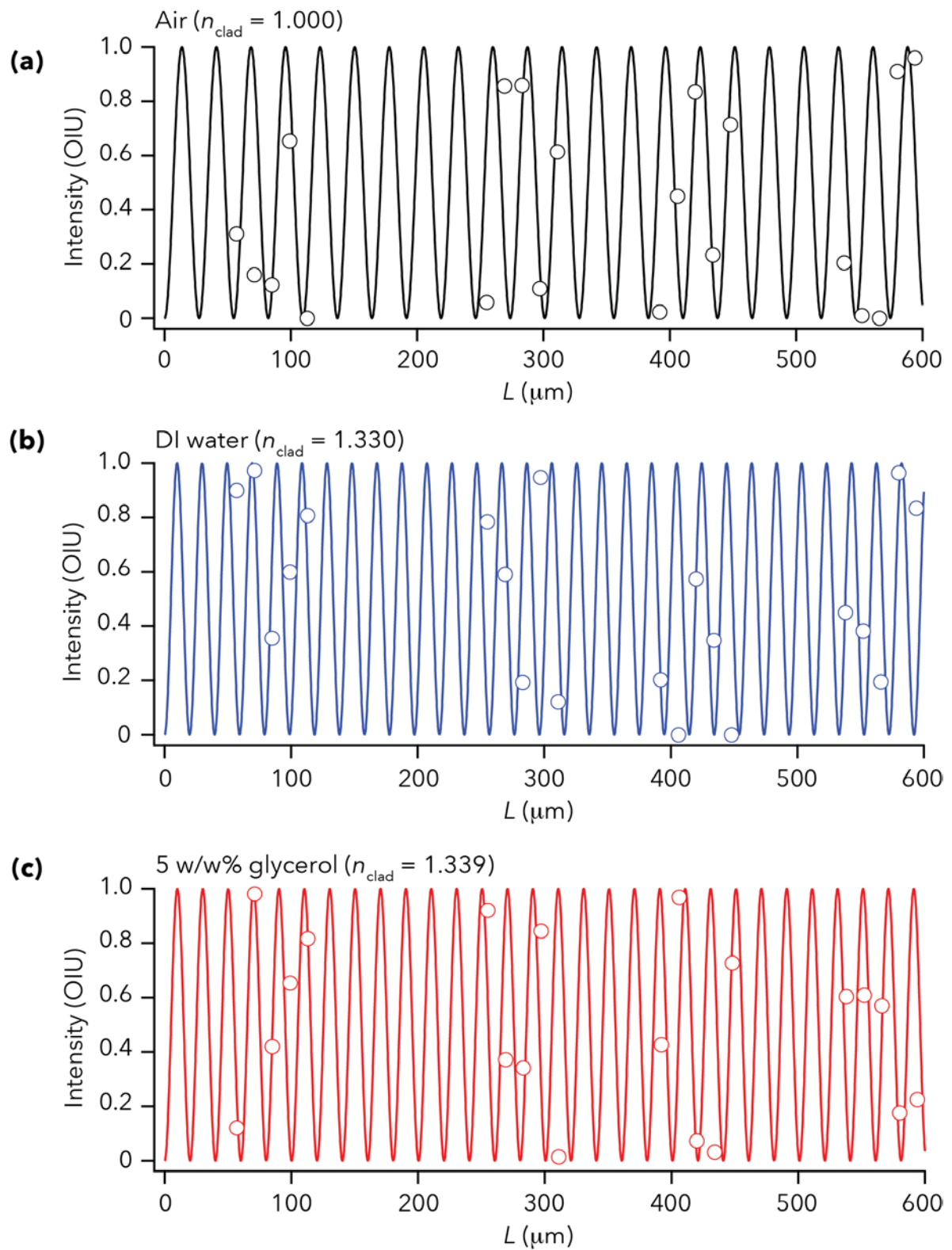


Fig. 4.16 DC 全長 L に依存した信号強度分布 I : クラッド領域が (a) 空気、(b) 純水、(c) 5 wt. % グリセロール水溶液の場合。曲線は $\sin^2(x)$ 関数の χ^2 フィッティングによる描画した。

度変化を示した。これは Fig. 4.17 に示した信号強度変化 ΔI とグリセロール水溶液濃度との関係に基づく、 8.8×10^{-3} RIU のバルク屈折率変化に相当する。Weisser らは表面プラズモン分光を用いて、シラン誘導体により修飾された SiN 表面上へのストレプトアビジン層 ($n = 1.45$ 、厚さ 2.8 nm) の形成により 3.0×10^{-3} RIU のバルク屈折率変化を引き起こすと報告している¹⁷。この屈折率変化に基づく、DC の表面検出センサ感度 $S = 60$ OIU/RIU が得られる。

検出限界 (Limit of detection: LOD) はベースライン信号の標準偏差 (σ) の 3 倍をセンサ感度で割った値として算出される。つまり、検出限界は $\text{LOD} = 3\sigma/S$ として定義される。本測定システムの $\sigma = 6.2 \times 10^{-3}$ OIU から、LOD は 3.1×10^{-4} RIU と算出された。これは 0.40 wt. % グリセロール水溶液および $0.13 \mu\text{M}$ ストレプトアビジンの表面吸着の検出に相当する。Fig. 4.18 の下部挿入図は $0.5 \mu\text{M}$ ストレプトアビジン溶液の場合の測定結果である。信号強度変化は微弱 (~ 0.04 OIU) であるものの、ベースラインからの優位な差を検出できている。SiN 表面のビオチン化の最適化によりこの信号強度を向上させることができるが、この点は今後の課題である。

4.5.4 考察—タンパク質の表面密度

表面センシング実験結果から $1 \mu\text{M}$ ストレプトアビジン送液による DC センサ表面のタンパク質密度を見積もることができる。Fig. 4.18 に示した測定値 $\Delta I = 0.18$ と第 2 章の式(56)を用いると、SiN DC の偶・奇モード間の等価屈折率差は $\Delta n_{\text{eff}} = 2.2 \times 10^{-4}$ と算出される。また、Fig. 4.9(a)に示した SiN DC と接着層 ($t_{\text{ad}} = 3$ nm) のモデルを用いた FEM 計算は、 $\Delta n_{\text{eff}} = 2.5 \times 10^{-4}$ となり、実測値と極めて良い一致を示した。表面被覆量算出のために、接着層を $3 \leq t_{\text{ad}} \leq 20$ (nm) の範囲で変化させた場合の等価屈折率差の変化を計算した (Fig. 4.19)。フィッティング直線の傾きは、 $\partial t_{\text{ad}} / \partial n_{\text{eff}} = 1.13 \times 10^{-2}$ mm であった。したがって、第 2 章の式(35)を用いると、SiN DC 表面へ吸着したタンパク質の密度は

$$\begin{aligned}\Delta \Gamma &= \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t_{\text{ad}}} \right) \left(\frac{\partial t_{\text{ad}}}{\partial n_{\text{eff}}} \right) \Delta n_{\text{eff}} \\ &= (6.38 \times 10^{-4} \text{ g/mm}) (1.13 \times 10^{-2} \text{ mm}) (2.2 \times 10^{-4}) \\ &= 1.57 \text{ ng/mm}^2\end{aligned}$$

と算出される。

表面被覆度は対象分子の吸着スポット密度と相関があるが、単位面積辺りのビオチン末端の個数は 2 次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS) による測定法¹⁸が知られているが、特殊な装置が必要であることから、現状では作製した SiN 表面のビオチン密度の測定は困難であると言わざるを得ない。蛍光マーカールを利用した方法はビオチン化の可否を簡便に判定する用途に向くが、蛍光強度から密度の定量分析は困難である。吸着スポットの増加という観点では、吸着領域を表面から空間へと次元を引き上げることで、近接場成分の存在範囲を充分に利用するという方法による高感度化が考えられる。センサ表面へデキストランなどで立体構造を構築し、そこに吸着スポットを形成することで飛躍的に吸着スポット数を増やすことができる。この技術は GE Healthcare 社の SPR センサチップなどで用いられている。センサの高感度化にはこのようなアプローチも重要であると考えられる。

4.5.5 考察—SiN DC と他の光干渉計とのセンサ性能比較

本節では、作製・評価した SiN DC と他の光干渉計を比較する。平面導波路型マッハ・ツェンダー干渉計 (センサ全長 7 mm) のバルクセンサ感度および LOD はそれぞれ $1730 \times 2\pi/\text{RIU}$ 、 1.29×10^{-5}

RIUであった¹⁹。一方、平面型 DC ($L = 10 \text{ mm}$) はビオチン化ガラス表面へのポリストレプトアビジン吸着による屈折率変化 ($5.0 \times 10^{-5} \text{ RIU}$) を検出した²⁰。スロット導波路を用いた DC ($L = 0.4 \text{ mm}$) の RIU 検出性能を FEM によりシミュレーション計算は、センサが屈折率分解能 10^{-5} RIU 、 0.1 g/L グルコース水溶液の検出可能性を示した²¹。本研究の SiN DC センサは感度・LOD 共に上記のデバイス性能値を下回るが、これは L が $60 \sim 600 \text{ }\mu\text{m}$ ($L_c \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$) と他の干渉計の 10 分の 1 以下だったからである。特に直接の比較対象が可能な平面型 DC と本研究の SiN DC を全長 1 mm でのセンサ感度に換算するとそれぞれ $5.0 \times 10^{-4} \text{ RIU}$ 、 $1.2 \times 10^{-4} \text{ RIU}$ となり、SiN DC の方が~20% 高いと言える。 $L \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ のサイズでの微小干渉計の作製を目的としていたが、長い L と共に DC 構造のギャップ距離を縮めることでセンサ感度を向上させられる。MZI では微小領域内に螺旋状に折り畳んだ導波路設計とすることで高感度化を達成している例²²があり、DC 構造においても折り畳み光配線による高感度化が実現できる可能性がある。

4.6 まとめ

ラベルフリー生体分子相互作用検出に用いる平面型 SiN DC センサを実現した。BPM/FEM 計算に基づくシミュレーションによりデバイスの断面寸法、バルク・表面検出センサ感度を算出し、導波路設計に有用であることを示した。空気、水、グリセロール水溶液を上部クラッド領域とした検出信号強度とデバイス全長 L の関係はモード結合理論により導かれる $\sin^2(x)$ 関数と極めて良い一致を示した。グリセロール水溶液に対するバルクセンサ感度は 18.9 RIU/OIU 、バルクの検出限界は $5.3 \times 10^{-4} \text{ RIU}$ であった。この検出限界は 0.47 wt. \% グリセロール水溶液に対応する。ビオチン・アビジン結合の経時分析により SiN DC のイムノアッセイ実現可能性を示した。DC センサは表面センサ感度 60 RIU/OIU 、検出限界 $3.1 \times 10^{-4} \text{ RIU}$ ($0.13 \text{ }\mu\text{M}$ ストレプトアビジン溶液に相当) であり、表面分析実験におけるタンパク質の表面密度は 1.57 ng/mm^2 であることを確認した。

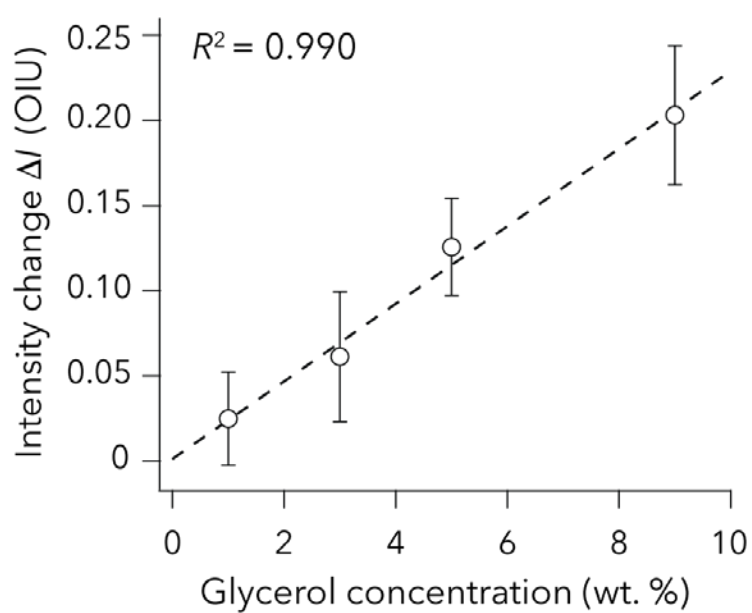


Fig. 4.17 グリセロール水溶液濃度と信号強度変化 ΔI の関係。測定は3回実施し、実測値の平均値と標準偏差を示した。

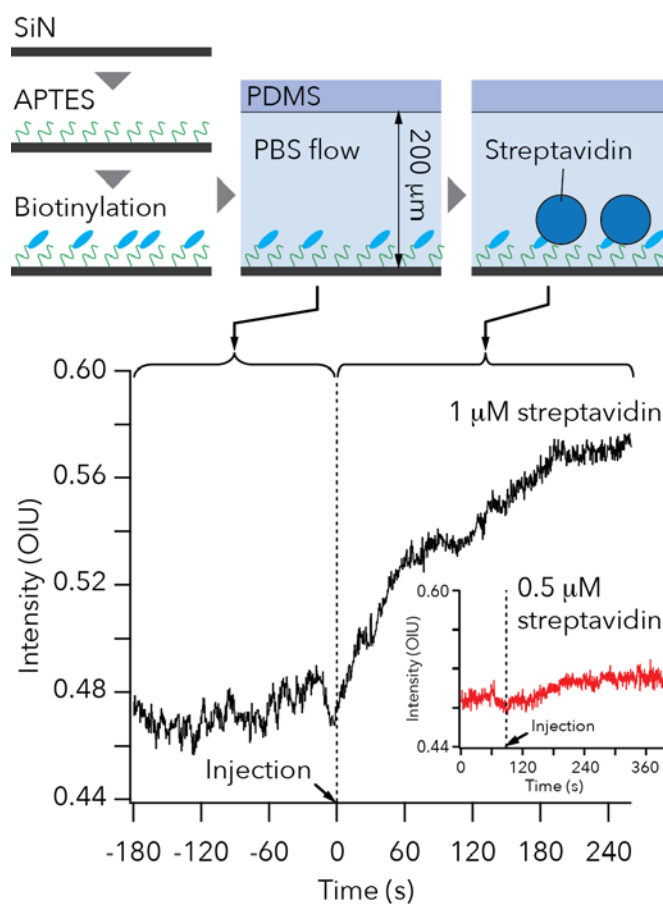


Fig. 4.18 ビオチン化 SiN 表面へのストレプトアビジン吸着測定。黒実線の経時信号強度変化は 1.0 μM ストレプトアビジンを用いた測定値である。溶液は時刻 0 s で DC センサ ($L=406\ \mu\text{m}$) へ導入された。挿入図 (上) は矢印で示された範囲でのセンサ領域周辺の表面状態の模式図であり、赤実線の信号強度変化は 500 nM ストレプトアビジンの場合の測定結果である。

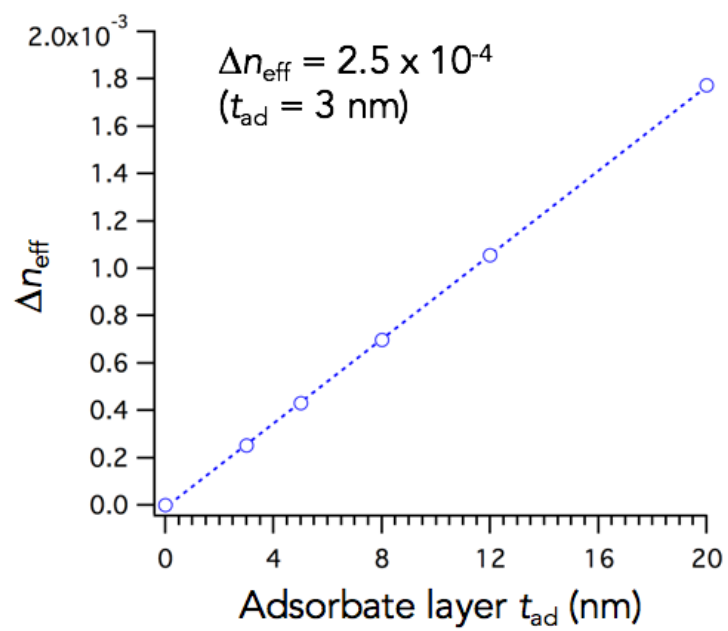


Fig. 4.19 DC 固有モード間の等価屈折率差 Δn_{eff} の接着層膜厚 t_{ad} 依存性。

参考文献

1. K. Uchiyamada et al., "Micron scale directional coupler as a transducer for biochemical sensing," *Opt. Express*, 23(13), 17156-68 (2015).
2. A. Gorin et al., "Fabrication of silicon nitride waveguides for visible-light using PECVD: a study of the effect of plasma frequency on optical properties," *Opt. Express*, 16(18), 13509-13516 (2008).
3. Z. Pierre-Jean et al., "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of Si-rich silicon nitride films optimized for waveguide-based sensing applications in the visible range," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51(11R), 110205 (2012).
4. A. Z. Subramanian et al., "Low-loss singlemode PECVD silicon nitride photonic wire waveguides for 532-900 nm wavelength window fabricated within a CMOS pilot line," *IEEE Photon. J.*, 5(6), 2202809-2202809 (2013).
5. W. Lukosz, "Principles and sensitivities of integrated optical and surface plasmon sensors for direct affinity sensing and immunosensing," *Biosens. Bioelectron.*, 6(3), 215-225 (1991).
6. R. G. Heideman, and P. V. Lambeck, "Remote opto-chemical sensing with extreme sensitivity: design, fabrication and performance of a pigtailed integrated optical phase-modulated Mach-Zehnder interferometer system," *Sens. Actuators B Chem.*, 61(1-3), 100-127 (1999).
7. M. B. Dühning, and O. Sigmund, "Improving the acousto-optical interaction in a Mach-Zehnder interferometer," *J. Appl. Phys.*, 105(8), 083529 (2009).
8. B. Sepúlveda, G. Armelles, and L. M. Lechuga, "Magneto-optical phase modulation in integrated Mach-Zehnder interferometric sensors," *Sens. Actuators A Phys.*, 134(2), 339-347 (2007).
9. S. Wolf, [Silicon processing for the VLSI era 1, 1] Lattice Pr., Sunset Beach, Calif.(2000).
10. R. V. Ramaswamy, and R. Srivastava, "Ion-exchanged glass waveguides: a review," *J. Lightwave Technol.*, 6(6), 984-1000 (1988).
11. T. Nagata et al., "Micron-size optical waveguide for optoelectronic integrated circuit," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33(1B), 822 (1994).
12. A. Nitkowski, A. Baeumner, and M. Lipson, "On-chip spectrophotometry for bioanalysis using microring resonators," *Biomed. Opt. Express*, 2(2), 271-277 (2011).
13. J. Taniguchi et al., "Diamond nanoimprint lithography," *Nanotechnology*, 13(5), 592 (2002).
14. C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis," *Nat. Methods.*, 9(7), 671-675 (2012).
15. A. Ebner, P. Hinterdorfer, and H. J. Gruber, "Comparison of different aminofunctionalization strategies for attachment of single antibodies to AFM cantilevers," *Ultramicroscopy*, 107(10-11), 922-927 (2007).
16. L. F. Hoyt, "New table of the refractive index of pure glycerol at 20°C," *Ind. Eng. Chem.*, 26(3), 329-332 (1934).
17. M. Weisser et al., "Specific bio-recognition reactions observed with an integrated Mach-Zehnder interferometer," *Biosens. Bioelectron.*, 14(4), 405-411 (1999).

18. K. Awsiuk et al., "Protein adsorption and covalent bonding to silicon nitride surfaces modified with organo-silanes: Comparison using AFM, angle-resolved XPS and multivariate ToF-SIMS analysis," *Colloids Sur., B*, 110, 217-224 (2013).
19. X. Tu et al., "Thermal independent silicon-nitride slot waveguide biosensor with high sensitivity," *Opt. Express*, 20(3), 2640-2648 (2012).
20. B. J. Luff et al., "Integrated-optical directional coupler biosensor," *Opt. Lett.*, 21(8), 618-620 (1996).
21. V. M. N. Passaro et al., "Efficient chemical sensing by coupled slot SOI waveguides," *Sensors*, 9(2), 1012-1032 (2009).
22. A. Densmore et al., "Spiral-path high-sensitivity silicon photonic wire molecular sensor with temperature-independent response," *Opt. Lett.*, 33(6), 596-598 (2008).

第5章

Si 導波路を用いた折り畳み DC 集積化チップの構築

5.1 はじめに

本章では Si 細線導波路から構成される DC の数値計算によるデバイス設計・センサ性能検討、デバイス作製、光入射実験結果について述べる。以下では、細線導波路は省略して導波路と呼ぶこととする。

本研究において、高信頼な微量物質検出用に DC と微小流路を積層合体させる微小交差領域は、従来の MZI（素子領域：1 mm × 10 mm）では困難な $\sim(100\text{ }\mu\text{m})^2$ 以下の省面積化を目標とした。DC の従来例では、高感度新構造への報告は多いが¹、形状に由来して検出領域の微小化が困難であった。この課題の一部は DC 中の一方の導波路の保護層による被覆に伴う微細加工上の課題であったが、第4章で報告した対称 DC 干渉計センサ構造により解決された。第4章の数値計算で示された DC 全長＝センサ感度間のトレードオフ関係は微小交差領域内の長尺 DC 形成において無視できない要素である。目標とする微小領域で長尺 DC を如何に稠密に配置できるかが鍵となるが、これを後述する多重折り返しによる DC 新構造で解決する。

DC を形成する導波路コア材料は Si を用いた。Si を光導波材料とした光素子技術をシリコンフォトリクス（Silicon photonics）と呼ぶ。CPU 内データ通信を電子から光子に置き換えることで光速で駆動する次世代 CPU の開発に向け、シリコンフォトリクス関連研究は盛んに行われている²。光受動素子の基本構造である SOI（Silicon-on-insulator）は高いコア・クラッド屈折率差を作り出し、Si 層への強い光閉じ込めによる微細化・集積化を可能にし、ミクロンからサブミクロン寸法の光導波路・共振器・干渉計が構築されている^{3,4}。シリコンフォトリクスは近接場を用いた高感度センシングが可能であることからバイオセンサ応用例も増えており、リング型共振器^{5,7}、スロット導波路⁸、MZI、フォトリック結晶共振器⁹、フォトリック結晶レーザー¹⁰、を素子として利用している。近赤外光領域でも特に光通信波長（1.26 μm –1.675 μm ）のバイオセンシング利用は従来の光通信用装置・素子が転用できる点で望ましい。近赤外光は水への光吸収が大きい、波長 1.5 μm 周辺に光吸収の比較的少ない領域がある。これを考慮して、本実験での使用波長は 1.3 μm とした。

近接場成分の浸透距離は表面センシングにおいては S/N 比に影響を与える。浸透距離は指数関数的に減衰する近接場成分が $1/e$ ($\sim 1/2.7$) まで減衰するまでの距離として定義されるが、Si 導波路はその強い光閉じ込めのために、浸透距離が SU-8 導波路や表面プラズモン共鳴 (SPR) に比較して短い (Fig. 5.1)。波長 632 nm の SPR、SU-8 DC、SiN DC、波長 1300 nm の Si DC の場合、この値はそれぞれ 180 nm、138 nm、86 nm、94 nm である。浸透距離は動作波長に比例するため、Si 導波路での浸透距離は SiN の 2 倍以上の強い光閉じ込めを表している。短い浸透距離はセンサ表面の検出体積の少なさを示し、分子濃度分析においては微小信号のバックグラウンドからの分離に有利に働く。Levene らはナノスケールの Al 細孔への無伝搬モード励起により $\sim 10\text{ nm}$ の浸透距離を達成し、高濃度試料中で単一分子検出に成功している¹¹。最終的なセンサ感度は導波路構造に起因したセンサ感度だけでなく、S/N 比や表面リガンド分子の修飾密度などを総合した値となる。

一般に干渉型センサはセンサ領域の光路長とセンサ感度が比例関係にあるため、nM オーダーの分子吸着検出には、素子長 10 ~ 15 mm の平面集積化干渉計センサが報告されている。渦巻き導波路を用いた MZI は微量タンパク質検出に十分な感度を確保しながら、センサ少面積化が実現されている¹²⁻¹³。本研究の長尺 DC 設計は接近した 2 導波路システムの固有モードを制御する点で MZI には無かった曲線領域の設計が必要である。電気光学的な屈折率変調¹⁴や $\Delta\beta$ 反転法¹⁵を用いた曲

線 DC 設計は BPM 法による初期検討が行われたが、最終的には直線 DC の固有モードを 2 つの独立した基底モードに分岐後、内・外側曲線導波路を個別に設計する方針とした。構造上、内外導波路間には位相差が生じるため、この位相差を解消するための方法として、(1)内外導波路幅の変化に伴う等価屈折率変調を利用した曲線領域通過中の波面整合、(2)外側曲線導波路伸長による位相整合、について数値計算を行った。ここでは、方針(2)の計算結果とそのデバイス作製・評価について説明する。

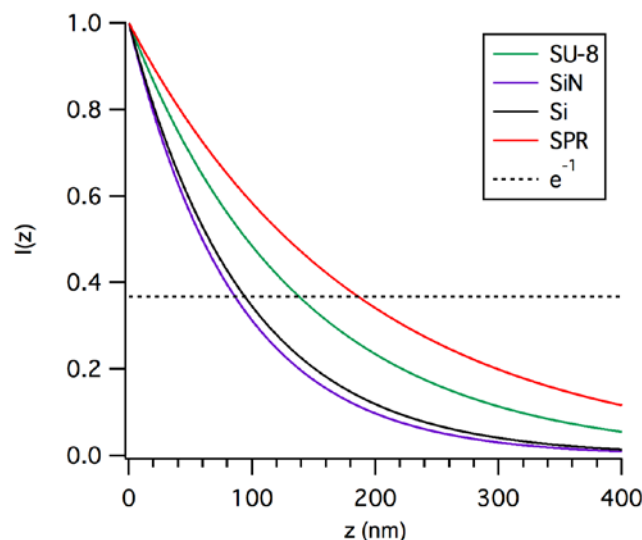


Fig. 5.1 各導波構造におけるサンプルへの近接場光の浸透距離の比較。

5.2 Si DC の数値計算による設計

本節では、Si 導波路を基本構造とした折り畳み Si DC センサのシミュレーション計算によるセンサ構造設計・特性評価について説明する。数値計算は電磁界分布解析ソフトウェアパッケージ RSoft に含まれるモデリングソフト RSoft CAD、FD-BPM 計算ソルバー BeamPROP、モード計算ソルバー ModePROP、FEM 計算ソルバー FemSIM、FDTD 計算ソルバー FullWAVE を用いて実行された。

5.2.1 Si 導波路のカットオフ条件

単一モード Si 導波路の設計のために、TE・TM 偏光における基底・1 次の伝搬モード (TE₀, TE₁, TM₀, TM₁) の等価屈折率を計算した。計算には、BeamPROP mode solver を使用した。Si 基板への光漏洩損失を防止するための埋め込み酸化膜 (Buried oxide: BOX) 層上に形成された Si 導波路 (幅 w_{wg} 、高さ h_{wg}) を想定し、上部クラッドは SiO₂ および水の 2 通りについて計算した。Si、SiO₂、水の屈折率はそれぞれ 3.542、1.447、1.323 とした。モデル作成では、実際に使用するウェハおよびレーザ波長を考慮に入れる必要があり、SOI ウェハの上部 Si 層膜厚 205 nm ($= h_{wg}$)、BOX 層膜厚 3 μ m、動作波長 1.30 μ m を拘束条件とした。幅 w_{wg} 、高さ $4h_{wg}$ の入射光フィールドは座標 ($w_{wg}/4, 0, 0$) に設置した。Fig. 5.2(a), (b) は、異なる w_{wg} およびクラッド材質に対する Si 導波路の等価屈折率分散曲線である。TE₁ (TM₁) モードの分散曲線と BOX 層の屈折率 1.447 との交点は TE₀ (TM₀) モードのカットオフ幅を Table 5.1 に示す。本システムは TE・SiO₂ クラッド条件下での単一モード導波を達成しなければならないので、Si 導波路幅は 400 nm と定めた。導波路断面内の TE₀ モードの電場分布 (H_y 成分表示) を Fig. 5.2(c) に示す。このモードの有効屈折率は $n_{eff, TE0} = 2.61$ であるため、導波路内を伝搬する光の波長 (管内波長と呼ぶ) は $\lambda_{eff} = \lambda_0 / n_{eff, TE0} = 499$ nm と

なる。管内波長はSi DCの曲がり領域設計の際に重要なパラメタとなり、次節以降での議論に用いる。

Table 5.1 Si 導波路のカットオフ幅

Cutoff width (nm)	SiO ₂	Water
TE	400	420
TM	440	480

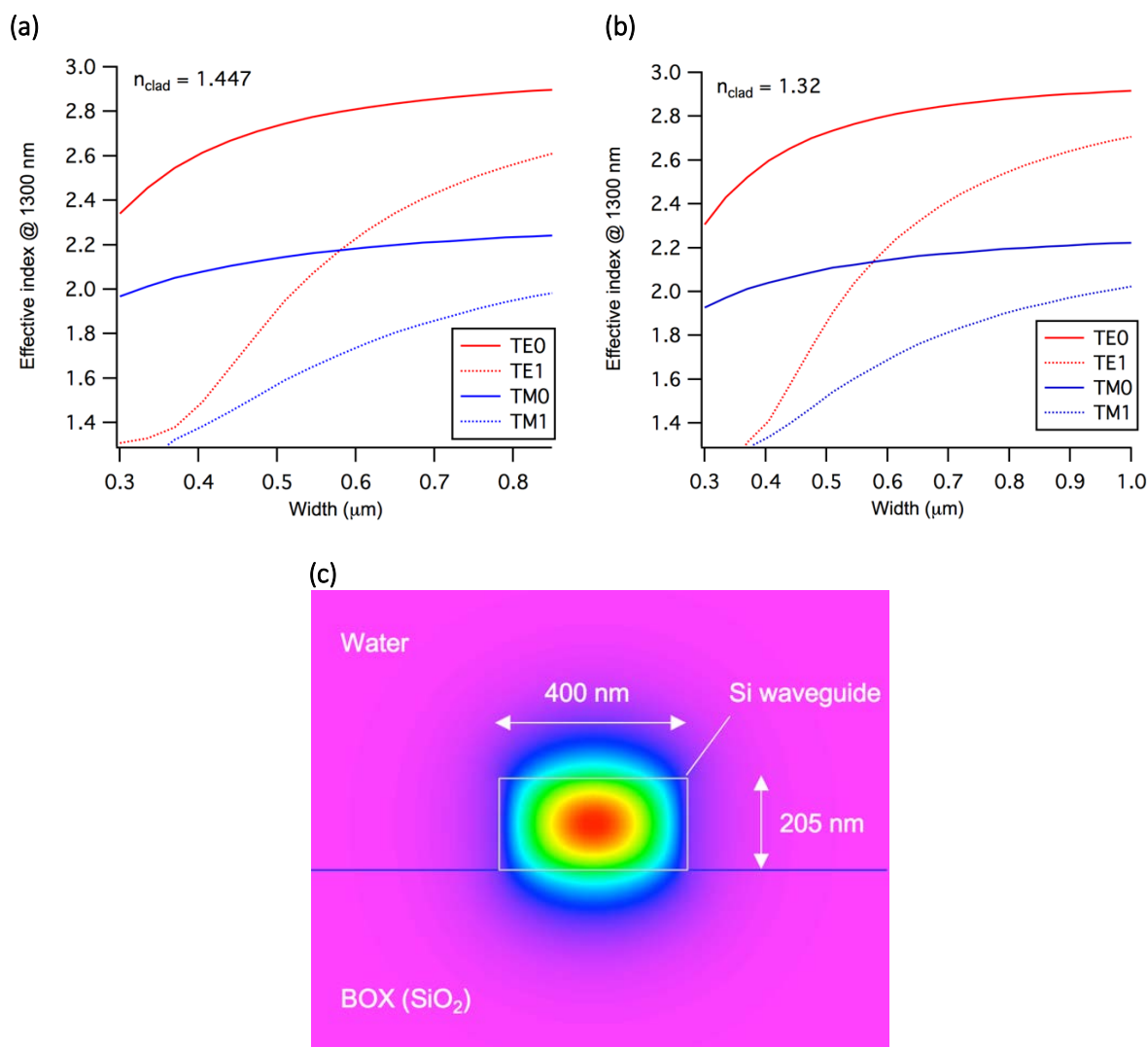


Fig. 5.2 クラッド材質が(a) SiO₂、(b)水での Si 導波路における異なる偏光での伝搬モード等価屈折率の分散曲線。(c) 幅 400 nm、高さ 205 nm の Si 導波路断面での電場分布。

5.2.2 折り畳み Si DC の設計指針と基本構造

Fig. 5.3(a)は折り畳み Si DC センサデバイスの模式図である。SOI 構造を使用することによりコア・クラッド間の高い屈折率差による導波路への強い光閉じ込めと小さな曲率半径が実現できる。BOX 層上に形成された Si DC は正方形ウインドウ構造内に並列して配置される。ウインドウ層は SiO₂ からなり、1 辺の長さが 100 μm 、厚さが 1.5 μm である。このウインドウ層は Si DC のみをサンプルに露出させる役割に加え、入出力用導波路や曲線導波路の物理的損傷やノイズ軽減のため

の保護層としても機能する。曲線導波路構造により接続されることで、並列された Si DC は一本の連結した DC を構成する。Fig. 5.3(b) は曲線導波路領域を拡大した上面図である。DC の伝搬光は SiO₂ 層中に埋め込まれた分岐構造（接続角度 5°）において 2 つの分離した TE₀ モードへ変換される。外側の曲線導波路の両末端には長さ L_s のスペーサー導波路を接続した。スペーサー導波路は外側・内側導波路間の位相差を解消する機能を持つ。内外の曲線導波路間の光路長差が起きるため、分岐による固有モードの分離・結合の間に内外導波路中で位相差の発生が避けられない。内側・外側曲線導波路の曲率半径はそれぞれ $R_{in} = 5 \mu\text{m}$ 、 $R_{out} = 7 \mu\text{m}$ とした。Fig. 5.3(c) はセンサ領域における Si DC の断面寸法を表す。基本的な動作原理は第 4 章 SiN DC センサと同様なので省略する。波長 $1.3 \mu\text{m}$ の入射光は入力導波路の端面へ先球ファイバーを用いて結合させる方式を想定する。出射光は出力用導波路端面からの近視野中の信号強度 (s_1 および s_2) として検出される。SU-8 MMI および SIN DC と同様に次式で、2 信号強度比を定義する：

$$I_i = \frac{s_i}{s_1 + s_2} \quad (i = 1, 2) \quad (1)$$

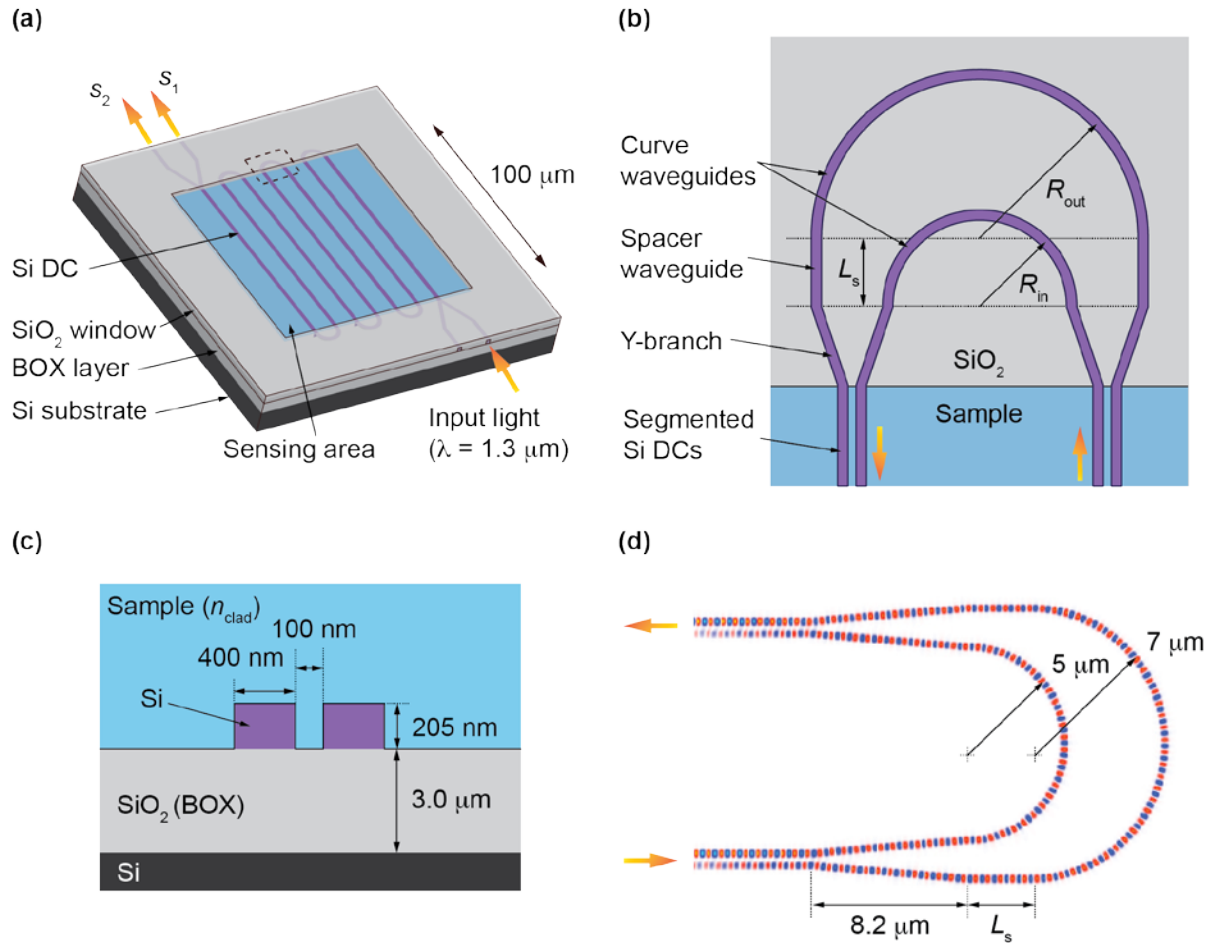


Fig. 5.3 (a) 折り畳み Si DC センサの模式図。(b) 曲線導波路領域の上面図。(c) Si DC の断面構造。(d) 3D-FDTD 計算による曲線導波路構造周辺の電磁界分布計算例。図中赤色は正の電場成分を青色は負の電場成分を表し、全領域に渡って管内波長は $\sim 500 \text{ nm}$ である。内側および外側曲線導波路の曲率半径はそれぞれ $5, 7 \mu\text{m}$ とした。

Fig. 5.3(c)に示した DC 断面構造モデルを用いて FD-BPM 計算を実行した所、ギャップ幅が 100 nm の場合、結合長は 18.6 μm となった。Fig. 5.3(d)は 3 次元 FDTD 法により計算した曲線導波路周辺の電磁界分布計算を例示した図である。DC に沿った伝搬光は管内波長 ~ 500 nm を保ちながら、その電場強度が変化する様子が分かる。曲率半径 5 μm の微小曲げにおいて光漏洩損失なく、導波構造に沿った光伝搬が確認できる。スペーサー導波路全長 L_s の調整により再結合後の DC が想定通りに動作する条件を決定することが、本デバイス設計に関わる最重要箇所になる。このスペーサー導波路全長による構造最適化は節 5.2.5 で議論する。

5.2.3 Si DC の基本特性

作製した Si DC センサは導波路幅 $w = 400$ nm、ギャップ距離 $g = 100$ nm とした。作製デバイスの寸法誤差は、結合長・センサ感度へ影響を与える。導波路幅およびギャップ距離に依存した結合長 L_c を FEM 法により算出した。上部クラッドは水 ($n = 1.322$)、TE モードの入射光の波長は 1.3 μm 、とした。結合長は偶・奇モードの等価屈折率 $n_{\text{eff, even}}$ および $n_{\text{eff, odd}}$ を FEM により計算した。結合長は各モードの等価屈折率を用いて次式で表される：

$$L_c = \frac{\lambda_0}{2(n_{\text{eff, even}} - n_{\text{eff, odd}})} \quad (2)$$

ただし、 λ_0 は真空中での伝搬光の波長を表す。Fig. 5.4(a)は TE モードにおける結合長 L_c のギャップ距離 g 依存性を示したグラフである。結合長はギャップ間隔に対して指数関数的に変化し、狭い導波路幅ほどクラッド領域への近接場染み出しが大きく、導波路間の強い光結合が起こることが確認できた。Fig. 5.4(b-c)は Si DC 断面内における偶・奇モードの電場分布を表す。各モードの等価屈折率はそれぞれ 2.564、2.529 である。

5.2.4 Si DC センサのバルク屈折率 n_{clad} 依存性

Si DC センサのバルク屈折率依存性について述べる。本節では、FEM 計算を用いたバルク感度算出方法は第3章 3.2.3 で述べた手順と同様にして、 $\Delta n_{\text{eff}} = n_{\text{eff, even}} - n_{\text{eff, odd}}$ の n_{clad} 依存性について議論する。Fig. 5.5(a)はクラッド屈折率 n_{clad} に依存した TE0=TE1 間の等価屈折率差 Δn_{eff} のプロットである。ギャップ距離 100 nm の場合は、フィッティング直線の傾きから $\eta_{\text{bulk}} = 4.85 \times 10^{-2}$ を得た。Fig. 5.5(b)は異なるギャップ距離に対するセンサ感度を表す。センサ全長 $L = 1$ mm を想定した場合、センサ感度は $S_{\text{bulk}} = 37.4 \times 2\pi$ (rad) となる。ギャップ距離の減少に伴いセンサ感度が増加する傾向にあることが読み取れる。また、導波路幅は 400 nm の場合の方が、全ギャップ距離範囲において高いセンサ感度を示す。センサ全長 $L = 15$ mm まで延長する場合、バックグラウンドノイズが 0.01 OIU 程度と想定するとセンサの検出限界 (Limit of detection: LOD) は 5.0×10^{-7} RIU となる。

この FEM 計算では導波路のギャップ間隔を 50 nm 程度まで短くした場合には偶モードの DC 断面分布が大きく変化した。2つの導波路中心にそれぞれ位置した電場強度のピークは導波路間のクラッド領域に移動し、一つのピークとなった。この伝搬モードはスロット導波路の固有モードであり、この特徴を活かした平面導波路型干渉計センサが化学センシング、バイオセンシング応用に実証されている。スロット導波路の固有モードは本論文の主題からは逸れるため、ここで簡単に言及する程度に留める。

FEM 計算では DC 断面構造に起因したセンサ感度を算出できる。しかし、作製する DC の出力信号は固有モード間の位相差に対応した2つの近視野スポット強度であり、第4章で述べたようにデバイス全長 L と検出対象物質の屈折率によってセンサ感度は極大・極小値を持つ。したがって、

DC 中の導波光の伝搬方向に沿った光強度分布を FD-BPM 計算により求める必要がある。FD-BPM 計算モデルの断面構造は Fig. 5.3(c)を用い、DC 全長は 1 mm とした。Fig. 5.6(a)は異なるクラッド屈折率に対する光伝搬方向 z に沿った光強度 I_1 の計算結果である。青および赤の曲線は、それぞれ $n_{\text{clad}} = 1.32$ と 1.35 に対応する。Fig. 5.6(b)は、青い曲線と赤い曲線の差分により得られる光強度変化を $\Delta n_{\text{clad}} (= 0.03)$ で割った値を z に沿ってプロットしたグラフである。この屈折率差 ($\Delta n_{\text{clad}} = 0.03$) では、 $z = 655 \mu\text{m}$ における 2 つの光強度曲線は位相差が π となり、最大の信号強度変化を取ることが分かる。また、このモデルでの結合長 ($18.6 \mu\text{m}$) を周期とした信号強度変化の振動が見られる。Fig. 5.6(c)は $\Delta n_{\text{clad}} = 0.015$ の条件で Fig. 5.6(b)のプロットと同等の方法で描画したグラフである。Fig. 5.6(b)とは異なり $z = 1000 \mu\text{m}$ 付近でセンサ感度は最大値を取る。本章で設計する折り畳み Si DC は Fig. 5.3(a)に示すように 1 つの DC 断片全長を $100 \mu\text{m}$ としたので、10 段の Si DC を曲線導波構造により接続することで、小面積かつ長尺な DC を実現することができる。

5.2.5 スペーサー導波路の最適化と折り畳み DC の FDTD 計算

本節では折り畳み Si DC 設計で最も重要なスペーサー導波路全長の最適化について述べる。計算速度が早い FD-BPM 計算は、急峻な曲がりを伴う光伝搬は原理的に計算不可であるため、折り畳み Si DC 領域内の光伝搬計算には FDTD 法を用いた。

Si 導波路へ入射した連続波(Continuous wave: CW)の折り畳み DC 領域内での分布を 3 次元 FDTD 数値計算により解析した。計算モデルは Fig. 5.3 (b)に示すような 2 つの Si DC 断片を曲線導波路構造により接続した部分を用いた。 x, y, z 方向に $22 \mu\text{m} \times 2.6 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ ある空間を 1 辺 30 nm の立方体で分割し、時間分割幅 $cT = 0.00168 \mu\text{m}$ と設定した。境界条件は Perfect matched layer (PML) 吸収境界を用いた。入射側の 1 つ目の DC (DC1) には全長 $2 \mu\text{m}$ の入射用導波路を接続し、その端面に幅 400 nm 、高さ 205 nm の光源を設置し、CW (波長 $1.3 \mu\text{m}$ 、TE モード)が経時計算終了時まで入射される。光結合を切るための分岐導波路は z 軸に対して角度 1° で DC に接続し、曲線導波路領域と分岐との交点で外側・内側曲線導波路は $2.0 \mu\text{m}$ 隔たれる。この $2.0 \mu\text{m}$ は 2 本の導波路間が結合しない十分な距離であることを FDTD 計算により事前に確認した。外側・内側導波路の曲率半径はそれぞれ $R_{\text{in}} = 5.0 \mu\text{m}$ 、 $R_{\text{out}} = 7.0 \mu\text{m}$ とした。曲線領域通過後、再度分岐構造により 2 本の導波路は 2 つ目の DC (DC2) へ接続する。スペーサー導波路 (全長 L_s) は外側曲線導波路の両末端に接続される。導波構造直下には厚さ $1 \mu\text{m}$ の BOX 層を配置し、DC を構成する導波路の 3 側面は水 ($n = 1.332$)、それ以外の導波路のクラッドは SiO_2 とした。計算結果の表示には磁場 y 成分 H_y (電場 x 成分 E_x と直交する成分) を使用した。Si DC 全長は、曲線領域への伝搬光の分割比率が 1:1 となる (3dB カプラー)、 $9.3 \mu\text{m}$ を採用した。スペーサー導波路全長 L_s を変化させ、折り返し DC の光伝搬が直線 DC の場合と同等になる L_s を求める。

スペーサー導波路を用いた計算方針について説明する。Fig. 5.7 は Si DC を構成する 2 本の導波路 (Si waveguide 1, 2) に沿った伝搬光の 3 次元 FDTD 計算結果を示す。各導波路の伝搬光の電場 x 成分は次式：

$$E_{x,1}(z) = I_1(z)\phi_1(z) = \cos^2\left(\frac{\pi z}{2L_c}\right) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\text{eff}}}z\right) \quad (3)$$

$$E_{x,2}(z) = I_2(z)\phi_2(z) = \sin^2\left(\frac{\pi z}{2L_c}\right) \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_{\text{eff}}}z + \frac{\pi}{4}\right) \quad (4)$$

で表される。ここで、 $I(z)$ は信号強度、 $\phi(z)$ は導波路内の進行波、 L_c は結合長、 λ_{eff} は管内波長を表

す。Fig. 5.7 では $L_c = 18.6 \mu\text{m}$ 、 $\lambda_{\text{eff}} = 499 \text{ nm}$ とした。2 本の導波路内の伝搬光の電場に注目すると、 z 軸に沿った電場分布はモード結合理論より導出される $I(z)$ を包絡線として、周期 λ_{eff} の \sin 関数で表される振動波で表される。2 導波路に沿った電場は常に位相差 $\pi/4$ を保ちながら伝搬する。DC1 が分岐によって偶・奇モードから 2 つの独立した基底モードに変換される時、分岐直前での DC1 の 2 信号強度は曲線導波路領域で保存されるが、内・外側導波路間の光路長差により電磁場に位相差が生じる。曲線領域通過後の伝搬光が分岐構造で再結合する際、この位相差により DC2 は直線 DC での光分布と異なる振る舞いをする。本検討における最適化の目標は、外側導波路に挿入されたスペーサ導波路により外側導波路の光路長を調整し、内側・外側導波路間の位相差を管内波長の整数倍にすること、である。

内側・外側導波路の光路長 $l_{\text{in}} = \pi R_{\text{in}}$ 、 $l_{\text{out}} = \pi R_{\text{out}} + 2L_s$ の差が管内波長の整数倍と等しい、という条件から L_s は次式：

$$L_s = \frac{m}{2} \lambda_{\text{eff}} - \frac{\pi}{2} (R_{\text{out}} - R_{\text{in}}) \quad (5)$$

を満たす。ただし、整数 m は $m > \frac{\pi(R_{\text{out}} - R_{\text{in}})}{\lambda_{\text{eff}}}$ を満たす。本計算モデルにおける条件 $R_{\text{in}} = 5.0 \mu\text{m}$ 、 $R_{\text{out}} = 7.0 \mu\text{m}$ 、 $\lambda_{\text{eff}} = 499 \text{ nm}$ を用いると $m > 13$ を得る。デバイス作製上の許容誤差を考慮すると、スペーサ導波路全長は数 μm に留めるべきであるため、設計の初期検討値として $L_s = 2.846 \mu\text{m}$ ($m = 24$ に対応) を採用した。Fig. 5.8 は $L_s = 2.846 \mu\text{m}$ 条件下での 3 次元 FDTD 計算により得られた Si 導波路中心を通る XZ 平面上での磁場 y 成分の平面分布である。分岐前後の内側導波路・外側導波路間の光路長差は設計に近い $\sim 24\lambda_{\text{eff}}$ であるものの、折り返し後 DC2 では結合長 L_c の光結合を示さなかった。以下、この現象・誤差について考察する。DC2 始点における 2 つの伝搬波の位相差は $\sim \pi/2$ であった。これは再結合時の DC2 への入射波モードが奇モードであることを意味する。単一モード導波路中を伝搬した基底モードは DC 領域においてただちに偶・奇モードを励起するが、奇モードによる偶モードの変換効率は基底モードによる結合効率に比べて著しく劣る。第 3 章で説明した励起定数を計算すると、奇モードから偶モードへの結合効率は 2% である。DC の固有モードを 2 つの基底モードに分岐させる領域に着目すると、単一モード導波路に沿った伝搬距離 $\sim 2 \mu\text{m}$ の領域では導波路間の僅かなモード結合が確認された。これが初期設計値を用いた計算結果での位相差を与える原因と言える。分岐領域での弱い光結合により設計からの位相誤差 $\pi/4$ が生じたと考え、これを考慮に入れたスペーサ導波路全長 $2L_s$ を $\lambda_{\text{eff}}/4$ (位相差 $\pi/4$ に相当) だけ変化させたモデルで再計算を行った。

$L_s = 2.909 \mu\text{m}$ としたモデルでの 3 次元 FDTD 計算結果を Fig. 5.9 に示す。DC2 での光強度分布は DC1 終端での光強度分布から予想される分布と概ね一致している。Fig. 5.10 に計算結果の曲線領域の両端を拡大した図を示す。曲がり導波路の始端での位相は外側が $\pi/4$ 先行しているが、 180° 回転後も外側の位相が $\pi/4$ 先行している。よって、スペーサ導波路が最適化されたことにより、DC1 終端と DC2 始端での位相情報が一致したと言える。

以上の計算から、折り畳み DC のスペーサ導波路全長を $L_s = 2.909 \mu\text{m}$ と決定し、作製デバイスの設計値と定めた。

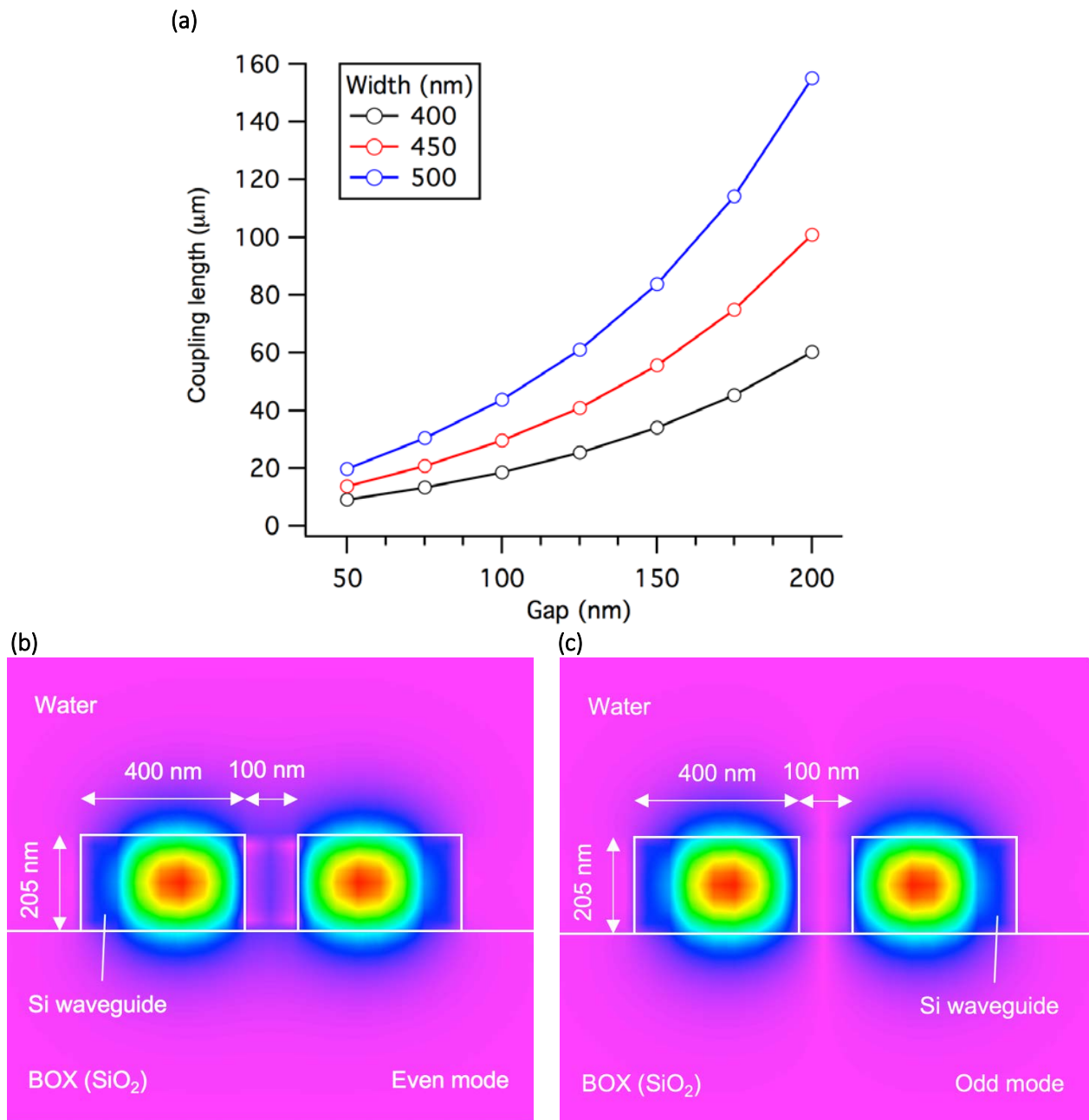


Fig. 5.4 (a) TE モードでの異なる導波路幅に対する Si DC ギャップ距離と結合長の関係。狭い導波路幅の方がクラッド領域への近接場染み出しが大きく、導波路間での強い結合（短い結合長）をもたらす。(b-c) Si DC 構造断面における偶・奇モードの電場分布 (H_y 成分表示)。

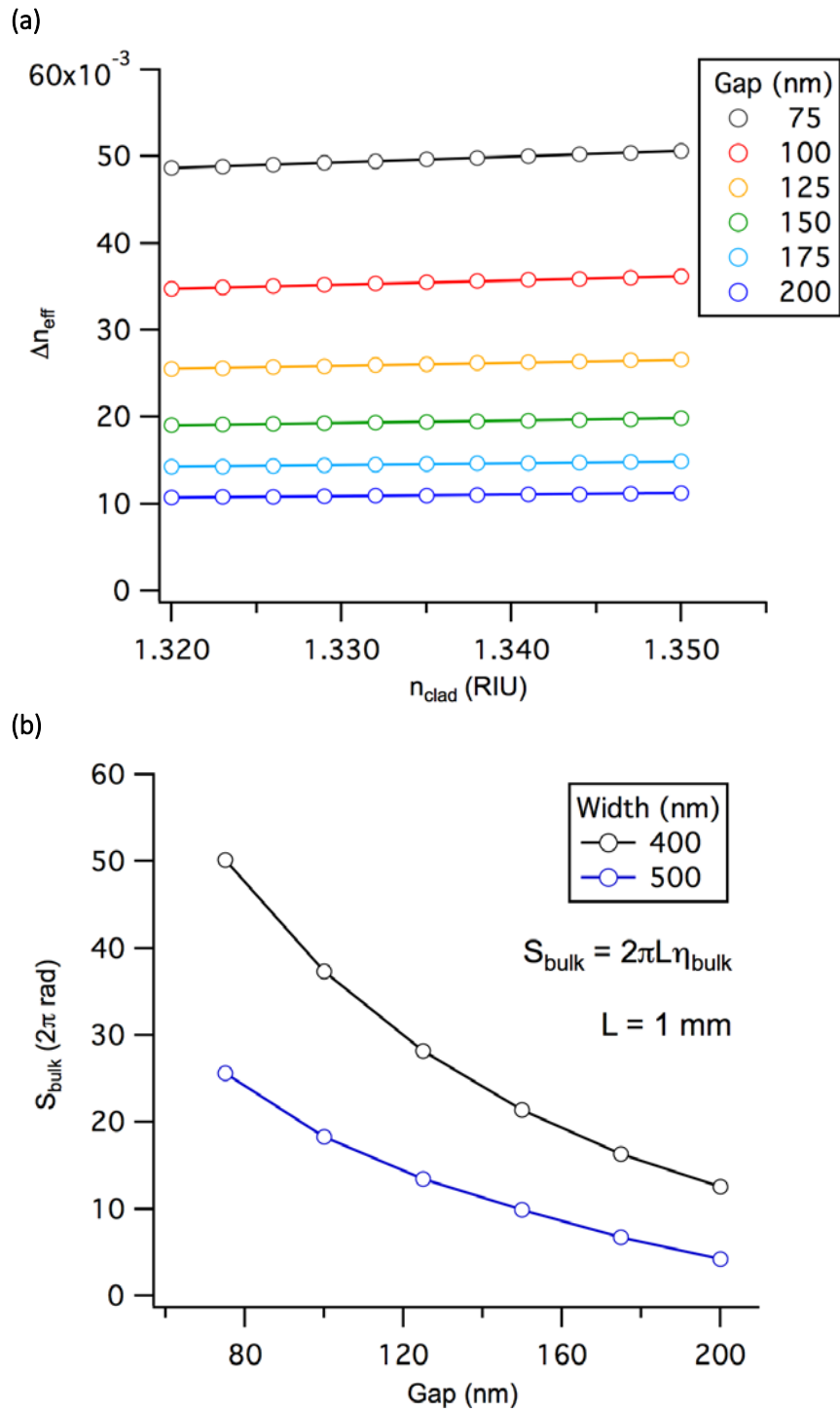


Fig. 5.5 (a) 異なるギャップ間距離に対応する偶・奇モード間の等価屈折率差 Δn_{eff} とクラッド屈折率 n_{clad} との関係（導波路幅 400 nm）。各直線の傾きが DC 断面構造のみに起因したセンサ感度を表す。(b) ギャップ間距離とセンサ感度の関係。計算には導波路幅 400, 500 nm について個別に算出し、センサ全長 $L = 1 \text{ mm}$ とした。

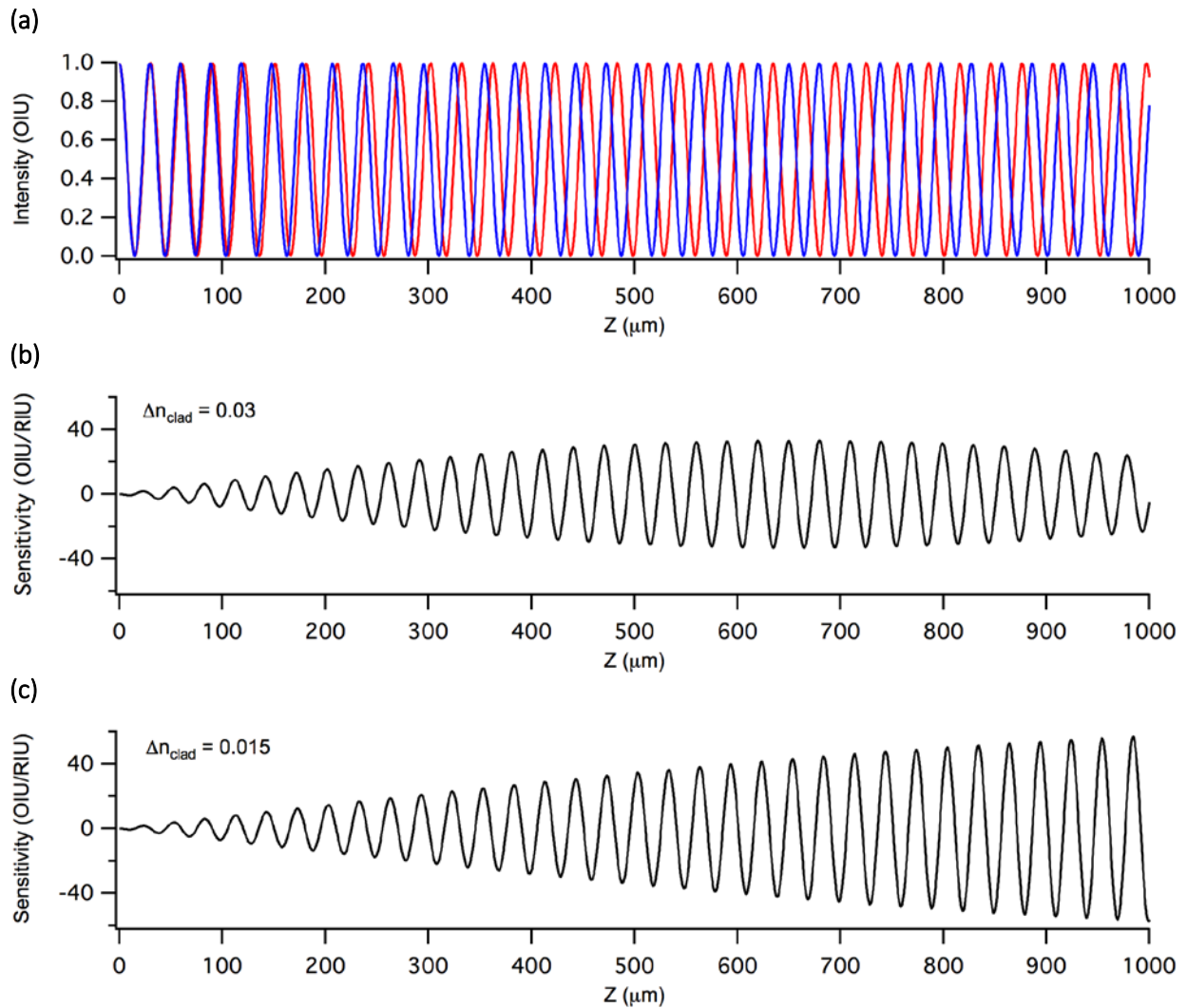


Fig. 5.6(a) 光伝搬方向 z に沿った DC 内部の光強度分布の計算結果。DC 領域周辺のクラッド屈折率屈折率 n_{clad} が 1.32 の場合が青線、1.35 の場合が赤線に相当する。(b) (a)中の z に依存したセンサ感度。センサ感度は(a)中の 2 曲線の強度差分をクラッド屈折率差 Δn_{clad} ($= 0.03$) で割った値である。(c) $\Delta n_{\text{clad}} = 0.016$ でのセンサ感度の z 依存性。

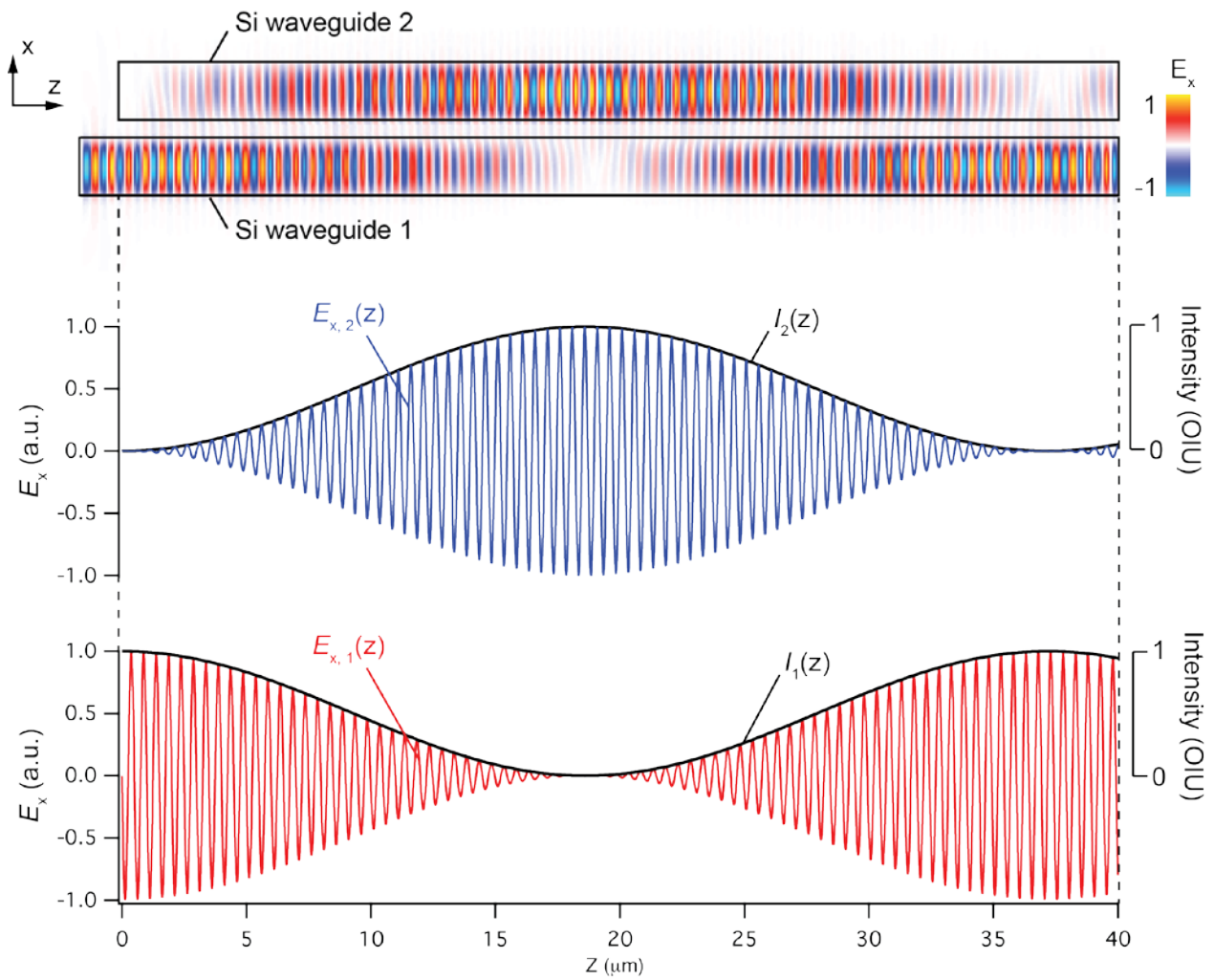


Fig. 5.7 3次元FDTD法によるSi DC構造中の z に沿った電磁界分布計算結果（上段）、DCを構成する2導波路の中心軸に沿った電場 x 成分 E_x の分布と対応する光強度分布 $I(z) \propto |E_x|^2$ （中段・下段）。

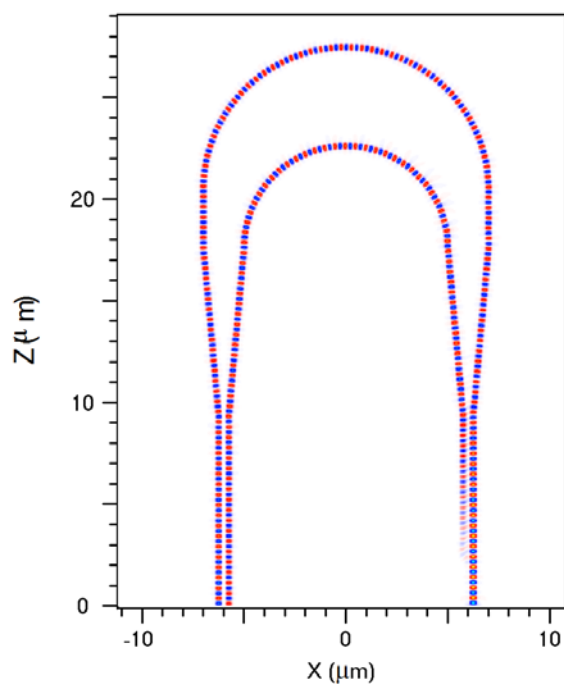


Fig. 5.8 スペーサ導波路 ($L_s = 2.846 \mu\text{m}$) での折り返し Si DC 中で計算された垂直方向磁界 (H_y) 分布結果。折り返し後の DC 領域では偶モードのみが伝搬した。

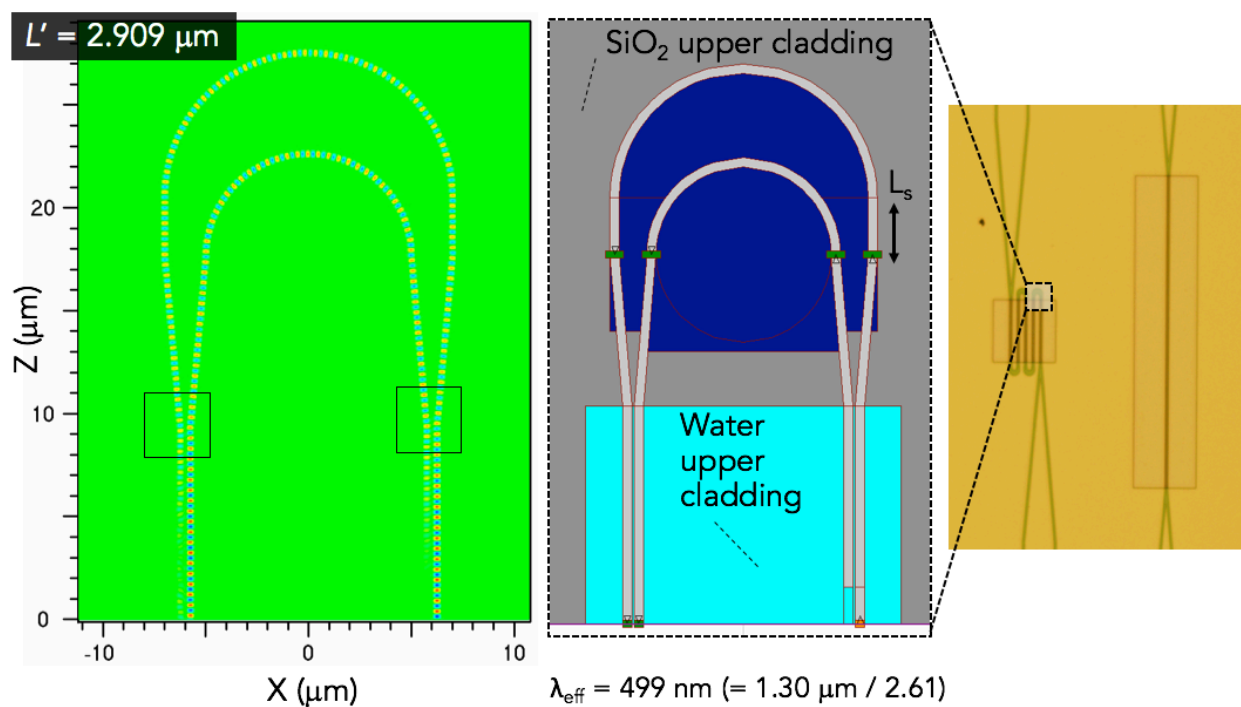


Fig. 5.9 スペーサ導波路 ($L_s = 2.909 \mu\text{m}$) での折り返し Si DC 中の計算された垂直方向磁界 (H_y) 分布結果と使用した計算モデル。右の写真は作製デバイス中の FDTD 設計領域を示す。

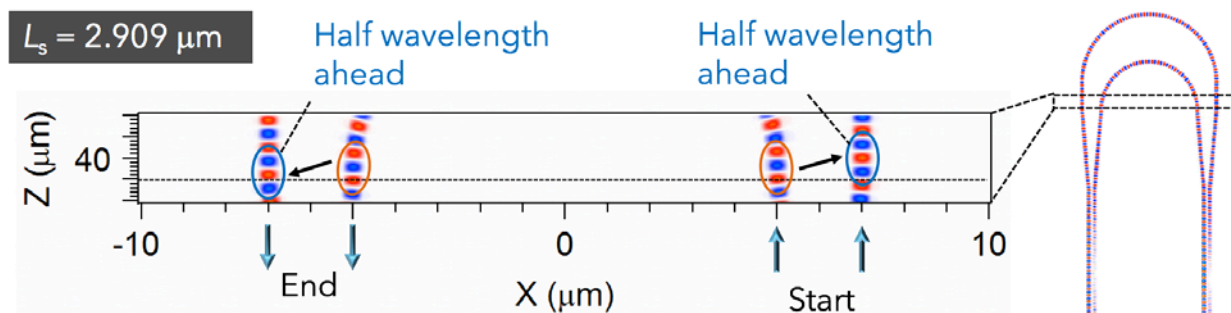


Fig. 5.10 スペーサ導波路 ($L_s = 2.909 \mu\text{m}$) で計算された垂直方向磁界分布結果の曲線導波路両端の拡大図。折り返し前後で位相が保存されている。

5.3 実験

Si DC センサデバイスは Si ベースの微細加工技術を用いて形成された。本節ではデバイス作製方法について説明する。作製は物質材料研究機構 (NIMS) 微細加工プラットフォームのクリーンルーム内で行った。Si DC チップのレイアウト、SOI ウェハやプロセスの原理・装置に関して述べ、次に Si DC のプロセス詳細とセンサ評価用の近赤外光学系装置に関して述べる。

Fig. 5.11 は SiDC の作製プロセスの模式図である。SOI ウェハを用いて Si DC デバイスを作製した。使用した SOI ウェハは、上部 Si 層 (200 nm 厚) が BOX 層 (3 μm 厚) 上に乗った積層構造である。(a)電子線描画用フォトリソ gL-2000 を 125kV 電子ビーム描画装置 ELS-F125 で描画することにより Si DC デバイスのマスクパターンを形成した。(b)このマスクパターンを用いて Si 深堀エッチング装置 MUC-21 により上部 Si 層を選択的にエッチングし、SiDC 導波路構造を形成した。(c)PECVD SiO₂層を Si DC 層上に堆積後、(d)マスクレス露光装置によりセンサ領域のみを露出させるウィンドウ層用のマスクパターンを形成した。最後に(e)RIE および (f)緩衝フッ酸(Buffered hydrofluoric acid: BHF) エッチングの組み合わせによりセンサ領域のみを露出させるウィンドウ構造を形成した。

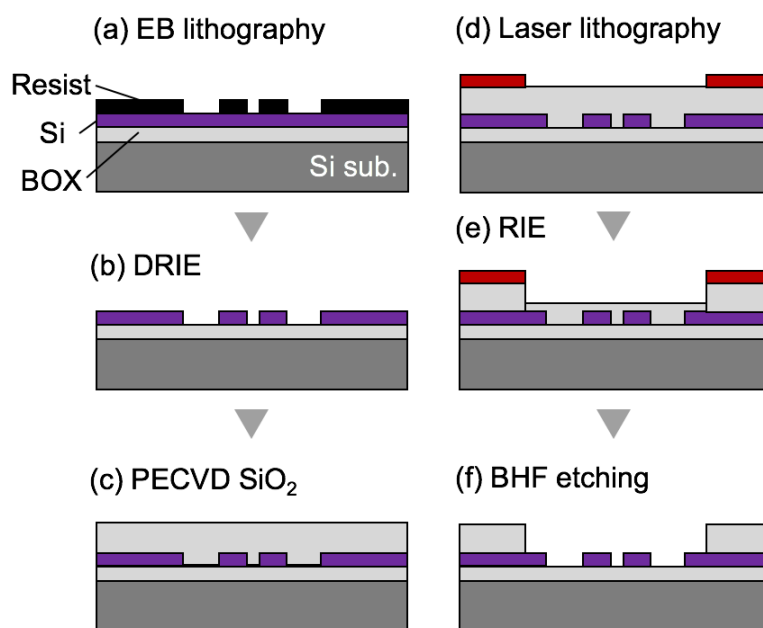


Fig. 5.11 Si DC デバイスの作製プロセス

5.3.1 Si DC チップレイアウト

数値計算により設計した幅 400 nm、高さ 205 nm の Si 導波路からなるギャップ間隔 100 nm の DC を作製するために、電子線描画用マスクパターンを作成した (Fig. 5.12)。3 段、5 段、7 段の折り返しを持つ DC ($L = 300, 500, 700 \mu\text{m}$) と各折り畳み DC と等しい全長を持つ参照用直線 DC を交互に配列した。全長 $100 \mu\text{m}$ の DC 断片アレイは曲線導波路構造 ($R_{\text{in}} = 5 \mu\text{m}$, $R_{\text{out}} = 7 \mu\text{m}$, $L_s = 2.909 \mu\text{m}$) により接続された。入射・出射用導波路は角度 5° で DC へ接続させ、2 本の導波路間隔は $50 \mu\text{m}$ とした。Fig. 5.12 (b)に示すように、導波路両側は幅 $2 \mu\text{m}$ の間隙を取り、周辺 Si 層と光結合を伴わない十分な距離を作った。導波路全長は 12 mm とし、導波路端面劈開により最終的な全長を $\sim 8 \text{ mm}$ とした。また、DC デバイス間隔は $300 \mu\text{m}$ とした。第 4 章の SiN DC チップと同様に迷光除去のためのスリット構造 (幅 $2 \mu\text{m}$ 、3 段) を導波路と直交に配置した。

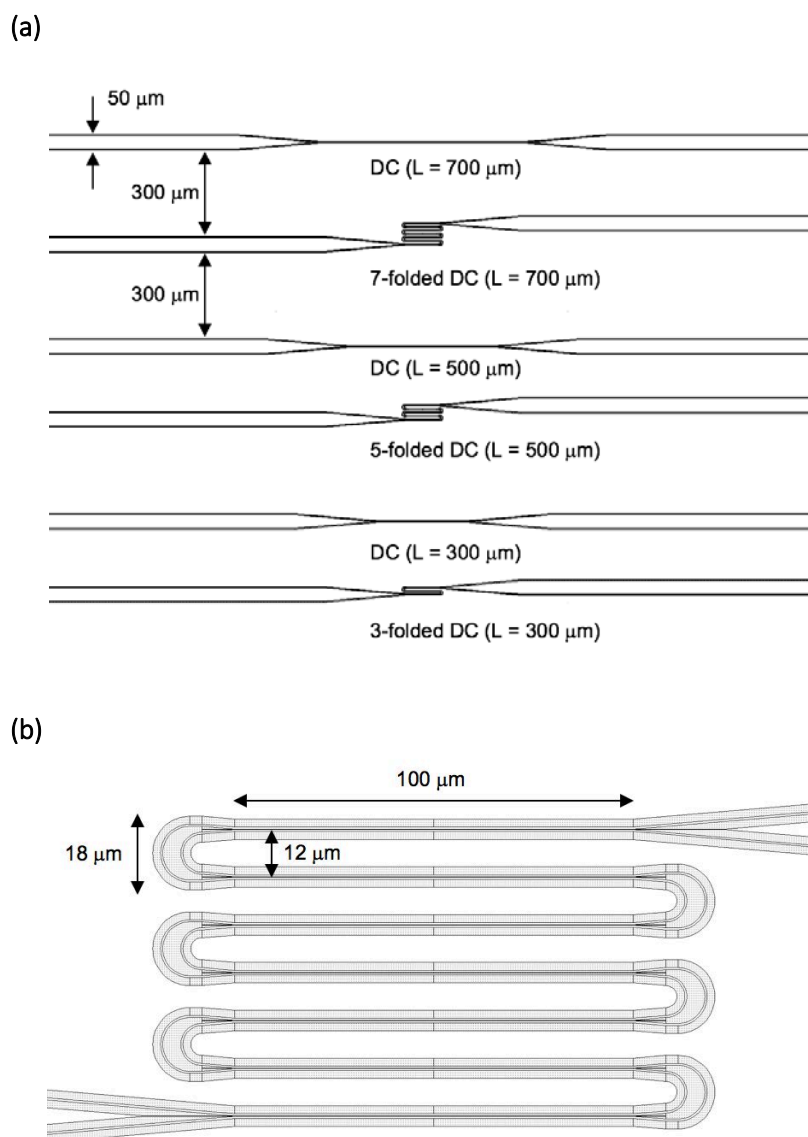


Fig. 5.12 Si DC の電子線描画用パターン。(a)描画パターンの全体像。3、5、7 段折り畳み DC とそれに対応する直線 DC を $300 \mu\text{m}$ 間隔で配列させる。(b)7 段折り畳み DC の拡大図。全長 $100 \mu\text{m}$ の DC 断片が設計した曲線導波路構造により接続されている。

5.3.2 Si 細線パターン・ウィンドウ形成プロセス

(A) Silicon-on-insulator (SOI)ウエハ

SOI ウエハは次の3層から構成される：数100Åから数 μm 厚の薄膜Si層；絶縁用BOX層；上二層を支えるSi基板、である。作製に使用した4 inch SOI ウエハは、Si層（205 nm厚）とBOX層（3 μm 厚）が多結晶Si基板上に積層された構造をとる。フォトニクス応用において、Si表層は導波路などの集積化光素子が形成されるコア層であるのに対して、BOX層は下層Si基板への光漏洩を防ぐためのクラッド層として機能する。SOITEC 社より入手した Photonics-SOI は光通信分野で多用される動作波長 1.3~1.5 μm 帯において低伝搬損失・高剛性・易加工性を追求して開発された SOI ウエハである。

(B) Si 深掘エッチング

Si 深掘エッチング（Deep reactive ion etching: DRIE）はボッシュプロセス（Bosch process）とも呼ばれ、ドライエッチングによる高アスペクト比マイクロ加工のために開発された手法である。Si の RIE は(1)材料ガスのプラズマから生じたハロゲン系の原子が Si 表面に吸着、(2)吸着原子と Si との自発反応またはプラズマ中で生成されたイオンが Si 表面の吸着原子に衝突することによって促進された反応によってハロゲン化合物が生成、(3)熱的作用あるいはイオン衝撃作用によって基板面から脱離される、という3段階によってエッチングが進行する。ハロゲン元素の中でも最も電気陰性度が高い F（フッ素）を用いる Si エッチング（ CF_4 、 SF_6 ガス）はそのエッチング形状が等方的となるため、異方性を向上させるために側壁保護膜とを組み合わせたエッチング技術が開発されてきた。エッチングと側壁保護膜堆積のプロセスを時間的に切り分けて交互に行うことにより、エッチング異方性を得る。ボッシュプロセスではフロロカーボン系の重合膜を保護膜とし、高密度プラズマを生成する誘導結合型プラズマ（Inductively coupled plasma: ICP）方式のプラズマ生成装置を使用する。 SF_6 ガスによるエッチングは Si/SiO₂ の選択比が高いため、Si 層のみをエッチングするためのエッチング時間の最適化が不要である点が優れている。

(C) PECVD SiO₂ 膜の形成

PECVD 技術は Si 光受動素子の誘電体薄膜形成に多用される。PECVD における膜堆積過程は、(1)気相反応過程、(2)表面反応過程、(3)堆積膜内反応過程の3つのステップに分けられる。(1)ではプラズマによる原料分子の解離・再結合・イオン化が起こる。(2)では気相から入射する化学種と、表面上の化学結合・原子・官能基が反応を起こし、膜形成がなされる。(3)の堆積した膜内部では近接する原子や官能基同士の化学反応が進行する。膜堆積に関わる物理化学現象を成膜パラメータ（ガス組成、ガス流量、プラズマ出力、基板温度）により細かにプロセス制御が行えるため、PECVD 法は数ある薄膜作製技術の中でも最も自由度・汎用性の高い手法であると言える。

本デバイス作製における PECVD 法を用いた SiO₂ 層形成には、有機 Si 分子であるテトラメトキシシラン（Tetraethylorthosilicate : TEOS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ）を Si ソースとして用いた。反応系内の TEOS および酸素分子は、プラズマ中の高エネルギー電子との相互作用により分子内の結合の乖離により、化学種（ラジカル）となる。多数のラジカルが関係する複雑な過程を経て PECVD SiO₂ 膜が形成される。今回使用した PECVD 装置の成膜プロセスで形成された 630 nm 厚の SiO₂ 層は、3 inch Si ウエハ面内膜厚の誤差が $\pm 3\%$ 、屈折率が 1.40 ± 0.03 (@ $\lambda = 632 \text{ nm}$) である。

(D) マスクレス露光装置

マスクレス露光装置は、空間光変調器の一つであるデジタルマイクロミラーデバイス (Digital micromirror device: DMD) を露光パターンジェネレーターとして使用し、DMD 上に映し出されたパターンデータをレジスト上に縮小投影する露光装置である¹⁶⁻¹⁸。デバイス作製に使用した高速マス

クレス露光装置 (DL-1000 ナノシステムソリューションズ) は波長 405 nm LED 光源、最小解像度 1 μm の性能である。

5.3.3 Si DC 作製プロトコル

デバイスの作製・評価に際して、以下の試薬および材料を使用した。作製は物質材料研究機構微細加工プラットフォームのクリーンルーム内で行った。

材料

- ・SOI ウェハ (直径 4 inch、Si 205 nm 厚、酸化膜 3 μm 厚) (Photonic-SOI Soitec)
- ・電子線描画用ポジ型フォトリソレジスト (gL-2000-14 グルーオン・ラボ)
- ・電子線描画用チャージアップ防止剤 (E-Spacer 300Z 昭和電工)
- ・レーザー描画用ポジ型レジスト (AZ5214E Clariant)
- ・AZ5214E 専用現像液 (AZ351B Clariant)
- ・50:1 緩衝フッ化水素 (東京応化工業)
- ・ヘキサメチルジシラザン (Hexamethyldisilazane: HMDS) (東京応化工業)
- ・キシレン (和光純薬工業)
- ・アセトン (和光純薬工業)
- ・イソプロパノール (和光純薬工業)
- ・N-メチルピロリドン (N-methylpyrrolidone: NMP) (和光純薬工業)
- ・高真空用グリース

装置

- ・125 kV 電子ビーム描画装置 (ELS-F125 エリオニクス)
- ・レーザー露光装置 (DL-1000 ナノシステムソリューションズ)
- ・Si 深堀エッチング装置 (MUS-21+ASE-SRE SPP テクノロジーズ)
- ・多目的ドライエッチング装置 (RIE-200NL サムコ)
- ・プラズマ CVD 装置 (PD-220NL サムコ)
- ・プラズマ重合装置 (PB-600 ヤマト科学)
- ・ダイシングソー (DAD322 ディスコ)
- ・スピナー (1H-D7 ミカサ)
- ・ホットプレート (アズワン)
- ・超音波洗浄機 (アズワン)
- ・正立顕微鏡 (IX-50 オリンパス)
- ・電解放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) (SU-4800 日立ハイテク)
- ・超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10 (Merck KGaA, Germany)

1. SOI チップのダイシング

直径 4 inch (101.6 mm) の Si 基板からダイシングソーを用いて 18 mm 角チップを 12 枚切り出した。ダイシング前に SOI ウェハへ表面保護用にレジスト塗布を行い、ダイシング後は基板を NMP>Acetone>IPA へそれぞれ 5 分ずつ浸漬させることによりレジストを剥離した。

2. SOI チップの洗浄

3つの300 mL ビーカーへアセトン、イソプロパノール、超純水をそれぞれ適量用意した。基板洗浄用のガラスホルダーに18 mm 角 SOI チップをセットする。ガラスホルダーごとアセトンビーカーへ浸し、5 分間超音波洗浄にかけた。ガラスホルダーを取り出し、イソプロパノールへ移し、同様の操作を行った。最後に超純水中で5 分間超音波洗浄を行い、窒素ガスブローにより水分を飛ばした。

3. SOI チップの乾燥

110℃に加熱されたホットプレートの上に基板を乗せ、5 分間加熱した。これにより基板表面に僅かに残った水を除去することができる。ホットプレートから取り出した後は、アルミトレイ上に基板を移し十分に基板を冷却させた。

4. 電子線レジストのスピンコート

乾燥済み SOI 基板をスピンコーターのチャックへ固定し、ディスポピペットを用いて基板の80%を覆う量(～4 滴)の電子線レジスト(gL-2000-14)を滴下して、スピンコートを行った。スピンコート条件は slope: 10 s > 3000 rpm: 60 s とした。

5. 電子線レジストのプリベーク

レジスト塗布後の基板を180℃に加熱したホットプレート上に乗せて5 分間プリベークを行った。ホットプレートから取り出した基板はアルミトレイ上に移して冷却した。

6. チャージアップ防止剤の塗布

電子線レジスト塗布済み基板を再びスピンコーターのチャックへ固定し、ディスポピペットを用いて基板を十分に覆う量のチャージアップ防止剤(E-Spacer 300Z)を滴下して、スピンコートを行った。スピンコート条件は slope: 10 s > 3000 rpm: 60 s とした。

7. チャージアップ防止剤のプリベーク

チャージアップ防止剤塗布後の基板を110℃に加熱したホットプレート上に乗せて2 分間プリベークを行った。ホットプレートから取り出した基板はアルミトレイ上に移して冷却した。

8. 電子線描画

ベーク後の基板を電子線描画装置の試料チャンバーに導入する。ウエハカセット上のチップ固定用治具へチップを一つずつ固定する。通電用の金属パーツがチップ表面に接していることを確認してビス留めをする。描画条件は次の通りである；フィールドサイズ：500 μm ；ドット数：500,000；ドーズ量：300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ；ピッチ： $(x, y) = (5, 5)$ ；ビーム電流：2 nA。ドーズ量の指定は SCHEDULE ファイル上の電子線照射時間($\mu\text{s}/\text{dot}$)により行った。

9. 電子線レジストの現像

電子線描画後のチップはカセットから取り出した後、洗浄時に使用したガラスホルダーにセットする。チャージアップ防止剤を溶解させるために20 秒間超純水に浸す。一度基板をホルダーから取り出して、窒素ガスで表面を軽く乾燥させた後、再び基板をガラスホルダーへ戻す。電子線レジスト現像液(キシレン)へホルダーごと基板を浸漬させ、120 秒間静置する。続いて、リンス液(イソプロパノール)へ基板を浸漬させ、60 秒間静置する。取り出した基板は窒素ガスで裏側を含めてよく乾燥させる。この段階でレジストパターンを正立顕微鏡で検査する。

10. 電子線レジストのポストバーク

レジスト塗布後の基板を 140℃に加熱したホットプレート上に乗せて 2 分間プリバークを行った。ホットプレートから取り出した基板はアルミトレイ上に移して冷却した。

11. Si 深堀エッチングによる Si 導波路パターンの形成

マスクパターン形成後のチップ裏面へ高真空グリースを少量塗り広げ、Si 深堀エッチング装置チャンバー内の脱着可能なアルミ板（直径 3 inch）へ固定した。エッチングと保護膜形成（Passivation）のサイクルを一周期として、合計 10 回繰り返すことで Si 層のエッチングを行った。プロセス条件は以下の通りである。Si 深堀エッチング装置から取り出されたチップの裏面に付着した高真空グリースをアルコールを染み込ませたワイプ・綿棒により取り除いた。

Etching：プロセスガス 35 sccm SF₆; 圧力 0.75 Pa; RF パワー200 W; バイアス 12 W; 時間 3.5 s

Passivation：プロセスガス 35 sccm C₄F₈; 圧力 0.75 Pa; RF パワー175 W; バイアス 0 W; 時間 3.5 s

12. レジスト除去

プラズマ重合装置により Si 表面に残った電子線レジストを除去した。プラズマ条件は 200 sccm O₂ ガス；RF パワー200W；時間 10 min とした。

13. PECVD 法による Si 酸化膜の形成

上記の手順で形成された Si 導波路上へ被覆クラッドとなる SiO₂ 層（1.46 μm 厚）をプラズマ CVD 成膜装置により形成した。このプロセスでは、TEOS と酸素の混合ガス中でプラズマ励起を行うことで 63.3 nm/min の成膜レートで酸化膜が形成される。成膜条件は、ヒーター温度 350℃；圧力 80 Pa；RF 出力 50 W；プロセスガス 193 sccm O₂ + 7 sccm TEOS；成膜時間 25 min、である。

14. レーザー描画用レジストのスピンコート

疎水表面処理剤（HDMS）とレーザー描画用のポジ型レジスト（AZ5214E）をこの順にスピンコートした。スピンコート条件はどちらの場合も slope: 10 s > 3000 rpm: 60 s とした。

15. レーザー描画用レジストのプリバーク

レジスト塗布後の基板を 110℃に加熱したホットプレート上に乗せて 2 分間プリバークを行った。

16. レーザー描画装置による露光

ポジ型レジスト（AZ5214E）をレーザー描画装置（DL-1000）を用いて露光した。露光条件は 120 mJ/cm² とした。描画用データは DXF ファイルから専用ファイル形式に変換後、露光条件の設定・描画領域の位置合わせなどを行った。

17. レーザー描画用レジストの現像

露光後の基板は専用基板立てに入れた後、AZ5214E 専用現像液（AZ351B）内で 2 min 現像した。現像後は IPA > 超純水の順に基板をリンスし、窒素ガスで基板を乾燥させた。

18. 酸化膜のエッチング

Si DC センサ領域を露出させるために、酸化膜をエッチングした。液相（BHF）・気相（RIE）複合プロセスによりエッチング時間の短縮を図った。酸化膜（厚さ 1.46 μm）を BHF 溶液により 1.39

μm のみ削り、RIE を用いて厚さ 70 nm の酸化膜を削る方針とした。プロセス詳細は以下の通りである。

18.1 BHF による酸化膜のウェットエッチング

50:1BHF 溶液へ SOI チップを 7 min 浸漬させた。エッチング後、超純水が常時注がれる状態のビーカーへ SOI チップを 5 min 浸漬させ、BHF 溶液を洗い流した。BHF および洗浄用超純水はテフロン製ビーカー内で使用し、BHF のビーカーにはスターラーを入れて常にエッチング液に流れがある状態を保った。

18.2 反応性イオンエッチング装置による酸化膜のドライエッチング

多目的ドライエッチング装置の陰極へ SOI チップを固定して、ドライエッチングを行った。プロセス条件は、使用ガス 50 sccm CHF_3 ; 圧力 5.0 Pa ; RF 出力 100 W ; 時間 3 min とした。

19. レジスト剥離

2 つの 300 mL ビーカーへアセトン、イソプロパノールをそれぞれ用意した。SOI チップをセットしたガラスホルダーごと Acetone>IPA の順に浸し、それぞれ 5 分間超音波洗浄にかけて、AZ5214E を剥離した。レジスト剥離後のチップは窒素ガスにより乾燥させた。

5.3.4 近赤外光学実験装置

Si DC デバイスの性能評価のために、End-fire coupling 法を用いた近赤外レーザーの光入射実験を行った。作製した Si DC チップは劈開により導波路端面露出後、6 軸微動ステージ（シグマ光機）に固定された幅 4 mm の先端を持つ真鍮製治具に貼り付けた。波長可変レーザー（ECL-200/210 Santech）から出力される近赤外光（波長 1.3 μm 、出力強度 4 mW）は偏光板ユニットを通して TE 偏光にした後、レンズ付き先球ファイバー（作動距離 7 μm 、スポット直径 2.8 μm ）に結合された。先球ファイバーからの出射光スポットは Si 導波路端面中心に固定された。Si DC チップ上方観察には赤外カメラ（C-2741-03 浜松ホトニクス）を搭載した顕微鏡システムを用い、入出力用ファイバー・チップの位置合わせおよび出射光強度測定を行った。視野内の証明には顕微鏡システムに接続されたファイバー・ハロゲン光照明装置（Mega Light 100 Schott）を用いた。赤外カメラで撮影した映像は、カメラ制御装置（C-2741-01 浜松ホトニクス）を介してアナログモニターに表示すると同時に D/A コンバーターを介して PC へ取り込んだ。撮影画像は画像解析ソフトウェア ImageJ (NIH)を用いて解析した。出射光信号取得は導波路端面に接近させたレンズ付きファイバーや赤外線カメラを用いた近視野像撮影により行われる必要があるが、装置の制約上、上方観察用の顕微鏡を用いて出射端面周辺を撮影した画像中の信号強度を用いた。出射端面の位置を中心として半径 10 μm の円内の強度平均値を光強度とした。

5.4 結果

5.4.1 作製した Si DC チップの観察

Fig. 5.13 は Si DC チップの顕微鏡写真を示す。電子線描画後のレジストの細線パターンは曲がり領域、スリット構造を含めて設計通りに形成された（Fig. 5.13(a, b)）。DRIE によるレジストパターンの Si 層への転写により導波路が形成された（Fig. 5.13(c, d)）。RIE により上部クラッド SiO_2 層にセンサを露出させるウィンドウ構造が形成された。ウィンドウ境界は DC と分岐導波路との交点上にアラインメントを取る必要があるが、顕微鏡下でのチップ検査ではアラインメント誤差は $\pm 1 \mu\text{m}$ に収まった。

5.4.2 動作確認に向けた上方散乱光測定

作製した Si DC センサ評価のために、波長 $1.3 \mu\text{m}$ の近赤外光を導波路端面に入射し、出射端面からの上方散乱光を撮影した。導波路からの出力として、ある点での上方散乱光はその点での導波光強度に比例しているため、同一試料の限定された箇所での検出においてはデバイス機能評価の目安となる。Fig. 5.14 は赤外光カメラで撮影した Si 導波路伝搬を示す画像である。Fig. 5.14 には代表例として 7 段折り畳み DC を用いて取得した赤外面像を載せたが、3 段・5 段の場合にも同等な画像を取得した。Si 導波路に結合した光は折り曲がり DC 領域で目立った減衰もなく伝搬した (Fig. 5.14 (a, b))。伝搬光は検出に十分な強度を保ち出射端面まで到達することを確認した (Fig. 5.14 (c, d))。1 段の全長 $100 \mu\text{m}$ の DC が 3、5、7 段に接続されたセンサはそれぞれデバイス全長 $L = 300, 500, 700 \mu\text{m}$ に相当し、これらに対応する直線 DC との信号強度比較を行った。折り畳み DC の曲線領域のスペーサ導波路による位相整合機能の確認には、等しいデバイス全長を持つ直線 DC = 折り畳み DC 間の測定値の一致度合いにより行われる。

DC センサ表面が空気 ($n_{\text{clad}} = 1.00$) および水 ($n_{\text{clad}} = 1.31$) での上方散乱光のデバイス全長 L 依存性が Fig. 5.15 である。なお、クラッド領域を水とするために体積 $20 \mu\text{L}$ の純水をマイクロピペットによりウィンドウ領域直上に滴下した。まず、空気クラッドの場合ではデバイス全長 $L = 500, 700 \mu\text{m}$ の信号強度 I_1 は直線と折り畳み間で 0.15 OIU 程度の誤差で一致し、これらは FD-BPM 計算結果の傾向と近かった。水クラッドの場合では、 $L = 500 \mu\text{m}$ では折り畳み DC の測定値が計算値と一致、一方で $L = 700 \mu\text{m}$ では直線 DC の測定値が計算値と一致した。

直線 DC および折り畳み DC のクラッド屈折率依存性を調べるために、濃度 5、9、11 wt.% グリセロール水溶液を用いた各デバイスの信号強度を測定した。測定方法は、(1)純水をセンサ表面に滴下して参照用信号を取得、(2)純水を窒素ガスを用いて除去、(3)各濃度のグリセロール水溶液を再滴下して信号を取得、(4)参照用信号と測定値の差分を相対信号強度変化としてプロット、の手順を取った。Fig. 5.16 はグリセロール水溶液の濃度に対応するクラッド屈折率と相対信号強度変化の関係を示したグラフである。測定にはデバイス全長 $L = 500, 700 \mu\text{m}$ を用いた。屈折率 $n_{\text{clad}} = 1.3439$ (9 wt.%) では $L = 500 \mu\text{m}$ の直線 DC と折り畳み DC の測定値が一致、 $n_{\text{clad}} = 1.346$ (11 wt.%) では $L = 700 \mu\text{m}$ の直線 DC と折り畳み DC の測定値が一致した。他の $n_{\text{clad}} \cdot L$ の組合せでは両測定値間の誤差が確認された。

ここでは、位相整合が取れた曲がり領域を含む DC を試作・測定を行ったが、測定結果から作製デバイスには折り畳み構造には依然として位相誤差が含まれていたと考えられる。これは FDTD 法による一段の曲がり領域における位相整合検討での計算精度が不十分であったためと考えられる。FDTD 計算のメッシュセルは 30 nm としたが、ここで要求される水準は $\sim 10 \text{ nm}$ のセルサイズであると考えられる。これに関して以下で考察する。スペーサ導波路による位相整合は $n_{\text{clad}} \cdot L$ に依存する。Fig. 5.9 に示した計算結果を詳細に解析した図が Fig. 5.17 である。Fig. 5.17(a)は示した曲がり領域開始・終端位置での 2 導波路に沿った電場分布を示し、Fig. 5.17(b)は DC と Y 分岐との境界周辺における導波路中心に沿った電場分布を示した模式図である。曲がり領域の入口・出口における位相差をそれぞれ φ_{start} 、 φ_{end} とする。曲がり領域到達前の DC を構成する 2 導波路中の伝搬光の位相差 φ_{start} は常に $\pi/4$ であり、曲がり領域通過後に正常に DC が動作するためには $\varphi_{\text{end}} = \pi/4$ である必要がある。Fig. 5.9 の計算結果において曲がり領域終端での位相差は $\pi/4$ ではなく、 $\Delta\varphi = \varphi_{\text{start}} - \varphi_{\text{end}} = 7.5 \times 10^{-2} (\times 2\pi \text{ rad})$ であった。1 段の曲がり領域での位相誤差 $\Delta\varphi$ は N 段の折り畳み後の位相の積算誤差として次式：

$$\Delta\varphi(N) = N \Delta\varphi = N \Delta\beta(n_{\text{core}}, n_{\text{clad}})x \quad (6)$$

で表される。ただし、 N は曲がり領域の個数、 $\Delta\beta$ はコア・クラッド屈折率に依存した伝搬定数差、 x は光の伝搬距離を表す。多段の曲がり領域における位相差の積算およびクラッド屈折率の伝搬定数への影響から特定の $n_{\text{clad}} \cdot L$ の組合せでのみ位相が揃ったと考えられる。このため、曲線領域で生じる位相誤差の影響が無視できるほど小さくする点が課題となる。本設計で生じたと予想される位相差はスペーサ導波路全長 50 nm に相当する。この値は電子線描画ステップにおける

微細加工上十分に達成可能な精度と言える。これが実現されれば、全長 L および n_{clad} に依存せずに直線 DC と折り畳み DC の信号は一致すると結論付けられる。したがって、本デバイスの設計指針を用いることにより少面積かつ長尺な DC の実現可能性が実験的に示唆された。

デバイス全長をより緻密に変化させた場合の信号強度変化を調べる、等のより包括的な DC デバイスの試験が必要である。

5.5 まとめ

本章では、波長 $1.3\ \mu\text{m}$ で動作する Si 導波路および Si DC の基本特性、屈折率センサ性能を示し、折り畳み DC の設計・作製・評価について述べた。2つの曲線導波路の内、外側ヘスペーサー導波路（位相整合領域）を挿入することで折り畳み DC 実現を試みた。DC 固有モードを2つの単一モードに変換する Y 字領域における弱結合を考慮に入れたスペーサー導波路 ($L_s = 2.91\ \mu\text{m}$) 全長とした曲線導波路領域により折り畳み DC が動作することを3次元 FDTD 計算により示した。曲率半径 $5\ \mu\text{m}$ の曲線導波路により全長 $1\ \text{mm}$ の Si DC を微小面積 $(100\ \mu\text{m})^2$ 内に集積化でき、それに伴いセンサ感度は $S_{\text{bulk}} = 37.4 \times 2\pi\ (\text{rad})$ となることが示された。EB 描画、DRIE、RIE 等の微細加工技術により SOI ウエハ上に全長の異なる折り畳み Si DC を作製し、空気・水・グリセロール水溶液クラッド下での光伝搬評価実験を行った。取得信号から折り畳み DC 動作を確認し、屈折率変調試験における直線 DC と折り畳み DC との比較から位相整合用曲がり領域の機能評価を行った。3D FDTD 計算の解析結果から、任意のデバイス全長 L およびクラッド屈折率 n_{clad} において位相整合機能が動作するためには、スペーサー導波路全長の微調整が必要である事が示されたが、曲がり領域の改良指針が明確になったと言える。したがって、実験的に実証された曲がり領域の位相整合機能により折り畳み DC の有用性が示されたと結論する。

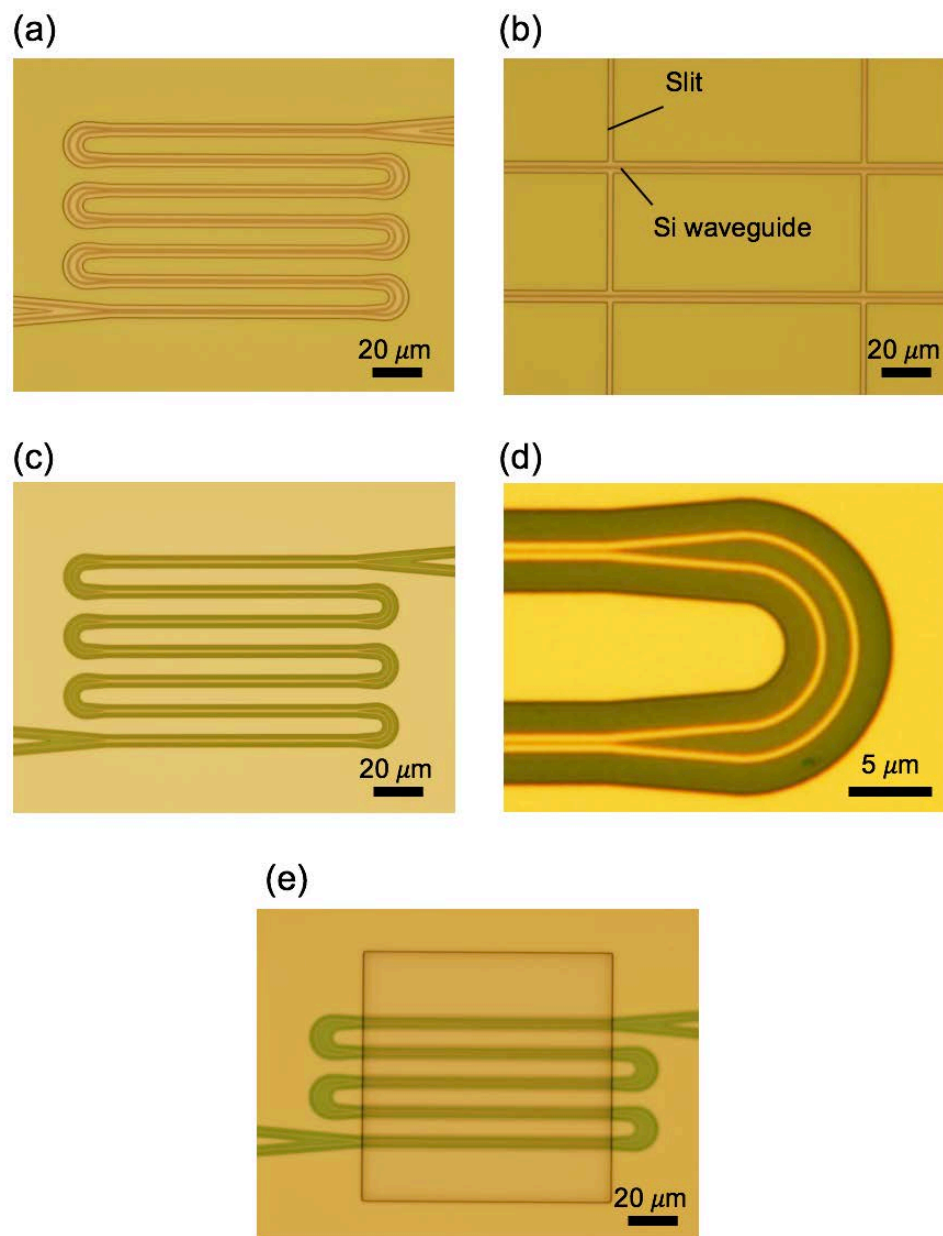


Fig. 5.13 Si DC の顕微鏡観察画像。(a, b)電子線描画後のレジストパターン、(c) DRIE 後の Si 細線パターン、(d)折り畳み DC の曲がり領域の拡大図、(e) SiO₂ ウィンドウ構造。

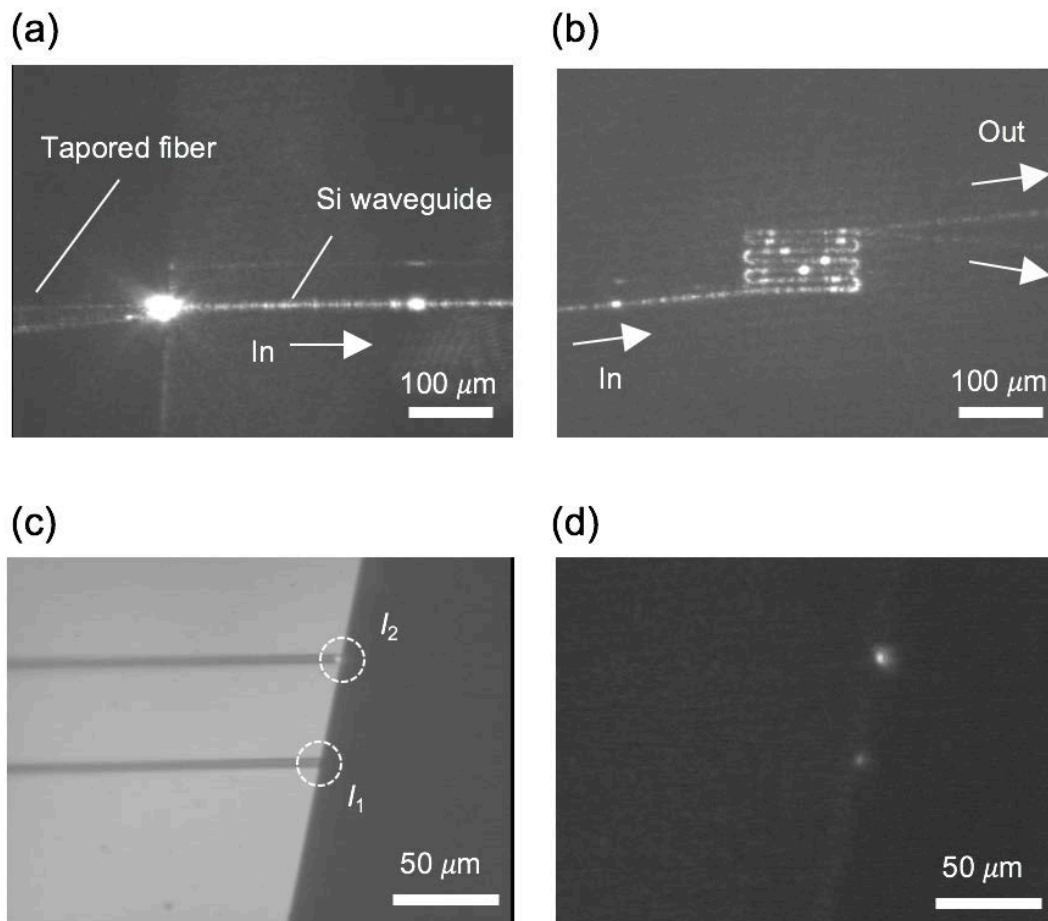


Fig. 5.14 折り畳み Si DC 中の近赤外光伝搬 (a) 先端球ファイバーを用いた導波路端面への光入射、(b) 7 段折り畳み DC 領域の光伝搬、(c) 照明光下での出射端面周辺、(d) 照明無しでの出射端面周辺。2 本の出射導波路端面からの上方散乱光が観察された。

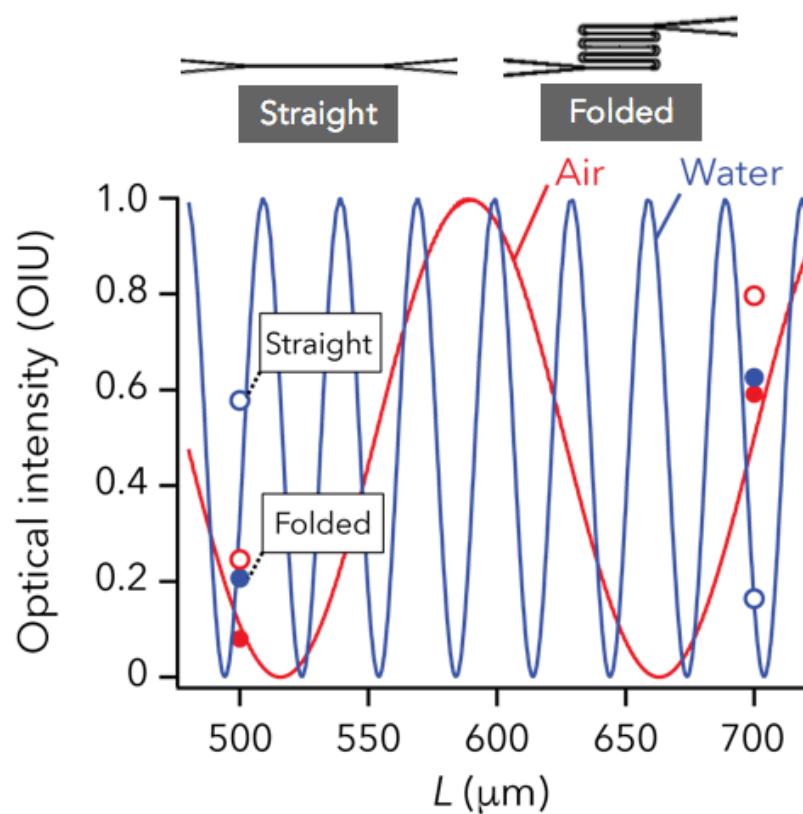


Fig. 5.15 空気および水クラッドにおける Si DC センサのデバイス全長 L 依存性および折り畳み・直線 DC 間の比較。

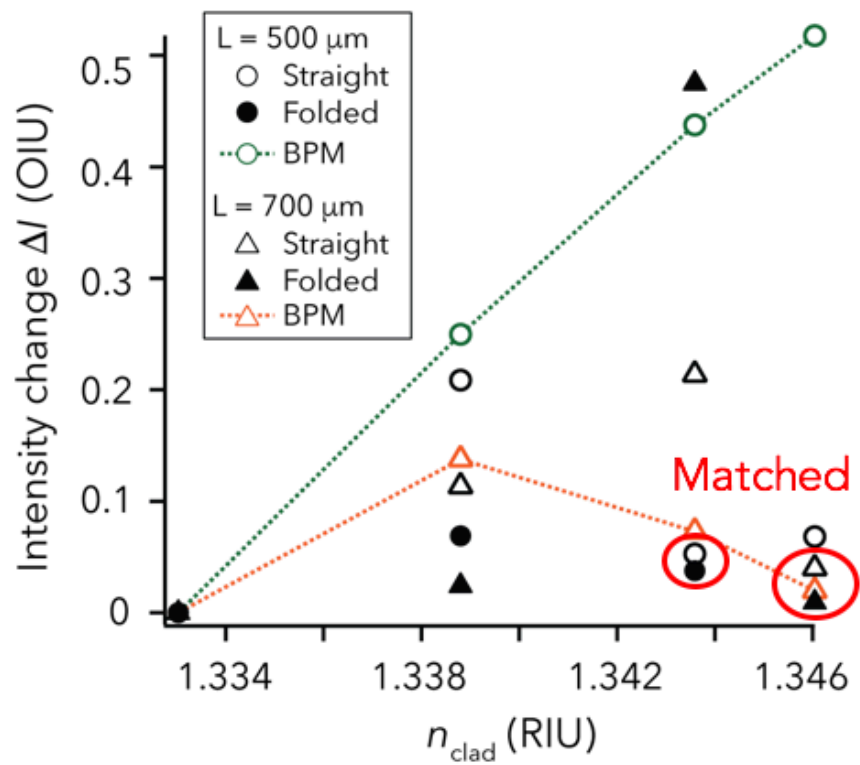


Fig. 5.16 (a)空気、(b)水クラッドにおける Si DC センサのデバイス全長 L 依存性および折り畳み・直線 DC 間の比較。

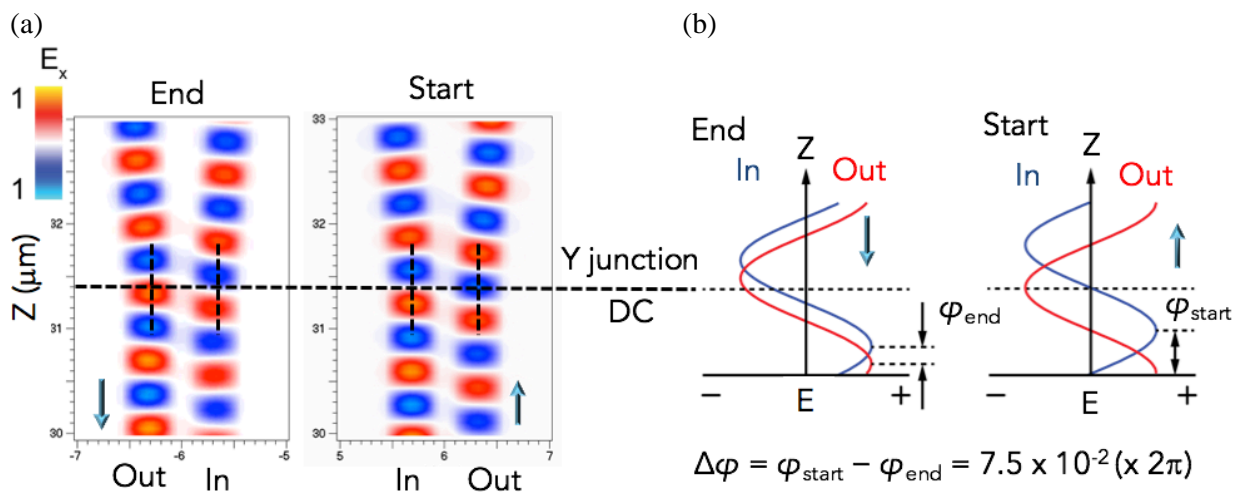


Fig. 5.17 (a) スペーサー導波路全長 $L_s = 2.91 \mu\text{m}$ での曲がり領域始点・終点周辺の電場分布カラーコード表示、(b) (a) 中の導波路中心に沿った電場分布図と DC を構成する 2 導波路間の位相差。

参考文献

1. V. M. N. Passaro et al., "Efficient chemical sensing by coupled slot SOI waveguides," *Sensors*, 9(2), 1012-1032 (2009).
2. B. Jalali, and S. Fathpour, "Silicon Photonics," *J. Lightwave Technol.*, 24(12), 4600-4615 (2006).
3. S. Feng et al., "Silicon photonics: from a microresonator perspective," *Laser Photon. Rev.*, 6(2), 145-177 (2012).
4. W. Bogaerts et al., "Silicon microring resonators," *Laser Photon. Rev.*, 6(1), 47-73 (2012).
5. M. K. Park et al., "Label-free aptamer sensor based on silicon microring resonators," *Sens. Actuators B Chem.*, 176, 552-559 (2013).
6. K. D. Vos et al., "Silicon-on-Insulator microring resonator for sensitive and label-free biosensing," *Opt. Express*, 15(12), 7610-7615 (2007).
7. S. M. Grist et al., "Silicon photonic micro-disk resonators for label-free biosensing," *Opt. Express*, 21(7), 7994-8006 (2013).
8. C. A. Barrios et al., "Label-free optical biosensing with slot-waveguides," *Opt. Lett.*, 33(7), 708-710 (2008).
9. H. Yan et al., "Silicon on-chip bandpass filters for the multiplexing of high sensitivity photonic crystal microcavity biosensors," *Appl. Phys. Lett.*, 106(12), 121103 (2015).
10. S. Hachuda et al., "Sensitive and selective detection of prostate-specific antigen using a photonic crystal nanolaser," *Opt. Express*, 24(12), 12886-12892 (2016).
11. M. J. Levene et al., "Zero-Mode Waveguides for Single-Molecule Analysis at High Concentrations," *Science*, 299(5607), 682-686 (2003).
12. A. Densmore et al., "Silicon photonic wire biosensor array for multiplexed real-time and label-free molecular detection," *Opt. Lett.*, 34(23), 3598-3600 (2009).
13. A. Densmore et al., "Spiral-path high-sensitivity silicon photonic wire molecular sensor with temperature-independent response," *Opt. Lett.*, 33(6), 596-598 (2008).
14. M. Papuchon et al., "Electrically switched optical directional coupler: Cobra," *Appl. Phys. Lett.*, 27(5), 289-291 (1975).
15. H. Kogelnik, and R. Schmidt, "Switched directional couplers with alternating delta-beta," *IEEE J. Quant. Electron.*, 12(7), 396-401 (1976).
16. G. P. Watson et al., "Spatial light modulator for maskless optical projection lithography," *J. Vac. Sci. Technol., B*, 24(6), 2852-2856 (2006).
17. R. Menon et al., "Maskless lithography," *Mater. Today*, 8(2), 26-33 (2005).
18. N. Choksi et al., "Maskless extreme ultraviolet lithography," *J. Vac. Sci. Technol., B*, 17(6), 3047-3051 (1999).

第6章 総 括

本論文では本研究を各章ごとに以下のようにまとめた。

第1章では、細胞解析・医療用 μ -TAS が求められ、微小高感度分析素子が大きな研究課題である背景をまとめ、平面導波路技術と光干渉計型バイオセンサの研究例を整理した。この研究背景を踏まえて、本研究の目的と方向性を明示した。

第2章では、光導波路の理論的背景、センサ設計に用いた数値計算（FD-BPM、FDTD、FEM）の原理、近接場光センサの動作原理、モード結合理論を用いたDCの動作原理、を含めた本研究全体に関わる光センサの理論的基礎について述べた。

第3章では、SU-8導波路からなるMMIセンサの数値計算によるデバイス設計、微細加工技術を用いたデバイス作製、屈折率分析に向けた検討について述べた。SU-8導波路の単一モード条件、外部媒質屈折率変化に応じた信号強度変化、生体関連分子の吸着を想定した表面検出性能の評価をFEM・FD-BPM計算により行い、MMIの屈折率センサ機能の評価した。実デバイスの評価においては、SU-8 MMIのクラッドを空気・水の2通りについて光強度を測定し、マルチモード領域全長 L に依存した光強度変化を解析した。 L 依存性のデータと数値計算結果との比較や本研究と並行して進めたSU-8 DCセンサ開発から課題を抽出し、シリコンベースの導波路センサ開発へと移行した。また、SU-8 MMI開発を通して電子線描画装置等を用いた微細加工プロセスを確立した。

第4章では、SiN導波路から構成されるDCセンサを実現した。BPM・FEM計算に基づくシミュレーションによりデバイスの断面寸法、バルク・表面検出センサ感度を算出し、導波路設計に有用であることを示した。空気、水、グリセロール水溶液を上部クラッド領域とした検出信号強度とデバイス全長 L の関係はモード結合理論により導かれる $\sin^2(x)$ 関数と極めて良い一致を示した。グリセロール水溶液に対するバルクセンサ感度は18.9 OIU/RIU、バルクの検出限界は 5.3×10^{-4} RIUであった。ビオチン・アビジン結合の経時分析により SiN DC を用いた免疫分析を実証した。DCセンサは表面センサ感度60 OIU/RIU、検出限界 3.1×10^{-4} RIU（0.13 μ M ストレプトアビジン溶液に相当）であり、表面分析実験におけるタンパク質の表面密度は1.57 ng/mm²であることを確認した。

第5章では、シリコンフォトリソ技術を応用した折り畳みDCセンサの開発について述べた。波長1.3 μ mで動作するSi細線導波路およびSi DCの基本特性、屈折率センサ性能を示し、折り畳みDCの設計・作製・評価を行った。2つの曲線導波路の内、外側へ位相整合領域（スペーサー導波路）を挿入することで折り畳みDC実現を試みた。DCの固有モードを2つの単一モードに変換するY字領域における弱結合を考慮に入れたスペーサー導波路（ $L_s = 2.91 \mu$ m）全長とした曲線導波路領域により折り畳みDCが動作することを3次元FDTD計算により明らかにした。曲率半径5 μ mの曲線導波路により全長1 mmのSi DCを微小面積(100 μ m)²内に集積化でき、それに伴いセンサ感度は $S_{\text{bulk}} = 37.4 \times 2\pi$ (rad)となることが示された。電子線描画・反応性イオンエッチングなどの微細加工プロセスによりSOIウエハ上に全長の異なる折り畳みSi DCを作製し、光伝搬評価実験を行った。取得信号から折り畳みDCを用いた屈折率測定が可能であることを示した。

以上、本研究では微小集積マイクロ光センサの構築・数値計算による設計・評価を行った。光検出素子である DC（および MMI）を SU-8、SiN、Si をコア材料とした導波路回路を FD-BPM、FEM、FDTD 計算により設計し、構造パラメタに依存した結合長、信号強度変化、バルク・表面センサ感度を算出し、実測値との比較を行った。特に Si 細線導波路から構成される DC は折り畳み構造による平面集積化により省面積かつ高感度なセンサの実現可能性が数値的に示され、作製デバイスが液体サンプル下で動作することを示した。本システムは細胞補足流体システムとの統合により、マイクロ空間中の微量バイオ分子の経時濃度検出デバイスへ展開できるものと期待される。

謝 辞

本研究は、筑波大学物質工学系 鈴木博章教授 および筑波大学連携コーディネーター 浅川潔先生のご指導の下に行われました。終始暖かいご指導と激励を賜りましたこと、素晴らしい研究環境をご用意してくださった事に、心より感謝申し上げます。鈴木教授にはご多忙な中、研究指導のみならず、発表スライドについてアドバイスを頂いたり、発表練習にお時間を割いて頂きました。浅川先生には本博士研究全般に渡り、理論・実験データに関して何度も議論して頂きました。論文や申請書の執筆の際には粘り強くご指導頂き、鈴木先生・浅川先生の手でトレーニングが受けられたことを幸運に思います。

博士論文審査をお引き受けいただいた、筑波大学 伊藤雅英教授、黒田真司教授、都倉康弘教授、Edwin T. Carlen 准教授に感謝申し上げます。横川雅俊助教には博士研究を進める上で数多くの助言を頂きました。特に、分子生物学・光イメージング技術に関する話は大変興味深く、光技術の面白さを教えて頂きました。深く感謝致します。Edwin T. Carlen 准教授には光導波路を用いたバイオセンシングにおいて貴重なご意見を賜りました。表面増強ラマン分光用の金属微粒子開発を通じてクリーンルーム技術の基礎等多岐に渡って熱心な指導を賜りました。心より感謝申し上げます。横浜国立大学 福田淳二准教授には生化学分析の理論や表面修飾などの実験技術についてご指導頂きました。感謝申し上げます。堀池靖浩先生には、微細加工技術全般に関して熱心なご指導を賜りました。特に、SiN 成膜やドライエッチングプロセス立ち上げに際して多くの助力を頂きました。心より感謝申し上げます。生命環境系 Andrew S. Utada 准教授には、微小流体システムに関してご助言を頂きました。深く感謝申し上げます。吉崎良造先生、荒井和夫先生には定例ミーティングでの研究進捗報告の際にメンターとして数多くの助言を頂きました。深く感謝申し上げます。

Prof. Andreu Llobera (IMB-CNM, CSIC)には、2 国間共同研究プロジェクトにおいて微小流路と光ファイバーの統合システム開発で大変お世話になりました。2 度のバルセロナ滞在中には、CNM クリーンルーム作業・光学実験から市街地観光まで楽しい時間を過ごすことができました。深く感謝申し上げます。Prof. Jeroen Lammertyn (KU Leuven)、Prof. Peter Bienstman、Dr. Jan-Willem Hoste (Ghent University) には、ベルギー IMEC・KU Leuven・Ghent University 在籍中、慣れない海外生活を支えて頂きました。シリコンフォトニクスセンサを用いた共同研究プロジェクトに参加できた経験は博士研究において大変役立ちました。Dr. Frank Marlow (Max Planck Institute for Coal Research) には、CENIDE Nano Summer Program でのドイツ滞在中、短期研究プロジェクトの指導に始まり、研究員としての姿勢・考え方について教えて頂きました。これらの海外研究プログラムにおいて共に渡航した原山勲さん、柴崎浩介さん、田畑顕一さん、長谷川友里さんには日常生活で大変お世話になりました。深く感謝申し上げます。

物質・材料研究機構 (NIMS) 微細加工プラットフォーム 杉本喜正さん、池田直樹さん、大里啓考さん、筑波大学研究基盤総合センター 渡辺英一郎さん、中島清美さんには、クリーンルームでの微細加工プロセスに関して多くのご支援・ご指導を賜りました。心より感謝申し上げます。広島大学ナノデバイス・バイオ融合科学研究所 横山新教授、田部井哲夫特任准教授には、同研究所の技術支援を通して SiN/SiO₂付きシリコンウエハを提供して頂きました。このウエハ無しには、本博士論文は完成させられませんでした。心より感謝申し上げます。

鈴木研究室の皆様には、日頃の研生活を通じて有意義な助言を頂きました。特に、共に切磋琢磨し、苦難を乗り越えてきた吉積義隆さんには深く感謝を申し上げますと共に、今後の吉積さんの更なるご活躍をお祈り申し上げます。光センサ研究立ち上げの時期から共に研究を進めてきた内山田健さんとは最も頻繁に研究に関わる意見交換を行い、有意義な議論を行うことができました。皆様、本当にありがとうございました。これからもどうぞよろしくお願いします。

この研究は日本学術振興会 科学研究費助成事業 基盤研究 B (領域番号 25286034) による財政支援を受けました。

経済面で支えてくれた日本学術振興会ならびに筑波大学数理物質科学研究科・つくばナノテク拠点産学独連携人材育成プログラム（オナーズプログラム）スーパーRA には深く感謝いたします。

最後に学生生活を支えてくれた家族・友人に心より感謝申し上げます。

2017 年 2 月 大久保 喬平

業績一覧

公表論文

1. **K. Okubo**, K. Uchiyamada, K. Asakawa, H. Suzuki, "Silicon nitride directional coupler interferometer for surface sensing," *Optical Engineering*, 56(1), 017101 (2017).
2. Y. Yoshizumi, **K. Okubo**, M. Yokokawa, H. Suzuki, "Programmed transport and release of cells by self-propelled micro-motors," *Langmuir*, 32, 9381-9388 (2016).
3. K. Uchiyamada, **K. Okubo**, M. Yokokawa, E. T. Carlen, K. Asakawa, H. Suzuki, "Micron scale directional coupler as a transducer for biochemical sensing" *Optics Express*, 23(13), 17156-17168 (2015).
4. **K. Okubo**, Y. Yoshizumi, K. Asakawa, H. Suzuki, M. Yokokawa, "On-chip processing of droplets for surface plasmon resonance analysis" *Sensors and Actuators B Chemical*, 190, 975-981 (2014).

参加学会

国際学会

1. **K. Okubo**, K. Uchiyamada, K. Asakawa, H. Suzuki, "Silicon nitride directional coupler interferometer for DNA/protein analysis," The 3rd International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (ICAMN2016), Hanoi, Vietnam, Oct. 2016 (Invited Speaker).
2. **K. Okubo**, L. Le Thi Ngoc, E. T. Carlen, "Plasmon-enhanced Raman spectro-electrochemistry," The 7th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META '16), Paper 4467, Málaga, Spain, Jul. 2016.
3. Y. Niimura, N. Oonishi, **K. Okubo**, E. T. Carlen, "High-precision fabrication technology for gold nanoparticle assemblies with sub-10 nm nanogaps" The 7th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META '16), Paper 4305, 2016.
4. N. Oonishi, Y. Niimura, **K. Okubo**, E. T. Carlen, "Q-factor tuning of gold nanoresonators by thermal annealing," The 7th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META '16), Paper 4307, 2016.
5. **K. Okubo**, K. Uchiyamada, M. Yokokawa, K. Asakawa, H. Suzuki, "Fabrication and characterization of silicon nitride directional coupler interferometer for sensing aptamer hybridization," *SPIE Photonics West 2016 BIOS, Proceedings of SPIE*, 9725-05, San Francisco, CA, Feb. 2016.
6. K. Uchiyamada, **K. Okubo**, M. Yokokawa, E. T. Carlen, K. Asakawa, H. Suzuki, "Directional-coupler interferometer realizes a miniaturized and high sensitive biosensor", Bio-Optics: Design and Application in Optics in the Life Sciences: OSA Technical Digest (Optical Society of America), Vancouver, Canada, Mar. 2015.
7. **K. Okubo**, K. Uchiyamada, K. Asakawa, M. Yokokawa, H. Suzuki, "Directional-coupler type interferometer for bio-chemical sensing", The 10th International Nanotechnology Conference on Communication and Cooperation (INC10), Gaithersburg, MD, May. 2014.

国内学会

1. 内山田健、大久保喬平、横川雅俊、Edwin T. Carlen、浅川潔、鈴木博章、光方向性結合器型化学センサによる表面特異吸着物質の検出、第33回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、長崎県平戸文化センター、2016年10月.
2. 大久保喬平、内山田健、浅川潔、鈴木博章、高感度バイオセンシングのための窒化シリコン方向性結合器型干渉計、電気学会E部門総合研究会、PHS-16-029 CHS-16-012 MSS-16-021 BMS-16-032、石川県金沢市文化ホール、2016年6月.
3. 大久保喬平、内山田健、浅川潔、横川雅俊、鈴木博章、方向性結合器による化学センシング、第81回電気化学会、1O27、関西大学千里山キャンパス、2014年3月.
4. 内山田健、大久保喬平、横川雅俊、浅川潔、鈴木博章、方向性結合器型光導波路を用いた微小化学分析デバイスの作製、第61回応用物理学会春季学術講演会、17a-E6-10、青山学院大学相模原キャンパス、2014年3月.
5. 吉積義隆、伊達雄亮、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、マイクロモータを用いた細胞分離システムの構築、化学とマイクロ・ナノシステム学会第28回研究会、3P09、イーグレ姫路 あいめっせホール、2013年12月.
6. 伊達雄亮、吉積義隆、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、ナノロボットを利用したバイオセンシングシステムの構築、第30回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、5AM2-B-4、仙台国際センター、2013年11月.
7. 伊達雄亮、吉積義隆、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、半球状ナノ構造を有するバブル型ナノモータとバイオセンシング、2013年電気化学秋季大会、2B03、東京工業大学大岡山キャンパス、2013年9月.
8. 大久保喬平、吉積義隆、横川雅俊、浅川潔、鈴木博章、微小液体プラグ送液機構を備えた表面プラズモン共鳴分析デバイス、電気化学会創立80周年記念大会、3I24、東北大学川内キャンパス、2013年3月.
9. 吉積義隆、伊達雄亮、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、化学エネルギーにより自発的に運動するマイクロロボットの構築、電気化学会創立80周年記念大会、1K11、東北大学、2013年3月.
10. 大久保喬平、吉積義隆、横川雅俊、浅川潔、鈴木博章、表面プラズモン共鳴センサと統合したプラグ型分析デバイス、第29回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、1031、北九州国際会議場、2012年10月.
11. 吉積義隆、大久保喬平、横川雅俊、鈴木博章、化学的エネルギーの直接変換により運動する亜鉛／白金接合体マイクロモータの構築、第29回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム、1030、東北大学、2012年10月.

受賞歴・奨学金

1. 日本学術振興会平成28年度特別研究員（DC2）2016年4月-2017年3月.
2. META 2016 学会参加支援プログラム 2016年7月.
3. 電気学会E部門総合研究会 優秀論文賞 2016年6月.
4. 筑波大学海外渡航支援奨学金 2016年2月, 7月.
5. つくばナノテク拠点産学独連携人材育成プログラム・スーパーRA 2013年9月-2014年2月.
6. Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CENIDE) Nano Summer Program 採択 2013年6月.
7. 日揮・実吉奨学会（JGC-S Scholarship Foundation）2011年6月

付 録

ここでは(1)光学測定用のセンサチップ固定治具、(2)センサシステムの流体制御に用いた PDMS 微小流路チップの作製方法について述べる。

材料

- ・ Pyrex® ガラス基板 (直径 3 inch、厚さ 500 μm Corning Japan)
- ・ 厚膜フォトレジスト (SU-8 25 Microchem)
- ・ SU-8 Developer (Microchem)
- ・ Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) (KE1300T、CAT1300 信越化学工業)
- ・ 25% アンモニア水 (和光純薬工業)
- ・ 30% 過酸化水素水 (和光純薬工業)
- ・ テフロンチューブ (和光純薬工業)
- ・ 生検トレパン (BP-10F 貝印)
- ・ 金属針 (材質 SUS304、23G-外径 0.64 mm、PN-23G-B 武蔵エンジニアリング)
- ・ テフロンチューブ (内径 0.60 mm)
- ・ テルモシリンジ (1 mL テルモ)
- ・ アクリル板 (黒色、厚さ 3 mm)
- ・ ポリイミドテープ (650S #50 寺岡製作所)
- ・ 六角穴付き M3 ネジ (トラスコ中山)

装置

- ・ i 線マスクアライナー (MA-20 ミカサ)
- ・ スピンコーター (1H-D7 ミカサ)
- ・ ホットプレート (アズワン)
- ・ 超音波洗浄機 (アズワン)
- ・ 正立顕微鏡 (IX-50 オリンパス)
- ・ 超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10 (Merck KGaA, Germany)
- ・ レーザー加工装置 (Rayjet 50 Trotec)

Appendix 1 光学系チップ固定用治具

DC・MMI チップを 6 軸微動ステージに固定するためのアクリルホルダーをレーザー加工装置を用いて作製した。加工は切断、彫刻 (浅く掘る) 共に Adobe Illustrator で作製した加工データ (Fig. A1) をレーザー加工装置に転送して行った。加工後のアクリル片はエタノールに浸漬させ、5 分間超音波洗浄を行い、加工時に付着した微粒子を取り除いた。微動ステージの取り付けは六角穴付き M3 ネジを用いた。

アクリル治具は 2 層からなり、上層はチップ固定用、下層は 6 軸微動ステージ固定用とした。2 層は上層の裏面に固定した六角ネジが下層の六角形の穴に嵌まる事で固定させた。上層の表面に形成した 3 つの穴の直上には直径 6 mm の円形ネジ頭がある。この 3 点で作られる直角にチップの角を合わせる事で、光入射実験毎の位置合わせを正確かつ迅速に行う事ができた。

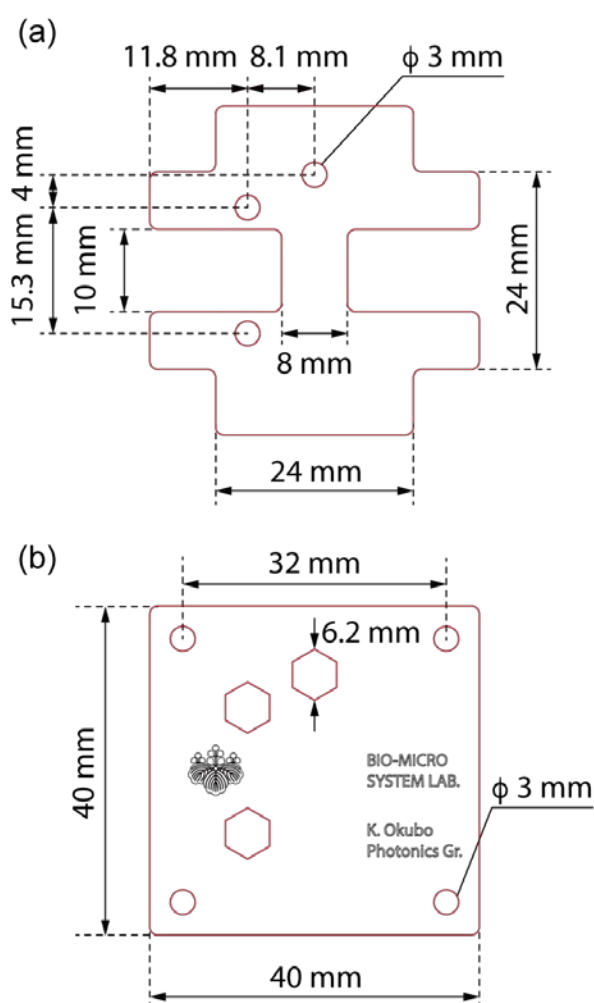


Fig. A1 センサチップ固定用治具のレーザー加工装置用描画設計図。(a)上層、(b)下層。赤線は切断を、黒細線は彫刻をそれぞれ表す。

Appendix 2 PDMS 流路チップ作製方法

PDMS 微小流路チップを SU-8 MMI および SiN DC センサ上方へ積層し、流体システムを形成した。微小流路チップ作製のために、フォトリソグラフィーで作製した樹脂製の方に PDMS を流し込み、型の凹凸構造を転写した。

1. ガラス基板の洗浄

ガラス基板を沸騰させた 25% NH_4OH : 30% H_2O_2 : 純水 = 1 : 1 : 4 の溶液中で 15 分間洗浄した。沸騰した純水中で 15 分間ずつ 2 回リンスした。最後に自然乾燥をさせた。

2. レジストパターンの形成

ガラス基板上に、厚膜フォトリソレジスト SU-8 25 を ~1.0 g 滴下し、自然に平坦になるまで静置した。ホットプレートを用いて 65°C で 2 分、95°C 15 分プリベークを行った。マスク (Fig. A2) をセットした i 線マスクアライナーにより、プリベーク済 SU-8 基板を 300 秒間露光した。80°C、5 分のポストベーク後、SU-8 Developer を用いてパターンを現像し、イソプロパノールでリンス後、乾燥させた。

3. PDMS 流路構造の形成

PDMS 前駆体 KE1300T と専用硬化剤 CAT1300 を 10:1 の割合で混合した。デシケーターを用いて真空引きをし、溶剤の脱泡を行った。続いて、手順 2 で作製した SU-8 テンプレートに溶剤を流し込み、再び脱泡した。室温で 12 時間程度放置し、PDMS を硬化させた。硬化後、PDMS 微小流路を SU-8 テンプレートから剥がし、余分な部分をメスで切り取り整形した。微小流路チップの整形作業はアルミ фоль の上で行い、使用直前まで流路面はアルミ фоль で封止した。

4. DC チップとの接合

PDMS 流路チップのアルミ фоль を剥がし、生検トレパンで直線流路の出入口の部分に貫通孔を形成した。DC チップを双眼実体顕微鏡のステージ上に載せ、流路とセンサ領域が重なるように PDMS 流路チップを DC チップ上に積層させた。流路付 DC チップは光学系の 6 軸微動ステージ上面に固定したアクリル治具 (Appendix 1 参照) の上にポリイミドテープを用いて接着された。

5. スイッチングバルブと流路チップとの接続

微小流路とテフロンチューブとの接続には金属針の先端を用いた。流路に形成された貫通孔とテフロンチューブの末端の間に両端が平坦な金属針を挿入した。6 孔スイッチングバルブ (V-451 IDEX Health & Science) の各ポートに接続されたアダプター (P295/296 IDEX Health & Science) の末端にテフロンチューブを挿入した。バッファー導入用のシリンジには金属針を接続した。

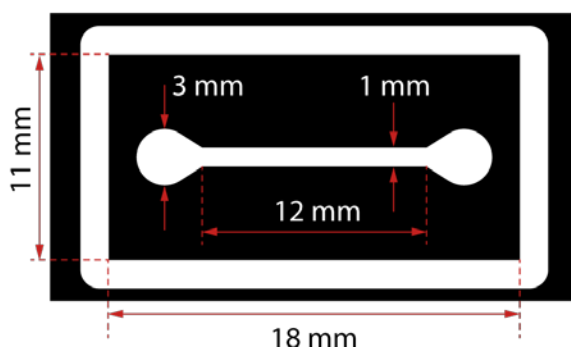


Fig. A2 微小流路チップのフォトマスク。白色は露光領域を示す。幅 2 mm の外枠は PDMS 整形後に流路外形を平滑にする役割を果たす。歪んだ外形は測定時の迷光の一因となる。