

有機非線形材料を添加した電界配向膜による導波形
非線形光学素子に関する研究

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-17 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 井沢, 和幸 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1702

氏名・(本籍)	井 沢 和 幸 (静岡県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 78 号
学位授与の日付	平成 5 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・ 専攻の名称	電子科学研究科 電子応用工学専攻
学位論文題目	有機非線形材料を添加した電界配向膜による導波形非線形 光学素子に関する研究

論文審査委員

(委員長)

教授 長 村 利 彦

教授 池 田 弘 明

教授 神 藤 正 士

教授 岡 本 尚 道

助教授 松 島 良 華

論 文 内 容 の 要 旨

有機非線形光学材料は、従来の無機結晶材料と比較して、大きな非線形光学定数と高速応答性を有しており、高効率な波長変換素子や超高速光変調素子、光スイッチング素子等の次世代の非線形光学素子の素材として注目され、盛んに研究が行われている。しかし、有機非線形光学結晶は優れた特長を持つ反面、大型単結晶の育成、光学軸の制御が困難であること、分子レベルで大きな非線形性を有していても反転対称性結晶では二次の非線形性が発現しないこと、また機械的強度に劣る等の欠点も合わせもっている。これに対して、高分子中に非線形材料分子を添加し、電界印加によって分子を配向させて二次の非線形性を発現させる電界配向ポリマーは、分子レベルで大きな非線形性を示すが反転対称性結晶になってしまうような材料でも用いることができ、機械的強度と成膜性に優れている。本研究は、電界配向膜を用いた導波形非線形光学素子の開発を目指したものである。

第 1 章では、本論文における研究の背景と目的について述べる。

第 2 章では、有機材料を用いた非線形光学の基礎について述べる。まず、非線形現象の機構と記述から出発し、第二高調波発声 (SHG) と位相整合条件および線型電気光学効果について述べる。さらに、有機非線形光学材料の研究の現状について述べ、電界配向膜における分子配向を考察している。最後に、光導波路の基礎と、導波路構造を用いた光変調および位相整合 SHG について述べる。

第 3 章では、代表的な有機非線形材料である 2-メチル-4-ニトロアニリン (MNA) とパラニトロアニリン (pNA) の混合有機非線形光学材料を、高分子ポリメチルメタクリレート (PMMA)

に添加した電界配向膜を導波層に用いた光変調器を作製し、その電気光学定数の評価を行っている。混合有機非線形材料は、骨格の似た複数の有機低分子材料を混合することで飛躍的に非線形性を高めることができるものであり、注目を浴びている。しかしながら、混合有機材料の研究の大半は粉末の状態では非線形性を評価したものであり、これらの大型結晶の育成は困難である。本章では、高分子ホスト中に添加することで光デバイスに応用することを試みている。非線形光学材料分子が互いに相互作用を及ぼし合うような高い添加濃度においては、MNA に微量な pNA を混合させることで電気光学定数が増大し、MNA / pNA = 40 のときに pNA 無添加の 1.8 倍にあたる極大値 $r_{33}=0.46\text{pm}/\text{V}$ となることを明らかにしている。

第 4 章では、低温ガラス合成の方法として知られているゾルーゲル法によってアゾ色素を添加したシリカ膜を作製し、その SHG 特性を評価している。電界配向膜の実用化に際しての最大の課題は、時間経過に伴う分子配向の緩和による性能劣化であり、本研究は時間的に安定な新材料の探索を目指したものである。4-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)] アミノ-4'-ニトロアゾベンゼン (DRI) がシリカ膜中に高濃度に添加し得ることを見出し、他の報告例よりも高い電圧によるコロナ放電の電界配向によって、この種の電界配向ゾルーゲル複合膜では最大の非線形光学定数 $d_{33}=153\text{pm}/\text{V}$ が得られることを明らかにしている。この値は、700 時間にわたって変化が見られず、時間的に極めて安定な非線形光学材料であることを明らかにした。

第 5 章では、DRI/シリカ複合膜をトップ層とした四層構造導波路を作製し、チェレンコフ型位相整合 SHG を観測している。高効率な SHG を実現するには位相整合が不可欠である。DRI/シリカ複合膜は膜厚が薄く、その制御も困難であるため、ガラススパッタ膜を設けることでこの制約を取り除き、チェレンコフ型位相整合とすることで高調波波長での吸収の影響を最小限にすることができる。この実験では、著者の知る限りでは初めて、ゾルーゲル複合膜の導波路構造を用いた位相整合 SHG の観測に成功している。

第 6 章では、本論文の結論および今後の課題について述べている。

最後に付録では、代表的な有機非線形光学結晶材料と有機材料添加電界配向膜の非線形光学定数のデータをまとめた。

論文審査結果の要旨

有機非線形光学材料は、従来の無機材料と比べて大きな非線形性と高速応答性を有しており、高効率第2高調波発声 (SHG) 素子や光変調素子等の非線形光学素子への応用が期待されている。本研究は、有機非線形材料分子を非晶質ホスト中に添加した電界配向膜の開発とその導波形非線形光学素子への応用を目的としてなされた。

最近、骨格が似た低分子量の有機非線形材料を混合することで非線形性が増大する混合有機材料が注目され、2-メチル-4-ニトロアニリン (MNA) とパラニトロアニリン (pNA) の組合せが知られている。しかしながら、この混合材料は大型の結晶化が困難であるために、高分子中に添加した電界配向薄膜を用いて導波形光変調器を作製した。MNA が高分子中で 20wt % の場合には、MNA の 1/40 の pNA を添加したときに電気光学定数が極大値を示し、添加しない場合の 1.8 倍に増加することが明らかになった。この増大効果は、混合材料分子が高分子中で凝集し始め、相互作用を及ぼしあう添加濃度においてのみ観測された。この電気光学定数の値は、500 時間後に初期値の約 8 割に低下したが、色素分散型電界配向膜としては比較的劣化が小さかった。

この劣化をさらに改善し、大きな非線形性を有する電界配向膜を得るために、低温ガラス合成法として知られるゾル・ゲル法を用いて、シリカ薄膜中に有機非線形分子を添加した有機-無機複合材料薄膜を作製した。本論文では、金属アルコキッドを含む出発溶液に高濃度に溶解しうるアゾ色素の DRI を非線形材料として選択し、ブラシコロナ放電による DRI 分子の電界配向を行なった。Nd:YAG レーザ光の第2高調波を測定するメーカーフリッジ法によって、この電界配向膜が極めて大きな非線形光学定数 $d_{33} = 153 \text{ pm/V}$ を持ち、700 時間にわたっていかなる緩和による劣化も示さず、時間的に安定な非線形性を有することを明らかにした。

DRI 添加シリカ膜を用いて高効率な SHG を得るには、位相整合条件を満たす導波形素子とすることが必要である。DRI が Nd:YAG レーザ光の第2高調波の波長帯で強い吸収があることと、作製された膜厚が薄いことから、吸収の効果を最小限に抑え、位相整合条件を緩和するために、DRI 添加シリカ膜をトップ層とした4層構造導波路を作製した。その結果、色素添加シリカ膜を用いた導波路におけるチェレンコフ型位相整合 SHG に初めて成功した。DRI 添加シリカ膜は、時間的に極めて安定で大きな非線形性をもつ優れた素材であり、吸収が存在しないで赤外域での光変調素子や、吸収の小さい青色波長帯での SHG 素子への応用が期待される。

以上の研究成果は、有機非線形光学材料の導波形非線形光デバイスへの応用の分野において重要な知見を与えるものであり、本論文は博士 (工学) の学位に相当する十分な内容があるものと認定する。