

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25288103

研究課題名(和文) イオン液体で安定化した高分子ゲルの体積相転移を利用した波長可変レーザー発振

研究課題名(英文) Tunable laser action through volume phase transition of polymer gels stabilized with ionic liquids

研究代表者

古海 誓一 (FURUMI, SEIICHI)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号：30391220

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Cdなど有毒元素を含まず、かつ高い発光量子収率を示す発光性ナノ材料を用いて、高分子ハイドロゲルの体積相転移現象を利用した波長可変レーザー発振を行った。この目的を達成するために、親水性かつ発光性の半導体ナノ結晶を含む温度応答性高分子ハイドロゲルで安定化したコロイド結晶膜を調整し、光励起によってレーザー発振を試みた。温度による高分子ハイドロゲルの体積相転移により、フォトリックバンドギャップであるブラッグ反射の波長がシフトし、それに伴ってレーザー発振のピーク波長もチューニングすることができた。今後、高分子ゲルの溶媒を水からイオン液体に置換し、高い安定性を有したレーザーデバイスへ応用する。

研究成果の概要(英文)：This research project aims at the tunable laser action through volume phase transition of polymer gels stabilized with ionic liquids. For this purpose, we fabricated colloidal crystal films of thermo-sensitive polymer gels with hydrophilic and light-emitting semiconductor nanocrystals for the applications of laser devices. We succeeded in the tunable laser action through thermally induced volume phase transition of polymer hydrogels. In future, we will demonstrate the highly stable and widely tunable laser action from colloidal crystal films of polymer gels containing ionic liquids.

研究分野：光機能性高分子

キーワード：イオン液体 高分子ゲル 体積相転移 コロイド結晶 レーザー 半導体ナノ結晶 発光

1. 研究開始当初の背景

周期構造の中に、その繰返し周期と同程度の波長を持つ光が入射すると、物質と光の相互作用が極めて大きくなることがある。これは、フォトニック結晶の「フォトニックバンドギャップ」が起因している。フォトニック結晶の一種であるコロイド結晶は、数百 nm のコロイド微粒子が 3 次元的に規則配列した集積体を指す (図 1)。微粒子は自発的にコロイド結晶を形成するので、特別な作製装置を必要としない。最近の研究動向を調べてみると、コロイド結晶の微粒子の隙間に高分子ハイドロゲルを挿入して、温度やイオンなどの外部刺激で変化するフォトニックバンドギャップ、すなわちブラッグ反射の波長を受動的に検知する光学センサーが数多く報告されている [1]。しかしながら、ハイドロゲルで固定化したコロイド結晶を大気中に放置すると、ゲルの溶媒である水が蒸発し、センサーとしての反射特性が消失してしまう。

本申請者は、最近、ブラッグ反射の積極的な利用として「コロイド結晶を用いたレーザー発振」に関する系統的な研究を進めている [2]。昨年、不揮発性液体であるイオン液体で柔軟性高分子ゲルを調整し、このゲルによって安定化したコロイド結晶、すなわちコロイド結晶ゲルを作製した [2b]。蛍光色素のイオン液体溶液に浸漬したコロイド結晶ゲル膜を光励起すると、発光線幅が 0.06 nm と非常に狭いレーザー発振を示した。ハイドロゲルとは違い、溶媒がイオン液体なので、乾燥大気下で長時間、実験できることも特徴である。

さらに、コロイド結晶ゲルに機械的応力を加えると、ゲルの弾性変形によって微粒子間距離が縮み、波長可変なレーザー発振を実証した [2b]。レーザー波長は 588~655 nm で可逆的にチューニングできた。過去、弾性高分子で作製した光共振器を用い、機械的応力による波長可変レーザー発振を報告した研究例があるが、ここで達成した 67 nm というレーザーチューニング範囲は世界トップレベル値である。

高分子ゲルの特徴には柔軟性だけでなく、体積相転移という特筆すべき性質がある。そこで、本研究では、高分子ゲルの体積相転移を利用した新しいレーザー波長の可逆的チュ

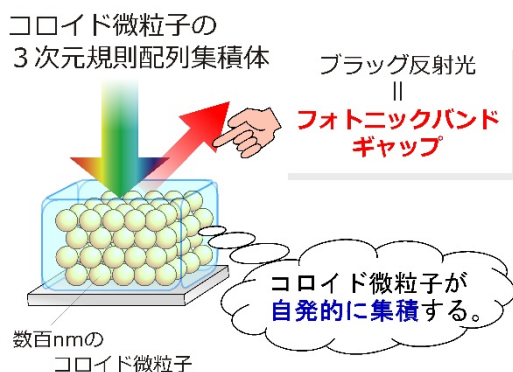


図 1 コロイド結晶の構造。

ーニングの方法論を確立する。

参考文献

[1] たとえばレビューとして、**S. Furumi**, H. Fudouzi and T. Sawada, *Laser & Photon. Rev.*, **4**, 205 (2010).
 [2] a) **S. Furumi** et al, *Adv. Mater.*, **19**, 2067 (2007); b) *Adv. Mater.*, **23**, 3815 (2011); c) *Nanoscale*, **4**, 5564 (2012); *J. Mater. Chem.*, **22**, 21519 (2012). “Highlighted in *NPG Asia Mater.*, doi:10.1038/asiamat.2011.170 (2011)”

2. 研究の目的

本研究の目的は、イオン液体を含む高分子ゲルで永続的に安定化したコロイド微粒子の 3 次元規則配列構造体、すなわちコロイド結晶ゲルを作製し、そのフォトニックバンドギャップを高分子ゲルの体積相転移によって変調させ、可逆的な波長可変レーザー発振を実証する。

単分散性の高く、粒径が数百 nm のコロイド微粒子の精密合成から始まり、イオン液体を含む刺激応答性高分子ゲルで安定化した高配向コロイド結晶膜を作製して、光の伝搬特性や分散関係について実験的評価と理論的解釈を行う。さらに、外部刺激によって誘起する高分子ゲルの体積相転移を利用した「新しいレーザー発振波長の可逆的なチューニングの方法論」を確立する。

3. 研究の方法

コロイド結晶をフォトニック結晶の分野に展開するには、意図しない欠陥構造を抑制する必要がある。そのためには、単分散性の高いコロイド微粒子が必要不可欠である。本研究者は、スチレンモノマー、熱重合開始剤、界面活性剤を含むエマルジョン重合によって、単分散性が高く、粒径が 200 nm 前後のポリスチレン微粒子の精密合成に成功している。界面活性剤の濃度をコントロールすることで、ポリスチレン微粒子の粒径を約 15 nm 刻みで精密に合成できた。その CV 値は 10% 以下であり、比較的単分散であることを確認した。

ついで、合成したコロイド微粒子を使い、水分散液の流動によって、高分子ハイドロゲルで固定化した高配向コロイド結晶膜を作製した。コロイド分散液に温度応答性高分子ハイドロゲルの前駆体である *N*-イソプロピルアクリルアミドと *N*-メチロールアクリルアミドを加え、さらに光重合開始剤である 2,2'-アゾビス[2-メチル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)プロピオアミド]を添加した。この分散液を 2 枚のガラス基板の 200 μm の隙間に流すと、高配向で温度応答性を示すコロイド結晶・高分子ハイドロゲル膜が得られた。この膜の反射スペクトルを測定することで、反射特性を評価した。これらのコロイド結晶・高分子ハイドロゲル膜について、原子の結晶における X 線回折解析に類似したレーザーによる回折測定を行うと、微粒子が高配向のコロイド結晶構造を形成しているの、光のコッセルパターン

(菊池線)が発現していた。この高配向したコロイド結晶・高分子水ゲル膜を発光性半導体ナノ結晶の水溶液に浸漬した。数日間、放置した後、コロイド結晶・高分子水ゲル膜超純水で良く濯いだ。膜の断面方向から共焦点レーザー顕微鏡で観察し、膜中でのInGaPナノ結晶の分布を評価した。

本研究者が持っている独自の発光測定技術を生かして、前述のように作製したInGaPナノ結晶を含むコロイド結晶・高分子水ゲル膜からレーザー発光特性を評価した。一般的な正立顕微鏡の落射投光管を真横にして、450 nmの励起光を持った波長可変OPO/Nd:YAGレーザーは落射投光管に直接導入し、顕微鏡用対物レンズを通してコロイド結晶・高分子水ゲル膜に照射した。その際、CCDカメラで観察しながら、サンプルの1~20 μmの局所領域を選択的に励起した。局所領域からの発光スペクトルは、光ファイバーを通して高感度・高分解能分光器で測定した。レーザー発振の特性は、励起光のエネルギー(ピークパワー)を変化させて、コロイド結晶ゲル膜からの発光の強度と発光のスペクトル線幅を定量的に評価した。発光スペクトル測定と同時に、CCDカメラを用いてレーザー発振時の顕微鏡像を観察し、レーザーの空間分布(指向性)も確認した。

次いで、コロイド結晶・高分子水ゲル膜の温度は、顕微鏡用温度コントロールステージで精密に制御し、高分子ゲルの体積相転移を利用した波長可変レーザー発振を実証する。コロイド結晶・高分子水ゲル膜の温度を変化させながら、顕微鏡反射スペクトルとレーザー発振スペクトルを同時に測定した。

4. 研究成果

これまで本研究者は、発光材料として有機色素を使用し、コロイド結晶のフォトニックバンドギャップを利用したレーザー発振に関する研究に取り組んできた。しかしながら、有機色素には退色性や耐久性に課題がある。実用化を目指した場合、発光特性の高い安定性を示す材料が必要不可欠であり、その中で発光性無機ナノ材料は有力な候補である。近年、1990年代後半に研究開発されたCdSやCdSeなどに代表される半導体ナノ結晶、すなわち半導体量子ドットが発光性無機ナノ材料として注目されている。半導体量子ドットの最大の特徴は、化学組成が全く同じであっても、そのナノメートルスケールの大きさを制御することで、光電子特性が大きく変えることができることである。しかしながら、すでにテレビやタブレットなどのディスプレイに応用されているCdを含む量子ドットは、人体および環境にとって極めて有害である。特に、21世紀になってから世界中の各国で電子・電気機器などに使われている有害物質が問題視されており、RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令のように化学物質の使用制限

に関する厳しいルールが施行されている。このように、Cdなどの元素は人体のみならず環境に対しても有毒・有害であるので、代替となる発光性ナノ材料の開発が望まれている現状である。

そこで、本研究では、Cdなど有毒元素を含まず、かつ高い発光量子収率を示す発光性ナノ材料を用いて、高分子水ゲル膜の体積相転移現象を利用した波長可変レーザー発振に関する研究を行った。この目的を達成するために、親水性InGaPナノ結晶を含む温度応答性高分子水ゲル膜で安定化したコロイド結晶膜を調整した(図2)。

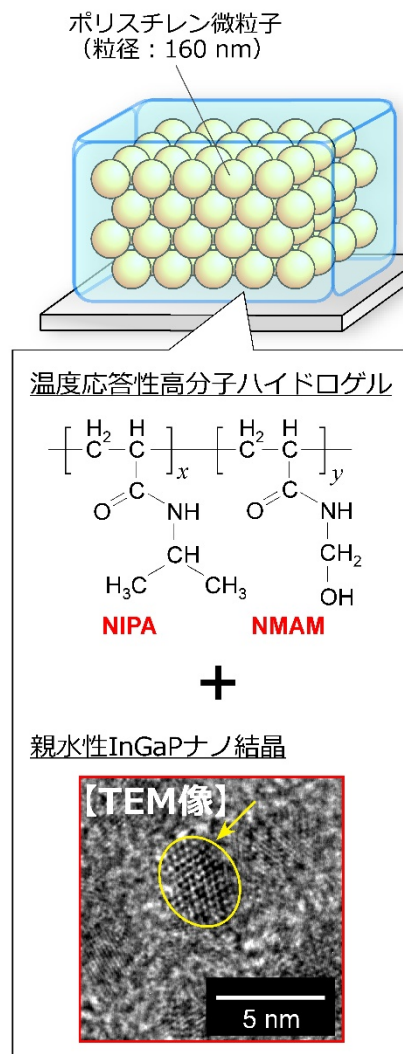


図2 InGaPナノ結晶を含んだコロイド結晶・高分子水ゲル膜の模式図の構造。

ここでは、発光性無機ナノ材料は、親水性InGaPナノ結晶を用いた。透過型電子顕微鏡(TEM)で観察すると、InGaPナノ結晶の粒径は比較的に揃っており、その粒径は約4 nmであった。また、エネルギー分散型X線分光法(EDS)を用いて、局所的な元素分析を行うと、InGaPナノ結晶の中のGaの割合は非常に

少なかった。さらに、InGaP ナノ結晶のコア周囲を ZnS シェル層で覆われており、さらに、その周囲は水に溶解するようにポリエチレングリコール鎖で修飾された構造であることが分かった。

InGaP ナノ結晶の基礎物性を測定すると、吸光係数は $10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であり、一般的な発光性有機色素であるローダミン 6G と比較すると、2桁程度も大きかった。さらに、発光スペクトルは約 670 nm に極大発光波長を示し、800 nm まで発光バンドが広がったスペクトルであった。その量子収率は 40% であり、蛍光色素と遜色ない大きな値であった。発光寿命については、ローダミン 6G 水溶液と大きく異なっていた。水溶液中におけるローダミン 6G の発光寿命は 4.3 ns であるのに対して、InGaP ナノ結晶ではおおよそ 100 ns であった。一般的に発光性有機色素の発光寿命は数 ns であり、今回用いた InGaP ナノ結晶は非常に長い発光寿命を持っていた。

レーザー発振を誘起するためには、コロイド結晶・高分子ハイドロゲル膜のフォトニックバンドギャップ、すなわち反射バンドが InGaP ナノ結晶の発光バンドと重なっている必要がある。そのために、本研究では、粒径が約 160 nm のポリスチレン微粒子を用い、*N*-イソプロピルアクリルアミドと *N*-メチロールアクリルアミドが当モル比含む高分子ハイドロゲルで安定化したコロイド結晶膜を作製した。このコロイド結晶・高分子ハイドロゲル膜は、温度を 4 °C から 50 °C まで変えると、反射バンドは 750 nm から 625 nm に徐々に短波長シフトした。これは、高分子ハイドロゲルの体積相転移現象によって、コロイド微粒子の間隔が変化し、その結果、反射バンドがシフトしたことを示唆している。

発光性 InGaP ナノ結晶を含むコロイド結晶・高分子ハイドロゲル膜は、InGaP ナノ結晶の水溶液にゲル膜を浸漬することで容易に調整することができた。これを 450 nm の光で励起すると、ある励起エネルギー以上でコロイド結晶の反射バンド端における群速度異常によって、長波長端付近でレーザー発振のピークを観察することができた。さらに、コロイド結晶・高分子ハイドロゲル膜の温度を 26 °C から 52 °C まで変えると、それに伴ってレーザー発振の波長も 720 nm から 665 nm まで短波長側に連続的にシフトすることを見出した(図3)。もちろん、温度を 52 °C から初期の 26 °C に低くすれば、レーザー発振のピークも初期状態に戻り、可逆的な波長チューニングであることも実証することができた。

本研究により、高分子ゲルと半導体ナノ結晶を融合した新しい有機・無機ハイブリッドナノ材料とフォトニックデバイスシステムを構築することに成功した。今後、本研究者の知見を礎にして、高分子ハイドロゲルをイオン液体で永続的に安定化することで、新しい有機・無機ハイブリッドナノ材料によるレーザーデバイスへの応用を目指す。

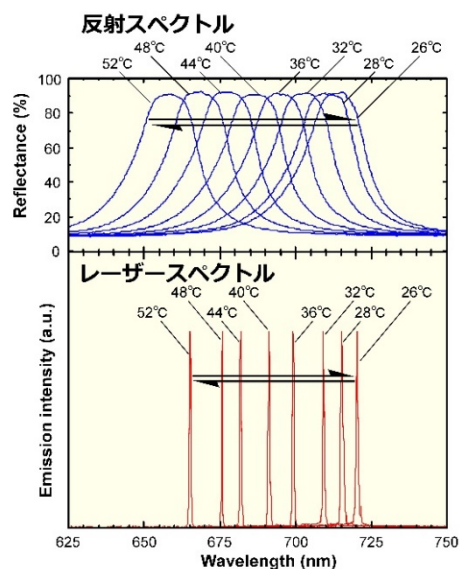


図3 InGaPナノ結晶を含んだコロイド結晶・高分子ハイドロゲル膜の温度による反射スペクトル(上)とレーザースペクトル(下)の変化。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Ishizaki, S. Uenuma and **S. Furumi**, "Thermotropic properties of cholesteric liquid crystal from hydroxypropyl cellulose mixed esters", *Kobunshi Ronbunshu*, 査読有、72 巻、2015 年、737-745.
DOI: 10.1295/koron.2015-0029
- ② D. Okada, H. Kaneko, K. Kato, **S. Furumi**, M. Takeguchi and Y. Yamamoto, "Colloidal crystallization and ionic liquid induced partial β -phase transformation of poly(vinylidene fluoride) nanoparticles", *Macromolecules*, 査読有、48 巻、2015 年、2570-2575.
DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00337
- ③ K. Murayama, Y. Oike, **S. Furumi**, M. Takeuchi, K. Noguchi and K. Tanaka, "Enantioselective synthesis, crystal structure, and photophysical properties of a 1,1'-bitriphenylene-based sila[7]helicene", *Eur. J. Org. Chem.*, 査読有、2015 年、1409-1414.
DOI: 10.1002/ejoc.201403565
- ④ K. Nakamura, **S. Furumi**, M. Takeuchi, T. Shibuya and K. Tanaka, "Enantioselective synthesis and enhanced circularly polarized luminescence of S-shaped double azahelicenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有、136 巻、2014 年、5555-5558.
DOI: 10.1021/ja500841f
- ⑤ K. Sakakibara, P. Chithra, B. Das, T. Mori, M. Akada, J. Labuta, T. Tsuruoka, S. Maji, **S. Furumi**, L. K. Shrestha, J. P. Hill, S. Acharya, K. Ariga and A. Ajayaghosh, "Aligned 1-D nanorods of a π -gelator exhibit molecular orientation and excitation energy transport

different from entangled fiber networks", *J. Am. Chem. Soc.*, 136 巻, 2014 年, 8548–8551.

DOI: 10.1021/ja504014k

- ⑥ L. Tong, S. Kushida, J. Kuwabara, T. Kanbara, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, **S. Furumi** and Y. Yamamoto, "Tetramethylbithiophene in π -conjugated alternating copolymers as an effective structural component for the formation of spherical assemblies", *Polym. Chem.*, 査読有, 5 巻, 2014 年, 3583–3587. [*“Back Cover (裏表紙)”に採択されました。]
DOI: 10.1039/C4PY00023D
- ⑦ **S. Furumi**, "Active lasing from organic colloidal photonic crystals", *J. Mater. Chem. C*, 査読有, 1 巻, 2013 年, 6003–6012.
DOI: 10.1039/c3tc30704b
- ⑧ **S. Furumi**, "Self-assembled organic and polymer photonic crystals for laser applications", *Polymer J.*, 査読有, 45 巻, 2013 年, 579–593. [*“Cover (表紙)”に採択されました。]
DOI: 10.1038/pj.2012.181

[学会発表] (計 13 件)

- ① **古海 誓一**, “セルロース液晶エラストマーによる応力センシング”, 科学技術振興機構 (JST)・東京理科大学 新技術説明会, 2016 年 11 月 8 日, 東京都千代田区 (招待講演)。
- ② **古海 誓一**, “高分子の自己組織化を利用したソフトなフォトニックデバイス”, 京都大学 化学研究所 高分子材料設計化学研究領域 講演会, 2016 年 10 月 27 日, 京都府宇治市 (招待講演)。
- ③ **古海 誓一**, “ソフトな有機・高分子フォトニック結晶レーザー”, 電子情報通信学会 (IEICE)・2016 年電子情報通信学会総合大会「有機光デバイス技術の最新動向 (OPE, OME, PCC 共催企画セッション)」, 2016 年 3 月 17 日, 福岡県福岡市 (招待講演)。
- ④ **古海 誓一**, “低環境負荷な半導体ナノ結晶の精密合成と高効率なフルカラーレーザー素子への応用”, 公益財団法人 中部電気利用基礎研究振興財団・平成 27 年度 助成研究発表会, 2016 年 3 月 10 日, 愛知県名古屋市 (招待講演)。
- ⑤ **古海 誓一**, “有機・高分子材料によるソフト・チューナブルレーザーの創製”, 北海道大学 電子科学研究所・物質・デバイス領域共同研究拠点事業 第 12 回スマート分子材料講演会, 2015 年 12 月 14 日, 北海道札幌市 (招待講演)。
- ⑥ **古海 誓一**, “コロイドフォトニック結晶のレーザーへの応用展開”, 公益財団法人 科学技術交流財団・コロイドマテリアル応用化研究会, 2015 年 10 月 28 日, 愛知県名古屋市 (招待講演)。
- ⑦ **古海 誓一**, “コロイド結晶のフォトニックバンドギャップによるレーザー発振”, 物質・材料研究機構・コロイドフォトニック結晶シンポジウム「コロイド結晶研究の過去、現在、未来」, 2015 年 3 月 18 日, 茨城

県つくば市 (招待講演)。

- ⑧ **古海 誓一**, “自己組織化による有機・高分子フォトニック結晶の構築とレーザーへの応用”, 京都高分子科学研究所・2014 KIPS 若手高分子シンポジウム, 2014 年 12 月 12 日, 京都府京都市 (招待講演)。
- ⑨ **古海 誓一**, “オパールを模倣したナノ周期配列構造によるソフトな高分子レーザー”, 積水化学・第 12 回 積水化学 自然に学ぶものづくりフォーラム, 2014 年 10 月 16 日, 東京都千代田区 (招待講演)。
- ⑩ **Seiichi Furumi**, “Active organic photonic crystal lasers by self-assembly”, Univ. of Tsukuba, 2014 Tsukuba Nanotechnology Symposium (TNS'14), 2014 年 7 月 26 日, 茨城県つくば市 (招待講演)。
- ⑪ **Seiichi Furumi**, “Self-organized organic photonic crystals for laser applications”, 3rd International Conference on Nanotek and Expo (Nanotek-2013), 2013 年 12 月 3 日, アメリカ・ラスベガス (招待講演)。
- ⑫ **古海 誓一**, “有機フォトニック結晶の自己組織化とアクティブレーザーへの展開”, 電子情報通信学会 (IEICE)・有機エレクトロニクス研究会, 2013 年 11 月 22 日, 東京都港区 (招待講演)。
- ⑬ **古海 誓一**, “ボトムアップによる有機フォトニック結晶の構築とレーザーへの展開”, 高分子学会 フォトニクスポリマー研究会, 2013 年 6 月 13 日, 神奈川県横浜市 (招待講演)。

[図書] (計 3 件)

- ① **S. Furumi**, "Tuneable Micro-Patterned Colloidal Crystal Lasers", *Micro- and Nanophotonic Technologies (WILEY)*, 2017 年, 489–505.
- ② **古海 誓一**, "身のまわりのソフトなフォトニクス材料", 理工系の基礎 教養化学 (丸善出版), 2016 年, 98–99.
- ③ **S. Furumi**, "Colloidal Photonic Crystals for Active Laser Applications", *Organic and Hybrid Photonic Crystals (Springer)*, 2015 年, 375–392.
- ④ 澤田 勉, 不動寺 浩, **古海 誓一**, 迫田 和彰, "ソフトフォトニック結晶を活用した研究開発テーマの発掘", 技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘 (技術情報協会), 2013 年, 449–454.

[産業財産権]

- 出願状況 (計 件)
なし
- 取得状況 (計 件)
なし

[その他]

ホームページ等

<http://www.rs.tus.ac.jp/furumi/>

受賞

- ① 古海 誓一、ホソカワ粉体工学振興財団 ホソカワ粉体工学研究奨励賞、2013年9月3日。
- ② 古海 誓一、船井情報科学振興財団 船井学術賞、2013年4月13日。

メディア発表

- ① 日経産業新聞、2016年11月8日。
- ② TBS テレビ・未来の起源、2017年1月22日。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古海 誓一 (FURUMI, Seiichi)
東京理科大学・理学部第一部・応用化学科・
准教授
研究者番号：30391220

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし