

電子科学研究科

GD
0
107
静岡大学附属図書館

0002516268 R

静岡大学 博士論文

新しい有機非線形光学薄膜の開発と
超高速光スイッチング応用



平成 14 年 1 月

辰浦 智

目 次

第1章 緒言	1
第2章 電気—光制御のための有機非線形光学薄膜 ～新規製膜方法の開発と評価～	3
2.1 電場アシスト化学的気相堆積(CVD)法	4
2.2 側鎖型電気光学(EO)ポリマ薄膜の作成	10
2.2.1 蒸着重合によるエポキシ—アミンポリマ薄膜の作成	10
2.2.2 電場アシスト CVD 法による EO 導波路の形成	15
2.3 主鎖共役型 EO ポリマ薄膜の作製	22
2.4 ドライブプロセスによる配向ポリマ薄膜の作成	28
2.4.1 CVD 法による主鎖共役型ポリマの配向制御	29
2.4.2 3次高調波発生による非線形光学定数評価	33
2.5 単分子層気相成長法	

2.6 まとめ

第3章 光—光制御のための有機非線形光学薄膜

～新規非線形光学薄膜の超高速光応答と光スイッチング応用～……44

3.1	研究の背景	45
3.2	スクエアリリウム(SQ) J-会合体薄膜の作製方法	48
3.2.1	分子構造の検討	49
3.2.2	熱処理による検討	52
3.2.3	高分子分散による検討	56
3.3	時間分解光学応答特性	58
3.3.1	吸収飽和と測定方法	58
3.3.2	SQ J-会合体薄膜の光学応答特性	61
3.3.3	長波長励起による光学応答特性	66
3.4	3次非線形光学定数の評価	72
3.4.1	Z-scan 法について	73
3.4.2	会合体吸収および吸収近傍領域	75
3.4.3	赤外波長領域	81
3.5	SQ J-会合体薄膜による全光超高速シリアル—パラレルパルス変換器	
		85
3.5.1	シリアル—パラレル光パルス変換の原理	86
3.5.2	原理実証	89
3.6	まとめ	97

第4章 結言	99
参考文献	101
謝辞	107
研究業績リスト	108

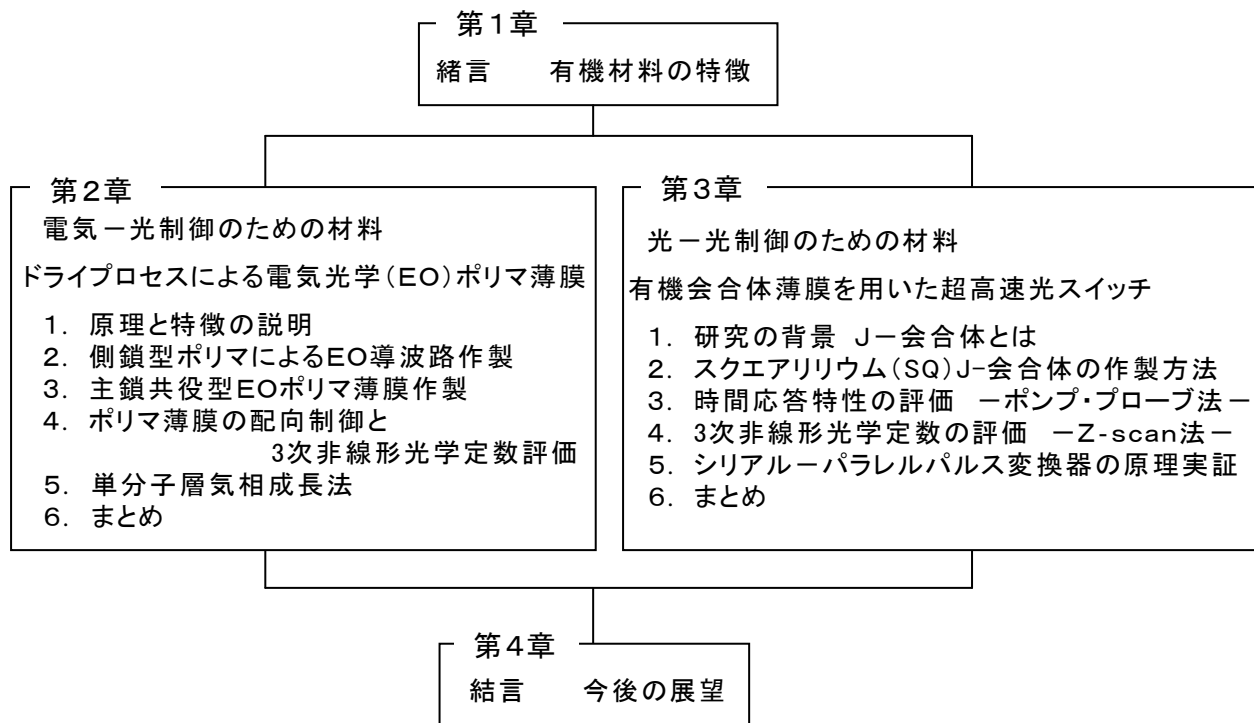
第1章 緒言

光を用いた情報通信は現在の社会に欠くことのできないものになっており、今後、その重要性は増す一方と考えられる。通信は光ファイバによる大陸間の光通信から、コンピュータ間及びチップ間のデータ通信にまで及ぶ。近年の通信需要の増大やコンピュータの高速化に伴い、光を効率良くスイッチングする技術、即ちより効率的な電気-光制御および光-光制御方式の研究が、各方面で積極的に進められている。電気-光制御技術は主として情報処理分野、光-光制御技術は主として光通信分野で大きな需要が存在する。これまで、これら光制御用材料は半導体に代表される無機材料が全てであった。しかし、電気-光制御、光-光制御それぞれについて、材料性能や動作速度の限界など無機材料だけでは打破できない限界が意識されるようになってきた。

これらの現状を踏まえ、有機非線形光学材料が今後の光制御用材料の候補として真剣に検討され始めている。有機材料は、これまで主として受動的(パッシブ)材料として、レジストや絶縁膜などの限られた用途にのみ研究開発が行われてきた。しかし、液晶表示材料の普及に加え、近年の有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子の実用化に及んで、その軽量化・省エネルギー化が可能で環境に優しい特性が注目され、広く電子・光デバイス用の能動的(アクティブ)材料として有機材料を見直す気運が生まれている。有機材料は、その多様性によってほとんど無限の分子構造、材料構造を取り得ることができ、薄膜化が容易で生産性が高く、生産設備も含めて低コストで量産が可能である。また無機材料に比べ吸収係数が高いために光との相互作用が強いことも光制御用材料としては大きなメリットとなる。これらのことから、有機非線形光学材料は今後の大きな発展の可能性を秘めている。

本論文では、電気-光制御と光-光制御双方について新規の製膜方法または材

料を用いて高性能な有機非線形光学薄膜を作製し、その評価を行った結果についてまとめた。本論文は主として2つの章から成る。前半では、ドライプロセスによる高分子薄膜作製方法を利用した電気-光制御用材料作製の試みについて述べる。後半では会合体形成能を有する色素誘導体を用いた有機薄膜による光-光制御用材料作製と、新たな原理に基づく光-光制御用デバイスの動作確認実験について述べる。最後に、本論文のまとめとして、今後の有機非線形光学材料開発の課題と方向性について述べる。



本論文の構成

第2章 電気－光制御のための有機非線形光学薄膜

～新規製膜方法の開発と評価～

電気による光信号制御では、材料に電圧を印加して材料の屈折率を変化させ、光信号のオン/オフ、または伝播方向の変化を引き起こすことでスイッチングを行う。この時利用されるのは、2 次の非線形光学効果の一種である電気光学 (EO) 効果である。EO 材料としては LiNbO_3 (LN と略称) が有名であり、光通信用の高速光スイッチングデバイスなどでその有用性が実証されている[1,2]。しかし電気－光制御方式では信号処理の周波数限界は 40GHz 程度であるため、テラヘルツ (THz) 以上が必要とされる幹線系光通信については、将来の伝送量の大容量化を見込んで研究開発の主流は電気－光制御方式に移行しつつある[3]。

一方、情報処理分野での光通信技術の利用に関しては、伝送容量の増加に伴い光配線の導入が装置間からボード間まで進んでおり、今後、ボード内への光配線の導入、すなわちチップ間光伝送の実現は時間の問題と考えられている[4,5]。期待されるメリットとしては、波長多重の利用による並列伝送・並列処理の実現、配線数の減少、交差配線の採用による基板設計自由度の増大などが挙げられる。チップ間光伝送のための要素部品には、発光/受光素子、導波路、EO スイッチなどがあるが、特に EO スイッチは電気信号と光信号の変換を行う基幹部品で、高い性能と信頼性および低コスト性などが求められる。しかしチップ間光伝送のためのEOスイッチとして前述の LN を考えた場合、製造工程で、導波路との高い結合効率と位相整合角を共に満たすよう、個々の LN 結晶を導波路中に組み込む必要が生じる。一つの基板内に含まれる EO スイッチの数を考慮すると、この種の作業はコスト的に非常に困難で、また LN の非線形性能自体も要求される消費電力に対し十分ではないと考えられる。これに対し、有機非線形光学材料を用いることで、前述の要求を満たす材料を作製できる可能性

が指摘されている[6]。高い 2 次の非線形光学効果を示す有機材料には大別すると低分子単結晶とポリマ材料がある。低分子単結晶では LN の 10 倍という高い非線形性が確認されているが[7]、生産コストや耐熱性の点でポリマ材料に劣る。またチップ間光伝送への適用を考えた場合、LN に対して指摘したように導波路との結合の容易さが重要な要件となるが[8-10]、有機物による導波路材料としては製膜性、露光技術による微細加工性、耐熱性/耐久性の観点からポリマ材料が最も有望である。このとき生産コストを考慮すると、EO スイッチを後工程で導波路に組み込むよりも、導波路と EO スイッチを同種の材料で一括に形成・加工できれば都合が良い。これらの考察から、有機 EO 材料としては、ポリマ材料が総合的に最も有利と判断できる。さらにこの場合、導波路および EO スイッチを共にポリマ材料で形成することで、有機材料の特長であるフレキシブルな基板上への回路形成も容易になると考えられる。

上記の観点に基づき、本章では、ドライプロセスによる EO ポリマ作成方法である電場アシスト化学的気相堆積(Cheical Vapor Deposition, CVD)法を中心として、高性能な EO ポリマ材料作成のための検討を行った。まず電場アシスト CVD 法の原理と特長について述べる。次に同手法による EO ポリマ材料の作成と EO 定数測定結果について報告し、電場アシスト CVD 法の優位性を明らかにする。次に、ポリマ薄膜の構造制御技術の一環として、真空プロセスを用いた分子配向膜の作成と 3 次非線形光学定数の測定を行った結果について報告する。最後に、更に高度な構造制御が可能な、ドライプロセスによる単分子層気相成長法について、その基本原理を確認したので結果について述べる。

2.1 電場アシスト化学的気相堆積(CVD)法

材料が 2 次の非線形光学特性を示すには、材料全体がマクロな分極を有している必要がある。結晶性材料では分子の非対称性を利用して、個々の分子分極が打ち消

し合わず、結晶全体として分極を保持するように分子設計が行われる。一方ポリマ材料の場合は、一般にはスピコート法やディップコート法などの湿式法により大面積薄膜を形成した後、マクロな分極を付与するためポーリングと呼ばれるプロセスを施す。ポーリングの原理図を図1に示す。

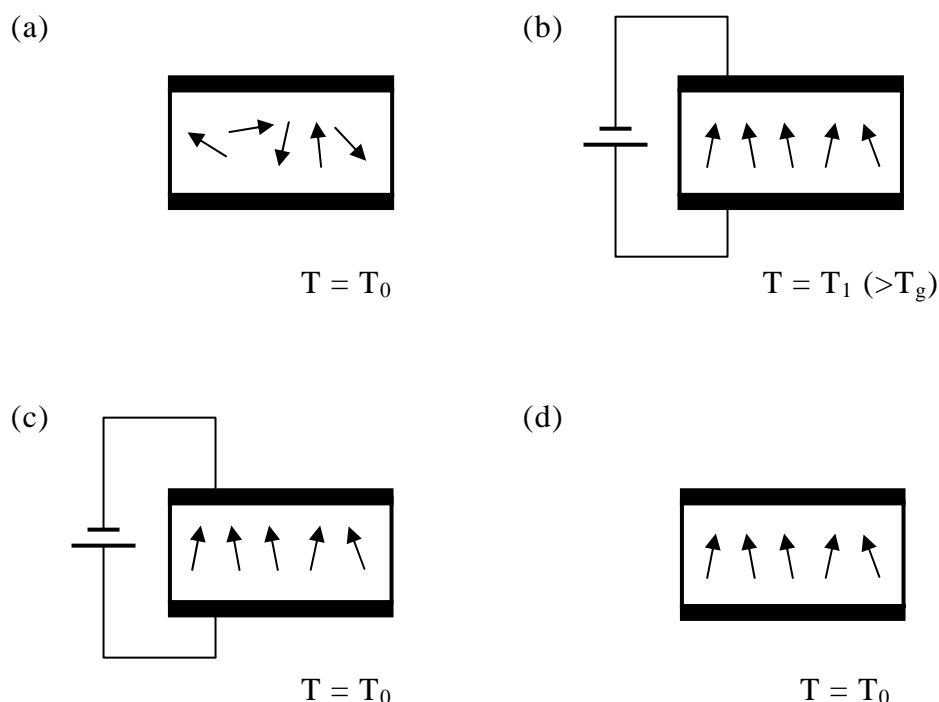


図1 サンドイッチ電極を用いたポーリングの原理図

ポリマ材料は、製膜状態では極性分子がランダムに配向しているためマクロな極性を持たない(図1(a))。ポーリングプロセスは、ポリマをガラス転移温度(T_g)以上に加熱して分子の運動性を高めた状態で、強い電界を印加して極性分子の配向を揃える(図1(b))。次いで電界を印加したまま T_g 以下に温度を下げて、ポリママトリックスにより極性分子の配向を固定する、という手順で行なわれる(図1(c)、(d))。電界は、サンドイッチ電極や、コロナ放電による帯電現象を利用して印加される。図1ではサンドイッ

チ電極により電界を印加した場合について示した。このとき、いずれの電界印加方法の場合でも問題となるのが、時間の経過と共に配向させた分子が電氣的反発力により徐々にランダム配向に戻ってしまう配向緩和現象である。配向緩和は温度が上昇するに従い促進されるため、配向緩和の大小が材料の耐熱性を決定する。スイッチング素子としてのEOポリマが光導波路と共に回路基板上に形成され、その上に電子部品が実装されることを想定すると、少なくとも瞬間的には数百度程度の耐熱性が要求されると予想される。しかし、この温度域で配向緩和を起こさないポリマ材料構造は限られている。この問題を解決するため、様々な試みが行われている。

耐熱性向上のためには、 T_g の増大、分子回転を抑えるための自由体積の低減、ポーリングにより生じる局所ひずみの低減、などが課題となる。EO ポリマ材料には大きく分けて、極性分子をホストポリマ中に分散するホスト-ゲスト型ポリマ[11]、極性分子をポリマ主鎖に結合させた側鎖型ポリマ[12]、極性分子を分散後、ホスト分子を 3 次元架橋させる架橋型ポリマがある[13]。このうち側鎖型ポリマや架橋型ポリマの利用は耐熱性向上に直接効果があるが、特に高い T_g のポリマを用いた場合、ポーリング温度も高くする必要があるので、ポーリング時の熱擾乱により分子の配向性が低くなるという問題がある。高 T_g ポリマであるポリアイミドを加熱キュアすることで自由体積を減少させ耐熱性をさらに高めた例[14]や、UV 光照射による 3 次元架橋型ポリマの作製[15]、またガラスマトリクスを用いた試み[16]もあるが、いずれも高い耐熱性と分子配向性を両立するには十分とは言い難い。ここでは、従来のポーリング法とは異なり、新たな観点から高機能 EO ポリマ材料を作製する試みとして、ポーリングを用いることなくEOポリマを作製可能な電場アシストCVD法による検討を行った。

電場アシストCVD法はポリマ薄膜の気相成長法である蒸着重合法を利用している。蒸着重合法は飯島らにより開発された[17,18]。飯島らは、互いに高い反応性を持つ2種類の分子を真空中で基板上に共蒸着した際、基板上で共重合反応が進行しポリマ

薄膜が形成されることを見出した。重合反応は、形成されたポリマ薄膜の T_g より低い温度で進行し、必要に応じて基板加熱や光照射を行うことで重合反応を促進させることができた。飯島らは複数のポリマ薄膜を蒸着重合法により作製し、同手法の特長を明らかにした。すなわち、膜厚の精密な制御が可能、凹凸のある基板上に均一な薄膜が形成可能、溶媒に不溶なポリマを薄膜化可能、残留溶媒がない膜を形成可能、などである。また製膜の際の基板温度や分子の供給比率、製膜速度などが重合反応の進行に影響を与えることを見出した。

蒸着重合法は CVD の一種であるが、我々は材料分子の少なくとも一方に極性を有する分子を用い、基板上に電極を設け電界印加下で蒸着重合を行うことで、極性分子の配向を揃えたポリマ薄膜が作成できると考え、これを電場アシスト CVD 法と名付けた[19]。電場アシスト CVD 法の概念図を図 2 に示す。

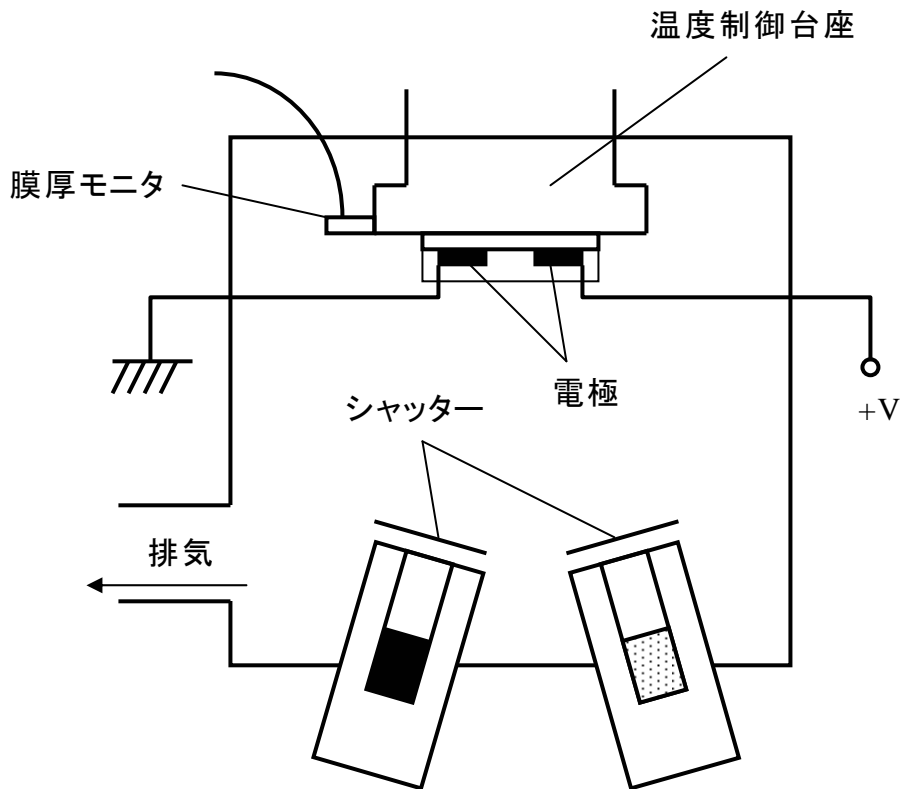


図2 電場アシストCVD法の概念図

2つのセルには反応性を有するモノマが入っており、そのうち少なくとも一方は分子分極を有する。これらのモノマは、共蒸着されることで基板上で共重合しポリマ薄膜となる。このとき基板上に設けた電極間に数 MV/cm 程度の電界を印加しておくこと、分極を有するモノマは電極間で配向しつつ重合する。その結果、例えば直線状のギャップを持つ電極を使用した場合、電極間で分子分極が揃うため分極方向の屈折率が増大して導波路として機能し、EO ポリマ導波路が形成される。電界印加に用いた電極は、EO 効果の制御用電極としてそのまま使用可能である。

電場アシスト CVD 法は、以下のような特徴を持つと期待される。

- ① 配向は真空中/低分子状態で行われるため、配向時のマトリクスポリマの抵抗が少なく、高い配向度が実現できる。
- ② 高い T_g を持つポリマを用いた場合でも分子配向は低温で行われるので、熱擾乱による配向度の低下が少ない。
- ③ 配向した状態で重合するため、ポーリングに伴う局所ひずみや分子周りの自由体積が低減できる。
- ④ 膜厚の精密な制御が可能である。
- ⑤ 主鎖共役型ポリマを EO 材料として使用できる。
- ⑥ 溶媒に不溶なポリマでも使用できる。
- ⑦ 溶媒を用いないことから残留溶媒がなく、高純度な薄膜が形成可能である。

上記項目中、⑤について補足する。主鎖共役型ポリマとは π 電子共役系が主鎖全体に広がったポリマであり、主鎖内に極性分子を組み込んでポリマ鎖全体の分極方向を主鎖方向と一致させることで EO 材料として利用可能になる。このようなポリマは合成が困難であり、さらに各ポリマ主鎖の配向を揃えるにはポリマ鎖全体を回転させる必要があるため、ポーリングにより高い配向度を実現するのは非常に難しい。しかし電場アシスト CVD 法によればポーリングは不要で、かつ配向はモノマ状態で行われる

ため高い配向度が期待でき、さらにポリマ薄膜化後は配向緩和への抵抗が大きいいため高い耐熱性が期待できる。電場アシスト CVD 法により主鎖共役型ポリマを用いた EO 薄膜を作製する場合の模式図を図 3 に示す。

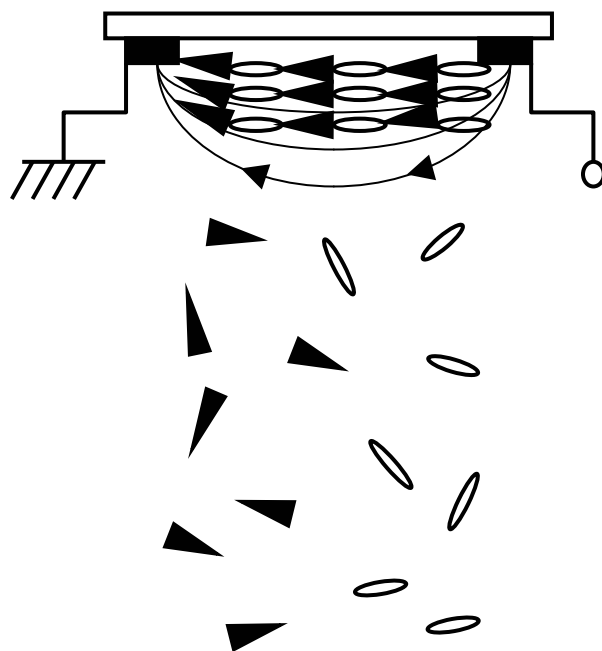


図3 電場アシストCVD法による主鎖共役型ポリマ薄膜作成

電場アシスト CVD 法により作製した主鎖共役型ポリマでは、分極方向とポリマ主鎖方向が一致しているため、理想的にはポリマ鎖全体が一軸配向した EO ポリマ導波路が作製可能である。

次に上記項目中⑦についてであるが、電場アシスト CVD 法では、蒸着重合法と同様、残留溶媒の代わりに重合が不十分なまま膜中に取りこまれた低分子生成物が不純物として問題になると考えられる。これらの不純物の割合を減らすには、基板上でのモノマの存在比率を、生成されるポリマ中での各モノマの含有率に一致させることが重要である。これはモノマの供給速度と再蒸発確率によって決定される。また各モノマ単

体では基板上で再蒸発が起こり、重合分子のみが付着するように基板温度を設定することでも、膜中の不純物濃度を低減できる[18]。この件については、次節で再度触れる。

本研究では、側鎖型ポリマ薄膜と主鎖共役型ポリマ薄膜を電場アシスト CVD 法により作製し、従来のポーリング法に対する電場アシスト CVD 法の優位性を確認することを主たる目的とした。特に側鎖型ポリマ薄膜では EO 導波路を作製し、ポーリング法により形成した EO 導波路と EO 定数の比較検討を行った。

2.2 側鎖型電気光学(EO)ポリマ薄膜の作成

2.2.1 蒸着重合法によるエポキシ-アミンポリマ薄膜の作成

これまで蒸着重合法により形成可能なことが知られているポリマはポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミドおよびポリアゾメチンなどである[18]。本研究では、分子分極を持ち側鎖型の EO ポリマが形成可能な材料として、新たにエポキシ-アミンポリマ薄膜を蒸着重合法により作製することを試みた[20]。実験に用いたモノマと形成されるポリマの分子構造を図 4 に示す。

モノマには、2-(2-アミノエチルアミノ)-5-ニトロピリジン(AEANP)およびテトラメチル-*p*-フェニルエポキシ(BE)を用いた。AEANP は、ピリジン環のパラ位に電子供与性のアミノ基と電子吸引性のニトロ基を持つため分子分極を有し、比較的大きな 2 次の非線形感受率(β)を有する。分子軌道計算を行った結果、AEANP の β は、有機非線形光学材料としてよく知られた *p*-ニトロアニリン(*p*-NA)の約 1/2 であった。蒸着重合法によりポリマ膜を作製するには、基板上での分子の滞在時間と重合速度を最適に制御する必要がある。このバランスが崩れると、分子の滞在時間が重合速度に比べて短すぎる場合、分子の再蒸発が生じ、その逆の場合は基板上へのモノマや低重合度ポリマの堆積が生じる。分子の滞在時間と重合速度は基板温度に依存する。低い基板温度

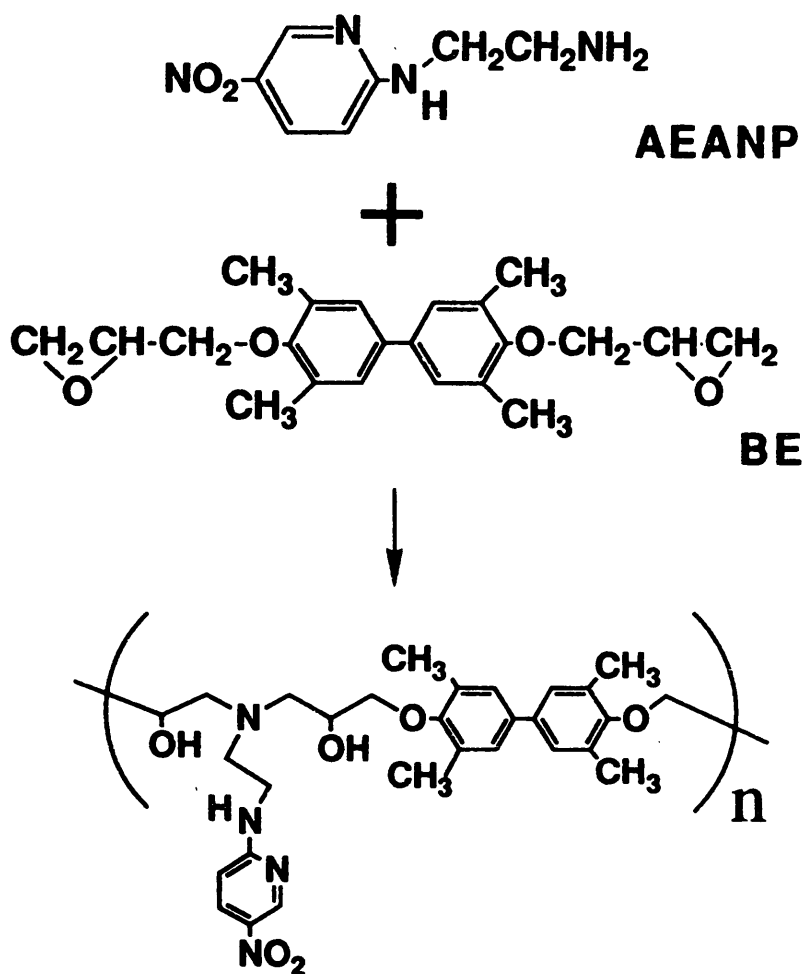


図4 実験に用いた分子と期待されるポリマの構造

は熱擾乱を抑えるため分子配向には都合が良いが、分子の滞在時間は長くなり重合速度は低下するため、結果として良質の膜は得られ難い。このことから、電場アシストCVD法では、極力反応性の高い分子を用いる必要があることがわかる。アルキルアミン化合物はエポキシの凝固材として良く知られており、反応性は極めて高い。このためAEANPとBEは、低温で高い分子配向を実現できる可能性がある。

AEANPとBEを用いて蒸着重合法によるポリマ薄膜の作製を試みた。製膜時の真空度は 5×10^{-5} Torr、製膜速度は2-5 Å/sであった。またモノマの供給比率はAEANP/BE

= 2/3-10/1 の範囲で変化させた。表 1 に、基板温度を変化させてシリコン基板上に蒸着重合を行った結果を示す。

Substrate temperature (°C)	Film appearance	AEANP	BE
100	—	—	—
70	—	—	—
40	Striated, colorless	—	○
30	Yellow, transparent	○	○

表1 基板温度による膜形態の変化

基板温度 70°C 以上では AEANP、BE とも分子の再蒸発が生じ、基板上には何も残らない。基板温度 40°C では基板上に筋状の透明な結晶が堆積するが、これは BE の結晶と考えられる。基板温度 30°C のときにのみ、黄色で透明な薄膜が基板上に形成された。図 5 に、得られた透明薄膜の赤外吸収スペクトルを両モノマのスペクトルと比較して示す。

薄膜中では 911cm^{-1} に位置するエポキシ環の吸収がほとんど消失しており、 3367cm^{-1} に位置する $-\text{NH}_2$ の鋭い吸収も見えなくなっている。代わりに、モノマと比べ $-\text{OH}$ の吸収が増大している。これはエポキシアミンの重合反応によりエポキシ環および $-\text{NH}_2$ が減少し、ポリマに含まれる $-\text{OH}$ が新たに現われたことを示しており、図 4 に示した反応によりポリマ薄膜が形成されたことを示している。得られたポリマ薄膜の T_g は 60°C 付近であるが、重合反応は室温で進行している。このことから AEANP-BE 分子間の反応性は十分に高く、電場アシスト CVD 法に適していることがわかる。本結果は、蒸着

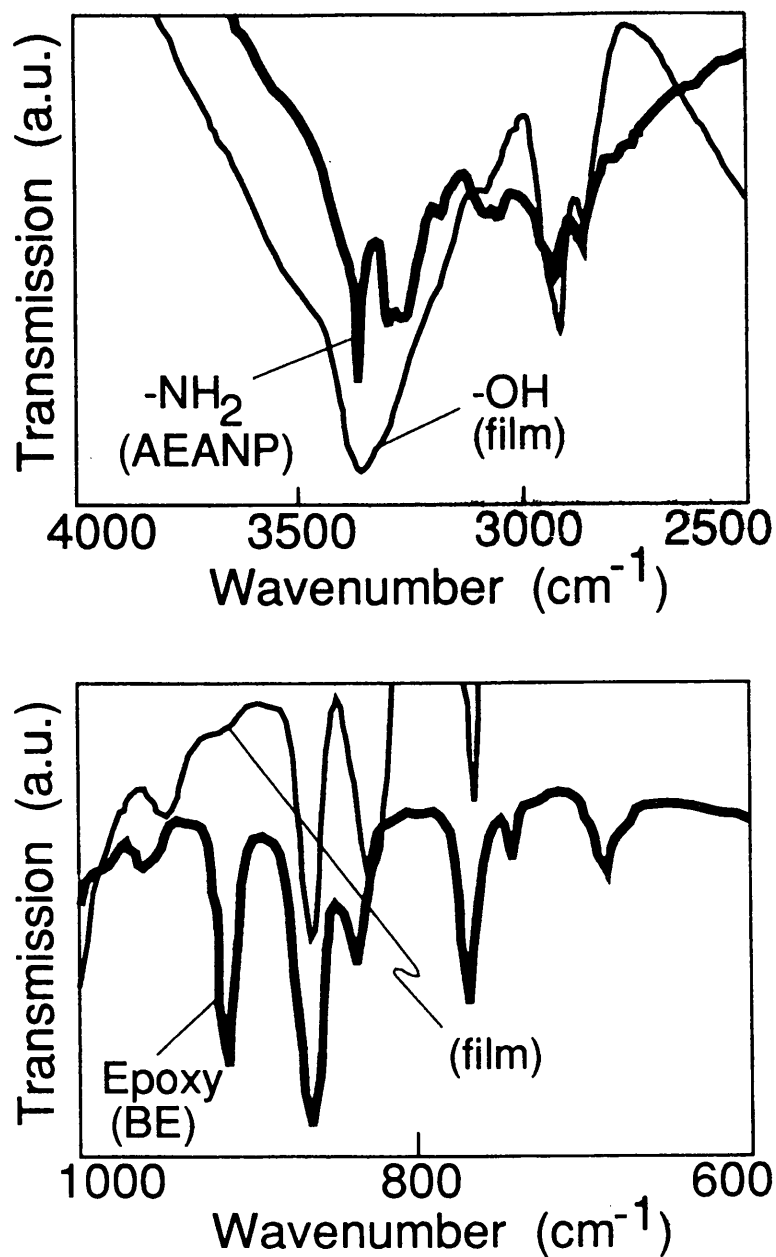


図5 形成された膜および原料モノマの赤外吸収スペクトル

重合によりエポキシ-アミン系ポリマを形成した初めての例である。

次に、蒸着重合膜に対する基板の影響を調べた。種々の基板を用いた場合の、蒸着重合膜の様子を表 2 にまとめた。

製膜時は、熱伝導性の差を考慮し、全ての基板表面温度が約 30°Cになるよう台座温度を設定した。ポリマは ZEON 社提供の ZEONEX で、シリコン基板上に 3 μm 厚で

Substrate	Film appearance
Quartz	Frosted
Polymer (ZEONEX)	Frosted
Si	Transparent
SiO ₂	Transparent

表2 基板種類による膜形態の変化

製膜した。SiO₂ は熱酸化によりシリコン基板上に厚さ約1 μm で形成した。表 2 より、基板の表面状態により得られる膜の品質は大きく変化することがわかる。ポリマ薄膜はシリコン系基板のみで形成され、石英基板、ポリマ基板上では形成されない。いずれの基板も重合反応への化学的影響力は小さいと考えられるため、表 2 の結果は主として基板表面の凹凸が影響していると考えられる。蒸着重合反応が進むには、モノマが基板上を移動し、反応相手のモノマと出会って結合するというプロセスが必要である。基板表面に凹凸が多いとモノマが局所的にトラップされ移動距離が制限される。そのため反応相手を見つける前にモノマ状態のまま堆積が進行してしまい、重合反応が進行し難くなるものと考えられる。このため、最も平滑性の高いシリコン系基板でのみ、重合反応が効率良く進行したと考えられる。

モノマの供給比率については、どちらのモノマが過剰でも膜は白濁化し、AEANP/BE = 1/1 の時、最も重合反応が進行しやすいことがわかった。今回、良い結果が得られた基板温度は両モノマの再蒸発温度より低いため、供給されたモノマは全て基板上に留まる。そのため供給比率を、生成されるポリマ中での各モノマの含有率(1/1)に一致させた場合が最も効率良く反応が進んだものと理解される。

本節の最後に、上記熱酸化シリコン基板上に形成した蒸着重合ポリマ薄膜を用いてスラブ型導波路を形成した結果について示す。ポリマ薄膜の屈折率は 632.8nm で 1.648、膜厚は $1.3\ \mu\text{m}$ 、導波路長は 5mm であった。上面のクラッド層は空気とした。He-Ne レーザ光を、蒸着重合ポリマ薄膜の壁開面に対物レンズにより直接端面結合し、導波光を対物レンズによりスクリーン上に結像した。実験結果を図 6 に示す。

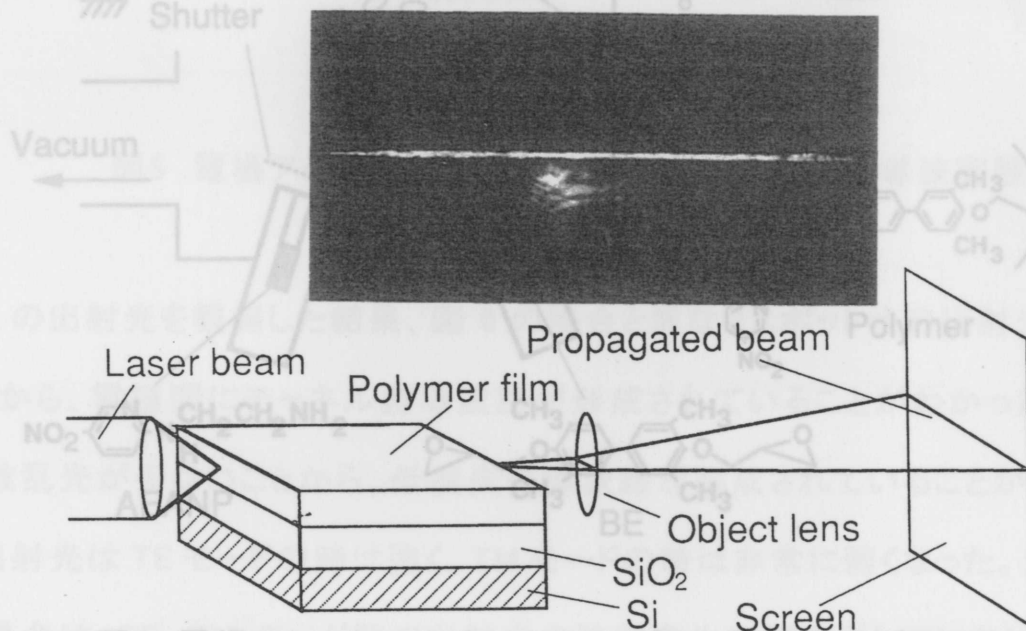


図6 蒸着重合法により形成された薄膜の導波実験結果

基板には熱酸化シリコンを用い(SiO_2 厚さ約 $1\ \mu\text{m}$)、基板表面に 10 または $20\ \mu\text{m}$ 欠陥の少ない導波光がスクリーン上に観測されることから、薄膜は光学的に透明であることがわかる。顕微鏡観測によっても、膜の欠陥は殆ど観測されなかった。このことから蒸着重合法によって、光学材料として使用可能な側鎖型エポキシエーミン系ポリマが形成可能なことがわかった。

得られたポリマ薄膜を用いて He-Ne レーザ光導波実験を行った。レーザ光は壁開面

2.2.2 電場アシスト CVD 法による EO 導波路の形成

次に前記ポリマを用いて、電場アシスト CVD 法による EO ポリマ導波路の形成を行っ

た[21,22]。電場アシスト CVD 法によるポリマ薄膜作成プロセスを図 7 に示す。

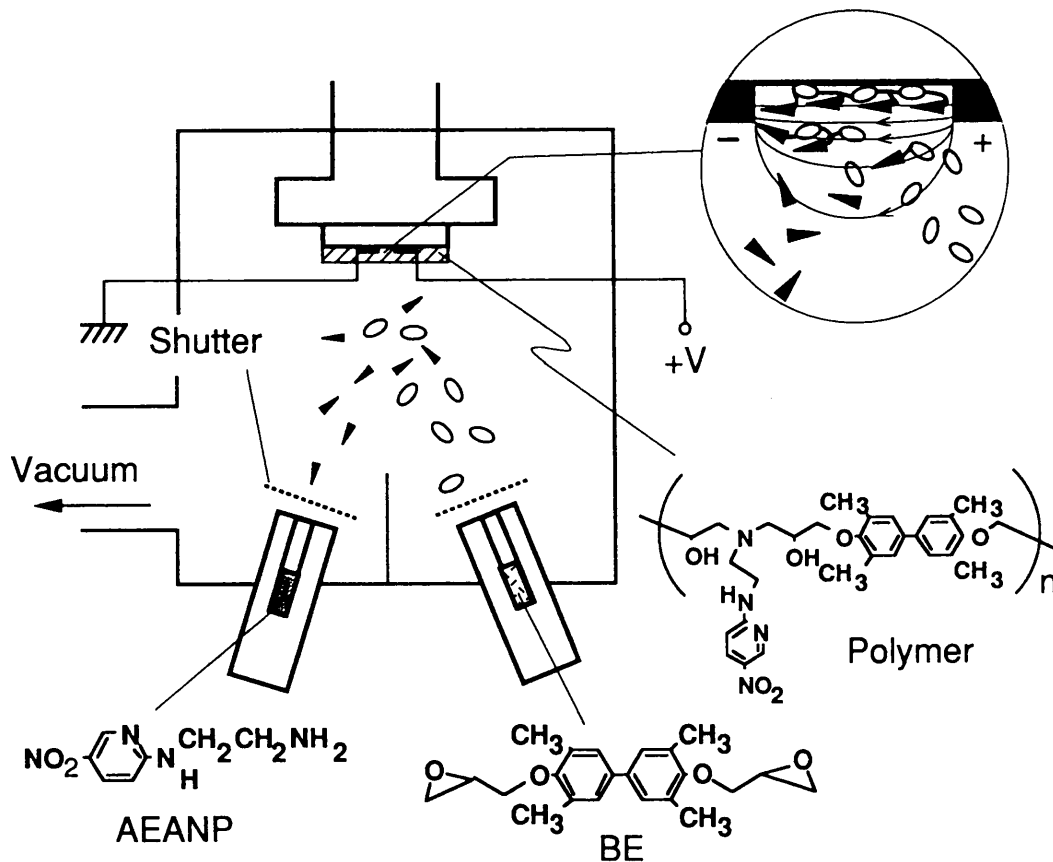


図7 電場アシストCVD法によるEOポリマ薄膜形成プロセス

基板には熱酸化シリコンを用い(SiO_2 厚さ約 $1\ \mu\text{m}$)、基板表面に 10 または $20\ \mu\text{m}$ 間隔の Al スリット状電極を形成した。電極厚さは $1300\ \text{\AA}$ とした。製膜時の真空度は 5×10^{-5} torr で製膜速度は $3\text{--}3.6\ \text{\AA}/\text{s}$ であった。AEANP/BE 比は $1/1$ とし、電極間に $0.1\text{--}0.2\ \text{MV}/\text{cm}$ の電圧を印加した状態で製膜した。この条件下で、室温で $0.4\text{--}1.3\ \mu\text{m}$ 厚の透明ポリマ薄膜を得た。

得られたポリマ薄膜を用いて He-Ne レーザ光導波実験を行った。レーザ光は壁開面に対物レンズにより端面結合した。導波路長は $5\ \text{mm}$ とした。実験系の模式図を図 8 に示す。同図で電極間の矢印は電界方向を示す。

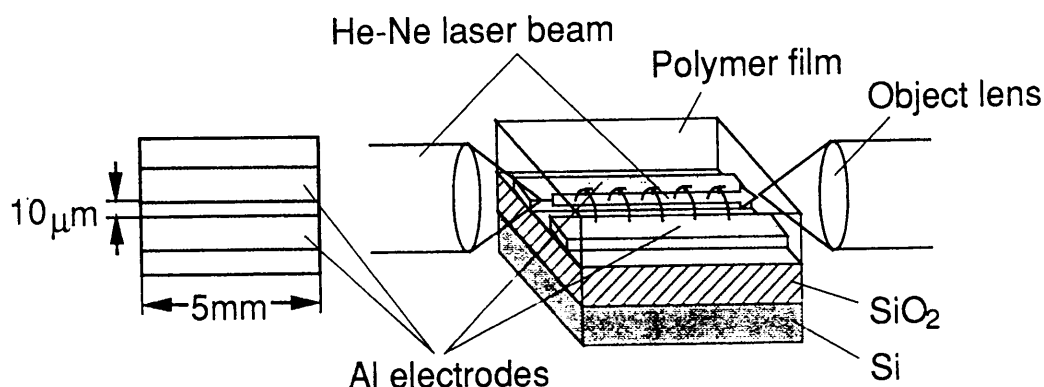


図8 電場アシストCVD法により形成された薄膜の導波実験

図8の出射光を観測した結果、図6の場合と異なりスポット状の出射光が観測されることから、電極間にチャンネル型導波路が形成されていることがわかった。導波路表面の散乱光が少ないことから、低損失の導波路が形成されていることが示唆された。また出射光はTEモードの時は強く、TMモードの時は非常に弱くなった。スラブ型導波路の場合は、TE、TMモード間で出射光の強度変化は観測されていない。これは、電界によりAEANP側鎖が配向した結果、横方向の屈折率が高くなったためTEモードに対して強い閉じ込めが起こったことを示している。TMモードで弱いながらも光が導波するのは、図7に示したように電極エッジ付近で電界が縦方向を向くことから、一部分子の縦方向への配向が生じたためと考えられる。

次に本手法で形成したEO導波路のEO定数を測定した。EO定数の決定はSingerらの方法により行った[12,23]。測定に用いた光学系を図9に示す。

Mach-Zehnder干渉系の一方の光路にEO導波路を挿入し、スクリーン上に干渉縞を形成した。干渉縞の一部をスリットで切り出し、EO導波路に交流電圧を印加した時の干渉縞の変化を測定した。測定は光電子増倍管とロックインアンプにより行った。

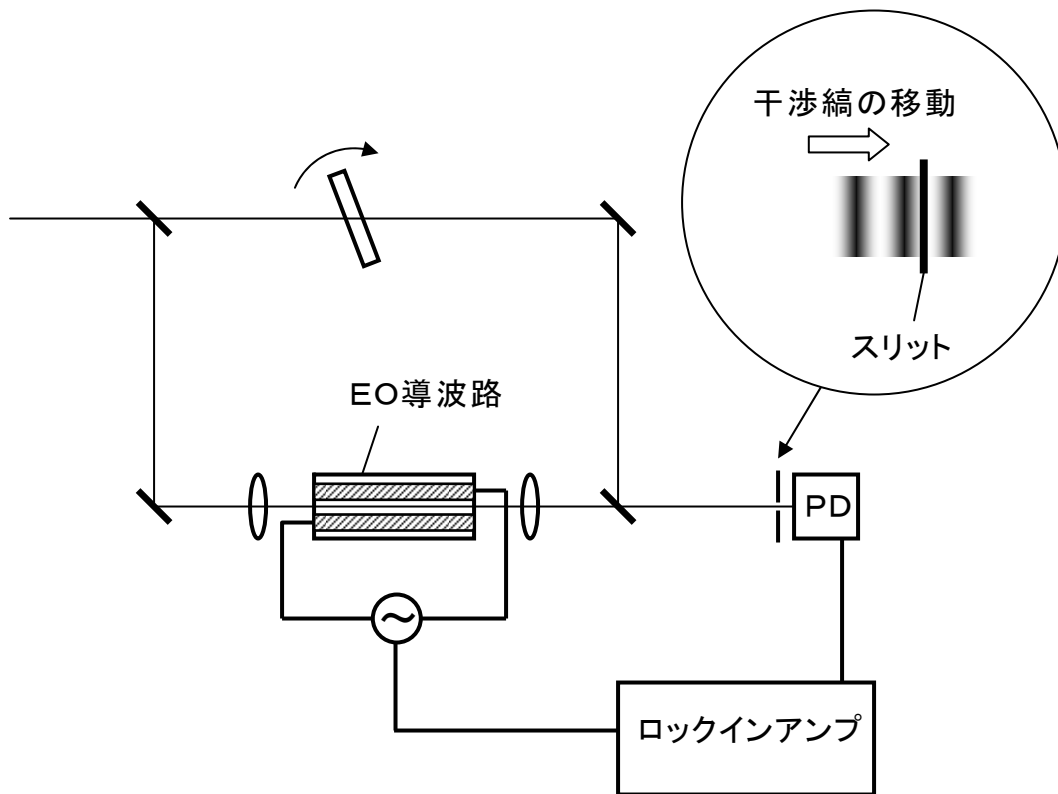


図9 EO定数測定光学系

Mach-Zehnder 干渉系のもう一方の光路には 0.5mm 厚の石英基板を挿入し、これを回転させることで両光路の位相差を変化させた。EO 導波路は幅 $20\mu\text{m}$ 、長さ 2mm、膜厚 $0.4\mu\text{m}$ で、 0.1 MV/cm の電界下で電場アシスト CVD 法により作成した。測定時の印加電圧は $\pm 30\text{V}$ で変調周波数は 8kHz であった。光源には He-Ne レーザを用い、導波路には TE モードで結合した。

本光学系による測定結果を図 10 に示す。横軸は位相差調整用の石英基板の回転角で、縦軸は信号強度である。○はスリットを透過した全光量変化を示し、■はロックインアンプにより検出された応答信号を示す。

全光量は石英基板の回転角と共に周期的に変化する。これは両光路の位相差が変化することでスクリーン上を干渉縞が移動するためである。このことから図 10 は応

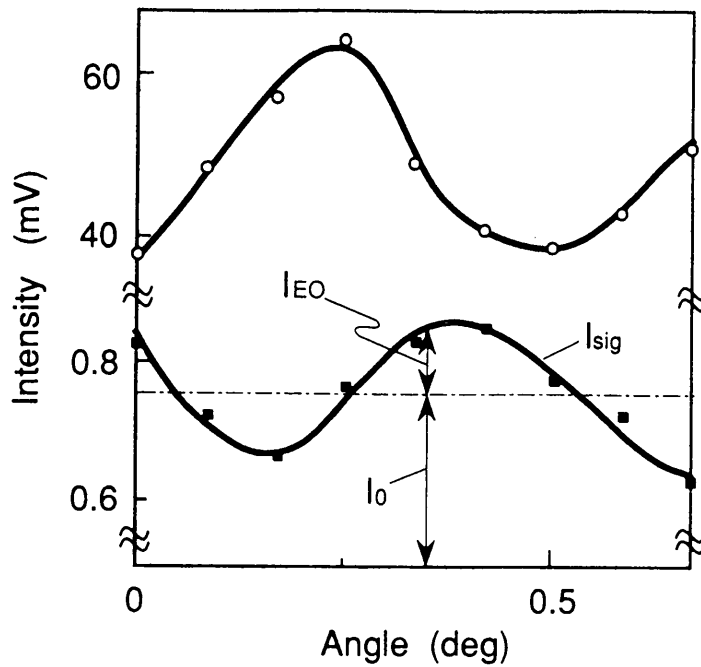


図10 側鎖型ポリマのEO定数測定結果

答信号を干渉縞の各位置で測定したことに相当することがわかる。応答信号には干渉縞の位置に関わらず一定な定常成分(I_0)と、干渉縞に対応して強度が周期的に変化する変調成分が見られる。このうち前者は電圧印加により導波路からの放射光パターンが変化したために生じる全光量変化であり、後者が光路に生じた位相差に起因する干渉縞のシフトに対応する。位相差の発生は、導波路の屈折率が変化したことを示しており、この成分がEO効果に対応する。

図10の結果から、EO定数を求める計算式は以下のようなになる。干渉縞強度 I は次の式で表される。

$$I = 1/2\{E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2\cos(\phi_2 - \phi_1)\} \quad (1)$$

ここで E_1 、 E_2 は干渉系の両光路を通ってくる光の電界強度を表し、 ϕ_2 、 ϕ_1 は位相を表す。 E_1E_2 は I の最大値(I_{max})および最小値(I_{min})と次の関係にある。

$$E_1 E_2 = 1/2(I_{\max} - I_{\min}) \quad (2)$$

変調周波数 Ω で EO 導波路に印加された電界は、射出光の放射パターンと位相の双方を変化させる。電界により誘起される位相差と光の電界強度変化は次の式で表される。

$$\phi_2 - \phi_1 = \phi_0 + A \cos \Omega t \quad (3)$$

$$E_3 = E_1(1 + \alpha \cos \Omega t) \quad (4)$$

ここで ϕ_0 は変調がない時の位相差を表し、 A は EO 効果による変調係数を表す。また E_3 は印加電界により変調された透過光の電界強度で、 α は射出光の放射パターン変化に起因する係数である。導波路に変調電界がかけられたときは、干渉縞強度を表す(1)式で E_1 の代わりに E_3 を用いる必要がある。 A 、 $\alpha \ll 1$ の条件下では周波数 Ω で変調された干渉縞強度 I_Ω を表す式は(1)、(3)、(4)より次のようになる。

$$I_\Omega \sim I_{\text{sig}} \cos \Omega t$$

$$I_{\text{sig}} = I_0 + 2E_1 E_2 (\alpha \cos \phi_0 - A \sin \phi_0) \quad (5)$$

ここで $I_0 = 2\alpha E_1^2$ は図 10 における定常成分に対応する。(5)式は図 10 の応答信号を良く表している。また(5)式より、 I_{sig} に含まれる射出光の放射パターン変化に由来する成分は、 $\phi_0 = \pi/2$ のとき 0 になることがわかる。スリット状電極の場合、EO 効果によ

る変調係数は次の式で表される。

$$A = \pi r_{11} n_e^3 L V / \lambda d \quad (6)$$

ここで L は導波路長、 d は電極間隔、 n_e は屈折率、 V は変調電圧、 λ はレーザ光の波長である。本実験では EO 定数 r の 11 テンソル成分が決定される。ここで $\phi_0 = \pi/2$ のときの $|I_{\text{sig}} - I_0|$ を I_{EO} と定義すると、導波路の EO 定数は(2)、(5)、(6)より次の式で求められる。

$$r_{11} = (\lambda d / \pi n_e^3 L V_{\text{rms}}) \{I_{\text{EO}} / (I_{\text{max}} - I_{\text{min}})\} \quad (7)$$

ここで V_{rms} は、実効変調電圧を表す。

最終的に式(7)と図 10 より導波路の EO 定数が計算できる。 $n_e \sim 1.7$ と仮定して計算した結果、 r_{11} は 632.8nm で約 0.1 pm/V と求められた。

次に電場アシスト CVD 法により作製した EO 導波路を、ポーリング法により作製した EO 導波路と比較し、電場アシスト CVD 法の優位性を検証した。ポーリングを行ったポリマ薄膜は、AEANP および BE を用い、電界を印加しない状態でスリット電極基板上に蒸着重合法により形成した。製膜後にスリット電極により通常のポーリングを行い、EO 導波路を形成した。ポーリングは室温および T_g より高温の 66°C で行い、印加電界は 0.2 MV/cm、ポーリング時間は 20 時間とした。それぞれの導波路の EO 定数を、上記の方法により測定した結果を、表 3 にまとめて示す。

結果は印加電圧に対して規格化し、電場アシスト CVD 法により形成した EO 導波路の r_{11} の相対値として示した。室温でポーリングした場合の EO 定数は測定限界値以下 ($< 10^{-3}$ pm/V) であった。一方、電場アシスト CVD 法により作製した導波路の EO 定数

	E-CVD	Poling	
		at 66 °C	at room temperature
Electro-optic coefficient r_{11} (rel. unit)	1	~0.3	~0

表3 電場アシストCVD法によるEO導波路の性能比較

は、室温で製膜したにも係わらず、66°Cでポーリングした導波路の3倍以上であった。これは、分子配向が製膜と同時にモノマ状態で起こっていること、またそのため通常のポーリング法に比べ高い配向度が得られたことを示しており、電場アシスト CVD 法の優位性を立証するものである。

今回の検討では、EO 定数の絶対値としては小さな値しか得られなかったが、今後、より非線形性の大きな分子を用い、電極構造の工夫により大きな配向電界を印加することで、EO 定数の向上が可能と考えられる。また、本手法を、例えばエポキシアミン分子を用いた3次元架橋型ポリマ[24]に適用すると、高配向、高耐熱性の有機EO薄膜が形成可能と考えられる。以上の様に、電場アシスト CVD 法は、有機非線形光学材料作製において、多くの利点と今後の発展の可能性を併せ持つ有望な方法として期待できる。

2.3 主鎖共役型EOポリマ薄膜の作製

次に電場アシストCVD法の特長をより活かすべく、主鎖共役型ポリマを用いたEOポリマ薄膜の作製を行った。主鎖共役型ポリマは導電特性、半導体特性および3次非

線形光学特性に優れ、様々な応用が期待されている[25-27]。中でも特に EO 特性については、分子軌道計算によって head-to-tail 型の共役ポリマが LN の 10~100 倍の高い EO 定数を実現可能なことが示されている[28]。主鎖共役型ポリマでは、非線形分子が主鎖内に組み込まれているため、側鎖型ポリマに比べ非線形分子の含有率を高められることがその理由である。前節に述べたように、主鎖共役型ポリマでは非線形分子はポリマ主鎖の一部として存在し分子配向が固定され耐熱性も高まるが、ポーリング法による分子配向は困難である。ここでは電場アシスト CVD 法による、head-to-tail 型の主鎖共役型ポリマの分子配向の実現とその検証を行った。

共役ポリマとしてはポリアゾメチンを用い、電場アシスト CVD 法により EO ポリマ薄膜の作製を行った[29]。用いた分子は 4-メトキシ-*o*-フェニレンジアミン(MPDA)および *o*-フタルアルデヒド(*o*-PA)である。図 11 にモノマとポリマの分子構造、および分子軌道計算によるモノマおよびその結合分子の β の計算結果を示す。 β は波長 632.8 nm に対し、CNDO/S-CI 法により求めた。得られた値は *p*-NA の β に対する相対値として示した。

ドナーであるメトキシ基はアミン側に結合した。図 11 の分子構造では、 β は中央の N-C 間の 2 重結合によるアミン側からアルデヒドへ側の電子雲の片寄りによりもたらされる。ドナーをアミン側に設けた場合、分子全体として見たときの電子雲の片寄りが促進され、逆にアルデヒド側に設けた場合は電子雲が押し戻されることで片寄りが減じられると予想される。分子軌道計算の結果でも、アルデヒド側にドナーを設けるよりアミン側に設けた方が β が大きくなることがわかっている[30]。またオルト型分子を用いているが、これはパラ型分子を用いた場合、ポリマ鎖の両端が同種の分子で終結した際に全体の分極が打ち消し合ってゼロになってしまうためである。これに対しオルト型分子では、少なくともポリマ主鎖に垂直方向の分極成分はポリマ鎖両端の分子種に係わらず利用できる。図 11 の計算結果を見てもポリマ主鎖方向の β 成分(x成分)

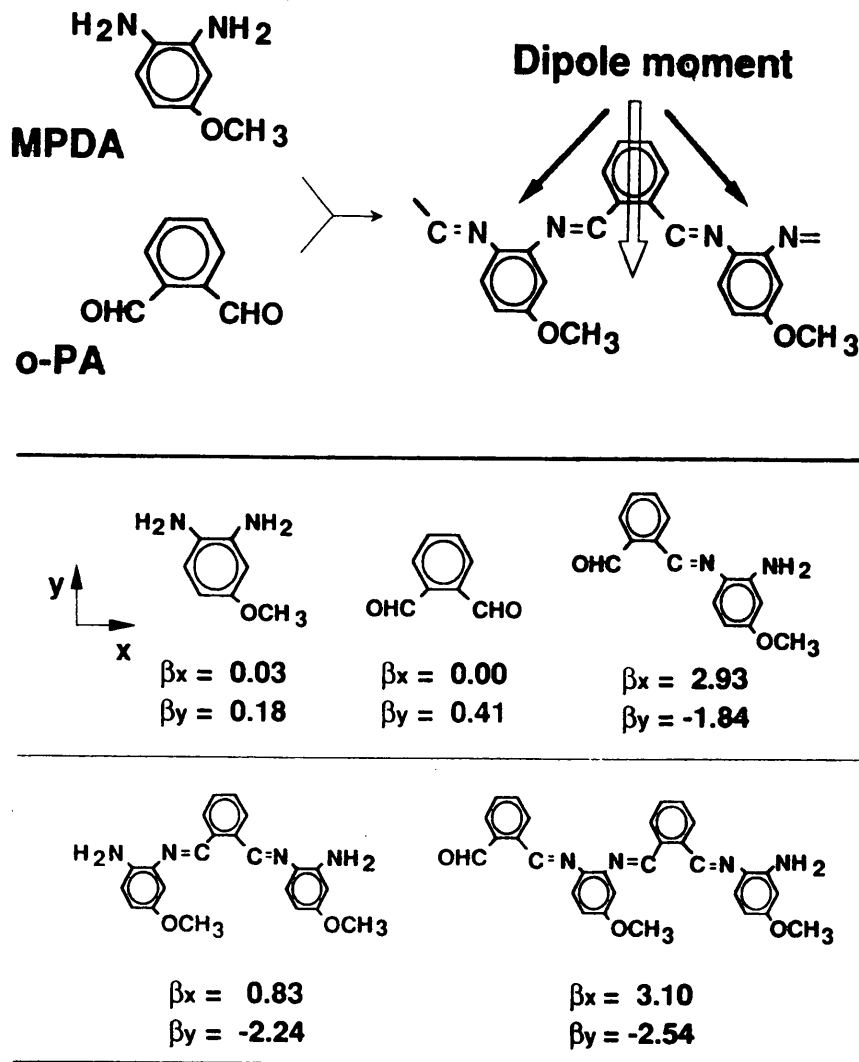


図11 主鎖共役型ポリマの分子構造およびモノマと結合分子の β 計算結果

は結合数の偶奇によって増減しているが、主鎖に垂直方向の β 成分(y 成分)は結合数に従い増加していることがわかる。このことから、最終的には図11に示したように主鎖に垂直方向の β 成分が膜のEO効果に寄与すると考えられる。オルト型分子を採用したもう一つの理由は、パラ型分子では配向が不十分で逆方向に結合した分子が主鎖中に存在すると全体の β を大きく損なうためである。これに対しオルト型分子では、例えばMPDAが左右反転して結合しても主鎖に垂直方向の β 成分には影響を与えない。

オルト型分子を用いた場合、主鎖共役型ポリマではあるが、図 3 に示した主鎖方向と分極方向が一致している理想的な場合ではないことに注意する必要がある。電場アシスト CVD 法で図 3 の構造の主鎖共役型ポリマを作製するには、分子の反転結合を抑制するためモノマ両端の結合基を異なるものにし結合方向を固定するなどの工夫が必要になると考えられる。

図 11 の計算結果からわかるように、MPDA と *o*-PA はモノマ状態では小さい β しか持たないが、結合することで *p*-NA の 2 倍以上の β を示し、また結合数が増すに従い大きくなる。本方法は、製膜と同時に分子配向、重合反応、非線形光学分子の生成、の 3 つのプロセスを同時に行うもので、非線形光学材料作成の自由度を高めるものであるが、一方でオルト型分子を用いたため、重合反応が進行するにつれ全体の分子分極の方向が変化し電界から受ける力が変化するなどの欠点もある。最良な製膜条件を実現するには、上にも述べた通り慎重な分子設計を施したパラ型分子の採用が必要になると考えられる。

Al スリット電極を形成した熱酸化シリコン基板を用いて、電場アシスト CVD 法により MPDA と *o*-PA からポリアゾメチン薄膜を形成した。製膜時の基板温度は室温で行った。Al 電極は厚さ 1000 Å、電極間隔 5-20 μm とした。製膜時の真空度は 10^{-1} - 10^{-3} torr で、製膜速度は 0.1-10 Å/s で変化させた。その結果、0.1-0.6MV/cm の電界印加下で、厚さ 0.8-3.3 μm の黄色の透明薄膜が得られた。製膜速度が低い場合、膜は 415 nm に吸収ピークを持ち、吸収端は 550 nm に達した。このときのポリマ薄膜のエネルギーギャップは 3 eV に相当する。吸収ピーク強度とエネルギーギャップを、製膜速度に対してプロットした結果を図 12 に示す。

製膜速度が遅くなるにつれ吸収ピーク強度が増大し、エネルギーギャップが小さくなっている。これはポリマの共役長が伸びたことを表している。製膜速度が遅い場合、基板上へのモノマの供給速度が低いため、各モノマが互いに邪魔されずに移動できる距

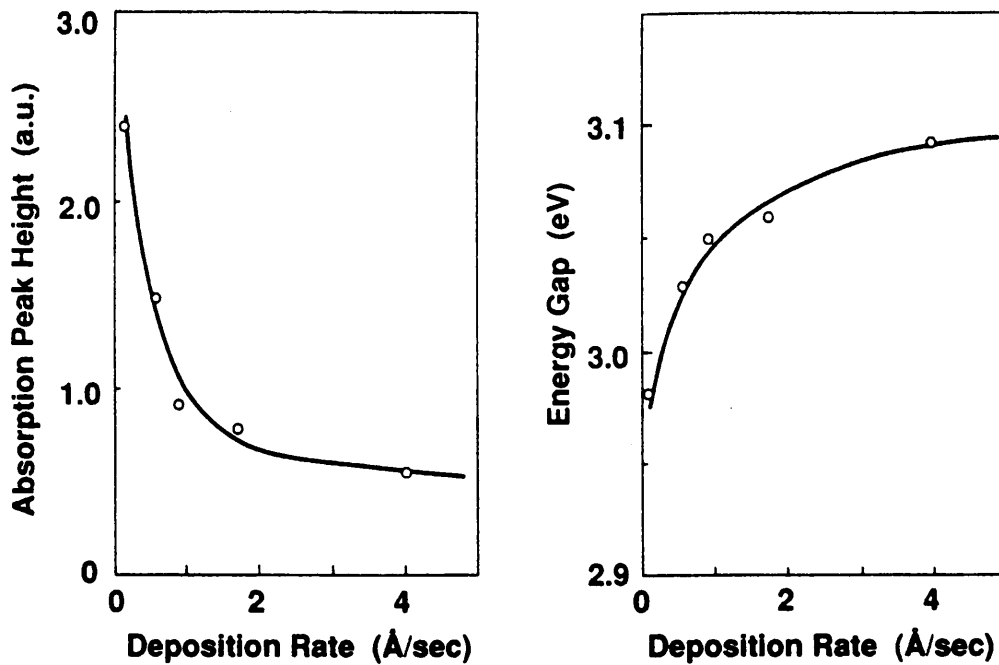


図12 吸収ピーク強度とエネルギーギャップの製膜速度依存性

離が増大する。その結果、反応相手の分子と出会う確率が増し共役長が伸びたものと考えられる。

電場アシスト CVD 法により熱酸化シリコン基板上に形成したポリマ薄膜に He-Ne レーザを端面結合し、導波実験を行った。SiO₂ 層の厚さは 1 μm である。その結果、15 mm に渡りチャンネル型の導波光が観測された。導波路からの射出光は TE モードで明るく、TM モードで暗くなることが確認された。Si 基板が導波光強度に与える影響は軽微であることから、本結果は、ベンゼン環が電界印加方向である基板と水平方向に配向し、光の閉じ込めが起こりチャンネル型導波路が形成されたことを示している。

次にポリマ薄膜の EO 効果について検証した。電場アシスト CVD 法により石英基板上にポリマ薄膜を形成した。電極には Ni-Cr スリット電極を用いた。ポリマ薄膜を Mach-Zehnder 干渉系の一方の光路に挿入し、スリット状電極間に交流電界を印加して干渉縞の強度変化をロックインアンプにより検出した。この実験では前節の実験と

は異なり、光導波はさせず光軸に垂直に膜を挿入し、レーザ光の偏向方向は電界印加方向に並行(スリット電極に垂直)に設定した。電場アシスト CVD 法により作製したポリマ薄膜と、電界印加なしで通常の CVD 法により作製したポリマ薄膜について同様の測定を行った結果を図 13 に示す。

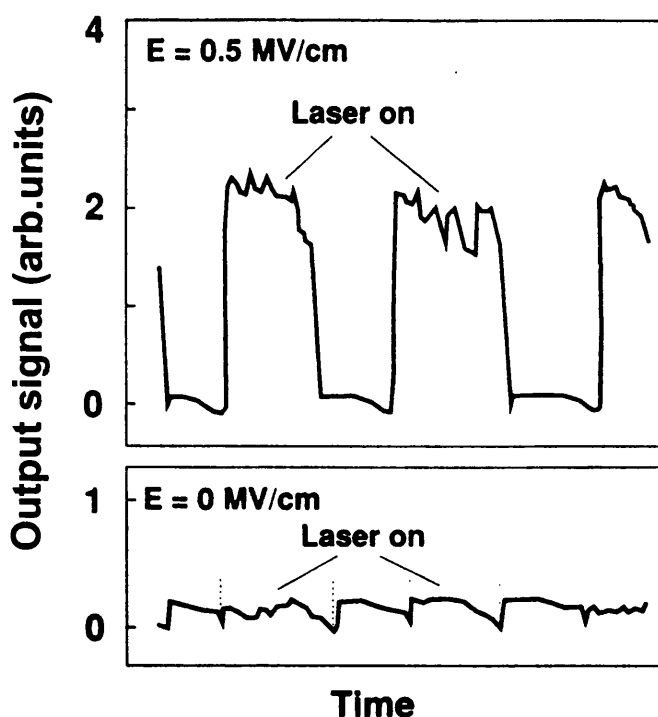


図 13 主鎖共役型ポリマのEO定数測定結果

0.5 MV/cm の電界印加下で製膜したポリマ薄膜では明瞭な EO 応答が観測されているのに対し、通常の CVD 法で製膜したポリマ薄膜は応答を示さない。このことから電場アシスト CVD 法によりモノマが配向し、マクロな分極が形成され EO ポリマ薄膜が得られたことがわかる。ポリマ薄膜を 80°C で 5 時間加熱した後でも EO 応答が観測されたことから、ポリマの配向が熱的に安定であることがわかった。

今回の実験では EO 効果が小さいこととポリマ膜厚が不十分だったことから、ポリマ薄膜の EO 定数の決定はできなかった。ポリマ薄膜の EO 定数が小さかった理由とし

ては、①重合反応が進むにつれポリマの双極子モーメントの方向が変化するため、配向の乱れが生じる、②ポリマの双極子モーメントの方向と β の方向にずれがあるため、 β を効率良く揃えることができない、などが考えられる。これらの難点は、電場アシスト CVD 法に最適に設計されたパラ型分子を用いることで解決可能と考えられる。

以上、本節では電場アシスト CVD 法による主鎖共役型ポリマの作製について検討した。本実験では本手法の有効性の検証を目的としており、入手が容易な分子を用いたこともあって高性能な EO 材料は得られなかった。しかし、本来、電場アシスト CVD 法は従来のポーリング法と異なり、分子配向、重合反応、非線形光学分子の生成を同時に制御できるユニークな手法である。このことから、専用の分子設計を行うことにより、様々な高性能有機 EO 材料を形成できる可能性を持っていると考えられる。

2.4 ドライブプロセスによる配向ポリマ薄膜の作製

以下の節では EO 材料とは少し視点が異なるが、ポリマ薄膜の構造制御技術の一環として、有機光学材料形成におけるドライブプロセスの応用という観点から検討した結果について述べる。

共役系を含むポリマ薄膜では、分子の配向により光学特性が大きく変化することが知られている。EO 効果を得るためには分子分極を有する共役系において分極の向きを揃える必要があるが、単に等方的な π 電子共役系の配向方向を2次元面内で揃えただけでも有用な光学特性が得られる。有機分子は一般に共役系の方向に大きな屈折率を持つため、部分的に共役系が配向したポリマ薄膜では配向部分の屈折率が高まり導波路として機能する。前節で TE モード、TM モードにより光の閉じ込めに差が出たのは、共役系の配向に由来する。また共役系に沿った方向で光の吸収が大きくなるため、それに伴い共役系の配向と等しい偏光方向で大きな3次の非線形光学効果が実現できる。

主鎖共役型ポリマは EO 材料としてのみならず 3 次非線形光学材料としても有望であり、その配向を部分的に自由に制御できれば導波路構造やその非線形性を任意に設定することが可能になる。しかし、可溶化した主鎖共役ポリマをスピコート法やディップコート法などの湿式法で製膜した場合、配向の制御は製膜後のポーリングなどの後処理によるしかなかった。主鎖共役型ポリマの場合、高い配向度の実現は困難で、配向緩和やプロセスの複雑化などの問題もあり、実用的には障害が多い。これに対しドライプロセスである CVD 法は、溶媒に不溶な主鎖共役型ポリマ薄膜を基板上に直接形成することができる上、残留溶媒などの不純物が少なく、膜厚も精密に制御できるなどデバイス作製には有利な点が多いと考えられる。本節では CVD 法による主鎖共役型ポリマの配向制御について検討し、3 次非線形光学定数 ($\chi^{(3)}$) の測定を通じてその有用性を検証した。

2.4.1 CVD 法による主鎖共役型ポリマの配向制御

主鎖共役型ポリマの配向制御に関しては、ラビング処理を施したポリジアセチレン膜上に蒸着重合法によりポリジアセチレン薄膜を形成することで、主鎖の配向制御が可能なが報告されている[31,32]。ここではチャンネル型導波路の作製を主目的として、CVD 法により主鎖共役型ポリマ薄膜を部分的に配向させつつ製膜する手法について検討した。ポリマ主鎖の配向は、配向制御膜を下地層に部分的に設けることで行った[33]。配向膜作製プロセスを図 14 に示す。

配向制御膜は SiO_2 を基板上に斜方蒸着することで形成した。基板を分子蒸着方向に対し θ の角度に傾けて配置し、 SiO_2 などの誘電体薄膜を真空蒸着法により 500–2000 Å の膜厚で形成する。基板を傾けた方向を y 方向として xy 方向を定義する。次に配向制御膜上に、主鎖共役型ポリマを CVD 法により製膜した。ポリマにはポリアゾメチンを用いた。モノマおよびポリマの分子構造を図 14 に併せて示す。モノマにはテ

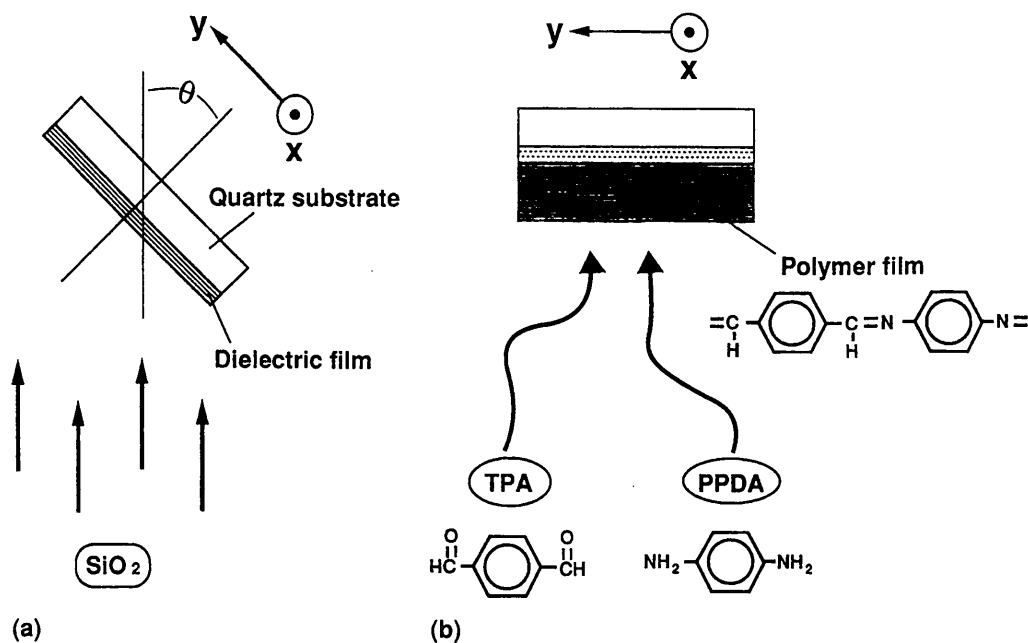


図14 蒸着重合法による配向膜作製プロセス

タルアルデヒド(TPA)とパラフェニレンジアミン(p-PDA)を使用した。これらの分子は真空中で共重合反応を行い、2重結合を介した直鎖状主鎖共役型ポリマ(ポリ(ニトリロ-1,4-フェニレンニトリロメチリジン-1,4-フェニレンメチリジン) = PNPP)となることが知られている。真空度を $1 \times 10^{-3} - 8 \times 10^{-3}$ torr、基板温度を 25°C に設定し、CVD 法による製膜を行った。得られた膜は黄色透明膜で、メタノールやアセトンなどの有機溶媒に不溶であったことから、PNPP ポリマ薄膜の形成が確認された。

配向制御膜の効果を調べるため、 $\theta = 0^{\circ}$ および $\theta = 45^{\circ}$ で SiO_2 を蒸着し、その上部に作製した PNPP 薄膜について、偏光吸収スペクトルを測定した。測定結果を図 15 に示す。

$\theta = 0^{\circ}$ で SiO_2 を蒸着した基板を用いた場合、PNPP 薄膜の吸収強度に偏光依存性は認められないのに対し、 $\theta = 45^{\circ}$ で SiO_2 を蒸着した基板を用いた場合、y方向の吸収が大きくx方向の吸収が小さくなっていることがわかる。PNPP はポリマの主鎖方向

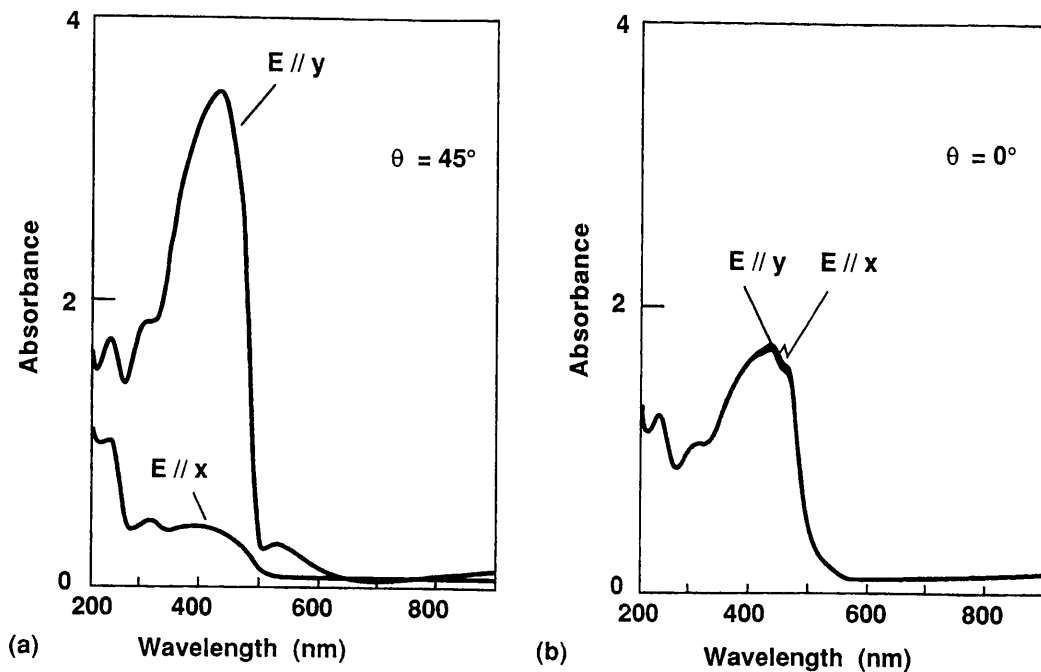


図15 PNPP配向膜の偏光吸収スペクトル

に大きな吸収を持つことから、 $\theta = 45^\circ$ で製膜した SiO_2 が配向制御膜として機能し、PNPP 主鎖がy方向に配向したことが示された。吸収スペクトルの 2 色比は主鎖の配向度を反映するが、最大で約 20/1 が得られた。また、配向制御膜形成時の θ を $\theta = 0$ から $\theta = 60^\circ$ まで増すにつれて、PNPP 主鎖の配向度が向上することが確認された。このことから、斜方蒸着により形成した配向制御膜を用いることで、CVD法により作製する主鎖共役型ポリマの配向が効率良く制御できることがわかった。配向制御膜によってポリマ主鎖が配向する理由については、斜方蒸着時に形成される配向制御膜表面の微小な凹凸により基板の表面エネルギーに異方性が生じ、特定方向の分子の存在確率が増すことで重合反応が促進されるものと考えられるが、詳細についてはさらに検討を要する。

次に、配向制御膜のパターニングによりポリマ主鎖を部分的に配向させ、CVD 法による製膜時にポリマ薄膜中にチャンネル型導波路を同時形成する試みを行った。導波

路作製プロセスを図 16 に示す。

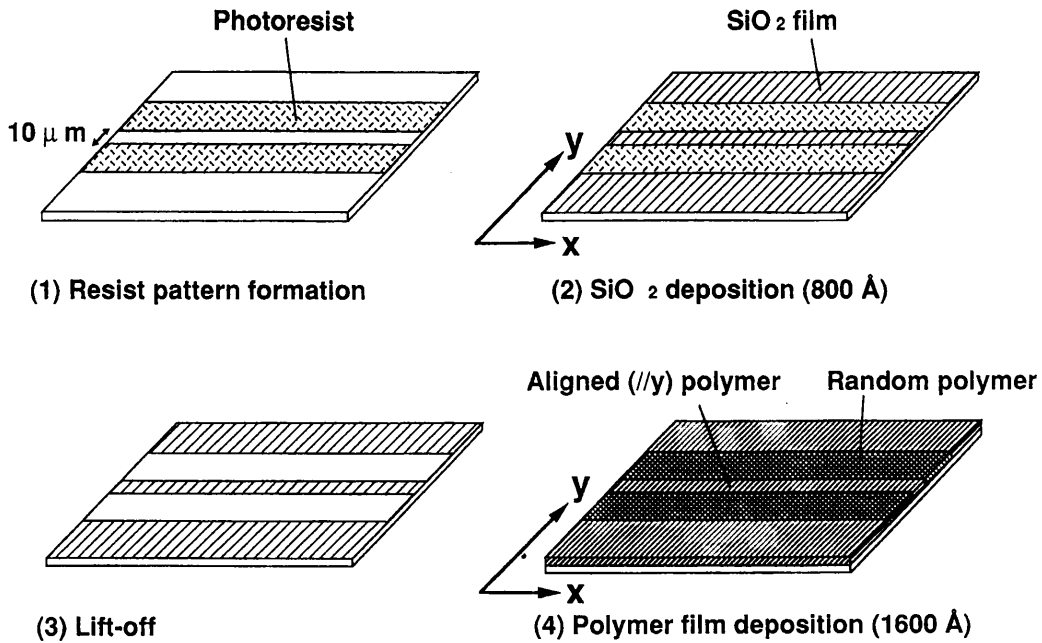


図 16 チャンネル型導波路作製プロセス

プロセスは次の 4 ステップから成る。

- ① 石英基板上に幅 $10\mu\text{m}$ のレジストパターンを形成する。
- ② SiO_2 を 800Å 厚で全面に斜方蒸着する。
- ③ リフトオフによりレジスト部分の SiO_2 を取り除く。
- ④ CVD 法により全面にポリマ薄膜を形成する。

$\theta = 0^\circ$ および $\theta = 45^\circ$ で SiO_2 を配向制御膜として蒸着した基板を用いて CVD 法により PNPP 薄膜を形成し、クロスニコル配置によりポリマ薄膜の顕微鏡写真を撮影した。その結果を図 17 に示す。

$\theta = 0^\circ$ の場合、透過光は観測されないのに対し、 $\theta = 45^\circ$ の場合は配向制御膜の存在部分の透過光量が増している。これは、PNPP 主鎖が y 方向に配向したため屈折

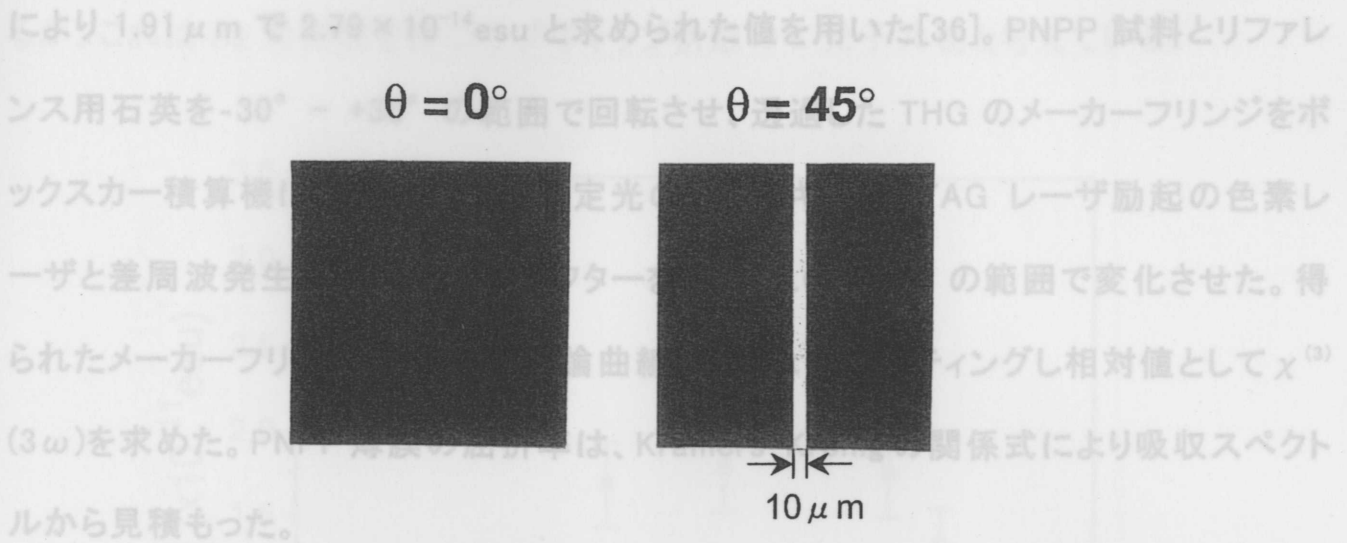


図17 クロスニコル配置によるポリマ薄膜の顕微鏡写真

率の異方性が生じ、透過光が直線偏光から楕円偏光に変化したことから、クロスニコル配置において透過光が観測されたものと理解される。また図15の吸収スペクトルでは短波長側に干渉によるフリンジパターンが現われている。膜厚が既知の場合、この周期からおおよその屈折率を見積もることができる。その結果、y方向の偏光方向では1.95、x方向の偏光方向では1.65と求められた。これらの結果から、配向制御膜のパターニングにより、CVD法によるポリマ薄膜作製時に部分的にポリマ主鎖を配向させ、チャンネル型導波路を同時形成することが可能であることが示された。

2.4.2 3次高調波発生による非線形光学定数評価

次に、主鎖共役型ポリマの配向制御による $\chi^{(3)}$ の増強効果について検討した結果について述べる[34]。作成したポリマは図14に示したPNPPで、無配向薄膜および斜方蒸着 SiO_2 配向膜による主鎖配向薄膜を作製し、両者の $\chi^{(3)}$ を比較した。基板には石英基板を用い、500 – 2000 Å厚の SiO_2 配向制御膜上に1000 – 2000 Å厚のPNPP薄膜を蒸着重合法により形成した。 $\chi^{(3)}$ は3次高調波発生(THG)を用いたメーカーフリッジ法により、石英の $\chi^{(3)}$ をリファレンスとして決定した[35]。石英の $\chi^{(3)}$ は精密な測定

により $1.91 \mu\text{m}$ で $2.79 \times 10^{-14} \text{esu}$ と求められた値を用いた[36]。PNPP 試料とリファレンス用石英を $-30^\circ - +30^\circ$ の範囲で回転させ、透過した THG のメーカーフリンジをボックスカー積算機により測定した。測定光のエネルギーは、YAG レーザ励起の色素レーザーと差周波発生、およびラマンシフターを用い、 $0.6-1.5\text{eV}$ の範囲で変化させた。得られたメーカーフリンジパターンを理論曲線[37]によりフィッティングし相対値として $\chi^{(3)}$ (3ω) を求めた。PNPP 薄膜の屈折率は、Kramers-Kronig の関係式により吸収スペクトルから見積もった。

まず無配向 PNPP 薄膜の吸収スペクトルおよび $\chi^{(3)}$ (3ω) スペクトルを図 18、図 19 に示す。

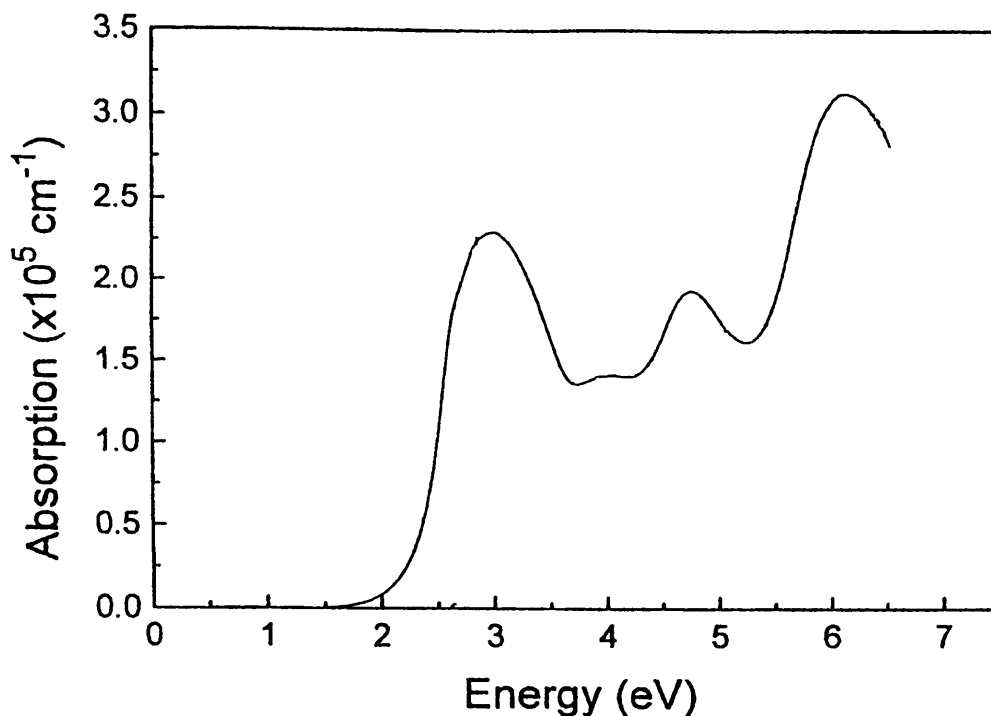


図18 無配向PNPP薄膜の吸収スペクトル

図 19 において半値全幅が約 0.2eV の強い共鳴が 0.95eV に見られる。吸収スペクトルと比較すると、この共鳴はバンド端の 3 光子共鳴に相当することがわかる。この時の $\chi^{(3)}$ (3ω) は、約 $2.8 \times 10^{-11} \text{esu}$ であった。また 1.2eV 付近に弱い第 2 の共鳴が見られ

るが、これは Ag 対称性を持つサブギャップ状態の 2 光子共鳴と考えている。

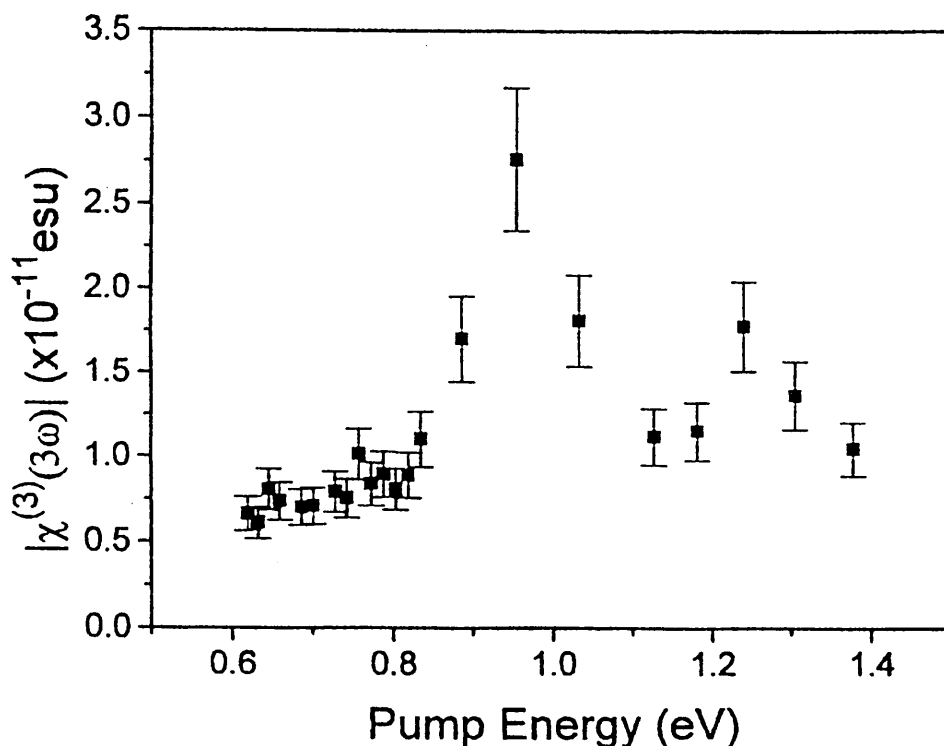


図19 無配向PNPP薄膜の $\chi^{(3)}(3\omega)$ スペクトル

次に斜方蒸着 SiO_2 配向膜上に形成した配向 PNPP 薄膜の偏光吸収スペクトルと、主鎖の配向方向の偏光で測定した $\chi^{(3)}(3\omega)$ スペクトルを図 20、図 21 に示す。

吸収スペクトルより、配向 PNPP 薄膜は主鎖方向の偏光で、主鎖に垂直方向の偏光に比べ約 1.5 倍の吸光度を示すことが分る。このことは SiO_2 配向膜により中程度の主鎖配向が生じたことを示している。また分子配向によって吸収の立ち上がりが先鋭化し、それに伴いバンド端が 0.2eV 程度長波長シフトしている。これは配向した 1 次元電子系の振舞いから予想される傾向と一致する。

次に $\chi^{(3)}(3\omega)$ スペクトルであるが、予想通りスペクトルは無配向 PNPP 薄膜と同一傾向を示し、0.88eV に 3 光子共鳴が観測され、1.25eV 付近に 2 光子共鳴が観測された。3 光子共鳴ピークは、吸収ピークの長波長シフトに対応して無配向 PNPP 薄膜に比べ 0.06eV 長波長シフトした。 $\chi^{(3)}(3\omega)$ であるが、ピーク値は無配向 PNPP 薄膜に

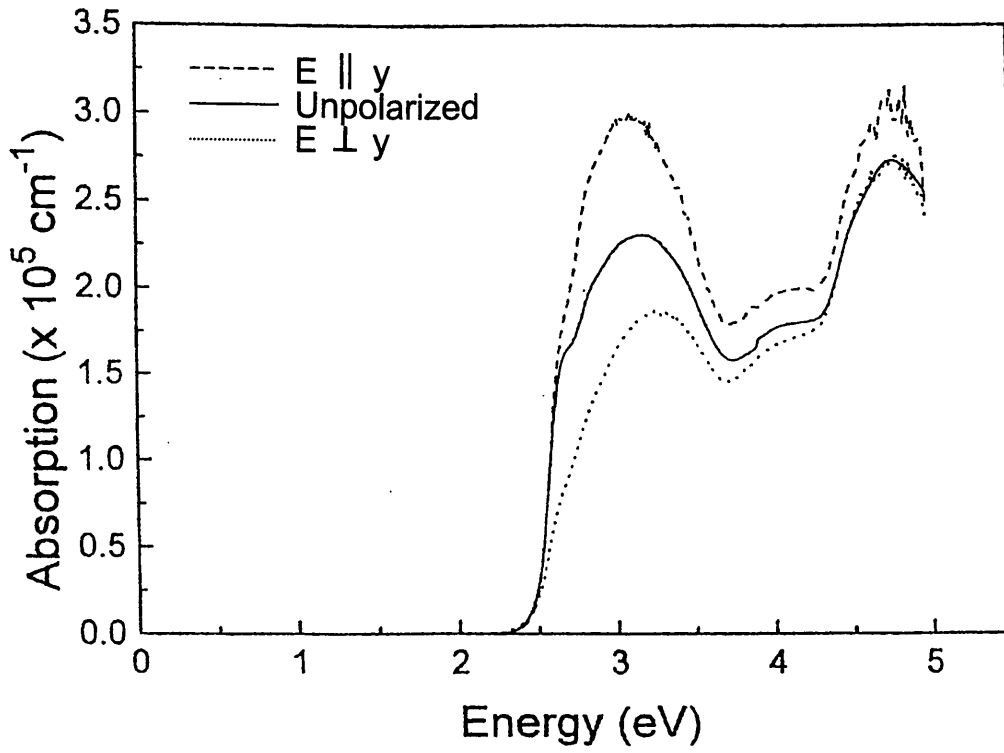


図20 配向PNPP薄膜の偏光吸収スペクトル

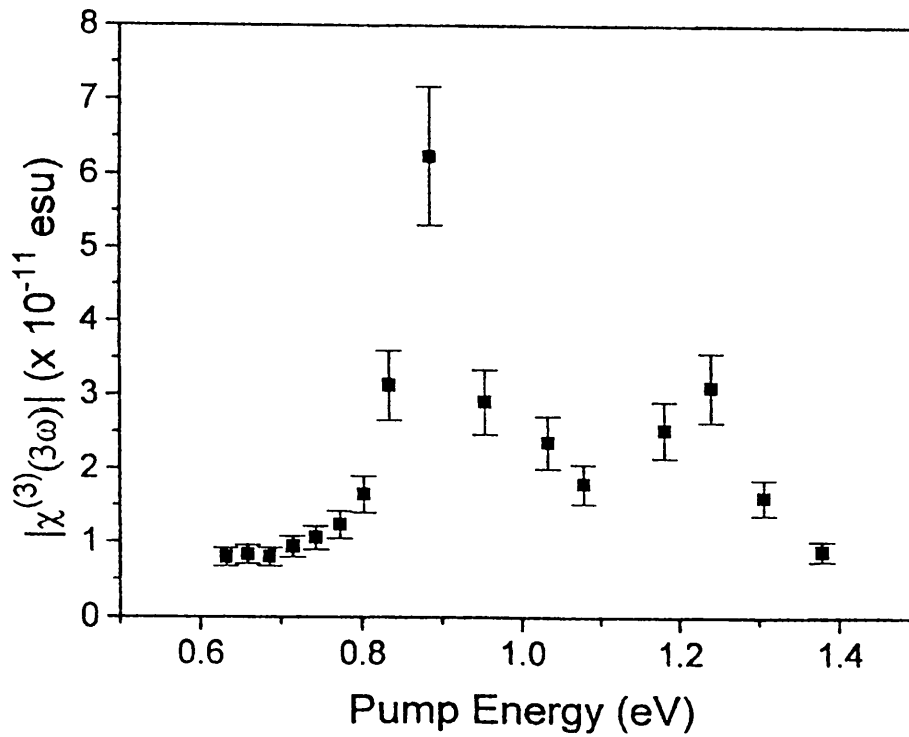


図21 配向PNPP薄膜の $\chi^{(3)}(3\omega)$ スペクトル

図21 配向PNPP薄膜の $\chi^{(3)}$ (3ω)スペクトル

比べ増大し、約2倍となる 6.24×10^{-11} esuに達した。またそれに伴い半値全幅も0.1eV以下と先鋭化した。これらのことから、ポリマの主鎖共役系が配向したことにより、主鎖に平行な方向で吸収の増大および $\chi^{(3)}$ の増大が生じたことが明らかになった。

以上の結果から、主鎖共役型ポリマの配向制御は $\chi^{(3)}$ 増大に効果的であることが確認された。今回の検討では主鎖の配向が十分とは言えなかったため $\chi^{(3)}$ の増強は2倍程度であったが、図15に示したような高配向薄膜を用いることで高い $\chi^{(3)}$ が実現できるものと予想される。

2.5 単分子層気相成長法

本章の最後に、CVD法を利用した単分子層気相成長法の提案と実験結果について述べる。単分子層気相成長法とは、互いには反応するが同種では反応しない複数の分子を用いて、基板上に単分子層毎に膜を成長させる手法である[38,39]。この場合、通常では作製が困難な、モノマの結合順序が規則正しく制御されたポリマ薄膜や、基板に垂直方向に主鎖が配向したポリマ薄膜などが形成できる。この手法は、液相では複数種類のモノマ溶液に基板を交互に浸漬することで実現できるが、ここではより高純度な膜形成が可能な気相での成長方法について検討した。

単分子層気相成長法の原理図を図22に示す。

分子A-Dは相互に異なる分子で、A-B間、B-C間、C-D間の異なる分子同士では強い反応性を示すがA-A間、B-B間など同種分子同士では反応性が低いものを用いる。まず真空中で基板上にA分子のみを供給する。基板表面とA分子層表面での親和力の違いを利用し、A分子の単分子層のみが形成され、それ以上A分子の堆積が起こらないように基板種類、基板温度およびA分子の供給速度を設定する。次にB分子を基板上に供給すると、A-B間の反応により結合が形成される。このときもB分

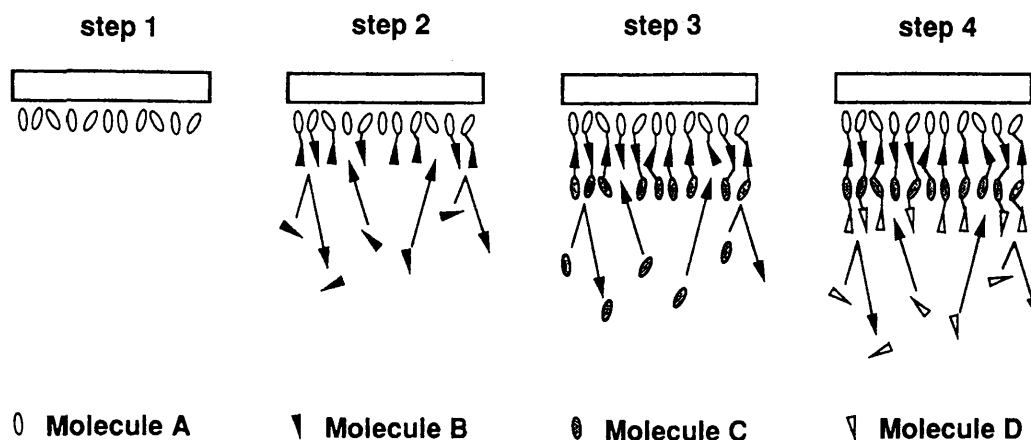


図22 単分子層気相成長法の原理図

結合条件、基板温度および B 分子の供給速度などの条件設定を行う。この操作を C 分子、D 分子についても繰り返すことにより、モノマを単分子層毎に任意の順序で規則正しく結合させ、かつ基板に垂直方向に主鎖が配向した構造を持つポリマ薄膜が形成できる。

単分子層気相成長法は、分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy, MBE) の手法を気相におけるポリマ薄膜形成に応用したものと言える。異なる点は、層間で化学結合を行うことと分子配向制御の概念が付加されることである。分子配向制御は、分子 A~D において分子両端に置換された結合基の種類を変えておくことで実現できる。この場合、個々の分子は一定方向に向きを揃えて下地層に結合し、さらに分子が分極を有していると、電界の印加を行うことなしに基板垂直方向に分極を揃えた分子層を成長させることができる。こうして分極を揃えた分子層を多層積層することで、マクロな極性を揃えた EO 薄膜を形成することが可能と考えられる。また形成された分子配向は層間で形成される化学結合により固定されるため、配向緩和も小さくなるものと期待される。これらの特長を活かして、高性能な有機 EO 薄膜が作製できる可能性がある。

ある。

本手法の特長は電場アシスト CVD 法と共通する部分が多い。すなわち、配向が低分子状態で行われるため高い配向度が実現できる、高い T_g を持つポリマを低温で作製できる、局所ひずみや分子周りの自由体積が低減できる、主鎖共役型ポリマを EO 材料として使用できる、などである。一方、電場アシスト CVD 法にはない大きなメリットは、任意の種類分子を任意の順序で結合させることが可能で、かつ分極を有する分子の配向を電界印加なしに制御できることである。また基板上に配向制御のための電極が不要なので、EO 変調用の電極は製膜後に最適化されたものを任意に設けることができ、さらに膜厚制御は原理的には分子一層単位で可能であるなどの特長もある。これらの利点を上手く活用できれば、単分子層気相成長法は、多様な高機能ポリマ薄膜を形成しうる新たな薄膜形成手法となる可能性を持っている。ここでは単分子層気相成長法の原理実証を主目的とし、2 通りの簡単な分子の組み合わせを用いて気相成長を行い、単分子層毎の成長が行われているか否かを検証した。

まず、図 14 に分子構造を示した TPA および p-PDA を用いて、単分子層気相成長を行った結果を図 23 に示す。

ここでは水晶振動子上で膜成長を観測しており、膜厚の増加をモニタすることで単分子層毎の成長を確認した。A バルブから TPA を、B バルブから p-PDA を放出し、両分子を交互に水晶振動子基板上に供給した。TPA が基板上を覆った状態で p-PDA のみを基板上に供給すると、膜厚は 7 \AA 増加し、その後 p-PDA を供給し続けても変化しなかった。ここで一旦両バルブを閉じ、次に TPA のみを基板上に供給すると、膜厚は 10 \AA 増加した後、一定になった。これらの膜厚増加分は、両分子の分子サイズにほぼ一致した。この結果は、TPA と p-PDA が互いに結合して膜面を覆った後は、同種の分子が供給されても基板上に留まることができず、結果として各々の分子による単分子層のみの成長が行われたことを示している。

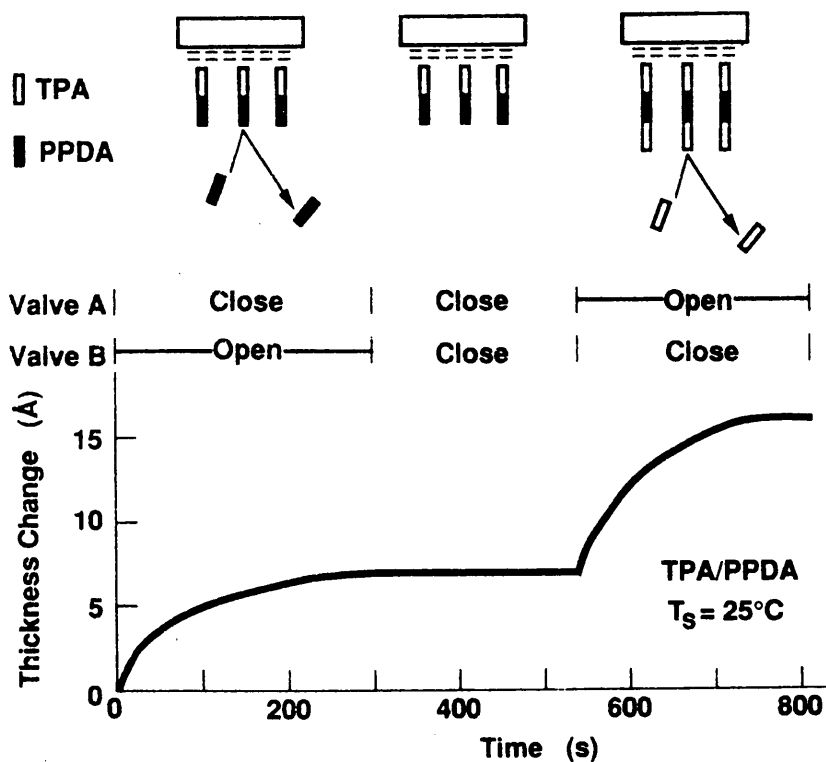
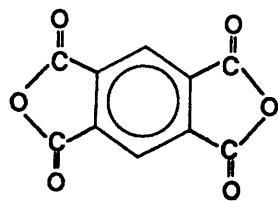


図23 TPA、p-PDAによる単分子層気相成長結果

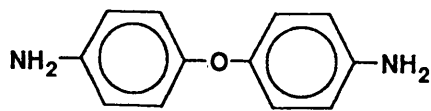
次に、高い耐熱性、絶縁性を有するポリイミド系ポリマを用いて、多層化を行った例を図 24(a)、(b)に示す。用いた分子は、同図に分子構造を示したピロメリティックジアシド(PPDA)および 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DDE)である。

ここでは両分子のシャッターを交互に開閉して膜成長を行った。その結果、TPA-p-PDA の場合と同様、単分子層毎の膜成長が見られ、単分子層気相成長が行われていることが確認された。ここでは 4 層まで単分子層成長を行ったが、層数が増すに従い単分子層成長が困難になることがわかった。これは膜表面の乱れによるものと考えられるため、より秩序性の高い厚膜を作製するには、慎重な分子設計と基板種類や表面温度など製膜条件の最適化が重要になると予想される。

(a)



PMDA
(pyromellitic dianhydride)



DDE
(4,4'-diaminodiphenyl ether)

(b)

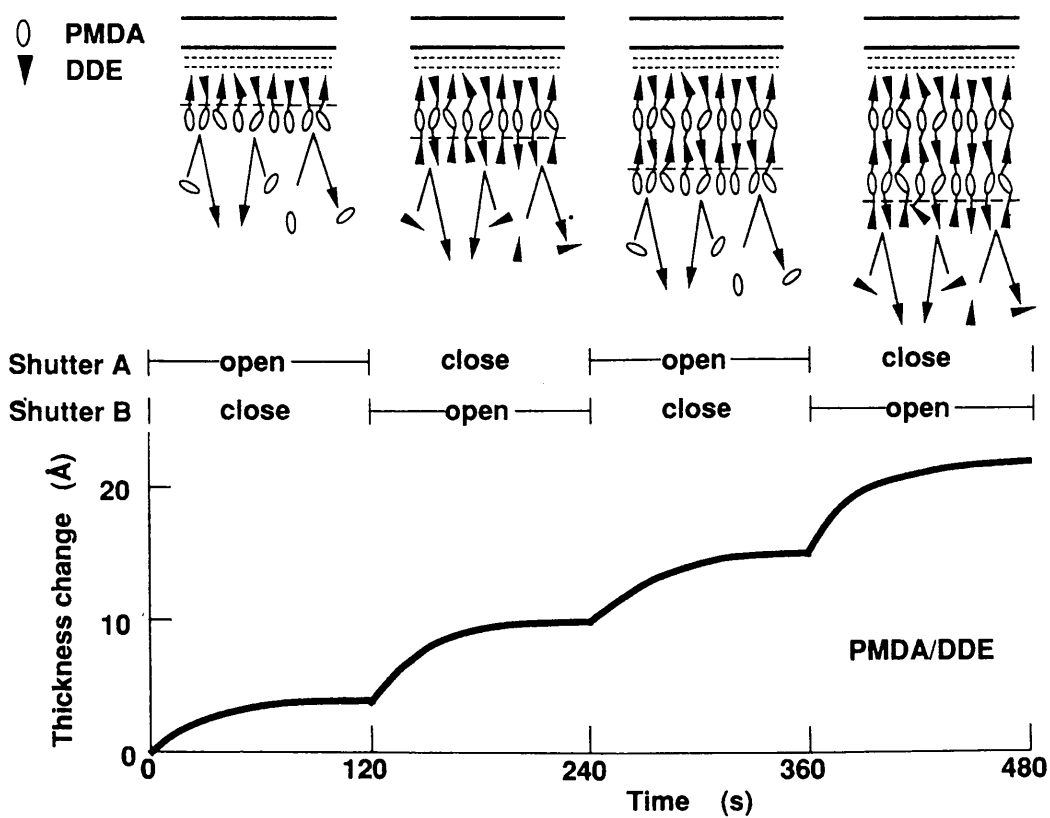


図24 ポリイミド骨格を持つポリマによる単分子層気相成長

以上述べたように 2 通りの分子の組み合わせにより単分子層気相成長の進行が観測されたことから、単分子層気相成長法による有機薄膜の作製が可能であることが

測されたことから、単分子層気相成長法による有機薄膜の作製が可能であることが確認された。本研究では原理検証を主目的としたため、同手法による高機能有機薄膜の作製は行わなかった。しかし、本文で述べた通り、単分子層気相成長法はこれまでの有機薄膜作成法にはない多くの注目すべき特長を備えており、高機能有機材料作製方法の一つとして今後の発展が期待される。

2.6 まとめ

以上、本章では新たに提案した電場アシスト CVD 法による高機能ポリマ EO 薄膜材料の作成を中心に、分子配向や膜構造の制御方法について検討した結果について述べた。

まず電場アシスト CVD 法の原理を説明し、既存の EO ポリマ薄膜作製手法に対する優位点を述べた。次に新規分子による蒸着重合の進行を確認し、同分子を用いて電場アシスト CVD 法によりチャンネル型導波路を形成した。導波路の EO 定数を、従来手法により形成した EO 導波路のそれと比較した結果、電場アシスト CVD 法の特長と優位性を確認した。また主鎖共役型ポリマを電場アシスト CVD 法により製膜し、得られた膜が EO 効果を示すことから、主鎖共役型ポリマが電場アシスト CVD 法により配向可能であることを確認した。

次にドライプロセスを用いた分子配向制御法について検討した。斜方蒸着 SiO₂ 配向制御膜を用いることで、蒸着重合法により作製したポリマ薄膜の主鎖を効率良く配向させられることを確認した。配向制御膜のパターニングによりチャンネル型導波路として使用可能なポリマ主鎖の局所的配向を実現し、さらに THG による $\chi^{(3)}$ の増強効果も確認した。

最後に単分子層気相成長法の原理を提案し、その特長について説明した。複数の分子組み合わせにより単分子層成長を確認し、単分子層気相成長によるポリマ薄膜

の形成が可能であることを示した。

気相製膜法は湿式製膜法にはない多くの利点を有しており、真空プロセスを用いるなど製造工程が共通していることから半導体材料とのハイブリッド化にも適していると考えられる。今後、ポリマ薄膜の高機能化に向け、その分子構造や配向・配列制御性の一層の向上が求められるが、気相製膜法は有効な手法の一つとして期待できると考えている。

第3章 光－光制御のための有機非線形光学材料

～新規非線形光学薄膜の超高速光応答と光スイッチング応用～

光－光制御によるスイッチング方式では、電気制御を用いず、全てのスイッチングプロセスを光で行う。この方式では、制御光と呼ばれる強い光を材料に照射して、3次の非線形光学効果により材料の吸収または屈折率を変化させ、信号光の強度または位相を変調することでスイッチングを行う。この方式の主な特徴は、電気的な繰返し周波数の制限を受けないため電気－光制御方式に比べて高いスイッチング速度が実現できることと、光の並列性を生かしたデバイス構成が可能になることである。特に高速性に関しては、電気回路の限界である 40GHz を大幅に上回る1T(テラ=10¹²)Hzの繰返し周波数が期待されており、時分割多重(TDM)方式による大容量超高速光通信への応用が期待されている[40]。

実用的な光－光デバイス作製のためには、材料およびデバイス構造の工夫で、大きな $\chi^{(3)}$ と超高速応答を実現する必要がある。一般には $\chi^{(3)}$ の大きさと応答速度は相反する関係にあるため、これらの要求を同時に満たすため、様々な提案が行われてきた。半導体材料においては、スピン緩和[41]やサブバンド間遷移[42,43]の利用、対称 Mach-Zehnder 型光スイッチ[44]や低温成長 Be ドープ MQW[45]などの提案と検証が行われている。これらの方式/材料ではピコ(p=10⁻¹²)秒以下の動作速度が達成されており、100Gbps 以上で動作するスイッチング素子が実現されている。しかし、半導体材料の場合、ほとんどが一つの信号光を制御するのに一つの制御光を必要とするため、光の並列性を十分に活かしているとは言い難い。これに対し、有機材料を用いると、光の並列性を最大限活かしたデバイス構成、すなわち垂直入射型の大面積面型素子が可能になる。並列処理のためには大面積で均質な材料が必要になるが、一般に無機材料では材料の大面積化には技術的、コスト的に困難が伴う。また吸収係数が

低いため、垂直入射型の面型素子では相互作用長が不足し、導波路構造による光閉じ込めと相互作用長増大が必要となる場合が多い。一方、有機材料では、エピタキシャル成長により薄膜化する材料を除けば、均質な大面積薄膜の作製は比較的容易である。また吸収係数が大きいため、信号光および制御光波長を共鳴または共鳴近傍に設定することで、短い相互作用長でも十分なオン/オフ比が実現できる。このタイプの素子では、デバイス形態の工夫により単一の制御光で多数の信号光を同時処理することができる。これらの考察から、有機材料を利用することで、低コストで高機能な光-光スイッチング素子を実現できる可能性があることがわかる。

本研究では高い非線形光学定数と超高速光学応答を有し、低コストで薄膜化が可能な材料を開発し、その機能を検証することを主たる目的とした。以下、本研究で用いた材料、時間応答特性および非線形光学特性について順に述べる。また、開発した材料を用いて単一制御/並列多出力の全光超高速シリアル-パラレル光パルス変換器を試作、動作確認を行ったので、結果について述べる。

3.1 研究の背景

超高速で動作する面型光スイッチング素子を実現するには、短い相互作用長で効率のよいスイッチングを可能にするため光との相互作用が強く、かつ必要な面積にわたって均質な光学特性が得られる材料が求められる。本研究では、両者の条件を満たす材料として有機 J-会合体に着目し、その応用可能性について検討した。

有機 J-会合体の模式図を図 25 に示した。有機分子内の共役二重結合を担う π 電子は光と強い相互作用を行い、特に π 共役系が分子内で広がっている色素分子や導電性高分子等は非常に大きな遷移双極子モーメントを持ち、光との相互作用が極めて強い[46,47]。しかし、薄膜中で分子の配向、配列がランダムな場合、分子は分散状態となり局所場の影響で吸収帯の不均一広がりが生じるため、吸収スペクトルは

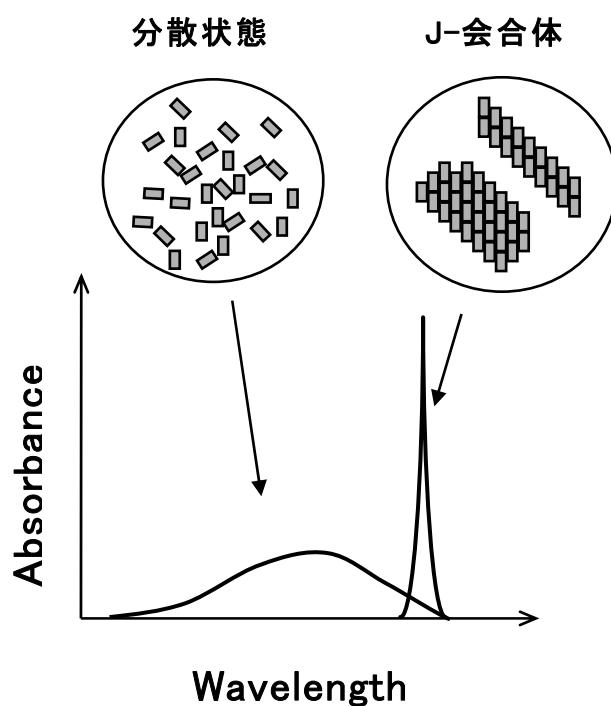


図25 J-会合体の模式図

ブロードになる。このため特定波長の光と分子との相互作用はあまり大きくなる。これに対し、薄膜中で分子配向を数十～数百 nm の範囲に渡って制御することにより、分子間の静電的な相互作用を利用して、分子集団を巨大な遷移双極子モーメントを有する一つの超分子として機能させることが知られている[48]。色素分子において観測される分子会合体の一種である J-会合体はそのような超分子の一種であり、メソスコピックオーダーで規則的な配列構造を持つ。J-会合体内では分子間で電子の非局在化が生じ、単一のフォトンで複数の分子を同時に励起することが可能になる。また Motional narrowing と呼ばれる効果により局所場の影響が緩和され不均一広がりが減少するため、図 25 に示したように分子固有の吸収波長の長波長側に鋭い吸収ピークが現われる[49]。その結果、J-会合体は吸収波長域で大きな遷移双極子モーメントを示し、光と強い相互作用を行う。これらの J-会合体は銀塩写真の増感などに应用されており、ストークスシフトのほとんどない強い蛍光を発するという特徴を有す

る。

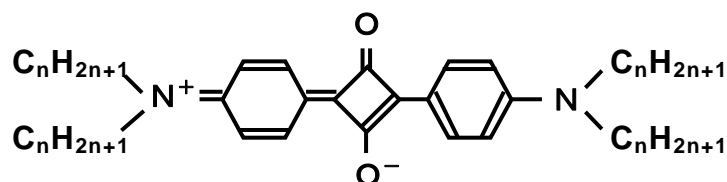
有機 J-会合体は古くから研究対象とされており、その構造と光学特性については多くの文献が発表されている[50]。特に非線形光学材料としての J-会合体については、シアニン系色素である Pseudoisocyanine bromide (PIC-Br) の J-会合体について超高速の光学応答が観測されたことから、東京大学・小林(孝)および電子技術総合研究所・小林(俊)らのグループを中心に精力的な研究が行われた[51-53]。その結果、PIC-Br J-会合体においては、超放射による緩和過程の高速化と励起子の対消滅効果により、励起子寿命は 1.5ps と極めて速いことがわかった[51,52]。また会合体構造についても検討され、PIC-Br J-会合体はランダム配向を採るメゾ会合体と、メゾ会合体の集合であり配向制御が可能なマクロ会合体から構成されることが見出された[50]。さらに飽和吸収強度より $\chi^{(3)}$ が見積もられた結果、共鳴域において高い非線形性を有することが報告された[54]。これらの検討の結果、光情報処理における光-光制御用材料として J-会合体は有望であることがわかった。しかし、一方で PIC-Br では、遷移双極子モーメントが狭い波長域に集中した良質な J-会合体形成のためには低温プロセスが必要とされ、室温で薄膜化した場合は会合体が長期間安定に維持できないなどの問題があった。

我々は PIC-Br に代わり安定な J-会合体を形成可能な色素分子について検討し、電子写真における感光体の電荷発生材料にも用いられているスクエアリリウム(SQ)色素に着目した。ある種の SQ 色素誘導体は水面上単分子膜の状態で鋭い J-会合体由来の吸収ピークを示すことが報告されていた[55]。近年、この SQ 色素単分子膜およびそれを基板上に累積した Langmuir-Blodgett (LB)膜について非線形光学特性が測定され、極めて高い非線形性とフェムト($f=10^{-15}$)秒オーダーの光学応答速度が確認された[56]。SQ J-会合体は、室温でも比較的良質な J-会合体を形成可能であるなど光-光制御用材料として利用できる可能性があるが、LB 膜では機械的強度や生

産性等の点で実用的なデバイスに適用するのは困難である。本研究では、デバイス応用可能な高機能 J-会合体薄膜の形成を目的として、SQ J-会合体の固体薄膜化と膜中における安定な J-会合体の形成、およびその光学特性評価を行った。さらに大面積超高速光スイッチを用いた並列多出力の全光シリアルーパラレル光パルス変換の原理を提案し、SQ J-会合体薄膜を用いて原理検証実験を行った。

3.2 スクエアリリウム(SQ) J-会合体薄膜の作製方法

これまで J-会合体の形成が報告されている SQ 色素誘導体は図 26 の分子構造を持つ。



$$3 \leq n \leq 7$$

図26 SQ色素誘導体の分子構造

基本骨格は、対称に配置されたベンゼン環の両端部にアルキルアミノ基を結合した構造である。本誘導体は、窒素原子から酸素原子への電子雲の偏りのため分子内分極を持つが、対称構造のために分子全体での双極子モーメントは0になる。本誘導体が水面上に展開されると、親水性を有する4員環ーベンゼン環部分と、疎水性を有するアルキル鎖部分のバランスにより分子配向が制御され、圧縮過程で安定に会合

体が形成される。本研究での SQ J-会合体の固体薄膜化においては、図 26 に示された SQ 誘導体を用い、生産性と低コスト性、および大面積均質薄膜作製の容易さなどを考慮し、スピコートによる製膜方法に絞って検討した。

3.2.1 分子構造の検討

図 26 に示した分子構造を持ち、アルキルアミノ基の炭素数が異なる複数の SQ 誘導体を用いて、スピコート法により薄膜を作製した。今回用いた SQ 誘導体は、全て富士ゼロックス中央研究所より提供を受けた。SQ 誘導体を 1,2-ジクロロエタンに 1~2wt%の濃度で溶解させ、得られた溶液を空气中で回転数 1500~3000rpm でガラス基板上にスピコートした。膜形成に際しては、分子間相互作用を高めるためマトリックスポリマは用いなかった。末端にジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基およびジヘプチルアミノ基を有する SQ 色素誘導体 (SQ33、SQ44 および SQ77) のスピコート膜の吸収スペクトルを、SQ33/クロロホルム溶液の吸収スペクトルと併せて図 27 に示す。

末端のアルキルアミノ基は分子の吸収にはほとんど影響しないため、3つの分子は溶液状態ではほぼ等しい吸収を示す。しかし薄膜の吸収スペクトルから、アルキル鎖長は膜中の分子配列に大きな影響を与えることがわかる。SQ33 と SQ77 薄膜は、膜中での分子間相互作用により溶液に比べ長波長シフトした吸収ピークを示すが、局所場の影響により吸収はブロードで、会合体の形成能が低いことがわかる[57]。一方、SQ44 薄膜では SQ33、SQ77 では見られない低エネルギー側の吸収の鋭い立ち上がりが見られる。吸収帯は SQ33、SQ77 薄膜に比べ先鋭化しており、局所場の影響が減少していることがわかる。またピーク波長は 775nm で、長波長側へのシフト量は SQ33、SQ77 薄膜の倍近い 130nm である。

次に SQ44 薄膜の蛍光スペクトル ($\lambda_{ex}=650\text{nm}$) を吸収スペクトルと併せて図 28 に示す。

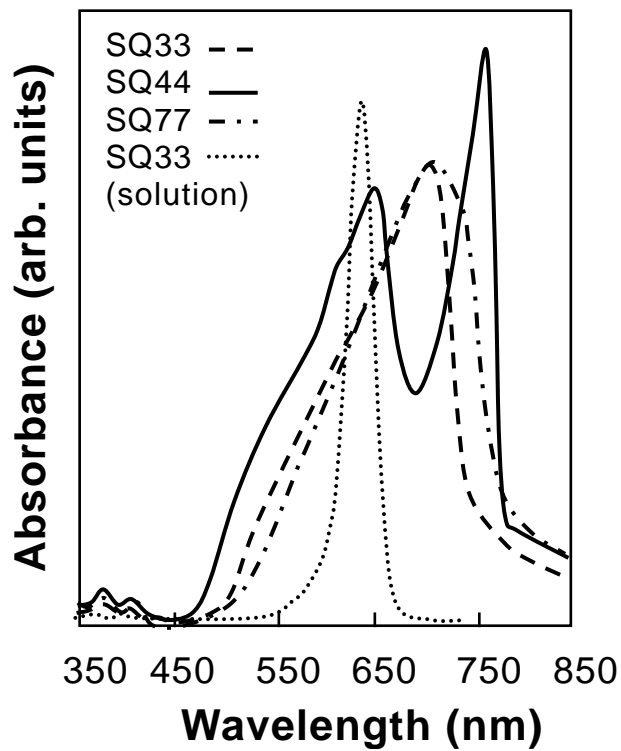


図27 SQ誘導体スピコート膜の吸収スペクトル

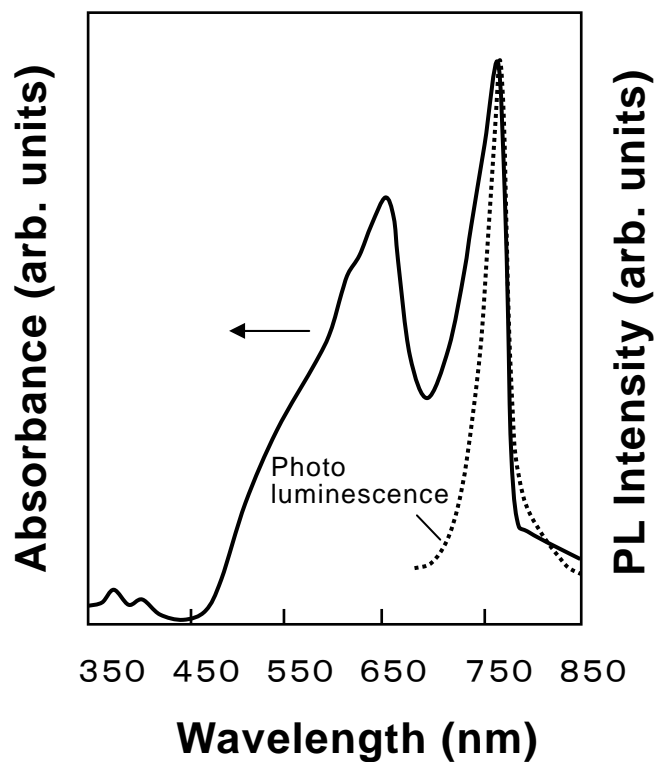


図28 SQ44薄膜の蛍光(PL)および吸収スペクトル

図 28 における吸収 ($\lambda_{\text{peak}} = 770\text{nm}$) と蛍光 ($\lambda_{\text{peak}} = 777\text{nm}$) とのストークスシフトは 7nm と極めて小さい。また吸収の低エネルギー側での鋭い減衰は 770nm の吸収帯が最低励起準位であることを示す。これらの特徴は SQ44 の 770-775nm の吸収が J-会合体由来であることを示している。SQ44 J-会合体膜の均質性は高く、 $3 \times 3\text{cm}$ 程度の面積までは光学的に均質な膜を得ることが容易であった。また膜厚 100 nm 以下の薄膜で会合体吸収ピークの吸光度が 1.5-2 になるなど、光との強い相互作用を有することがわかった。さらに J-会合体吸収は室温で安定であり、暗所保存の場合、6 ヶ月以上経過しても会合体崩壊に伴う吸光度減少はほとんど見られなかった。これらのことから、特定の分子構造を持つ SQ 誘導体を用いることにより、スピコート法で室温で安定な J-会合体薄膜を形成可能であることが確認された。

J-会合体のエネルギーモデルを図 29 に示す[58]。図中には SQ44 のモノマおよび J-会合体吸収より求めたエネルギー準位を記した。

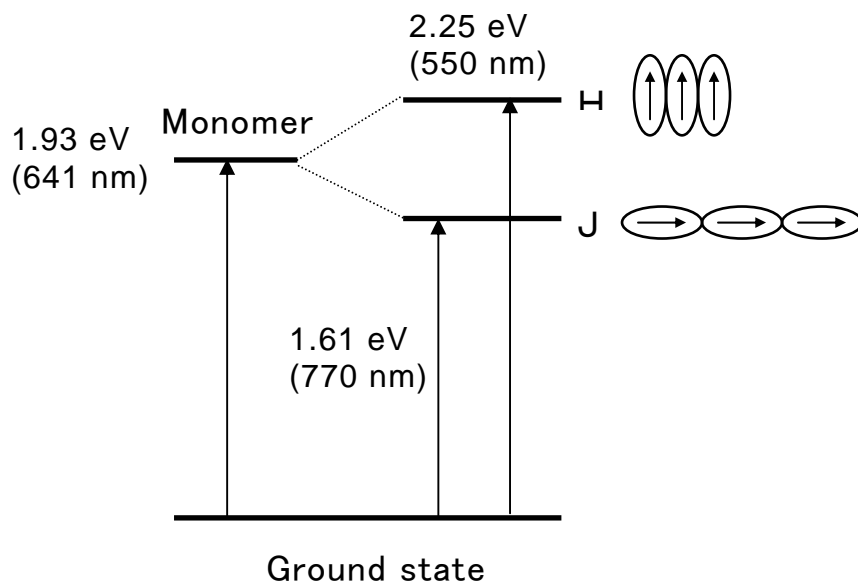


図 29 J-会合体のエネルギーモデル

J-会合体を 1 次元モデルで考えると、双極子相互作用による分子間の安定化エネルギーにより励起状態準位が分裂する。このときの安定化エネルギーが負の場合が J-会合体に相当し、正の場合が H-会合体に相当する。安定化エネルギーは、構成分子の遷移双極子モーメントが一次元配向軸と成す角 α によって変化し、 $\alpha = 0^\circ$ の場合低エネルギー側が許容遷移 (J-会合体) となり、 $\alpha = 90^\circ$ の場合、高エネルギー側 (H-会合体) が許容遷移となる。実際の会合体では分子の立体障害や温度擾乱などの影響により、 α は理想状態である 0° および 90° の中間の値を取っているものと考えられる。SQ J-会合体の場合、ストークスシフトの大きさから、分子が head-to-tail で繋がった形に近い構造を採っていると予想される。

側鎖が会合体形成に与える影響については、次のように理解できる。J-会合体形成の原動力は分子内分極による静電的相互作用である。J-会合体はスピコートにより溶媒分子が蒸発する際、分子間相互作用により SQ 分子が配列することにより形成されるが、その時、分子間の距離が適切に保たれる必要がある。すなわち、分子同士が静電的相互作用を及ぼし合い会合体を形成できる程度に近接しており、同時に安定な J-会合体配列を得るため微妙に位置を修正できる程度に自由空間が存在しなければならない。末端がジプロピルアミノ基の場合は分子が J-会合体配列を実現するための自由空間が不足しており、ジヘプチルアミノ基の場合は J-会合体を形成するのに十分なほど分子同士が接近できないことが、これらの誘導體で J-会合体が形成されない理由と考えられる。なお SQ44 における J-会合体形成には、溶液濃度や回転数および基板の回転中心に対する相対位置などが影響を与えることがわかっている。

3.2.2 熱処理による検討

次に薄膜の後処理による会合体形成について検討した。SQ33 スピコート膜を

80°C、30分熱処理した際の、処理前後の吸収スペクトルの変化を図30に示す。

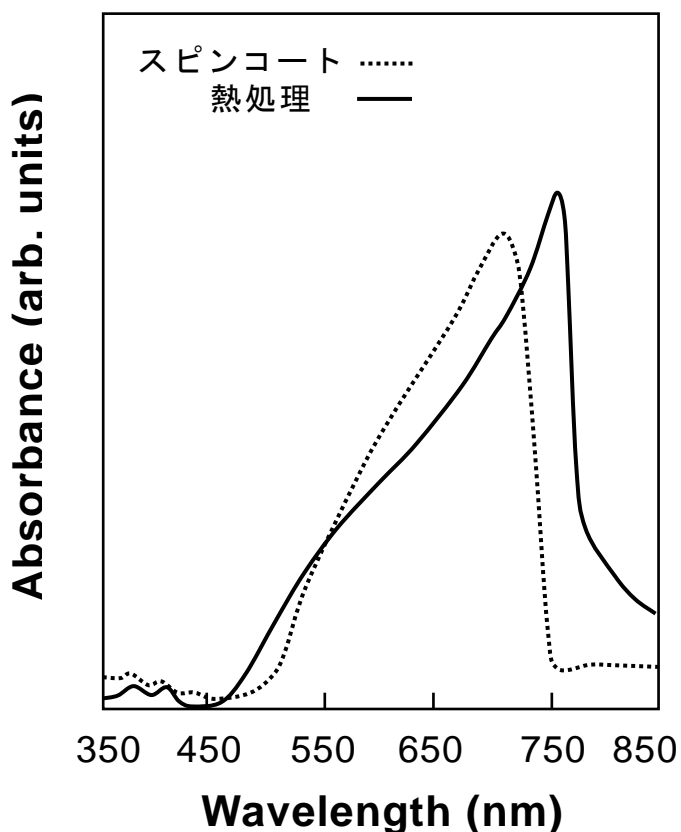


図30 SQ33薄膜の熱処理による吸収変化

SQ33 スピンコート膜は、製膜後の状態では 710nm 付近に吸収ピークを持つが、熱処理を行うことで吸収ピークが 770nm に長波長シフトし、かつ吸収が増大・先鋭化した。これは、熱により SQ33 分子の運動性が高まって分子の再配列が起こり、より安定な会合状態への転移が行われたことを示している。このことから薄膜化した後でも、外部条件の制御により分子の再配列による会合体形成が可能であることがわかった。

次に SQ スピンコート膜を酸蒸気下で熱処理した際の吸収スペクトル変化について調べた。酸またはアルカリ処理による会合体形成については、メロシアニンなど会合体形成能を持つ分子の蒸着膜について、アミン系水溶液の蒸気中で処理することで

会合体が形成されることが報告されている[59]。SQ33 スピンコート膜を酢酸蒸気中で 80°C、3 分熱処理した膜の吸収スペクトルを、処理前のスペクトルと併せて図 31 に示す。

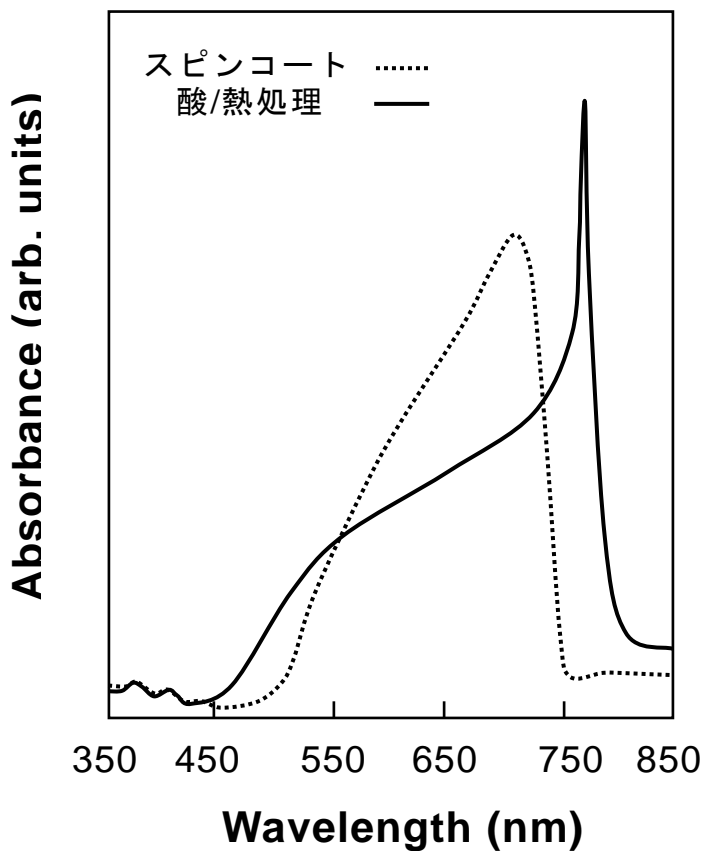


図31 SQ33薄膜の酸/熱処理による吸収変化

酢酸蒸気下での熱処理により、吸収波長が 55nm 長波長シフトし、Motional narrowing による吸光度の増大と吸収の先鋭化が生じた[60]。吸収波長のシフト量は熱処理の場合と同程度であるが、吸収の低エネルギー側での減衰の鋭さと Motional narrowing による半値全幅の減少割合から、膜中に取り込まれた酢酸分子と SQ33 分子との相互作用により J-会合体が形成されたことがわかる。このときの吸収ピークの

増大率は約 23%であり、吸収の半値全幅は SQ44 J-会合体に比べ約 1/2 であった。Motional narrowing による半値全幅減少と会合数には(会合数)^{-1/2} の関係があることから、図 28 および図 31 の吸収広がり均一広がりだと仮定すると、SQ33 酢酸処理膜では SQ44 膜に比べ約 4 倍の会合数の会合体が形成されていることになる[49]。形成された SQ33 J-会合体膜は空気中に取り出しても常温で安定で、SQ44 薄膜の場合と同じく、暗所保存における吸光度減少は数ヶ月のオーダーに渡りほとんど観測されなかった。これらのことから、酸処理などの後処理により会合体形成を促進し、安定で良質な J-会合体薄膜が形成可能であることがわかった。

なお既に会合体を形成している SQ44 膜では酢酸処理を行っても吸収ピークの増大や先鋭化など会合体形成の促進は起こらず、SQ77 など他のアルキル鎖長を持つ SQ 誘導体においても酢酸処理による吸収スペクトルの変化は起こらないことが確認された。このようなアルキル鎖長の相違による酸分子への反応の違いは興味深い研究内容を含むと考えられるが、詳細については未検討である。ただ SQ33 膜の酢酸処理過程でも、酸処理時間をさらに長くすると形成された会合体の崩壊が起こり、吸収ピークは減少し半値全幅も増大する。また処理する際の温度を上げたり塩酸などの強酸を用いると会合体形成に要する時間は数秒程度と大幅に短くなるが、その後の会合体の崩壊も顕著になる。このことから、酸分子による会合体形成の促進は、極めて微妙なバランスの上に成り立っていると推測される。

膜中に取りこまれた酸分子により会合体形成が促進されるのは、水素イオンを介した水素結合により SQ 分子同士が近接する確率が増すためと考えられる[61]。水素イオンの正電荷が SQ 分子のカルボニル基と水素結合を形成することで、複数の SQ 分子が静電的相互作用を及ぼしあう距離にまで接近しやすくなり、熱運動によりエネルギー的に安定な J-会合体に落ち着くというモデルである。会合形成の促進が酸の種類に関わらず観測されることも、負イオンではなく正イオンが会合体形成に重要で

あることを示唆している。また膜を酢酸蒸気下より取り出し、酸分子が膜中から抜け出した後も会合体が安定に存在していることから、酸分子は触媒として作用していると考えられる。

3.2.3 高分子分散による検討

SQ33 を高分子薄膜中に分散させ、ホスト-ゲスト法により J-会合体を形成する試みを行った。高分子分散による会合体の形成はシアニン色素誘導体でも観測されている[62]。高分子にはポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリビニルカルバゾール(PVC)およびポリビニルアルコール(PVA)を用いた。その結果、PMMA と PVC では SQ 誘導体は分子分散状態となり会合体は形成されなかったが、PVA に分散させた時のみ、会合体の形成が確認された。エタノールを溶媒とし、SQ33/PVA 比を変化させてスピノコートにより形成した薄膜の吸収スペクトルを図 32 に示す。

SQ33/PVA 分散膜では 760nm 付近に会合体の吸収が現れており、SQ33 の含有比率に対応して吸収強度が変化していることがわかる。会合体吸収波長は、SQ33 スピノコート膜の熱処理後に現れる吸収波長とほぼ等しい。このことから高分子ホストへの分散条件を制御することにより熱処理と類似の効果を与えることができ、会合体が形成可能であることがわかった。なお高分子分散膜では製膜後の熱処理は行っていないため、会合体形成は溶媒蒸発時に生じている。PMMA、PVC で会合体形成が起らず、PVA のみが会合体形成を促進する理由については、酸処理の場合と同様、PVA 中に含まれる水酸基より乖離した水素イオンが SQ 分子と水素結合を形成するためと考えられる。会合体吸収は SQ33 比率が 20%程度のとき最大になっている。これは、PVA が SQ 分子に対し過剰になると、個々の SQ 分子が異なる水素イオンによって安定化されることから、SQ 分子同士が同一の水素イオンを介して近接する可能性が減少するためと理解できる。なお、PVA による会合体形成も SQ33 でのみ観測され、

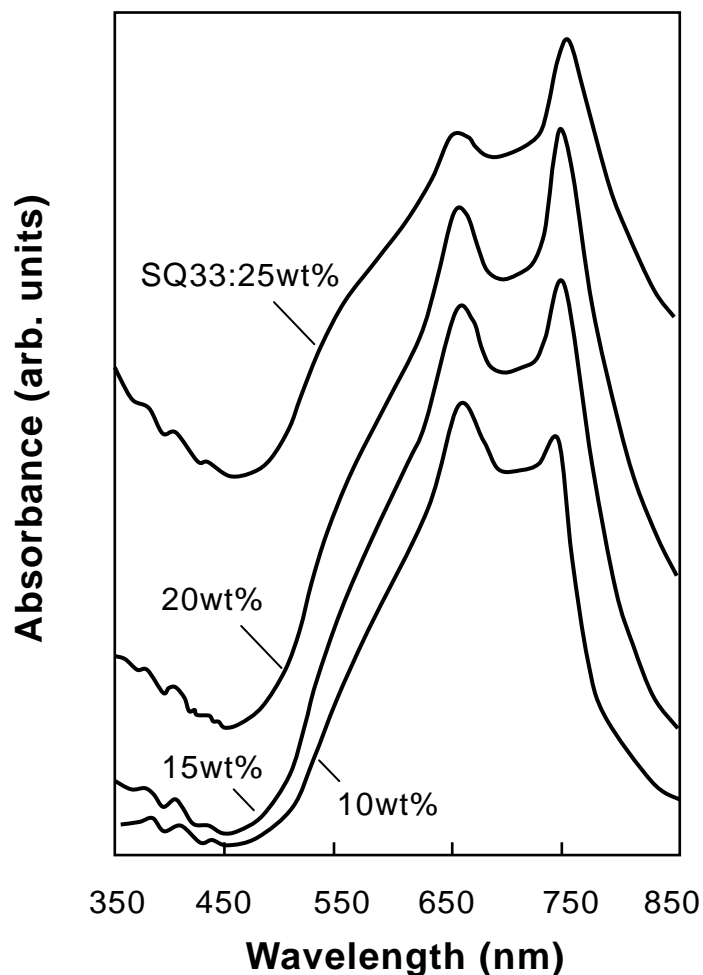


図32 SQ33/PVA膜の吸収スペクトル

SQ44、SQ77 などの誘導体では観測されなかった。本技術は、将来的に SQ 薄膜をデバイス応用する際の耐環境性や耐熱性の向上などの、膜質の特性改善に際して重要になると考えられる。

以上のように、SQ 誘導体は、側鎖のわずかな違いにより会合体形成能だけでなく、熱や酸およびマトリックスポリマなど外部環境への応答性にも著しい差を生じることがわかった。また2種類のSQ誘導体について、スピコート法により安定なJ-会合体薄膜を形成することができた。得られたJ-会合体は常温で数ヶ月以上に渡り吸光度の

変化がほとんど観測されず、また光学的に均質な大面積薄膜が容易に作製可能であった。SQ J-会合体薄膜は安定性、作製の容易さのいずれの点でもシアニン系色素 J-会合体に比べ優れており、非線形光学材料として期待できる。次に、SQ J-会合体の光学応答特性について評価した。

3.3 時間分解光学応答特性

これまで J-会合体について超高速の光学応答が測定された例は、極低温でのシアニン系色素など極めて限られていた[41,42]。J-会合体の超高速光学応答を工業的に利用するには、均質で安定な薄膜形成に加え、常温動作が可能である必要がある。本節では SQ J-会合体薄膜の光学応答特性を評価するため、ポンプ・プローブ法により常温・大気中で膜の過渡吸収スペクトルを測定した。

3.3.1 吸収飽和と測定方法

今回評価した光学応答は、3 次の非線形光学効果の一つである可飽和吸収の回復現象である。可飽和吸収を利用した光-光スイッチングの原理図を図 33 に示す。

2 準位系のエネルギー構造を持つ材料に吸収波長に対応する信号光を照射する。制御光がない場合(a)は、信号光の一部または全部が材料に吸収され、透過光量は減少する。これがオフ状態である。次に、材料の吸収波長に対応する非常に強い光強度をもつ制御光を、信号光と同時に照射した場合(b)を考える。このとき、上位の準位は制御光によって励起された電子によって占有されているため、信号光が入射しても新たに電子を励起することができない。その結果、信号光にとっては吸収がない状態になり、透過光量は減少しない。これが可飽和吸収と呼ばれる現象で、オン状態に対応する。このように、制御光の有無により信号光の透過光量をオン・オフできるため、可飽和吸収を起こす材料により光-光スイッチングが可能になる。

(a) 制御光なし (off)

(b) 制御光あり (on)

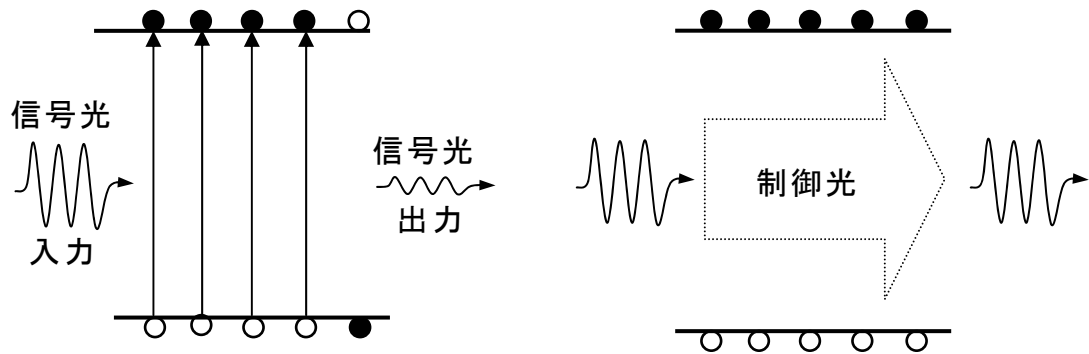


図33 可飽和吸収による光－光スイッチングの原理

可飽和吸収を利用した素子では、可飽和吸収の効率と回復速度によりスイッチング性能が決定される。前者は材料の非線形性により決定され、後者は実励起された電子が基底準位に戻るまでの時間(緩和時間)により決定される。特に、緩和時間は素子の高速動作を行う上で最も重要なパラメータであるが、これは非線形性と相反する関係にあるため、材料面からは高非線形性と高速応答性の最適なマッチングをとる必要が出てくる。J-会合体では吸収帯が狭い帯域に集中しているため光との相互作用が大きく、また遷移双極子モーメントが大きいことから高速な緩和速度も期待できる。本研究では、SQ J-会合体の可飽和吸収について過渡吸収スペクトルにより評価した。

過渡吸収スペクトルはポンプ・プローブ法により測定した。ポンプ・プローブ法とは、制御(ポンプ)光、信号(プローブ)光という2つのパルス光を使い、ポンプ光により生じた材料の光学的変化を、ポンプ光に対し、わずかに時間的にずれを持たせて入射したプローブ光により検出する手法である。光学ディレイにより、プローブ光をポンプ光に対し

て数百 fs～数 ps の時間オーダーで変化させることで、同時オーダーでの材料の光学的変化が観測できる。このときの測定の時間分解能は、用いるパルス光の時間幅と光学ディレイの精度により規制される。実際に測定に用いた光学系を図 34 に示す。

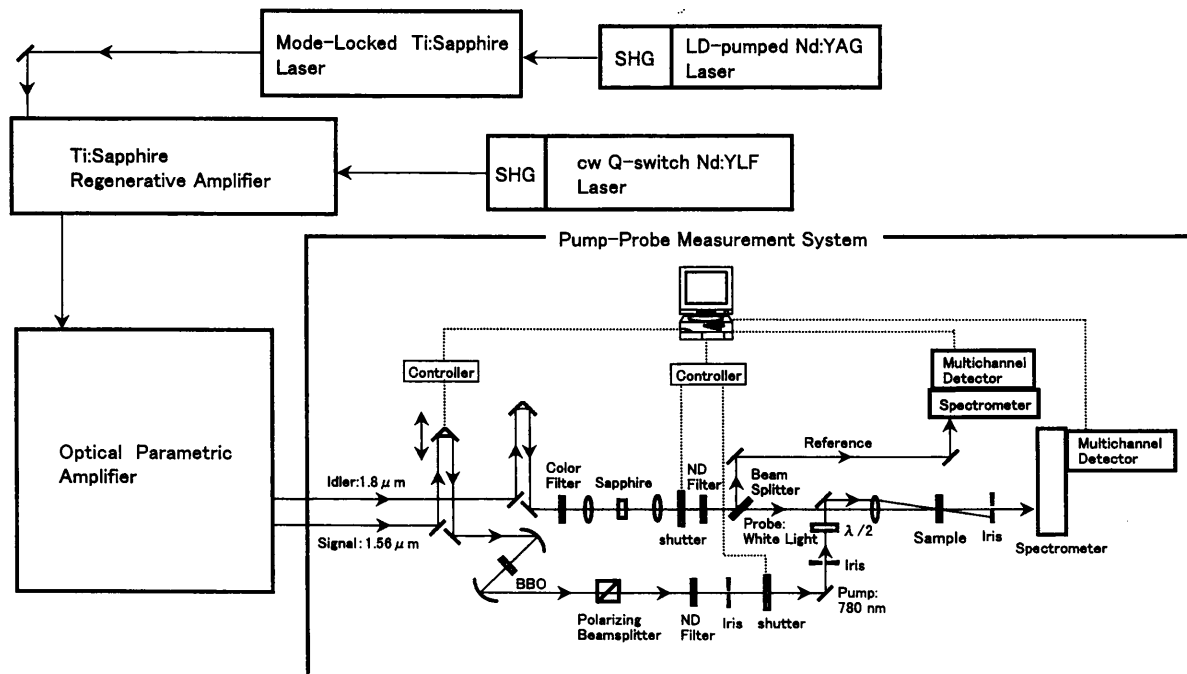


図34 ポンプ・プローブ測定光学系

光源には Ti:Sapphire レーザーからのフェムト秒パルス(中心波長 800nm、繰返し周波数 80MHz)を用いた。再生増幅器により増幅したフェムト秒パルス(パルス幅 200fs、繰返し周波数 1kHz)を OPA(Optical Parametric Amplifier)により波長変換し、シグナル光(波長 1.56 μm)とアイドラー光(波長 1.80 μm)を得た。シグナル光を BBO 結晶に集光して二次高調波を発生させポンプ光とした。プローブ光は、アイドラー光をサファイア基板に集光して自己位相変調により生成した白色光を用いた。OPA の調整により、ポンプ光波長は評価する J-会合体の吸収ピークにほぼ一致させた。ポンプ

光、プローブ光の相対時間はステッピングモーターを用いた光学ディレイにより変化させ、ステッピングモーター、シャッターおよびフォトデテクタによる信号取込タイミングをコンピュータで制御することで、過渡吸収スペクトルを測定した。過渡吸収スペクトルの測定は $-5\text{ ps} \sim 50\text{ ps}$ に渡って行い、時間刻みは $50\text{ fs} - 5\text{ ps}$ で変化させた。測定システムの時間分解能はパルス幅によって決定され、本実験では約 200 fs であった。本実験で使用した装置は、Ti:Sapphire レーザー、再生増幅器、OPA および励起光源が Spectra-Physics 社製、ポンプ・プローブ測定システムが Lambda Vision 社製であった。なお、測定はすべて常温・大気中で行った。

3.3.2 SQ J-会合体薄膜の光学応答特性

SQ33 を酢酸蒸気下で熱処理することで作製した J-会合体膜の吸収変化スペクトルの時間変化を図 35 に示す。吸収変化スペクトルは、ポンプ光を照射したときと照射しないときの差スペクトルである。マイナスの時間はポンプ光の照射前にプローブ光が入射していることを表す。ポンプ光強度は 200 MW/cm^2 であった。

図 35 より、ポンプ光の照射前 (-0.4 ps) には吸収に変化は現れないが、ポンプ光とプローブ光が同時に入射したとき (0 ps) には大きな吸収の変化が生じることがわかる。 0 ps でのスペクトルを見ると、J-会合体の吸収波長に対応する 770 nm で可飽和吸収による吸収の減少が明瞭に観測されており、それが速い時間領域のうちに回復している。また、 763 nm では誘導吸収による吸収の増加が見られる。誘導吸収とは、同一の J-会合体内に複数の励起子が生成する強励起下で生じる現象である。J-会合体内で分子が励起されるとフレンケル励起子が形成され、コヒーレント領域内に存在する分子が同時に励起される。この状態で、同じ J-会合体内に 2 個以上の励起子が生成される際は、励起子間の反発力のため、第一励起子に比べわずかに高いエネルギーを必要とする。これが誘導吸収として可飽和吸収の高エネルギー側に観測される。誘導

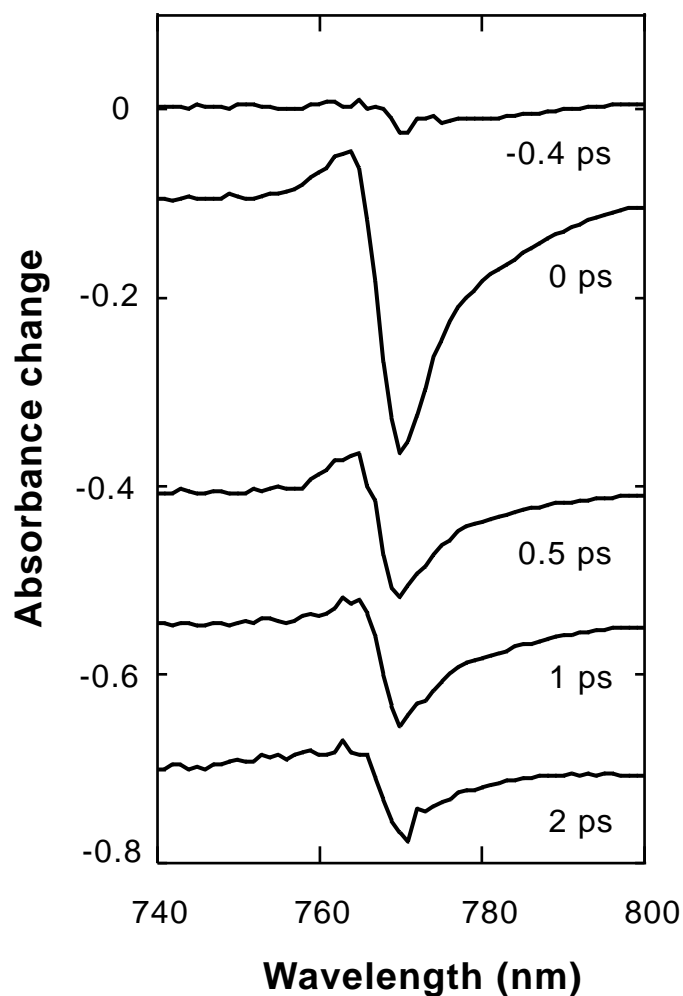


図35 SQ33 J-会合体膜の吸収変化スペクトル

吸収は励起電子の緩和(励起子の消滅)と共に消滅するため、可飽和吸収とほぼ同一の時定数を持って減衰する。

次に可飽和吸収緩和過程の時定数を求めるため、可飽和吸収による吸収変化量をポンプ光-プローブ光間の遅延時間に対してプロットし、モデル関数によりフィッティングした。緩和過程を速い成分と遅い成分の2成分系で現し、それぞれが指数関数的に減衰するとした。誘起された吸収変化の絶対値が初期値(最大値)の1/2になるまでの時間を緩和時間と定義し、フィッティングにより求めた。結果を図36に示す。

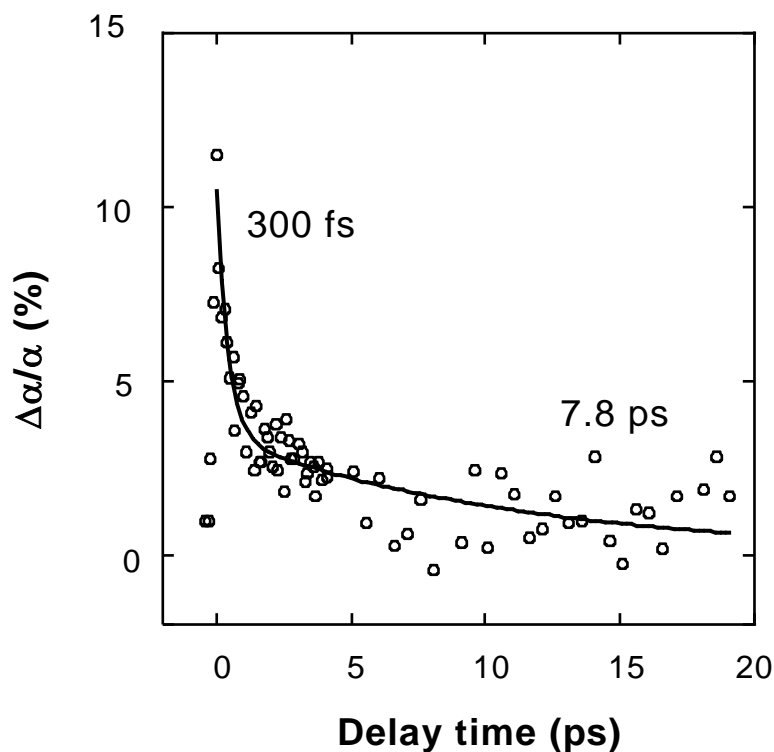


図36 可飽和吸収の回復

図 36 より速い緩和成分の時定数として 300 fs、遅い緩和成分の時定数として 7.8 ps が得られた[60]。SQ J-会合体の蛍光の寿命が LB 膜中で 30 ps 前後であることを考えると、遅い緩和成分は一励起子状態の自然放出による緩和と考えられる。溶液状態の SQ 分子の蛍光寿命は数百 ps のオーダーなので、J-会合体内では高効率の超放射的発光が生じており、そのため緩和時間の大幅な減少が起こったものと考えられる。速い緩和成分については多励起子状態の緩和過程[53]などが提案されているが、まだ矛盾のないメカニズムの提案は行われていない。

次に図 37 に、SQ33 J-会合体膜の可飽和吸収に基づく吸収変化のポンプ光強度依存性を示す。

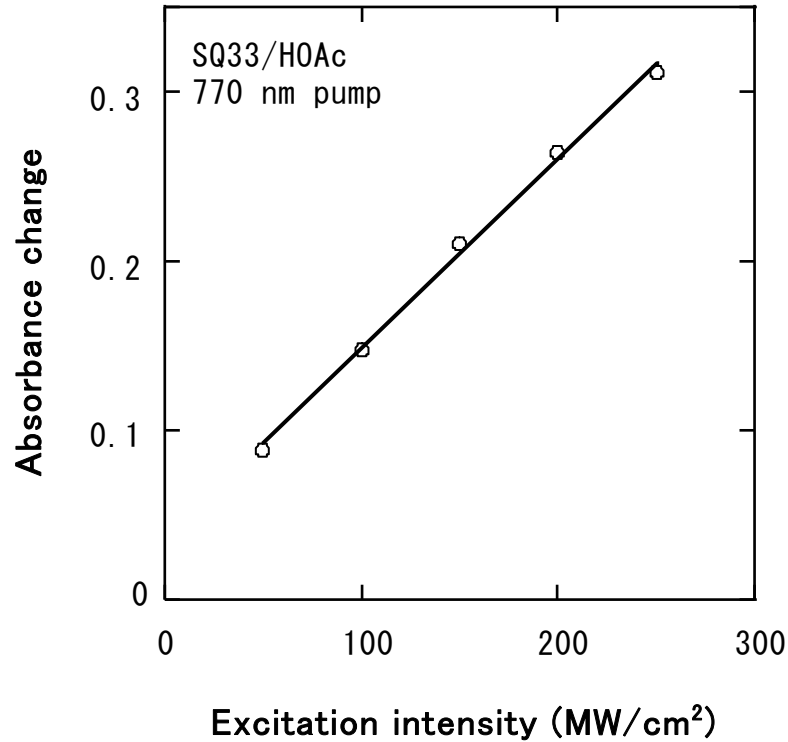


図37 可飽和吸収変化のポンプ光強度依存性

膜のマクロな分極変化($P^{(3)}$)は3次非線形光学定数($\chi^{(3)}$)と次のような関係にある。

$$P^{(3)} \propto \chi^{(3)} |E_{\text{pump}}|^2 E_{\text{probe}}$$

ここで $P^{(3)} \propto \Delta \alpha E_{\text{probe}}$ 、 $|E_{\text{pump}}|^2 = I_{\text{pump}}$ であることから、結局、次の式が得られる。

$$\Delta \alpha \propto \chi^{(3)} I_{\text{pump}}$$

但し $\Delta \alpha$ は吸収変化量である。図 37 を見ると吸光度の変化はポンプ光強度に比例し

ており、現象が3次の非線形光学効果であることを良く反映している。また $50\text{MW}/\text{cm}^2$ という低いポンプ光強度でも明瞭な吸収変化が観測されていることから、SQ J-会合体が高い非線形性を有する可能性があることがわかる。なお SQ J-会合体薄膜の $\chi^{(3)}$ については 3.4 節で詳細に検討する。

本節の最後に、SQ44 J-会合体膜の光学応答特性について示す。吸収変化スペクトルの時間変化を図 38 に示す。このときのポンプ光強度は $105\text{MW}/\text{cm}^2$ であった。

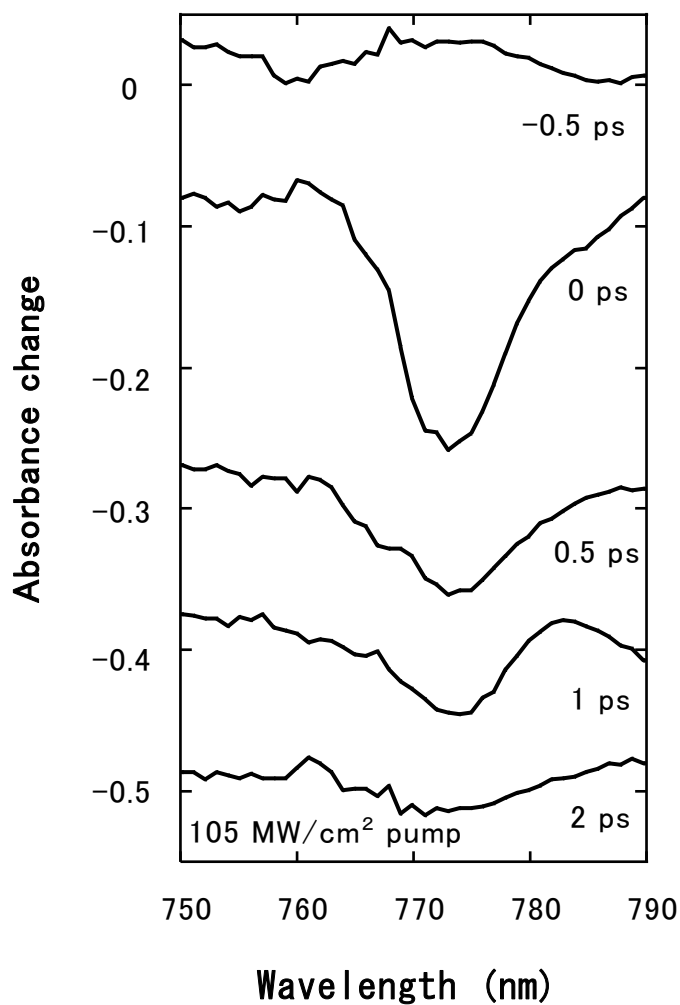


図38 SQ44 J-会合体膜の吸収変化スペクトル

SQ33 J-会合体と同様、可飽和吸収に基づく吸収の減少が明瞭に観測される。可飽和吸収の半値全幅が SQ33 J-会合体に比べて大きいのは、J-バンドの半値全幅が、SQ44 が SQ33 に比べ 2 倍以上大きいためである。また SQ44 では誘導吸収が不明瞭になっているが、これは、本来誘導吸収が観測される波長域まで SQ44 の吸収帯が広がっているため、可飽和吸収と誘導吸収が相殺して観測が困難になったものと考えられる。SQ44 J-会合体においても、SQ33 同様、2 成分系を仮定して可飽和吸収の緩和過程をフィッティングした結果、速い緩和過程の時定数として 280 fs、遅い緩和過程の時定数として 5.5ps が得られた。このことは、J-バンドにおける半値全幅の違いが可飽和吸収の緩和時間に直接には影響を及ぼさないことを示している。もし常温での J-バンドの吸収スペクトルの広がり均一広がりであれば緩和時間に違いがでると考えられることから、この吸収スペクトルの広がり不均一広がりであることが示唆された。この結果、J-会合体吸収の短波長側の広がり均一広がり、より会合数の少ない(J でない)会合体からの寄与であると予想される。最近になって、低温での吸収スペクトル測定により、均一幅の減少が観測できなかったことから、本吸収帯の広がり不均一広がりであることが確認された[63]。

以上のように、SQ33 および SQ44 J-会合体薄膜において、フェムト秒オーダーの可飽和吸収の超高速緩和現象が観測された。SQ J-会合体膜は常温で安定、かつスピコート法で容易に薄膜化可能であることから、低コスト/高性能な光-光制御用材料として極めて有望であると考えられる。

3.3.3 長波長励起による光学応答特性

前節での検討から、SQ J-会合体は、可飽和吸収の緩和過程において時定数数百 fs の速い成分と数 ps の遅い成分を有することがわかった。1THzの光信号の場合、信号光間隔は1psであることから、SQ J-会合体の高速応答成分はテラビットオーダー

の光信号のスイッチングに適用可能であることがわかる。しかし、その場合、未緩和の遅い応答成分が累積することで、透過信号の S/N 比やダイナミックレンジの低下を招く可能性がある。本節では、遅い応答成分を低減するため、制御光の波長を変化させた時の J-会合体の光学応答変化について検討した。

770nmに吸収ピークを持つ SQ33 J-会合体膜について、制御光波長を 770nm および 810nm に設定して、ポンプ・プローブ法により可飽和吸収の緩和過程を観測した [64]。SQ33 J-会合体膜の吸収スペクトルと制御光のスペクトルを図 39 に示す。

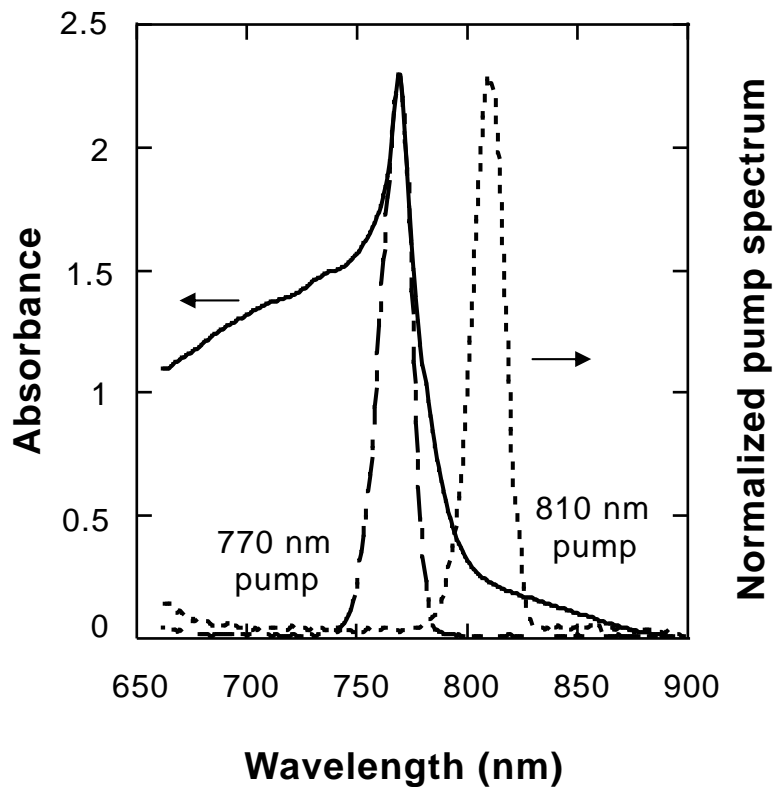


図39 J-会合体と制御光のスペクトル

制御光のピーク強度は J-会合体の吸収ピーク強度に合わせて規格化した。スペクトルの重なりから、770nm の制御光はほぼ全てが J-会合体の励起に寄与し、810nm の

制御光はその一部しか実励起には寄与しないことがわかる。これらの制御光により過渡吸収スペクトルを測定し、可飽和吸収による吸収減少のピーク値の変化を時間に対してプロットした。解析条件を揃えるため遅い成分を 4.1ps で固定し、2 成分系によりフィッティングを行った。緩和過程の差を際立たせるため、吸収変化量について規格化したものを図 40 に示す。

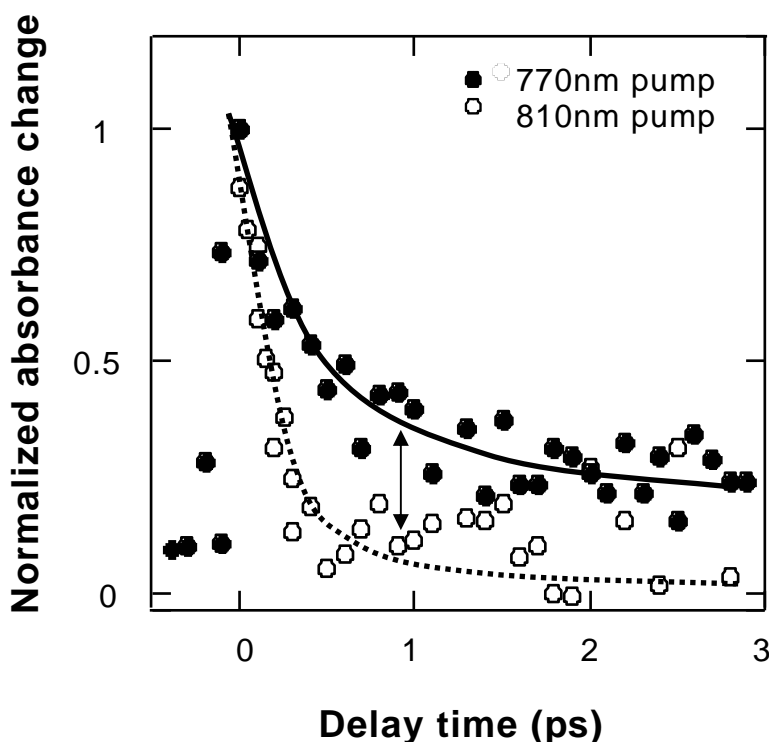


図40 長波長励起による緩和速度の変化

810nm の光で励起した場合(長波長励起)は、770nm の光で励起した場合(共鳴励起)に比べ、緩和過程における遅い成分が著しく減衰していることがわかる。長波長励起では吸収変化は1ps以内に 90%以上緩和しており、遅い成分はほとんど観測されない。一方、共鳴励起では 4ps 経過後でも吸収変化の緩和量は 80%であり、未緩和

和成分が残っている。緩和過程のフィッティング時における高速/低速成分の比より、可飽和吸収全体に占める高速成分の割合を計算できる。高速緩和成分の比を制御光波長に対してプロットしたものを図 41 に示す。

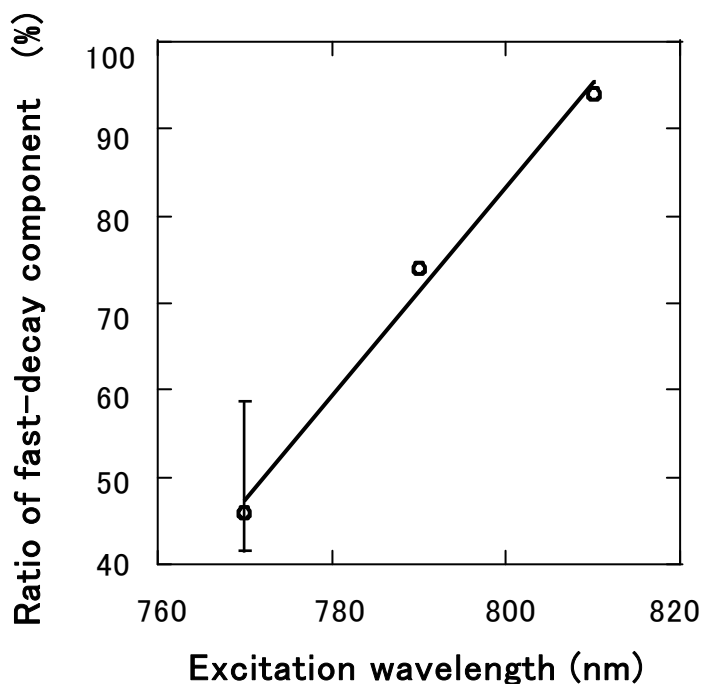


図41 高速緩和成分の比率

共鳴励起時に示した誤差は、制御光強度を変化させた際に観測されたものである。制御光の共鳴波長からの乖離が大きくなるほど、全応答に対する速い成分の割合が増し、遅い成分の残留比率が小さくなることがわかる。

また、可飽和吸収における吸収変化を制御光強度によって規格化したものを可飽和吸収効率として定義し、それを制御光波長に対してプロットしたものを、J-会合体膜の吸収スペクトルと併せて図 42 に示す。

可飽和吸収効率は J-会合体の吸収スペクトルと良く一致する。これは、可飽和吸収の起源が仮想励起などの非共鳴成分ではなく、吸収を伴う実励起に基づくもので

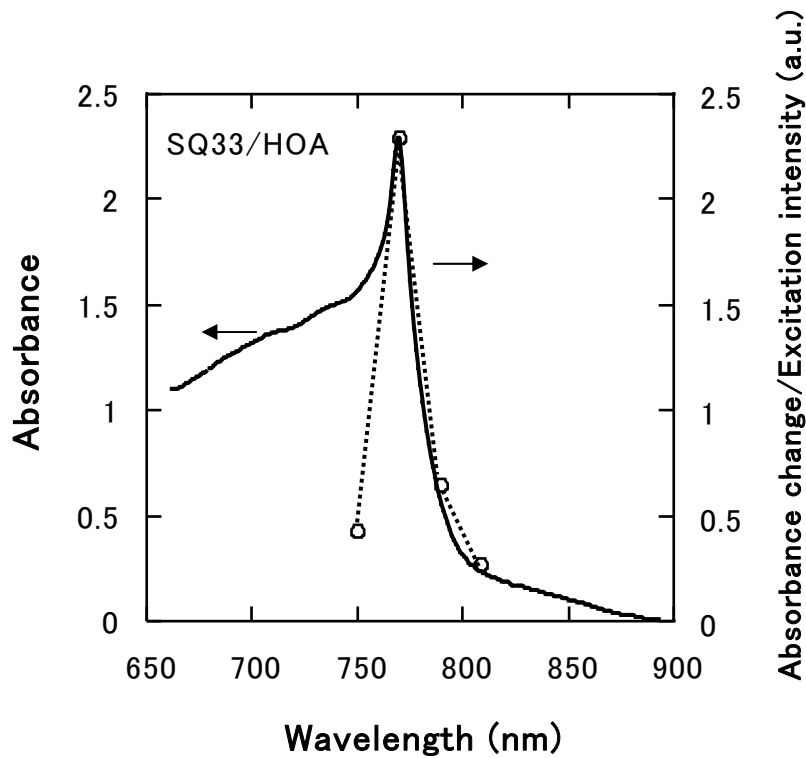


図42 吸収飽和効率の励起波長依存性

あることを示している。

J-会合体の速い緩和過程についてはその起源が明確でないため、長波長励起における光学応答特性の変化についても詳細なメカニズムはわかっていない。しかし、上記の結果を踏まえ、次のような機構が仮説として考えられる。J-会合体吸収は、前節にも述べた通り、J以外の会合体からの寄与により高エネルギー側に吸収帯の広がりを持つ。この吸収帯が共鳴波長で励起された場合、J-会合体だけでなく高エネルギー帯に属する会合体にも一定数の電子が励起される。J-会合体内に形成された励起子は超放射により高速緩和を行うが、上位会合体内に形成された励起子は、そのエネルギーを最低エネルギー準位に属する J-会合体に受け渡して消滅すると考えられる。これらのエネルギー移動により J-会合体内に形成された励起子は、超放射などの速

い緩和過程には寄与できず、自然放出による遅い緩和過程を経て基底状態に戻るものと予想される。長波長励起を行った場合は、上位会合体内に形成される励起子の数が減少するため、自然放出に基づく遅い緩和成分の比が減少するものと理解できる。この仮説を図 43 に模式的に示した。

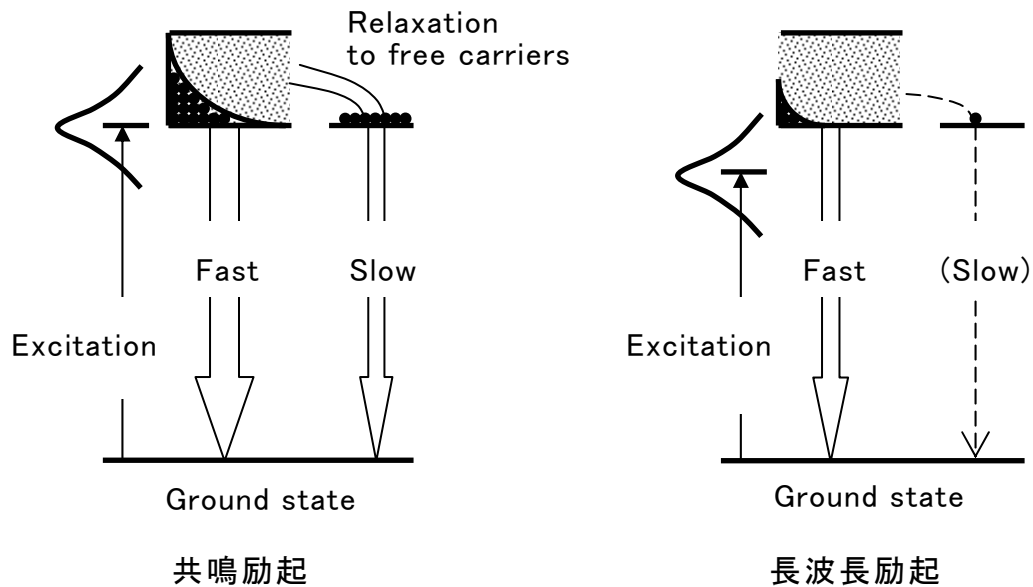


図43 長波長励起時の光学応答特性変化のメカニズム

可飽和吸収効率は $\chi^{(3)}$ に比例するため、図 42 より $\chi^{(3)}$ は共鳴励起で最大になることがわかる。一方、緩和過程における高速回復成分は、図 41 より長波長励起において最大になる。これらの結果は、制御光の波長を変化させた場合でも、 $\chi^{(3)}$ の大きさと応答速度が相反する関係にあることを示している。

なお、本実験では測定系の時間分解能のため、長波長励起における高速応答成分の正確な時定数の決定はできなかったが、その後の詳細な検討により、吸収変化が初期値の 1/2 になるまでの時定数は 100fs 以下であることが確認された[65]。

以上、本節では SQ J-会合体膜の時間的光学応答特性について検討した結果、可

飽和吸収の緩和時定数がフェムト秒オーダーの超高速であること、および非線形性とトレードオフの関係ではあるが、制御光波長の設定により光応答特性を改善できることを示した。実励起を伴う光学応答としては、SQ J-会合体の応答速度は有機材料/無機材料を問わず世界最高レベルにある。本章の最後に、SQ J-会合体の $\chi^{(3)}$ を評価した。

3.4.3 次非線形光学定数の評価

光-光制御デバイスで応答時間と同程度に重要な要素が駆動エネルギーである。駆動エネルギーは材料の非線形光学定数の大きさにより決定されるが、前節で述べたように SQ J-会合体においても応答時間と非線形性は相反する関係にある。本節では、SQ J-会合体について時間的光学応答特性と対を成す $\chi^{(3)}$ の大きさについて詳細に検討する。

一般に $\chi^{(3)}$ は次の式により複素数で定義される。

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i \chi_I^{(3)}$$

$\chi^{(3)}$ の実数成分である $\chi_R^{(3)}$ は、強い光を照射した際の材料の屈折率変化効率を現し、虚数成分である $\chi_I^{(3)}$ は吸収変化効率を現す。本章では、まず SQ J-会合体の吸収および吸収近傍波長域で $\chi_R^{(3)}$ および $\chi_I^{(3)}$ を独立に評価し、1光子によって励起される SQ 分子数の見積りを行った。次に、通信デバイス応用に際してより重要である 1.3~1.5 μm の赤外波長領域で $\chi_R^{(3)}$ を評価した。本研究での全ての $\chi^{(3)}$ 評価は Z-scan 法により行った。

3.4.1 Z-scan 法について

Z-scan 法は、シングルビームのレーザにより、簡単な光学系を用いて高精度な非線形光学定数の測定を可能にする手法である[66-68]。Z-scan 法の原理を図 44(a)、(b) に示す。

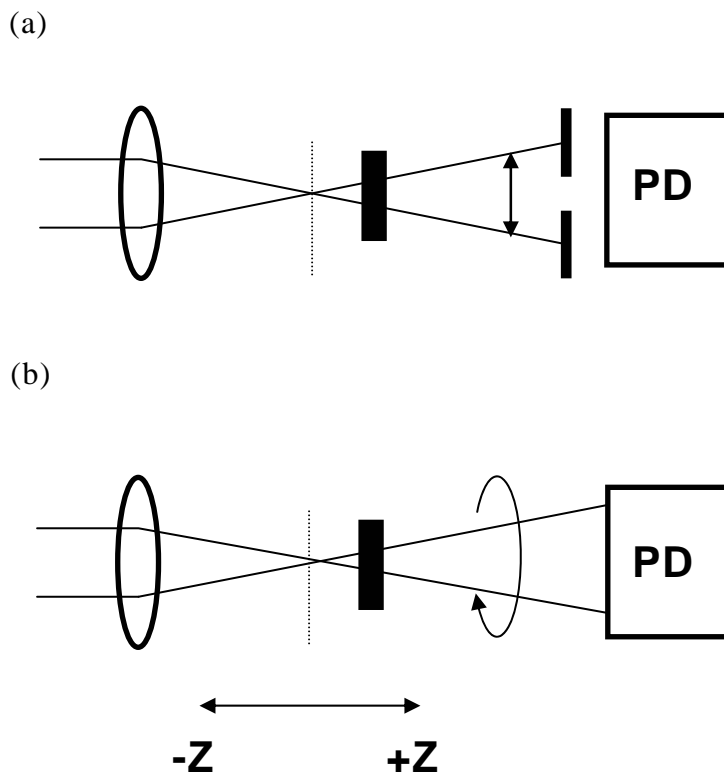


図44 Z-scan測定 の原理

レーザ光を焦点距離 100~150mm のレンズで集光し、焦点を挟むようにして試料を光軸方向に沿って移動させ、各試料位置における透過光量を測定する。このとき、試料の $\chi^{(3)}$ の実部と虚部を次のようにして決定できる。

試料が光誘起屈折率変化を起こす場合(図 44(a): $\chi_R^{(3)}$)、焦点近傍では光強度が増大するため試料は凸または凹レンズとして作用する。レンズ効果を持つ試料は、焦

点に対する相対位置に応じて透過光の放射角を変化させる。光検出部の直前にピンホールを挿入すると、光出力は分散型の変化として記録できる。この時の出力波形と振幅から、ビームがガウシアン空間分布を持っている場合、次の式により $\chi_R^{(3)}$ の符号と大きさを決定できる[66]。

$$\Delta T_{p-v} \sim 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta \Phi_0| \quad (1)$$

$$\gamma = \Delta \Phi_0 / (kL_{\text{eff}}I_0)$$

但し、 ΔT_{p-v} :規格化後の出力波形の振幅、 S :ピンホールの透過率、 $\Delta \Phi_0$:軸上焦点位置での位相シフト、 k :波数、 I_0 :焦点位置での光強度、 $\gamma(n_2)$:非線形屈折率である。また $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha$ で、 α は試料の線形吸収係数、 L は試料長さである。またSI単位からcgs単位への変換は次の式により行える。

$$|\chi_R^{(3)}| \text{ (esu)} = (cn_0^2 / 480 \pi^2) |\gamma| \text{ (m}^2/\text{W)} \quad (2)$$

ここで c :真空中の光速度、 n_0 :試料の屈折率である。なお(1)の計算式では近似を用いているため、求められた結果は $\pm 2\%$ の誤差を含む。今回の検討では $\chi_R^{(3)}$ の値を評価するにあたり、全て上述の計算式を用いた。

次に、試料に光誘起吸収変化がある場合(図 44(b): $\chi_I^{(3)}$)は、焦点近傍で透過光量全体が増減する。このとき全透過光量の変化を測定するとガウス分布型の応答曲線となる。この出力波形を次の式でフィッティングすることで $\chi_I^{(3)}$ の符号と大きさを決定できる。

$$T(z,S=1) = \sum [-q_0(z,0)]^m / (m+1)^{3/2} \quad (3)$$

$$\text{但し } q_0(z,0) = \beta I_0(0)L_{\text{eff}} / (1+z^2/z_0^2), \quad z_0 = k\omega_0^2/2$$

ここで $m:1$ 以上の整数、 T :規格化後の透過率変化、 β :非線形吸収変化係数である。

また cgs 単位系への変換は次の式になる。

$$|\chi_I^{(3)}| \text{ (esu)} = (9 \times 10^8 / 4\pi)(n_0^2 \epsilon_0 c^2 / \omega) |\beta| \text{ (m}^2/\text{W)} \quad (4)$$

なお Z-scan 法では、SQ J-会合体のように $\chi_R^{(3)}$ と $\chi_I^{(3)}$ とを同時に持つような試料でも、解析過程で規格化することでそれらを独立に決定できる。

実験では、1kHz または 100kHz 繰返しで再生増幅された Ti:Sapphire レーザからのフェムト秒パルス、OPA により 1.2~1.6 μm の波長範囲で変化させて光源とした。会合体吸収および吸収近傍での測定では BBO 結晶により作成した OPA 出力光の 2 倍波を用い、赤外波長域での測定では可視光カットフィルタを通した OPA 出力光をそのまま用いた。照射光強度は吸収近傍では 0.3~1.5mW、赤外波長域では 7~9mW、またパルス幅は 90~200fs であった。標準試料である二硫化水素(CS_2)溶液を用いて波長 805nm で Z-scan 測定を行ったところ、 $n_2 = 3.3 \times 10^{-12}$ (esu)を得た。 CS_2 の全非線形屈折率は $1.2 \sim 2.8 \times 10^{-11}$ (esu)と報告されているが[66]、今回用いた超短パルスでは材料の電子分極応答成分のみが観測される。全非線形屈折率に占める電子分極成分の比率は 15%程度であることから、実験で用いた Z-scan 測定系により正しい値が得られていることがわかる[67]。

3.4.2 会合体吸収および吸収近傍領域

まず会合体吸収(共鳴領域)および吸収近傍領域(共鳴近傍領域)での $\chi^{(3)}$ について

検討した[69]。共鳴近傍領域でのSQ44 J-会合体薄膜のZ-scan測定結果を図45(a)、(b)に示す。(a)は $S=1$ ($\chi_I^{(3)}$ に対応)、(b)は $S=0.4$ ($\chi_R^{(3)}$ に対応)での測定結果である。

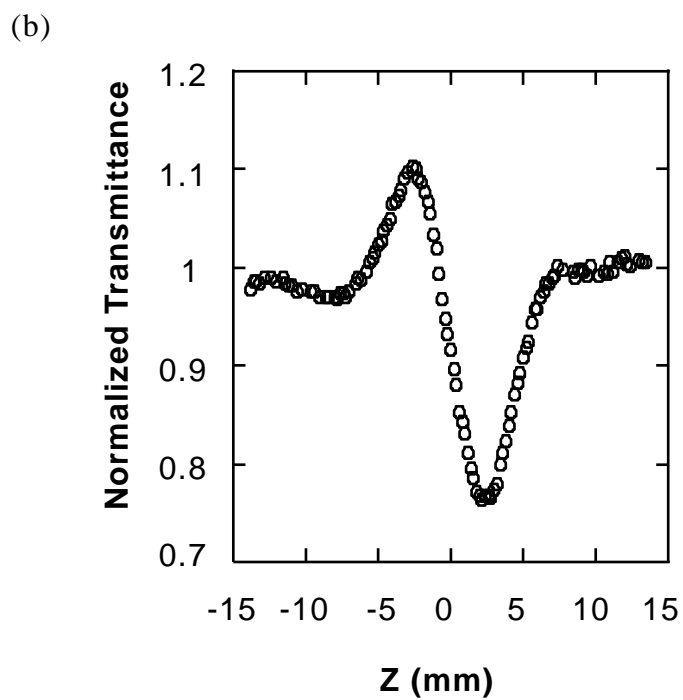
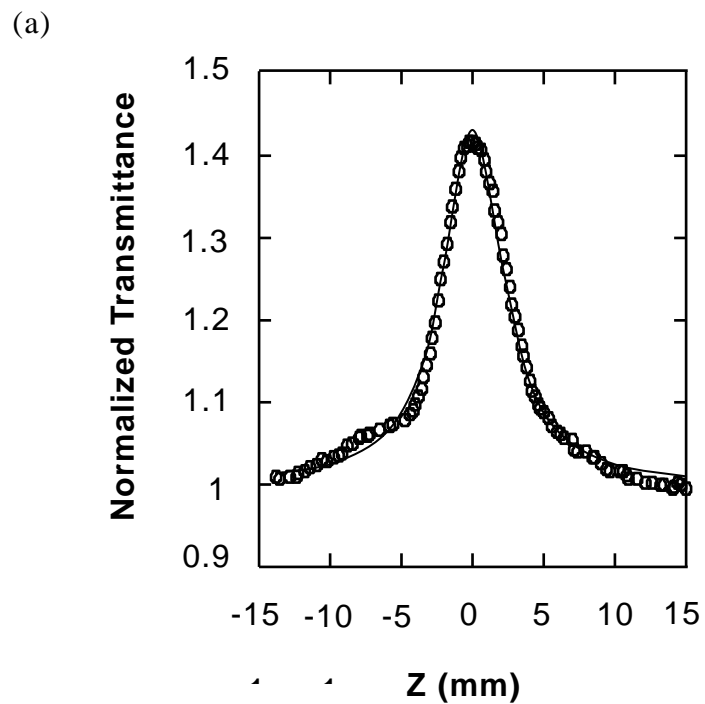


図45 共鳴近傍領域でのZ-scan測定結果

横軸は焦点に対する試料位置、縦軸は透過率であり、透過率は焦点より十分離れた位置での透過光量で規格化した。この時の照射光強度は $I_0 = 5.2\text{GW}/\text{cm}^2$ であった。

図 45(a)では、焦点付近で可飽和吸収に基づく透過光量の増加が観測される。応答が $Z=0$ に対してほぼ対称であることは、試料の損傷による透過光量変化が少ないことを示している。応答曲線を前節(2)式によりフィッティングした結果を実線で図中に示した。応答波形は(2)式に良く一致することがわかる。ここで前節(1)、(3)式より得られる γ 、 β から $\chi^{(3)}$ を計算するには、所望の波長での試料の線形屈折率(n_0)を決定する必要がある。線形屈折率は分光エリプソメータ(J.A.Woollam 社製 VASE)により求めた。分光エリプソメータは、試料に偏光を照射し反射光の位相および強度変化を連続的に測定し、モデル関数とフィッティングすることで、屈折率および吸収係数の波長分散を一義的に決定する装置である。同装置による解析の結果、得られた SQ44 J-会合体薄膜の n_0 の波長分散を吸収スペクトルと併せて図 46 に示す。

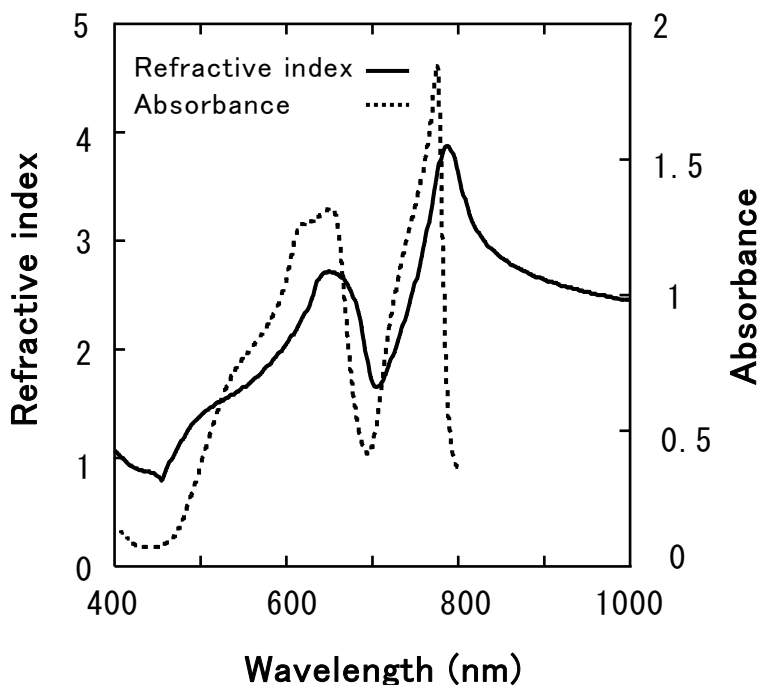


図 46 SQ44 J-会合体の屈折率の波長分

図 46 より 805nm では $n_0=3.42$ と求められた。この値を用いて前節(4)式より $\chi_1^{(3)}$ を計算した結果、 $\chi_1^{(3)} = -0.8 \times 10^{-7}$ (esu) が得られた。

次に図 45(b)では、屈折率変化による放射角変化を反映した分散型の透過光量変化が観測される。応答波形が原点に対して非対称である理由としては、レーザー光が 10nm 以上の波長幅を持つことから集光レンズにより収差が発生すること、および膜の吸収が強いことから焦点前後で条件が完全に同一にならないことなどが考えられる。出力波形より前節(2)式に基づいて計算した結果、 $\chi_R^{(3)} = -4.2 \times 10^{-8}$ (esu) が得られた。これらの値は有機の 3 次非線形光学材料として知られた Vanadyl Phthalocyanine の共鳴領域の $\chi^{(3)}$ に比べても約 3 桁大きく、有機材料としては極めて大きな値である [70]。

次に共鳴領域での $\chi^{(3)}$ について述べる。共鳴領域では吸収飽和が支配的であるため、Z-scan 法では屈折率変化の効果は測定できないことから $\chi_1^{(3)}$ に絞って検討した。共鳴領域での SQ44 J-会合体薄膜の Z-scan 測定結果を図 47 に示す。照射光強度は $I_0 = 0.4 \text{GW/cm}^2$ であった。実線は(3)式によるフィッティング結果である。

共鳴近傍領域に比べ、照射光強度が 1/10 以下であるにもかかわらず同程度の透過率変化が得られている。このことから共鳴領域での $\chi_1^{(3)}$ は共鳴近傍領域に比べ 10 倍以上高いことが予想される。実際に(3)式より得られた値は $\chi_1^{(3)} = -1.4 \times 10^{-6}$ (esu) であり、SQ J-会合体の高い吸収係数を反映した非常に大きな値となった。

共鳴および共鳴近傍領域での Z-scan 測定のまとめとして、SQ33 および SQ44 J-会合体について $\chi^{(3)}$ を測定した結果を表 4 に示す。

表 4 によれば、共鳴領域では SQ44 に比べ SQ33 がより大きな $\chi^{(3)}$ を示している。吸収スペクトルを比較すると SQ33 の方が SQ44 に比べ J バンドの半値幅が狭い。このため SQ33 ではより一層の振動子強度の集中が生じ、高い $\chi^{(3)}$ を示したものと考えられる。なお共鳴近傍領域では SQ33 と SQ44 の $\chi^{(3)}$ 差が少なくなっているが、これは測定

試料において SQ44 のJ-会合体吸収ピーク波長が SQ33 に比べて僅かに長波長寄りだったことから、測定波長(805nm)からの離調度の差が反映されたものと考えられる。

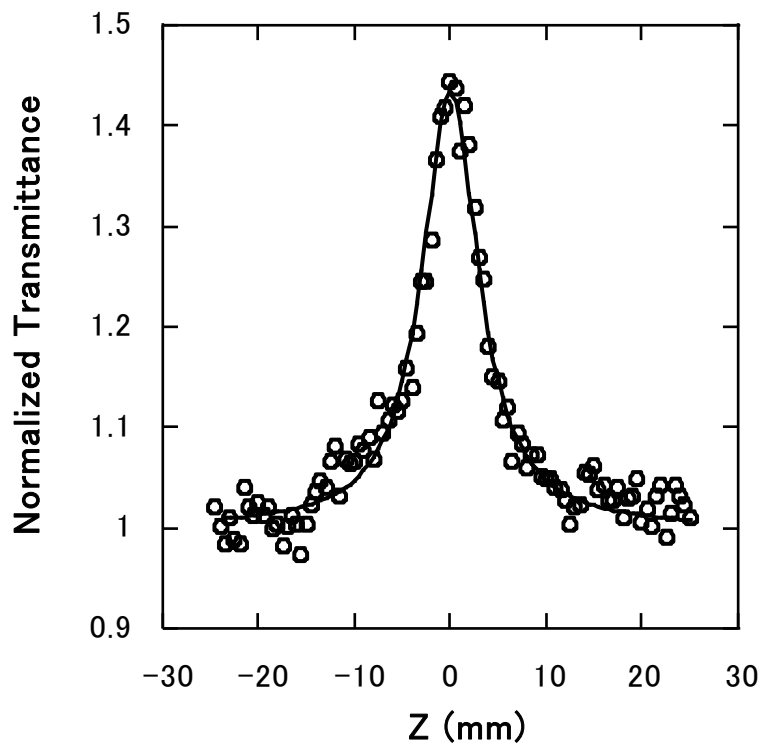


図47 SQ44 J-会合体のZ-scan測定結果

	Resonance		Near-resonance	
	$ \chi_I^{(3)} $	$ \chi_I^{(3)} $	$ \chi_I^{(3)} $	$ \chi_R^{(3)} $
SQ33	2.9×10^{-6}	1.3×10^{-7}	3.7×10^{-8}	
SQ44	1.4×10^{-6}	0.8×10^{-7}	4.2×10^{-8}	

(esu)

表4 SQ J-会合体の $\chi^{(3)}$ まとめ

Z-scan 測定において、入射する光子数と吸収の変化量から 1 フォトンによって同時に励起される分子数を見積もることができる。これらの分子は互いにコヒーレント状態にあることから、ここではこれをコヒーレント分子数と定義する。SQ44 J-会合体薄膜において、共鳴領域で Z-scan 測定を行った際の最大透過率変化量を照射光強度に対してプロットしたものを図 48 に示す。

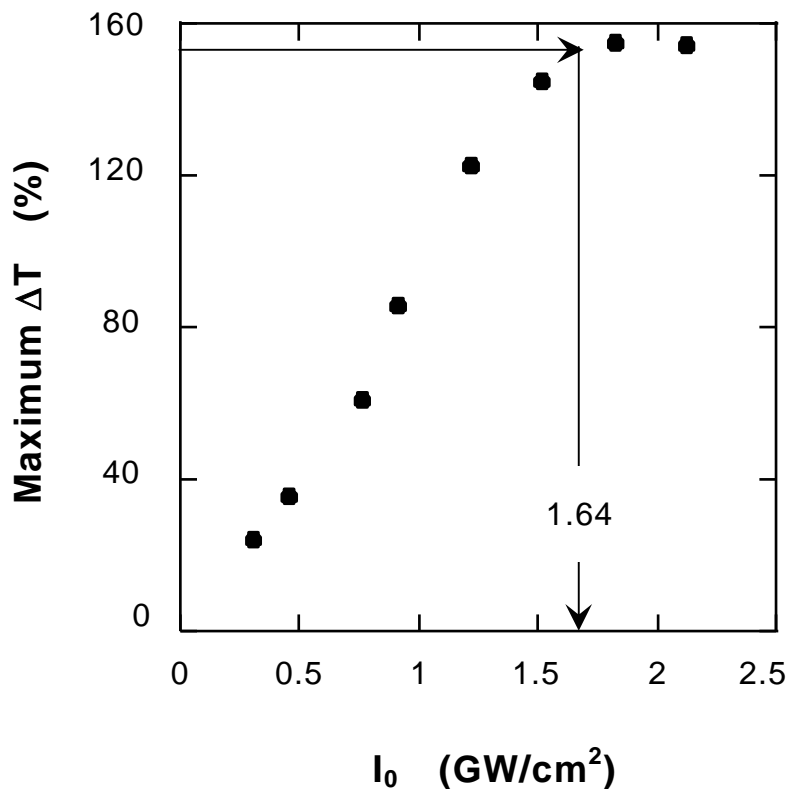


図48 透過率変化の照射光量依存性

照射光強度が 1.64 GW/cm^2 の時、透過率変化は約 160%に達し、それ以降は飽和している。可飽和吸収においては、基底状態と励起状態に存在する電子数が同じになった時、吸収に伴う誘導放出の確率が等しくなることから、見かけ上吸収がゼロになり、それ以上光子が入射しても吸収は変化しなくなる。図 48 より、照射光強度が

1.64GW/cm² の時、膜を形成する分子の半数が励起されていると考えられる。コヒーレント分子数を求めるには、さらに膜中の分子密度を決定する必要がある。分子密度は、膜厚が既知の SQ44 J-会合体膜を一定面積に渡り溶液に溶解し、溶液の吸光度から分子数を見積もることで求めた。得られた SQ44 膜の分子密度は 1.12×10^{21} 分子/cm³ であった。これらの値を用いるとコヒーレント分子数は次の式によって計算できる。

$$(\text{コヒーレント分子数}) = [(\text{膜中の分子数}) \times 1/2 \times 1/2] / (\text{透過率変化が飽和するフォトン数})$$

係数である最初の 1/2 は全分子の半数が励起されることに対応し、2 番目の 1/2 は照射レーザーが直線偏向していることに対応する。計算の結果、SQ44 J-会合体のコヒーレント分子数として 4.2 分子/フォトンが得られた。また、共鳴領域での $\chi_1^{(3)}$ の差から SQ33 J-会合体のコヒーレント分子数を見積もると 7.7 分子/フォトンが得られた。これらの結果から、SQ J-会合体薄膜では1フォトンあたり 4~8 個の分子が同時に励起されることがわかった。これらの値は、ポンプ-プローブ法により見積もった、LB 膜中の SQ J-会合体のコヒーレント分子数にほぼ一致する[56]。なお、コヒーレント分子数は J-会合体の光学的性質を決定するが、J-会合体を形成する物理的な会合数とは必ずしも一致しない。ただ複数の会合体間ではコヒーレント状態は形成されないため、物理的会合数はコヒーレント分子数と同じかそれより大きくなる。

3.4.3 赤外波長領域

前節では SQ J-会合体の特徴を明らかにするため、吸収近傍での非線形光学特性について検討した。しかし光通信のための素子に適用するという目的を考えれば、通

信波長領域である $1.3\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 帯での $\chi^{(3)}$ が実用的には重要である。本節では、同波長領域での $\chi^{(3)}$ について検討する。

測定波長 $1.3\ \mu\text{m}$ における SQ33 J-会合体膜の Z-scan 法による応答曲線を、ガラス基板のみの場合の応答曲線と併せて図 49 に示す。図中、□はガラス基板 + SQ33 J-会合体膜の応答であり、○はガラス基板のみの場合の応答である。

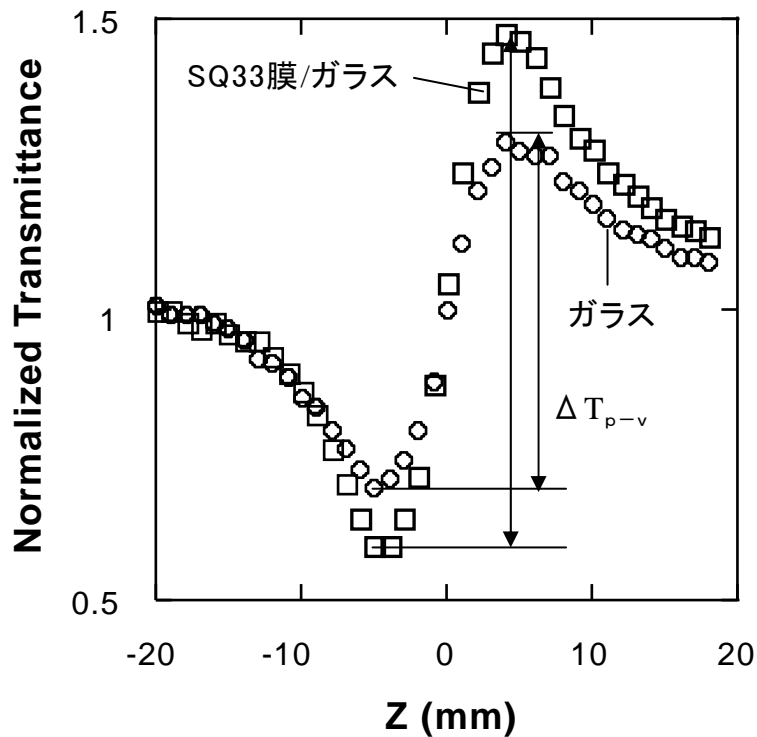


図49 SQ33 J-会合体の赤外域でのZ-scan応答

SQ 薄膜はガラス基板上に製膜しているため、両者の非線形性の差が小さくなると、厚さの違いもあってガラス基板からの応答成分が無視できなくなってくる。図 49 からわかるようにガラス基板自身の Z-scan 応答成分はかなり大きい。両応答曲線(□と○)の ΔT_{p-v} の差が SQ J-会合体膜を形成したことによる寄与分である。

赤外波長域での非線形応答を、J-会合体の 2 光子吸収と関連付けて考察した。SQ

J-会合体膜は、赤外光で励起すると2光子吸収により上位準位に電子が実励起され、励起された電子はフェムト秒オーダーでバンド端までエネルギー緩和し、J-バンドから発光を伴って基底状態に戻る[71]。その際の発光強度を励起波長に対してプロットすることで2光子吸収バンドが観測できる。こうして求めた2光子吸収帯を、同波長域で測定した $\chi_R^{(3)}$ の波長依存性と併せて図50に示す。本節では前節とは異なり、同一測定条件下で ΔT_{p-v} の値を比較することで、既知であるガラスの $\chi_R^{(3)}$ からSQ J-会合体膜の $\chi_R^{(3)}$ を見積もったため、 $\chi_R^{(3)}$ はガラスの $\chi_R^{(3)}$ との比で示した。

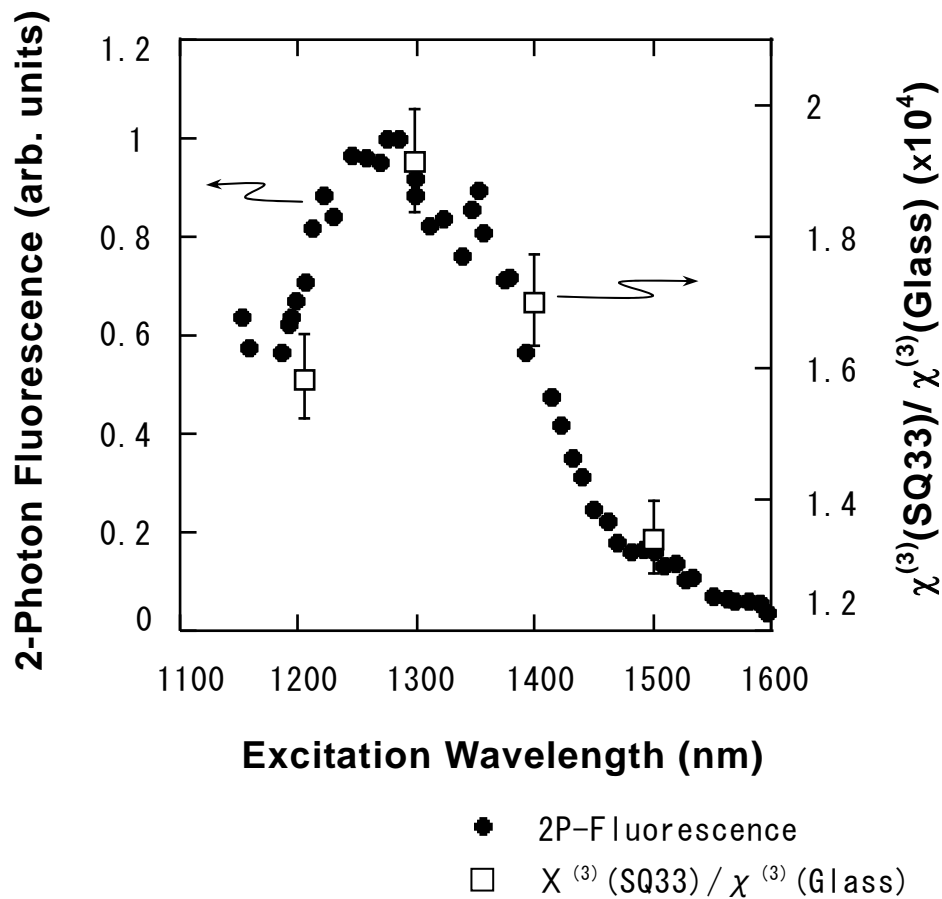


図50 SQ33 J-会合体の赤外域での $\chi^{(3)}$

SQ33の2光子吸収曲線は、同波長域で測定した $\chi_R^{(3)}$ 分布と非常に良く一致する。

ここで図 49 の応答に寄与している屈折率変化の由来について再度考えてみると、屈折率変化には、SQ33 膜およびガラス基板の非線形性に基づくものに加え、SQ33 膜が光を吸収することで膜及び基板の温度が上昇することによる熱屈折率変化に基づくものがある。特にガラス基板は相互作用長が 0.7mm と長いため、僅かな温度上昇でも応答に大きな寄与を与える。非線形光学効果に基づく屈折率変化の波長依存性は不明だが、熱屈折率変化の場合は吸収曲線に一致すると考えられる。図 50 において、2 光子吸収曲線が $\chi_R^{(3)}$ 分布と良く一致することは、測定波長域での $\chi_R^{(3)}$ が 2 光子吸収に基づく熱屈折率変化に由来するものであることを示唆している。2 光子吸収係数から見積もった吸収エネルギーとガラスの屈折率の温度依存性から求めた屈折率変化は、図 50 に示した $\chi_R^{(3)}$ の値とオーダーで一致した。この結果から、現在の SQ J-会合体薄膜においては、通信波長域での $\chi_R^{(3)}$ は非常に小さく、光変調に用いるには不十分であることがわかった。しかし 2 光子吸収を利用したデバイスには種々のメリット(厚膜が使用できる、光損傷の低下、分子の安定性など)があり、今後も検討する価値はあるものと考えられる。

以上、本節では SQ J-会合体薄膜の非線形光学定数を、共鳴および共鳴近傍領域と赤外波長領域について測定し、既存の有機材料に比べ最大で $10^3 \sim 10^5$ 倍の $\chi^{(3)}$ を有することを確認した。また SQ J-会合体では 1 フォトンにより同時励起される分子数が 4~8 個であることがわかった。

これまでの SQ J-会合体に関する検討から、SQ J-会合体薄膜は高速応答特性、非線形光学特性、材料の安定性および生産性の点で極めて有望な材料であることがわかった。次章では、これらの優れた特長を光の並列性と組み合わせることで高機能な光-光制御デバイスが形成できる可能性を示す。本研究では SQ J-会合体薄膜の超高速光学応答特性に着目した、全光超高速シリアル-パラレル光パルス変換器の提案とその原理実証を行った。

3.5 SQ J-会合体薄膜による全光超高速シリアル-パラレルパルス変換器

通信速度がテラビットオーダーに達する超高速 TDM 光通信のための光-光スイッチング素子としては導波路型素子が主流であり、半導体を用いた対称 Mach-Zehnder 型の素子では 1.5ps の応答速度で 168GHz 動作が確認されている[72]。しかし導波路型素子の場合、多重出力を得るには出力数に対応した数の素子を並列動作させる必要があり、必然的にシステムは大規模になる。一方、近年、光の並列性を活かして、簡単な素子構成で並列多重出力を得ようとする試みが報告されている。

東京大学・江馬らは連続したピコ秒光パルス列を空間的に広げ、波面を回折格子により傾けて光シャッターに入射し制御光による切り出しを行うことで、一括変換型のシリアル-パラレル光変換素子を実現した[73]。またイリノイ大学・Purchase らはより単純に、制御光と光パルス列とを角度を持たせて媒質に入射したときの空間的な干渉位置の違いにより光パルス列を分離する方法を提案している[74]。この他、光パルス列の分離に 2 次高調波発生 の位相整合角の違いを利用する試みや[75]、光の周波数軸に情報を書きこみ単一光パルスに多くの情報を書き込む試みも報告されている[76,77]。これらの技術は、空間的に展開した光パルス を面型素子により並列処理する点が特徴であり、半導体導波路を用いた既存のデバイスに比べ、簡単な構成で多重出力や情報量の増加などの高い機能を実現できる可能性を持つ。しかし、これまで光パルスの空間展開には、超短光パルスが持つ周波数広がりを利用して、回折格子を用いる方法が主として行われてきた。この方法は周波数軸に情報を書きこめるという利点を持つが、チャープングなどのパルス波形の乱れに敏感である。そこで、ここでは光分配器 (Demultiplexer = DEMUX) など超高速全光信号処理への適用を目指し、回折格子を用いないでテラビット級の時系列光パルスを超高速でシリアル-パラレル変換する方法を提案、検証を行った。以下、デバイス原理の説明と原理実証実験結果について報告する。

3.5.1 シリアルーパラレル光パルス変換の原理

まず、今回提案する全光超高速シリアルーパラレル光パルス変換器の動作原理について説明する。本デバイスの動作原理を簡単に言うと、単一の信号光で連続的に光シャッターを動作させ、同期させた信号光パルス列を部分的に切り出し、空間的に分離、観測するものである。動作原理図を図 51 に示す[78-80]。

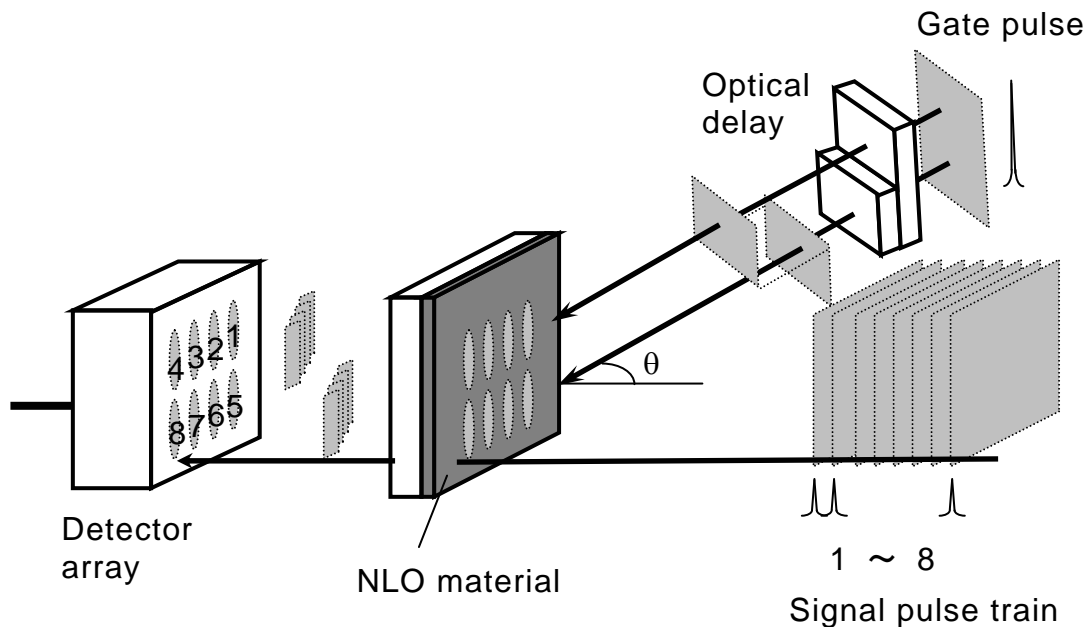


図 51 シリアルーパラレル光パルス変換の原理図

1ps のパルス間隔を持つ信号光パルス列を有限面積に拡大し、非線形光学効果を利用した超高速動作可能な光-光シャッターに垂直方向から入射する。それと同期させて、信号光と同一の面積を持つ単一のゲート光パルスを、信号光に対し角度を持たせた方向から同じ光シャッターに入射する。信号光およびゲート光は共に超短光パルスであるため、仮にパルス幅が 100fs とすると進行方向には $30\mu\text{m}$ の厚さしか持たない。そのため、図 51 に示すように

各パルスは空間的にはシート状と見なせる。この時、光シャッター上で生じるゲート動作について図 52 により詳しく説明する。図 52 は図 51 を真上方向から見た図に相当する。

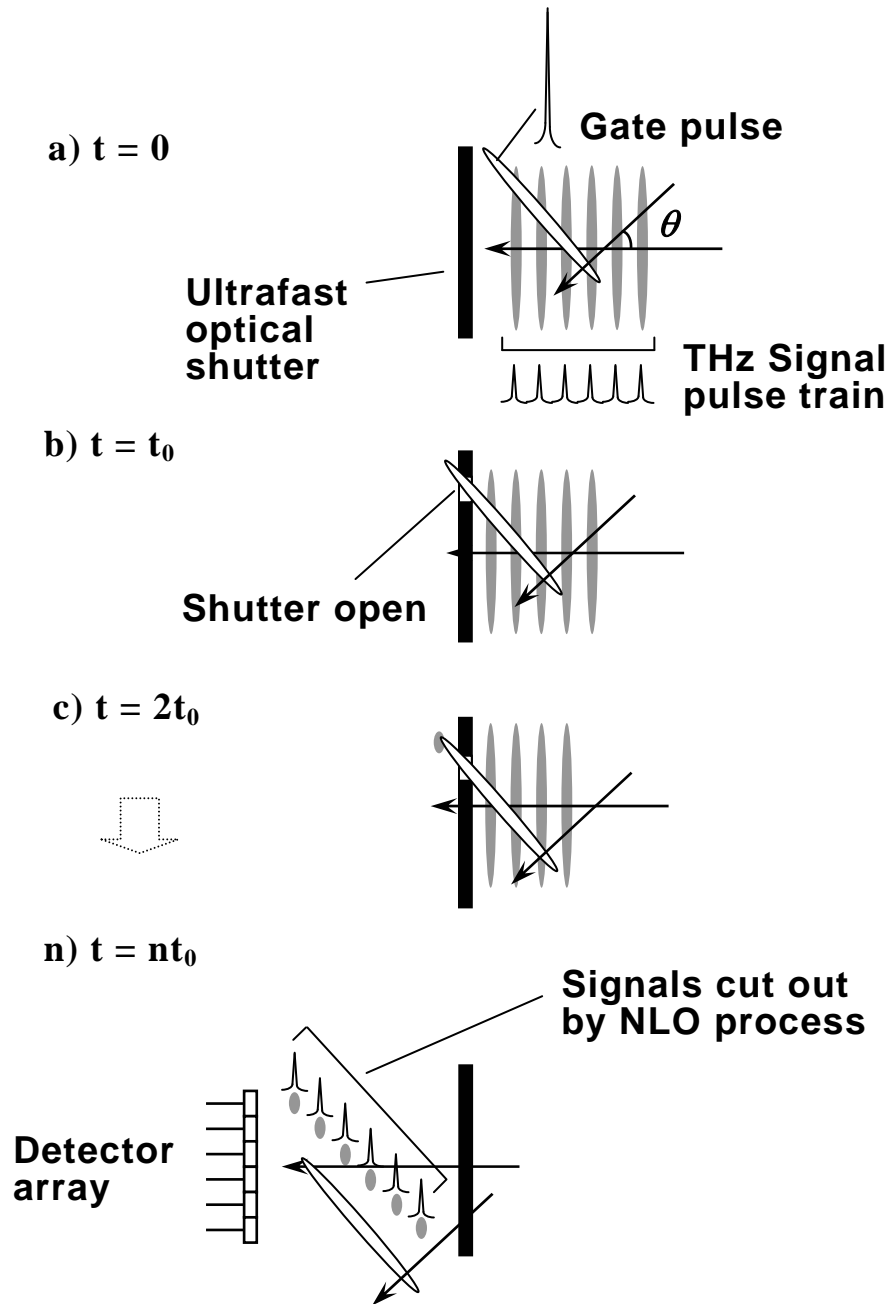


図 52 シリアル-パラレル光パルス変換の動作

ここでは 1 次元のシリアル-パラレル変換について考える。各々の信号光パルスとゲート光パルスは、その進行に伴い光シャッター上の空間的に異なった場所で出会う。図 52(b)ではゲート光パルスにより光シャッターの最上部のみが開いている。この時、最初の信号光パルスが光シャッターに到達するが、光シャッターの開いた部分に対応して信号光の一部分のみが光シャッターを透過する。ゲート光パルスが(c)の位置まで進行した時、光シャッターは(b)とは別の場所が開いた状態になっており、この時光シャッターに到達している 2 番目の信号光パルスは、最初の信号光パルスとは空間的に異なる部分でのみ光シャッターを透過する。このようにして、ゲート光と信号光の進行に伴い、各々の信号光パルスからは空間的に異なった一部分が切り出され、これを並列に配された受光素子列で観測することで、信号光パルス列のシリアル-パラレル-括変換を行うことができる。この時光シャッターに求められる条件は、光シャッターが信号光のパルス間隔より十分に短い時間でゲート動作を終了することである。さもないと 2 つ以上の信号光パルスが同一場所を透過することになり、S/N 比の低下を招くからである。

この方式を用いれば出力の 2 次元化も容易に行える。それには図 51 に示したように、ゲート光をゲート光-信号光が成す平面と垂直方向に複数に分割し、各々の断片に適当な時間遅延を与えればよい。図 51 ではゲート光を上下 2 分割し、その各々を 8 連信号光パルス列の前 4 つ、後ろ 4 つに同期させた場合を示した。分割されたゲート光パルスのそれぞれが図 52 に示した 1×4 の 4 連パルス分離を行うことで、全出力として 2×4 の 2 次元出力が実現可能である。

本方式は、単純な time-of-flight 原理のみを用いているため素子構成が簡単で、回折格子を用いないためチャープなどパルス品質に対する許容範囲が広い。また導波路型デバイスで多重出力を実現するには複雑なデバイス構造と動作を必要とするのに対し、本方式では単一のゲート光による単一動作で並列出力が実現できるという利点がある。逆に短所としては、繰返し周期の長い信号光列に対しては大きな素子面積が必要になること、および適用波

長領域が材料の吸収帯に制限されることなどが考えられる。前者に対しては基幹部分である超高速光通信にのみ適用すること、また後者に対しては吸収変化型でなく屈折率変化型素子を構成することで対応可能である。これらの特徴を活かせば、本原理に基づくデバイスにより超高速通信に特化した低コストで高機能な全光 DEMUX が実現できる可能性がある。ここでは本方式を Femtoescond large-area parallel processor (FESLAP)と名づけた。

3.5.2 原理実証

FESLAP の性能を決めるのは光シャッターであり、これには超高速応答特性と大面積化が容易なこと、かつ低コストであることが求められる。前節まで検討してきた SQ J-会合体薄膜は、超高速光学応答を有し数 cm^2 程度の均質な薄膜が容易に形成可能で常温/空气中で安定であるなど、FESLAP のための光シャッター材料としての適性を備えている。特に会合体吸収の長波長側で励起することにより、時定数 100fs 以下の超高速光学応答が得られることから、テラビットオーダーの信号光パルス列にも十分対応可能である。本節では SQ J-会合体薄膜の可飽和吸収を用いて EFSLAP の原理検証を行った。

シリアル-パラレル変換実験に用いた光学系を図 53 に示す。

信号光波長は、1kHz繰返しで再生増幅された Ti:Sapphire レーザからのフェムト秒パルスを OPA により波長変調し、さらに BBO 結晶により 2 倍化して SQ J-会合体の吸収波長に一致させた。これをレトリフレクターを用いた光学系により多重化し、1THzに相当するパルス間隔 1ps の 4~16 連信号光パルス列を生成した。ゲート光パルスには 805nm の Ti:Sapphire レーザ出力をそのまま用いた。信号光、ゲート光のパルス幅は約 200fs であった。信号光、ゲート光をビーム径約 8mm に拡大し、ゲート光を信号光に対し 17.5 度の入射角に設定し、光学ディレイにより時間同期させて光シャッターに照射した。ゲート光の照射光強度は $1.3\sim 1.6\text{pJ}/\mu\text{m}^2$ であった。光シャッターにはスピコート法により

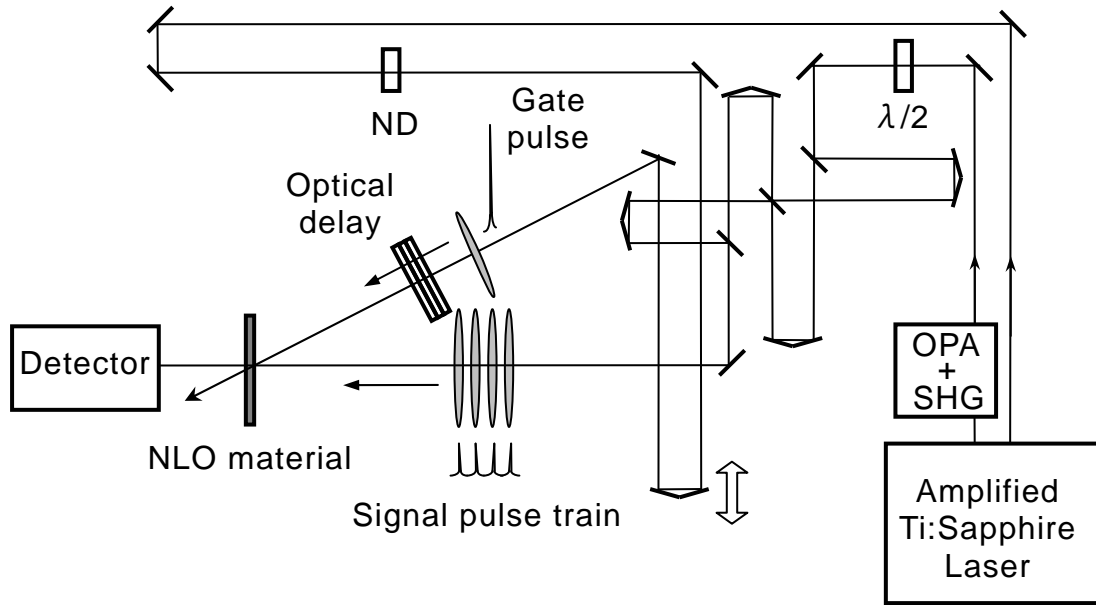


図53 シリアルーパラレル変換実験光学系

作製した膜厚約 80nm、吸光度 1.6 の SQ44 J-会合体膜を用いた。ゲート光に部分的時間遅延を与える光学ディレイには階段状に重ねたガラス基板を用い、これを回転させることで光路長を調節した。受光素子には CCD を用い、ゲート光の有無による透過光量の変化を差分画像として検出した。

SQ 膜を用いた実験の前に、予備実験として光シャッターの代わりに BBO 結晶を用いて実験を行った。この場合は信号光、ゲート光の和周波を出力成分として観測した。16 連信号光パルス列について、 1×4 から 4×4 までの出力光をスクリーン上に投影した写真を図 54 に示す。

図より、シリアル入力光がパラレル出力光に明瞭に分離されていることがわかる。このことから、テラビット信号に対応可能な 1 入力 16 出力 DEMUX 動作が単一のゲート光パルスによって行われたことがわかる。図中の明暗の不均一性は、ゲート光または

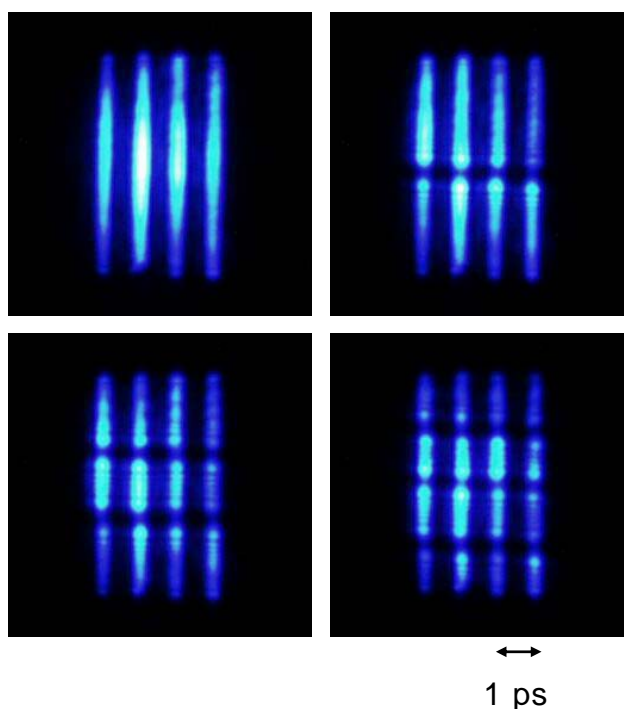


図54 BBO結晶によるシリアルーパラレル光パルス変換

信号光の空間分布のばらつきに由来する。また、パルス間隔が 500fs でもパルス分離が容易に識別可能であったことから、本システムでは 2Tbps の信号でも DEMUX 可能であることがわかった。ただ実際の素子に応用する場合、和周波を用いた方式では位相整合が必要となる。一方、SQ J-会合体のような薄膜型光シャッターは生産性に優れ、微細加工が容易で素子化に適しているなどのメリットがある。次に SQ J-会合体薄膜を用いた場合の FESLAP 実験結果を示す。

図 53 に示した光学系により、1ps 間隔の 4 連パルス列を、SQJ-会合体薄膜を用いた光シャッターにより 1 次元展開した場合の CCD 画像とプロファイルを図 55 に示す。

CCD 画像より、SQ J-会合体薄膜の可飽和吸収に基づく光シャッターが機能して、4 連信号光パルスの一部が切り出され、単一制御光による一括シリアルーパラレル光パルス変換が

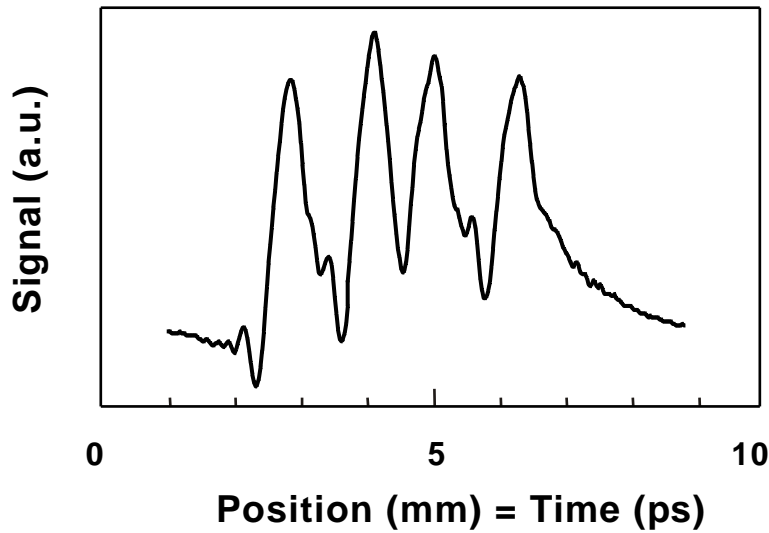
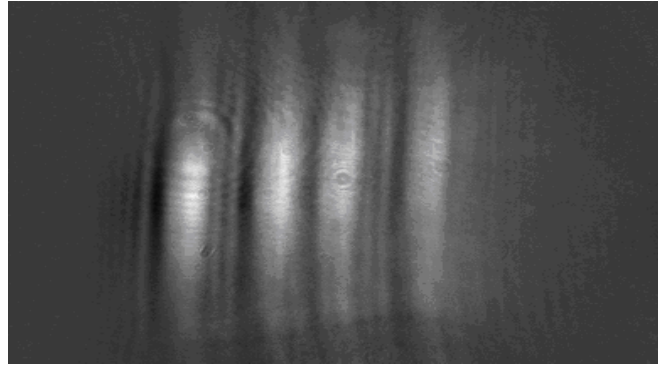


図55 1×4出力画像とプロフィール

行われたことがわかる。プロフィールの横軸は CCD 上の水平距離であるが、ゲート光の通過時間と対応させれば時間軸に換算できる。そのため、このプロフィールは透過光量の時間変化を直接表していることになる。ゲート光の入射角の設定から 1ps の間にゲート光は CCD 上を 1mm 移動するため、水平距離 1mm が時間 1ps に相当する。透過光量増加時のプロフィールの鋭い立ちあがりには可飽和吸収が極めて短い時間内に起こることを示している。また減衰時のテールは可飽和吸収の回復時間に相当し、図 36 に示した緩和曲線によく対応していることがわかる。CCD 画像およびプロフィールに縞状のノイズが見えるが、これは光シャッター

が線状に開くためスリットの役割をし、回折光成分が現われたものと考えられる。

次にパターン化した入射光パルス列を FESLAP により読み出した結果を図 56 に示す。

(1010)、(0101)および(1100)のシグナルパターンが明瞭に観測された。

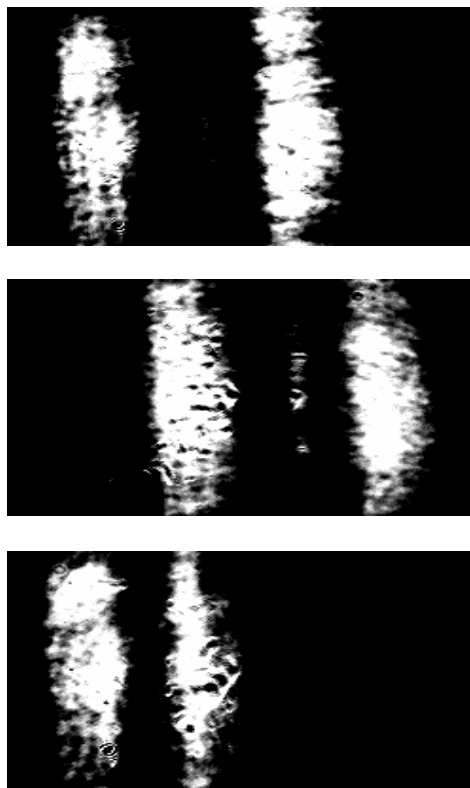


図 56 パターンシグナル読み出し結果

次に図 55 と同じ信号光パルス列に対し、図 51 に示した光学系によりゲート光を上下 2 分割し部分的に時間遅延を与え、 2×2 の 2 次元出力(画像実寸 $4.5\text{mm} \times 3.6\text{mm}$)を観測した。結果を図 57 に示す[81]。

図より 2×2 の 4 つの出力が明瞭に観測されていることがわかる。このことから SQ J-会合体膜を用いた FESLAP により 2 次元並列出力が可能であることがわかった。図 57 は、図 55 における 1×4 出力を上下に分割し、 2ps 分だけシフトさせて 4 つの信号光成分を同一面内で

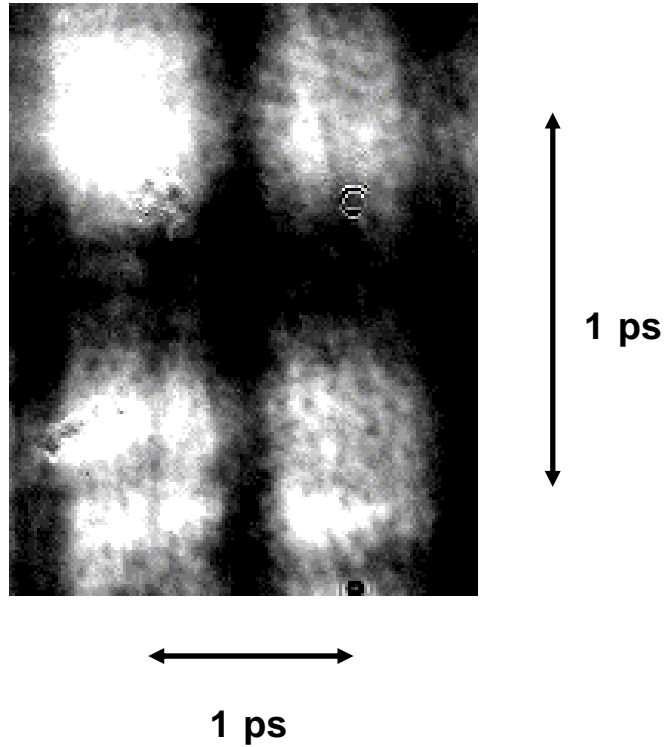


図57 2次元出力画像

観測したことに相当する。同様の方法によりゲート光の縦方向の分割数を増すことで最小限の素子面積で最大限の多重出力を得ることが可能になる。多重度が増加するに従い、入射光パルスのうち観測にかかる光強度が減少しスループットが低下するという問題は残るが、この場合、動作速度は遅くても感度の高い受光素子を使用できるため、実質的には相殺可能と考えている。

ここまではSQ J-会合体の可飽和吸収を用いた吸収変化型システムについて検討してきたが、同会合体の Kerr 効果を利用した偏光回転型システムを用いても FESLAP が構成可能である[82]。以下、Kerr 効果を利用した FESLAP について、簡単に動作原理と実験結果を説明する。

図 58 に偏光回転型 FESLAP の原理図を示す。

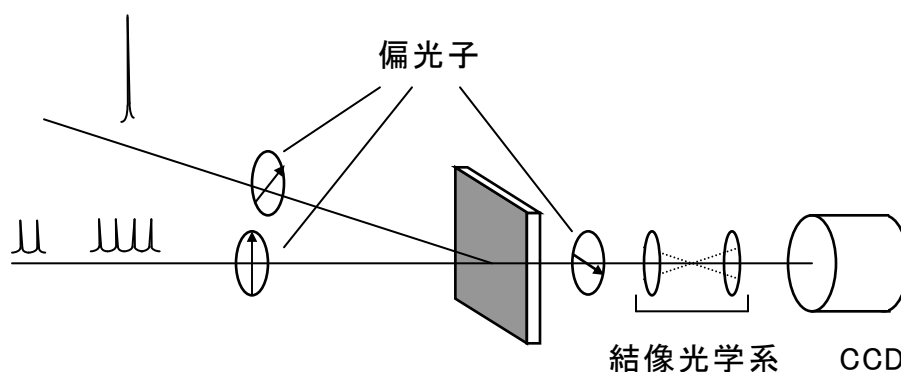


図58 偏光回転型FESLAPの原理図

吸収変化型 FESLAP では、信号光パルス列とゲート光の偏光方向を一致させ、ゲート光の有無で生じる透過光量変化の差分画像を撮ることで応答を観測していた。この場合、ゲート光がない状態でも透過光はゼロにならないため、バックグラウンドノイズが大きくなり SN 比が制限される。一方、偏光回転型 FESLAP では、信号光パルス列にクロスニコルに偏光子を配置し、ゲート光がない状態での透過光量をゼロにする。この状態で信号光パルス列に対し 45 度傾けた偏光方向のゲート光を入射すると、Kerr 効果により信号光パルス列が楕円偏光に変化し、入射偏光に直交方向の成分が現われる。これを CCD カメラで測定することで、ゼロバックグラウンドでの観測が可能になるため、吸収変化型 FESLAP に比べ SN 比の向上が図れる。また、今回は結像光学系を挿入し、CCD カメラ上に SQ 膜上の像を結ぶことで空間分解能を高めた。

実際に測定した結果を図 59 に示す。この実験では信号光波長 770nm、ゲート光波長 800nm に設定した。出力の 2 次元化は、信号光側に光学遅延素子を挿入し、信号光の前半 4 つの下半分と後半の 4 つの上半分とを空間的に重ねることで行った。

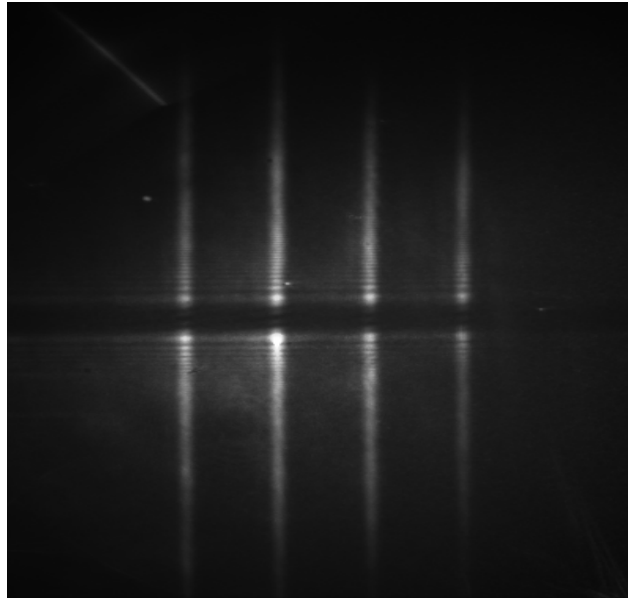


図59 偏光回転型FESLAPによるパルス分離

その結果、 2×4 の 8 出力が明瞭に観測された。SN 比は、バックグラウンド補正なしの状態と比較すると、吸収変化型 FESLAP では 1.3/1 であったのに対し、偏光回転型 FESLAP では 5/1 まで向上した。また結像光学系により空間分解能が大幅に向上した。このことから、光学系の工夫により FESLAP の S/N 比や空間分解能を大きく向上できることが確認された。

以上の検討から、SQ J-会合体膜を用いて時間-空間変換を利用した超高速 DEMUX(FESLAP)が形成可能であることが確認された。今回の実験では1THz 繰返しに相当する超短光パルス列を明瞭に分離することが可能であり、FESLAP により半導体を用いた導波路型素子[72]に比べ大幅に処理速度を向上できる可能性が示された。FESLAP の特徴は、超高速動作に加え、1 入力多出力が簡単な構成で実現できる、単一ゲート光により動作可能、使用する光パルスのチャープに強い、等であり、超高速光通信の主要デバイスとして多くの

特長を有している。一方、実用化のための最大の課題は主要部分である光シャッターの非線形性能と安定性の向上である。これらはデバイスの駆動エネルギーの低減や信頼性向上に直結する課題であり、実用化のためには更なる改善が必要とされる。しかし解決すべき課題があるとはいえ、本研究は、これまで能動的光学材料としてはあまり重視されてこなかった有機薄膜を用いて従来にはない高機能素子を形成できる可能性を示し、その基本動作を確認した点で、重要なワンステップであると考えている。

3.6 まとめ

以上、本章では新しい光-光制御用材料として有機 J-会合体薄膜の検討を行い、同材料を用いた全光シリアル-パラレル光パルス変換器の原理提案と原理実証を行った。

まず有機 J-会合体について説明し、スクエアリリウム色素誘導体を用いた J-会合体薄膜の形成方法について検討した。その結果、特定の誘導体を用いることにより、スピコート法や膜の熱/酸処理、あるいは高分子分散などの方法で安定で均質な J-会合体薄膜を形成可能であることを見出した。

次に J-会合体薄膜の光学応答特性について検討した。その結果、吸収飽和の回復が 300fs という超高速で生じること、および励起波長の設定により光学応答特性を改善できることを見出した。また 3 次非線形光学定数の評価を行い、これまで知られていた有機非線形光学材料に比べ最大で $10^3 \sim 10^5$ 倍の $\chi^{(3)}$ を有することを確認した。

最後に J-会合体薄膜を用いた全光シリアル-パラレル光パルス変換器の原理提案と動作原理の検証を行った。本デバイスは信号光を空間的に展開し、超高速の光シャッターを制御光により連続的に動作させることで、信号光パルス列の切り出しと空間分離を行うものである。J-会合体薄膜の超高速吸収回復現象を光シャッターとして使用することで、1THzに相当する時間間隔の信号光パルス列を、単一制御光により最大 2×4 の並列出力に変換することに成功した。本デバイスは既存の導波路型素子に比べ多くの特長を持ち、また光通信

に留まらず素子の 2 次元性を活かして光情報処理などへの応用の可能性もあるなど、J-会
合体膜自身の優れた特徴と併せ、今後の展開が期待できると考えている。

第4章 結言

以上、電気—光制御および光—光制御のそれぞれの方式による超高速光スイッチングについて、有機非線形光学材料を中心に検討を行った結果をまとめた。

有機非線形光学材料の主たる優位点は、微細パターン形成などの加工性の高さと、生産・廃棄コストまで含めた総合的な低コスト性にあると考えられる。また、廃棄の際、環境に与える影響が無機材料に比べて小さいことは、対環境性が重要視されるなか、今後ますます重要になると考えられる。一方、有機非線形光学材料研究の初期に期待された、無機半導体を大きく上回る絶対性能の実現は、可能性は残されているものの現状では困難であると予想される。これらの要因を考えると、有機非線形光学材料の用途としては、大量生産・大量廃棄が容易な、個人ユースの光デバイスが最も有望であると考えられる。例としては携帯電話およびその発展形としてのモバイル・コンピュータである。今後、有機電子デバイス研究の進展と共に、主要部分を全て有機材料で形成した軽・薄・短・小そして環境に優しい「優」を備えた携帯型情報端末が実現するのは、そう遠い将来ではないと考えられる。

有機光デバイスの実用化に向け、材料に対する現状での最大の課題は信頼性および耐久性である。個人向け電子機器の場合、幹線系通信網に使用される素子に比べ信頼性に関する要求は大幅に緩和されるが、現在の有機材料ではそのレベルさえクリアできていないのが実情である。また、材料性能が高ければ高いほど低い入力エネルギーで素子を駆動でき、結果的に耐久性が向上することから、この課題は材料性能向上とも密接に関連している。実際の研究開発にあたっては、単に一部性能のトップデータを目指すのではなく、目的とするデバイス毎に材料に対し要求される性能・コスト・耐久性を十分に分析し、これらの要素をバランス良く満たした材料開発が重視されることになろう。この点で、有機非線形光学材料は、単なる研究室での実験用途でなく、工業化に向けた材料として、ようやく研究を開始できる段階に来たと言える。

光通信、光情報処理は、今後飛躍的な技術革新とマーケットの拡大が見込める分野であり、有機材料の特徴を最大限発揮できる領域でもある。有機非線形光学材料の長所・短所を正しく把握し、社会全体の研究の流れの中で最も効果的と思われる部分に絞って研究開発を行うことが、結果的に有機非線形光学材料の実用化への最短の道であると考えられる。

参考文献

- [1] T.Shimoe, F.Kuroyanagi, K.Murakami, T.Iwama, M.Seino and T.Odagawa, OEC '88, 3A2-3
- [2] M.Seino, N.Nekada, T.Yamane, Y.Kubota, M.DoI and T.Nakazawa, ECOC '90, ThG 1.4.
- [3] M.Nakamura, Abs. of FST '97, 1 (1997)
- [4] T.E.Van Eck, A.J.Ticknor, R.Lytel and G.F.Lipscomb, Appl.Phys.Lett., **58**, 1588 (1991)
- [5] D.G.Girton, S.L.Kwiatkowski, G.F.Lipscomb and R.Lytel, Appl.Phys.Lett., **58**, 1730 (1991)
- [6] D.S.Chemla and J.Zyss, Eds., "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals" (Academic, New York, 1987)
- [7] T.Yoshimura, J.Appl.Phys., **62**, 2028 (1987)
- [8] J.W.Wu, J.F.Valley, S.Ermer, E.S.Binkley, J.T.Kenney, and R.Lytel, Appl.Phys.Lett., **59**, 2213 (1991)
- [9] J.F.Valley, J.W.Wu, S.Ermer, M.Stiller, E.S.Binkley, J.T.Kenney, G.F.Lipscomb and R.Lytel, Appl.Phys.Lett., **60**, 160 (1992)
- [10] S.Ermer, J.F.Valley, R.Lytel, G.F.Lipscomb, T.E.Van Eck and D.G.Girton, Appl.Phys.Lett., **61**, 2272 (1992)
- [11] K.D.Singer, M.G.Kuzyk and J.E.Sohn, J.Opt.Soc.Am., **B4**, 968 (1987)
- [12] K.D.Singer, M.G.Kuzyk, W.R.Holland, J.E.Sohn, S.J.Lalama, R.B.Comizzoli, H.E.Katz and M.L.Schilling, Appl.Phys.Lett., **53**, 1800 (1988)

- [13] D.Jungbauer, B.Reck, R.Twieg, D.Y.Yoon, C.G.Willson and J.D.Swalene, *Appl.Phys.Lett.*, **56**, 2610 (1990)
- [14] J.W.Wu, E.S.Binkley, J.T.Kenney, R.Lytel and A.F.Garito, *J.Appl.Phys.*, **69**, 7366 (1991)
- [15] B.K.Mandal, Y.M.Chen, J.Y.Lee, J.Kumar and S.Tripathy, *Appl.Phys.Lett.*, **58**, 2459 (1991)
- [16] M.Ito, S.Hoshino and H.Yokota, *Sen-i Gakkai Symp.Preprints*, 1991, A-43
- [17] Y.Takahashi, M.Iijima, K.Inagawa and A.Ito, *IEE J.Elect.Insul.Mater.*, EIM-85, 49 (1985)
- [18] 飯島正行、高橋善和、深田栄一：日経ニューマテリアルズ、**93** (1989年12月11日号)
- [19] T.Yoshimura, S.Tatsuura and W.Sotoyama, *Thin Solid Films*, **207**, 9 (1992)
- [20] S.Tatsuura, W.Sotoyama and T.Yoshimura, *Appl.Phys.Lett.*, **60**, 1158 (1992)
- [21] S.Tatsuura, W.Sotoyama and T.Yoshimura, *Appl.Phys.Lett.*, **60**, 1661 (1992)
- [22] 外山弥、辰浦智、吉村徹三：レーザ研究、**21**, 1125 (1993)
- [23] M.G.Kuzyk and C.W.Dirk, *Appl.Phys.Lett.*, **54**, 1628 (1989)
- [24] M.Eich, B.Reck, D.Y.Yoon, C.G.Willson and G.C.Bjorklund, *J.Appl.Phys.*, **66**, 3241 (1989)
- [25] H.Shirakawa, K.Akagi, S.Katayama, K.Arai, A.Mukoh and T.Narahara, *J.Macromol.Sci.Chem.A*, **25**, 643 (1988)
- [26] D.Brawn and A.J.Heeger, *Appl.Phys.Lett.*, **58**, 1982 (1991)
- [27] M.Thakur and D.M.Krol, *Appl.Phys.Lett.*, **56**, 1213 (1990)
- [28] T.Yoshimura, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.A*, **182**, 43 (1990)
- [29] S.Tatsuura, W.Sotoyama, K.Motoyoshi, A.Matsuura, T.Hayano and

- T.Yoshimura, Appl.Phys.Lett., **62**, 2182 (1993)
- [30] A.Matsuura and T.Hayano, Abs. of Mat.Res.Soc., 498 (1992)
- [31] T.Kanetake, K.Ishikawa, T.Koda, Y.Tokura and K.Takeda, Appl.Phys.Lett., **51**, 1957 (1987)
- [32] J.S.Patel, S.D.Lee, G.L.Baker and I.A.Shelburne, Appl.Phys.Lett., **56**, 131 (1990)
- [33] T.Yoshimura, K.Motoyoshi, S.Tatsuura, W.Sotoyama, A.Matsuura and T.Hayano, Jpn.J.Appl.Phys., **31**, 980 (1992)
- [34] J.McElvain, S.Tatsuura, F.Wudl and A.J.Heeger, Synth.Metals, **95**, 101 (1998)
- [35] F.Kajzar and J.Messier, Phys.Rev.A, **32**, 2352 (1985)
- [36] B.Buchalter and G.R.Meredith, Appl.Opt., **21**, 3221 (1982)
- [37] D.S.Bethune, J.Opt.Soc.Am., **B6**, 910 (1989)
- [38] T.Yoshimura, S.Tatsuura and W.Sotoyama, Appl.Phys.Lett., **59**, 482 (1991)
- [39] T.Yoshimura, S.Tatsuura, W.Sotoyama, A.Matsuura and T.Hayano, Appl.Phys.Lett., **60**, 268 (1992)
- [40] S.Kawanishi, Abs. of FST 2000, 27 (2000)
- [41] Y.Nishikawa, A.Tackeuchi, M.Yamaguchi, S.Muto, and O.Wada, IEEE J.Selected Topics in Quantum Electron, **2**, 661 (1996)
- [42] H.Yoshida, T.Mozume, A.Neogi and O.Wada, Electron Lett., **35**, 1103 (1999)
- [43] T.Asano, S.Yoshizawa and S.Noda, Appl.Phys.Lett., **77**, 19 (2000)
- [44] K.Tajima, Jpn.J.Appl.Phys., **32**, L1746 (1993)
- [45] H.Iwamura, R.Takahashi and Y.Matsuoka, in T.Kamiya, F.Saito, O.Wada and H.Yajima ed. "Femtosecond Technology -From Basic Research to

Application Prospects—” 122 (Springer, Berlin, 2000)

- [46] Z.Z.Ho and N.Peyghambarian, Chem.Phys.Lett., **148**, 107 (1988)
- [47] P.Yuan, Z.Xia, Y.H.Zou, L.Qiu, J.Shen, Y.shen and H.Xu, Chem.Phys.Lett., **224**, 101 (1994)
- [48] V.Czikkely, H.D.Forsterling and H.Kuhn, Chem.Phys.Lett., **6**, 11 (1970)
- [49] E.W.Knapp, Chem.Phys., **85**, 73 (1984)
- [50] T.Kobayashi ed. “J-Aggregates” (World Scientific, Singapore, 1996)
- [51] K.Minoshima, M.Taiji, K.Misawa and T.Kobayashi, Chem.Phys.Lett., **218**, 67 (1994)
- [52] S.Kobayashi and F.Sasaki, J.Lumin., **58**, 113 (1994)
- [53] K.Minoshima, M.Taiji, A.Ueki, K.Miyano and T.Kobayashi, Nonlinear Optics, **14**, 39 (1995)
- [54] S.Kobayashi and F.Sasaki, Nonlinear Optics, **4**, 305 (1993)
- [55] M.Furuki, S.Kim, L.S.Pu, H.Nakahara and K.Fukuda, J.Chem.Soc.Jpn. Chem.Ind.Chem., **10**, 1121 (1990)
- [56] M.Furuki, O.Wada, L.S.Pu, Y.Sato, H.Kawashima and T.Tani, J.Phys.Chem.B, **103**, 7607 (1999)
- [57] S.Tatsuura, M.Furuki, M.Tian, Y.Sato and L.S.Pu, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., **561**, 105 (1999)
- [58] E.G.McRae and M.Kasha, J.Chem.Phys., **28**, 721 (1958)
- [59] 新田邦之、上田裕清:第 45 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 1175 (1998)
- [60] S.Tatsuura, M.Tian, M.Furuki, Y.Sato, L.S.Pu and O.Wada, Jpn.J.Appl.Phys., **39**, 4782 (2000)

- [61] T.Nagamura, T.Fujita, M.Takasaka, H.Takeshita, A.Mori and T.Nagao, *Thin Solid Films*, **243**, 602 (1994)
- [62] K.Misawa and T.Kobayashi, *Nonlinear Optics*, **14**, 103 (1995)
- [63] 辰浦智、石川浩、河島整、田民権、古木真、佐藤康郊、岩佐泉、夫龍淳：第62回応用物理学会学術講演会講演予講集, 961 (2001)
- [64] S.Tatsuura, M.Furuki, M.Tian, Y.Sato and L.S.Pu, *Nonlinear Optics*, **24**, 105 (2000)
- [65] M.Furuki, M.Tian, Y.Sato, L.S.Pu, H.Kawashima, S.Tatsuura and O.Wada, *Appl.Phys.Lett.*, **78**, 2634 (2001)
- [66] M.Sheik-Bahae, A.A.Said, T.H.Wei, D.J.Hagan and E.W.Van Stryland, *IEEE J.Quantum Electron*, **26**, 760 (1990)
- [67] M.Sheik-Bahae, J.Wang, R.DeSalvo, D.J.Hagan and E.W.Van Stryland, *Opt.Lett.*, **17**, 258 (1992)
- [68] T.Kawazoe, H.Kawaguchi, J.Inoue, O.Haba and M.Ueda, *Opt.Commun.*, **160**, 125 (1999)
- [69] S.Tatsuura, O.Wada, M.Tian, M.Furuki, Y.Sato, I.Iwasa, L.S.Pu and H.Kawashima, *Appl.Phys.Lett.*, **79**, 2517 (2001)
- [70] C.C.Leznoff and A.B.P.Lever ed. "Phthalocyanines, Properties and Applications, Vol.4" 127 (VCH Publishers, Inc., New York, 1996)
- [71] M.Furuki, M.Tian, Y.Sato, L.S.Pu, S.Tatsuura, and S.Abe, *Appl.Phys.Lett.*, **79**, 708 (2001)
- [72] Y.Ueno, S.Nakamura and K.Tajima, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **39**, L806 (2000)
- [73] K.Ema, M.Kuwata-Gonokami and F.Shimizu, *Appl.Phys.Lett.*, **59**, 2799 (1991)

- [74] K.G.Purchase, D.J.Brady and K.Wagner, *Opt.Lett.*, **18**, 2129 (1993)
- [75] P.C.Sun, Y.T.Mazurenko and Y.Fainman, *J.Opt.Soc.Am.A*, **14**, 1159 (1997)
- [76] M.C.Nuss, M.Li, T.H.Chiu, A.M.Weiner and A.Partovi, *Opt.Lett.*, **19**, 664 (1994)
- [77] T.Konishi and Y.Ichioka, *J.Opt.Soc.Am.A*, **16**, 1076 (1999)
- [78] M.Furuki, S.Tatsuura, O.Wada, M.Tian, Y.Sato and L.S.Pu, *IEICE Trans.Electron* **E83-C**, 974 (2000)
- [79] M.Furuki, M.Tian, Y.Sato, L.S.Pu, S.Tatsuura and O.Wada, *Appl.Phys.Lett.*, **77**, 472 (2000)
- [80] S.Tatsuura, O.Wada, M.Furuki, M.Tian, Y.Sato, I.Iwasa and L.S.Pu, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **40** 2731 (2001)
- [81] S.Tatsuura, O.Wada, M.Furuki, M.Tian, Y.Sato, I.Iwasa and L.S.Pu, *Opt.Quantum.Electron*, **33**, 1089 (2001)
- [82] 佐藤康郊、古木真、岩佐泉、田民権、夫龍淳、辰浦智、和田修、第 48 回応用物理学関係連合講演会講演予講集、1247 (2001)

謝辞

本論文を作成するにあたり、次の方々に暖かいご指導とご助言を頂きました。

静岡大学電子工学研究所 長村利彦教授には、論文全体の方向付けから細部の訂正に至るまで、適切かつ丁寧なご指導を頂きました。また静岡大学工学部 岡本尚道教授、静岡大学電子工学研究所 田部道晴教授、静岡大学工学部 杉原興浩助教授および静岡大学電子工学研究所 坂口浩司助教授には、論文の記述不足やミスの指摘など、有益なご助言を頂きました。

富士ゼロックス株式会社中央研究所 滝口孝一中央研究所長、清水正昭基礎研究室長および夫龍淳主幹研究員には、J-会合体薄膜研究に際し、研究内容に関する有益かつ具体的なお助言やご指示を頂きました。また実際の J-会合体薄膜研究は、富士ゼロックス株式会社中央研究所 古木真主任研究員、岩佐泉主任研究員、佐藤康郊博士および田民権博士と共同で進めたもので、本論文の J-会合体薄膜に関するデータや解析結果の多くは、この方々との共同実験およびディスカッションの結果に負うものです。

技術研究組合フェムト秒テクノロジー研究機構 桜井照夫所長、石川浩グループリーダーおよび神戸大学工学部 和田修教授には、J-会合体薄膜の超高速光スイッチへの応用に関して、実用化の観点から見た多くのご助言とご支援を頂きました。

東京工科大学工学部 吉村徹三教授には、気相製膜法による電気光学薄膜の開発研究において、実験技術指導やディスカッションなどを通じ、多大なご指導とご助言を頂きました。

また、ここにお名前を挙げきれなかった共同研究者の方々や、各研究所および静岡大学の事務部門の皆様にも、研究の推進および論文作成にあたり様々なご助力を頂きました。

このように多くの方々のご協力によって本論文は完成しました。最後に、お世話になった全ての方々と、加えて常に最良の協力者であった妻と子供達に、心からの感謝の意を表させて頂きます。どうもありがとうございました。

業績リスト(論文)

- [1] T.Yoshimura, S.Tatsuura and W.Sotoyama, Appl.Phys.Lett., **59**, 482 (1991)
- [2] 吉村徹三、辰浦智、外山弥:応用物理、**61**, 38 (1992)
- [3] T.Yoshimura, S.Tatsuura, W.Sotoyama, A.Matsuura and T.Hayano, Appl.Phys.Lett., **60**, 268 (1992)
- [4] S.Tatsuura, W.Sotoyama and T.Yoshimura, Appl.Phys.Lett., **60**, 1158 (1992)
- [5] S.Tatsuura, W.Sotoyama and T.Yoshimura, Appl.Phys.Lett., **60**, 1661 (1992)
- [6] T.Yoshimura, S.Tatsuura and W.Sotoyama, Thin Solid Films, **207**, 9 (1992)
- [7] T.Yoshimura, K.Motoyoshi, S.Tatsuura, W.Sotoyama, A.Matsuura and T.Hayano, Jpn.J.Appl.Phys., **31**, 980 (1992)
- [8] W.Sotoyama, S.Tatsuura, K.Motoyoshi and T.Yoshimura, Jpn.J.Appl.Phys., **31**, L1180 (1992)
- [9] 外山弥、辰浦智、吉村徹三:レーザ研究、**21**, 1125 (1993)
- [10] S.Tatsuura, W.Sotoyama, K.Motoyoshi, A.Matsuura, T.Hayano and T.Yoshimura, Appl.Phys.Lett., **62**, 2182 (1993)
- [11] W.Sotoyama, S.Tatsuura and T.Yoshimura, Appl.Phys.Lett., **64**, 2197 (1994)
- [12] J.McElvain, S.Tatsuura, F.Wudl and A.J.Heeger, Synth.Metals, **95**, 101 (1998)
- [13] S.Tatsuura, M.Furuki, M.Tian, Y.Sato and L.S.Pu, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., **561**, 105 (1999)
- [14] S.Tatsuura, M.Tian, M.Furuki, Y.Sato, L.S.Pu and O.Wada, Jpn.J.Appl.Phys., **39**, 4782 (2000)

- [15] S.Tatsuura, M.Furuki, M.Tian, Y.Sato and L.S.Pu, *Nonlinear Optics*, **24**, 105 (2000)
- [16] M.Furuki, S.Tatsuura, O.Wada, M.Tian, Y.Sato and L.S.Pu, *IEICE Trans.Electron* **E83-C**, 974 (2000)
- [17] M.Furuki, M.Tian, Y.Sato, L.S.Pu, S.Tatsuura and O.Wada, *Appl.Phys.Lett.*, **77**, 472 (2000)
- [18] H.Kawashima, M.Furuki, S.Tatsuura, M.Tian, Y.Sato, L.S.Pu and T.Tani, *Appl.Phys.Lett.*, **77**, 1283 (2000)
- [19] S.Tatsuura, O.Wada, M.Furuki, M.Tian, Y.Sato, I.Iwasa and L.S.Pu, *Jpn.J.Appl.Phys.*, **40** 2731 (2001)
- [20] M.Furuki, M.Tian, Y.Sato, L.S.Pu, H.Kawashima, S.Tatsuura and O.Wada, *Appl.Phys.Lett.*, **78**, 2634 (2001)
- [21] M.Furuki, M.Tian, Y.Sato, L.S.Pu, S.Tatsuura, and S.Abe, *Appl.Phys.Lett.*, **79**, 708 (2001)
- [22] S.Tatsuura, O.Wada, M.Furuki, M.Tian, Y.Sato, I.Iwasa and L.S.Pu, *Opt.Quantum.Electron*, **33**, 1089 (2001)
- [23] S.Tatsuura, O.Wada, M.Tian, M.Furuki, Y.Sato, I.Iwasa, L.S.Pu and H.Kawashima, *Appl.Phys.Lett.*, **79**, 2517 (2001)