(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-3045
(P2014-3045A)
(43)公開日　平成26年1月9日(2014.1.9)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01S	3/102	(2006.01)	H01S	3/102		5F172
H01S	3/08	(2006.01)	H01S	3/08		
H01S	3/17	(2006.01)	H01S	3/17		
H01S	3/11	(2006.01)	H01S	3/11		
H01S	3/10	(2006.01)	H01S	3/10	A	

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 22 頁）

(21)出願番号　特願2012-135273 (P2012-135273)
(22)出願日　平成24年6月15日 (2012.6.15)

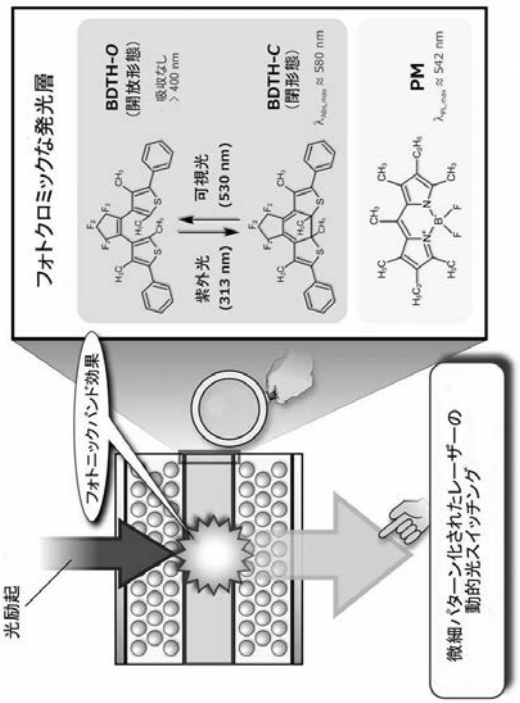
（出願人による申告）平成２３年度、科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業委託事業、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　古海　誓一
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　澤田　勉
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考)　5F172 AE22 AF12 AL08 CC10 EE12 NN02 NN09 NQ02 NQ08 NQ34

(54)【発明の名称】スイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティ及びそのスイッチング方法

(57)【要約】
【課題】レーザー発振を起こすかどうかを事前の光照射によって制御し、またレーザーの発光パターンを自由に書き換える。
【解決手段】フォトニック結晶レーザーキャビティ内のレーザー媒体にフォトクロミック特性を持たせる。レーザー媒質に事前に所定のパターンで光照射を行うことで媒質の場所毎に吸光度を変化させておくと、レーザー発振が特定のパターンで起こるようになる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
フォトニック結晶膜の間に発光特性とフォトクロミック特性の両者を有する層を配置した、スイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティ。
【請求項２】
前記フォトニック結晶膜の反射波長バンド内に前記フォトクロミック特性により吸光率が変化する波長バンド及びレーザー発振波長が入る、請求項１に記載のスイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティ。
【請求項３】
前記層はフォトクロミック材料と発光物質とを含む、請求項１または２に記載のスイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティ。
【請求項４】
前記層は、前記フォトクロミック物質と前記発光物質とをその中に分散させたポリマーを含む、請求項３に記載のスイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティ。
【請求項５】
前記フォトニック結晶膜はコロイド結晶膜である、請求項１から４の何れかに記載のスイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティ。
【請求項６】
請求項１から５の何れかに記載のスイッチング可能フォトニック結晶レーザーに所定の波長の光を照射してフォトクロミック反応を起こすことにより、前記層の吸光度を増大させてレーザーキャビティのレーザー発振を抑止し、
前記スイッチング可能フォトニック結晶レーザーに前記所定の波長の光とは異なる他の所定の波長の光を照射してフォトクロミック反応を起こすことにより、前記層の吸光度を減少させてレーザーキャビティのレーザー発振を促進する、
スイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティのスイッチング方法。
【請求項７】
前記所定の波長の光の照射と前記所定の波長の光とは異なる他の所定の波長の光の照射の少なくとも一方は前記スイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティの発光面に局所的に光の照射を行うことにより、前記発光面のレーザー発振を所望のパターンで抑止しまたは促進する、請求項６に記載のスイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティのスイッチング方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は特許文献１などに記載のコロイド結晶レーザーキャビティに代表されるフォトニック結晶レーザーキャビティの改良に関し、特定的には、光照射によってレーザー発振をオン・オフ切替でき、更にはレーザー発振のオン・オフ切替は、レーザー全体だけではなく、例えば数μｍ程度の大きさの領域などの微細パターンの単位で切替できるフォトニック結晶レーザーキャビティに関する。ここで、フォトニック結晶レーザーキャビティとは、フォトニック結晶を反射鏡として使用したレーザーキャビティを意味する。なお、本願ではレーザー媒体まで含んだ概念としてこの用語を使用する。
【背景技術】
【０００２】
フォトニック結晶（photonic crystal、ＰＣ）は次世代の光電子工学の有望な構造体として大きな注目を浴びてきた。それは、ＰＣは、微小空間における光子だけではなく、光子－物質の相互作用を自由自在に制御できる可能性を持っているからである（非特許文献１～３）。ＰＣとは、互いに異なる誘電体媒体が光の波長程度の長さの周期性を持った構造を指し、これによって光子に対する禁止領域が分散スペクトル中に出現する。このような特定の領域は、現在フォトニックバンドギャップ（ＰＢＧ）として知られている。三次元（３Ｄ）－ＰＣは、ＰＧＢ由来のある特定の波長範囲内で、あらゆる方向の光の伝播を

完全に禁止するという完全なＰＢＧを持つことができる（非特許文献４～６）。しかしながら、３Ｄ－ＰＣの製造方法はほとんどが微細加工技術によって作製されるので、作製プロセスが煩雑である。それは、これら微細加工技術はプロセスの分解能、製造プロセス、及び高価格の設備に起因する課題があり、簡便に作製することはできない。

【０００３】

このような状況において、コロイド結晶（colloidal crystal、ＣＣ）、すなわちポリマー、シリカ等の単分散コロイド微小粒子（monodispersed colloidal microparticles）の３Ｄ規則的配列構造、はこれらが入手容易でありまた生産性がよいことから３Ｄ－ＰＣとして利用できると期待されている（非特許文献７～１６）。ＣＣの最も魅力的な点は、コロイド微小粒子は基板上でコロイド懸濁流体から３Ｄ－ＰＣ構造を自己組織化することができることである。従って、ＣＣは簡単、低コストかつ大規模に作製することができる。微小粒子の直径が数百ｎｍである場合、一様なＣＣ膜では、Braggの方程式に従った可視反射色としてＰＢＧを観測することができる。Bragg反射波長を決めるのはコロイド微小粒子の直径だけではなく、誘電体材料の屈折率及び微小粒子の充填率も影響する。このＣＣの研究について、これまでの研究例を調査してみると、重力沈降、垂直デポジション等によって高品質のＣＣを製造するための方法論が確立されている（非特許文献７～１６）。実際のフォトニックデバイスの観点からは、主なＣＣの研究は、温度、標的の分子やイオン、光エネルギー、電磁界等のような外部刺激の変化によって反射波長をシフトさせることができる様々な光センサー及びディスプレイの開発であった（非特許文献７～１６）。

【０００４】

これまでに本願発明者等は、低閾値光励起による柔軟なポリマーレーザーデバイスというＣＣの新たな用途の可能性を見出した（特許文献１、非特許文献１７）。このＣＣレーザー（ＣＣ－Ｌ）キャビティ構造は一対のポリマーＣＣ膜の間に組み込まれた発光面欠陥を含む。このＣＣ－Ｌキャビティを低閾値パワーで光励起することで、ＰＢＧ由来の波長領域に対応するＣＣ膜の反射バンド内で単一の非常に狭いレーザー発振ピークが生じる。このような低閾値レーザー発振は、ＰＢＧ内に局所化された欠陥モードによるもので、発光フォトンをＣＣ－Ｌキャビティ内にうまく閉じ込めることによって実現されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明の課題は、フォトニック結晶レーザーキャビティの可能性を更に広げることであり、具体的には事前の光照射によってレーザー発振を制御できるフォトニック結晶レーザーキャビティを与えることにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明の一側面によれば、フォトニック結晶膜の間に発光特性とフォトクロミック特性の両者を有する層を配置した、スイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティが与えられる。

ここで、前記フォトニック結晶膜の反射波長バンド内に前記フォトクロミック特性により吸光率が変化する波長バンド及びレーザー発振波長が入ってよい。

また、前記層はフォトクロミック材料と発光物質とを含んでよい。

また、前記層は、前記フォトクロミック物質と前記発光物質とをその中に分散させたポリマーを含んでよい。

また、前記フォトニック結晶膜はコロイド結晶膜であってよい。

本発明の他の側面によれば、前記スイッチング可能フォトニック結晶レーザーに所定の波長の光を照射してフォトクロミック反応を起こすことにより、前記層の吸光度を増大させてレーザーキャビティのレーザー発振を抑止し、前記スイッチング可能フォトニック結晶レーザーに前記所定の波長の光とは異なる他の所定の波長の光を照射してフォトクロミック反応を起こすことにより、前記層の吸光度を減少させてレーザーキャビティのレーザ

ー発振を促進する、スイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティのスイッチング方法が与えられる。

ここで、前記所定の波長の光の照射と前記所定の波長の光とは異なる他の所定の波長の光の照射の少なくとも一方は前記スイッチング可能フォトニック結晶レーザーキャビティの発光面に局所的に光の照射を行うことにより、前記発光面のレーザー発振を所望のパターンで抑止しまたは促進してよい。

【発明の効果】

【０００７】

本発明では、事前の光照射によってレーザー発振をオン・オフ切替できる。更には、レーザー発振のオン・オフ切替は、レーザー全体だけではなく、例えば数μｍ程度の大きさの領域などの動的に形成された微細パターンの単位で切替えることも可能である。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１】本発明のデバイスの概念的な説明図。微小パターン化されたレーザーの動的な光スイッチングは、一対のコロイド結晶膜の間にフォトクロミックな発光平面欠陥（photochromic light-emitting planar defect）（「発光層」とも呼ぶ）を有するコロイド結晶レーザー（ＣＣ－Ｌ）キャビティによって実現される。フォトクロミックな発光平面欠陥は、流体ホストオリゴマーとしての光架橋性のあるエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（ＥＴＴ）マトリックス中に溶解したフォトクロミックなジアリールエテン誘導体（ＢＤＴＨ）及び発光性のピロメテン錯体（ＰＭ）からなる。ＢＤＴＨを３１３ｎｍと５３０ｎｍの波長の光で交互に照射することにより、開放形態（ＢＤＴＨ－Ｏ）と閉形態（ＢＤＴＨ－Ｃ）の間でのフォトクロミック反応が起こる。発光するＰＭは高い蛍光量子収率を持つ効率の良い蛍光発光特性を示す。直径が約２１０ｎｍのポリスチレン微小粒子のＣＣ膜をポリ（ジメチルシロキサン）（ＰＤＭＳ）マトリックによって安定化した。

【図２】（Ａ）ＰＤＭＳマトリックスで安定化した合成ＰＳ微小粒子のＣＣ膜の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）像。差し込み図は、エマルジョン重合によって合成した単一のＰＳ微小粒子の個別のＳＥＭ像。（Ｂ）ＰＳ／ＰＤＭＳのＣＣ膜の理論的な反射スペクトル（上側）、及び実験に基づく局所的反射スペクトル（下側）を示す図。理論的な反射スペクトルはスカラー波近似（scalar-wave approximation、ＳＷＡ）技法を使用して計算した。実験では、局所反射スペクトルの測定領域はＣＣ膜中で約１００μｍの半径に局限した。差し込み図はＰＳ／ＰＤＭＳ　ＣＣ膜の反射イメージの顕微鏡写真。

【図３】（Ａ）ＢＤＴＨ／ＰＭ膜の初期状態の吸収スペクトル（スペクトルａ：黒色細実線）、波長３１３ｎｍでの紫外光照射の光定常状態における吸収スペクトル（スペクトルｂ：破線）、及び波長５３０ｎｍでの可視光照射の光定常状態の吸収スペクトル（スペクトルｃ：灰色太線）を示す図。差し込み図は２９３ｎｍ付近の吸収スペクトルを示す。ＢＤＴＨ／ＰＭ膜の吸収スペクトル変化は３１３ｎｍの光だけでなく５３０ｎｍの光についても照射中に等吸収点なしで進行することに注意されたい。（Ｂ）ＢＤＴＨ／ＰＭ膜の初期状態の蛍光スペクトル（黒色細実線）、波長３１３ｎｍの光の照射後の光定常状態の蛍光スペクトル（スペクトルｂ：破線）、及び波長５３０ｎｍの光の照射後の光定常状態の蛍光スペクトル（スペクトルｃ：灰色太線）を示す図。これらの蛍光スペクトルはＸｅランプからの波長４７０ｎｍの光の励起によって測定した。

【図４】（Ａ）４７０ｎｍの波長の光励起によるフォトクロミックな発光ＢＤＴＨ／ＰＭ平面欠陥を使ったＣＣ－Ｌキャビティからの顕微鏡的発光スペクトルであり、スペクトルａはパルスエネルギーが２９ｎＪ／パルスの場合、スペクトルｂはパルスエネルギーが３８ｎＪ／パルスの場合を示す。スペクトルａは発光強度軸方向に８倍してスペクトルの形状が見えるようにしている。灰色の上向き矢印はＳＷＡの結果を使用して計算されたＣＣ－Ｌキャビティ中の欠陥モードの理論波長を表す。差し込み図は５６０ｎｍ付近のレーザー発振の高分解能スペクトルを示す。（Ｂ）波長４７０ｎｍの光による光励起のパルスエネルギーの関数としてのＣＣ－Ｌキャビティの約５６０ｎｍにおける発光エネルギーの変

化を示す図。このＣＣ－Ｌキャビティは、淡灰色の正方形でプロットした変化のグラフについては事前に波長３１３ｎｍの光照射を行い、また濃灰色の円でプロットした変化のグラフについては事前に波長５３０ｎｍの光照射を行って光定常状態になったものである。（Ｃ）ＣＣ－Ｌキャビティからのレーザー発振の微小パターン化された像である。このＣＣ－Ｌキャビティは、図１０に示す各種のフォトマスクを介して３１３ｎｍの波長の光で照射することによって事前にパターンを書き込んでおいたものである。４７０ｎｍの波長の光による光励起は５倍の対物レンズを通して行い、直径が約１４５μｍの円形のスポットをＣＣ－Ｌキャビティ上に得た。減光フィルター（ＮＤフィルター）を使用して発光強度を減衰させて、明瞭な顕微鏡像を得た。

【図５】本実施例で使用した顕微鏡システムの概略構成図。本システムはＣＣ－Ｌキャビティの局所反射及び発光スペクトルの測定だけではなく、その顕微鏡光像のその場観察（in-situ observation）にも使用した。ＣＣ－Ｌキャビティの局所反射スペクトルは落射投光管及び対物レンズを介して測定した。局所反射スペクトルは、Ｎｄ：ＹＡＧレーザービームを備えた光学パラメーター式発振器（optical parametric oscillator、ＯＰＯ）からのパルス化された波長４７０ｎｍの光を使った光励起によって得られた。

【図６】（Ａ）単独でＥＴＴに溶解したＢＤＴＨの膜を３１３ｎｍの波長の紫外光で照射した場合（上側のグラフ）及び５３０ｎｍの波長の可視光で照射した場合（下側のグラフ）の吸収スペクトルの変化を示すグラフ。差し込み図は２９３ｎｍ付近で拡大したスペクトル変化を表す。吸収スペクトルは３１３ｎｍ光の場合だけではなく５３０ｎｍ光の場合にもその照射の過程の間、等吸収点を持ちながら吸収スペクトルが連続的に変化することに注意されたい。この事実はＥＴＴ中でＢＭＴＨが凝集していないことをはっきりと示している。（Ｂ）単独でＥＴＴ中に溶解したＰＭの膜の吸収スペクトル（波線）及び蛍光スペクトル（実線）を示すグラフ。

【図７】波長３１３ｎｍの光照射時間（網掛けのない領域）及び波長５３０ｎｍの光の照射時間（網掛けによって灰色になっている領域）の関数としての、ＢＤＴＨ／ＰＭ膜の絶対蛍光量子収率（Φ_{FL}）（白丸のプロット）及び５８０ｎｍにおける吸収（黒丸のプロット）の連続変化を示すグラフ。３１３ｎｍの波長の光の照射により５８０ｎｍに吸収が現れるのは、ＢＤＴＨ－ＯからＢＤＴＨ－Ｃへの光環化によるものであり、これによってＰＭからのΦＦＬの減少が起こると考えることができる。

【図８】図１に概略的に示されるところのＰＳ／ＰＤＭＳ ＣＣ膜の対の間に局在化されたＢＭＴＨ／ＰＭのフォトクロミックな発光欠陥の断面ＳＥＭ像の拡大図。

【図９】フォトクロミックな発光ＢＤＴＨ／ＰＭ平面欠陥を有するＣＣ－Ｌキャビティの、光学的に励起されたレーザー発振の前（左側）及び後（右側）の顕微鏡発光像の写真。４７０ｎｍの波長の光による光励起は、２０倍の対物レンズを通して行われ、ＣＣ－Ｌキャビティ上に直径が約３６μｍの円形のスポットを得た。

【図１０】実施例で使用した各種のフォトマスクの顕微鏡で見た透過像。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

以下の説明ではＣＣによりフォトミック結晶を代表させて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。フォトニック結晶には、例えば非特許文献１２で解説しているように、１次元、２次元、３次元フォトニック結晶がある。１次元フォトニック結晶には誘電体多層膜やコレステリック液晶等がある。２次元フォトニック結晶としては、ガラスキャピラリー膜やポーラスアルミナ膜等が挙げられる。３次元フォトニック結晶には、例えばＣＣがある。さらに、最近では、ブロックコポリマーという特殊な合成高分子により１次元、２次元、３次元フォトニック結晶を形成できることが知られている。レーザー共振のための鏡として、特定の波長範囲を反射できるこれらフォトニック結晶の膜を利用できる。従って、本発明は任意のフォトミック結晶を使用したレーザーキャビティ全てを包含するものであることに注意されたい。

【００１０】

本発明の一実施例に拠れば、図１に示すような、一対の一様なポリマーＣＣ膜の間に新

規なフォトクロミックな発光平面欠陥を有するＣＣ－Ｌキャビティが提供される。ここで、「フォトクロミックな発光平面欠陥」とは、平面欠陥（本発明の文脈では結晶コロイドレーザーの発光層）であって、かつフォトクロミック特性を有するものを意味する。本発明ではレーザー共振器であるミラーとして機能するＣＣ膜の間に置かれたレーザー媒質である発光層のゲインを、この発光層が併せ持っているフォトクロミック特性を使って制御することで、レーザー共振の可否を制御できるようにする。具体的には、発光層の発光スペクトルの光に対する吸光度をフォトクロミック特性によって変化させることにより、特定波長の光照射によってこの吸光度を低下させた場合にはレーザー発振が起こるようにし、逆にこの吸光度が高くなるようにしたときにはレーザー発振が起きないか、あるいは起こりにくくする。更に具体的には、発光層に所要の発光特性を有する物質と所要のフォトクロミック特性を有する物質とを含ませることでレーザー発振のスイッチングを実現できる。

【００１１】

また、本発明の上述した原理から、このようなスイッチングは発光層全体に対して一様に行うことができるのはもちろん、上述したフォトクロミック特性を利用した吸光度の制御を発光層に対して局所的に行うことにより、ＣＣ－Ｌから所望のパターンのレーザー発振が得られるようにすることができる。このようなパターン化された発光は、事前に所望パターンに対応した電極を埋め込んでおくとか、レーザー光学系にパターンを切っておくなどの加工を施しておく必要は全くなく、フォトクロミック反応を起こす光を所望のパターンで照射するだけでよい。従って、レーザー装置を作製する際に準備しておかなくても、必要に応じて任意のパターンでレーザー発振を行うことができる。また、この発光パターンは非常に微細な形状を持たせることができる。

【００１２】

なお、発光層がフォトクロミック特性を持っていない単純なＣＣ－Ｌの構造や動作は、例えば特許文献１で詳細に説明されているなど良く知られていることであるため、以下ではこれらについての詳細な説明は省略する。

【実施例】

【００１３】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、以下の実施例はあくまでも本願発明の理解を助けるための例として提示されたものであり、本願発明を限定するものでないことに注意する必要がある。

最初に、高い配列構造を示すＣＣ膜を作製するために、水中でミセル集合体を形成できるドデシル硫酸ナトリウム（sodium dodecyl sulfate、ＳＤＳ）の存在下で、スチレンモノマーのエマルジョン重合を行うことによって、単分散ポリスチレン（ＰＳ）微小粒子を合成した。合成されたＰＳ微小粒子の直径は、ＳＤＳの化学量論的濃度によって精密に制御した。ＳＤＳ濃度が３．４７ｍＭで重合を行ったとき、合成されたＰＳ微小粒子は、図２（Ａ）の差込図に示すように、走査電子顕微鏡レベルでほとんど真球形状で、直径はほぼ２１０ｎｍであった。

【００１４】

合成したＰＳ微小粒子を使用し、水性コロイド懸濁液のシリコンオイルによる自然乾燥技術によって一様なＣＣ膜を作製した（非特許文献１８）。ＣＣ膜が完全に自己組織化された後、ポリジメチルシロキサン（poly(dimethylsiloxane)、ＰＤＭＳ）前駆体の溶液をＰＳ微小粒子間の空隙に浸透させた。最後に、熱重合によってＰＤＭＳ前駆体を実質的に固定してＰＳ／ＰＤＭＳの平坦で安定なＣＣ膜を得た。顕微鏡レベルでの光学特性を評価するため、図５に示す光学装置を作成して、ＣＣ膜の局所反射スペクトルを測定し、また反射顕微鏡像をその場で観察した。作製直後のＣＣ膜は５５０ｎｍから５７０ｎｍの波長範囲でＰＢＧの特徴的な反射バンドを示した。同時に、この反射はピーク強度で約６０％に達した（図２（Ｂ）のスペクトルａ）。観察された顕微鏡的な反射色は明瞭な緑色であった（図２（Ｂ）の差込図）。更に、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察することで、ＰＳ粒子の秩序のある顕微鏡スケールのＣＣ構造を評価することができた。ＳＥＭによる観

察の結果、このＣＣ膜はＰＳ微小粒子の最密充填構造を有することがわかった（図２（Ａ））。その格子間隔及び膜厚はそれぞれ１９５ｎｍ及び約１４μｍであった。ＰＳ／ＰＤＭＳ ＣＣ膜の理論的反射スペクトルはスカラー波展開法（ＳＷＡ）をＣＣ膜の格子間隔や厚さ、及びＰＳ及びＰＤＭＳの屈折率のような実験値と組み合わせることによって計算できる（図２（Ｂ）のスペクトルｂ）。その結果の理論的なスペクトルはそれに対応する実験のスペクトルとかなり似た外観となった。具体的には、理論的な反射波長及びバンド幅は、実験結果と非常によく一致した。

もちろん、ＣＣ膜は他の材料を使用して作製することができる。また、単分散微細粒子として、物質ではなく、単分散の空孔を使用することもできるが、本願では空孔も粒子の一つの形態として取り扱う。

【００１５】

一方、図１に示すＣＣ－Ｌキャビティ中のフォトクロミックな発光材料については、以下の四種類の化合物を使用した：

１，２－ビス［２－メチルベンソ［ｂ］チオフェン－３－ｙｌ］－３，３，４，４，５，５－ヘキサフルオロ－１－シクロペンテン（1,2-bis[2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopenene、ＢＤＴＨ）（フォトクロミック特性を有するジアリールエテン化合物として）、

１，３，５，７，８－ペンタメチル－２，６－ジエチルピロメテン－ジフルオロボレート錯体（1,3,5,7,8-pentamethyl-2,6,-diethylpyrromethene-difluoroborate complex、ＰＭ）（発光化合物として）、

エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（ethoxylated trimethylolpropane triacrylate、ＥＴＴ）（流体ホストオリゴマーとして）、及び

ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド（bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide、ＢＰＯ）（光重合開始剤として）。

当然のことであるが、上に挙げた物質は説明用の一つの例であって、他にも多様な物質を使用できる。

例えば、ＢＤＴＨはジアリールエテンと呼称される代表的なフォトクロミック物質であるが、これ以外にも、アゾベンゼン、スピロピラン、フルギド、ビオロゲン、スピロピリミジン、インジゴ、クマリン、スチルベンという多様なフォトクロミック物質が知られており、これらのうちで所要の特性を満たすものから任意に選択して使用してよい。

また、発光物質としては、これに限定されるものではないが、発光性有機色素を使用する場合には、ローダミン６４０（エキシトン）、４－ジシアノメチレン－２－メチル－６－（ｐ－ジメチルアミノスチリル）－４Ｈ－ピラン、クマリン、フラン、フロオレセイン、パイロメタン、ピリジン、オキサジン、キトンレッド等の多くの色素を使用することができ、またこれらの色素の多くは広く市販されている。もちろん、発光物質としては有機色素以外のものでもよい。

【００１６】

本願ではＢＤＴＨをフォトクロミック化合物として選択した。それは、３１３ｎｍの紫外（ＵＶ）光と５３０ｎｍの可視光の切り替え照射に対して卓越した双安定性を示し、その結果、開放リング形態（open-ring form）（ＢＤＴＨ－Ｏ）と閉リング形態（closed-ring form）（ＢＤＴＨ－Ｃ）との間でフォトクロミック反応が起きる（図１）。その初期状態では、４００ｎｍより上の波長では固有のモル吸収係数がないため、ＢＤＴＨ－Ｏは光学的に高度の透明性を示す（図６（Ａ）の上側のグラフ）。ＢＤＴＨ－Ｏを波長が３１３ｎｍの光で照射すると、約５８０ｎｍにおけるブロードな吸収バンドで強度が継続的に大きくなっていくことが観察された。これは、Woodward-Hoffmann則に従ったＢＤＴＨ－ＯからＢＤＴＨ－Ｃへの光環化の結果である。その後、５３０ｎｍの光照射による光環化で、着色したＢＤＴＨ－Ｃを元の無色のＢＤＴＨ－Ｏに戻すことができた（図６（Ａ）の下側のグラフ）。ＢＤＴＨの際立った特徴として、ＢＤＴＨ－ＯとＢＤＴＨ－Ｃの両者とも、他のジアリールエテン化合物と比較して、４４０ｎｍ付近に弱い強度の吸収バンドを示す（非特許文献２０）。発光化合物として、高いモル吸光係数と高い蛍光量子収率をも

っている、ＰＭのピロメテン錯体を使用した。ＰＭは高い蛍光量子収率を呈するので、効率的なレーザー帰還効果が期待できる（非特許文献２４～２６）。このＰＭは５２０ｎｍ及び５４２ｎｍにそれぞれ特徴吸収バンド及び蛍光バンドを有していた（図６（Ｂ））。５４２ｎｍにあるＰＭの蛍光スペクトルバンドは約５８０ｎｍにあるＢＤＴＨ－Ｃのブロードな吸収バンドとかなり重なる（図６（Ａ），（Ｂ））。従って、ＰＭの蛍光強度はＢＤＴＨ－Ｃの吸収によって抑制される可能性がある。この予備的な結果を考慮すれば、ＰＭに適量のＢＤＴＨ－Ｃを添加すれば、ＢＤＴＨのフォトクロミック反応（非特許文献２０～２３）によってＰＭの蛍光強度の可逆的な光スイッチングが起こるようにできると予測できる。

【００１７】

ＢＤＴＨとＰＭとの混合物の基底状態及び励起状態における基本的性質を解明するため、３１３ｎｍと５３０ｎｍの光の交互照射による吸収及び蛍光スペクトルの変化を測定した。ここで、ＢＰＯが入った光架橋可能なＥＴＴマトリックスに１．０重量％のＢＤＴＨと０．２５重量％のＰＭを混合することによって、フォトクロミックな発光ＢＤＴＨ／ＰＭ膜を準備した。吸収スペクトルの変化を図３（Ａ）に示す。先ず、作製後のＢＤＴＨ／ＰＭ膜は、ＢＤＴＨ－Ｏ及びＰＭの電子吸収によりそれぞれ２６８ｎｍ及び５２０ｎｍに中心を持つ二つのブロードなバンドを示した（図３（Ａ）のスペクトルａ）。これに３１３ｎｍの光を照射した後では、ＢＤＴＨ－ＯからＢＤＴＨ－Ｃへの光環化反応により、３７７ｎｍ及び５８０ｎｍに新たな二つの吸収バンドが徐々に現れてくることを見出した（図３（Ａ）のスペクトルｂ）。これらの結果を精査した結果、吸収スペクトルの変化は、３１３ｎｍの光の照射の間に、２９５ｎｍ付近において等吸収点が存在しない状態で進行することが分かった（図３（Ａ）の差込図）。この結果は、基底状態におけるＢＤＴＨとＰＭとの間の強い分子間相互作用を示している。その後、５３０ｎｍの光照射により、ＢＤＴＨの光開環反応に基く吸収バンドの単調減少が起こり、最終的には吸収強度は初期状態で観測された値に近いものに戻る（図３（Ａ）のスペクトルｃ）。

【００１８】

蛍光スペクトル測定により、励起状態にある芳香族残基間の分子間相互作用に関する貴重な情報が得られ、モノマー、エキシマー及び励起錯体（exciplex）の蛍光から固有発光種がわかる。蛍光スペクトルの変化を図３（Ｂ）に示す。初期状態のＢＤＴＨ／ＰＭ膜は５４８ｎｍに最大波長（λ_{FL}）を有する蛍光スペクトルを示し、そこで絶対蛍光量子収率（Φ_{FL}）は０．２５であった（図３（Ｂ）のスペクトルａ）。ＰＭ単独でＥＴＴに溶解した膜はλ_{FL}が５４２ｎｍのモノマー蛍光バンドを示す（図６（Ｂ））ことに注意されたい。ＢＤＴＨ／ＰＭについてのλ_{FL}が６ｎｍシフトするというこのような深色移動（bathochromic shift）はＰＭとＢＤＴＨとの励起錯体が形成されたとして合理的に説明することができる。その後、３１３ｎｍの光で照射すると、ＰＭの蛍光強度が低下し、Φ_{FL}は最終的には光定常状態（photostationary state）において最小値０．０１を取るという極めて低い値になった（図６（Ｂ）のスペクトルｂ）。この実験的に得られた事実により、ＰＭ（ドナー）からＢＤＴＨ－Ｃ（アクセプタ）への分子間エネルギー移動による強い蛍光抑制（fluorescence quenching）が可能になる。照射光を３１３ｎｍから５３０ｎｍに変化させると、蛍光の強度は逆に大きくなり、それにともなってΦ_{FL}の値が０．２９へと大きくなった（図３（Ｂ）のスペクトルｃ）。興味深いことに、照射光を３１３ｎｍから５３０ｎｍへ変化させた後のλ_{FL}は５４２ｎｍと短い方へシフトした（図６（Ｂ））。この結果は、初期状態の膜中のＰＭとＢＤＴＨとの励起錯体はＢＤＴＨのフォトクロミック反応によって分離され、モノマーのＰＭが形成されることを示唆している。この解釈は以下の実験結果と良く一致している。照射光を３１３ｎｍから５３０ｎｍへと変化させた後のＢＤＴＨ／ＰＭ膜のΦ_{FL}値（Φ_{FL}＝０．２９）は、初期状態の値（Φ_{FL}＝０．２５）よりも高いが、これはモノマー蛍光は通常はΦ_{FL}値が高いからである。次に、Φ_{FL}及び５８０ｎｍにおけるＢＤＴＨ／ＰＭ膜の蛍光量子収率の繰り返し変化を、光照射の波長を３１３ｎｍと５３０ｎｍで繰り返し切り替えながら測定し、これらの値を全照射時間（秒）の関数として求めた（図７）。このグラフは、繰り返し照射の間の

Φ_{FL}と５８０ｎｍにおける吸収率は同期していることを示している。３１３ｎｍの光照射を行うと、５８０ｎｍにおける吸収率は増加し、Φ_{FL}値が減少する。一方で、５３０ｎｍの光照射に替えると、５８０ｎｍにおける吸収率は減少し、Φ_{FL}値が増加する。これらの変化は可逆的であった。このようにして、ＢＤＴＨのフォトクロミック反応を利用して３１３ｎｍと５３０ｎｍの光を交互に照射することによってＰＭの蛍光強度を光で切り替えることを実現した。

【００１９】

図１に示すような本願の実施例のＣＣ－Ｌキャビティによる効率的なレーザー帰還を達成するため、以下の重要な要件を検討する必要がある。つまり、膜の反射バンドは平面欠陥中のＢＤＴＨ／ＰＭの光学利得スペクトル（optical gain spectrum）と十分に重なることが必要である（非特許文献１７）。通常は、光学利得スペクトルは蛍光スペクトルと相似なスペクトル形状を有している。反射スペクトルと蛍光スペクトル（図２（Ｂ）及び図３（Ｂ））とを比較すると、十分に重なっていることから、ＰＳ／ＰＤＭＳ ＣＣ膜とＤＢＴＨ／ＰＭ平面欠陥との組み合わせは効率的なレーザー帰還効果に適切であることを再確認した。これに基き、二枚のＰＳ／ＰＤＭＳ ＣＣ膜の間に厚さが約２．７μｍのフォトクロミックな発光ＢＤＴＨ／ＰＭ欠陥を有するＣＣ－Ｌキャビティを作製した。その断面ＳＥＭ写真を図８に示す。

【００２０】

ＣＣ－Ｌキャビティの顕微鏡的領域からのレーザー放射の特性を、光パラメトリック共振器（optical parametric oscillator、ＯＰＯ）を備えたＮｄ：イットリウムアルミニウムガーネット（Ｎｄ：ＹＡＧ）レーザービームからの４７０ｎｍの光で光励起することで評価した。このレーザーは光学顕微鏡用の落射投光管に直接入る（図５、詳細は後述）。発光スペクトルの変化を図４（Ａ）に示す。２９ｎＪ／パルスのパルスエネルギーで光励起を行うことで、ＢＤＴＨ／Ｍの発光スペクトル（図４（Ａ）のスペクトルａ）に特異な変異、つまり、ブロードな発光スペクトルはＣＣ膜の反射バンド（図２（Ｂ））の範囲内では顕著に抑制されるという特徴的な発光スペクトルを観測できた。この実験結果は、ＣＣ膜の反射バンドはＰＢＧとして働き、平面状欠陥からのフォトン放射をこのＣＣ－Ｌキャビティの垂直方向へ強く拘束することを示唆している。励起エネルギーが３６ｎＪ／パルスまで増加すると、約５６０ｎｍに単一の狭いレーザー発振ピーク（図４（Ａ）のスペクトルｂ）が観察された。更に、顕微鏡的放射イメージはレーザー発振の前後で大幅に変化し、レーザー発振前は、淡い緑色の発光であったのに対して、レーザー発振すると輝度の強い発光に急変した（図９）。このレーザー発振はＣＣ膜の反射バンド内で発現したので、レーザー発振のメカニズムとしてＣＣ膜の欠陥モードによるものと考えられる（非特許文献１７）。発振条件を考慮することにより、ＢＤＴＨ／ＰＭ平面欠陥の厚さ及び屈折率を使ったＣＣ膜のＳＷＡ結果を使用することで、ＣＣ－Ｌキャビティの欠陥モードの理論波長を計算することができた。簡単に説明すれば、ＰＢＧ内の光の波は$E_{PBG}(x)=C_{PBG}e^{-qx}\cos(Gx/2+\delta)$と表現することができる。ここで、$C_{PBG}$は振幅係数を表し、またｑは波動ベクトルの虚数部、Ｇは逆波動ベクトル（reciprocal wave vector）、δはギャップモードについての位相差である（非特許文献１９）。欠陥モードはＣＣ膜間に形成された定在波である。従って、平面欠陥中の光波は$E_d(x)=C_d\cos(k_dx)$または$C_d'\sin(k_dx)$、と記述できる。ここで、C_d及びC_d'は振幅係数であり、k_dは波動ベクトルである。欠陥モードピークはＢＤＴＨ／ＰＭ平面欠陥とＰＳ／ＰＤＭＳ ＣＣ膜との間の界面における$E(x)$及び$dE(x)/dx$の連続性によって決まる。この計算のため、ＢＤＴＨ／ＰＭ平面欠陥の厚さ及び屈折率は、実測値であるそれぞれ約２．７μｍ及び１．５４を採用した。その結果、理論上の波長５６２ｎｍは本願実施例のＣＣ－Ｌキャビティのレーザー発振ピークの経験上の値である５６０ｎｍ（図４（Ａ）の灰色の上向き矢印）と非常に良く一致した。このような単一レーザー発振ピークは、ＣＣ－Ｌキャビティの自由スペクトル範囲（free spectral range、ＦＳＲ）がＣＣ膜のＰＢＦ波長領域よりも広いという事実によるものである。

【００２１】

このレーザー動作段階で、高分解能発光スペクトルを測定した（図４（Ａ）の差込図）。これにより、スペクトル線幅（Δλ）が０．１６ｎｍと狭いことを見出した。一般に、キャビティのＱ値はＱ＝λ／Δλで表される。ここでλはレーザー発振波長を表す。このレーザー発振スペクトルから、Ｑ値は３．５×１０^{3}と見積もることができた。本願発明者等の知る限り、このＱ値は、これまで報告されている他のＣＣのＱ値よりも高い。このような高いレーザー発振性能は、ＢＤＴＨ／ＰＭ平面欠陥の発光のフォトンがＣＣ－Ｌキャビティ内に効率的に閉じ込められていることを示唆している。

【００２２】

ＢＤＴＨ／ＰＭでの蛍光強度が光スイッチング可能であること（図３（Ｂ））を利用し、３１３ｎｍと５３０ｎｍの光を交互に照射することによって、ＣＣ－Ｌキャビティからのレーザー動作を制御してみた。レーザー帰還効果についての４７０ｎｍ光の励起エネルギー（あるいはピークパワー）の閾値を決めるため、光励起のパルスエネルギーを増加させながら、約５６０ｎｍのレーザー動作波長における発光強度の変化を調べた。事前にＣＣ－Ｌキャビティに５３０ｎｍの光を照射しておいた場合、４７０ｎｍの光励起により、低い閾値エネルギーで単一のレーザー発振ピークを観察することができた（図４（Ｂ）の濃灰色の丸印のプロット）。励起エネルギーが３６ｎＪ／パルスを越えると、発光が著しく大きくなると同時に、スペクトルの線幅が０．１６ｎｍと狭くなった。この結果、閾値励起ピークパワーは約５９０ｋＷ／ｃｍ^{2}であると計算された。この閾値励起パワーは、これまで報告されている他のＣＣ（非特許文献２７～３３）と比較して相当に小さい。この観察結果とは対照的に、３１３ｎｍの光で事前に照射しておいたＣＣ－Ｌキャビティは全くレーザー発振しないことが分かった（図４（Ｂ）の淡灰色の正方形印のプロット）。前述のＢＤＴＨ／ＰＭの蛍光スペクトルおよび蛍光量子収率の変化に関する結果を見ると、３１３ｎｍの光で照射した後のΦ_{FL}値（Φ_{FL}＝０．０１）はレーザー帰還効果を誘起するには不十分であるとするのが正しいと考えられる。ＣＣ－Ｌキャビティが３６ｎＪ／パルス以上のパルスエネルギーで光励起されたとき、事前に５３０ｎｍの光で照射されたＣＣ－Ｌキャビティと３３０ｎｍの光で照射されたＣＣ－Ｌキャビティ場合とでは、発光強度に大きな違いがみられた。つまり、５３０ｎｍの光で照射しておいたＣＣ－Ｌキャビティの発光強度は、３１３ｎｍで照射しておいたものより、３桁以上も大きかった。このようにして、３１３ｎｍと５３０ｎｍの波長の光の交互照射により、光励起されるレーザー動作の可逆的な光スイッチングに成功した。

【００２３】

最後に、上記発明の応用として、ＣＣ－Ｌキャビティからの微小パターンレーザー発振が可能であることを示す。図４（Ｃ）はこの微小パターンレーザー発振の３通りの実験例の結果を示す写真である。この実験においては、ＣＣ－Ｌキャビティに、図１０（Ａ）～（Ｃ）に示す３通りのフォトマスクを介して３１３ｎｍの波長の光を照射して、ＢＤＴＨ／ＰＭ平面欠陥中に微小パターンを形成した。フォトマスクを取り外した後、図５に示す光学顕微鏡システムを使用して光励起とその結果の微小パターンレーザー発振の撮影を行った。明瞭なレーザー発振像を得るため、減光フィルター（ＮＤフィルター）によって発光強度を減衰させた。興味深いことに、フォトマスクの形状を有する高コントラストの微小パターン化されたレーザー発振像を得ることができた（図４（Ｃ））。レーザー発振像中では、マスクされていた領域はレーザー発振の明るい緑色に発光したが、他方、マスクされていなかった領域は暗い像となった。重要なことには、ＣＣ－Ｌキャビティからの微小パターン化されたレーザー発振像は、以前の像を消去するために５３０ｎｍの光照射を行い、次に各種のフォトマスクを介して３１３ｎｍの照射を行って新たな像（図１０）を書き込むことによって書き換えることができた。現在のところ、数μｍの高分解能の微小パターン化レーザー発振像を得ることができた（図４（Ｃ）右端の写真）。従って、本発明に基づき、フォトマスクを介して光照射を行うことによって、フォトマスクの要求に応じて如何様にも変化させることが可能でかつ可逆的な、微小パターン化されたレーザー発振をＣＣ－Ｌキャビティから得るように制御することに成功した。

なお、上の例では微小パターンレーザー発振のために所要パターンを有するフォトマス

クを介してＣＣ－Ｌキャビティに必要な波長の光を照射したが、当然ながら、発光パターンを本発明のＣＣ－Ｌに「書き込む」手段、方法はこれに限定されるものではない。例えばレーザービームで描画を行うなど、多様なやり方で、固定形状のマスクを使用せずにＣＣ－Ｌキャビティに任意のパターンで光を照射することができる。本願発明はそのような多様なやり方を全て包含することに注意すべきである。

また、二種類の波長の光の照射の両方をパターン化された光照射としてもよいが、そうではなくどちらか一方でパターン書き込みを行い、他方は全面に一様な光照射を行うことでパターンを消去してもよい。あるいはパターン消去は、パターン書き込みを行った波長と同じ波長で全面に一様な照射を行うことによって実現してもよい。

【００２４】

以上、低閾値ピークパワーの光励起によって、可逆的に光スイッチングできる微小パターン化されたＣＣ－Ｌキャビティからのレーザー発振の実例を示した。本願で与えたＣＣ－Ｌキャビティ構造は、図１に示すように、一対のポリマーＣＣ膜の間にフォトクロミックな発光平面欠陥を有するＢＤＴＨとＰＭが埋め込まれているものである。波長が４７０ｎｍの光を使った光励起を与えることで、ＰＢＧ中に局在する欠陥モードにより、ＣＣ膜の反射バンド内の約５６０ｎｍの波長に単一で非常に狭帯域のレーザー発振ピークが生成される。この光励起レーザー発振動作は、３１３ｎｍと５３０ｎｍの波長の光で交互に照射することにより、ＢＤＴＨのフォトクロミック反応によって引き起こされた分子間エネルギー転送のために、動的に切り替えることができる。更には、ＣＣ－Ｌキャビティからの高分解能で発光パターンを書き換え可能な微小パターン化レーザー発振を行うことができる。単一かつ狭帯域ピークの微小パターン化レーザー発振の動的光スイッチングは、高密度のフォトニックデバイスや表示デバイスを作成するにあたって大きな利点をもたらす（非特許文献３４）。従って、本発明はフォトクロミック化合物によるレーザー帰還効果のオンデマンドの光制御を実現するだけではなく、あらゆる光集積回路のための高密度光スイッチングデバイスを作成するための有望なブレークスルーを与えるものである。

【００２５】

［実験］

ここで本願実施例の細部を説明する。

【００２６】

［使用測定器類］

吸収スペクトルはフォトダイオードアレイ分光計（Agilent Technologiesの8453）で測定した。波長３１３ｎｍの光照射は、０．１ＮのＮａＯＨ中にK_2CrO_4を溶解した溶液フィルター及びバンドパスフィルター（東芝のUV-D35）を介して１５０Ｗ Ｈｇ－Ｘｅランプ（三永電機製作所のUV SUPERCURE 203S）によって行った。波長５３０ｎｍの光照射については、小型のＸｅランプ（朝日分光のMAX-302-vis）を５３０±１０ｎｍのバンドパスフィルターと組み合わせて使用した。３１３ｎｍ及び５３０ｎｍの光の強度は、それぞれ約５ｍＷ／ｃｍ^{2}及び約１０ｍＷ／ｃｍ^{2}に調節した。蛍光スペクトルはスペクトル蛍光光度計（島津製作所のRE-5300PC）を使用して測定した。蛍光量子収率は光マルチチャネルアナライザー（浜松ホトニクスのC10027-01）を備えた絶対光蛍光量子収率測定システム（浜松ホトニクスのC9920-02G）で記録した。蛍光スペクトルと蛍光量子収率の測定の両方について、励起波長を４７０ｎｍに設定した。走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）像は、電界放出形走査電子顕微鏡（日本電子のJSM-6500F）によって得られた。屈折率はアッベ屈折計（アタゴのNAR-2T-HI）によって得られた。

【００２７】

［ＣＣ－Ｌキャビティの作成］

図１に示す微小パターン化されたレーザー動作の可逆的、動的光スイッチングのための新たなタイプのＣＣ－Ｌキャビティを作製した。このＣＣ－Ｌキャビティは、ＰＳ／ＰＤＭＳの一対のＣＣフィルムの間にＢＤＴＨ／ＰＭのフォトクロミックな発光平面欠陥を設けている。作成手順は非特許文献３９としてすでに報告したものと同様である。

【００２８】

簡単に説明すれば、ＰＳ微小粒子の自己組織化とその後の微小粒子間の空所でのＰＤＭＳ前駆体の熱重合により、合成石英ガラス基板上に一様かつ大サイズのＣＣ膜を作製した（非特許文献４０）。ここで使用したＰＳ微小粒子は、エマルジョン重合によって合成した、直径が約２１０ｎｍの単分散のＰＳ微小粒子である。ＣＣ－Ｌキャビティを作製するため、作製された大きな膜から約１ｃｍ^{2}の大きさの高品質ＣＣ部品を切り抜いた。平面欠陥中のフォトクロミックな発光材料は、フォトクロミックなジアリールエテン誘導体としてのＢＤＴＨと、発光化合物としてのＰＭと、液体ホストオリゴマーとしてのＥＴＴと光重合開始剤としてのＢＰＯとを、重量比でそれぞれ１．０：０．３：０．５：９８で混合することによって得られた。この液体混合物は、一対のＣＣ膜の間に毛細管力によって滑らかに注入された。ＣＣ膜間の厚さは、約２．７マイクロメートルの粒子径を有するシリカ粒子を使用することによって調節した。最後に、４０５ｎｍの光照射によってＥＴＴオリゴマーを重合させて、それ以降、ＰＳ／ＰＭＤＳ ＣＣ膜の間のフォトクロミックな発光ＢＤＴＨ／ＰＭの中間層が固定されるようにした。

【００２９】

［光学測定］

図５に示す光学顕微鏡システムを構成して、ＣＣ－Ｌキャビティの局所反射及び発光スペクトルの測定だけではなく、キャビティの反射及び発光の顕微鏡像のその場観察ができるようにした。局所反射スペクトルは、光学顕微鏡（オリンパスのBX-RLA2）用の１００Ｗハロゲンランプ付き落射投光管により測定した。ＣＣ－Ｌキャビティの顕微鏡レベルの領域からの発光スペクトルはＱスイッチされるＮｄ：ＹＡＧレーザービーム（Contnuumの Surelite I-10 & OPO Plus）からの波長３５５ｎｍの三次高調波（ＴＨＧ）によって励起された光パラメトリック発信器（ＯＰＯ）からのパルス化された４７０ｎｍの光を使用して測定した。そのパルス幅は約６ｎＳ、繰り返し周波数は１０Ｈｚであった。励起パルスエネルギーは、λ／２プレート、Gran-Laser prism、及び減光フィルター（ＮＤフィルター）によって制御した。励起ビームをＣＣ－Ｌキャビティに垂直な面に沿って伝播させ、２０倍及び５倍の顕微鏡対物レンズを使用してＣＣ－Ｌキャビティに収束することで、ＣＣ－Ｌキャビティ上に直径がそれぞれ約３６μｍ及び約１４５μｍの円形スポットを得た。ＣＣ－Ｌキャビティからの共線伝達発光スペクトル（collinear transmitted emission spectra）は電荷結合素子（ＣＣＤ）検出器（Andor TechnologyのSR-303i及びiDus DU420A）を備えた分光計で記録した。同時に、顕微鏡反射及び発光カラー像をＣＭＯＳカメラ（島津製作所のMoticam2000）によって撮影した。

【産業上の利用可能性】

【００３０】

以上説明したように、本発明によれば、レーザー発振が起こるかどうかを事前の光照射によって制御することができ、また全体のオン・オフだけではなく、レーザー発振が起こる箇所を非常に微細なレベルで動的に制御することができるので、例えば表示装置などの各種の応用が考えられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００３１】

【特許文献１】特開２００６－２８７０２４号公報

【非特許文献】

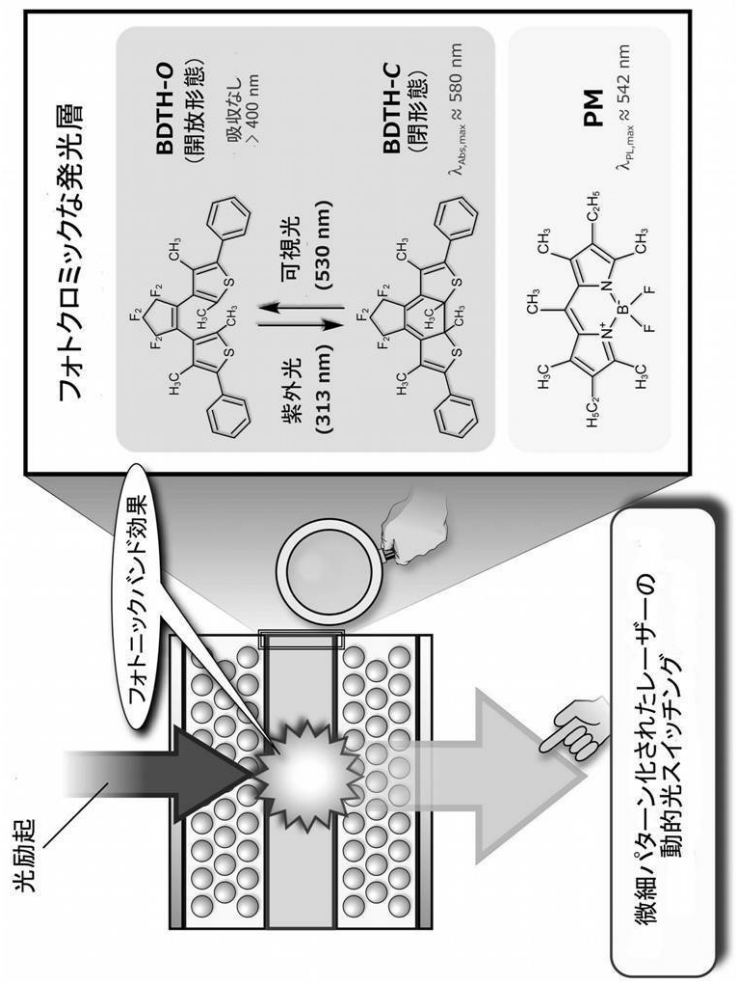
【００３２】

【非特許文献１】John, S. Phys. Today 1991, 5, 32.
【非特許文献２】Yablonovitch, E. J. Opt. Soc. Am. B 1993, 10, 283.
【非特許文献３】Lopez, C. Adv. Mater. 2003, 15, 1679.
【非特許文献４】Blannco, A.; Chomski, E.; Grabtchak, S.; Ibisate, M.; John, S.; Leonard, S. W.; Lopez, C.; Meseguer, F.; Miguez, H.; Mondia, J. P.; Ozin, G. A.; Toader, O.; van Driel, H. M. Nature 2000, 405, 437.
【非特許文献５】Noda, S.; Tomoda, K.; Yamamoto, N.; Chutinan, A. Science 2000, 2

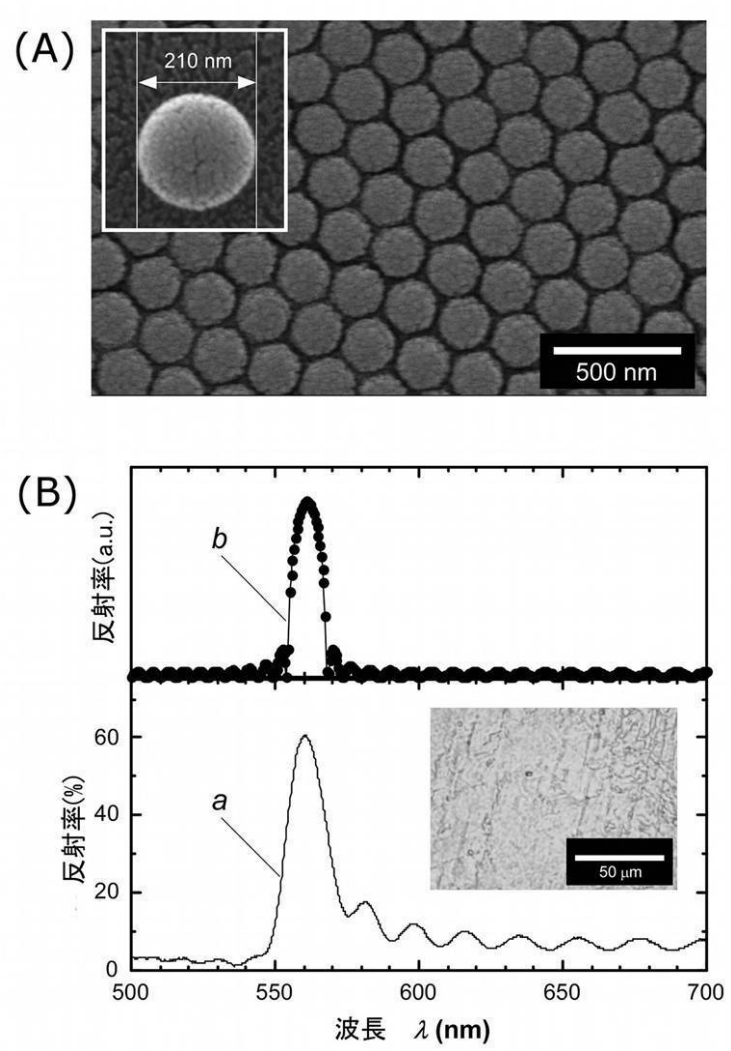
89, 604.
【非特許文献６】Tandaechanurat, A.; Ishida, S.; Guimard, D.; Nomura, M.; Iwamoto, S.; Arakawa, Y. Nat. Photon. 2011, 5, 91.
【非特許文献７】Xia, Y.; Gates, B.; Yin, Y.; Lu, Y. Adv. Mater. 2000, 12, 693.
【非特許文献８】Colvin, V. L. MRS Bull. 2001, 26, 637.
【非特許文献９】Ozin, G. A.; Yang, S. M. Adv. Funct. Mater. 2001, 11, 95.
【非特許文献１０】Yan, Q.; Wang, L.; Zhao, X. S. Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 3695.
【非特許文献１１】Sato, O.; Kubo, S.; Gu, Z.-Z. Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1.
【非特許文献１２】Furumi, S.; Fudouzi, H.; Sawada, T. Laser & Photon. Rev. 2010, 4, 205.
【非特許文献１３】Aguirre, C. I.; Reguera, E.; Stein, A. Adv. Funct. Mater. 2010, 20, 2565.
【非特許文献１４】Galisteo-Lopez, J. F.; Ibisate, M.; Sapienza, R.; Froufe-Perez, L. S.: Blanco, A.; Lopez, C. Adv. Mater. 2011, 23, 30.
【非特許文献１５】Kim, S.-H.; Lee, S. Y.; Yang, S.-M.; Yi, G.-R. NPG Asia Mater. 2011, 3, 25.
【非特許文献１６】Ge, J.; Yin, Y. Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 1492.
【非特許文献１７】Furumi, S.; Fudouzi, H.; Miyazaki, H. T.; Sakka, Y. Adv. Mater. 2007, 19, 2067.
【非特許文献１８】Fudouzi, H. J. Colloid Interface Sci. 2004, 275, 277.
【非特許文献１９】Shung, K. W.-K.; Tsai, Y. C. Phys. Rev. B 1993, 48, 11265.
【非特許文献２０】Irie, M. Chem. Rev. 2000, 100, 1685.
【非特許文献２１】Matsuda, K.; Irie, M. J. Photochem. Photobiol. C 2004, 5, 169.
【非特許文献２２】Raymo, J. F. M.; Tomasulo, M. Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 327.
【非特許文献２３】Tian, H.; Yang, S. Chem. Commun. 2007, 781.
【非特許文献２４】Guggenheimer, S. C.; Boyer, J. H.; Thangaraj, K.; Shah, M.; Soong, M.-L.; Pavlopoulos, T. G. Appl. Opt. 1993, 32, 3942.
【非特許文献２５】Golovkova, T. A.; Kozlov, D. V.; Neckers, D. C. J. Org. Chem. 2005, 70, 5545.
【非特許文献２６】Qin, W.; Baruah, M.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C.; Boens, N. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 7371.
【非特許文献２７】Yoshino, K.; Tatsuhara, S.; Kawaguchi, Y.; Ozaki, M.; Zakhidov, A. A.; Vardeny, Z. V. Jpn. J. Appl. Phys. 1998, 37, L1187.
【非特許文献２８】Shkunov, M. N.; Vardeny, Z. V.; DeLong, M. C.; Polson, R. C.; Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H. Adv. Funct. Mater. 2002, 12, 21.
【非特許文献２９】Lawrence, J. R.; Ying, Y.; Jiang, P.; Foulger, S. H. Adv. Mater. 2006, 18, 300.
【非特許文献３０】Jin, F.; Li, C.-F.; Dong, X.-Z.; Chen, W.-Q.; Duan, X.-M. Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 241101.
【非特許文献３１】Yamada, H.; Nakamura, T.; Yamada, Y.; Yano, K. Adv. Mater. 2009, 21, 4134.
【非特許文献３２】Kim, S.-H.; Kim, S.-H.; Jeong, W. C.; Yang, S.-M. Chem. Mater. 2009, 21, 4993.
【非特許文献３３】Furumi, S.; Kanai, T.; Sawada, T. Adv. Mater. 2011, 23, 3815.
【非特許文献３４】Miyai, E.; Sakai, K.; Okano, T.; Kunishi, W.; Ohnishi, D.; Noda, S. Nature 2006, 441, 946.
【非特許文献３５】Furumi, S.; Yokoyama, S.; Otomo, A.; Mashiko, S. Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 16.
【非特許文献３６】Furumi, S.; Yokoyama, S.; Otomo, A.; Mashiko, S. Appl. Phys. L

ett. 2004, 84, 2491.
【非特許文献３７】Furumi, S.; Tamaoki, N. Adv. Mater. 2010, 22, 886.
【非特許文献３８】Furumi, S. Chem. Rec. 2010, 10, 394.
【非特許文献３９】Furumi, S.; Fudouzi, H.; Miyazaki, H. T.; Sakka, Y. Adv. Mater. 2007, 19, 2067.
【非特許文献４０】Fudouzi, H. J. Colloid Interface Sci. 2004, 275, 277.

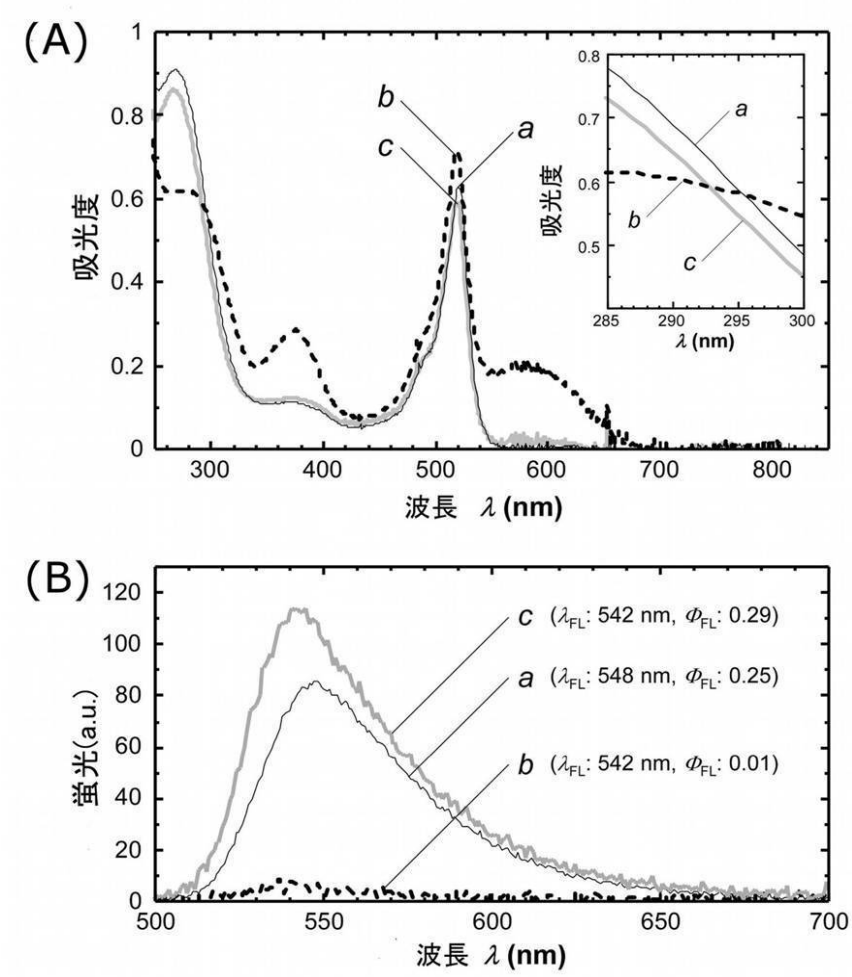
【図１】


フォトクロミックな発光層
BDTH-O
(開放形態)
吸収なし
> 400 nm
紫外光
(313 nm)
可視光
(530 nm)
BDTH-C
(閉形態)
λAbs,max ≈ 580 nm
PM
λPL,max ≈ 542 nm
フォトニックバンド効果
光励起
微細パターン化されたレーザーの
動的光スイッチング

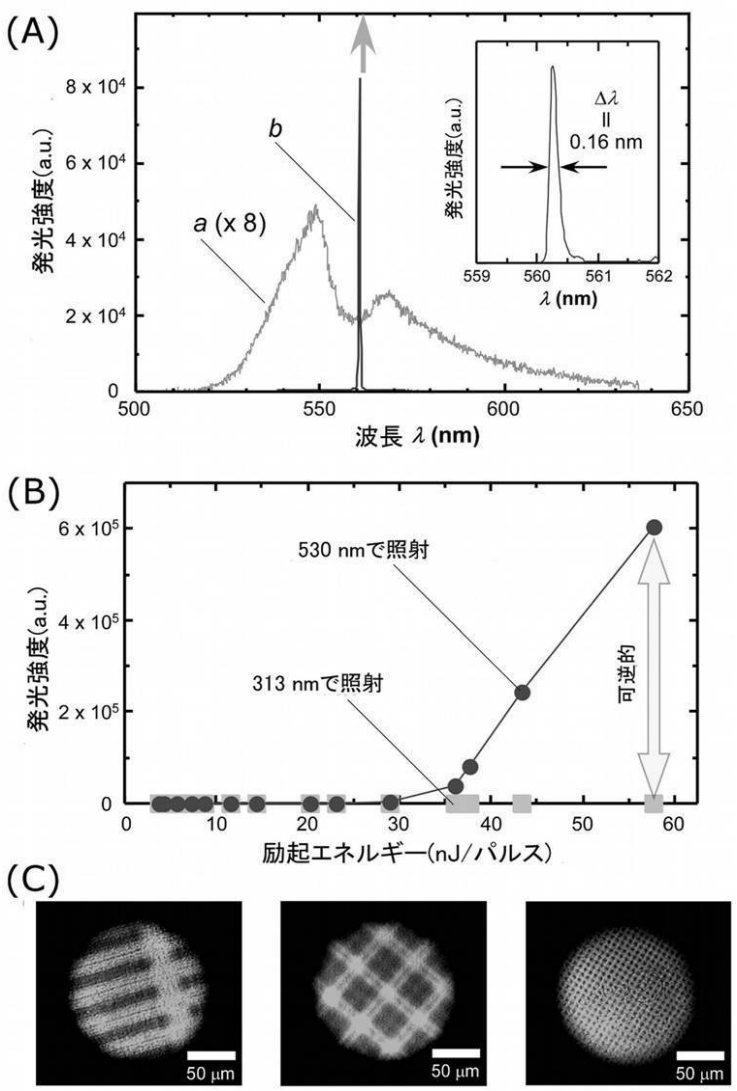
【図２】


(A)
210 nm
500 nm
(B)
b
a
反射率(a.u.)
反射率(%)
60
40
20
0
50 μm
500
550
600
650
700
波長　λ (nm)

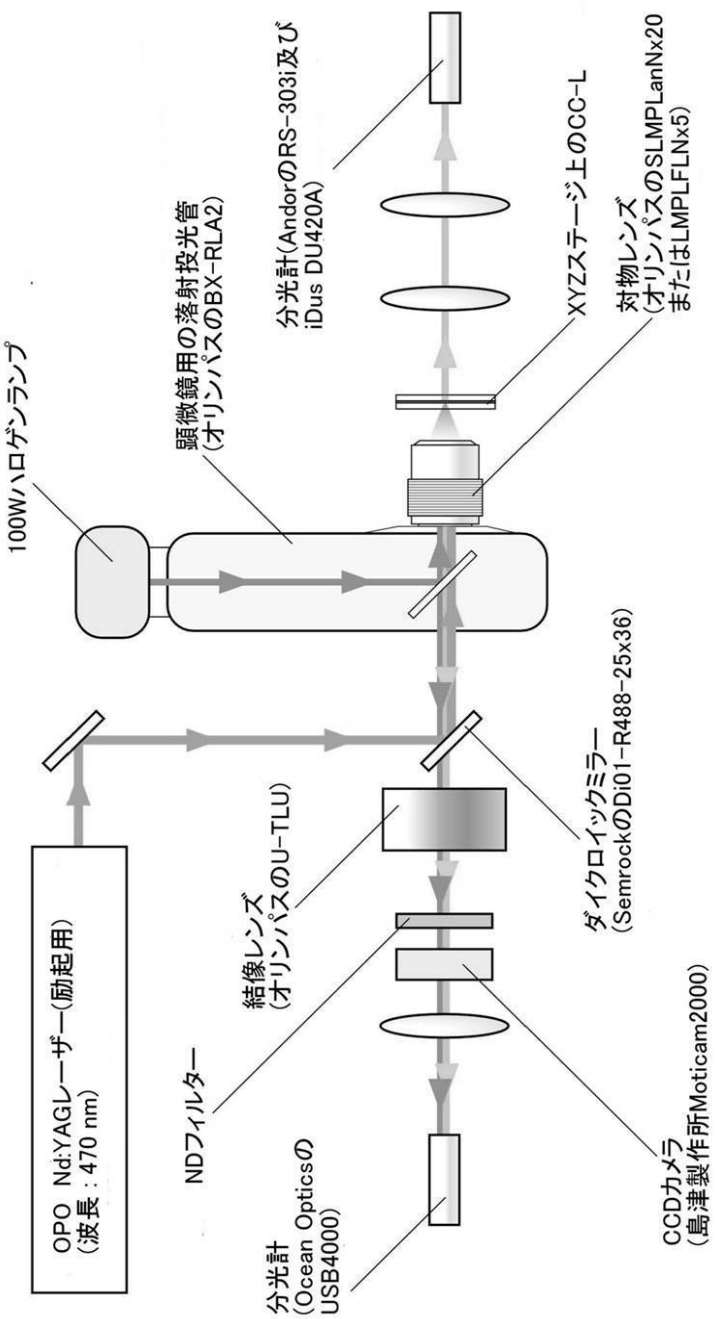
【図３】


(A)
吸光度
波長 λ (nm)
a
b
c
(B)
蛍光(a.u.)
波長 λ (nm)
c (λFL: 542 nm, ΦFL: 0.29)
a (λFL: 548 nm, ΦFL: 0.25)
b (λFL: 542 nm, ΦFL: 0.01)

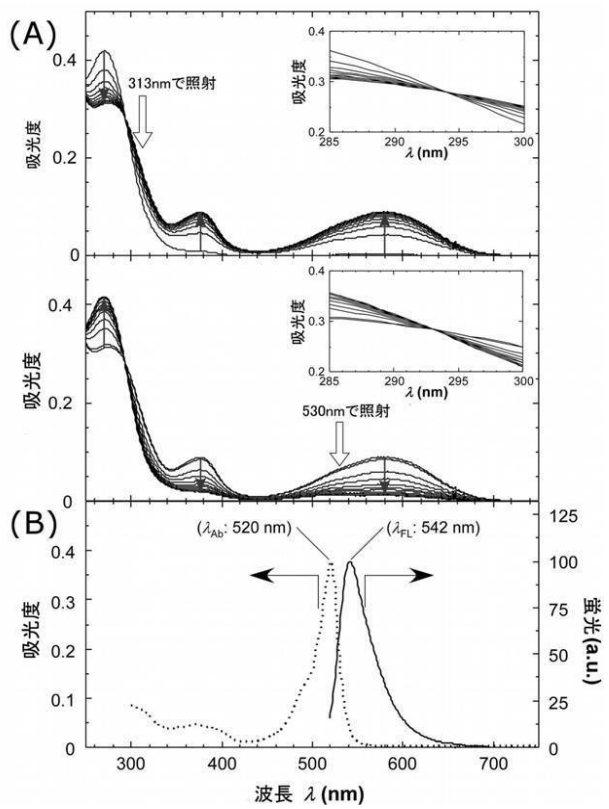
【図４】


(A)
8 x 10^4
6 x 10^4
4 x 10^4
2 x 10^4
0
発光強度(a.u.)
a (x 8)
b
500
550
600
650
波長 λ (nm)
Δλ
=
0.16 nm
559
560
561
562
λ (nm)
(B)
6 x 10^5
4 x 10^5
2 x 10^5
0
発光強度(a.u.)
530 nmで照射
313 nmで照射
可逆的
0
10
20
30
40
50
60
励起エネルギー(nJ/パルス)
(C)
50 μm
50 μm
50 μm

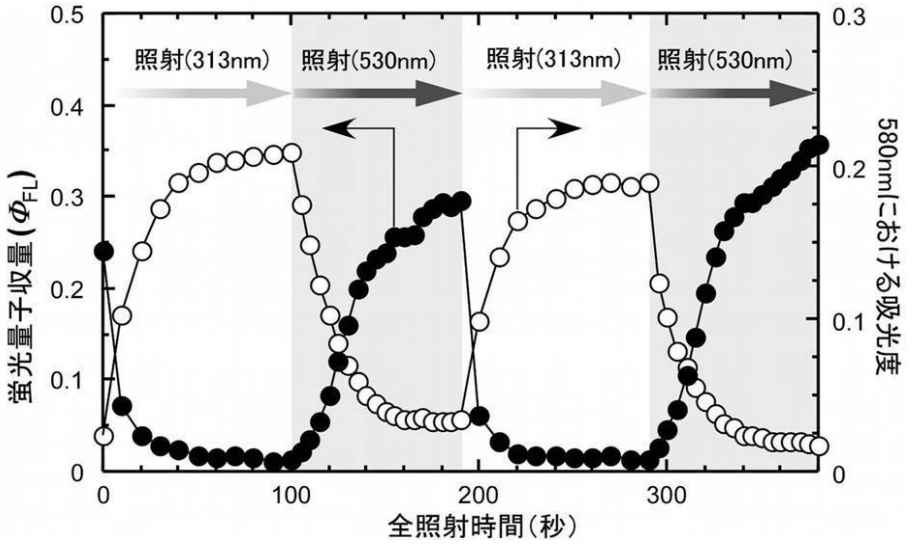
【図５】


100Wハロゲンランプ
顕微鏡用の落射投光管
(オリンパスのBX-RLA2)
分光計(AndorのRS-303i及び
iDus DU420A)
XYZステージ上のCC-L
対物レンズ
(オリンパスのSLMPLanNx20
またはLMPLFLNx5)
OPO Nd:YAGレーザー(励起用)
(波長：470 nm)
結像レンズ
(オリンパスのU-TLU)
ダイクロイックミラー
(SemrockのDi01-R488-25x36)
NDフィルター
分光計
(Ocean Opticsの
USB4000)
CCDカメラ
(島津製作所Moticam2000)

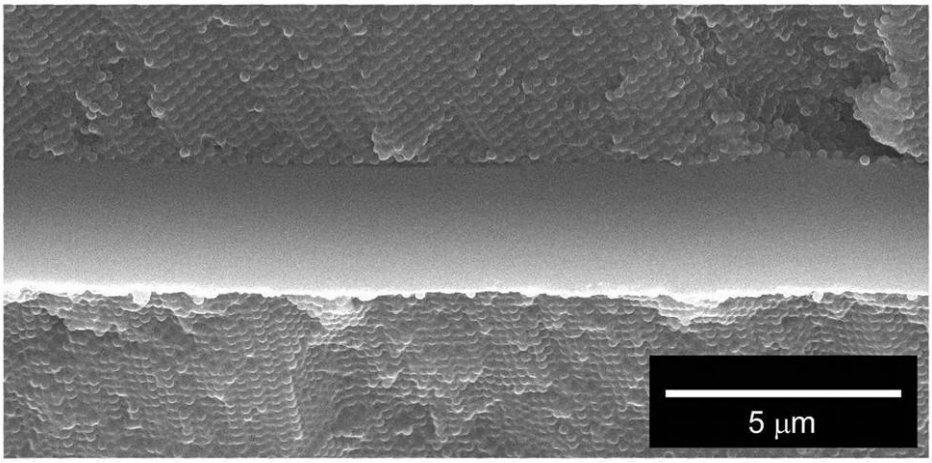
【図６】


(A)
313nmで照射
吸光度
λ (nm)
530nmで照射
(B)
(λAb: 520 nm)
(λFL: 542 nm)
蛍光 (a.u.)
波長 λ (nm)

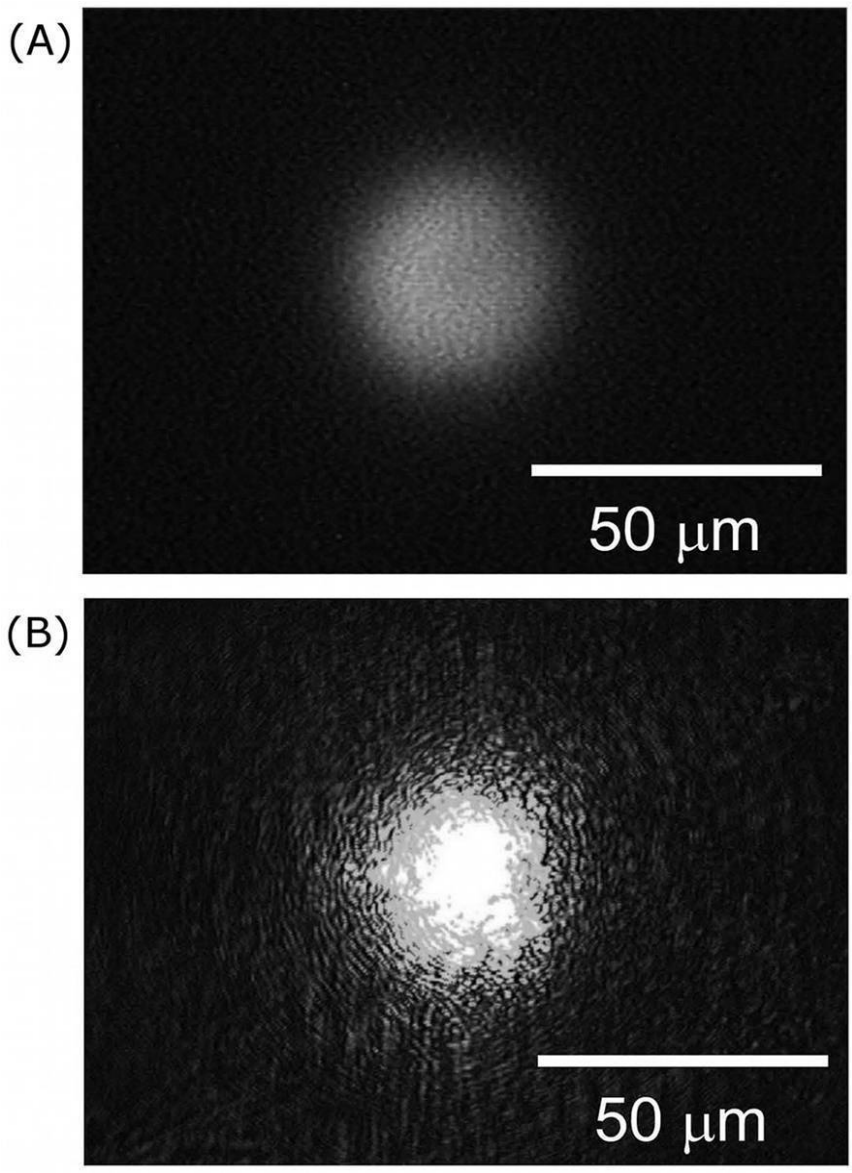
【図７】


照射(313nm)
照射(530nm)
照射(313nm)
照射(530nm)
蛍光量子収量 (ΦFL)
580nmにおける吸光度
全照射時間（秒）

【図８】


5 μm

【図９】



【図１０】

