

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：13904

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24810013

研究課題名(和文)電圧駆動型高分子ナノファイバーレーザの創成

研究課題名(英文)Development of voltage-drive polymer nanofiber lasers

研究代表者

石井 佑弥 (Ishii, Yuya)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30633440

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：現在最も使用されている半導体レーザは、製造プロセスに高額な装置や真空環境、多段階の製造プロセスを要し、製造コストや製造に要するエネルギーが高いといった問題を有する。本研究では、ウェットプロセスで安価、省エネルギーで作製可能な高分子ナノファイバーを基材として用いた、極小の光源の開発を目標とし研究を遂行した。具体的には、発光性の有機色素を添加した高分子ナノファイバーの作製と形状評価、同ファイバーをコアとして用いたコア-クラッド構造の形成と伝播損失評価、伝播損失の主要原因の解明を実施した。

研究成果の概要(英文)：Semiconductor lasers, which are widely used today, have a problem that their manufacturing processes require expensive equipments, vacuum environment, and multi-step processes so that the processes require high energies and costs. In this study, we aim to develop a small light source composed of polymer nanofibers which can be produced with low-energy and low-cost. In particular, we have implemented followings: (1) Fabrication of organic dye-doped polymer nanofibers and observation of their shapes, (2) Production of waveguides with a nanofiber-core and polymer-cladding and evaluation of their optical propagation losses, (3) Investigation of origin of the propagation loss.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノファイバー 導波路 エレクトロスピンニング 電界紡糸 発光 高分子

### 1. 研究開始当初の背景

現在最も使用されている半導体レーザは、高品質のレーザ光を安定して供給でき、製造プロセスにおいても確立され汎用性が高い。しかし半導体レーザの製造プロセスには、高額な装置や真空環境、多段階の製造プロセスが必要とされ、製造コストや製造に要するエネルギーが高いといった問題を有する。また、素子の機械的な柔軟性が低い。

高分子ナノファイバーはウエットプロセスで安価に作製可能であり、機械的柔軟性が高い。特に、高分子ナノファイバー中にレーザ色素を添加した構造は、ナノファイバーという極小の一次元材料中での光閉じ込めが期待され、レーザとしての機能が発現することが期待される。高分子ナノファイバーレーザは極小のレーザ光源として、光回路やセンサー、ラボオンチップ分野で素子の極微細化に大いに貢献することが期待される。

これまでに、外部のレーザ光で高分子ナノファイバー中の有機色素をポンピングし、同ファイバーからレーザ発振が生じることが報告されている(A. Camoseo et al. *Small*, **5**, 562 (2009))。このように外部のレーザ光源をポンピングに使用するのであれば、高分子ナノファイバーレーザに期待される安価な製造コストやデバイスの微細化といった長所が外部のレーザ光源によって大きく阻害されてしまう。そこで本研究では、光ポンピングではなく外部電圧により駆動する電圧駆動型高分子ナノファイバーレーザを実現することを目標とした。

### 2. 研究の目的

本研究では、電圧駆動型高分子ナノファイバーレーザの創成を目的とした。本レーザが実現できれば、極小で柔軟なレーザ光源として、光回路やセンサー、ラボオンチップ分野等レーザを使用する広範な分野で、素子の極微細化やフレキシブル化、多機能化を大いに進展させると考える。

### 3. 研究の方法

研究計画を以下に示す。

#### (1) 有機色素を添加した高分子ナノファイバーの作製

ファイバーに添加する有機色素およびナノファイバーの母材となる高分子材料を選定した。続いて、溶媒を選定した。次に、高分子材料の溶媒に対する濃度を検討した。エレクトロスピンニング法を用いた高分子ナノファイバーの作製では、高分子溶液の適切な濃度設定が良好なナノファイバーを作製する上で重要である。

#### (2) 共振器構造の作製と光伝播損失評価

有機色素を添加した高分子ナノファイバーを高分子クラッドで被覆し、コア-クラッ

ド構造を作製した。さらに、端面を切断しへき開面を形成することで、ファブリペロー共振器構造の作製を試みた。また、添加した有機色素の発光の導波を端面で測定することにより、同ファイバー中における光伝播損失を評価した。

#### (3) 電圧駆動の検討

有機色素を添加したナノファイバーへの対電極形成と電圧駆動に向けた検討を行った。

### 4. 研究成果

本研究の成果を以下に示す。また、これらの研究成果は次項に示す発表論文等で積極的に公表した。

#### (1) 有機色素を添加した高分子ナノファイバーの作製

有機色素には、高い発光効率と溶液系でのレーザ発振の報告のある Nile blue A perchlorate (NBA) と Rhodamine 6G (R6G) を用いた。高分子材料には、光透過性が高くポリマー光ファイバーで広く使用されているアクリル樹脂(PMMA)を用いた。溶媒には、エレクトロスピンニング法で使用例の多い *N,N*ジメチルホルムアミドおよびクロロホルム、もしくはこれらの混合溶媒を用いた。図1に作製した PMMA/NBA ファイバーの光学顕微鏡像を示す。PMMA 濃度 6 wt% の試料溶液から作製したファイバーには、ビーズ状の不均一部分が見られたが、PMMA 濃度を増加させることによりビーズの数とサイズは減少した。本テーマとして掲げるデバイスでは、ファイバー内での効率的な光導波が必要不可欠であるため、ビーズの観察されなかった高濃度の試料溶液を用いた。また、電子顕微鏡像[図1(d)]から、直径が 1  $\mu\text{m}$  以下のナノファイバーが作製されていることが分かった。

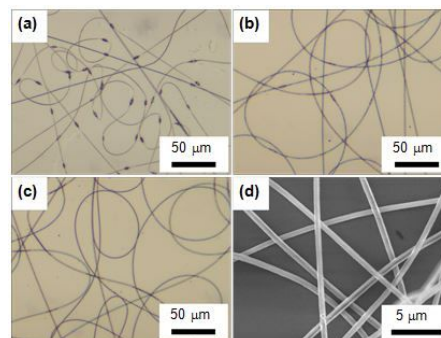


図1. PMMA 濃度を变化させて作製した PMMA/NBA ファイバーの光学顕微鏡像: PMMA 濃度はそれぞれ、(a) 6 wt%, (b) 8 wt%, (c) 10 wt%. (d) PMMA 濃度 10 wt% で作製した PMMA/NBA ファイバーの電子顕微鏡像。

#### (2) 共振器構造の作製と光伝播損失評価

有機色素を添加した PMMA ナノファイバーを低屈折率材料の CYTOP<sup>®</sup> で被覆し、コア-ク

ラッド構造とした。また、端面を切断しへき開面を形成することで、ファブリペロー共振器構造の作製を試みた。へき開面で得られたスペクトルはブロードなスペクトルを示し、レーザ発振は観測されなかった。しかし、有機色素の発光がナノファイバー中を導波することが分かった。レーザ発振が観測されなかった原因をナノファイバー中での高光伝播損失によるものと考え、高分子ナノファイバー中の光伝播損失の定量評価と損失原因の解明を行った。

CYTOP<sup>®</sup> で被覆した前記高分子ナノファイバーの端面を切断し、励起用レーザ光をファイバーの長軸方向に走査しながらファイバー端面で得られる発光スペクトルを測定した(図2)。発光強度を図2中の $h$ を変化させプロットしたところ、発光強度は指数関数的に減少した。そこで、フィット関数から伝播損失を評価したところ、 $10 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  オーダーの値であることが明らかになった(図3)。この値は、研究が進んでいる大口径(直径 0.5 mm)のPMMA系プラスチック光ファイバーの伝播損失  $5.0 \times 10^{-3} \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Appl. Opt. 33, 4261 (1994)) と比して、3桁以上高い値であった。このような高い損失が生じた原因として、有機色素分子の再吸収による損失( $\alpha_{ab}$ )、ファイバー形状の不均一性による損失( $\alpha_{un}$ )、PMMA密度の不均一性から生じた散乱による損失( $\alpha_{sc}$ )が考えられた。そこで、有機色素のみの溶液を用いて  $\alpha_{ab}$  を定量評価したところ、 $\alpha_{ab}$  は全体の損失の3%以下であることが分かり、主要な損失ではないことが分かった。次に、伝播損失の波長依存性を評価することにより、 $\alpha_{un}$  と  $\alpha_{sc}$  を定量評価した。この結果、 $\alpha_{un}$  と  $\alpha_{sc}$  は同程度損失に寄与して

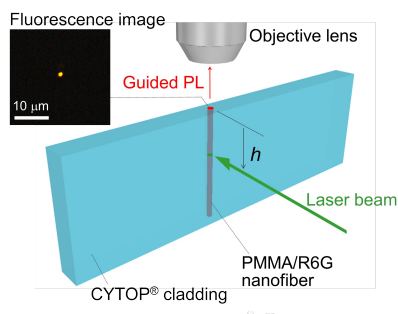


図2. 光導波特性評価法の概要図

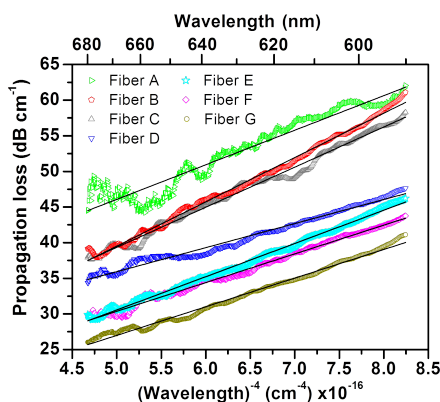


図3. 光伝播損失の波長依存性

いることが明らかになり、高分子ナノファイバーの高伝播損失がファイバー形状の不均一性とPMMA密度の不均一性から生じたことが分かった。

### (3) 電圧駆動の検討

これまでに確立している、ギャップで分断された薄膜の製造方法およびこれを用いたデバイスの製造方法(特許 2008-121512)を応用し、ファイバーの直径方向への対電極の形成を試みた。作製した対電極では、電極間で短絡していた。これは、ファイバーの直径が  $1 \mu\text{m}$  以下と非常に小さいためと考えられ、電極形成法の再検討が必要である。

## 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6件)

Yuya Ishii, Satozono Shota, Ryohei Kaminose, Mitsuo Fukuda “Origin of high propagation loss in electrospun polymer nanofibers” APL Materials, (In press) 査読有 DOI: 10.1063/1.4884217

石井 佑弥, 福田 光男 “高分子ナノファイバーの作製と光デバイスへの展開”, 化学と教育, 62, 74-75, 査読有 (2014)

Yuya Ishii, Ryohei Kaminose, Mitsuo Fukuda “Polymer-clad electrospun polymer nanofiber waveguides” Materials Letters, 108, 270-272 (2013) 査読有 DOI: 10.1016/j.matlet.2013.07.006

Yuya Ishii, Ryohei Kaminose, Mitsuo Fukuda “Waveguiding properties of individual electrospun polymer nanofibers” Proceeding of SPIE, 8827, 882708-1-882708-7, (2013) 査読有 DOI: 10.1117/12.2022813

Ryohei Kaminose, Yuya Ishii, 他3名 “Photoluminescence characteristics of dye-doped polymer nanofibers excited by surface plasmon polaritons” Proceeding of SPIE, 8827, 88270L-1-88270L-6, (2013) 査読有 DOI: 10.1117/12.2023458

Yuya Ishii, Ryohei Kaminose, Mitsuo Fukuda “Optical waveguiding in an electrospun polymer nanofiber” Journal of Physics: Conference Series, 433, 012006 (2013) 査読有 DOI: 10.1088/1742-6596/433/1/012006

[学会発表](計10件)

Yuya Ishii, Ryohei Kaminose, 他3名 “Electrospun polymer nanofiber waveguide doped with an ionic transition metal complex” E-MRS 2014 Spring Meeting, Lille Grand Palais, Lille, France, May 26-30, 2014.

石井 佑弥, 里園翔太, 上ノ瀬 亮平, 福田

光男 “高分子ナノファイバーの光伝播損失評価と損失原因に関する考察” 2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 相模原市, 神奈川県, 2014 年 3 月 17-20 日, 17a-E8-6.

Yuya Ishii, Ryohei Kaminose, Mitsuo Fukuda “Electrospun Polymer Nanofiber Waveguides with Polymer Cladding and Their Waveguiding Properties” 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, Hynes Convention Center, Boston, USA, 1-6 December 2013.

石井 佑弥, 里園翔太, 上ノ瀬 亮平, 福田光男 “高分子ナノファイバーの光伝播損失評価と損失原因に関する考察” 2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 相模原市, 神奈川県, 2014 年 3 月 17-20 日.

上ノ瀬 亮平, 石井 佑弥, 相原 卓磨, 武田 愛弓, 福田 光男 “表面プラズモンで励起した有機色素含有高分子ナノファイバーの発光特性評価” 2013 年 秋季 第 74 回応用物理学会学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 京田辺市, 京都府, 2013 年 9 月 17 日-20 日.

Yuya Ishii, Ryohei Kaminose, Mitsuo Fukuda “Waveguiding properties of individual electrospun polymer nanofibers” SPIE Optics+Photonics 2013, San Diego Convention Center San Diego, California, United States, 25-29 August 2013.

Ryohei Kaminose, Yuya Ishii, Takuma Aihara, Ayumi Takeda, Mitsuo Fukuda “Photoluminescence characteristics of dye-doped polymer nanofibers excited by surface plasmon polaritons” SPIE Optics+Photonics 2013, San Diego Convention Center San Diego, California, United States, 25-29 August 2013.

Yuya Ishii, Ryohei Kaminose, Mitsuo Fukuda “Fabrication of Dye-doped Electrospun Polymer Nanofibers” The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013), Ishikawa Ongakudo, Kanazawa, Japan, June 17-20, 2013.

Yuya Ishii, Hideyuki Murata, Mitsuo Fukuda “True Photoluminescence Spectra Revealed in Electrospun Light-emitting Single Nanofibers and Their Evaluation” 2012 Materials Research Society fall meeting, Hynes Convention Center, Boston, USA, November 25-30, 2012.

Yuya Ishii, Ryohei Kaminose, Mitsuo Fukuda “Optical waveguiding in an electrospun polymer nanofiber” Asia-Pacific Interdisciplinary Research Conference (AP-IRC) 2012, Tahara, Aichi, November 15-16, 2012.

〔その他〕

ホームページ等

豊橋技術科学大学教員紹介用 web ページ  
<http://www.tut.ac.jp/teach/main.php?mode=detail&article=716>

フォトニクス研究室 web ページ

<http://www.photon.eee.tut.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石井 佑弥 (ISHII Yuya)

豊橋技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号：30633440