

ポリマー材料による液晶レーザーデバイスの 発振特性改善

荒岡 史人・竹添 秀男

Polymeric Liquid Crystal Lasers

Fumito ARAOKA and Hideo TAKEZOE

In this article, we will demonstrate our recent approaches to the device design of liquid crystal photonic lasers by utilizing polymeric materials to stabilize their structures, aiming at widely tunable, stable and highly efficient lasing.

Key words: liquid crystal, photonic crystal, laser

現在、「液晶」という言葉がそのまま「液晶ディスプレイ」のことを指し示すほど、表示素子材料としての液晶は技術的に成熟し社会に浸透している。しかし、一口に液晶材料といっても、その構造・物理的性質は分子の自己組織化の形態により多様であり、その応用は表示素子のみにとどまらない。これまでに、発光、光導電性、非線形光学、近接場光学、光計測、光記録、光通信、光変調、ホログラフィーといったおもに光技術分野において、広範にわたり研究がなされている。これらの光技術のほとんどにおいて、液晶材料の魅力とは、構造異方性と流動性とを兼ね備えることによる光学物性の可制御性にある。

上で述べた通り、液晶分子の自己組織化形態は幾種類にも及ぶが、その中で、キラルな液晶材料の形成するコレステリック相、キラルスメクチックC相、TGB相などの液晶相では、分子（あるいは分子集合のブロック）がらせん状に配列することが知られている（図1）。これらのらせんが光学波長程度の周期をもつときには、らせんの巻き方向に対応した円偏光のみが全反射される波長領域（選択反射帯）が現れる。その本質は、誘電異方構造が繰り返されることによるブラッグ反射であり、選択反射帯はいわゆるフォトニックバンド構造のストップバンド（禁制帯）に対応している。したがって、このような媒質は一次元フォトニック結晶として振る舞う。通常、フォトニック結晶を作

製するためには、光学波長オーダー（数百 nm）での構造制御が必要となるが、これら液晶のらせん構造は自発的に形成されることに加え、そのらせん周期は添加物や熱・電場などの入力により容易に制御でき、加工性の面から大きな利点をもっている。しかしその一方で、レーザーを主体とした光学デバイスとしての応用を考えた場合、光学的・熱的な構造安定性は必須である。したがって、上記のような制御性のよさが問題点となることもまた事実である。

液晶フォトニック材料でも、第一に考えられるデバイス応用はレーザーである。1997年に Kopp らが、コレステリック液晶 (CLC) のストップバンド端において光子の状態密度 (DOS) が増大しレーザー発振に至ることを報告して以来¹⁾、多くの研究者が液晶フォトニック材料におけるレーザー発振を研究することとなった（文献2）が詳しいので参考にされたい。

これまでにわれわれの研究室が発表してきた液晶フォトニックデバイスは多岐にわたる³⁾。レーザー発振素子に関しては、主としてデバイスの発光効率の向上および励起エネルギーの低下、発振波長のチューニング可能領域の拡大などのデバイスパフォーマンスの向上を目的としており、具体的には、液晶と相溶性の高い高分子色素の導入、金属鏡と組み合わせたハイブリッド素子の作製、ネマチック液晶とのハイブリッド構造や複層構造による欠陥モードの導

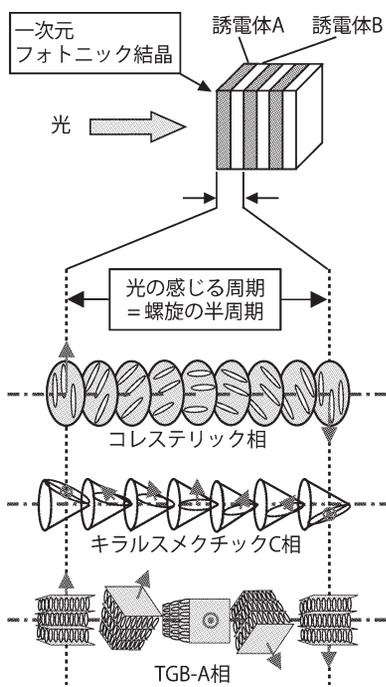


図1 液晶の自発形成する一次元フォトニック構造。

入などのアプローチを行っている。レーザー素子以外では、赤緑青に対応した波長を反射させる白色リフレクターや、片側からしか光が透過しない光ダイオードなど、これまでに例のないユニークなフォトニックデバイスのほか、有機エレクトロルミネセンス素子 (OLED) と組み合わせた円偏光発光 OLED の創製にも成功している。これら研究の多くで、素子作製において重要な役割を担うのが液晶性ポリエステル材料や光重合性材料などの高分子材料である。これら高分子材料を採用することで、素子作製の過程で液晶フォトニック構造を室温において固定化することができ、特に複層構造や変調構造の固定化などで優位性を発揮する。さらには、構造固定化により、上で述べた光学的な不安定性を改善するものでもある。本稿では、高分子材料を用いた固定化液晶フォトニックレーザー素子の中から、1. 空間変調構造チューナブルレーザー素子、2. ポリマーとの複合層構造導入による低閾値レーザー発振素子について紹介する。

1. 高分子液晶材料を用いたフォトニックレーザー発振素子

液晶を利用したフォトニックデバイスとして最も基本的なものは、ミラーレス・チューナブルレーザー発振素子である。例えば、コレステリック液晶に、選択反射帯に対応した波長に発光域をもつレーザー色素を添加し光励起させると、発光の閉じこめが起こる。励起光強度を増大させて

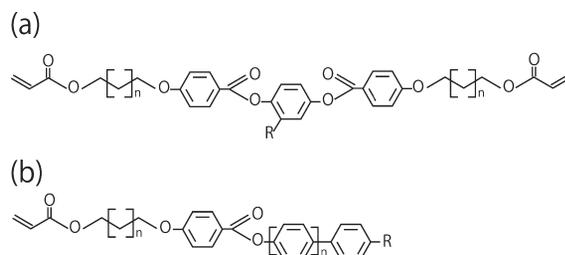


図2 光重合性コレステリック液晶。(a) ジアクリレートメソゲン、(b) モノアクリレートメソゲン。

ゆくと、ある閾値をもってスペクトルの狭線化が起こり、レーザー発振へと至る。この場合、液晶媒質はフォトニックバンドによる分布帰還型キャビティとレーザー活性媒質の両方を備えた共振器と考えられ、その発振周波数はストップバンド端に対応している。温度変化や電場印加などによりらせん周期を変化させると、それに伴ってストップバンドが移動し、発振線の波長が連続的にシフトする、つまりチューナブルレーザー発振素子となる。液晶フォトニックレーザー素子を応用した具体的なデバイスとして想定されるのは、例えば光通信やレーザーディスプレイなどに用いられる光源である。これらへ適用することを想定した場合、広く安定な発振波長チューナビリティと連続発振 (CW 発振) が望まれている。しかし、これまでの研究では、これらに関して満足のいく性能が達成されているとはいえない。

1.1 空間変調固定型チューナブルレーザー発振素子⁴⁾

発振波長チューナビリティに関しては、一般的な液晶材料では温度や電場などで動的に制御できる範囲は、せいぜい数十 nm 程度に限られる。らせんピッチの空間変調構造を導入することにより、およそ 300 nm にもわたる発振帯域を得たという報告もあるものの、1. 変調構造はキラルドーパントの空間的な濃度勾配により形成されているが、時間とともに拡散してしまい最終的には変調が消失してしまう、2. 広い発光帯域を得るため6種類もの色素が必要である、3. 全可変域にわたり発振ができるわけではなく、途中 40 nm ほど発振できない帯域がある、など、チューナブル素子として完全でなかった⁵⁻⁷⁾。われわれは、このような空間変調構造を基本としながら、より安定な波長チューナビリティを実現するため構造を固定化させた。また、使用する色素も2種類とすることで作製プロセスを簡素化し、変調構造に合わせて拡散させた。結果として、短波長領域では色素の直接励起プロセスで、長波長領域では色素から色素へのフェルスターエネルギー移動による間接励起プロセスで発光させることができ、固定化させた変調構造の全域での発光を実現した。

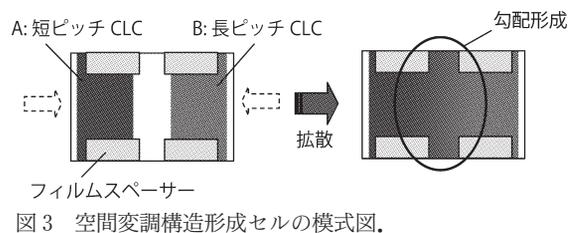


図3 空間変調構造形成セルの模式図。

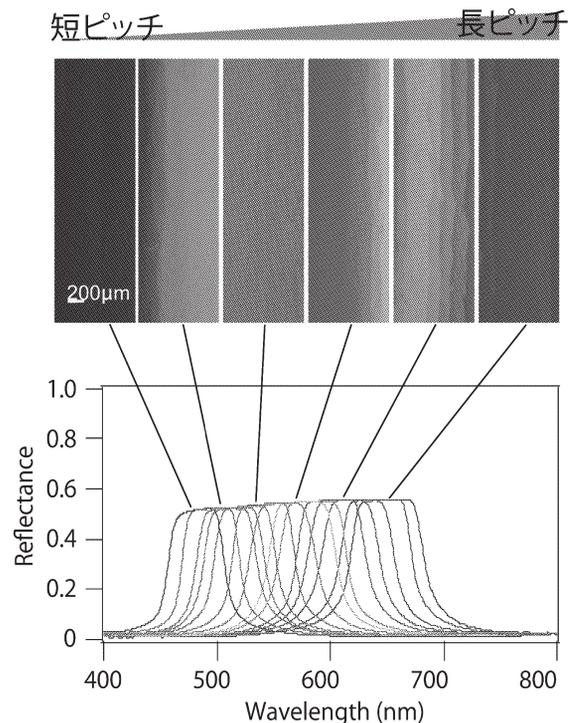


図4 空間変調構造のテクスチャー(上)と重合直後の各部位の反射スペクトル(下)。

フォトニック構造のホスト材として、光重合性の高分子CLC (03-008, メルク) を用いた。03-008 は重合性ジアクリレートメソゲンと重合性モノアクリレートメソゲン(図2)の1:1混合物であり、少量のキラル剤が添加されている。らせんの空間変調構造を形成させるため、低分子CLC (ZLI-2293, メルク) を拡散させ空間的な濃度勾配を与えることで、相対的にキラル剤の濃度勾配を発生させた。レーザー活性分子としては、クマリン153 (C153) と4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノステリル)4H-ピラン (DCM) の2種を用いた。素子形態は、2枚のガラス板を向かい合わせに組み合わせた一般的なサンドウィッチ型液晶セルである。厚さ1mmのガラス基板のセル内側表面にはポリイミド液晶配向膜 (AL1254, JSR) をスピンコートし、平行ラビング処理を行った。ガラス基板間の間隔はPETフィルムスペーサーを挟み込むことにより、16 μ mに調整されている。液晶は、ガラスの合わせ

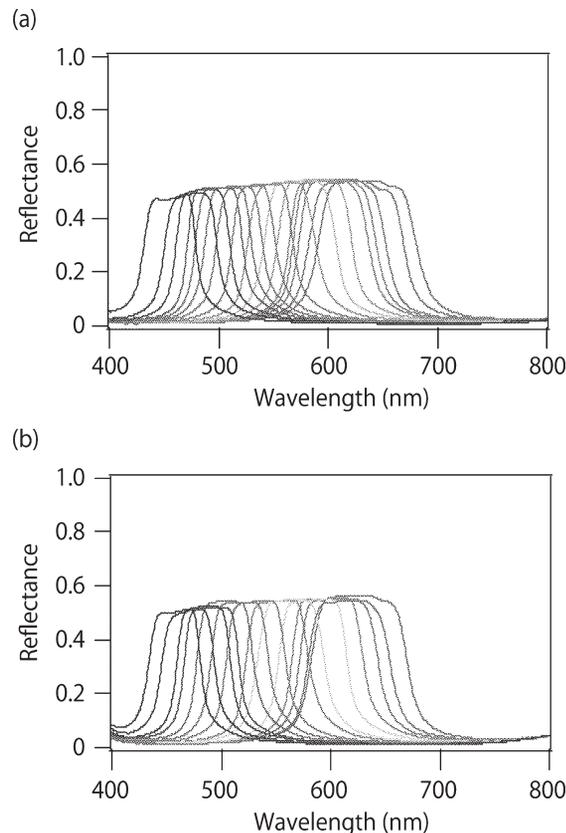


図5 重合1週間後 (a), 重合1か月後 (b) の反射スペクトル。

目部分に接触させることで毛細管現象によりセル内部に導入されるが、ZLI-2293および色素の濃度勾配を形成させるため、各成分の比が異なる2種類の混合物A(短らせんピッチ, 03-008:ZLI-2293:C153:DCM=99.6:0:0.4:0), B(長らせんピッチ, 03-008:ZLI-2293:C153:DCM=66.7:32.8:0.4:0.1)を用いし、セル両端から導入し中央部で接触させ拡散させることでこれを得た(図3)。適度に加熱し、低分子液晶および色素が拡散し濃度勾配が形成されたところで、室温で水銀灯の紫外光(365nm, 1mW/cm²)を照射し光重合により硬化させたところ、自己保持可能なシート状の素子とすることができた。

まず、上記方法で作製した空間変調素子の構造評価を行った。図4に変調方向に沿った偏光顕微鏡観察像と光重合直後の反射スペクトルを示す。素子のおよそ5mmにわたってらせんの周期変調に起因する階調的な色の変化および、それに対応した選択反射バンドのシフトがみられ、変調構造が形成されていることがわかる。さらに、図5には光重合1週間後、1か月後の反射スペクトルを図に示す。光重合直後のものと比較し、各反射スペクトルの形状や全体的なシフト量には明確な変化がみられず、変調構造が保持されていることが確認された。続いて、レーザー発振特

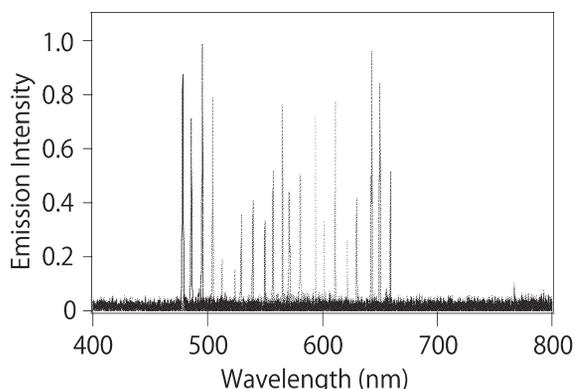


図6 各部位からのレーザー発振スペクトル。

性の評価を行った。励起用光源としてNd:YAGレーザー励起OPO (Surelite OPO, Continuum) を用い、C153の吸収極大である410 nmのパルス光(パルス幅:約5 ns)を直径約100 μm に集光し、素子に照射した。このときの素子の発光を小型マルチチャンネル分光器(USB4000, Ocean Optics)に入力し、スペクトルを測定した。素子の励起位置を固定し、励起光強度を増加させてゆくと、ある閾値をもって発光ピークが狭線化し、シングルモードのレーザー発振に至る。励起光の照射位置をずらしてゆくと、それぞれの位置で選択反射バンド端に対応したレーザー発振がみられた。これを図6に示す。特筆すべきは、C153の発光がない長波長域においても強い発振が得られていることである。この帯域では、われわれの狙い通り、光励起されたC153分子からDCM分子へフェルスター機構を介した分子間エネルギー移動が起こった結果、DCM分子が発光していることを示している。結果として、われわれの空間変調構造素子では、可視光を広くカバーする470 nmから670 nmまでの領域すべてで発振が可能であった。可変帯域幅としては先の報告には及ばないものの、素子を固定化することにより2か月にもわたって発振機能を維持させることができた。2種類の色素を拡散させる方式のため、素子構造が簡便であり作製が容易である。また、付随的にフレキシブルなシート状デバイスとすることができた。現在は、OPOの410 nmのパルス光を光源としているが、チューナブルレーザーをチューナブルレーザーで励起している矛盾がある。今後はより汎用性を高めるために、355 nm (Nd:YAG THG) や400 nm (Ti:Sapphire SHG) などの、より一般的なレーザーラインでの励起が可能な素子を検討する。

1.2 ポリマーとの複合層構造導入による低閾値化

今まで、液晶フォトニックレーザーにおいてCW発振が達成された例はない。強い励起光を連続的に照射し続け

ることで、色素分子が破壊されてしまうためである。これを解決するには、何らかの手段で発振閾値を下げることで、および分解されにくい色素の開発、効率よい熱拡散や循環などにより熱ダメージを減らすことが必要である。閾値を抑えるための試みとしては、誘電体多層膜などで液晶層を挟み込んだものや、らせん配列の位相ジャンプを利用したものが報告されている²⁾。これらは基本的にはフォトニックストップバンド中に欠陥モードを導入する試みであり、複合構造化により実現される。本研究では、このような複合構造を発想点として、複数のらせんを積み重ねる構造を検討した。先に述べたとおり、CLCなどのらせん構造では、らせんの向きに対応した円偏光のみがストップバンドの影響を受ける。このことから、閉じこめ効率を改善するために、巻き方向の異なるらせんを積み重ねた分布帰還型ミラー(DBR)を導入した素子構造を提案し、Berremanの4 \times 4マトリクス法による理論計算と実験の両面から考察を行った。

本研究では、側鎖にキラル部位を含む主鎖型ポリエステルコレステリック液晶(PCLC, 新日本石油)を複層構造作製に用いた。この材料はサーモトロピックであり、高温のCLC相でらせん構造を自発形成させた後、ガラス転移点以下まで急冷することにより液晶相の構造を固定化させることができる。そのため、室温における構造安定性が非常に高いことが特長である。また、2種のエナンチオマーの混合比率および熱処理温度により、らせんの周期と巻き方向を正確に制御することが可能である。そのほかにも、低分子液晶材料にはない利便性として、デバイス作製プロセスの簡便さが挙げられる。本研究で用いられたPCLCは、配向処理を施した基板の上にスピコートすることで、高い配向性をもったフィルムを作成することができる。したがって、その形態が通常の液晶セルに留まる必要がなく、複数のPCLC膜を重ねる、あるいは、PCLC膜を液晶セルに導入し低分子液晶と組み合わせるなど、さまざまな複合構造を作製することができる。本研究では、後者の液晶セルによる素子を作製した。

本研究では発光分子としてクマリン540(C540)を用いており、その発光帯に合わせてストップバンドが500 nm付近となるよう2種のPCLCを混合させた。これをクロロホルムに溶解させ、前項と同様の配向処理を施したガラス基板の上にスピコートした。複数のPCLCフィルムを重ねる場合には、中低温のオープン中で溶媒を蒸発させたうえで、保護層/配向膜としてポリビニルアルコール(PVA)をスピコートした後にラビング処理を施し、PCLCのスピコートを繰り返した。このように作製し

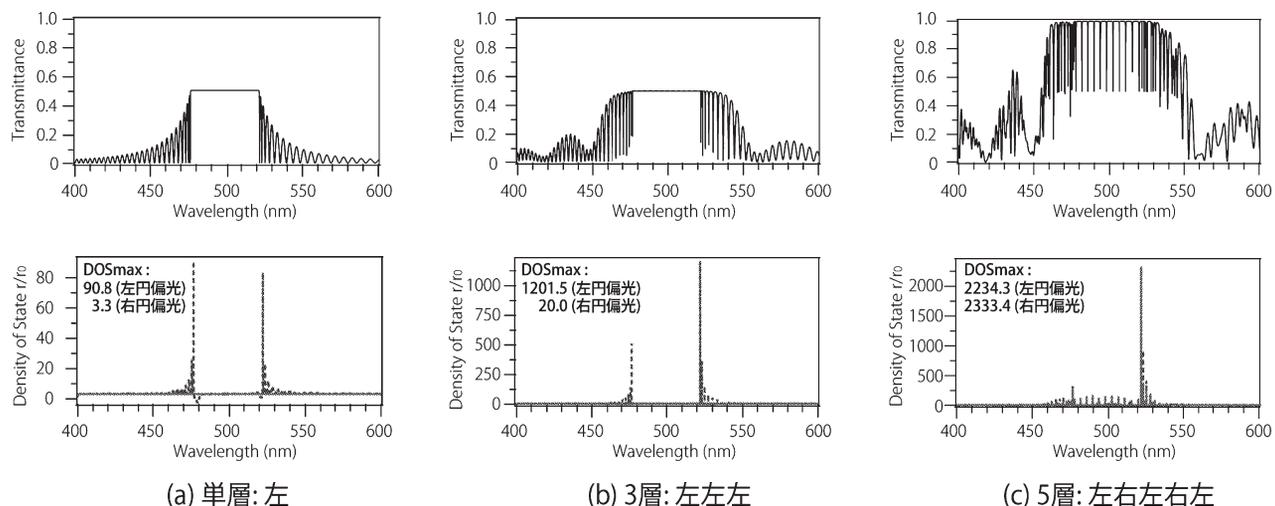


図7 4×4マトリクス計算から得られた反射率(上)とDOS(下)。

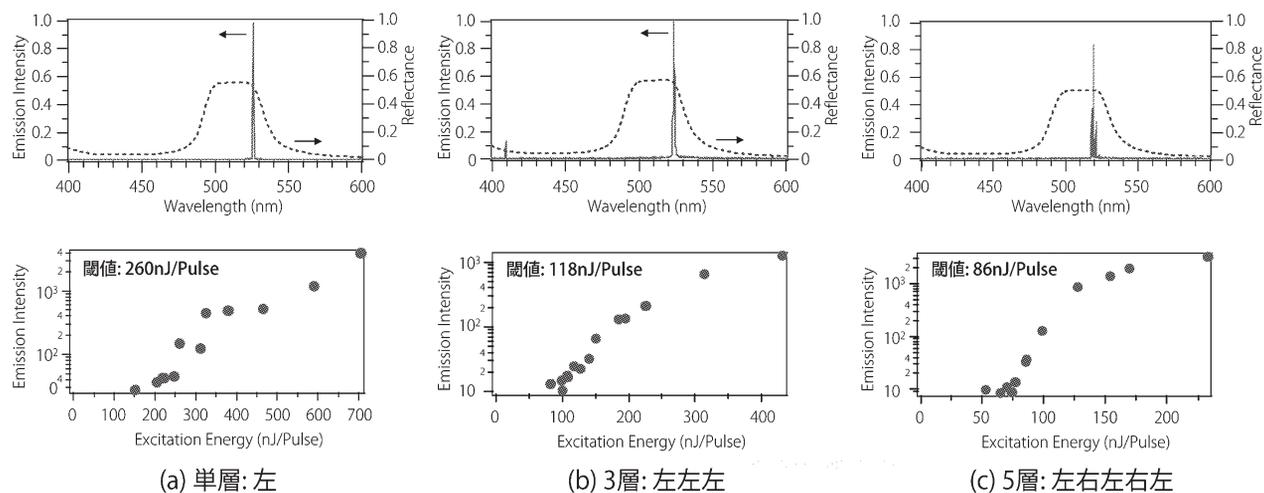


図8 実験により得られた発振スペクトル(上)とレーザー発振光の励起強度依存性(下)。点線には低分子CLCの反射率を示す。

たPCLC膜がセル内側面となるように、前項同様サンドウィッチ型液晶セルを作製した。レーザー活性層としてC540を0.42 wt%ドープした低分子CLC(左巻き, ZLI2293:MLC6247=73:27, メルク)を注入した。なお、低分子CLCの反射帯中心も、PCLCの反射帯中心に一致するよう500 nmとなっている。

はじめに、4×4マトリクス法によるシミュレーションの一例として、(a)単層構造:左、(b)3層構造:左左左、(c)5層構造:左右左右左に対する反射率とDOSを図7に示す(ここでは各構造に付記した左右は各層のらせんの巻き方向を示している)。いずれも、左円偏光ストップバンドのエッジに近い位置でDOSの増大がみられ、この波長においてレーザー発振する可能性を示している。しかしながら、5層構造では左円偏光だけでなく右円偏光でも光閉じこめが起るため、DOSのピーク値はこれらの合計で4500にも達し、単純比較では単層の場合の約50倍も高

く、より効率がよくレーザー発振しやすい条件にあることが示唆されている。このほかの3層、5層の構造に対しても同様の計算を行った結果、上記(c)にあたる5層構造:左右左右左が最もDOSが高く、発振しやすい条件であると考えられた。

実際にこれらのセルを作製し、光励起レーザー発振を観察した。測定機器および手法は前項と同じである。図8は、発光強度と発振線幅を励起エネルギーに対してプロットしたものである。いずれのセルでもレーザー発振が観測できるものの、その閾値エネルギーにはっきりと差が認められる。この結果では、DOSのピーク値に反映されたとおり閾値エネルギーは(a)>(b)>(c)という関係にあり、それぞれ260 nJ/pulse, 118 nJ/pulse, 86 nJ/pulseと求められた。このことから、理論計算から予測されたとおり、明らかに複合構造に起因し閾値エネルギーの低減が達成されていることが確認された。しかしながら、それでも

連続励起に換算した場合には数十 W 程度の光強度に対応しており, CW 発振のためには光に強い色素材料の開発, さらなるキャビティー構造の改善が必要である.

液晶フォトニックレーザーデバイスに関して, 現在具体的なデバイスとして求められている波長チューナビリティと CW 発振に向け, おもに高分子 CLC 材料を用いた素子デザインを考案し, 実際に素子を作製し検討を行った. 前者に関しては, 光重合性高分子 CLC を用いることで, らせんピッチの空間変調構造を保持させ, 長期間にわたって使用できる広帯域可変レーザーデバイスの作製に成功した. 今後は, より広い可変帯域と, より一般的なレーザーラインでの励起が可能な素子を目指す. 後者では, サーマトロピックな高分子 CLC を用い, 巻き方向の異なるらせんが積み重なった素子構造をデザインし, Berremen の 4×4 マトリクス法を用いたシミュレーションと作製したデバイスの評価から, 単純な単層構造に比べ, 左右のらせんが積み重なった複層構造の素子が優れた閾値特性をもつことを示した. それでも, 現在得られている閾値は CW 励起による発振を実現するレベルには至っていない. しかし, より閾値の低い素子 (キャビティー) 構造のほか, ダメージ閾値の高い発光色素の採用や励起条件の検討によって高効率な発振条件が実現できれば, 必ずや CW 発振が達成できると信じて研究を行っている. さらに多くの研究者が参入し, さまざまな方面からのアプローチを期待したい.

本研究において, 素子作製, 測定, シミュレーションの

ほとんどは東京工業大学大学院有機・高分子物質専攻, 竹添・石川研究室の真鍋貴信氏, 園山幸司氏により行われました. また本研究で用いた高分子液晶試料は, 新日本石油株式会社, およびメルク株式会社のご厚意により提供していただきました. 心よりの感謝を申し上げます.

文 献

- 1) V. I. Kopp, B. Fan, H. K. M. Vithana and A. Z. Genack: "Low-threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals," *Opt. Lett.*, **23** (1998) 1707-1709.
- 2) M. Ozaki, Y. Matsuhisa, H. Yoshida, R. Ozaki and A. Fujii: "Photonic crystals based on chiral liquid crystal," *Phys. Status Solidi A*, **204** (2009) 3777-3789.
- 3) H. Takezoe, N. Y. Ha, M. H. Song, S. M. Jeong and B. Park: "Tuning laser light from liquid crystal lasers," *Liquid Crystal Microlasers* (Transworld Research Network, Kerala, India, 2009) Chap. 4.
- 4) T. Manabe, K. Sonoyama, Y. Takanishi, K. Ishikawa and H. Takezoe: "Toward practical application of cholesteric liquid crystals to tunable lasers," *J. Mater. Chem.*, **18** (2008) 3040-3043.
- 5) A. Chanishvili, G. Chilaya, G. Petriashvili, R. Barberi, R. Bartolino, G. Cipparrone, A. Mazzulla and L. Oriol: "Lasing in dye-doped liquid crystals: Two new strategies of tuning," *Adv. Mater.*, **16** (2004) 791-794.
- 6) A. Chanishvili, G. Chilaya, G. Petriashvili, R. Barberi, R. Bartolino, G. Cipparrone, A. Mazzulla and R. Gimenez, L. Oriol and M. Pinol: "Widely tunable ultraviolet-visible liquid crystal laser," *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 051107.
- 7) K. Sonoyama, Y. Takanishi, K. Ishikawa and H. Takezoe: "Position-sensitive cholesteric liquid crystal dye laser covering a full visible range," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (2007) L874-L876.

(2009年7月1日受理)