

フルプラスチック・フレキシブルレーザーデバイスの研究開発

独立行政法人物質・材料研究機構 光波動制御グループ

主任研究員 古海誓一

(平成 18 年度奨励研究助成 AF-2006025)

キーワード：レーザー，コロイド粒子，高分子，発光

1. 研究の目的と背景

現在の産業技術において、有機電界発光 (EL) 素子や青色発光ダイオードに代表される新しい発光デバイスが必要不可欠なものになりつつある。レーザー発振装置は情報通信分野のみならず、記録媒体光源、医学的診断や治療システムに至るまで多岐にわたる分野で利用されている。従来のレーザー発振装置は、図 1(A)のような構成をしている。発光媒質を光励起することで放出される光を二枚のミラーからなる外部共振器によって光の共振現象を誘起し、増幅された光、すなわちレーザー発振光を取り出している。そのため、共振器の二枚のミラーは損傷しないよう設計する必要があり、外部温度に影響を受けない制限された条件でレーザー発振装置を操作している。

ところで、近年、科学技術において、ナノテクノロジーの気運が急速に高まっているが、この観点から新しいフォトニックデバイスを創製するためには、原子や分子の個々のミクロな光物性をマクロな光学空間に増幅させることが重要である。そのためには特殊な物理現象や機能性分子の高度な組織化が必要不可欠であり、その代表として、サブマイクロメートルオーダーの空間に周期的な屈折率分布を持つ「フォトニック結晶」が注目されている。なぜなら、この光学構造体を用いると、光の局在化や誘導放射といった特異な光学現象が発現するからである。これまで、フォトニック結晶は半導体デバイス作製のために開発された微細加工技術を駆使して、トップダウン的に作製されてきた。

最近では、フォトニック結晶の一種である「コロイド結晶」が注目されている。コロイド結晶は、サスペンション液中で働く単分散コロイド粒子の静電相互作用を利用することで、微粒子が三次元的に規則配列した構造をボトムアップ的（自己組織的）に形成する。微粒子の直径が光の波長程度のコロイド結晶に白色光を当てると、粒子の間隔と屈折率に依存した波長の光を選択的に反射し、「光のブラッグ反射」を目視できる。

本発表では、高分子材料からなるコロイド結晶薄膜を用いたレーザー発振デバイスについて報告する。本デバイスを光励起すると、コロイド結晶のブラッグ反射、すなわちフォトニックバンド効果によって、励起波長と異なった波長でレーザー発振することを見出した。さらに、このデバイスは全て高分子材料から構成されているので、フレキシブル、かつ加工性といった特長を有しており、今後、様々な光産業分野へ応用されることが期待できる [1]。

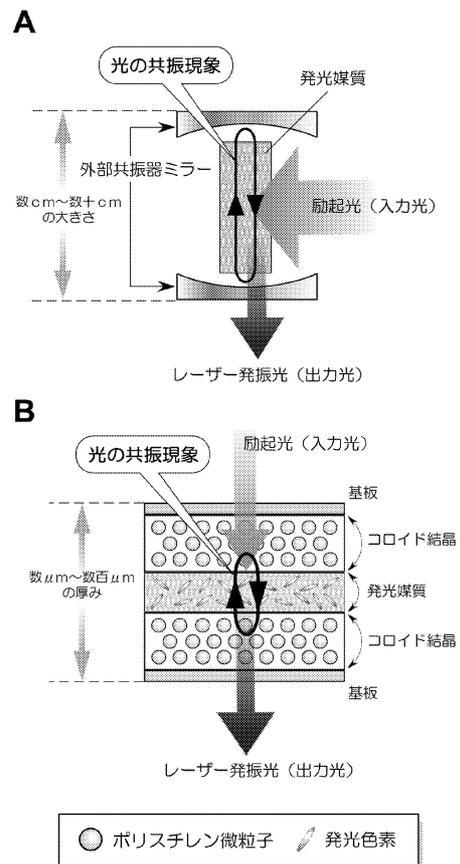


図 1 (A) 従来の外部共振器を使ったレーザー発振装置. (B) 本研究で提案するコロイド結晶を用いた微小レーザー発振デバイス.

2. 実験方法

図1(B)は、本研究で提案するレーザー発振デバイスの構造である。二枚のコロイド結晶薄膜の間に発光層を設けた単純な構造である。以下の通り、コロイド結晶、およびレーザー発振デバイスの作製手法は、非常に簡便である。

コロイド結晶は、200 nm 程度の粒径を有するポリスチレン (PS) 微粒子のサスペンション水溶液を親水性ガラス基板に展開した。数日間放置すると、高分子微粒子が三次元規則配列したコロイド結晶構造を自発的に形成した。ついで、微粒子の周囲をシリコンモノマーで覆い、熱重合すると、疎水性シリコンエラストマー (PMDS) で安定化されたコロイド結晶の薄膜を得ることができた。さらに、この PS/PMDS コロイド結晶膜に PDMS オリゴマーを添加し、熱重合の操作を繰り返すと、PDMS の膨潤によってブラッグ反射バンドを長波長シフトできるとともに、オリゴマーの重合反応によりその波長を永続的に固定化することができた[2]。

このコロイド結晶薄膜を二枚用意し、その間を 2.7 μm に調整した。この隙間に、図2に示すような両末端に重合性残基を有するポリエチレングリコール (PEG-DA)、光重合開始剤 (BDMB)、および蛍光性色素であるローダミン誘導体 (Rh640) の混合物をキャピラリー現象によって注入した。この混合物は初期状態で流動性を示していたが、365 nm の紫外光を照射することで、コロイド結晶間の発光樹脂層を完全に固定化することができた。紫外線照射後のサンプルをレーザーデバイスとした。

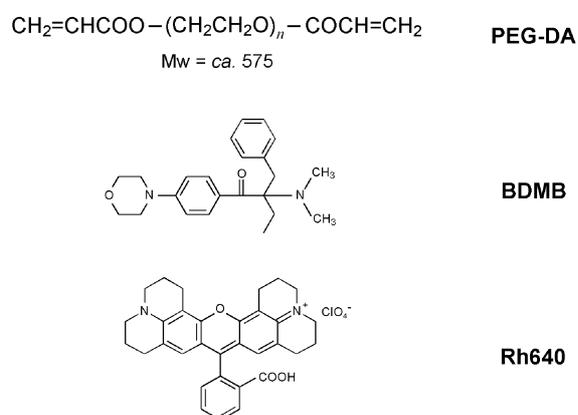


図2 発光層に用いた材料の化学構造式。

サンプルの発光特性の評価は、下記のように行った。光励起は、Q-スイッチ Nd:YAG レーザーの第二高調波(波長: 532 nm、パルス幅: 3 ns、繰り返し周波数: 10 Hz)を用いた。励起光は四枚のダイクロイックミラーの反射

により、1064 nm の基本波を充分に取り除いた。その励起光をサンプルの法線から入射し、 $f=80$ mm の凸レンズを通して集光した。サンプル上での集光直径は、約 200 μm であった。励起光のエネルギーは、1/2 波長板、グラブレーザー偏光プリズム、および ND フィルターで調整し、焦電型エネルギーアナライズシステムを用いて検出した。サンプルの法線方向への発光を二枚の凸レンズで集光し、光ファイバーを取り付けた高分解能 CCD 分光器でスペクトル測定を行った。

3. 実験結果と考察

3.1. コロイド結晶膜の反射スペクトル

上記の手法で作製した一枚の PS/PMDS コロイド結晶薄膜について、反射スペクトル測定を行った。図3(A)中の曲線 a に示すように、膜作製後のコロイド結晶は、560 nm 付近に 15 nm の半値幅を持つブラッグ反射バンドを示した。実際に、SEM 観察で PS 微粒子の最密充填構造形成を確認することができた。微粒子の間隔と PDMS・ポリスチレンの屈折率の実測値を用いて、Scalar Wave Approximation (SWA) 法により計算した反射スペクトルは、実測した反射スペクトルと良く一致していた[3]。

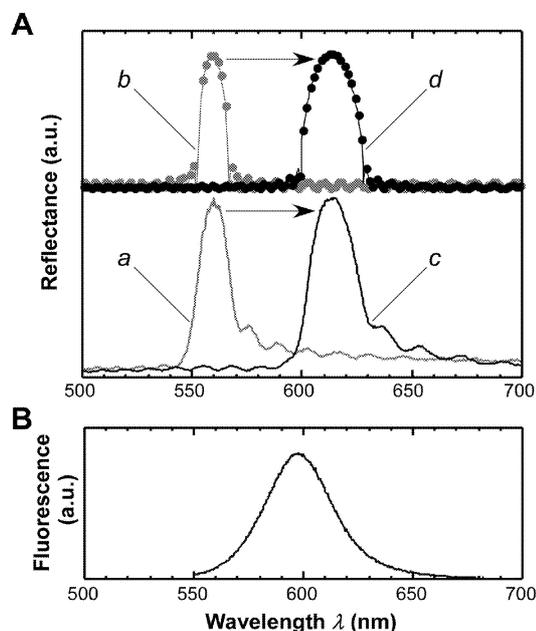


図3 (A) コロイド結晶膜の反射スペクトルの実験結果(a,c)と SWA 法による理論結果(b,d)。コロイド結晶膜作製直後(a,b)と PDMS オリゴマーを用いて二回膨潤操作後の結果(c,d)。 (B) キセノンランプの 532 nm 光励起による Rh640 色素の蛍光スペクトル。

ところで、図1(B)のようなレーザーデバイスを構

築する場合、効率的なレーザー発振を誘起するには、発光層の光利得スペクトルとコロイド結晶膜の反射バンドが十分に重なり合うことが必要不可欠になる。本研究で発光層に用いた Rh640 色素の蛍光スペクトルを図 3(B)に示す。通常、材料の光利得スペクトルと蛍光スペクトルは類似したスペクトル形状になるが、Rh640 の蛍光バンド [図 3(B)] とコロイド結晶膜作製後の反射バンド [図 3(A) : 曲線 a] を比較すると、スペクトルの重なり合いは短波長側で僅かであり、この組み合わせでは効率的なレーザー発振の誘起は期待できない。

そこで、PDMS オリゴマーを PS/PDMS コロイド結晶膜に添加し、膨潤操作を二回行ったところ、図 3(A)中の曲線 c のように、コロイド結晶の反射バンドは 560 nm から 610 nm に長波長シフトするとともに、その半値幅は約 25 nm とブロードになった。SEM 観察から PS 粒子間の間隔が広がっていることを確認し、その実測値を用いて、SWA 法で反射スペクトルを理論計算すると、図 3(A)中の曲線 d のように、実測した反射スペクトルと良く合致していた。膨潤操作を二回行った PS/PDMS コロイド結晶膜の反射バンドは、Rh640 の蛍光バンド完全に重なり合っているため、効率的なレーザー発振が期待できる。したがって、膨潤操作を二回行った PS/PDMS コロイド結晶膜を二枚用意して、図 1(B)のようなレーザーデバイスを作製した。

3.2. コロイド結晶レーザーデバイスの光特性

図 4(A)は、二枚のコロイド結晶薄膜に発光層を設けたレーザーデバイスの反射スペクトルである。デバイス作製後において、コロイド結晶由来の反射バンドは 610 nm 近傍にあり、PS/PDMS コロイド結晶一枚の反射スペクトルと比較すると、顕著な波長シフトは見られなかった。これは、コロイド結晶膜を構成している疎水性 PDMS エラストマーと発光層の親水性ポリエチレングリコールが混和せず、コロイド結晶層と発光層が完全に分離した三層構造を形成していると解釈できる。実際に、サンプルを破断して断面方向から SEM 観察を行うと、二枚のコロイド結晶膜の間に Rh640/PEG-DA の発光層を形成していることを確認した。

ついで、このデバイスを Nd:YAG レーザーの 532 nm 光で励起した際の発光スペクトル結果を述べる。

図 4(B)の曲線 a に示すように、70 nJ/pulse で光励起すると、Rh640 色素の幅広い蛍光スペクトルの中に、コロイド結晶の反射バンド由来の発光の抑制が観察できた。これは、色素由来の発光光子がコロイド結晶の反射バンド、すなわちフォトニックバンドによって局在し始めていることを示唆している。その後、光励起エネルギーを 210 nJ/pulse に増加すると、図 4(B)の曲線 b のように、発光の強度が数千倍に増加するとともに、そのスペクトル線幅が急激に狭くなった。つまり、レーザー発振である。このレーザー発光スペクトルの高分解光計測を行うと、その半値幅は 0.17 nm にも達しており、光共振器の品質の指標となる Q 値は、 3.6×10^3 と算出できた。

このレーザー発振波長は 610 nm 付近に位置しており、図 4(A)と比較してもわかるように、デバイス中のコロイド結晶の反射バンド内でレーザー発振している。本レーザー発振のメカニズムとして、コロイド結晶中の欠陥モードに由来していると考えられるが、図 4(A)の反射スペクトルを見ても、反射

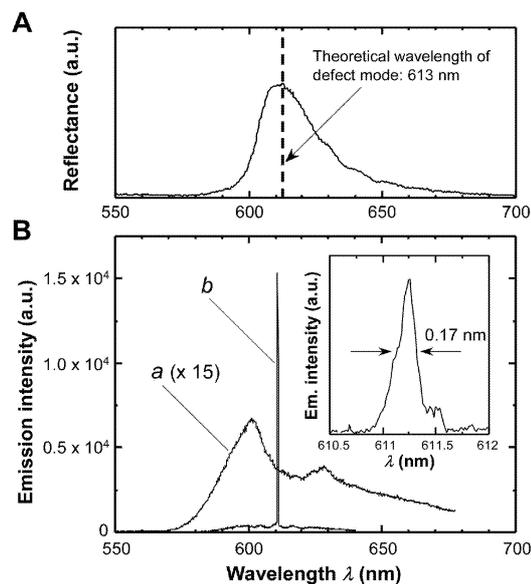


図 4 (A) 本レーザーデバイスの反射スペクトル。破線は、共振波長の理論値を示す。(B) Nd:YAG レーザーの 532 nm 光で励起した際の発光スペクトル。励起エネルギーが 70 nJ/pulse (a)、210 nJ/pulse (b)の時。挿入図：レーザー発光の高分解能発光スペクトル。

バンドの中に明確な欠陥モードは発現しなかった。これは、欠陥層に導入している Rh640/PEG-DA 層の吸収帯が 610 nm 付近までであるので、あたかも PS/PDMS コロイド結晶一枚の場合と同様に、反射

バンド中に欠陥モードがないスペクトル形状を示す結果となった。さらなる考察として、SWA の計算結果、および Rh640/PEG-DA 層の屈折率と膜厚を基にして、共振波長を算出すると、図 4(A)の破線のように 613 nm であった。この結果から、コロイド結晶中の欠陥モードによって、本デバイス内で光の共振現象が起こり、レーザー発振したことを明確に示している。

詳細なレーザー発振挙動を検討するために、光励起エネルギーに対する発光強度を測定したところ、光励起エネルギーのしきい値は約 130 nJ/pulse であった。本研究では、励起光のパルス幅が 3 ns で、集光した直径は約 200 μm である。したがって、この光励起エネルギーは 138 kW/cm² のピークパワーに相当し、これまでのコロイド結晶を用いたレーザー発振に関する報告と比較すると[4]、二桁以上の光励起パワーの高効率化に成功した。

3.3. オールプラスチックレーザーデバイスの作製

前述したコロイド結晶膜はガラス基板上に作製したが、図 5(A)のように、汎用性ポリマーであるポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム基板上にも自己形成できる。この PET 上に形成した PS/PDMS コロイド薄膜を用いて、レーザー発振デバイスを作製した。また、興味深いことに、図 5(B)に示すように、デバイスが屈曲した状態でもレーザー発振することを見出した。つまり、全てが高分子材料からなるフレキシブルな微小レーザー発振デバイスの作製に成功した。

図 1(A)のような、外部共振ミラーから構成されているレーザー発振装置は微小化が非常に困難であるが、本デバイスは柔軟性や加工性を兼ね備えているので、将来、光集積回路 (光 IC) システムを構築する際、レーザー波長変換デバイスとして微小領域に導入することが可能になる。さらに、ここでは、光励起によるレーザー発振現象を述べたが、未だ有機材料単独で実現していない電流励起によるレーザーデバイスについても、本デバイス作製技術と有機 EL 材料を組み合わせることで、実現の可能性が出てくると期待している。

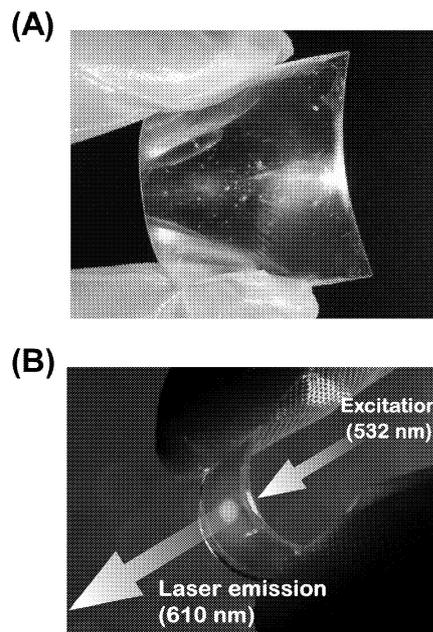


図 5 (A) PET 上に作製したコロイド結晶膜の写真。(B) PS/PDMS コロイド結晶膜で作製したオールプラスチックレーザーデバイスのレーザー発振時の写真。励起光は緑色 (532 nm) であり、レーザー発振光は赤色 (610 nm) である。

4. 結論

本発表では、シリコンエラストマーで固定化したポリスチレン微粒子のコロイド結晶薄膜を用い、そのブラッグ反射現象を利用したレーザー発振デバイスについて紹介した。本デバイス作製のために特殊な装置を必要とせず、簡便な作業で達成できる。また、全高分子材料から構成しているため、フレキシブルで加工性のあるソフトレーザーデバイスを作製できる。高分子フィルムの形状は自由に設計できるので、レンズなど屈曲した形状に貼り付け、集光レーザーデバイスの実現も可能であろう。今後、様々な機能性材料を組み合わせることで[5]、有機・高分子材料の特長を生かした新しいフォトニック結晶デバイスへ発展させたい。

謝辞

本研究に関して多大なる御協力を頂きました物質・材料研究機構 目 義雄 ナノセラミックスセンター長、不動寺 浩 主幹研究員、宮崎 英樹 主幹研究員に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] S. Furumi, H. Fudouzi, H. T. Miyazaki, and Y. Sakka, *Adv. Mater.* **19**, 2067 (2007). “Highlighted in *Nature Photonics* **1**, 490 (2007).”
- [2] (a) H. Fudouzi and Y. Xia, *Adv. Mater.* **15**, 892 (2003). (b) H. Fudouzi and Y. Xia, *Langmuir* **19**, 9653 (2003).
- [3] (a) K. W. K. Shung and Y. C. Tsai, *Phys. Rev. B* **48**, 11265 (1993). (b) D. M. Mittleman, J. F. Bertone, P. Jiang, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *J. Chem. Phys.* **111**, 345 (1999).
- [4] M. N. Shkunov, Z. V. Vardeny, M. C. DeLong, R. C. Polson, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 21 (2002).
- [5] S. Furumi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 16 (2003); *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2491 (2004); *Adv. Mater.* **18**, 775 (2006); *レーザー研究*, **34**, 363 (2006).