

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560050

研究課題名(和文)クラディング励起システムを利用した有機光増幅器の開発

研究課題名(英文)Development of organic optical amplifier by cladding excitation

研究代表者

望月 博孝 (Mochizuki, Hiroyuki)

独立行政法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：60392669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：可視光帯の連続光励起が可能な増幅器の開発を目指した。課題となったのは活性色素材料で、広く用いられているレーザー色素では熱による耐性が十分ではなかった。そこで結晶で強い蛍光を発し、様々な分野で研究対象となっているチオフェン/フェニレンコオリゴマー(TPCO)を用いた。基板の形状を問わず結晶成長させる必要があるため、結晶化形成方法を探索した。気相法では蒸着法に着目し、蒸着した後に熱処理を行う方法を用いた。また液相結晶成長方法を開発し、これは貧溶媒中へTPCO溶液を滴下することにより形成するものである。この方法を用いることによりサブミリメートルの結晶を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：I have developed a visible region amplifier driven by CW light. The main issues in this study were suitable materials: the used laser dye did not have a thermal tolerance. Therefore, I employed thiophene/phenylene co-oligomers (TPCOs), which show excellent emission ability in their crystalline state and are utilized in variable studies. It is important to establish methods of crystal growth in varied substrates. I have researched two types of crystal growth methods of TPCOs: through vapor phase and liquid phase. In the case of vapor phase method, vapor deposition was used, followed by thermal treatment. The liquid phase method was the dropping of TPCO solution into the droplet of poor solvent, causing in sub-millimeter-sized single crystals of TPCOs.

研究分野：光学

科研費の分科・細目：応用光学・量子光工学

キーワード：結晶形成

1. 研究開始当初の背景

インテル社が開発している、FTTHの光ファイバーをそのままCPU基板上の光導波路に接続するLight Peakにも見られるように、末端にまで光が届く時代になっている。短距離光ネットワークでつながった情報家電の省エネ効果は大きく、益々そのシステムが拡大している。しかしこの短距離光ネットワークには、末端機器やセンサーなどを繋ぐために多数の分岐素子が敷設されており、分岐による微弱化した信号光強度を復元する必要がある。特に短距離光ネットワークでは、ポリマー光ファイバー(POF)が用いられており、信号波長は幹線とは異なって650nmである。POFとの相性のよい有機色素で増幅現象の報告はあるものの、信号波長である650nmを増幅した例はない上、POFとの接合性を鑑み大口径の光増幅器が望まれている。加えて大口径の光導波路の作製では、加工速度の面でエッチングなどが現実的なプロセスではなく、煩雑なプロセス(半導体プロセス他)よりも工程の少ない作製方法が必要であった。

提案者らはこれまでに、短距離光ネットワーク用大口径導波路の新しい作製プロセスを開発している(H.Mochizuki, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42, L613-L615.)。これはポリマーロッドの外周部に低屈折率化合物の蒸気を浸透させる非常にシンプルなプロセスであり、かつ今までにない独創的なプロセスである(以下、蒸気輸送法と呼ぶ)。またこの技術を用いてコア中に赤色レーザー色素(4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノスチリル)4H-ピラン、DCM)を導入した大口径光導波路を作製し、650nmの信号光の増幅現象を世界で初めて観測し、3.8dB/cmの高い利得を得ている。さらに、従来は増幅器を初めとするアクティブ光導波路では活性物質をコア中に導入してきたが、コア中にレーザー色素を分散させるのは容易ではなく、しかも色素の選択肢が少ない。そこで提案者らは色素をコアではなくクラッドに導入することを着想し、実験を行った。提案者はポリマークラッドファイバー(PCF)のクラッドにDCMを蒸気輸送法で浸透させたものを作製した。このコアに励起光を入射するとクラッドのDCMを励起し、DCMによる自然放出増幅光(ASE)を世界で初めてコアから観測した。この現象はレーザー色素の反転分布が起こったことを示しており、励起光と同時に信号光を入射させると信号光が増幅することに直結する。クラッドに発光物質を導入する利点は以下のおりである。第一に、前述したが、コア中に発光物質を分散させることに比べ、クラッドに分散させた方が遙かに容易で自由度が大きい。第二に、コア内部に色素を分散させると色素による信号光の吸収や散乱で、増幅した信号光が減衰する。この二つの理由から光増幅器はクラッドに色素を

分散させて、コアに励起光を入射させるクラディング励起が今後の主流となり、本提案はその礎となると確信している。

2. 研究の目的

本研究期間でクラッドにレーザー色素を導入したシステムの構築をはかる。クラッドにレーザー色素を導入したPCFでの信号光増幅現象を第一に確認する。さらに連続光励起による光増幅現象を確認する

3. 研究の方法

クラッドにレーザー色素を導入したPCFにより、増幅現象は確認できたが、レーザー色素の耐久性に課題が残り、今後進めるに当たり新たな材料探索が必要となった。チオフェン/フェニレンコオリゴマー(TPCO)は、電流注入によりレーザー発振の兆候みられ、耐久性と発光能を兼ね備えたものである。TPCOは結晶でも強い発光を示すことが知られており、基板を選ばずに、如何に結晶作製を行うことが重要である。そこで気相法と液相法の2つの結晶作製方法を検討した。

4. 研究成果

気相による結晶成長では、蒸着膜の熱処理による結晶成長を検討した。用いた材料は、TPCOのうちBP1TとAC5である。双方とも蒸着によりガラス基板上に成膜できた。蒸着膜は、アモルファス状態ではなく微結晶であることが偏光顕微鏡観察やXRD、熱的測定の結果から明らかになった。さらに熱処理により結晶成長もBP1TとAC5の双方で確認でき、成長後のXRDプロファイルは報告されている単結晶と同じものであった。しかしながら成長後の得られるドメインサイズはAC5が約30μmで、BP1Tは約300μmとBP1Tが10倍大きいことが分かった。これはAC5ほぼ直線的な分子形状である一方でBP1Tは、ベント型の分子形状をしているために蒸着の際、AC5よりも大きな歪みエネルギーを蓄えることができたためと考えている。

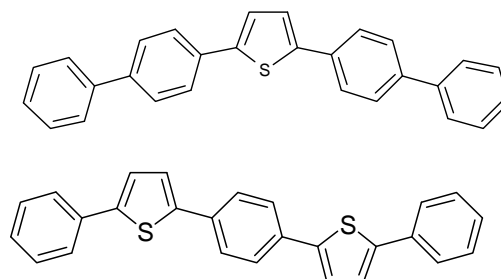


図 BP1T (上) とAC5 (下) の構造式

これらの蒸着後の熱処理膜のフェムト秒レーザーによる発光特性を評価した。このフェムト秒レーザーはパルス幅200fs、周波

数が1 kHzで擬似的な連続光として考えることが可能である。BP1TとAC5の熱処理後の薄膜で発光スペクトルの鋭化を確認した。レーザー発振の閾値も観測され、BP1Tは $60 \mu\text{J cm}^{-2}$ 、AC5は $100 \mu\text{J cm}^{-2}$ であった。さらに発光挙動の評価を進めた結果、BP1Tの誘導放出断面積は10の16乗オーダーと広く用いられているレーザー色素の溶液状態とほぼ同じであった。また、ゲインの大きさは 500 cm^{-1} を超え非常に大きいことが分かった。

次に液相法では、基板上に貧溶媒の液滴を置き、そこにTPCO溶液を滴下するというもので非常にシンプルな方法を開発した。貧溶媒をジメチルホルムアミド(DMF)の場合、サブミリメートルサイズの結晶が得られることがわかった。貧溶媒を炭化水素系溶媒にした場合、得られる結晶の形は六角形であり、沸点の高い貧溶媒ほど得られる結晶が大きいことがわかった。

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3件)

- ① 望月博孝、川口善三、佐々木史雄、近松真之、阿澄玲子、堀田収
Optimization of thermal treatment of vapor-deposited thiophene/phenylene co-oligomer films, *J. Cryst. Growth* 345 (2012) 39-43
doi:10.1016/j.jcrytgro.2012.02.024
- ② 望月博孝、川口善三、佐々木史雄、堀田収
Evaluation of amplified spontaneous emission from photopumped thiophene/phenylene co-oligomers in polycrystalline states, *Proc. SPIE* 8435 (2012) 52
doi: 10.1117/12.921973
- ③ 望月博孝、佐々木史雄、堀田収
Crystallization of thiophene/phenylene co-oligomers by dropping of their solutions into poor solvents, *Thin Solid Films* 554 (2014) 89-94
doi: 10.1016/j.tsf.2013.08.024

[学会発表] (計14件)

- ① 望月博孝他、「TPCO蒸着薄膜の熱処理による結晶成長の最適化」、第72回応用物理学学会学術講演会
- ② 望月博孝他、「(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー蒸着膜の光励起増幅光に関する評価」、第59応用物理学関係連合講演会
- ③ 望月博孝他「Evaluation of amplified spontaneous emission from photopumped thiophene/phenylene co-oligomers in

polycrystalline states」、*Photonics Europe 2012*

- ④ 望月博孝他、「基板上への(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー溶液からの結晶形成」、第73回応用物理学学会学術講演会
- ⑤ 望月博孝他、「(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー蒸着膜の光励起増幅光に関する評価」、レーザー学会第433回研究会
- ⑥ 望月博孝他、「貧溶媒への溶液滴下による(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーの結晶形成」、第60応用物理学関係連合講演会
- ⑦ 望月博孝他、「クラディング励起によるファイバーからのリング状発光」、第74回応用物理学学会学術講演会
- ⑧ 望月博孝他、「フッ素置換ジスチリルベンゼン誘導体の発光挙動」、第61応用物理学関係連合講演会
- ⑨ 望月博孝他「Optical properties of densely photo-excited thiophene/phenylene co-oligomers in polycrystalline states」、The 12th International Symposium on Advanced Organic Photonics
- ⑩ 望月博孝他「Crystallization of Thiophene/Phenylene Co-Oligomers from Droplets of Their Solutions」、ICNME2012
- ⑪ 望月博孝他「Mechanisms of crystallization of deposited thiophene/phenylene co-oligomer films」、ICNME2012
- ⑫ 望月博孝他「Mechanisms of crystallization of deposited thiophene/phenylene co-oligomer films」、ICNME2012
- ⑬ 望月博孝「Preparation and optical properties of crystallized thiophene/phenylene co-oligomer films」、13rd International Symposium on Advanced Organic Photonic (ISAOP13)
- ⑭ 望月博孝他「Preparation of Thiophene/Phenylene Co-Oligomers Crystals from Dropping Their Solution into Poor Solvents」、ICCGE17

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

望月 博孝 (MOCHIZUKI Hieoyuki)
産業技術総合研究所・電子光技術研究部
門・主任研究員
研究者番号： 6 0 3 9 2 6 6 9

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：