

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月4日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21510129

研究課題名（和文） 弾性ポリマー中の液滴アレイを用いた波長可変レーザの作製

研究課題名（英文） Tunable laser by the use of a droplet array in elastomer

研究代表者

斉藤 光徳（SAITO MITSUNORI）

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：60205680

研究成果の概要（和文）： 蛍光色素を有機溶媒に溶かして直径 100 μ m 程度の液滴を形成しレーザを照射すると、蛍光が内部を周回して干渉し特定波長の光だけが観測される。液滴をエラストマー（弾性ポリマー）中に形成すると、液滴を保持しつつ変形させることが可能であり、形状変化によって発光の波長・方向・偏光状態などを制御することができる。インクジェット法を用いて液滴をエラストマー中に形成する技術を開発し、変形による発光特性の変化を調べた。

研究成果の概要（英文）： A dye-doped droplet of ~ 100 μ m diameter was created in elastomer by using an inkjet method. Fluorescent lightwave circulating in a droplet induced an emission of selected wavelengths. Resonance emission spectra and polarization characteristics were evaluated for droplets that were made with various solutions. These fluorescence characteristics could be controlled by deforming the droplet in the elastomer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：光材料・デバイス工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：液滴、エラストマー、色素、レーザ、ウィスパリングギャラリモード、微小共振器、インクジェット

1. 研究開始当初の背景

近年、フォトニック結晶構造などで空間の状態密度を変えて光の自然放出を制御することに関心が集まっている。蛍光物質を含有する微小球内を周回する光はウィスパリングギャラリ（WG）モードと呼ばれ、共鳴する特定波長の光だけが強く放出され、他の発光が抑制されることが知られている。このことは、電子遷移と輻射場の相互作用という観点から学術的に注目を集めている。また応

用面においても、WGモード共振を利用した低閾値レーザや近接場センサの研究が活発化している。

従来の実験は、色素をドーブしたポリマーやガラスなどの固体球で行われてきた。液滴は変形が容易であり、共鳴条件を様々に変えられることが利点であるが、固定することや安定に形状を保つことが難しいため、実用的なデバイスを作製するのに課題を残していた。

2. 研究の目的

本研究では上記の背景をふまえ、作製や変形が容易であるという液滴の性質と、固体でありながら大きな弾性変形が可能であるという弾性ポリマーの性質を組み合わせ、液体の特長と固体の取り扱いやすさを併せ持つ複合材料を作製することを目的とした。

3. 研究の方法

レーザー色素として広く使われているロダミン 6G を界面活性剤とともに溶媒に溶かし、発光性液滴の材料とした。液滴を保持するマトリクスには、オイル状の原液に架橋剤を混合して硬化させるシリコンゴム（ポリジメチルシロキサン、PDMS）を用いた。このシリコンゴム中にマイクロメートルサイズの液滴を簡便に再現性よく形成し、かつサイズを様々に制御するための方法として、汎用的なインクジェット法を用いた。

まず、液体と固体の極性（親水性・疎水性）を適切に選択・制御することで、平滑な表面を持つ球状の液滴を自己形成させることをねらい、そのための条件を見出す実験を行った。そして、作製した試料に Nd:YAG レーザの第 2 高調波パルス（波長 532nm、パルス幅 5ns）を照射して色素を励起し、発光スペクトルをマルチチャンネル分光器で観測した。また、シリコンゴムを圧縮して液滴を変形させることにより、液滴から放出される光の方向、偏光状態、スペクトルがどのように変化するかを調べた。

4. 研究成果

色素液滴をシリコンゴム中に形成する方法として、図 1 のような工程を確立した。まず(a)に示すように、30mm 角のプラスチック容器の半分ぐらいまでシリコンの原液オイルを入れ、硬化剤（架橋剤）を混入して常温で硬化させた。約 8 時間経過して硬化が完了した後、インクジェットノズルから色素溶液（ロダミン 6G を各種の有機溶媒に溶かし、界面活性剤を添加した溶液）を吐出した。吐出する溶液の量は、ノズルにかかる電圧により 20~100pl の範囲で制御し、さらに吐出回数を変えることによって調整した。(b)に示すように、シリコンゴムの表面上に着床した

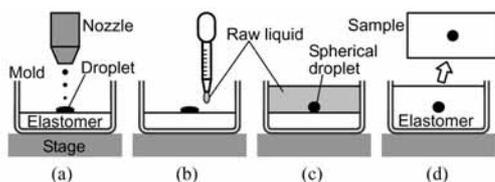


図 1 シリコンゴム中に液滴を形成する工程。(a)インクジェットによる溶液吐出、(b)シリコンの原液オイル滴下、(c)表面張力による球形液滴の形成、(d)シリコンの硬化と試料の取り出し。

液滴は、重力の影響で楕円体状に広がった。その上にシリコンの原液オイルを滴下すると、(c)のように液滴が表面張力によって球形になった。新たに加えたシリコンが 8 時間経過して硬化すると、液滴を含む均一なゴム状固体（エラストマー）ができ、これを容器から取り出して試料とした。

この工程で試料作製の実験を行った結果、ノズルの吐出量を安定にするためには溶液の粘性を低くする必要があること、1 回ごとの吐出量にばらつきがあるため吐出回数を増やして全吐出量を統計的に均一化する必要があること、溶液がノズルから吐出されて高速で飛行する際に溶媒が急速に蒸発すること、などが分かった。そこで、界面活性剤混合液などの粘性が高い溶媒に関しては、あらかじめ色素濃度の低い溶液を用意し、インクジェットでシリコン上に着床させた時点で適度な体積と濃度の液滴が得られるように、吐出量や吐出回数を調整した。

このようにしてシリコン中に形成した色素液滴の顕微鏡写真を図 2 に示す。(a)はメタノールと界面活性剤の混合液を溶媒とする直径 30 μm の色素液滴である。この液滴を保持しているシリコンゴムを左右から圧縮すると、(b)のように液滴も左右に圧縮され、上下には伸びて楕円体になった。(c)は約 1pl の溶液で形成された直径 10 μm の色素液滴である。また、試料を電動ステージに載せて上下左右に移動させながら液滴を吐出すると、液滴の 2 次元配列を形成することができた。(d)の写真では、直径 20 μm の色素液滴が 50 μm の間隔で配列している。

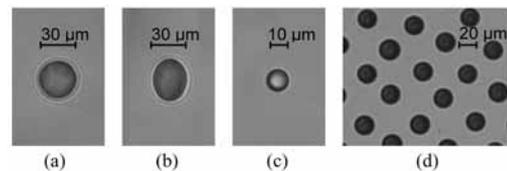


図 2 シリコンゴム中に形成した液滴の顕微鏡写真。(a)は直径約 30 μm の液滴であり、(b)はそれを左右から圧縮したときの様子である。(c)は直径約 10 μm の液滴である。(d)は直径約 20 μm の液滴を 2 次元配列させた試料である。

シリコンを液滴のマトリクスとして用いる利点は、大きな弾性変形が可能なことである。そこで、シリコンを圧縮したときに、内部の液滴がどのように変形するか調べた。図 3(a)に示すように、底面が 30mm 角で厚さ $h_0=10\text{mm}$ のシリコンを作製し、上下から Δh 圧縮して、上から液滴を顕微鏡観察した。図 3(b)に示すように、元の直径が $d_0=100\mu\text{m}$ であった液滴の場合、シリコンを上下に 2mm 圧縮すると、左右の直径が 120 μm に拡大した。さらに圧縮すると $\Delta h=3\text{mm}$ のときには、直径が 140 μm にまで拡大した ($\Delta d=40\mu\text{m}$)。

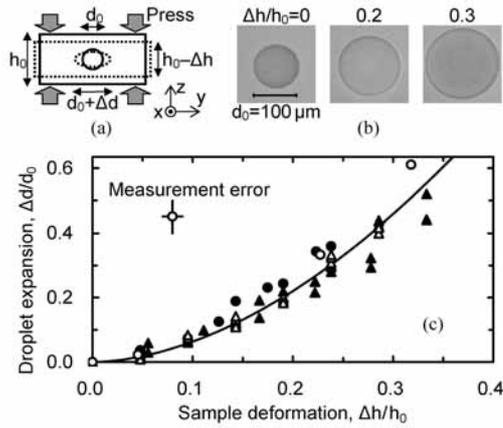


図3 (a)シリコンゴムの圧縮にともなう液滴の変形を示す概念図。(b)液滴を圧縮方向(上方)から観察した写真。直径100 μm の液滴が、圧縮率0.2のときには120 μm に、圧縮率0.3のときには140 μm に拡大している。(c)シリコンの圧縮率と液滴径の増加率との関係。圧縮前の液滴の直径 d_0 は80() 90() 100() または120 μm ()である。

直径80~120 μm の液滴で同様の実験を行って、シリコンの圧縮率 $\Delta h/h_0$ と液滴の拡大率 $\Delta d/d_0$ との関係を調べた結果を図3(c)に示す。液滴の直径にかかわらず、測定値は1つの曲線(2次曲線)周辺に分布した。液体の圧縮率は 10^{-9}Pa 程度と非常に小さいので、液滴の体積は圧縮しても変化しないと考えられる。液滴は圧縮方向(1方向)にのみ収縮し、垂直方向(2方向)に膨張することを考慮すると、理論的には $\Delta d/d_0$ は $\Delta h/h_0$ の半分になると予想された。図3(c)の結果を見ると、 $\Delta h/h_0 < 0.1$ 程度の小さい変形領域ではこの関係が成り立っているが、それより大きな変形領域では、液滴径が非線形に増大している。エタノール、グリセロール、ポリエチレングリコールなど様々な溶液で形成した液滴について実験を行ったが、測定値は溶液の種類にかかわらず同じ曲線に乗ることが分かった。

色素液滴の発光特性を調べる実験には、Nd:YAGレーザーの第2高調波パルスを励起光源として使用した。励起光の波長は532nm、パルス幅は5ns、エネルギー密度(フルエンス)は $1\text{mJ}/\text{mm}^2$ であった。図4(a)は、ロダミン6Gを様々な有機溶媒に溶かして形成した液滴の発光スペクトルから、いくつかの典型例を取り出して示している。灰色線で示すエタノール液滴の場合、550nmから600nm付近まで延びた幅広い発光帯が見られた。これは通常の溶液で見られる発光と同じであり、自然放出光が観測されていることを示している。周囲のシリコンの屈折率が1.40であるのに対し、エタノールは屈折率が1.36と低いので、液滴表面で全反射が起こらず、周回光(WGモード)による誘導放出が起こら

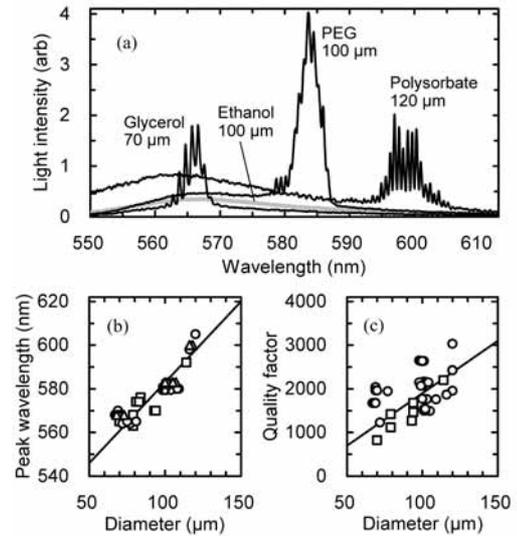


図4 (a)波長532nmのパルスレーザー(パルス幅5ns)で励起した色素液滴の発光スペクトル。色素はロダミン6Gで、濃度は $1 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ である。溶媒の種類と直径を各スペクトルのそばに示している。(b)液滴の直径と発光帯の中心波長との関係。溶媒はポリソルベート() ポリエチレングリコール() またはグリセロール()である。(c)液滴の直径と発光ピークのQ値との関係()、()、()は(b)と同じ溶媒。

ないためと考えられる。

一方、1.46~1.47と高い屈折率を持つ他の溶媒(ポリソルベート、ポリエチレングリコール、グリセロール)では、鋭い共鳴ピークが一定間隔で現れる発光スペクトルが見られた。この周期的なピークは、直径 d の液滴の周 πd を全反射しながら周回する光のうち、屈折率 n の液滴中での波長 λ/n が共鳴条件

$$\lambda/n = \pi d/m \quad (m \text{ は整数}) \quad (1)$$

を満たす光だけ、すなわち波長の整数倍が1周の長さとも一致する光だけが誘導放出を起こしたために生じたと考えられる。式(1)を用いると、ピークの間隔 $\Delta\lambda$ と屈折率 n から、液滴の直径 d を

$$d = \lambda^2 / (\pi n \Delta\lambda) \quad (2)$$

として求めることができるが、こうして求めた直径は、図中に示す顕微鏡観察で求めた直径と一致し、これらのピークがWGモード共振に起因することが裏付けられた。

図4(a)のスペクトルを見ると、液滴の直径が大きくなるほど、共鳴ピークが長波長側に現れる傾向が見られる。図4(b)は、一群のピークの中心波長が、液滴径によってどのように変化するかを示している。異なる溶媒での実験結果を同一のグラフに表しているが、発光波長帯は溶媒の種類には依らず、液滴径にのみ依存することが分かる。(屈折率の異なる溶媒を用いれば、発光波長帯は変化すると推定される。)一般に色素レーザーでは、共振

器長が長くなると共振波長が長波長側に移動すること(レッドシフト)が知られており、短波長で発せられた蛍光が色素によって再吸収され、長波長側で再発光されることが原因である。液滴径が大きいほど長波長側で発光するのも、同じ原因と考えられる。

図 4(c)は、共振の強さを表す Q 値 (Quality Factor) を、共振ピークの波長 λ_p と半値幅 λ_w から

$$Q = \lambda_p / \lambda_w \quad (3)$$

として求めた結果である。Q 値に関しても、溶媒の種類にはあまり依存せず、液滴径とともに増大する傾向が見られる。固体球や空气中に浮遊する液滴などでは、Q 値が 10^6 を越えるような鋭い共振が観測されているが、それと比べると、今回の液滴では Q 値が小さい。これは、液滴とシリコンの屈折率差が小さく、液滴内に閉じ込められない光(放射モード)の割合が多いためではないかと推定される。

次に、この発光スペクトルが液滴の変形によってどのように変化するか調べた。図 5(a)に示すように、30mm 角のシリコンを左右から圧縮しながら、上方から励起光パルスを照射した。そして、液滴の発光スペクトルを側面から測定した。図 5(b)に示す試料では、シリコンを 0.1mm ずつ圧縮するにつれて、発光ピークが少しずつ長波長側に移動しているのが分かる。これは、図 3(b)に示したように、液滴が圧縮とは垂直な方向に拡大して直径が大きくなったため、式(1)にしたがって発光ピークが長波長側に移動したものと考えられる。ほとんどの試料ではこのようにピークが長波長側へ移動したが、いくつかの試料では、図 5(c)のように短波長側への移動が

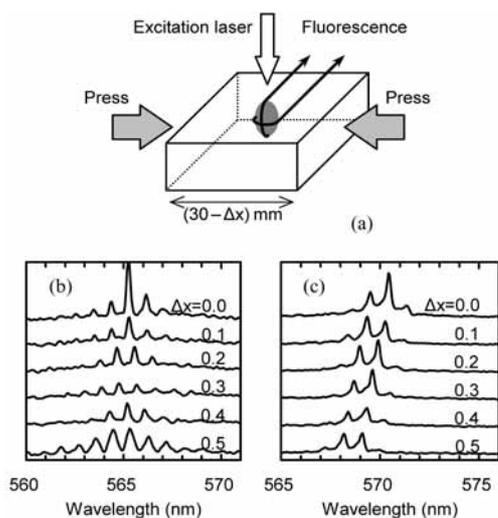


図 5 (a)試料の圧縮方向、励起光の照射方向、および発光の観測方向。(b)圧縮によって発光ピークが長波長側に移動した例と、(c)短波長側に移動した例。

見られた。これは、図 5(a)に示すように、水平な面で周回する光が観測されたためと推定される。すなわち、液滴は圧縮方向には収縮し、垂直方向にはその半分だけ拡大するので(図 3 参照)、水平な断面は元の円周よりも短い周囲長をもつ楕円となり、共鳴波長が短くなるものと考えられる。

図 5 の実験では 30mm 幅のシリコンを横方向から 0.5mm 程度圧縮したが、それ以上圧縮するとシリコンの膨らみや反りのために、発光スペクトルを観測することが難しかった。そこで図 6 のように、シリコンをガラス板で挟んで、厚さ 10mm の上下方向から均一に圧縮するようにした。圧縮率は、アルミニウム板の四隅に取り付けたねじで調整し、この板の中央にあけた穴から励起光を照射した。発光は側面からレンズとカラーフィルタ(励起光除去用)を通して観測した。また、共鳴光(周回光)の偏光状態を調べるため、偏光子を挿入して、水平方向(H 偏光)と垂直方向(V 偏光)の発光を別々に測定した。

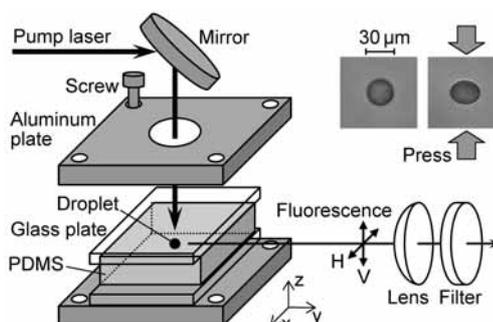


図 6 大きな圧縮率で液滴を変形させ、発光への影響を調べるための実験装置。

図 7(a)はポリソルベート溶液の直径 $100\mu\text{m}$ の液滴で測定した発光スペクトルである。水平偏光の方が垂直偏光よりやや強く、どちらも 580nm 付近にピークを持っている。(b)に示すように、直径 $120\mu\text{m}$ の液滴では、水平偏光が垂直偏光より相当強くなったが、発光波長帯はどちらも $600\sim 610\text{nm}$ 付近にあった。図 7 の(c)および(d)は、ポリエチレングリコール溶液の直径 $100\mu\text{m}$ と $120\mu\text{m}$ の液滴で測定した発光スペクトルである。この場合も水平偏光の方が強く、液滴径が大きいほどその傾向が顕著であった。どちらの偏光でも発光帯は同じであること、液滴径が大きいほど長波長で発光することは、ポリソルベートの場合と同じであった。これと同様に、図 7(e)に示すグリセロール溶液の直径 $90\mu\text{m}$ の液滴でも水平偏光がやや強くなっていった。しかしながら、シリコンを圧縮して、この液滴の直径(圧縮方向と垂直)を $100\mu\text{m}$ に広げると、(f)のように発光帯が長波長シフトするとともに、垂直偏光の方が水平偏光よりも強くなった。

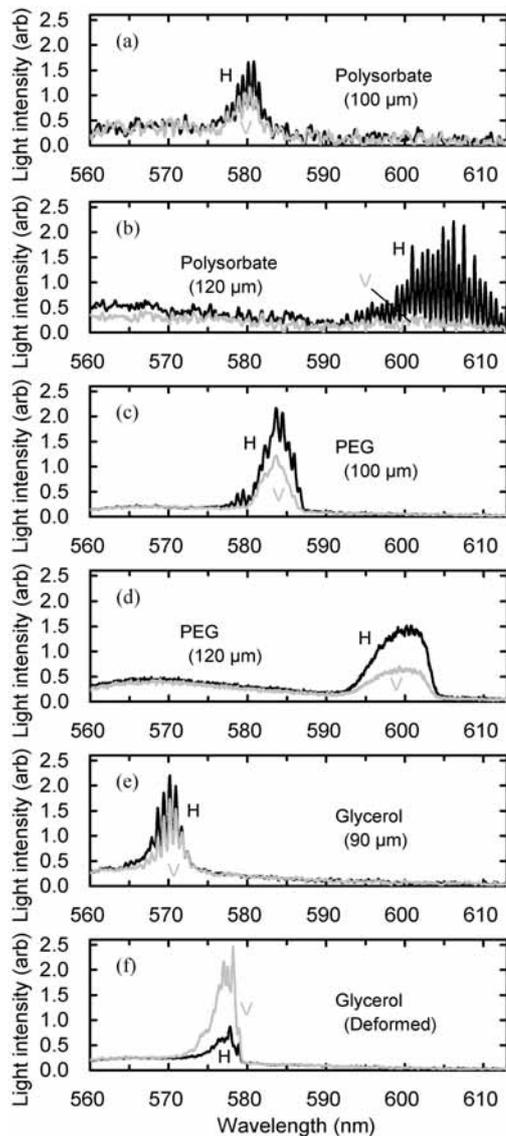


図7 発光スペクトルの偏光依存性。黒線と灰色線は、図6に示した水平(H)偏光と垂直(V)偏光の測定値を示している。(a)と(b)はポリソルベート溶液で作製した直径100 μm と120 μm の液滴で測定した。(c)と(d)はポリエチレングリコール溶液で作製した直径100 μm と120 μm の液滴で測定した。(e)はグリセロール溶液で作製した直径90 μm の液滴で測定した。(f)は(e)の試料を圧縮して液滴径を100 μm にして測定した。

これらの実験を行っている過程で、液滴を大きく変形させたとき、圧縮方向の発光が突然消える現象が見られた。図6の実験系では圧縮方向の発光を観測するのが難しいので、図8(a)のように試料を立てて前後に圧縮し、上方から励起して、前面と側面の両方から発光を観測した。この場合、図8(b)に示すように、前面から出てくるのは xy 面または xz 面を周回した光と考えられ、それらの面に対応してTEまたはTMモードの偏光が、水平方向(H)または垂直方向(V)の偏光として観

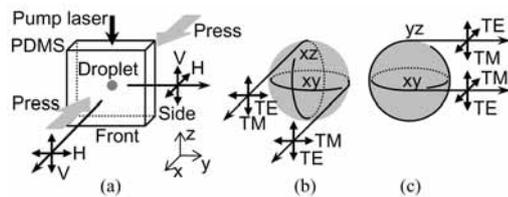


図8 (a)圧縮方向(x 方向)と垂直方向(y 方向)に放出される光とその偏光方向(HまたはV)。(b)圧縮方向、または(c)垂直方向に放出される光の周回面と、それに対応するTEモード、TMモードの偏光方向。

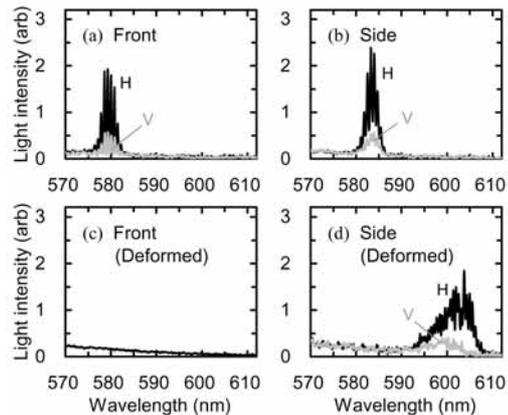


図9 前面(x 方向)および側面(y 方向)から観測した発光スペクトル(液滴径100 μm 、ポリソルベート溶液)。(a)と(b)は圧縮前に測定した。(c)と(d)は、液滴を前後(x 方向)に圧縮して yz 断面の直径を130 μm に拡大して測定した。

測される。一方、図8(c)に示すように、側面から出てくるのは xy 面または yz 面を周回した光と考えられ、これらのTE、TMモードの偏光方向は図に示しているようになる。

図9の(a)と(b)は、直径100 μm のポリソルベート液滴を、前面と側面から観測したときの発光スペクトルである。前述の実験と同様に、水平偏光が垂直偏光よりも強くなっている。ピーク間隔 $\Delta\lambda$ から算出した液滴径は、前面が $99\pm 5\mu\text{m}$ 、側面が $100\pm 5\mu\text{m}$ となり、顕微鏡観察の100 μm と一致した。ピーク波長は、同じ方向で測定した水平偏光と垂直偏光では一致していたが、発光帯の中心波長は前面が580nm、側面が583nmと異なっていた。この液滴を前後方向に圧縮すると、図9(c)に示すように前面(圧縮方向)からの発光が消失した。その一方、側面からの発光スペクトルでは、図9(d)に示すようにピークが長波長に移動した。また、水平偏光が垂直偏光より強いことは、圧縮前と変わりなかった。

これらの実験結果を総合すると、液滴の共鳴発光について、次のような知見が得られる。液滴を圧縮した時に、もし図8の xy 面で光が周回するとすれば圧縮方向でも発光が観測されるはずであるが、図9(c)、(d)の結果

では側面だけで発光が観測されたことから、光は yz 面で周回していることになる。すなわち、楕円体状に変形した液滴では、楕円断面よりも円断面の方が周回光による共鳴発光が起こりやすいことが分かる。また、図 9(a)、(b)で発光帯が異なっていたことから、これらの発光は両者に共通する xy 面の周回光ではなく、それぞれ xz 面と yz 面の周回光に起因していることが分かる。(励起光が入射する上部での発光が強いため、 xz 面と yz 面での発光が強いと考えられる。)そして、どちらの発光スペクトルでも水平偏光の方が強かったことから、TE モードの方が TM モードよりも共鳴発光を起こしやすいと言える。このことは、図 7(f)の結果からも裏付けられる。この場合も圧縮前には yz 面で周回する光が強く、図 7(e)では TE モードに対応する水平偏光が強くなっていたが、上下方向の圧縮によって周回面が xy 面(円断面)に変わったため、図 7(f)では垂直偏光の方が強くなったと解釈できる。

以上のように、本研究では液滴の変形性という特長を活かしつつ、安定に保持することができる素材を開発することができた。この素材や、それによって得られた共鳴発光のメカニズムに関する知見は、マイクロレーザなどのデバイスを開発するのに重要な役割を果たすと期待される。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

M. Saito and K. Koyama, "Spectral and polarization characteristics of deformed droplet laser," J. Opt., vol. 14, pp. 065002/1-6 (2012). 査読有

M. Saito, S. Nakamura, and T. Kita, "Fast-response signal upconversion by the use of a "time-space conversion" method," Appl. Phys. Lett., vol. 99, pp. 191101/1-3 (2011). 査読有

M. Saito and K. Koyama, "Deformable microdroplet cavity fabricated by an inkjet method," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 49, pp. 092501/1-4 (2010). 査読有

〔学会発表〕(計 13 件)

M. Saito, T. Nishimura, K. Sakiyama, and M. Nakagawa, "Diffusion of dye solution in the intermolecular nanostructure of polydimethylsiloxane," SPIE International Symposium on Nanophotonic Materials IX (12-16 Aug. 2012, San Diego) 発表予定.
西村辰哉, 斉藤光徳, 「膨潤したポリシロキサン中での色素分子の拡散」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15-18 日, 早稲田大学(東京).

森上卓哉, 斉藤光徳, 「超音波による弾性ポリマー中の 3 次元液滴配列の形成」, 第 32 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 2011 年 11 月 8-10 日, 京都大学(京都).

M. Saito, R. Mochizuki, and Y. Nomoto, "Phase separation for creating multicolor photochromic liquid," 17th IEEE International Conference on Dielectric Liquids (26-30 June, 2011, Trondheim, Norway), Proceedings, pp. 65/1-4.

村田洋輔, 斉藤光徳, 「結合したリング流路中の色素溶液による ASE 発光」, Optics & Photonics Japan, 2010 年 11 月 8-10 日, 中央大学(東京).

M. Saito, K. Sakiyama, R. Mochizuki, and K. Ohashi, "Polymer composites containing photochromic dye solution," Photonics Europe/ International Symposium on Organic Photonics (12-15 April, 2010, Brussels), Proc. SPIE, vol. 7722, pp. 772221/1-9.

M. Saito and K. Koyama, "Ink-jet process for creating fluorescent microdroplet," Photonics Europe/ International Symposium on Micro-Optics (12-16 April, 2010, Brussels), Proc. SPIE, vol. 7716, pp. 77161T/1-11.

M. Saito, H. Shimatani, and K. Koyama, "Stimulated emission in a deformable fluorescent droplet," Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society (4-8 Oct. 2009, Belek-Antalya, Turkey), Proc. IEEE (CFP09LEO), pp. 373-374.

小山健太郎, 斉藤光徳, 「インクジェット法で作製した色素液滴の WG モード発振」, 第 70 回応用物理学学会学術講演会, 2009 年 9 月 8-11 日, 富山大学(富山).

〔その他〕(計 1 件)

〔解説記事〕 斉藤光徳, 「液滴レーザの 3 次元配列を創る弾性ポリマー」, 超音波テクノ(日本工業出版), 2012 年 7-8 月号(印刷中).

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

斉藤 光徳 (SAITO MITSUNORI)
龍谷大学・理工学部・教授
研究者番号 : 60205680

(2) 研究分担者

()
研究者番号 :

(3) 連携研究者

()
研究者番号 :