

(4) サブテーマ2：有機薄膜を用いた分布帰還集積型可変波長レーザーの開発

研究機関 九州大学、(株)正興電機製作所、(財)福岡県産業・科学技術振興財団

①研究概要

従来より、有機レーザー色素は可変波長レーザーの媒質として、色素溶液の形で盛んに研究・利用されている。しかしながら、こうした液体レーザーは色素交換作業に手間がかかるため、有機プラスチックやガラスなどのアモルファスのマトリクスに色素をドープした固体色素レーザーの研究開発も行われている。色素レーザーは色素の交換でもっとも広い波長をカバーできるが、固体色素レーザー開発には以下のような深刻な問題がある。

レーザー結晶を使う他の固体レーザーではレーザー結晶の交換の必要性がないが、有機色素には耐性寿命があり、繰り返しの利用では交換が必要となる。

固体ではレーザー共振器を構成する上でレーザー媒質の光学研磨が必要となり、色素交換の必要性からレーザー固体の均一性も必要になる。これより循環系の液体型レーザーよりコスト高となる。

しかし、薄膜化して光導波路化することで、こうした問題の解決が期待できる。本テーマでは薄膜化が容易な有機レーザー色素と高分子マトリクスを用い、薄膜化後の集積化技術の開発や集積型レーザーの性能向上も目的とした。有機色素をプラスチック封入したレーザーは従来から研究開発されているが、本研究ではスピコート技術を用いてレーザー媒質を薄膜化し、この薄膜をベースに集積型可変波長レーザーの集積化技術について研究する。フェーズ I に於ける本研究の目標は、まず有機色素レーザーの固体色素薄膜を実際に作製し、導波型レーザーとして発振させて特性を得ることである。主な目標を示す。

プラスチック等でレーザー色素固体薄膜を作製し、さらにそれを導波路化する。

色素フィルムをレーザー励起することでレーザー発振させる。導波路化することでレーザー発振エネルギーの低しきい値化 (1 mJ 以下) を目指す。さらにスペクトル幅を 0.1~0.2nm 程度に狭帯域化する。

②フェーズ I に於ける取り組み (H9 年 1 2 月~H 1 2 年 3 月)

②-1 研究方法

1) 色素をドープしたプラスチック薄膜の成型

色素を薄膜化した場合、その薄膜上に共振器構造を構成するには分布帰還 (DFB: Distributed FeedBack) 構造がもっとも有効である。図 4-1 にその原理を示す。この方法では光導波路の上に周期構造を構成することで光共振器を構成できるため、外部に共振器を用いる必要が

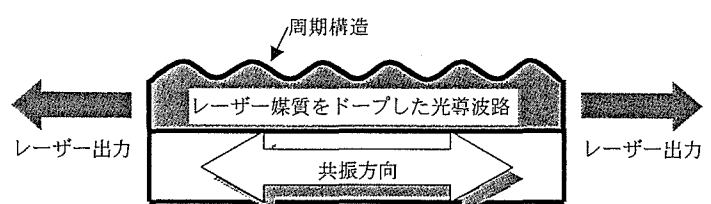


図 4-1 分布帰還導波型レーザーの原理

ない。このため、高精度のレーザー媒質加工・研磨を用いずに複数の色素を簡単に交換できる色素レーザーが実現できる。

まず、色素薄膜による導波路の作製を行った。有機色素をドーピングするマトリクスには光学特性の良好なプラスチックであるポリメタクリル酸メチル(PMMA, Poly-methylmethacrylate)を用い、これをガラス基板上にスピコートすることで薄膜化した。PMMAは光透過性・等方性に優れ、紫外線暴露による透明性の劣化に関しても耐久性が高い。薄膜の作製法についてはあらかじめ重合済みのPMMAを有機溶媒にレーザー色素と主に溶かし、これをスピコートする溶媒法と、単量体であるメタクリル酸メチル(MMA)をレーザー色素溶液と混合し、重合開始剤を加えてラジカル重合して、重合が完了する直前にスピコートを行う重合法の2つを試みた。

その結果、溶媒法では使用する溶媒の量が多くなって膜質が劣る傾向にあったことから、薄膜作製は重合法によって行うこととなった。

作製手順を以下に示す。まず、市販のPMMA試薬を減圧蒸留して重合禁止剤を除去し、その後重合開始剤をMMA1mL当たり0.4mg添加する。

色素を混合するため、Rhodamine590の高濃度エタノール溶液と混合した後、72℃一定で加熱してラジカル重合させた。

重合は溶媒や色素の量などにもよるが、1~3時間程度で粘度の高いプレポリマー状態となる。薄膜成型はこの状態でスピコーター(MIKASA 1H-D3)を用いて行った。スピコート条件は1000~3000rpm、20~40秒で、厚さ数 μm の薄膜がガラス基板上に生成される。さらに恒温炉(デンケン社 KDF75)で薄膜を70℃で20時間アニール処理を行うことで重合を完了させた。

固体色素レーザーでは薄膜に於ける色素濃度の制御が重要となる。また、導波路として機能する薄膜のためには膜厚と屈折率の測定が重要となる。この段階では膜厚を触診式表面走査器(小坂研究所 SE-1100)によって測定した。スピコート後の膜を一部除去し、この部分のプロファイルを測定した結果、2~7 μm の膜厚であることが分かった。

薄膜の膜厚を測定後、薄膜の分光透過率を分光光度計(島津製作所 UV-160)で測定し、 $T = \exp(-\sigma NL)$ の式より色素濃度を測定した。ここで、 σ は各波長における色素分子の吸収断面積(cm^2)、 L は膜厚(cm)である。

屈折率の測定はフェーズIでは主にエリプソメーターを使って測定を試みたが、測定精度が悪く、膜の表面の凹凸などにより結果が大きく左右された。フェーズIIではプリズムカプラー(Metricon モデル2010)を用いて導波路の膜厚・屈折率を測定できるようになった。

2) 光干渉型DFBによるレーザー発振実験

図4-2に光干渉型のDFBレーザー発振実験装置図を示す。

励起光源としてはフラッシュランプ励起の Q スイッチ Nd:YAG レーザー (Continuum, Surelite-I) の第二高調波 (SHG, 波長 532nm) を用いた。励起パルスのエネルギーは最大 10mJ、パルス幅は 5ns 程度で、空間フィルターを通した後、シート状に整形して、Al コートミラーを直角にマウントした色素フィルムに入射した。フィルムに直接入射した励起光と Al ミラーにより反射された励起光は入射角 $\pm\theta$ で干渉することで励起光強度の周期構造がフィルム上に形成され、ゲイン型の DFB レーザーが構成される。レーザー光出力はフィルムの両端から放射され、その波長 λ は $\lambda = n_{eff} \lambda_p / m \sin \theta$ で与えられる。ここで n_{eff} は導波路モードの実行屈折率、 λ_p は励起光波長、 m はブラッグ反射の次数である。入射角 θ はフィルムとミラーを同時に回転させることで変化でき、波長可変が可能である。レーザー出力は分光器およびフォトダイオードで測定し、各種評価を行った。

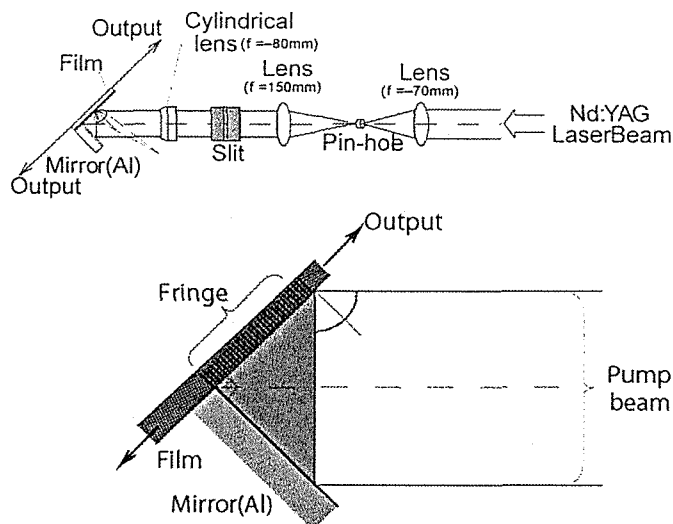


図 4-2 光干渉 DFB レーザーの実験装置

3) 構造型 DFB 色素導波路の作製技術の開発

フェーズ I でこれまで行っていた光干渉型 DFB はコヒーレンスの高いレーザー光でしか励起できず、干渉露光を行うため光学系も必要とした。そこで、光干渉を利用しない、あらかじめ回折格子構造を色素フィルム上に刻み込む技術の開発をフェーズ I の最後で試みた。PMMA が紫外光の照射で低分子化し、屈折率やウェットエッチング速度が変化することを利用して回折格子構造を構成することを試みた。図 4-2 で Nd:YAG レーザーの FHG(266nm) を SHG の代わりに用いることで DFB 構造を作製できる。

②-2 結果および考察

1) 色素をドーパしたプラスチック

薄膜の成型と薄膜評価

作製された膜の膜厚プロファイルを触針型表面プロファイラーで測定した結果、前述のスピンコート条件化で平均膜厚は

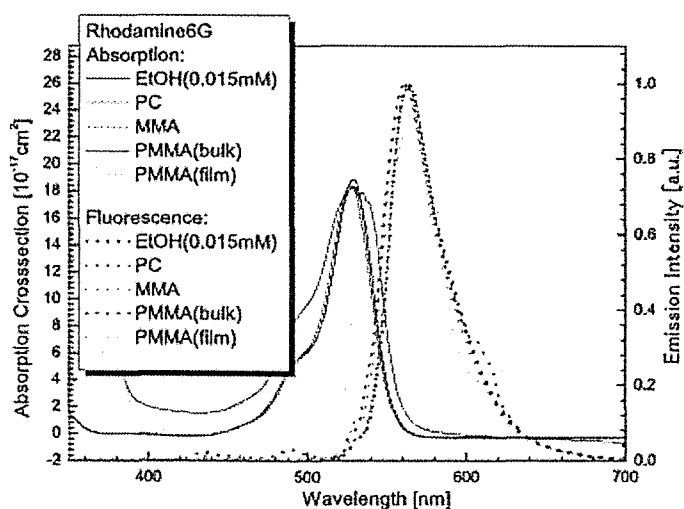


図 4-3 Rhodamine590 (Rhodamine6G) を用いた色素薄膜の吸収 (左側) 蛍光特性 (右側)

色素薄膜以外に PMMA バルク (bulk)、MMA 溶液 (MMA)、炭酸プロピレン溶液 (PC)、エタノール溶液 (EtOH)

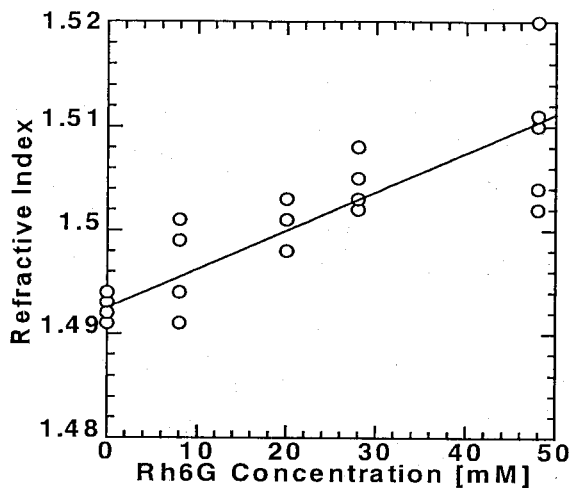


図 4-4 Rhodamine590 の添加による PMMA の屈折率変化

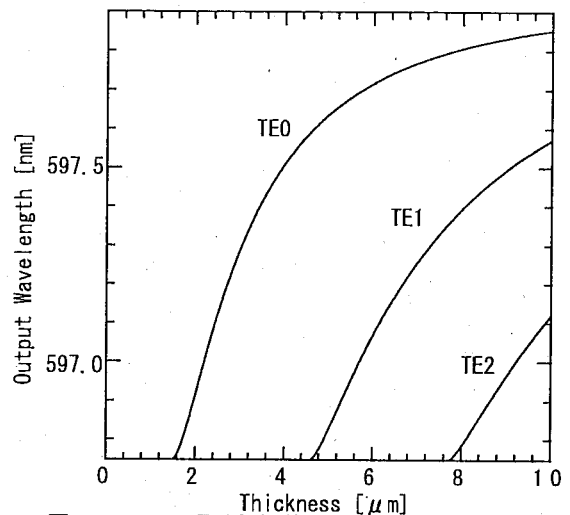


図 4-5 屈折率差 0.03 の導波路における導波モードと発振波長

2 ~ 7 μm の範囲となった。プロファイルは 100 nmp-p 程度の滑らかな膜厚のうねりが見られる場合もあったが、総じて表面は滑らかで良好な膜質が得られた。平均膜厚はプレポリマーの重合状態、スピコート速度で変化し、前者のモニタリングが困難であったため、膜厚の制御についてはまだばらつきが存在する。作製された色素薄膜の蛍光・吸収スペクトルの一例を図 4-3 に示す。吸収スペクトル(実線)は吸収断面積に換算し、蛍光強度(破線)は規格化されている。吸収スペクトルと膜厚から計算された膜中色素分子濃度は、スピコートする直前の溶液色素濃度の 5 ~ 10 倍と高く、スピコート時およびその後のアニールで相当量の MMA モノマーが蒸発していると思われる。また、後述するように、実験でレーザー発振が得られた膜の色素濃度は 20 ~ 40 mM (1M は 1 mol/L) 程度で、これは Rhodamine590 による液体色素レーザーで用いられるエタノール溶液の最適濃度より約一桁高い。

高濃度が必要となった原因としては、膜厚が数 μm と非常に薄い導波路を横励起する上で、吸収長を膜厚オーダーにする必要があるためである。図 4-3 の film 濃度も高濃度となっており、Rhodamine590 薄膜の蛍光強度のピーク波長はエタノール溶液のそれよりも 10 nm ほど長いことがわかる。このように薄膜型の固体色素レーザーでは波長域の長波長へのシフトが数多く見られた。高濃度化することでレーザー色素のクエンチングや自己吸収などの問題が予測され、発振効率も液体色素レーザーほど高くない可能性を示している。この問題を解決するには縦励起の採用など、この段階ではかなり技術的に困難な方法を用いる必要がある。

薄膜を導波路化するためには、膜厚以外に屈折率制御が必要である。フェーズ I では主に図 4-4 に示す様な色素添加による屈折率増加現象を利用し、基板にはスライドガラス ($n > 1.52$), FSL5 ガラス ($n = 1.486$), PMMA ($n = 1.489 \sim 1.493$) を用いた。図 4-5 に計算例を示すように、単一波長でレーザーを発振させるには単一導波モードの導波路を構成する必要があり、膜厚 4 μm で単一導波路とするためには色素ドーピングフィルム(コア層)と基板

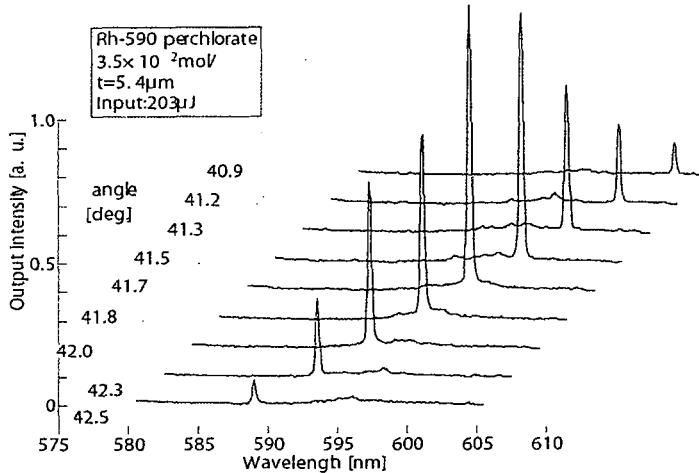


図 4-6 光干渉型 DFB による波長同調例

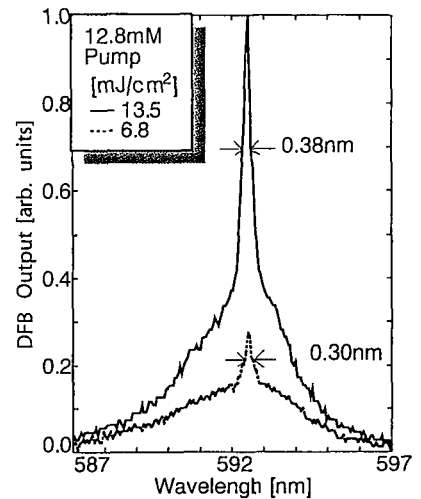


図 4-7 光干渉型 DFB による発振スペクトル例

(クラッド層)間の屈折率差 Δn を 0.003 に押さえなければならない。最終的にフェーズ II では色素添加による屈折率変化を考慮しながら、HEMA の添加量を調整して膜厚 2~5 μm で単一導波モードを実現するように屈折率を制御した。

2) 光干渉型 DFB 色素レーザーの特性調査

図 4-6 に光干渉入射角を変化させて得られた光干渉型 DFB(Optical Interference DFB)レーザーの同調特性を示す。ここで色素濃度は 35mM, 膜厚は 5.4 μm , 励起光入力 は 203 μJ である。入射角を 40.9 度から 42.5 度に変えることで発振波長が 603nm から 589nm まで同調できていることがわかる。このサンプルはシングルモード導波路であり、マルチモードである場合、モード数に応じたピークが同時に発振する。発振時のスペクトル幅の例を図 4-7 に示す。色素濃度は 12.8mM、励起領域の大きさは 0.5 \times 20 mm^2 で、励起エネルギーは 1.35mJ、680 μJ である。図のように一部のフィルムでは大きな指向性の強い背景放射である ASE(Amplified Spontaneous Emission)が見られたが、ASE がほとんど見られないものもあった。スペクトル幅は 30~40pm 程度である。

図 4-8 にレーザーの入出力特性の一例を示す。同じ膜について次節で述べる構造型 DFB と光干渉型 DFB を用いた場合の励起光エネルギーと色素レーザー出力エネルギーがプロットされている。図より得られる光干渉型 DFB レーザーの発振しきい値は 175 μJ 程度で、スロープ効率は 6.8% である。

このように光干渉型 DFB 導波路色素レーザーではレーザー発振を得ることに成功し、レーザー発振しきい値 50~200 μJ , スペクトル幅 0.3nm 程度と、ほぼ目標を達成することができた。

最後に色素の耐性寿命の測定結果を図 4-9 に示す。色素濃度 12.8mM の薄膜を 2 種類の励起フルエンスで励起して、最初のレーザー出力が半減するまでのショット数を測定し

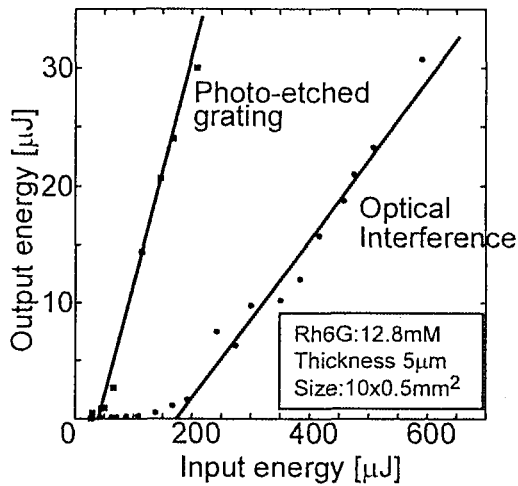


図 4-8 光干渉型 DFB および構造型 DFB による、励起光エネルギーに対する出力エネルギー特性

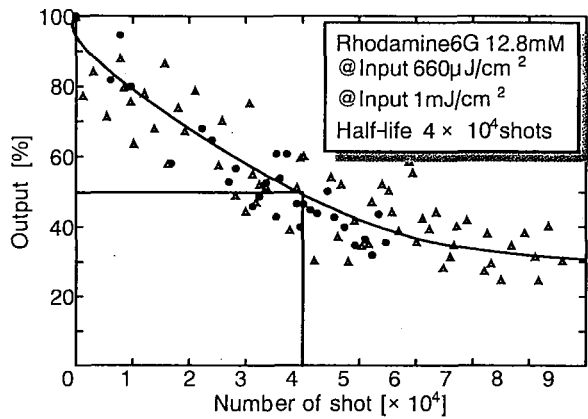


図 4-9 光干渉型 DFB の寿命特性 試験の結果例

た。このショット数を寿命とすると、Rhodamine590 の色素寿命は約 4 万ショット程度で、励起フルエンスが薄膜化で小さくなることで、色素寿命が改善されていることがわかった。構造型 DFB 色素導波路の作製技術の開発

図 4-10 は導波路フィルム上に DFB 構造を作製し、532nm のレーザーパルスで励起した場合のスペクトルプロファイルである。同じフィルムを用いた光干渉型 DFB レーザー発振(a)に比べ、ASE の強度が弱く、スペクトル幅がより狭帯域化されたレーザー出力が得られている。図より 0.1nm 以下のスペクトル幅も得られており、構造型 DFB を用いることによってスペクトル特性を改良できることが十分期待できる。さらに図 4-8 により、構造型 DFB レーザーのしきい値は約 30J で、光干渉型の 1/3 程度まで低減化できた。これらの結果より構造型 DFB の導入によりレーザー特性が向上することが明らかになったが、一方で DFB 構造のピッチが一定で波長同調がほとんどできないことが問題であった。

③フェーズ II に於ける取り組み(H12年4月～H14年11月)

③-1 目的および目標

集積型可変波長レーザーを製品化する上で、フェーズ I で評価した低いしきい値やスペクトル幅の改善の他に、本来レーザー色素を交換することで期待される広い波長域などを達成する必要がある。フェーズ II では、フェーズ I より研究を行ってきた光干渉型 DFB の評価を引き続き行うと同時に、特に波長域の拡張を中心に行った。固体導波型の色素ドーピングプラスチック導波路では液体レーザーと異なる

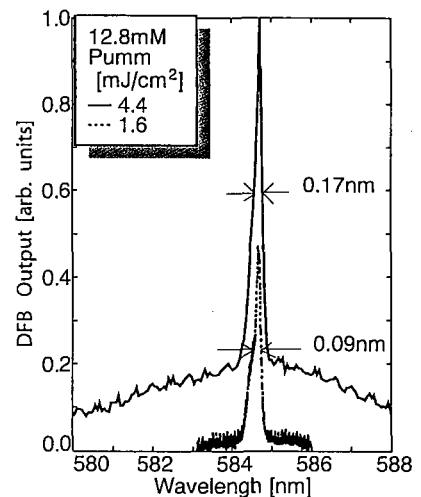


図 4-10 構造型 DFB による発振スペクトル例

る色素濃度が必要になると同時に容易に濃度調整ができないため、色素ごとに綿密な調査が必要となる。同時に光干渉型 DFB については試作器を作製し、その性能が十分であるか性能の評価を行う。また、フェーズ I の最後で開発を行った構造型 DFB についても作製技術を完成することで試作器開発を行った。前節で指摘した、構造型 DFB の色素レーザーの波長が固定される問題については、可変波長をデジタル的に行うと言った全く新しい発想が提案され、このコンセプトをもとにすることで構造型 DFB 色素レーザーでも可変波長レーザーとして位置づけることが可能となった。これより、フェーズ II で行った研究テーマを上げると、

- 集積型色素レーザーチップの広帯域化を光干渉 DFB については行う。
- ストリップ型導波路および構造型 DFB レーザー作製のための技術開発を完了する。
- 導波型色素レーザーチップを用いた、レーザーシステムの試作をした。
- 実用化に必要なと思われるレーザー性能の数値目標の達成。

となる。

具体的には光干渉型 DFB および、フェーズ II で技術開発を行う新しい構造型 DFB の両技術について試作器開発を行い、その両方またはどちらか一方の数値目標の達成を目指した。実用化レベルとしては以下のような数値目標を掲げた。

レーザー媒質の導波路化とそれに伴う高効率化で、小型のレーザーシステムを実現するため、 μJ オーダーの低しきい値を目指す。分光応用を考え、レーザースペクトル幅を 0.1nm 以下に狭帯域化する。レーザー色素が可変波長であることを利用し、発振波長域として $400\sim 800\text{nm}$ をカバーする。レーザー媒質寿命を実用上問題ないレベルにまで伸ばす。具体的には 100 万ショットを一つの目安とする。

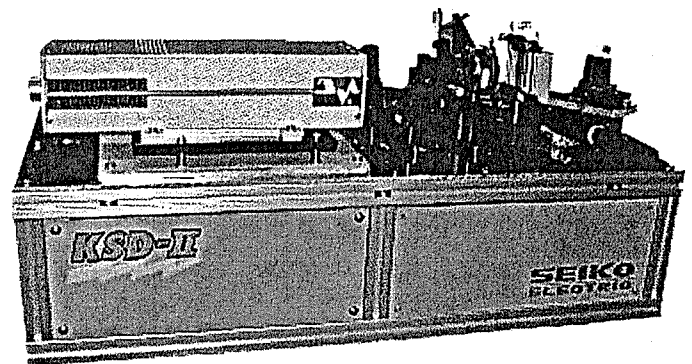


図 4-1-1 試作レーザー (KSD-1) の外観

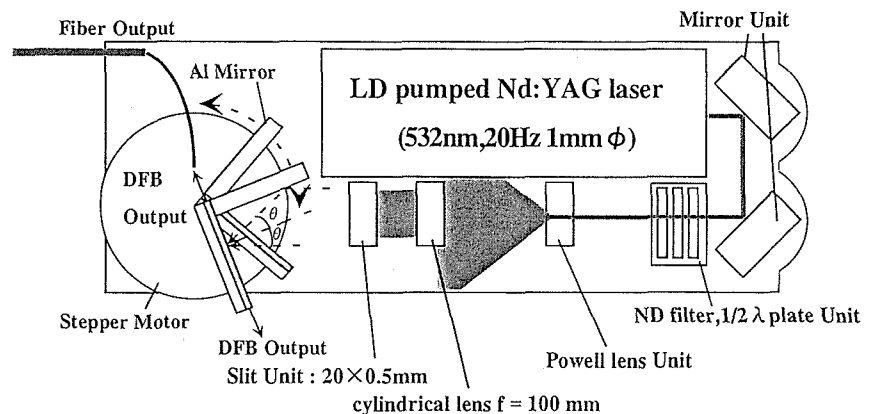


図 4-1-2 試作レーザー (KSD-1) のブロック図

③-2 研究方法および結果

1) 光干渉型 DFB レーザーの特性調査および可変波長域の拡張

フェーズ I ではレーザー色素は、ほぼ Rhodamine590(Rhodamine6G)のみについて研究を行った。フェーズ I では屈折率 1.48 の FSL5 ガラスを基板に用いていたが、複雑な導波路を作製することや、より小さな屈折率差 Δn を得るために、フェーズ II では MMA に 2-2 メタクリル酸ヒドロキシエチル(HEMA)を加えた共重合ポリマーを用いて屈折率を細かく制御した。これによりレーザードープフィルムの導波路特性を調整することが可能となるため、レーザー特性の改善が期待された。同時に、より広帯域のレーザー発振域を得るため、対象としたレーザー色素の種類を増やし、調査を行った。

光干渉型 DFB については、フェーズ I で基本的な技術が完成していたことから、平成 12 年に光干渉型 DFB を用いた最初の試作器(KSD-1)を完成させた。レーザーの外観を図 4-1-1 に、ブロック図を図 4-1-2 に示す。励起源には半導体レーザー励起の Q スイッチ Nd:YAG レーザー(タレスレーザー製, DIVA-II, パルスエネルギー 8mJ(波長 532nm), 繰り返し 20Hz, パルス幅 5ns)を用いることで、全体をテーブルトップサイズ(80×40cm)に納めている。励起光学系を短くし、励起ビーム強度分布を均一にするため、パウエルレンズとシリンドリカルレンズを用いてビームをシート状に整形し、薄膜に角度 θ で入射することにより DFB レーザー出力を得る。同調はステップモーターを用いて、550nm から 800nm を自動同調することを可能とした。

まず、色素の種類を増やすことによる可変波長域の拡大であるが、図 4-1-3 に最終的に光干渉 DFB で得られた全波長域を示してある。KSD-1 が用いた 532nm 励起では、目標とした 560nm~800nm をはるかに超えた波長 1100nm まで波長域を拡げることに成功した。

しかしながら、一部の色素、特に長波長側の色素はしきい値が Rhodamine590 に比べ高く、逆に変換効率は劣っていたため、これからも特性の改善が必要となる。また、導波路モードなどを改善した結果、KSD-1 における Rhodamine590 の発振しきい値は $57 \mu\text{J}$ ($570 \mu\text{J}/\text{cm}^2$)程度まで低減が可能であった。一方色素の寿命に関しても LSD798 で 100 万

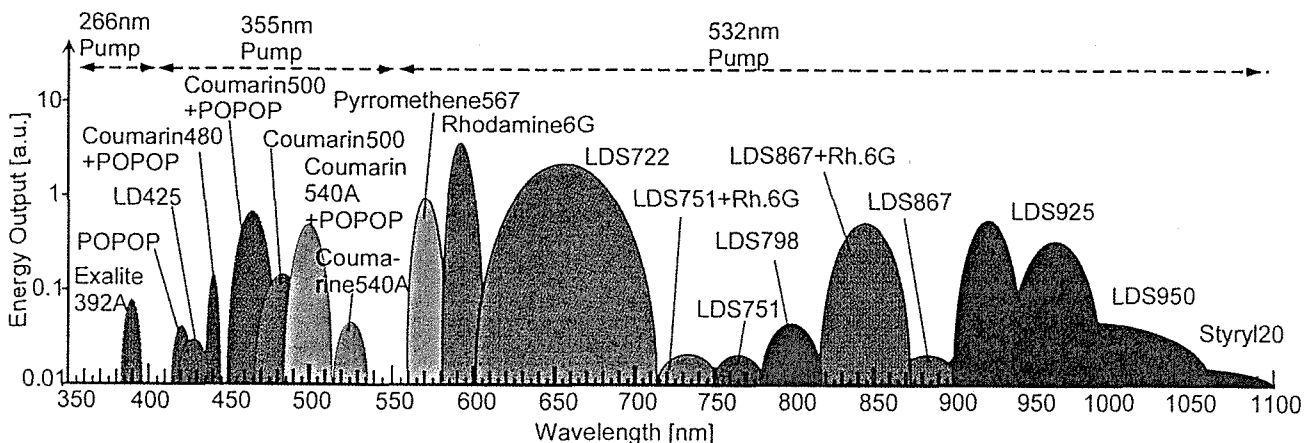


図 4-1-3 光干渉 DFB レーザーによる広帯域発振

ショットの寿命を確認したが、ほとんどの色素では寿命は数千～数万にとどまる形となった。光干渉DFBの波長域を短波長域に拡げるため、DIVA-IIにTHG出力結晶を追加して、光学系を工夫したKSD-2を平成13年に試作した。外観は図4-14に示した通りで、光学系にアクロマティックなミラーを用い、SHG/THGがともに用いられるように設計した。

また、励起レーザーを下部に埋め込むことで全体を小型化したシステムとなっている。このレーザーを用いて図4-15の355nm励起で波長400nm～540nmの領域の調査を行った。

その結果波長410nmから540nmで発振する色素を確認でき、当初目標だった400～800nmはほぼ達成できた。

しかしながら、355nm励起の固体色素レーザーは調査の結果非常に色素寿命が短く、もっとも長い物でも1000ショット程度と、実用化にはまだまだ問題が多いことがわかってきた。この問題はフェーズIIIでも引き続き改善を試みる予定である。

2) ストリップ型導波路および構造型DFBレーザー作製のための技術開発

フェーズIIでは、これまで固定波長のため波長可変性に乏しいと思われていた構造型DFBについて、「少しずつ異なる波長を組み込んだ構造型DFB3次元導波路を多数並べることにより、離散的ではあるが波長同調が可能である」という提案を行い、そのための技術開発をフェーズIに続けて行った。

光干渉型DFB色素レーザーは可変波長であるものの、励起光源が狭帯域・可干渉である必要や、Alミラーが必要であること等から、レーザーとしての集積度はまだ低い。

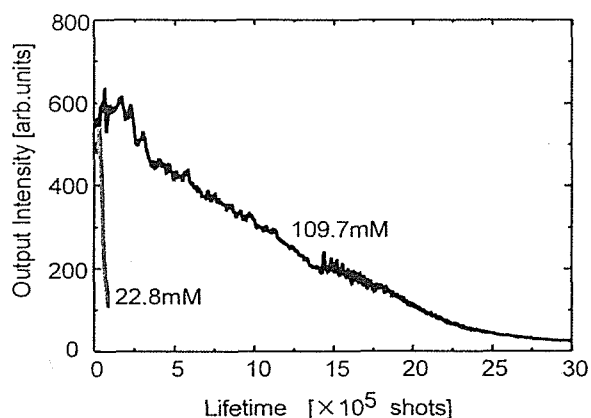


図4-14 LDS798(濃度22.8mM, および109.7mM)の寿命試験結果

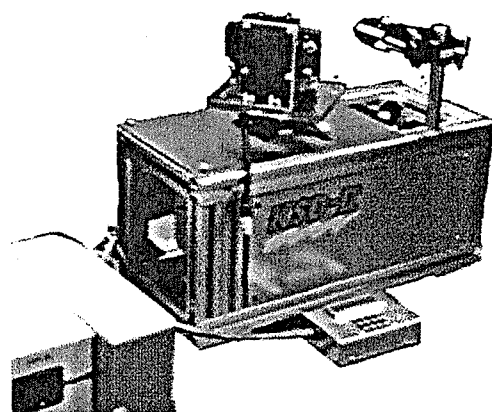


図4-15 試作レーザー2号器(KSD2)

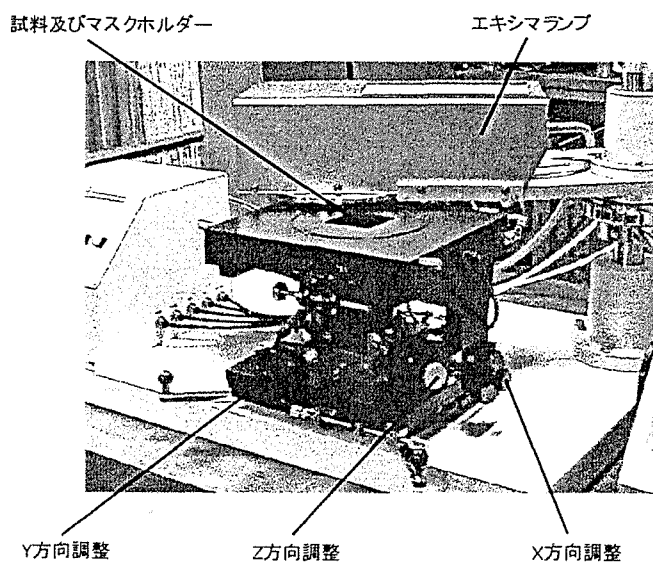
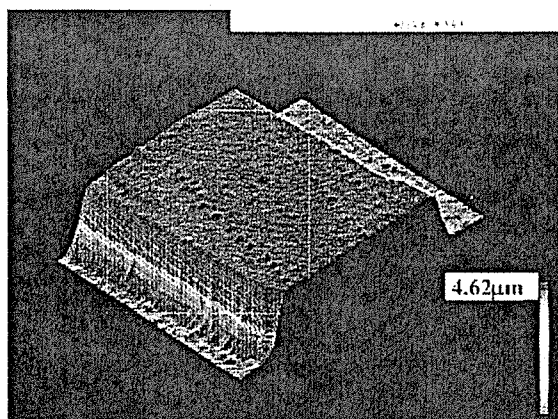
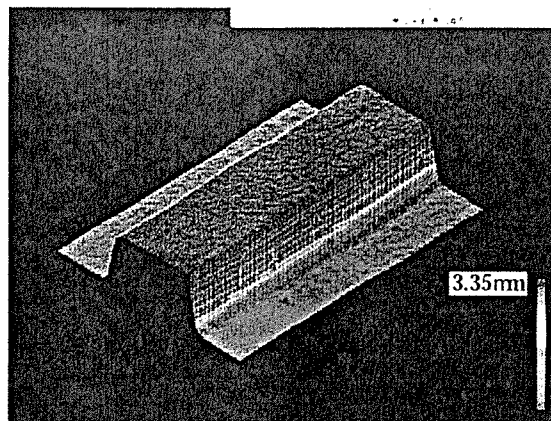


図4-16 導波路作製用エキシマランプ露光装置



100 μm 幅ストライプ



50 μm 幅ストライプ

図 4017 222nm 光露光及びウェットエッチングによるストリップ型導波路の導波路プロファイル(マスク幅 100 μm のものが左側、50 μm のものが右側)

これらの問題を解決するため、1) ストリップ型導波路の作製技術と2) DFB 構造の焼き込み技術について研究を行った。PMMA は UV 光を吸収して低分子化し、有機溶媒によるエッチングスピードが増大する。そこで、スピコートで作製した薄膜に、パターンマスクを用いて UV 光による露光とウェットエッチングを行ってストリップ 3 次元導波路を作製した。

マスクのストライプ幅は 20~100 μm 、光源には図 4-16 のエキシマーランプ(ウシオ, UER-172/222/308, 放射強度 5~10mW/cm²)を用い、波長を 172, 222, 308nm で変化させて、露光時間は 60~120 分で行った。ウェットエッチングのエッチャントとしては酢酸エチルと酢酸イソアミルの混合液(1:9)を用い、液温 20 $^{\circ}\text{C}$ で 20~30 秒エッチングを行った後、酢酸イソアミル・純水の順でリンスした。このほかのエッチャントとしてはトルエン、キシレンなども調査も行った。露光波長は 222nm がもっとも良好な結果を示した、導波路のプロファイルをレーザー顕微鏡(キーエンス, VK-8510, Source LD $\lambda=685\text{nm}$)で観測した結果を図 4-17 に示す。エッチングの深さはそれぞれ 4.62, 3.35 μm であり、露光時間を長くしても深さは 5 μm 程度が限界であった。これは 222nm の PMMA における吸収長が短いことに起因すると思われる。1 μm より大きな凹凸は見られないものの、後述する発振実験では導波路側壁からの光の漏洩も観測されており、1 μm 以下の凹凸などに関しては改良の余地がある。また、導波路の幅は、100 μm ストライプで上部が約 85 μm 下部が約 115 μm であり、実際の断面は台形に近い。これは他のマスクも同様で、台形型となるのはマスクのストライプ幅が 20 μm 以上の場合のみであった。矩形プロファイルに近い結果を得るには、導波路の幅は 50 μm 以上必要であった。なお、この結果はスピコート後のアニール処理を十分に行ったことにより得られるもので、アニールが不十分な場合、導波路側面のエッチング速度はさらに速くなる。もっと深く・良好なエッチングを得るためには、露光波長をさらに最適化する必要があるであろう。

波長 266nm ではほとんどエッチングが確認できなかったことから、波長の候補としては 240~250nm 付近が好ましいと推測される。

構造型 DFB の作製行程では自由な回折格子ピッチが作製できる干渉露光を用いた。光学的回折格子構造の作製の手法としては、

- 532nm 光による熱的屈折率変化による DFB 構造を焼き込み
- UV 光の露光後にエッチングを行い、厚さ変調構造を焼き込む
- UV 光の露光による屈折率変化による屈折率変調型 DFB 構造

の 3 種類について予備実験を行い、特に後者 2 つによる DFB 構造が良好な結果を示した。

干渉露光でそのピッチを波長 1nm 相当以下の精度で決定するには、入射角についても 1/1000 度程度の精度が必要となる上、導波路の実行屈折率 n_{eff} も精度良く決定する必要がある。そこで図 4-3 の露光光学系の精度を改善した、図 4-18 を用いて nm 以下の精度で DFB のブラッグ波長を決定する手法を提案した。

UV 露光には Nd:YAG レーザーの第四高調波(FHG, 波長 226nm)を用い、同軸で第二高調波(SHG, 波長 532nm)を入射した。まず、SHG の $m=2$ の条件で光干渉型 DFB 出力を得て、目的の DFB 波長で発振させる。この時の角度のままに入射光を FHG に切り替えると、ブラッグ次数 $m=1$ の DFB 構造での露光が可能になる。

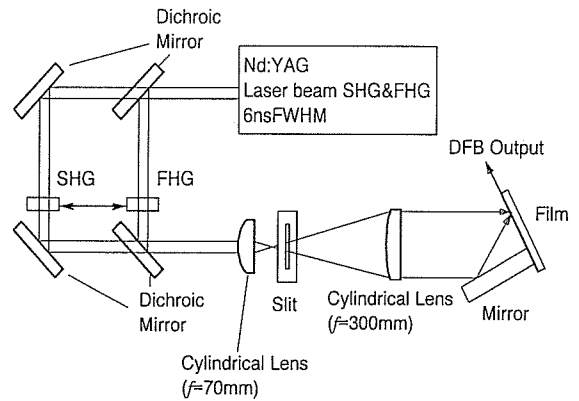
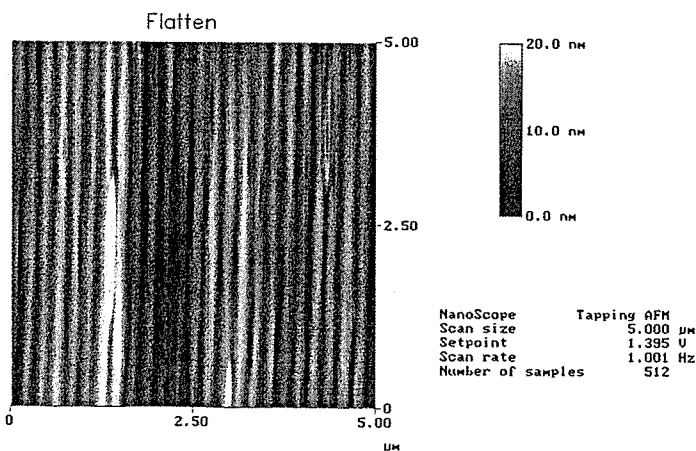


図 4-18 構造型 DFB 作製用 2 波長干渉露光装置の概念図



000125.004

図 4-19 エッチングされた DFB 構造の AFM 画像

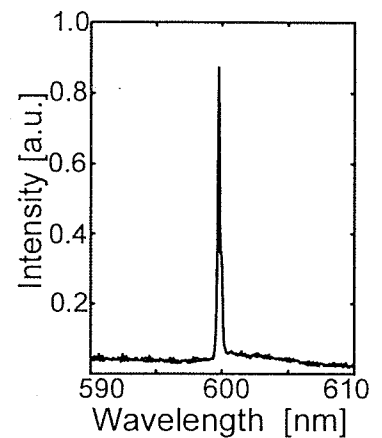


図 4-20 UV 干渉露光による構造型 DFB レーザーの発振スペクトルプロファイル

まず、ウエットエッチング後の表面を分子間力顕微鏡で見た結果について図4-19に示す。回折格子状の凹凸が確認でき、そのピッチは約200nmであった。これより、実際に周期構造が作製されていることが確認できたが、回折格子の溝の振幅は4nm程度であり、膜全体の厚さのふらつきよりもかなり小さい。

しかしながら、図4-20に示す様に、実験では0.1nm以下に狭帯域化された良好なスペクトルを得ることができた。DFBの反射率を実際に計算して確認したところ、深さ5nm、長さ1cmのDFBの反射率は4%となった。

次に、干渉露光のみを行いエッチングを行わない屈折率周期DFBとエッチングを行った場合の入出力特性を比較した(図4-21)。エッチング後は若干しきい値が下がっているものの、スロープ効率の低下も見られ、エッチングが色素ドーパ層を劣化させている可能性もある。理論的にも、266nmのUV光照射によるPMMA屈折率変化を0.00001として計算されるDFB反射率は22%/cmと大きく、現状では屈折率変化によるDFB構造が実際の構造型DFBレーザーの動作を決定しており、エッチングを行う効果は小さいことが推測される。

この結果より、以降の構造型DFBの作製ではエッチングを行わない屈折率変化型DFBを作製することとした。

最終的な構造型DFBレーザーアレイはウエットエッチングによる3次元導波路作製と干渉露光によるDFB構造作製の組み合わせで作製された。作製行程を図4-22に示す。先の提案を生かし、チップ上に非常に多数の構造型DFBレーザー導波路を集積化することで、いままでにない多重波長のレーザーアレイチップの作製が可能となる。

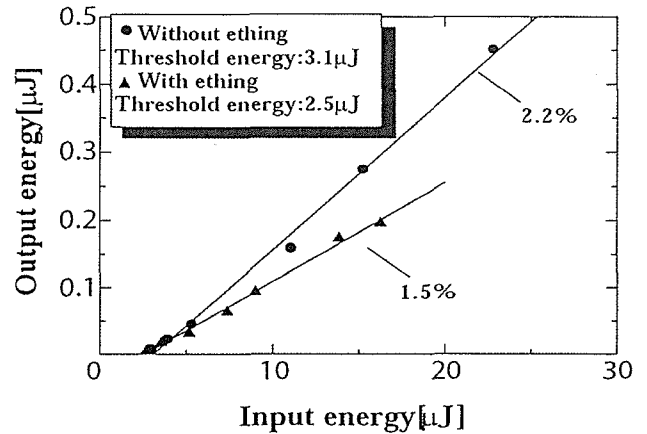


図4-21 エッチングを行う前後での印出力特性変化

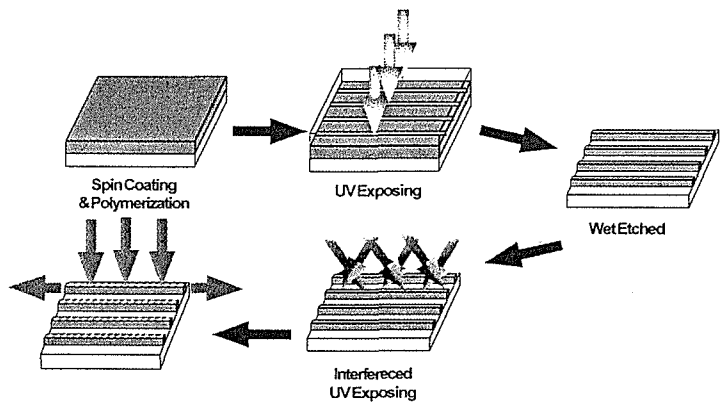


図4-22 光干渉型DFBの寿命特性試験の結果例

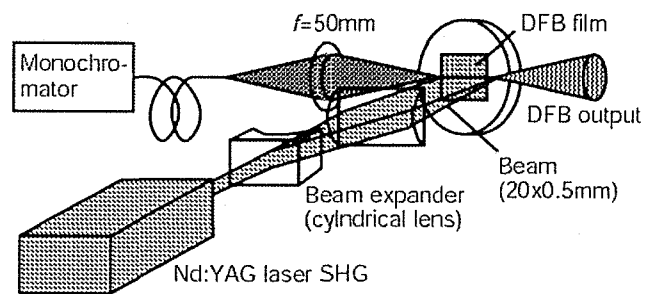


図4-23 構造型DFBレーザー励起実験装置図

3) 構造型 DFB 色素レーザーの特性調査

作製した構造型 DFB 導波路の発振評価実験装置を図 4-23 に示す。励起用レーザーにこれまで用いてきたフラッシュランプ励起 Nd:YAG レーザー(パルス幅 5ns, 最大出力 100mJ)以外に、半導体レーザー励起のマイクロチップ型 Cr:Nd:YAG レーザーを用いた。構造型 DFB 導波路では励起光は平行ビームにする必要がないため、光学系はさらに単純化が可能である。また、導波路の端面研磨技術についてもある程度の精度であれば可能になったため、出力ビームをコリメートすることも可能となった。レーザー特性の評価は、入出力特性、スペクトル幅、寿命特性、出力安定性などについて行った。

まず、図 4-24 にこれまでと同じフラッシュランプ励起の Nd:YAG レーザーを用いての入出力特性を示す。この結果より、発振しきい値は約 $3\mu\text{J}$ まで減少していることが分かる。このしきい値は非常に小型の半導体レーザー励起 Nd:YAG レーザーでも出力可能なエネルギーであるため、そうした小型レーザーで構造型 DFB 導波型レーザーを発振させてその特性を調査することにした。

実験装置図を図 4-25 に示す。レーザーには半導体レーザー励起のマイクロチップ Cr⁴⁺:Nd³⁺:YAG レーザー (Nanolase, Powerchip PNG-002025-040, 以降マイクロチップ Nd:YAG レーザー)

を用いている。このレーザーの最大出力は $35\mu\text{J}$ で、パルス幅は 0.5ns と短い。このため、さらにしきい値が減少することが期待された。まず、前述と同じ Rhodamine6G の構造型 DFB レーザーチップによる入出力特性を、図 4-26 に示す。発振しきい値に注目すると

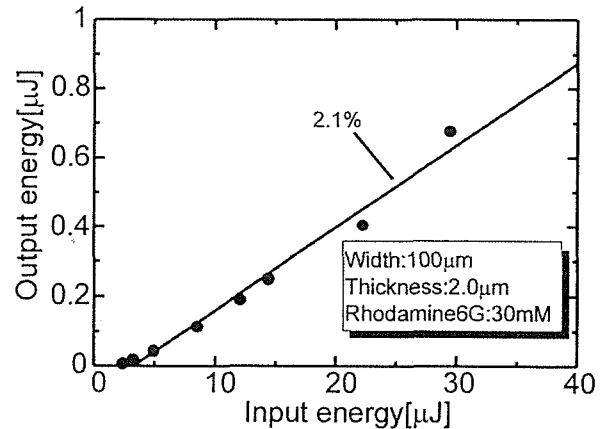


図 4-24 構造型 DFB レーザーの ns パルスレーザーによる入出力特性

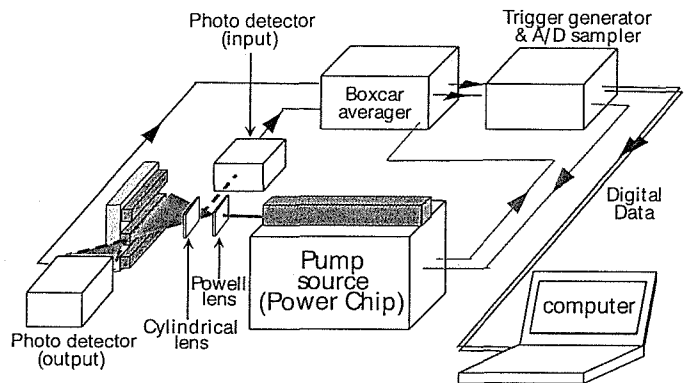


図 4-25 構造型 DFB レーザーの ns パルスレーザーによる入出力特性

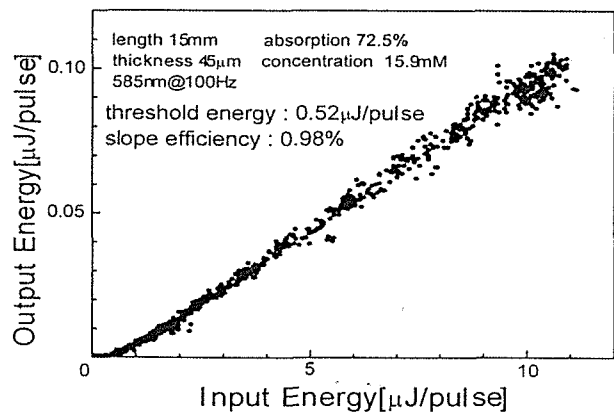


図 4-26 構造型 DFB レーザーのマイクロチップ Nd:YAG レーザーによる入出力特性

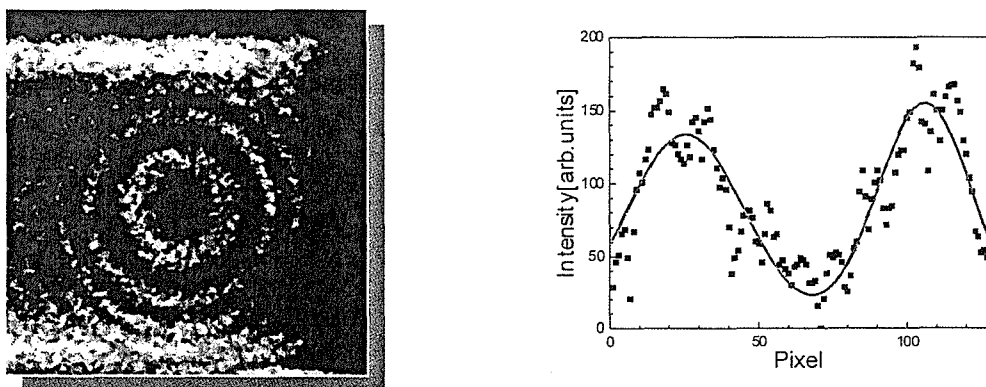


図 4-27 構造型 DFB 出力スペクトル
フリンジパターン (左) と水平強度プロファイル (右)

わずかに $0.52 \mu\text{J}$ まで減少しており、ほぼパルス幅の比率にあわせてしきい値が下がっていることが分かる。(すなわち、しきい値のピーク出力は同等)

問題としては発振効率が 1% を割っていることがあげられる。これはその後実用化を考えたときに大きな問題となっていた。Rhodamine590 以外にも Pyrromethenr567, DCM, Rhodamine640, LDS722 などについても入出力特性を取ったところ、そのほとんどで発振しきい値は $1 \mu\text{J}$ 以下となり、スロープ効率は Pyrromethene567 が 2.2% あるものの他は 1% 前後であった。

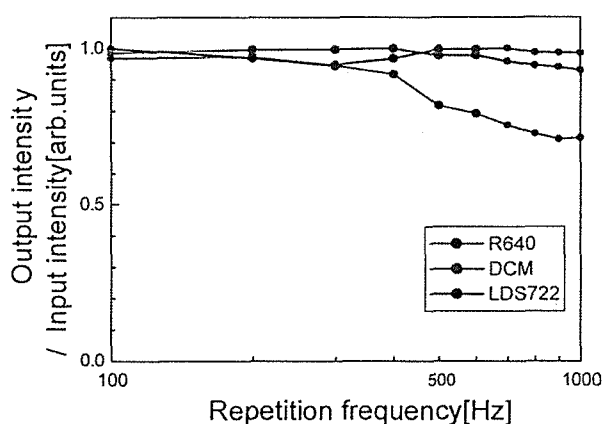


図 4-28 高繰り返し動作時の出力変化

次に、発振スペクトル幅を見積もった。分光器の測定限界が 0.1nm であるため、固定エタロン ($\text{FSR}=1\text{cm}^{-1}$) を用いてフリンジパターンを測定してスペクトル幅を計算した。エタロンを透過後に得られるフリンジパターンと、中心部の水平プロファイルを図 4-27 に示す。水平プロファイルを解析することで得られたスペクトル幅は 36pm で、光干渉 DFB など得られている 0.1nm (100pm) より狭帯域化されている。これは構造型 DFB の結合係数が光干渉のそれよりも向上しているためである。当初の目標値が 100pm であったのでこの時点で当初目標を大きく上回る性能を達成できた。

励起源のマイクロチップ Nd:YAG レーザーはパッシブ Q スイッチ方式のレーザーで、半導体励起により $100 \sim 1000\text{Hz}$ 高繰り返し動作が可能である。そこで、構造型 DFB レーザー導波路の高繰り返し動作について調べた。図 4-28 は Rhodamine640, DCM, LDS722 のパルス出力エネルギーの励起光繰り返し周波数に対する変化を示したものである。色素チップは冷却などいっさい行われていないにもかかわらず、DCM や LDS722 では繰り返し 1kHz 程度までは出力の減少はほとんど見られない。

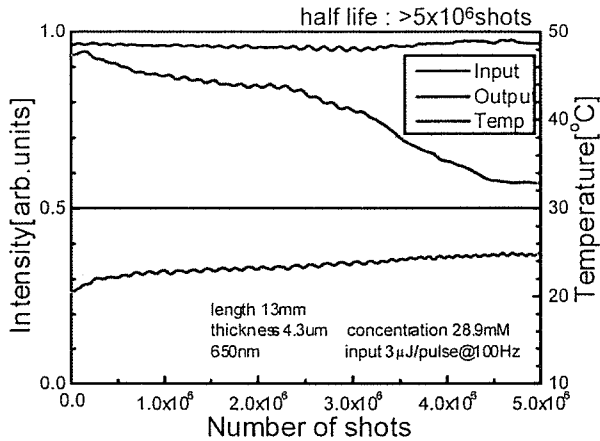


図 4-29 構造型 DFB 寿命特性
(Rhodamine640 で 500 万ショット)

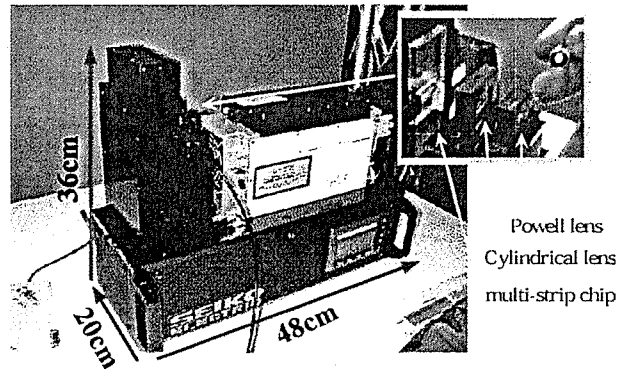


図 4-30 試作 3 号器 (レインボーレーザー) の外観 (上) 及び励起のアライメント概念図 (右上)

これは励起光強度が μJ オーダーと低く励起光による熱の影響が減少したこと、薄膜上の熱が速やかに基板に放熱されるためと考えられる。Rhodamine640 では 500Hz 辺りから出力が落ち始め、1kHz では 100Hz の 70% 程度の出力となった。その後周波数を 100Hz にすると出力が元に戻ることから、この出力減少は三重項状態に於ける自己吸収などが考えられる。また、こうした高繰り返し運転下でも、パルス間の出力エネルギーのばらつきは標準偏差で $\pm 0.6\%$ 程度で、励起源の Nd:YAG レーザーのばらつき $\pm 0.5\%$ から見ても、非常に高い安定性を示した。

ばらつきは色素によっては、最大で 2% 程度になったが、将来的にはもっと改善が可能であると思われる。

マイクロチップレーザーによるしきい値の低減でもっとも効果があったのは色素チップの長寿命化であった。

図 4-29 にマイクロチップ Nd:YAG レーザーで励起した Rhodamine640 ドープの構造型 DFB レーザーの寿命試験結果を示す。励起エネルギー $3\mu\text{J}$ において、固体色素としてはこれまでに例を見ない 500 万ショットの寿命を達成した。これは 100Hz 動作で 10 時間以上に相当し、十分実用に耐える寿命であるといえる。他の色素についても Rhodamine590 で 280 万ショットなどの長寿命を得ることができた。

4) 構造型 DFB レーザーの試作器作製

開発した構造型 DFB 色素レーザーチップを励起する試作レーザー装置として、ksd-3 (レインボウレーザー) を製作した。構造型 DFB レーザーチップのしきい値が $1\mu\text{J}$ をはるかに下回ることによって、半導体レーザー励起のマイクロチップ Cr:Nd:YAG を用いた高繰り返し・小エネルギーのレーザー (前節参照) を組み込んだ。

ksd-3 の外観と励起部の写真を図 4-30 に示す。レーザーの全寸法は電源も含めて $48 \times 20 \times 36\text{cm}$ とラップトップサイズとなった。励起光はパウエルレンズで横方向に拡張さ

れているが、ビームを平行にコリメートする必要がない。出力は光ファイバーの形で取り出した。後述するようにしきい値が $1\mu\text{J}$ 以下となり、更に小型の励起源も使用可能となったため試作した、パームトップサイズの4号試作器の写真を図4-31に示す。励起光レーザーの出力は $4\mu\text{J}$ であるが、十分に色素レーザーの発振が得られる。

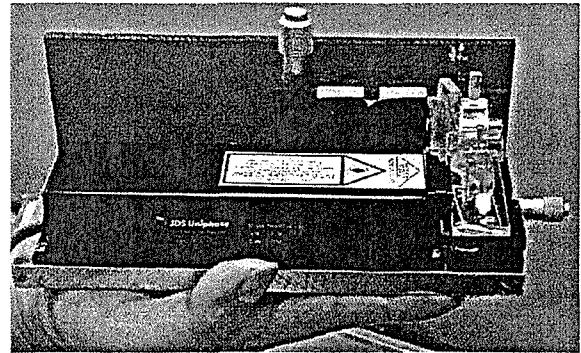


図4-31 試作4号器(パームトップレーザー)の外観

但し、このレーザーの出力は $1\mu\text{J}$ 以下であるため、出力が要求されない一部の分光分野などに応用が限定されている。しかし、小型化・低価格化が可能であるため、いままでレーザーを用いることを前提にしなかったような新しい応用についても期待ができるであろう。

③-3 考察

1) 光干渉型DFBレーザーの特性調査および可変波長域の拡張

フェーズIより開発を続けてきた光干渉型レーザーの特性評価を行った。結果を表4-1にまとめている。光干渉型DFBの特徴は入射角を変えることで連続的に波長が変化することで、また、色素チップも薄膜作製のみで良く、構造型可変波長レーザーとしてはシンプルである。フェーズIIでは薄膜を導波路化することで、発振しきい値は $50\sim 360\text{mJ}$ 程度となったが、しきい値の低減はあまり実現できなかった。

表4-1 各レーザー色素による特性試験結果

色素名	波長域	濃度(mM)	しきい値(μJ)	スロープ効率(%)	色素寿命(Shots)
Pyromethene567	560~580	60~110	80	11/2.2	$2.5\text{e}+2$
Rhodamine590	580~610	20~60	57	3.8/0.98	$4.5\text{e}+4$
Rhodamine640	610~645	60~90	140	6.3/1.3	$1.3\text{e}+4$
DCM	610~645	140~180	360	3.2/0.32	$8\text{e}+3$
LDS720	623~702	2.1~26	69.7	0.64	$2\text{e}+4$
LDS722	605~716	2.1~38	51.5	2.3	$4.5\text{e}+4$
LDS751	686~781	41~69	122	0.021	$5.0\text{e}+4$
LDS751+Rh590	712~767	13+9	221	0.022	$5.0\text{e}+4$
LDS798	732~819	21~144	223	0.068	$1\text{e}+6$
LDS821	741~843	19~99	63.7	0.37	$5\text{e}+3$
LDS867	798~903	18~54	208	0.023	$6\text{e}+3$
LDS867+Rh590	793~891	7.2~22+7.4~28	255	0.6	$6\text{e}+3$
LDS925	881~993	12~97	84.2	0.38	$7\text{e}+3$
LDS950	891~1059	85~90	86	0.018	$8\text{e}+1$
Styryl120	936~1127	90~100	200	0.045	$4.8\text{e}1$

色素寿命は最大で 100 万ショット、他の色素でも数千から数万ショットとなり、同じ場所を励起した場合には若干短いですが、薄膜上でゆっくりと励起場所を変えることで実用的なレベルにすることは可能と思われる。光干渉型 DFB は励起光強度がパルスの中で変化するのに同期して DFB 構造の結合効率も変化するため、全体的に結合効率が低い。最終的に製品化は後述する構造型 DFB を用いることとなった。

2) 構造型 DFB 及びストリップ導波路の評価

開発した構造型 DFB 導波路作製技術は、紫外光照射による PMMA の低分子化を利用したものである。波長 222nm によるエッチングでは作製可能な導波路が幅 20 μm 以上、エッチング可能深さ 5 μm と、まだ精度に改善の余地が見られたものの、現状の導波路であれば問題ないレベルであった。構造型 DFB の焼き込みに関しては、波長 266nm がエッチングでうまく作用しないことから、この波長では PMMA の低分子化の効率が悪いと思われるが、現状では波長の焼き込みはうまく作用している。しかしながら、将来的にカップリング効率を改善する必要などが生じた場合には、狭帯域化された別の波長のレーザーが必要となる可能性がある。

3) 構造型 DFB 色素レーザーの特性調査

構造型では DFB 構造が励起光入射にかかわらず存在し、DFB のブラッグ反射率も改善されているため、DFB レーザー出力の安定性やしきい値が改善された。また、しきい値が ns パルス励起でマイクロジュールオーダーとなったことで、小型・軽量の Cr:Nd:YAG マイクロチップレーザーとの組み合わせが可能となった。寿命に関しても 1 導波路あたり 100 万ショットを超える寿命がいくつかの色素で観測され、実用的な寿命を達成できた。固定波長である構造型 DFB であるが、前述する多波長ストライプアレイ構造により、事実上は可変波長性を有しているといえる。

4) 構造型 DFB レーザーの試作器作製

2 台の試作品を開発したが、非常に小さく、低出力のパームトップサイズレーザーから、ある程度の大きさを持つラップトップサイズのレーザーまで開発することが可能となった。導波路サイズが 100 μm あり精度を要求されないため、自動ステージで簡単に導波路を交換できる。前節の様な高性能を示したこともあり、その結果、フェーズⅢではこの方式で開発を継続することとなった。

④目標・成果の達成度

サブテーマ2ではフェーズIにおける、

- プラスチック等でレーザー色素固体薄膜を作製し、さらにそれを導波路化する。
- 色素フィルムをレーザー励起することでレーザー発振させる。

という目的は問題なく達成した。

フェーズIIの目標達成については以下のように判定できる。

- 導波路化することでレーザー発振エネルギーの低しきい値化(1mJ以下)を目指す。
▽構造型DFBレーザーを採用したことにより、しきい0.5 μ Jを達成した。
▽しかし、将来の製品に向けての、「全部の色素にわたって同じスペック」については今後の研究の課題となった。
- 分光応用を考え、レーザースペクトル幅を0.1nm以下に狭帯域化する。
▽スペクトル幅については40pm程度を確認でき、目標を達成した。
▽しかし、将来の製品に向けての、「全部の色素にわたって同じスペック」については今後の研究の課題となった。
- レーザー色素が可変波長であることを利用し、発振波長域として400~800nmをカバーする。
- 波長域については400nmから1100nmと当初目的を超える領域までカバーでき、目標を達成した。
- レーザー媒質寿命を実用上問題ないレベルにまで伸ばす。具体的には100万ショットを一つの目安とする。
- 構造型DFBレーザーでは一部の色素について100万ショット以上の寿命を達成し、目標を達成した。但し、短波長域の色素寿命については改善が必要である。

⑤今後の課題

- 試作器の性能を元にした市場調査の結果、出力の1mWから10mWまでの増大が要求される応用分野が多いことがわかってきた。

これに対応するため、高出力化・高効率化が今後の重要課題となる。しかし、高出力化のために1励起強度を上げると、レーザーの小型化・低価格化・色素寿命が犠牲となる可能性が非常に高い。そのため慎重に高出力化を進める必要がある。

- 短波長出力の改善が必要である。特に355nm励起で寿命が短いことが問題となっており、新しい蛍光分子や材料の開発を含めた研究が必要となると思われる。

⑥ フェーズⅢへのとりくみ

- 1) 市場調査の結果から長波長域での出力ニーズは1~10mWにあり、色素チップの構造の最適化・励起レーザーの出力5倍化、発振効率の増大(10%→20%)出力レーザーの製品化を行い、分光応用をめざす。(医療用、分光光源用)
- 2) 短波長域での発振寿命の10倍化をめざし、可視光全域をカバーする色素レーザーを完成させることをめざす。本件は寿命メカニズムの解明、新素材との複合化等の新発想が要求される。(DNA分析用、光ピンセット、バイオ研究用)
- 3) 実用共同研究先を見出し、応用の共同研究を行い、可変波長レーザーの用途拡大開拓を行う。レーザー顕微鏡の光源での可変波長性の利点、光CT・トポグラフィ等などの生体診断装置の光源用途の開拓をめざす。
- 4) 更なる市場調査を行い、新たなニーズ先の発見・応用展開をはかる。
- 5) 本装置を通じての事業展開をめざす。

参考文献

1. Ultra-short Pulse Generation from an Integrated Single-Chip Laser, IEEE J.Quantum Electronics, 33, pp. 2146-2149, (12, 1997), M. Maeda, Y. Oki, K. Imamura
2. Compact Ultrashort-Pulse Generator Using an Integrated Dye Laser, Review of Laser Engineering, 26(別冊), pp. 104-110, (1998), M. Maeda, Y. Oki, K. Ohno
3. Tunable Ultrashort Pulse Generation from a Wave-guided Laser with Premixed-Dye-Doped Plastic Film, Jpn.J.Appl.Phys., 3, pp. 6403-6407, (12, 1998), Y. Oki, K. Ohno, M. Maeda
4. Distributed Feedback Laser Operation of Dye Doped Plastic Waveguide, Technical Digest Conf. Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim '99, pp. 682-683, (1999), M. Maeda, Y. Oki, O. Yamashita
5. 「導波型分布帰還固体色素レーザーのRGB領域発振」、九州大学システム情報科学研究科報告, 5巻, (2000), 吉浦 豪, 苅木 雄一, 興 雄司, 松岡 孝義, 前田 三男
6. 「導波路型色素ドーププラスチックレーザーの多波長発振」、電子情報通信学会技術報告、LQE2001?7, pp.37-42, (5, 2001), 興 雄司, 宮本 伸一, N. J. Vasa, 徳山 世雄, 前田 三男

7. Polymer-Based Solid-State Multi-Strip Dye Lasers for Laser Spectroscopy without Frequency Scanning, Technical Digest of CLEO Pacific Rim 2001, I-214-215, (2001) Shinichi MIYAMOTO, Kouji ASOU, Yuichi CHISAKI, Nilesh J. VASA, Yuji OKI and Mitsuo MAEDA
8. Novel laser spectroscopy based on multi-wavelength and multi-stripe waveguided solidstate dye laser: Technical Technical Digest of CLEO2002, pp.213-214, (5, 2001) Y. Oki, N. J. Vasa, S. Miyamoto and M. Maeda
9. Novel laser spectroscopy based on multi-wavelength and multi-stripe waveguided solidstate dye laser: Technical Technical Digest of CLEO2002, pp.213-214, (5, 2001) Y. Oki, N. J. Vasa, S. Miyamoto and M. Maeda
10. 「分光用マルチストライププラスチック色素レーザアレイの開発」信学技報、LQE2002-5, (2002年5月) 興雄司
11. Multi-wavelength distributed feedback dye laser array and its application to spectroscopy, Optics Letter, 27, pp.1220?1222 (7, 2002), Y. Oki, S. Miyamoto, and M. Maeda
12. Fabrication of distributed feedback dye laser with grating structure in its plastic waveguide, Applied Optics, LP41, pp.5030?5035(8, 2002), Y. Oki, T. Yoshiura, Y. Chisaki and M. Maeda
13. Wide wavelength-range operation of a distributed-feedback dye laser with a plastic waveguide, Jpn. J. Appl Phys., 11A, pp.6370?6374 (11, 2002), Y. Oki, K. Aso, D. Zuo, N. J. Vasa and M. Maeda
14. Long lifetime and high repetition rate operation of waveguided and distributed feedback plastic dye lasers, Opt. Comm., 214, pp.277?283, (12, 2002), Y. Oki, S. Miyamoto, M. Tanaka, D. Zuo and M. Maeda