

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17531

研究課題名(和文)円盤型有機レーザー素子の連続励起駆動に向けた低しきい値化

研究課題名(英文)Reduction of lasing threshold for continuous excitation pumping of organic microdisk cavity

研究代表者

吉岡 宏晃(Yoshioka, Hiroaki)

九州大学・システム情報科学研究所・助教

研究者番号：20706882

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：円盤型有機レーザー素子のCW駆動励起のための低しきい値化を求め、円盤型光共振器の材料および作製の最適化を実施した。具体的には、(1)低光吸収損失の材料探索、(2)表面粗さの改善、(3)WGMの安定性向上の3つを実施した。(1)ではホスト材料の選定・熱耐久性・光学特性の評価、(2)ではエッチングの機械化、(3)では低光損失の円盤形状の最適化を行い、これらを通してCW駆動励起へつながる低しきい値化に関する多くの知見が得られ、その方向性が示された。

研究成果の概要(英文)：Optimization of material and fabrication of fundamental microdisk resonator was carried out in pursuit of low lasing threshold for CW drive excitation of organic microdisk laser element. Specifically, three of (1) Search for materials with low light absorption loss, (2) Improvement of surface roughness, (3) Improvement of stability of WGM were carried out. In conclusion, many findings on low lasing threshold for CW excitation were obtained, and the direction was indicated.

研究分野：レーザー工学

キーワード：レーザー 微小共振器 WGM

1. 研究開始当初の背景

本研究が対象とする円盤型レーザー素子は、数 μm ～数100 μm 程度の直径をもつ円盤形状の微小レーザー素子であり、光駆動（光励起）によりレーザー発振が得られる。これを構成する円盤型の微小光共振器（マイクロディスクキャビティ）は、円周方向に光が安定して伝搬する WGMs (whispering-gallery modes) を形成することから高い Q 値をもつなど優れた光物性を示す。この微小光共振器には、スフィア、ロッド、ニードルなど様々な形状があり、中でも円盤（ディスク）やリングは、平面的な形状ゆえエッジのみに光が局在するためより小さなモード体積、WGM の基本モード、より高い Q 値が得られ易い。そして、このような特徴を活かした応用研究は、医療バイオ、周波数コム、情報処理、超高感度バイオセンサー、低閾値レーザー光源など多岐にわたる[1]。

この円盤型レーザー素子が広く応用されるには、「作製の簡素化」と「駆動の簡素化」が達成されることが重要である。これらは材料系統の違いで達成の容易さが異なる。まず、円盤型レーザー素子に用いられる材料の系統を分類すると、大きく分けて無機系・有機系の2つがある。無機系には主にシリコン[2]やシリカ[3, 4]、有機系にはアクリル樹脂などのポリマー材料[5]が用いられる。これら材料系統の違いは、固体状態を維持できる熱的安定性や材料同士の親和性に現れる。熱的安定性においては、無機系材料が数百～千数百 $^{\circ}\text{C}$ の高い融点（シリコンでは1414 $^{\circ}\text{C}$ 、シリカでは1710 $^{\circ}\text{C}$ ）、有機系材料が数十～百数十 $^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度（PMMAでは約90 $^{\circ}\text{C}$ ）を持つことから分かるように、無機系材料が優れている。ゆえに、無機系レーザー素子は小型の連続（CW）出力の励起光源で簡素な駆動に耐え得る[3, 4]が、有機系レーザー素子は素子への熱負荷が低いが高度な制御が必要なパルス駆動（Qスイッチングなどによる）の励起光源のみでしか駆動できていないのが現状である。一方で、材料同士の親和性においては、無機系材料の安定した結晶構造による高い結合性、有機系材料同士の高い分散性や相溶性から分かるように、有機系材料が優れている。これら熱的安定性や材料の親和性の違いは、作製手法においても異なった方向性を示す。作製手法は、無機系・有機系いずれも一般的にフォトリソグラフィ法が用いられてきた。これは高精度だが比較的大きな設備や装置を利用した作製手法であり、作製過程において刺激の強い薬品や高熱処理を利用する。無機系レーザー素子は高い熱的安定性によりほぼこの手法のみでしか作製されない。これまでに、低しきい値の円盤型レーザー素子として、無機・有機を問わず複数の優れた成果が報告された[3-5]。作製手法における最新の研究動向では、著者が主導した研究において、インクジェット技術を利用した、容易に印刷できる新しい手法（イン

クジェット印刷法）が提案された[6]。これは有機系の円盤型レーザー素子の作製に特化した手法であり、室温・大気圧下のプロセスのため、有機物単体使用もしくは併用した際の材料の劣化、ひずみ、熱的ストレスは小さい。これにより、有機系の円盤型レーザー素子に限られるが、「作製の簡素化」に一つの提案が示されたと言える。

2. 研究の目的

円盤型レーザー素子は前章でも述べた通り、「作製の簡素化」は有機系レーザー素子のみ、「駆動の簡素化」は無機系レーザー素子のみでの達成となり、無機系・有機系いずれも同時に達成されていない。そこで、本研究では、有機の円盤型レーザー素子における「駆動の簡素化」を達成することで同時達成をねらう。そのためのCW駆動励起へつながる円盤型有機レーザー素子の低しきい値化に関する追及を行う。

3. 研究の方法

本研究における円盤型レーザー素子の低しきい値化の追求は、円盤型光共振器の材料および作製の最適化により実施した。この具体的なアプローチとして、(1) 低光吸収損失の材料探索、(2) 表面粗さの改善、(3) WGMの安定性向上の3つを実施した。(1)においてホスト材料の選定・熱耐久性・光学特性の評価、(2)においてエッチングの機械化、(3)においては低損失の円盤形状の最適化を行った。

4. 研究成果

(1) 材料の光吸収損失の改善

低光損失の円盤型光共振器のための材料として、フッ素系球状ポリマーFZ-001とシリカ含有ポリマーFN-107Mに着目した。まず、これまで報告したトリアジン系球状ポリマーTZ-001も含めこれらの材料の熱耐久性の評価を行い、高い励起に耐え得る材料の選定を行った。図1はガラス基板上に各材料をコートしたサンプルに励起用の受動 Q スイッチ Nd:YAG レーザー (PNG-002025-040, Nanolase Corp.)の第二高調波(532 nm)のパルスを150 Hzの繰り返し周波数で照射した際の損傷状態を示す。照射時のフルエンスは図

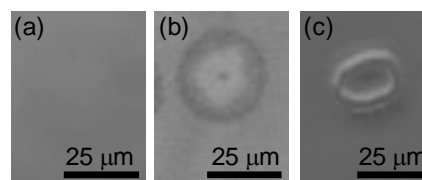


図1 (a) FZ-001、(b) FN-107M、(c) TZ-001の励起パルスによる損傷

1(a), (c)では $3 \times 10^4 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ 、図1(b)では $2 \times 10^4 \mu\text{J}/\text{mm}^2$ であった。FN-107MとTZ-001においては、照射開始と同時に図1(b), (c)のような損傷が現れた。一方、FZ-001においては、1

分程度照射したが図 1(a)のように光学顕微鏡下では損傷は確認できなかった。

次に、この FZ-001 の透光性について評価を行った。分光光度計(V-630, 日本分光)を用いて FZ-001 溶液の透過率を測定することで行った。サンプル溶液は FZ-001 ($n = 1.45$)を溶媒 1,4-Dioxane ($n = 1.42$)に 20 wt.%添加して準備し、長さが 1 cm の石英セルにセットされた。ベースラインは無添加の 1,4-Dioxane を用いて取得した。図 2 は得られた透過特性である。透過率は FZ-001 が 100 wt.%と等価になるよう換算してある。結果として、紫外領域から近赤外領域の広い範囲で透過性を有することが確認でき、約 320 nm 以上の長波長側では 99%以上の高い透過率が得られ、円盤型光共振器の材料として優れていることが分かった。

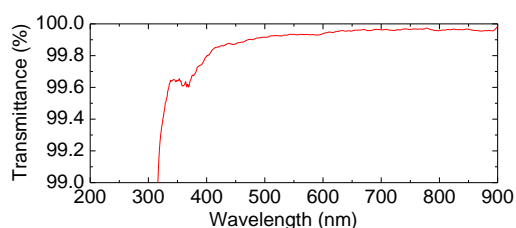


図 2 FZ-001 の光透過特性

続いて、FZ-001 が実際に円盤型レーザー素子として使用可能か確認するために、インクジェット印刷法による作製と基礎的なレーザー発振評価を行った。サンプルは、fluorinated ethylene propylene (FEP, $n = 1.34$)基板上に FZ-001 円盤型光共振器を、内径 50 μm のピエゾ駆動インクジェットノズル (MD-K-130, microdrop Technologies GmbH) によって印刷したものを用いた。このときのインクには、1,4-dioxane に FZ-001 を 20 wt.% とレーザー色素 pyromethene597 (Exciton Corp.) を 5.0 mM 溶解させた溶液を用いた。印刷後、図 3 の実験構成でレーザー発振評価を行った。励起光源は図 1 の評価で用いたものと同一であり、励起光のパルス幅は ~ 0.5 ns である。繰り返し周波数は、5 Hz にセットした。励起光強度の調整は、回転式 ND (Neutral density) フィルターを用いて行い、強度のモニターはその直後にミラーを挿入することで行った。その後、励起光は凸レンズ($f = 20$ mm)を用いてサンプルに集光照射された。レーザー発振光は倍率 100 倍にセットした光学顕微鏡を用いて、発振スペクトル測定用の光ファイバー結合型分光器(MS7504, Solar TII)の入力光ファイバーに集光された。図 4 は WGM レーザー発振が得られたときの発振スペクトルと入出力特性である。図 4 (a)の WGM 特有の楕状のスペクトルと、その挿入図の共振器 (直径 70 μm) の周囲におけるレーザースポットが確認できるため、レーザー発振が得られたといえる。また、図 4 (b)より、レーザー発振特有の入出力特性が得られ、波長 589.74 nm にて最も低いしきい値 90.1 $\mu\text{J}/\text{mm}^2$

が得られた。ゆえに、FZ-001 は高励起耐性のある円盤型レーザー素子の材料として適している。

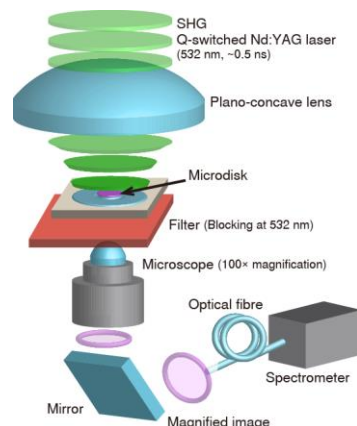


図 3 レーザー発振評価の実験構成

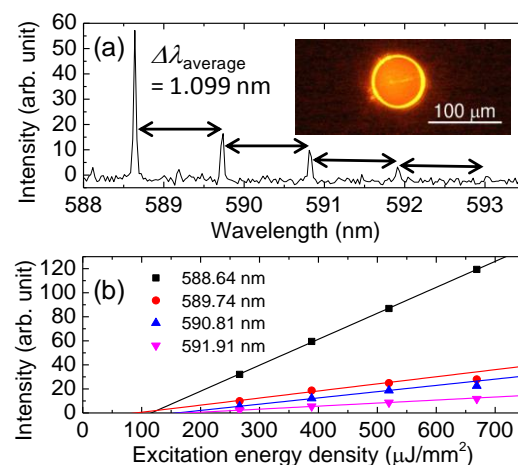


図 4 FEP 基板上的 FZ-001 レーザー素子の発振スペクトルと入出力特性

(2) 表面粗さの改善

印刷後、単一の円盤型光共振器のみにエッチング処理を精度よく施すために、エッチング溶液の流速・送液時間を機械的にコントロールしたワンポイントエッチングシステムを構築した。図 5 はエッチングシステムの概略図である。エッチング溶液を吸引するドレインと送るソースの二本のニードルをサンプル基板に対して垂直にかつ近接させた構造となっている。二本の金属ニードル (内径 105 μm) はそれぞれ独立したアームに固定され、微動ステージで位置調整が可能となっている。ソースにおける流量・送液時間のコントロールはエアパルス式ディスペンサー (ML-5000X II, 武蔵エンジニアリング) を用いて行った。ドレインでの吸引は正負圧発生装置 (SF-100, マイクロジェット) を用いて常に 30 kPa 程度の負圧をかけることで行われた。このシステムを用いて、FZ-001 の円盤型微小光共振器のエッチングの最適化を行った。サンプルには、ガラス基板上に TZ-001 ($n = 1.78$)をスピンコートし、その上に FZ-001

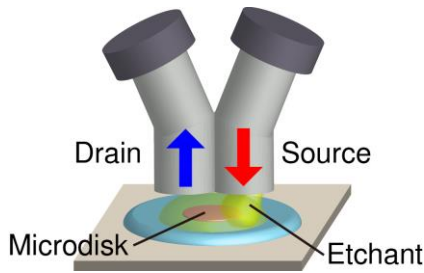


図5 エッチングシステムの概略図

円盤型光共振器（直径 $95\ \mu\text{m}$ ）を印刷したものをを用いた。このときのインクジェットノズル（PIJ-60ASET, クラスタテクノロジー）には内径 $60\ \mu\text{m}$ のピエゾ駆動のものを用いた。また、インクには、cyclohexanone に FZ-001 を 20 wt.% とレーザー色素 pyromethene597 (Exciton Corp.) を $5.0\ \text{mM}$ 溶解させた溶液を用いた。エッチング溶液には N,N-dimethylformamide (DMF) と精製水の混合溶液を用い、混合体積比は 84:16 に最適化された。そして、エッチングシステムを光学顕微鏡のステージにセットし、倍率 100 倍で観察しながらエッチングを行った。ソースの流速は、エッチングで取り除く TZ-001 の濡れ性とドレインの吸引力を考慮し、束ねた二本のニードルの断面の外径輪郭から濡れ広がらないように調整された。そして、送液時間を 1.2 秒に最適化し、エッチングを施した。図 6 は、エッチング前後の円盤型光共振器の写真である。エッチング後、二本のニードル断面の跡が付いており、その範囲にてクラッド層の TZ-001 が取り除かれたことが分かる。

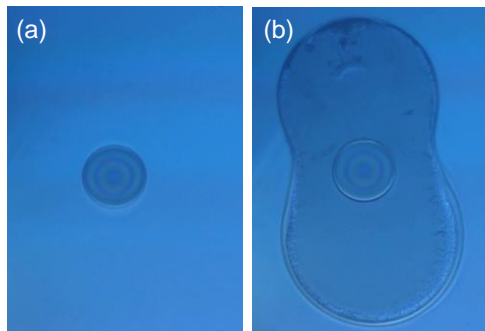


図6 (a) エッチング前、(b) エッチング後の円盤型光共振器の光学顕微鏡画像

次に、円盤型光共振器の周囲においても正常に TZ-001 層が取り除かれたか確認するため、図 3 と同じ実験構成を用いてレーザー発振評価を行った。その結果、エッチング処理を施していないサンプルと同様に図 4 (a) と似たスペックルと WGM スペクトルが確認でき、レーザー発振が得られた。エッチング未処理の場合、屈折率構造的に TZ-001 クラッド層へ光が漏れいしてレーザー発振が得られないが、明確な WGM スペクトルとスペックルが確認できたことはエッチングが適切に完了されたことを意味する。また、図 7 のような入出力特性が得られ、波長 $581.95\ \text{nm}$

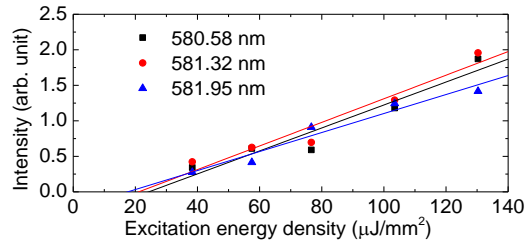


図7 エッチング処理を施した FZ-001 レーザー素子の入出力特性

にて最も低いしきい値 $17.5\ \mu\text{J}/\text{mm}^2$ が得られた。図 4 (b) と比較するとレーザー発振しきい値が 20% 程度まで低下したことが確認でき、ワンポイントエッチングの高い効果が示された。

(3) WGM の安定性向上

WGM が安定してレーザー発振しきい値が低下する円盤形状を探るため、円盤断面のエッジ形状の違いを評価した。インクジェット印刷された円盤型光共振器は、エッジがテーパー状になっているため、このテーパー角度をパラメータとして評価した。まず実験的に、テーパー角度が異なるサンプルを作製してレーザー発振しきい値の評価を行った。円盤型光共振器のサンプルには、屈折率構造とクラッド層表面の状態をそろえることを考慮し、インクジェット技術で FZ-001 のクラッド層を PET (polyethylene terephthalate) 基板上に作製し、その上に TZ-001 の円盤型光共振器を印刷したものをを用いた。円盤型光共振器

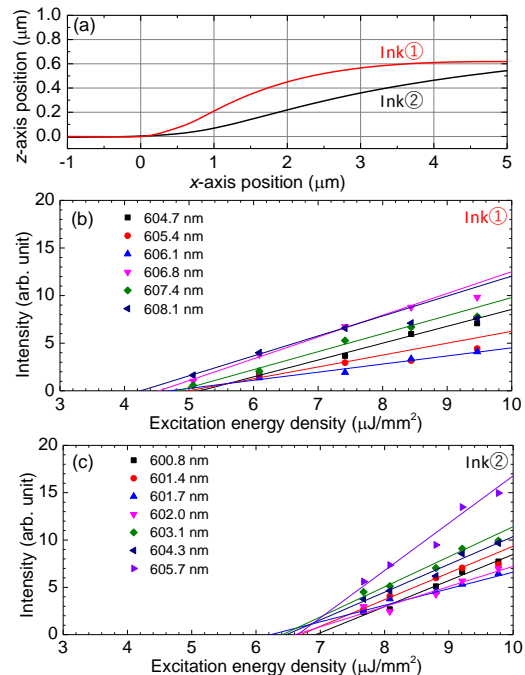


図8 (a) TZ-001 インク①、②のエッジ断面プロファイルと、(b) インク①、(c) インク②より印刷された素子の入出力特性

のテーパー角度を変えるため、cyclohexanone に TZ-001 を 5.0 wt.% と Rhodamine6G を 2.5 mM (溶媒蒸発後 58 mM) 溶解させたインク①と、cyclohexanone に TZ-001 を 10 wt.% と Rhodamine6G を 5.0 mM (溶媒蒸発後 55 mM) 溶解させたインク②を用いた。TZ-001 光共振器の印刷には、内径 50 μm のピエゾ駆動インクジェットノズル (MD-K-130, microdrop Technologies GmbH) を用い、円盤直径をそろえるための印刷パラメータ調整をしてインク①、②いずれも約 100 μm 直径のサンプルが得られた。図 8 は、作製したサンプルの断面プロファイルと得られたレーザー発振の入出力特性を示す。図 8(a) は原子間力顕微鏡 (AFM, VN-8000, KEYENCE Corp.) による観察で得られた断面プロファイルで、低濃度インク①にて 12.5°、高濃度インク②にて 8.5° のテーパー角がそれぞれ得られた。そして図 8(b), (c) のインク①、②の入出力特性をそれぞれ比較すると、インク①、つまりテーパー角度が大きな円盤型光共振器のしきい値が低くなることが分かった。

また、FDTD シミュレーションにより直径の違いによる WGM の安定性を評価したところ、直径が小さいほど共振器外部への光の漏れ出しであるエバネッセント成分が大きくなることが分かった。波長、屈折率構造、テーパー角度にもよるが、FZ-001 をモデルに計算したところ、インクジェット印刷で通常得られる直径 50~100 μm 程度では十分に安定して WGM が形成されることが分かった。例として、図 9 に FEP 基板上の直径 70 μm 、テーパー角度 30° を有する FZ-001 円盤型光共振器の電界強度プロファイルを示す。

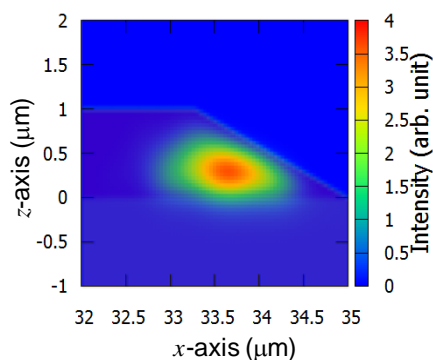


図 8 FEP 上の FZ-001 円盤型光共振器を模擬した電界強度プロファイル

(1) ~ (3) の評価を通して、円盤型有機レーザー素子の CW 駆動励起へつながる低しきい値化に関する多くの知見が得られ、その方向性が示された。

<引用文献>

- ① K. J. Vahala, *Nature* **424**, 839 (2003).
- ② J. Niehusmann, *et al.*, *Opt. Lett.* **29**, 2861 (2004).

- ③ A. Poleman, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1037 (2004).
- ④ H.-S. Hsu, *et al.*, *Opt. Express* **17**, 23265 (2009).
- ⑤ T. Grossmann, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 063304 (2010).
- ⑥ H. Yoshioka, *et al.*, *Sci. Rep.* **5**, 10623 (2015).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Yuya Mikami, Hiroaki Yoshioka, Soichiro Ryu, Naoya Nishimura, Yuji Oki, Organic-inorganic hybrid microdisk laser with dye and silica mixed doping prepared by ink-jet printing method, *Optics Express*, 査読有, 26 巻, 2018, 7140-7147 <https://doi.org/10.1364/OE.26.007140>
- ② 吉岡 宏晃, 高岸 拓, 三井 晨太郎, 三上裕也, 陳 聰, 西村 直也, 興 雄司, インクジェット印刷法によるフッ素系球状ポリマーのマイクロディスク共振器の作製とレーザー発振評価, *レーザー研究*, 査読有, 46 巻, 2018, 41-44
- ③ Cong Chen, Lei Wan, Hengky Chandralhim, Jian Zhou, Hui Zhang, Sangha Cho, Ting Mei, Hiroaki Yoshioka, Huiping Tian, Naoya Nishimura, Xudong Fan, L. Jay Guo, Yuji Oki, Effects of edge inclination angles on whispering-gallery modes in printable wedge microdisk lasers, *Optics Express*, 査読有, 26 巻, 2018, 233-241 <https://doi.org/10.1364/OE.26.000233>
- ④ Hiroaki Yoshioka, Yusuke Itoh, Ayumu Kiyomori, Yuji Oki, Controlling mobility speed of dye molecules in polydimethylsiloxane through molecular weight and solubility, *Optical Materials Express*, 査読有, 2016, 3417-3426 <https://doi.org/10.1364/OME.6.003417>

[学会発表] (計 1 4 件)

- ① 興 雄司, 吉岡 宏晃, アディティブマニュファクチャリングによる自己組織型レーザー共振器の作製, レーザー学会学術講演会第 38 回年次大会 (招待講演), 2018
- ② Hiroaki Yoshioka, Yuji Oki, Optically pumped organic microdisk laser fabricated by ink-jet printing method, 2018 Joint workshop btw SKKU and Kyushu

University - Emerging materials and devices, 2018

- ③ 吉岡 宏晃, 高岸 拓, 三井 辰太郎, 三上 裕也, 陳 聰, 西村 直也, 興 雄司, インクジェット印刷法によるフッ素系ハイパーブランchedポリマーのマイクロディスク共振器レーザーの作製と評価, レーザー学会第 514 回研究会「有機固体レーザー」, 2017
- ④ 高岸 拓, 三井 辰太郎, 三上 裕也, 吉岡 宏晃, 西村 直也, 興 雄司, 印刷技法によるフッ素系球状ポリマーのマイクロディスク共振器の作製とその評価, 第 70 回電気・情報関係学会九州支部連合大会, 2017
- ⑤ 吉岡 宏晃, 高岸 拓, 三井 辰太郎, 三上 裕也, 陳 聰, 西村 直也, 興 雄司, 印刷技法によるフッ素系球状ポリマーマイクロディスクの FDTD 法による WGM 基本モードの評価, 第 18 回情報フォトニクス研究グループ研究会, 2017
- ⑥ 三井 辰太郎, 吉岡 宏晃, 三上 裕也, 興 雄司, インクジェット印刷法による酸化亜鉛マイクロディスク共振器の作製, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017
- ⑦ Yuya Mikami, Soichiro Ryu, Cong Chen, Naoya Nishimura, Hiroaki Yoshioka, Yuji Oki, Water-like-refractive-index Microdisk Cavity by the Ink-jet Printing Method, CLEO Europe:2017 (国際学会), 2017
- ⑧ Hiroaki Yoshioka, Yuya Mikami, Soichiro Ryu, Shintaro Mitsui, Cong Chen, Naoya Nishimura, Yuji Oki, Silica-based Inorganic Microdisk Cavity by the Ink-jet Printing Method, CLEO:2017 (国際学会), 2017
- ⑨ 吉岡 宏晃, 三上 裕也, 笠 聡一郎, 陳 聰, 西村 直也, 興 雄司, インクジェット印刷法によるシリカ系無機マイクロディスク共振器, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017
- ⑩ 吉岡 宏晃, 陳 聰, 笠 聡一郎, 李 継峰, 安井 圭, 興 雄司, 総印刷有機マイクロディスク共振器による近赤外レーザー発振, レーザー学会学術講演会第 37 回年次大会 (招待講演), 2017
- ⑪ 吉岡 宏晃, オンデマンド印刷するマイクロディスクキャビティ, 第 1 回フォトニクス研究会「光の境界を開拓する!!」 (招待講演), 2016
- ⑫ Soichiro Ryu, Cong Chen, Yuya Mikami,

Jifeng Li, Shintaro Mitsui, Hiroaki Yoshioka, Naoya Nishimura, Yuji Oki, Absorption Characteristics on Triazine Based Hyperbranched Polymer, The 69th Joint Conference of Electrical, Electronics and Information Engineers in Kyushu (国際学会), 2016

- ⑬ 三上 裕也, 笠 聡一郎, 陳 聰, 李 継峰, 三井 辰太郎, 吉岡 宏晃, 西村直也, 興 雄司, 低屈折率材料を用いた有機マイクロディスクの作製, 第 69 回電気・情報関係学会九州支部連合大会, 2016
- ⑭ Hiroaki Yoshioka, Cong Chen, Soichiro Ryu, Jifeng Li, Masaaki Ozawa, Yuji Oki, Ultra-low Threshold Lasing at 0.8 μm from Organic Microdisk Cavity by the Ink-jet Printing Method, CLEO:2016 (国際学会), 2016

[図書] (計 0 件)
なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)
なし

○取得状況 (計 0 件)
なし

[その他]
ホームページ等
<https://www.facebook.com/micronanolaserdev>

6. 研究組織

- (1)研究代表者
吉岡 宏晃 (YOSHIOKA, Hiroaki)
九州大学・大学院システム情報科学研究
院・助教
研究者番号 : 20706882
- (2)研究分担者
なし
- (3)連携研究者
なし
- (4)研究協力者
なし