

電子科学研究科

GD

K

0002513943

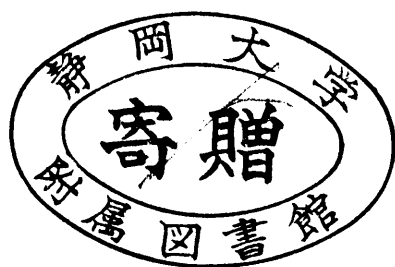
R

176

静岡大学附属図書館

静岡大学 博士論文

有機非線形光学材料を用いた導波形
光波長変換素子に関する研究



1998年1月

大学院電子科学研究科
電子応用工学専攻

中山 英樹

概要

有機非線形光学材料は、従来、非線形光学材料として用いられてきた無機材料と比較して、大きな二次非線形性、高速応答性、分子設計の多様性など優れた特長を有していることが明らかにされて以来、第二高調波発生(SHG)などの高効率波長変換素子や光変調素子などの非線形光学素子への応用を目指して、盛んに研究が行われている。しかし、有機非線形光学材料を高分子中に添加して分子配向処理を行う電界配向膜は、非線形性の安定性及び微細加工技術に問題があり、実用化レベルの非線形デバイスの報告例は極めて少ない。本研究の目的は、超高速・大容量光情報通信における高効率光波長変換素子、広帯域光変調素子など光制御デバイスの実現を目指して、大きな二次非線形性を有し、熱的・時間的安定性に優れた非線形特性を有する有機非線形光学材料の開発を行い、導波形波長変換素子を実現することである。さらに、非線形性制御・非線形光導波路の作製を行い、高効率波長変換素子など導波形非線形光学素子の開発を目的としたものである。

第1章では、本研究における研究背景および目的を記述し、第2章で、有機非線形光学材料を用いた非線形光学効果の基礎理論に関して記述する。第3章では、有機非線形色素添加電界配向膜における分子配向理論、および薄膜の非線形性を評価するためのメーカー・フリンジ法に関して記述する。

第4章は、アゾ色素添加電界配向シリカ薄膜の非線形光学特性に関する記述である。低温ガラス合成法であるゾルゲル法を用いて、有機-無機複合非線形光学薄膜を作製し、その二次非線形性が $d_{33}=120\text{pm/V}$ (DR1/Silica), $d_{33}=154\text{pm/V}$ (TA/Silica)と極めて大きく、また熱的・時間的安定性に優れていることを確認した。さらに、非線形シリカ薄膜に電子線を照射することにより、照射箇所の非線形性を消去できることが明らかとなり、非線形性制御に成功した。

第5章は、ピリリウム塩系色素添加非線形高分子薄膜による波長変換に関する記述である。ピリリウム塩系色素はイオン性色素であるため、通常、分子配向処理を行うことが困難であるが、ホストポリマーとしてイオン性高分子を用いるこ

とにより、非線形分子の分子配向を行うことに成功し、 $d_{33}=30.7\text{pm/V}$ ($2^+ \alpha / \text{PSS}$) と大きな非線形性を発現させることができた。ピリリウム塩誘導体添加高分子薄膜において、分子配向処理を行うことなく非線形性を発現するピリリウム塩誘導体の存在を確認した。ピリリウム塩色素添加自然配向高分子膜は、分子配向処理を行っていないため、非線形分子の配向緩和による非線形性の経時劣化がなく、熱的に極めて安定な非線形性を有していることを確認した。さらに、自然配向膜を用いてチェレンコフ放射型位相整合法によるSHG(532nm)の観測に成功した。

第6章は、インダン系色素添加非線形高分子薄膜による波長変換に関する記述である。インダン系色素を高分子PS, PMMA, PC, U-100, T-APに添加した色素添加電界配向膜を作製した。インダン系色素は、青色波長領域で吸収が少なく、二次の超分子分極率が大きいため、波長変換によるコヒーレント青色光源用の材料として用いることが可能である。インダン系色素添加電界配向膜の非線形性は、 $d_{33}=25.5\text{pm/V}$ (12/U-100; 5wt%) と大きく、ガラス転移温度の高い高分子をホストポリマーとして用いることにより非線形性の安定性を改善した。さらに、チェレンコフ放射型位相整合法によるSHG(523.5nm, 400nm)の観測に成功した。

第7章は、電子ビーム直接描画法による非線形光導波路に関する記述である。疑似位相整合型波長変換素子や光変調素子などの実現のためには、周期分極構造及び非線形光導波路の作製が必要不可欠となる。高分子PMMAをホストポリマーとして用いることにより、周期分極構造および非線形光導波路の作製を電子ビーム直接描画法を用いて行った。また、電子ビーム直接描画法により高分子PC, U-100, T-APを用いて、周期分極構造の作製に成功し、電子線照射後の熱現象処理により非線形性制御および光導波路のパターニングを同時に行うことにより非線形光導波路の作製を行った。さらに、高分子PSが電子線照射により架橋構造を形成することを利用して、分極反転構造の作製に成功した。

第8章では、本論文の結論を記述する。以上のように、本論文は、有機非線形光学材料を用いた導波形光波長変換素子に関する研究であり、高効率波長変換素子および広帯域光変調素子などの光制御デバイスの実現を目指したものである。

目次

第1章 序論

§ 1-1 本研究の背景と目的	1
参考文献	8

第2章 有機非線形光学材料を用いた非線形光学効果の基礎

§ 2-1 緒言	11
§ 2-2 非線形光学効果	11
2-2-1 非線形分極と非線形感受率	11
2-2-2 非線形媒質中の光波伝搬と第二高調波発生	13
2-2-3 波長変換と位相整合	15
§ 2-3 有機非線形光学材料	20
2-3-1 有機非線形光学材料の特徴	20
2-3-2 有機材料の非線形光学応答の起源	21
2-3-3 有機2次非線形光学材料の分子設計	22
参考文献	24

第3章 有機非線形色素添加電界配向膜の非線形光学特性評価

§ 3-1 緒言	27
§ 3-2 有機非線形色素添加電界配向膜	27
3-2-1 電界配向の理論	27
3-2-2 分子配向と非線形光学定数の関係	31
3-2-3 コロナポーリング法による分子配向	32
§ 3-3 回転式メーカー・フリッジ法による非線形性の評価	34
3-3-1 メーカー・フリッジ法	34

3-3-2	高調波出力光強度	34
3-3-3	非線形光学定数の評価方法	41
	参考文献	44

第4章 アゾ系色素添加電界配向シリカ薄膜の非線形光学特性

§4-1	緒言	46
§4-2	アゾ系有機非線形光学材料の物性	46
§4-3	アゾ系色素添加電界配向シリカ薄膜	49
4-3-1	ゾル-ゲル法による色素添加シリカ薄膜の作製	49
4-3-2	色素添加電界配向シリカ薄膜の非線形光学特性	55
4-3-3	電子ビーム照射による電界配向シリカ薄膜の 非線形性消去	60
§4-4	結論	64
	参考文献	65

第5章 ピリリウム塩系色素添加非線形高分子薄膜による波長変換

§5-1	緒言	66
§5-2	ピリリウム塩系有機非線形光学材料の物性	66
§5-3	ピリリウム塩系色素添加電界配向高分子薄膜	73
5-3-1	色素添加電界配向高分子薄膜の作製	73
5-3-2	色素添加電界配向高分子薄膜の諸特性	76
5-3-3	色素添加電界配向高分子薄膜の非線形光学特性	84
§5-4	ピリリウム塩系色素添加自然配向高分子薄膜	91
5-4-1	色素添加自然配向高分子薄膜の作製	91
5-4-2	色素添加自然配向高分子薄膜の諸特性	92
5-4-3	色素添加自然配向高分子薄膜の非線形光学特性	99
§5-5	チェレンコフ放射型位相整合SHG	111

5-5-1	チェレンコフ放射型位相整合SHGのための 光導波路の設計及び作製	-----111
5-5-2	チェレンコフ放射型位相整合SHGの観測	----- 115
§5-6	結論	-----117
	参考文献	-----119

第6章 インダン系色素添加非線形高分子薄膜による波長変換

§6-1	緒言	----- 122
§6-2	インダン系有機非線形光学材料の物性	----- 122
§6-3	インダン系色素添加電界配向高分子薄膜	----- 127
6-3-1	色素添加電界配向高分子薄膜の作製	----- 127
6-3-2	色素添加電界配向高分子薄膜の諸特性	----- 131
6-3-3	色素添加電界配向高分子薄膜の非線形光学特性	---138
§6-4	チェレンコフ放射型位相整合SHG	----- 146
6-4-1	チェレンコフ放射型位相整合SHGのための 光導波路の設計及び作製	----- 146
6-4-2	チェレンコフ放射型位相整合SHGの観測	----- 150
§6-5	結論	----- 152
	参考文献	----- 154

第7章 電子ビーム直接描画法による非線形光導波路

§7-1	緒言	----- 157
§7-2	電子ビーム直接描画法	----- 157
§7-3	疑似位相整合波長変換のための周期分極構造の作製	---- 161
7-3-1	有機色素添加高分子薄膜の周期分極構造	----- 161
7-3-2	色素添加PMMA高分子薄膜の周期分極構造	----- 164
7-3-3	色素添加高Tg高分子薄膜の周期分極構造	----- 176

§ 7-4	疑似位相整合波長変換のための分極反転構造の作製 ----	188
7-4-1	有機色素添加高分子薄膜の分極反転構造 -----	188
7-4-2	架橋型高分子を用いた分極反転構造 -----	189
§ 7-5	電子ビーム直接描画法による	
	チャンネル型光導波路の作製 -----	196
7-5-1	チャンネル型光導波路の設計 -----	196
7-5-2	電子線分解型高分子による光導波路 -----	199
7-5-3	熱分解型高分子による光導波路 -----	201
§ 7-6	結論 -----	202
	参考文献 -----	204
第 8 章	結論 -----	206
	本研究に関する論文及び学術発表 -----	211
	謝辞 -----	216

第1章 序論

§1-1 本研究の背景と目的

マルチメディア時代に代表される高度情報化社会において要求されることは、大容量かつ精密な情報を高速、高精度、高効率に伝搬、処理することである。このため、高度情報化社会における技術の主役は電気から光へ、エレクトロニクスからフォトンクスへと移りつつある。光技術は、このような社会のニーズに応える様々な優れた特長や利点を有している。光とくにレーザ光の特徴は、周波数制御性、時間的制御性、空間的制御性およびエネルギー制御性に優れていることである。光を制御する技術の中で最も重要な技術の一つに、非線形光学がある。非線形光学は、超高速・大容量の光情報通信において基本素子となる光波長変換素子、光変調素子、光スイッチング素子など光制御デバイスの基礎となるものである。

強力なエネルギーを持つレーザ光で照射された物質は、光との強い相互作用を起こし、通常の光に対するような線形光応答のみでなく、様々な非線形光応答を誘起するようになる。1960年のレーザの発明以前に、非線形光学に関する理論的研究が、1950年代までに先行して行われてきた。しかし、実験的研究が行われ、本格的に非線形光学が注目を集めるようになるのは、レーザの発明以降のことであり、光エレクトロニクスの分野は急速に発展を遂げている。1961年にP.A. Frankenらは、ルビーレーザ光($\lambda=694\text{nm}$)を集光して水晶に照射し、出力光をプリズムで分離して写真乾板で検出することにより、波長 347nm の第二高調波発生(Second Harmonic Generation; SHG)の観測に成功した^[1]。これが非線形光学の分野において最初の研究である。

レーザは、非線形光学の研究にとって必要不可欠な光源である一方、その発展に伴い、より大きく安定な非線形性を有する材料の開発が重要な研究分野となってきた。次世代の光情報通信デバイスである光集積回路(OIC)や光コンピュータなどの実現のためには、優れた非線形光学材料の探索が非常に重要となってくる。

優れた非線形特性を有する材料による非線形光学効果を用いた光波長変換素子は、既存の半導体レーザや固体レーザでは得られない、短波長コヒーレント光源の実現を可能とする。また、広帯域光変調素子は、光通信、光情報処理などの分野において、必要不可欠な基本素子となる。高効率な光波長変換素子、低電圧駆動可能な広帯域光変調素子など非線形光デバイスを実現するためには、大きな非線形光学定数を有し、安定な非線形性を有する材料の探索が最重要課題となる。

材料の非線形性を評価する方法として、1962年にP.D.Makerらによって非線形光学材料のコヒーレンス長および非線形光学定数(d 定数)を求めるメーカー・フリンジ法が提案された^[2]。これは、平行平板状結晶を回転させて光路長を変化させ、透過高調波光強度のパターンを観測することにより、フリンジの極大値または極小値間の間隔からコヒーレンス長を測定し、またフリンジの包絡線から非線形光学定数の大きさを評価する方法である。この方法により、数多くの優れた無機非線形光学材料が模索された。

有機化合物の非線形光学応答が着目された歴史は古く、1964年、P.M.Rentzepisら^[3]およびG.H.Heilmeyerらが^[4]それぞれ、3,4-benzopyrene,1,2-benzanthraceneおよびhexamineを用いて、ルビーレーザおよびNd:YAGレーザのSHGを観測している。前者では、その後の有機非線形光学材料の基本的構成要素の一つであるベンゼン環を含んだ材料が用いられている。また、後者では、有機非線形光学材料の非線形性は、主に分子内非局在電子分極を起源とするものであることを示唆している。10⁻¹⁴秒以下と言われている電子分極の超高速応答は、光変調、光スイッチにとって有用である。しかし、当時の研究者の関心が無機材料に向けられていたこと、またメーカー・フリンジ法に適用できるだけの有機結晶を育成することが困難であることから、有機材料に関する研究は遅れていた。

1968年、S.K.Kurtzらにより非線形光学材料の二次非線形性の大きさを簡便かつ迅速に評価可能な粉末法が提案された^[5]。粉末法は、非線形材料をコヒーレンス長程度の粒径に粉砕した試料にレーザ光を照射し、発生した高調波を測定することにより、有機・無機材料を問わず相対的な二次の非線形光学定数を測定可能で

あり、優れた有機非線形光学材料の開発につながった。この方法は、測定試料として良質かつ大きな単結晶が不要であり、単結晶化が困難な有機材料の探索に威力を発揮した。この後、数年間の間に、無機材料としてもしばしば用いられる材料である LiIO_3 と同等の非線形光学定数を有する有機化合物として、5-nitorouracil, *m*-nitroanilineなどが見出され、その結晶化の研究も行われた。有機材料の非線形性の起源が明らかになってきたのは、1974年、B.F.Levineらによって、溶媒に溶解した有機分子を高電界パルスの印加によって配向を揃え、メーカー・フリンジ法を適用する静電場誘起光第二高調波法(dc-Electric Field-Induced Second-Harmonic Generation法、EFISH法)が開発されてからで、有機分子一個当たりの非線形性を示す二次の超分子分極率 β を測定できるようになってからである^[6, 7]。EFISH法によって有機化合物の非線形光学応答の起源の理論的予測を確認できる手段が提供され、新しい有機非線形光学材料の体系的な探求が促進された。有機材料の非線形性の起源の理論的研究が進む中で、ベンゼン環のような π 電子共役系に電子供与基(donor)と電子受容基(acceptor)を付与することによって、分子内電荷移動(charge transfer; CT)が促進され、著しく非線形性が大きくなることが明らかにされた。しかし、大きな超分子分極率を有する有機分子を合成できても、それにどのような結晶構造をとらせるかにより結晶としての性能は大きく変化する。現段階では、個々の分子がどのような結晶構造をとるかは神頼み的なところがあり、分子構造から結晶構造を予測するのは非常に困難である。EFISH法の測定で大きな非線形性を示す*p*-NA(*p*-nitroaniline)は、中心対称結晶となり二次の非線形性を示さない。1979年、B.F.Levineらによって、*p*-NAに CH_3 基を付与したMNA(2-methyl-4-nitroaniline)が、非中心対称結晶構造をとり、従来の無機材料として有名な LiNbO_3 と比較して一桁以上大きな非線形性を有することを報告した^[8]。これ以降、非線形光学材料としての有機材料への関心が飛躍的に高まった。

有機非線形光学材料は、非線形性の起源が分子内非局在 π 電子によるために、結晶格子が寄与している無機非線形光学材料と比較して、次に述べるような優れた特長を有する。

- ① 非線形光学定数が大きい
- ② 化学修飾による非線形光学定数の向上が可能
- ③ 低誘電率であるため電気光学デバイスでの高速応答が可能($\sim 10^{-15}$ sec)
- ④ 光損傷閾値が高い($\sim \text{GW}/\text{cm}^2$)

しかし、無機非線形光学材料に比較して性能指数は非常に大きいですが、機械的強度、非線形性の安定性などの種々の問題から実際にデバイス化された例は多くない。

現段階において、実用化レベルにまで達している無機非線形光学材料に関しては、1990年 du Pont社のC.J.van der Poelらにより、 KTiOPO_4 (KTP)のイオン交換チャネル導波路を用いて、疑似位相整合された半導体レーザの青色SHG素子が開発された^[9]。これは、KTPに周期構造を付与したもので、波長850.2nm, 94.5mWの入射光に対して9.6%の変換効率を得ている。また、松下電器産業のK.Yamamotoらにより LiTaO_3 の周期構造で波長866nm, 145mWの入射光に対して15mWの高調波が得られている^[10]。豊橋技大のY.Miyazakiらは、 LiNbO_3 と LiTaO_3 の5層構造導波路によりモード分散を利用して40mWの入射光に対して13%の変換効率を得たと発表している^[11]。1994年にJ.Webjornらにより周期電極構造を用いて作製した周期分極 LiNbO_3 を用いて高調波416nmの疑似位相整合型SHGの観測に成功している^[12]。さらに、1996年にはK.Mizuuchiらにより周期分極構造の LiTaO_3 により680nmの半導体レーザを用いて、高調波波長340nmの疑似位相整合型SHGを観測している^[13]。1997年には松下電器産業によって、 LiNbO_3 に分極反転構造を用いた疑似位相整合SHGにより波長425nm, 変換効率20%の高調波の観測に成功し、1998年中には20mWを越える高出力青紫レーザとして実現しようとしている。

一方、半導体レーザダイオード(LD)に関しては、従来赤外から可視の赤色、緑色半導体レーザまではあった。可視光半導体レーザとして赤色AlGaInP系(600-690nm)、緑色ZnSe系(500-530nm)があった。このうちAlGaInP系(650nm)は、すでに次世代のコンパクトディスク(CD)、デジタルビデオディスク(DVD)などの光ディスクの高密度光記録用光源に使用されている。光ディスクの記録密度は、一般に

レーザ光の発振波長の逆数の二乗に比例し、発振波長が半分になれば記録密度は約4倍になると言われている。このため波長が短いほど記録密度は高くなり、半導体レーザの短波長化が世界中で研究されてきた。また波長が短いほどレーザプリンタなどの書き込み光源の分解能が高くなる。その他、通信用、励起用光源などとしての用途が短波長レーザには多数ある。

3M社では、II-IV族元素を用いた半導体を用いて液体窒素温度とはいえ、ブルー光のレーザ発振に成功した。ソニー社では、ZnSe系による室温連続発振、発振波長515nm、寿命101.5時間の半導体レーザを発表している^[14]。しかし、未だ寿命に問題があり実用には至っていない。GaN系では1995年末に最短波長の410nmの青紫色半導体レーザの室温パルス発振が電流注入で達成され^[15]、室温連続発振(CW)も達成された^[16]。日亜化学工業では、GaN系材料で発信波長410nm、光出力20mWを越える青紫半導体レーザを1998年中に実現するという。

導波形光変調素子・光スイッチ素子に関しては、無機材料が有機材料に先行して理論的解析・実験的研究が進んでいる。LiNbO₃やLiTaO₃などの電気光学無機結晶ではTi熱拡散などの方法で良質の光導波路を作製することができる。この光導波路を利用してバルク型より低駆動電圧、高速変調が可能で集積化に適した多くの導波形光変調素子・光スイッチが実現されている。しかし、集中定数型の電極構造を用いたデバイスでは、変調周波数帯域は電極容量で制限され通常数GHz程度である。一方、電極を高周波に対する伝送路として設計した進行波型電極を持つデバイスでは電極容量は問題とならず超高速変調が可能である。光波とマイクロ波の位相速度差を小さくし電極損失を低減するデバイス構造が提案されている。1987年、S.K.Korotkyらにより40GHzまでの変調周波数帯域が得られている^[17]。M.Minakataらにより、光導波路や電極に立体構造を採用することにより、光波とマイクロ波の完全位相整合を取ることが可能であり、解析の結果、半波長電圧6V変調周波数帯域325GHzの低電圧・高速光変調が可能であるとしている^[18]。

近年、中心対称性であるガラス材料において二次の非線形性が発現することが明らかとなり、活発に研究が行われている。1991年、R.A.Myersらは、熱励起と同

時にポーリングを行うことにより、ガラス材料において二次の非線形性を発現させた^[19]。ガラス材料は、透明であり低コストであるなど数々の利点を有しているが、現段階においては、誘起される二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ が、1pm/V以下とLiNbO₃結晶と比較して非常に小さく、非線形性の起源も明らかでないなど解決すべき問題点が多く、実用レベルには至っていない。

有機非線形光学材料は無機非線形光学材料と比較して、優れた特長を有しているにも関わらず、実用に耐えるような非線形光学素子の開発は遅れているのが現状である。有機非線形光学結晶は、大型結晶育成、光学軸制御、機械的強度などに問題があり、デバイスの開発の上で大きな障害となり、有機非線形材料が潜在的に有している優れた性能を引き出す非線形素子の実現には至っていない。

近年、これらの有機非線形光学結晶の問題点を克服するために、有機非線形光学材料を透明非晶質ホスト中に添加しコロナポーリング法などの外部電界を印加することにより分子配向させる色素添加電界配向膜に関する研究が注目されている^[20;21]。色素添加電界配向膜は、次に示すような様々な優れた特長を有している。

- ① 高い機械的強度と容易な加工性
- ② 大きな二次非線形性
- ③ 中心対称結晶になる材料でも利用可能
- ④ 電界の印加方向により光学軸の制御可能
- ⑤ 生産コストが安く、大量生産に適している

これら優れた特長により、数多くの有機非線形光学材料が模索され、色素添加電界配向膜に関する研究が行われた。最近では、導波路構造を用いた位相整合SHG素子や光変調素子に関しても報告がなされている。1990年、G.Khanarianらによりmethylnmethacrylateと4-oxy,4'-nitrostilbeneの共重合体を導波層として疑似位相整合SHGの観測に成功した^[22]。また、1991年にはC.J.E.Seppenらは、methylnmethacrylateと4-alkoxy-4'-alkylsulfone stilbeneの共重合体により疑似位相整合SHGの観測を行っ

ている^[23]。1995年には、T.C.Kowalczykらにより有機非線形光学材料の屈折率異常分散を利用した異常分散位相整合(ADPM)SHGの観測が報告され^[24]、1996年にはNTT社のS.Tomaruらによりフォトブリーチング法を用いて作製した周期分極構造において疑似位相整合SHGの観測が報告されている^[25]。

有機非線形光学材料を用いた光変調素子に関しては、1991年にD.G.Girtonらによりマッハツェンダ型光導波路による20GHz以上の変調帯域を持つ有機非線形デバイスが報告された^[26]。1995年には、NTT社のY.Shutoらにより methylmethacrylate と diazo-dye substituted methacrylate の共重合体(3RDCVXY)を用いた進行波型電極による光変調素子が報告されている^[27]。しかし、色素添加電界配向膜を用いた有機非線形デバイスは、電界により配向された非線形分子が時間の経過とともに緩和してしまい、非線形性が劣化してしまう問題がある。非線形性の経時劣化は、側鎖型または架橋型非線形高分子を用いることにより改善することができるが、合成法が複雑であるなどの問題がある^[28;29]。また、無機非線形光学材料と比較して、有機材料を用いた非線形光デバイスを超微細構造で作製する技術は、未だ確立できていないのが現状である。

本研究では、青色波長領域で吸収の少ない材料を用いて、色素添加電界配向膜を作製し、波長変換による短波長コヒーレント光源の実現を目指した。ゾルーゲル法およびガラス転移温度の高い高分子などを用いることにより、非線形性の経時劣化を抑制し、大きな二次非線形性の発現を試みた。また、電子ビーム直接描画法を提案し、有機非線形光学材料を用いた非線形光デバイスの微細構造の作製を試みた。

以上のように、本研究は、色素添加電界配向膜における非線形性の経時劣化および超微細加工技術に関する問題点を踏まえ、導波形光波長変換素子の実現を目指して大きな二次非線形性と高い時間的安定性を合わせ持つ色素添加電界配向膜材料を模索することである。さらに、有機非線形光デバイスにおける超微細加工技術を確立し、高効率波長変換素子および広帯域光変調素子などの光制御デバイスの実現を目指したものである。

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Generation of optical harmonics", *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 118 (1961).
- [2] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, "Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics", *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 21 (1962).
- [3] P. M. Rentzepis, and Y. H. Pao, "Laser-induced optical second harmonic generation in organic crystals", *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 156 (1964).
- [4] G. H. Heilmeyer, N. Ockman, R. Braunstein, and D. A. Kramer, "Relationship between optical second harmonic generation and the electro-optic effect in the molecular crystal hexamine", *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 229 (1964).
- [5] S. K. Kurtz, and T. T. Perry, "A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials", *J. Appl. Phys.*, **39**, 3798 (1968).
- [6] B. F. Levine, and C. G. Bethea, "Absolute signs of hyperpolarizabilities in the liquid state", *J. Chem. Phys.*, **60**, 3856 (1974).
- [7] B. F. Levine, and C. G. Bethea, "Molecular hyperpolarizabilities determined from conjugated and nonconjugated organic liquids", *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 445 (1974).
- [8] B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, and J. L. Bernstein, "An organic crystal with an exceptionally large optical second-harmonic coefficient: 2-methyl-4-nitroaniline", *J. Appl. Phys.*, **50**, 2523 (1979).
- [9] C. J. van der Poel, J. D. Bierlein, J. B. Brown, and S. Colak, "Efficient type I blue second-harmonic generation in periodically segmented KTiOPO_4 waveguides", *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2074 (1990).
- [10] K. Yamamoto, K. Mizuuchi, K. Takeshige, Y. Sasai, and T. Taniuchi, "Characteristics of periodically domain-inverted LiNbO_3 and LiTaO_3 waveguides for second harmonic generation", *J. Appl. Phys.*, **70**, 1947 (1991).
- [11] Y. Miyazaki, and K. Kudo, , *Proceedings of the Fifth Toyota Conference*, (1992).

- [12] J. Webjorn, V. Pruneri, P. S. J. Russell, J. R. M. Barr, and D. C. Hanna, "Quasi-phase-matched blue light generation in bulk lithium niobate, electrically poled via periodic liquid electrodes", *Electronics Letters*, **30**, 894 (1994).
- [13] K. Mizuuchi, and K. Yamamoto, "Generation of 340-nm light by frequency doubling of a laser diode in bulk periodically poled LiTaO₃", *Opt. Lett.*, **21**, 107 (1996).
- [14] Y. Morinaga, H. Okuyama, and K. Akimoto, "Photopumped blue lasers with ZnSSe-ZnMgSSe doubled heterostructure and attempt at doping in ZnMgSSe", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 678 (1993).
- [15] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, , *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1568 (1996).
- [16] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, , *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 868 (1997).
- [17] S. K. Korotky, G. Eisenstein, R. S. Tucker, J. J. Veselka, and G. Raybon, "Optical intensity modulation to 40GHz using a waveguide electro-optic switch", *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1631 (1987).
- [18] 皆方 誠, "進行波形光変調器", 第26回 東北大通研シンポジウム「光と電波の境界」, (2月), 143.(1990).
- [19] R. A. Myers, N. Mukherjee, and S. R. J. Brueck, "Large second-order nonlinearity in poled fused silica", *Opt. Lett.*, **16**, 1732 (1991).
- [20] K. D. Singer, J. E. Sohn, and S. J. Lalama, "Second harmonic generation in poled polymer films", *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 248 (1986).
- [21] G. Sheeren, A. Persoons, H. Bolink, M. Heylen, M. V. Beylen, and C. Samyn, "Polymers containing nonlinear optical groups in the main chain. Second harmonic generation in corona poled thin films", *Eur. Polym. Jour.*, **29**, 981 (1993).
- [22] G. Khanarian, R. A. Norwood, D. Haas, B. Feuer, and D. Karim, "Phase-matched second-harmonic generation in a polymer waveguide", *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 977 (1990).

- [23] C. J. E. Seppen, G. L. J. A. Rikken, E. G. J. Staring, S. Nijhuis, and A. H. J. Venhuizen, "Linear optical properties of frequency doubling polymers", *Appl. Phys. B.*, **53**, 282 (1991).
- [24] T. C. Kowalczyk, and K. D. Singer, "Anomalous-dispersion phase-matched second-harmonic generation in a polymer waveguide", *Opt. Lett.*, **20**, 2273 (1995).
- [25] S. Tomaru, T. Watanabe, M. Hikita, M. Amano, Y. Shuto, I. Yokohoma, T. Kaino, and M. Asobe, "Quasi-phase-matched second harmonic generation in a polymer waveguide with a periodic poled structure", *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1760 (1996).
- [26] D. G. Girton, S. L. Kwiatkowski, G. F. Lipscomb, and R. S. Lytel, "20GHz electro-optic polymer Mach-Zehnder modulator", *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1730 (1991).
- [27] Y. Shuto, S. Tomaru, M. Hikita, and M. Amano, "Optical intensity modulators using diazo-dye-substituted polymer channel waveguides", *IEEE. J. Quantum. Electron.*, **31**, 1451 (1995).
- [28] L. M. Hayden, G. F. Sauffer, F. R. Ore, P. L. Pasillas, J. M. Hoover, G. A. Lindsay, and R. A. Henry, "Second-order nonlinear optical measurements in guest-host and side-chain polymers", *J. Appl. Phys.*, **68**, 456 (1990).
- [29] D. Morichere, P. A. Chollet, W. Fleming, M. Jurich, B. A. Smith, and J. D. Swalen, "Electro-optic effects in two tolane side-chain nonlinear-optical polymers: comparison between measured coefficients and second-harmonic generation", *J. Opt. Soc. Am. B.*, **10**, 1894 (1993).

第2章 有機非線形光学材料を用いた非線形光学効果の基礎

§ 2-1 緒言

本章では、本研究に関連して、有機非線形光学材料を用いた非線形光学効果の基礎理論について記述する。以下、2-2節では、非線形光学効果の基礎的な理論及び波長変換と位相整合に関して記述し、2-3節では、有機非線形光学材料の特徴から非線形光学のための分子設計まで記述する。

§ 2-2 非線形光学効果^[1-7]

2-2-1 非線形分極と非線形感受率

非線形光学効果とはレーザのような強い光を媒質中に入射した際、光の電界の2乗、3乗という高次の項に比例する分極成分が発生することにより、生じる現象である。光が媒質中に入射すると、光電界 E に対する応答として分極 P が生じる。通常は光と媒質の相互作用は線形であり、分極 P は光電界 E に比例する。このため、入射した光の周波数及び物質の屈折率や吸収係数が光の強度によって変化することはない。しかし、時間的・空間的コヒーレンス性の高いレーザ光のように、極めて大きな電磁界強度を持つ光波に対しては入射光波と媒質の相互作用は線形の関係から外れてくる。これは、入射光電界によって、物質を構成している原子中の電子が変位して生じる分極 P が、入射光電界に比例しなくなることに起因する。

光が物質に照射されると光電界 E に対する物質の応答として、次式のような非線形項を含む、有機分子の示す微視的分極 μ と結晶などの示す巨視的電気分極 P が生じる。

$$\boldsymbol{\mu} = \varepsilon_0(\alpha\boldsymbol{e} + \beta\boldsymbol{e}\boldsymbol{e} + \gamma\boldsymbol{e}\boldsymbol{e}\boldsymbol{e} + \dots) \quad (2-1)$$

$$\boldsymbol{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\boldsymbol{E} + \chi^{(2)}\boldsymbol{E}\boldsymbol{E} + \chi^{(3)}\boldsymbol{E}\boldsymbol{E}\boldsymbol{E} + \dots) \quad (2-2)$$

ここで、 ε_0 は真空中の誘電率、 α は線形分子分極率、 β 及び γ は非線形分子分極率である。 $\chi^{(1)}$ は線形感受率、 $\chi^{(n)}$ ($n \geq 2$)は n 次の非線形感受率である。 $\chi^{(n)}$ ($n \geq 2$)を含む項を n 次の非線形分極 $\boldsymbol{P}^{(n)}$ と呼ぶ。非線形感受率は線形感受率に比べ非常に小さいため、通常 of 自然光などでは高次項の影響はほとんどない。しかしながらレーザー光のような強電界に対しては、上式の右辺第2項目以降が無視できなくなり、 \boldsymbol{P} と \boldsymbol{E} の関係が非線形となる。つまり電界の2乗、3乗に比例した非線形分極波が生じる。 \boldsymbol{P} と \boldsymbol{E} はベクトルであるから、 $\chi^{(n)}$ は $(n+1)$ 階のテンソルとなり 3^{n+1} 個の成分を持つ。式(2-2)の第2項以降における $\boldsymbol{E}\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{E}\boldsymbol{E}\boldsymbol{E}$ は同じ記号で表記してあるが、異なる周波数を持つ光波あるいは一方が光波で他方がより低周波の電界(外部変調用電界)であっても良い。

本論文の研究内容は、有機非線形光学材料を用いた二次の非線形光学効果に関するものであるので、以下では二次の非線形分極 $\boldsymbol{P}^{(2)}$ について記述する。二次の非線形分極の項を古典的に説明する。角周波数 ω_1 及び ω_2 の二つの入射光を物質に照射すると、二つの入射光波から $\omega_3(=\omega_1+\omega_2)$ の光波が発生する。即ち入射波と異なる周波数の光が発生する。さらに光より低周波数の電界と光電界の相互作用に置き換えれば、電界に比例して、物質の屈折率変化を引き起こす。これはポッケルス効果と呼ばれるものである。 ω_3 の光波が発生する場合の二次の非線形分極ベクトルの i 成分 $P_i^{(2)}(\omega_3)$ は、第二高調波発生(SHG; $\omega_3 = \omega + \omega = 2\omega$)の場合、

$$P_i^{(2)}(2\omega) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (2-3)$$

の関係が得られ、 $\chi_{ijk}^{(2)}$ の代わりに二次非線形光学定数 d_{ijk}

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (2-4)$$

を用いるのが普通である。この d_{ijk} は、物質のSHG特性を決定する重要な定数である。また、二次の非線形分極 $\mathbf{P}^{2\omega}$ と入射基本波電界 \mathbf{E}^ω の関係は次式で表される。

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x(\omega)^2 \\ E_y(\omega)^2 \\ E_z(\omega)^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_z(\omega)E_x(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{pmatrix} \quad (2-5)$$

二次の非線形光学定数(d 定数)の独立な成分は、結晶の対称性によってその0でない成分の数はさらに少なくなる。また各 d テンソル成分同士の比較から値が小さく無視できる成分もあり、式(2-5)の一般式はかなり簡単化される場合が多い。

2-2-2 非線形媒質中の光波伝搬と第二高調波発生

本節では、非線形媒質中を伝搬する光波による第二高調波発生(SHG)について記述する。非線形媒質が電氣的に中性(真電荷密度 $\rho=0$)で、等方性の誘電体媒質中を仮定すると、非線形分極を含むMaxwellの方程式からは次式の波動方程式を得ることができる。

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (2-6)$$

式(2-6)は、右辺に強制振動の項 \mathbf{P}_{NL} を含む非線形波動方程式である。 μ_0, ϵ は真空の透磁率、物質の誘電率である。非線形分極 \mathbf{P}_{NL} が光電界 \mathbf{E} の摂動と考

えられ、右辺の非線形分極を含む強制振動項が新たな光波の発生源となっていることを示している。

非線形分極波によって発生する試料内の単位断面積当たりの高調波出力光強度 $I(2\omega)$ は次式のように表される。

$$I(2\omega) = \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon_{2\omega}}{\mu_0} \right)^{\frac{1}{2}} \omega^2 d^2 E_0^4 L^2 \frac{\sin^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)^2} \quad (2-7)$$

ここで、 E_0 は入射基本波の振幅、 L は伝搬長、 $\Delta k (= k_{2\omega} - 2k_\omega)$ は基本波と高調波の波数の差を表す。従って、基本波とSH波の各波長に対する屈折率を $n_\omega = (\epsilon_\omega / \epsilon_0)^{1/2}$ 、 $n_{2\omega} = (\epsilon_{2\omega} / \epsilon_0)^{1/2}$ とすると、基本波からSH波へのSHG変換効率 η_{SHG} は、次式のようになる。

$$\eta_{SHG} = \frac{I(2\omega)}{I(\omega)} = 2 \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\omega^2 d^2 L^2 \sin^2(\Delta k L / 2)}{n_\omega^2 n_{2\omega} (\Delta k L / 2)^2} I(\omega) \quad (2-8)$$

式(2-8)からSHG変換効率は、

$$M \equiv \frac{d^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} \quad (2-9)$$

で定義される性能指数 M に比例することが分かる。

式(2-8)はSHGに関する理論上重要な式であり、この式からSHG変換効率は性能指数 M 、入射基本波光強度 $I(\omega)$ に比例する事が分かる。つまり、 d 定数が大きく屈折率が小さい材料ほど高い変換効率を与える。この点に関して、有機非線形光学材料は無機非線形光学材料と比較して優れている。また、変換効率の伝搬距離依存性は $\{L \sin(\Delta k L / 2) / (\Delta k L / 2)\}^2$ に比例し、 $\Delta k \neq 0$ (位相不整合) の場合と $\Delta k = 0$ (位相整合) の場合では大きく異なってくる。

2-2-3 波長変換と位相整合^[8-14]

非線形媒質中において、入射された基本波により生じた非線形分極はその分極波によって生じるSH波との位相がずれていると、位相不整合 Δk が生じる。この時、伝搬長の変化に対して発生するSH波の強度は $\{\sin(\Delta k L / 2) / (\Delta k L / 2)\}^2$ の周期で振動し、伝搬長がコヒーレンス長 L_c を越えると、伝搬長を増加しても強度はある一定値以上増加しなくなる。従って、効率よくSH光への変換を行うために非線形分極波とSH波の位相を揃える必要がある(位相整合)。位相整合を達成するためには、 $\Delta k = 0$ すなわち $n_\omega = n_{2\omega}$ の条件を満足しなければならない。これには、異方性結晶の場合、複屈折が利用される。複屈折を利用した位相整合は基本波とSH波の偏光方向が異なるため、非線形光学定数テンソル対角成分の位相整合を行うことは出来ない。テンソル成分の位相整合を行うために、チェレンコフ位相整合、疑似位相整合などの導波路を用いた方法が用いられている。

(1)チェレンコフ放射型位相整合法(Cerenkov radiation phase-matching)^[15-17]

チェレンコフ放射型位相整合法は $n_s(\omega) < N_{eff}(\omega) < n_g(\omega)$ を満足し、かつ $N_{eff}(2\omega) < n_s(2\omega) < n_g(2\omega)$ を満たす条件で、自動的に位相整合されたSH光が放射される現象を利用したものである。ここで $n_s(\omega), n_g(\omega)$ はそれぞれ波長 ω の基板、導波層の屈折率、 $N_{eff}(\omega)$ は波長 ω の時の等価屈折率である。チェレンコフ放射型位相整合法は他の方法に比べ位相整合条件が緩いが、SH光の強度は他の方法と違い伝搬長の2乗ではなく、比例してしまうために効率面からは不利となる。

基本波が導波層を等価屈折率 $N_{eff}(\omega)$ で伝搬すると、SHGを発生する非線形分極波も基本波と同一の位相速度 $c / N_{eff}(\omega)$ をもって伝搬する。この非線

形分極波が導波層中のFig.2-1の任意の点、A点で、導波方向と θ の角をなす方向にSH光を発生し、単位時間後にB点で同様に θ 方向に再びSH光を発生させたとする。A点で発生したSH波が単位時間後C点に達し、 θ がACとBCが直角になるような角度ならば、伝搬する非線形分極波からAB間で生じたSH光の位相はBCに平行な面で位相が揃っている。一方、基板のSH光の屈折率を $n_s(2\omega)$ とすると、位相整合条件は

$$N_{eff}(\omega) = n_s(2\omega) \cos \theta \quad (2-10)$$

となる。すなわち存在する。位相整合条件 $\Delta k = 0$ は、両モードの等価屈折率が一致する時、即ち $N_{eff}(\omega) = N_{eff}(2\omega)$ で達成される。基板の屈折率が正常分散であれば、 $n_s(N_{eff}(\omega) < n_s(2\omega))$ なるから、すなわち分極方向が反転

でありさえすれば、SH光は自動的に位相整合の取れた θ 方向に発生する。

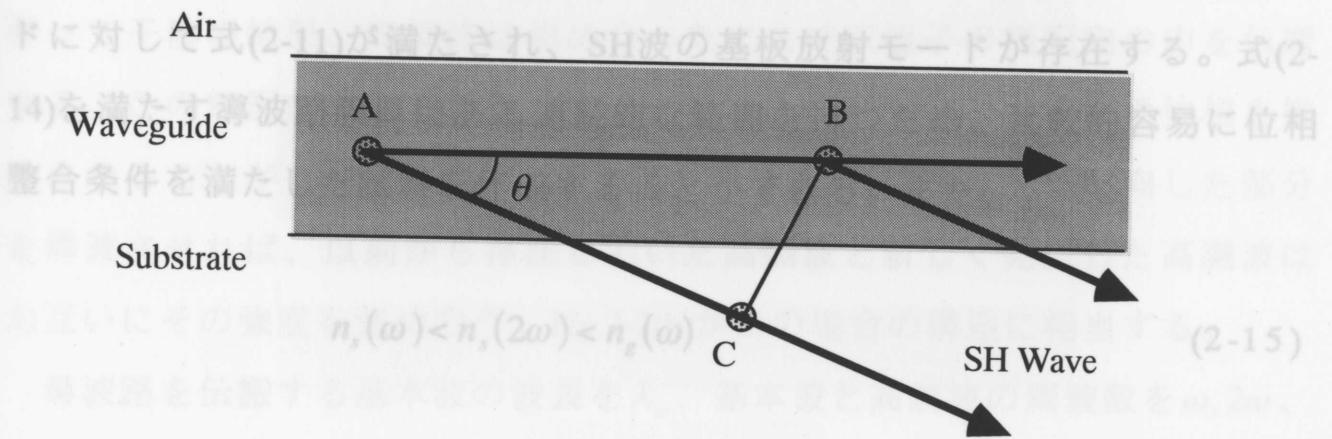


Fig.2-1 Schematic diagram of Cerenkov-type phase matched SHG. (2-16)

の範囲の導波路膜厚で式(2-11)を満たす基本波伝搬モードが存在する。

基本波が導波層を伝搬する条件は、

$$n_s(\omega) < N_{\text{eff}}(\omega) < n_g(\omega) \quad (2-12)$$

であり、等価屈折率 $N_{\text{eff}}(\omega)$ はこの範囲内にある離散的な値をとる。一方、放射モードであるSH波の等価屈折率 $N_{\text{eff}}(2\omega)$ は、

$$N_{\text{eff}}(2\omega) < n_s(2\omega) \quad (2-13)$$

の範囲で連続的に存在する。位相整合条件 $\Delta k = 0$ は、両モードの等価屈折率が一致する時、即ち $N_{\text{eff}}(\omega) = N_{\text{eff}}(2\omega)$ で達成される。基板の屈折率が正常分散であれば、 $n_s(\omega) < n_s(2\omega)$ であるから、

$$n_s(\omega) < n_g(\omega) < n_s(2\omega) \quad (2-14)$$

の条件が満たされれば、いかなる導波路膜厚でもすべての伝搬基本波モードに対して式(2-11)が満たされ、SH波の基板放射モードが存在する。式(2-14)を満たす導波路膜厚はある連続的な範囲を持つため、比較的容易に位相整合条件を満たした試料を作成することができる。また、

$$n_s(\omega) < n_s(2\omega) < n_g(\omega) \quad (2-15)$$

の場合には、

$$n_s(\omega) < N_{\text{eff}}(\omega) < n_s(2\omega) \quad (2-16)$$

の範囲の導波路膜厚で式(2-11)を満たす基本波伝搬モードが存在する。

(2) 疑似位相整合法 (Quasi phase-matching: QPM)^[18-23]

位相整合が達成されていない場合、SH波はコヒーレンス長を越えると減少してしまう。これはSH波と非線形分極波の位相速度が異なることに起因する。仮にコヒーレンス長で非線形分極波の位相を 180° 進めることが可能であれば、SH強度は減少することなく増加していく。この可能性はBloembergenらが非線形媒質の理論的取り扱いから示しており^[24]、またYarivらによって有効な位相整合法であることが、明らかにされた。

高調波強度が最大となる伝搬距離において非線形分極波の位相を 180° 変化させることができれば最初の状態に戻ることになり、再び高調波は互いに干渉の結果強め合うようになる。この方法で位相整合を達成するための構造、分極反転構造をFig.2-2(c)に示す。すなわち分極方向が反転(分極反転構造)していると、その部分から発生する分極波は位相が 180° 異なる。従って、この分極波から発生する高調波の位相も 180° 変化するのである。

もしくは、コヒーレンス長ごとにダイポールの分子配向を0(周期分極構造)にすると、入射光は媒質中を伝搬していても高調波を発生しない。したがって干渉の結果、高調波は強め合ったままで双極子の無配向の中を伝搬する。この無配向の部分の長さを適当にとれば高調波と基本波の位相を揃えさせることができる。この状態になった点から再び双極子配向した部分を導波させれば、以前から存在していた高調波と新しく発生した高調波はお互いにその強度を強め合う。Fig.2-2(b)がこの場合の構造に相当する。

導波路を伝搬する基本波の波長を λ_ω 、基本波と高調波の周波数を $\omega, 2\omega$ 、伝搬定数を $\beta_\omega, \beta_{2\omega}$ 、等価屈折率を $N_\omega = \beta_\omega / k, N_{2\omega} = \beta_{2\omega} / 2k, (k = 2\pi/\lambda_\omega)$ 、グレーティングベクトル $K = 2\pi/\Lambda$ 、グレーティング周期 Λ とすると、疑似位相整合条件は次式で表される。

$$2\beta_\omega + K = \beta_{2\omega} \quad \text{or} \quad \Lambda = \frac{\lambda_\omega}{2(N_{2\omega} - N_\omega)} \quad (2-17)$$

このように、疑似位相整合法は基本波と高調波の伝搬定数の差を周期構造で補償して位相整合をとる方法であり、1)高い変換効率を得られる、2)出力光の平行ビーム化・回折限界集光が容易である、3)適用できる材料や波長に制限がない、などの特長を有している。

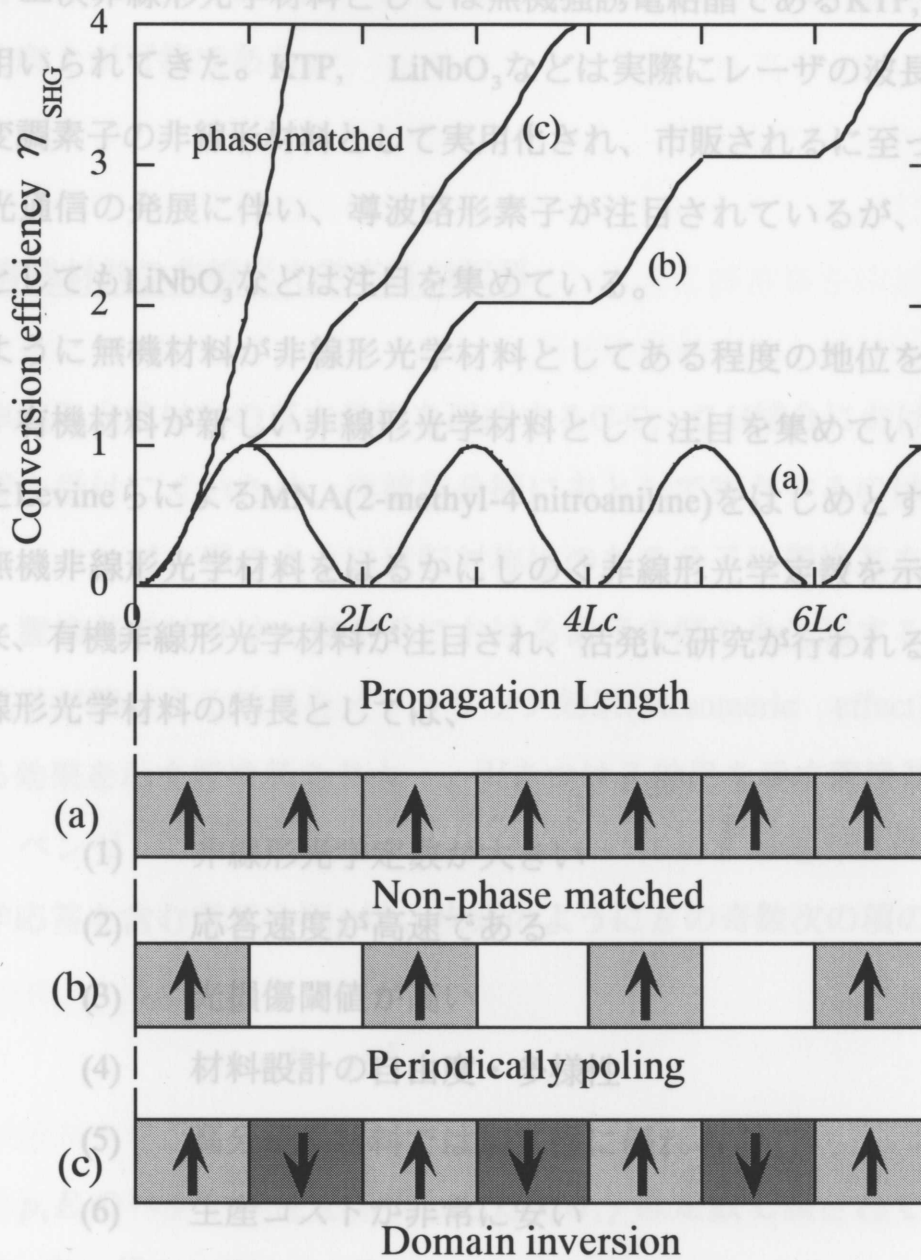


Fig.2-2 SH conversion efficiency in quasi-phase matching (QPM) medium, and schematic of QPM structures compared with cases of phase-matched and non-phase-matched.

§2-3 有機非線形光学材料^[25-30]

2-3-1 有機非線形光学材料の特徴

従来、二次非線形光学材料としては無機強誘電結晶であるKTP, LiNbO_3 , LiTaO_3 などが用いられてきた。KTP, LiNbO_3 などは実際にレーザの波長変換光源、あるいは光変調素子の非線形材料として実用化され、市販されるに至っている。また、近年の光通信の発展に伴い、導波路形素子が注目されているが、その機能性導波路材料としても LiNbO_3 などは注目を集めている。

このように無機材料が非線形光学材料としてある程度の地位を築きつつある中で最近、有機材料が新しい非線形光学材料として注目を集めている。1979年に報告されたLevineらによるMNA(2-methyl-4-nitroaniline)をはじめとする有機化合物が上記の無機非線形光学材料をはるかにしのぐ非線形光学定数を示すことが報告されて以来、有機非線形光学材料が注目され、活発に研究が行われるようになった。有機非線形光学材料の特長としては、

- (1) 非線形光学定数が大きい
- (2) 応答速度が高速である
- (3) 光損傷閾値が高い
- (4) 材料設計の自由度・多様性
- (5) 高分子系材料では加工性に優れる
- (6) 生産コストが非常に安い
- (7) 大量生産に適している

有機非線形光学材料の応答速度が無機非線形光学材料に比べて高速である理由は、その非線形性の起源にある。無機や半導体系の材料は、格子振動の寄与のため応答速度が 10^{-12} 秒より速くはならない。一方、有機材料の非線形応答は非局在

π 電子による電子分極が寄与するため、 10^{-15} 秒の高速応答が可能である。また、有機材料は無機材料に比べて誘電率が低いため、電気光学(EO)デバイスでの高速応答が可能である。さらに、有機材料は無機材料と異なり、分子レベルでの材料の探索、分子設計が可能であり、PPP-MO法、MOPACなどの計算による多種多様な二次有機非線形分子の設計・評価を行うことができ、化学修飾による非線形光学定数の向上が可能である。

2-3-2 有機材料の非線形光学応答の起源

有機非線形光学材料の基本骨格を形成するC-C、C-H結合における σ 結合は外場から影響を受けにくいため、非線形分極に主として寄与するのは、非局在の π 電子である。ベンゼン環のように反転対称性のある分子に置換基を付与する場合を考える。置換基の付与は π 電子系における電子の偏りを生起する。このような非局在 π 電子が関与する効果をメゾメリック効果(Mesomeric effect)といい、電子を供与する効果を示す置換基をドナー、引きつける効果を示す置換基をアクセプターという。ベンゼンは反転対称性があり、分子に作用する電界 E に対する分子の非線形光学応答を含む電気分極 p は、次式のように E の奇数次の項のみで表される。

$$p = \alpha E + \gamma E^3 + \dots \quad (2-18)$$

ここで、 p, E のベクトル性を無視したため α, γ は定数で表されているが、正確には α, γ は $\chi^{(1)}, \chi^{(3)}$ と同様、2,4階のテンソルで表される。

置換基によって π 電子系が歪むために生じた双極子、メゾメリックモーメント μ^π は、線形分子分極率 α を介して近似的に $E_1 = \mu^\pi / \alpha$ で与えられる等価内部電界を生み出す。そこで式(2-18)において、 E のかわりに E (光電界または外部電界) $+ E_1$ で置き換えると、次式のようになる。

$$\begin{aligned}
p &= \alpha(E + E_1) + \gamma(E + E_1)^3 + \dots \\
&= (\alpha E_1 + \gamma E_1^3 + \dots) + (\alpha + 3\gamma E_1^2 \dots)E + (3\gamma E_1 + \dots)E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (2-19) \\
&= \mu^\pi + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots
\end{aligned}$$

外部電界に対して、2次の非線形分極 βE^2 が生じたのである。2次の超分子分極率 β (3階のテンソル)は $\beta = 3\mu^\pi \gamma / \alpha$ で与えられるが、 α 及び γ はそれぞれベンゼン固有の線形及び3次の超分子分極率であるから、置換基を一つ付与した場合の2次の超分子分極率 β は置換基固有のメゾメリック・モーメント μ^π に比例する。分子個々の超分子分極率 β は、被測定分子を含む溶液に静電場を印加し、反転対称性の崩れた溶液からのSHGを測定すること(静電場誘起光第二高調波法、EFISH法)によって求められる。ドナー基あるいはアクセプタ基の一方のみを付与しても、 π 電子の非束縛性、非局在性のため、無機材料と同等以上の非線形性が生じるが、ドナー・アクセプタ両基を同時に付与すると、両者の加算的な効果以上の効果が生じる。ドナー基からアクセプタ基へベンゼン環を通り抜けて、電荷移動(Charge Transfer; CT)が起こるのである。このドナー・アクセプタ間CT、分子内CTが2次の超分子分極率に大きく寄与する。

2-3-3 有機2次非線形光学材料の分子設計

有機非線形光学材料の非線形性は材料を構成する分子の非線形性とその配向(あるいは結晶内配列)によって決定される。このため、材料の非線形性を考えるときは、材料を構成する分子の2次の超分子分極率 β (3階のテンソル)が重要な要因となる。特に、この β 値に対しては有機分子中の非局在 π 電子が大きな影響力を持つ。しかし、共役 π 電子系分子は、その成り立ちから見ても、反転対称性を有するものが多い。従って、最初の2次の有機非線形光学材料の設計の指針は、共役 π 電子系分子に反転対称性を壊す置換基を導入することが重要である。分子設計

段階で、分子軌道法計算(PPP法、CNDO法など)も盛んに行われた。

2次の超分子分極率は、2準位系を想定し、永久双極子モーメントと遷移双極子モーメントが同じ x 方向とすると、量子化学的に式(2-20)のように表現される。

$$\beta_{xxx} = -\frac{3e^3}{2\hbar^2} \frac{\Delta\gamma_n^x (\gamma_{gn}^x)^2 \omega_{ng}^2}{(\omega_{ng}^2 - \omega^2)(\omega_{ng}^2 - 4\omega^2)} \quad (2-20)$$

ここで、 e は電子の電荷、 \hbar はプランク定数/ 2π 、 γ^x は遷移双極子モーメントの成分、 g, n はそれぞれ基底状態、励起状態を表し、 $\Delta\gamma_n^x (= \gamma_{nn}^x - \gamma_{gg}^x)$ は基底状態と励起状態の永久双極子モーメントの差、 ω_{ng} は基底状態と励起状態のエネルギーの差に相当する角周波数を表す。

式(2-20)から、大きな2次の超分子分極率 β を得るには $\Delta\gamma_n^x$ と γ_{gn}^x を大きくすればよいことが分かる。 ω または 2ω が基底状態と励起状態のエネルギー差に近くなると共鳴効果が生じ、 β は急激に増大する。非共鳴状態で超分子分極率 β を大きくするためには以下の点を考慮して分子設計を行えばよいことが分かる。

- (1) 基底状態と励起状態間の遷移双極子モーメントを大きくする。
- (2) 基底状態と励起状態間の永久双極子モーメントの差を大きくする。

方法としては、同一分子内にドナー基、アクセプタ基を導入し、ドナー・アクセプタ間CTを増大させることである。強いドナー基、アクセプタ基を離れた位置に配置すれば、永久双極子モーメントの差 $\Delta\gamma_n^x$ を大きくでき、その間を π 電子溜めまたは π 電子供給源(ベンゼン環、ピリジン環、チアゾール環、共役鎖など)でつなげば、電荷移動が増大して遷移強度 $(\gamma_{gn}^x)^2$ を大きくすることができる。

- [1] N. Bloembergen, "Nonlinear Optics", 1965, Advanced Book Classics.
- [2] R. W. Boyd, "Nonlinear Optics", 1992, Academic Press.
- [3] M. G. Kuzyk, K. D. Singer, H. E. Zahn, and L. A. King, "Second-order nonlinear-optical tensor properties of poled films under stress", *J. Opt. Soc. Am.*, **B6** 742 (1989).
- [4] R. C. Miller, "Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals", *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 17 (1964).
- [5] M. Schadt, and K. Schmitt, "Nonlinear optical ferroelectric liquid crystals and device configurations", *Appl. Phys. B.*, **59** 607 (1994).
- [6] C. J. E. Seppen, G. L. J. A. Rikken, E. G. J. Staring, S. Nijhuis, and A. H. J. Venhuizen, "Linear optical properties of frequency doubling polymers", *Appl. Phys. B.*, **53** 282 (1991).
- [7] K. D. Singer, J. E. Sohn, and S. J. Lalama, "Second harmonic generation in poled polymer films", *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 248 (1986).
- [8] Y. Ishigame, T. Suhara, and H. Nishihara, "LiNbO₃ waveguide second-harmonic-generation device phase matched with a fan-out domain-inverted grating", *Opt. Lett.*, **16**, 375 (1991).
- [9] G. Khanarian, R. A. Norwood, D. Haas, B. Feuer, and D. Karim, "Phase-matched second-harmonic generation in a polymer waveguide", *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 977 (1990).
- [10] S. Kurimura, and Y. Uesu, "Application of the second harmonic generation microscope to nondestructive observation of periodically poled ferroelectric domains in quasi-phase-matched wavelength converters", *J. Appl. Phys.*, **81**, 369 (1997).
- [11] M. D. Micheli, J. Botineau, S. Neveu, P. Sibillot, and D. B. Ostrowsky, "Extension of second-harmonic phase-matching range in lithium niobate guides", *Opt. Lett.*, **8**, 116 (1983).

- [12] K. Nakagawa, M. Sato, K. Mukaida, and H. Fujiwara, "Optical phase conjugation in polyesters with cyanoazobenzene units in the side chain" , *Opt. Rev.*, **2**, 460 (1995).
- [13] 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, "Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films" , *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1800 (1988).
- [14] K. Zhu, H. Tang, and D. Huang, "Relation between the nonadiabatic geometric phase and the nonclassical photon statistics for two-mode quantum light traveling through a dispersive fiber" , *Opt. Comm.*, **124** 266 (1996).
- [15] P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin, "Optical second harmonic generation in form of coherent cerenkov radiation from a thin-film waveguide" , *Appl. Phys. Lett.*, **17**, 447 (1970).
- [16] K. Schmitt, C. Benecke, and M. Schadt, "Efficient second-harmonic generation in novel cerenkov type nonlinear-optical polymer waveguides" , *J. Appl. Phys.*, **81**, 11 (1997).
- [17] V. Mahalakshmi, M. R. Shenoy, and K. Thyagarajan, "Evolution of the intensity profile of cerenkov second-harmonic radiation with propagation distance in planar waveguides" , *IEEE J. Quantum Electronics*, **32**, 137 (1996).
- [18] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt, and R. L. Byer, "Quasi-phase-matched second harmonic generation: Tuning and tolerances" , *IEEE. J. Quantum. Electron.*, **28** , 2631 (1992).
- [19] M. Jager, G. I. Stegeman, W. Brinker, S. Yilmaz, and S. Bauer, "Comparison of quasi-phase-matching geometries for second-harmonic generation in poled polymer channel waveguide at $1.5\mu\text{m}$ " , *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1183 (1996).
- [20] L. E. Myers, R. C. Eckardt, M. M. Fejer, R. L. Byer, W. R. Bosenberg, and J. W. Pierce, "Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO_3 " , *J. Opt. Soc. Am. B*, **12**, 2102 (1995).

- [21] V. Pruneri, S. D. Butterworth, and D. C. Hanna, "Highly efficient green-light generation by quasi-phase-matched frequency doubling of picosecond pulses from an amplified mode-locked Nd:YLF laser", *Opt. Lett.*, **21**, 390 (1996).
- [22] S. Tomaru, T. Watanabe, M. Hikita, M. Amano, Y. Shuto, I. Yokohoma, T. Kaino, and M. Asobe, "Quasi-phase-matched second harmonic generation in a polymer waveguide with a periodic poled structure", *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1760 (1996).
- [23] J. Webjorn, V. Pruneri, P. S. J. Russell, J. R. M. Barr, and D. C. Hanna, "Quasi-phase-matched blue light generation in bulk lithium niobate, electrically poled via periodic liquid electrodes", *Electronics Letters*, **30**, 894 (1994).
- [24] J. P. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, "Interactions between light waves in a nonlinear dielectric", *Phys. Rev.*, **127**, 1918 (1962).
- [25] X. M. Duan, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi, "Second-order hyperpolarizabilities of organic ionic species", *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **267** 89 (1995).
- [26] J. R. Heflin, K. Y. Wong, O. Z. Khamiri, and A. F. Garito, "Nonlinear optical properties of linear chains and electron-correlation effects", *Phys. Rev. B*, **38**, 1573 (1988).
- [27] F. Kajzar, J. Messier, J. Zyss, and I. Ledoux, "Nonlinear interferometry in Langmuir-Blodgett multilayers of polydiacetylene", *Optics communications*, **45**, 133 (1983).
- [28] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, R. A. Henry, J. M. Hoover, and G. A. Lindsay, "Second-order nonlinear optical properties of poled coumaromethacrylate copolymers", *Appl. Phys. B*, **53** 287 (1991).
- [29] H. S. Nalwa, and S. Miyata, "Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers", 1997, CRC Press, Inc.
- [30] K. Sasaki, T. Kinoshita, and N. Karasawa, "Second harmonic generation of 2-methyl-4-nitroaniline by a neodymium: yttrium aluminium garnet laser with a tapered slab-type optical waveguide", *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 333 (1984).

第3章 有機非線形色素添加電界配向膜の非線形光学特性評価

§3-1 緒言

本章では、本研究で用いた有機非線形色素添加電界配向膜およびその非線形光学特性の評価方法について記述する。以下、3-2節では電界配向の理論について記述し、3-3節では色素添加電界配向薄膜の非線形性の評価方法について記述する。

§3-2 有機非線形色素添加電界配向膜

3-2-1 電界配向の理論^[1-3]

分子レベルでの2次の超分子分極率を最大限に活用した結晶はその分子配列が互いに平行であるような結晶であるが、分子配列まで制御した結晶育成を行うことは非常に困難である。二次の非線形性を発現する分子を外部電場によって配向させた分子集合体を構成する方法が電界配向膜である。非晶質ポリマーまたはガラス中に様々な形で取り込まれた二次の非線形性を示す分子を印加電場によって配向させ、固定させることにより、巨視的な二次非線形性を発現させる。特に、電界による双極子の配向制御をポーリング(poling)と呼び、反転対称性のない極性構造に起因する二次非線形光学効果の発現に広く応用されている^[4,9]。

ポリメチルメタクリレート(PMMA)やポリカーボネート(PC)などの透明(非晶質)高分子材料は光透過性、加工性に優れ、安価なことから、光ファイバーや光コネクタなどの光部品に使用されている。これら透明高分子材料の特長を2次の非線形光学材料に生かすべく、二次の非線形光学特性を有する成分を含有した透明高分子材料の研究開発が活発に進められている。これらを大別すれば、ドーブ型、側鎖結合型、主鎖結合型、および架橋型の構造のものがある。これらの材料は非晶性であり、反転対称性を有しているため双極子がランダムに配向している。し

たがって、二次の非線形光学効果の発現には光非線形成分の反転対称性を崩すことが必須となり、通常、分子配向処理(ガラス転移温度近傍で直流電界を印加する)が行われる。このように分子配向処理した高分子(Poled Polymer)は、有機結晶材料に比べて、光透過性や加工性において格段に優れており、応用上きわめて重要な位置づけがなされている。

固体状態では双極子は熱エネルギー kT より大きなポテンシャルで束縛されており、通常の電界での配向はきわめて小さい。しかし、非晶質ポリマー中に非線形色素を分散、あるいは、側鎖、主鎖に含む系では、ガラス転移点近傍の温度で電界により回転可能な分子やセグメントの双極子を配向させ、冷却することにより配向を凍結させることができる。

Fig.3-1は、非晶質ポリマー中で二次非線形性を有する分子を配向させる手順である。ランダムな配向をしている分子を含有するガラス状態にあるポリマーは、巨視的には反転対称性がある二次の非線形性を示さない。このポリマーをガラス転移温度 T_g 近傍に温度を上げると、ゴム状態となったポリマー中で非線形分子は配向を変えるべく動きやすい状態となる。この状態で電界を印加すると熱平衡状態のもとで配向される。その後、電界を印加したまま室温まで温度を下げれば、ガラス状態の中で配向が固定され、巨視的な二次非線形性を示す電界配向ポリマーとなる。

二次非線形性は、ポーリングによる分子配向状態に大きく依存しているが、実際は全ての分子が完全に印加電界方向に平行に配向しているわけではない。このため、分子配向の度合いを正確に記述する必要性が生じる。ここでは、非線形ゲスト分子の配向状態に関して考察する。印加電界によって極性分子が印加電界と角度 θ の方向に分子配向したとする。この時、極性分子の軸の方向を単位ベクトル A で表し、電界方向を N とする。

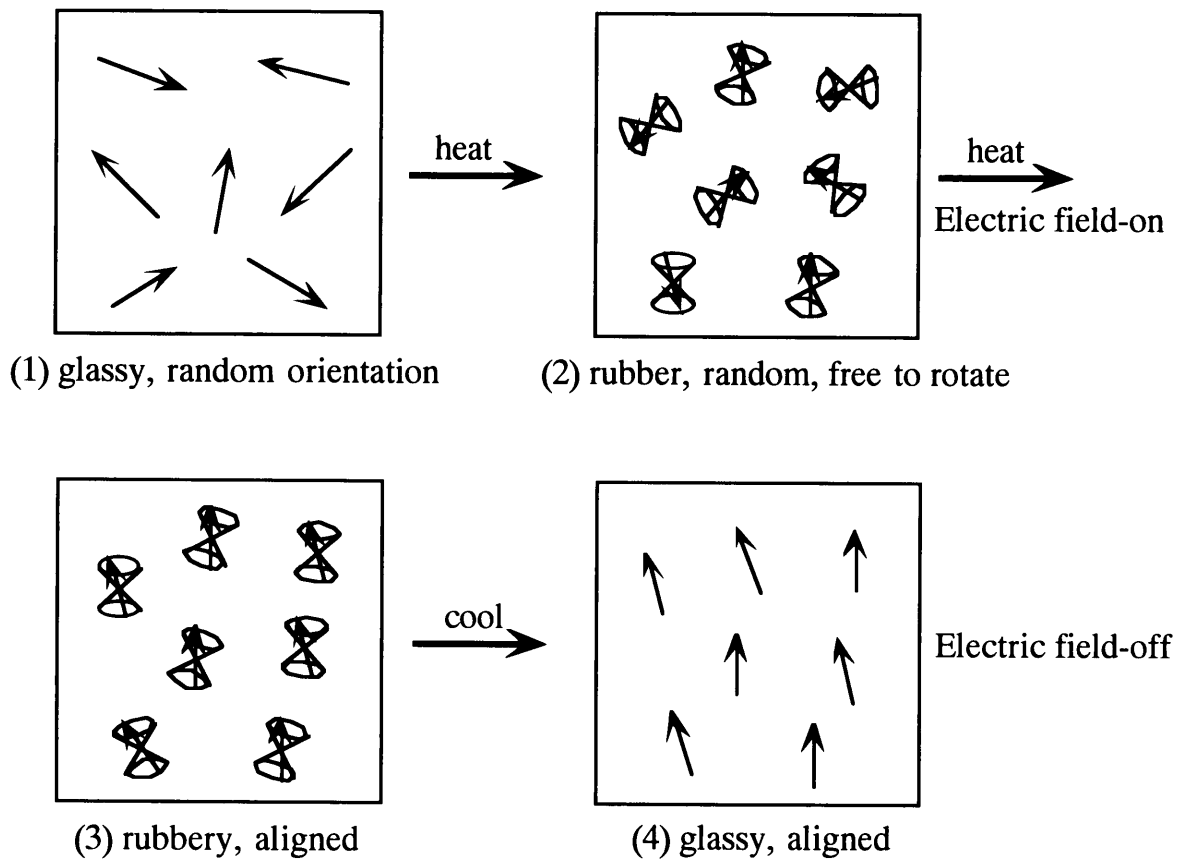


Fig.3-1 Process of molecular dipole alignment in the host polymer.

ここで、配向の度合いを定量的に表現するために、配向秩序度(order parameter)を定義する。最も簡単な定義は、分子の双極子の配向方向と N の相関であり、次式のように表される。

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle A \cdot N \rangle = \frac{\int_0^\pi f(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (3-1)$$

また、配向秩序度 Φ は次式により定義される。ここで、 $f(\theta)$ は配向分布関数を示す。

$$\Phi = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{\int_0^\pi f(\theta) \left[\frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi f(\theta) \sin \theta d\theta} \quad (3-2)$$

例えば、 $f(\theta)$ が $\theta = 0, \pi$ (parallel alignment) でピークを持つとすると、 $\cos \theta \rightarrow \pm 1$ となり、 $\Phi = 1$ となる。 $\theta = \pi/2$ でピークとなる場合には、 $\cos \theta \rightarrow 0$ となり、 $\Phi = -1/2$ となるが、これは物理的には考えにくい。もし、分子配向が完全にランダムの場合には、 $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ で、配向秩序度 $\Phi = 0$ である。

また、ゲスト分子の双極子の向きの程度を示す量 $\langle \cos \theta \rangle$ は、次式で与えられる。

$$\langle \cos \theta \rangle = \coth a - \frac{1}{a} = L(a) \quad (3-3)$$

ここで、 $a = \mu E_d / kT$ 、 μ は永久双極子モーメント、 E_d は外部電界、 $L(a)$ はランジュバン(Langevin)関数である。 $L(a)$ は無次元のポーリング電界 a の増大につれて 1 に近づく関数である。式(3-3)より、 a が十分大きい場合、すなわち非常に大きな永久双極子モーメントを有するか、もしくは極めて大きな印加電界により、双極子の配向が全て電界に平行になることを示している。

3-2-2 分子配向と非線形光学定数の関係

等方性媒質内に極性分子(分子内に電子供与基および授与基を有する分子内電荷移動化合物; $A-\pi-D$)が含まれる物質は、ポーリングにより無限の鏡映面を有する対称軸をもち、その対称性は ∞mm あるいは $C_{\infty v}$ と表される。

∞mm 対称性を有する電界配向膜では、0でない2次の非線形感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}$ のテンソル成分は、透明領域におけるKleinman則により $\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{zxx}^{(2)}$ である。

非線形感受率 $\chi_{ijk}^{(2)}$ と分子オーダでの超分子分極率 β の関係は、超分子分極率の主な成分を $\beta = \beta_{zzz}$ と仮定し、局所場の補正項を考慮に入れると、配向ガスモデル(oriented gas model)により次式で表される。

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N f_i(\omega_3) f_j(\omega_1) f_k(\omega_2) O(\theta, \phi) \quad (3-4)$$

ここで、 N は単位体積当たりの配向分子数、 f は隣接分子の寄与による局所場補正係数、 $O(\theta, \phi)$ は配向関数である。配向秩序度を考慮に入れた非線形光学定数(d 定数)と超分子分極率 β の関係は次式で表される。

$$d_{33} = \frac{1}{2} N \beta f_z^2(\omega) f_z(2\omega) \langle \cos^3 \theta \rangle = \frac{1}{2} N \beta f_z^2(\omega) f_z(2\omega) L_3(a) \quad (3-5)$$

$$d_{31} = \frac{1}{2} N \beta f_x^2(\omega) f_z(2\omega) \frac{1}{2} [L_1(a) - L_3(a)] \quad (3-6)$$

ここで、3次のランジュバン関数 $L_3(a)$ は電場、双極子モーメントの値が大きくなるにつれて増大する。通常、双極子モーメントの値は数デバイ(Debye:D)であり、通常の電場では得られる配向秩序度は小さい。

電場および双極子モーメントが小さい場合($a \ll 1$)には式(3-5), (3-6)は次のように簡略化できる。

$$d_{33} = \frac{1}{2} N \beta f_z^2(\omega) f_z(2\omega) \langle \cos^3 \theta \rangle \approx \frac{1}{2} N \beta f_z^2(\omega) f_z(2\omega) \frac{\mu E}{5kT} \quad (3-7)$$

$$d_{31} \approx \frac{1}{2} N \beta f_x^2(\omega) f_z(2\omega) \frac{\mu E}{15kT} \quad (3-8)$$

式(3-7), (3-8)より非線形光学定数のテンソル成分の比は、 $d_{33} = 3d_{31}$ となることが分かる。

3-2-3 コロナポーリング法による分子配向^[10-13]

非線形感受率において奇数次の項($\chi^{(1)}, \chi^{(3)} \dots$)による非線形光学効果は全ての物質に対して現れるが、偶数次($\chi^{(2)}, \chi^{(4)} \dots$)のものは、非線形材料として用いられる分子集合体や結晶の構造が反転対称性を有する物質に対しては現れない。

本研究で主に使用するような高分子低分子系材料をスピンコーティング法などにより薄膜化したとき、通常系中の双極子は無配向すなわち反転対称性を有しているため、2次の非線形性を示さない。したがって、外部から高い電圧を印加し、薄膜中の双極子を同一方向に配向して非中心対称構造を付与するポーリング処理が必要となる。

ポーリングには、主にコロナポーリング(corona-poling)が用いられている^[14;15]。コロナポーリングとは、コロナ放電により生じた空気のイオンが試料の表面に堆積し、その電荷による電界で薄膜中の双極子を配向させるものである。コロナポーリングを行う際に、薄膜試料は温度制御されており、電圧印加により通常数 μA 程度の通電が観測される。コロナポーリングでは試料の導電率を考慮すれば、電極を試料面に直接設ける必要もなく、非常に簡便な分子配向処理法である。

電界配向膜は屈折率の異方性あるいは吸収変化や二次非線形光学応答を調べることにより、分子配向を評価できる。非線形分子はポーリングすることにより吸光度の減少が観測される。吸光度の減少(hypochromic shift)は、非線形分子が印加

電界方向(膜厚方向)に配向されることにより、吸収断面積が減少するためである。

分子の配向の度合いを評価する量として、次の配向秩序度(order parameter; Φ) が用いられる。

$$\Phi = \frac{1}{2} (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0} \quad (3-9)$$

ここで、 A_0, A_{\perp} はそれぞれポーリング前、ポーリング後の吸収ピークを示す。式(3-9)で与えられるように、試料の吸光度を測定することによって分子配向の度合いを知ることができる。双極子が完全に電界印加方向に配向されていれば $\Phi = 1$ となり、双極子がランダムな状態にある場合には、 $\Phi = 0$ となる。本研究においても、吸光度測定によって配向秩序度 Φ を測定することにより、分子の配向度を評価した。

コロナポーリングにより配向した双極子はガラス転移温度以下でもわずかながら脱配向し、徐々に二次非線形性を失ってゆく。ガラス転移温度以上では、自由体積(free volume)が大きくなるので分子運動が盛んになると考えられる^[6]。自由体積は試料の実体積から電子雲などの広がりによる試料の体積を差し引いた残りの部分である。この値は試料の温度降下の条件によっても異なる。ガラス転移温度以上から室温まで急冷すると、自由体積が相対的に大きいまま凍結される。したがって、高分子などに導入された非線形分子は速く脱配向すると考えられる。この考え方によれば、ガラス転移温度近傍で十分熱処理しながらポーリングを行い、ゆっくりと冷却すれば配向した状態で自由体積を少なくすることができ、その結果、室温における脱配向が少なくなると考えられる。

§3-3 回転式メーカー・フリッジ法による非線形性の評価

3-3-1 メーカー・フリッジ法^[17]

第二高調波発生(SHG)に寄与する2次の非線形光学定数(d定数)の正確な評価には、位相整合の可否に関わらず、非線形光学結晶からのメーカー・フリッジを測定する方法が用いられる。本研究で用いている有機非線形光学材料を添加した電界配向膜においても、非線形光学定数の測定にはメーカー・フリッジ法が適応できる。回転式メーカー・フリッジ法は、試料を回転させることによって、実効的な光路長を変化させることにより透過高調波強度のフリッジパターンを測定する方法である。メーカー・フリッジ法は通常、LiNbO₃, KDP, 水晶など、すでに絶対測定が行われたことのある結晶を参照試料として用い、相対的な測定値から非線形光学定数を求める。

本研究で主に用いている有機非線形光学材料は、可視領域に吸収が存在するため、高調波の波長帯に吸収が存在する。このため、吸収による影響を考慮に入れた非線形光学定数の評価が必要となる。以下、高調波の波長域において吸収が存在する場合の、回転式メーカー・フリッジによる電界配向膜の非線形光学定数の評価方法について記述する。

3-3-2 高調波出力光強度^[18]

Fig.3-2に示すように、ガラス基板上に形成された電界配向膜に、基本波を入射角 θ で入射し、Y-cutされた水晶を基準試料として非線形光学定数を評価する場合について考える。高調波の波長域に吸収がある場合、M.A.Mortazaviら^[15]、S.Esselin^[19]およびF.R.Oreら^[20]によれば、試料からの高調波強度は試料内での多重反射を無視すると次式により与えられる。但し、試料は等方性媒質の場合である。

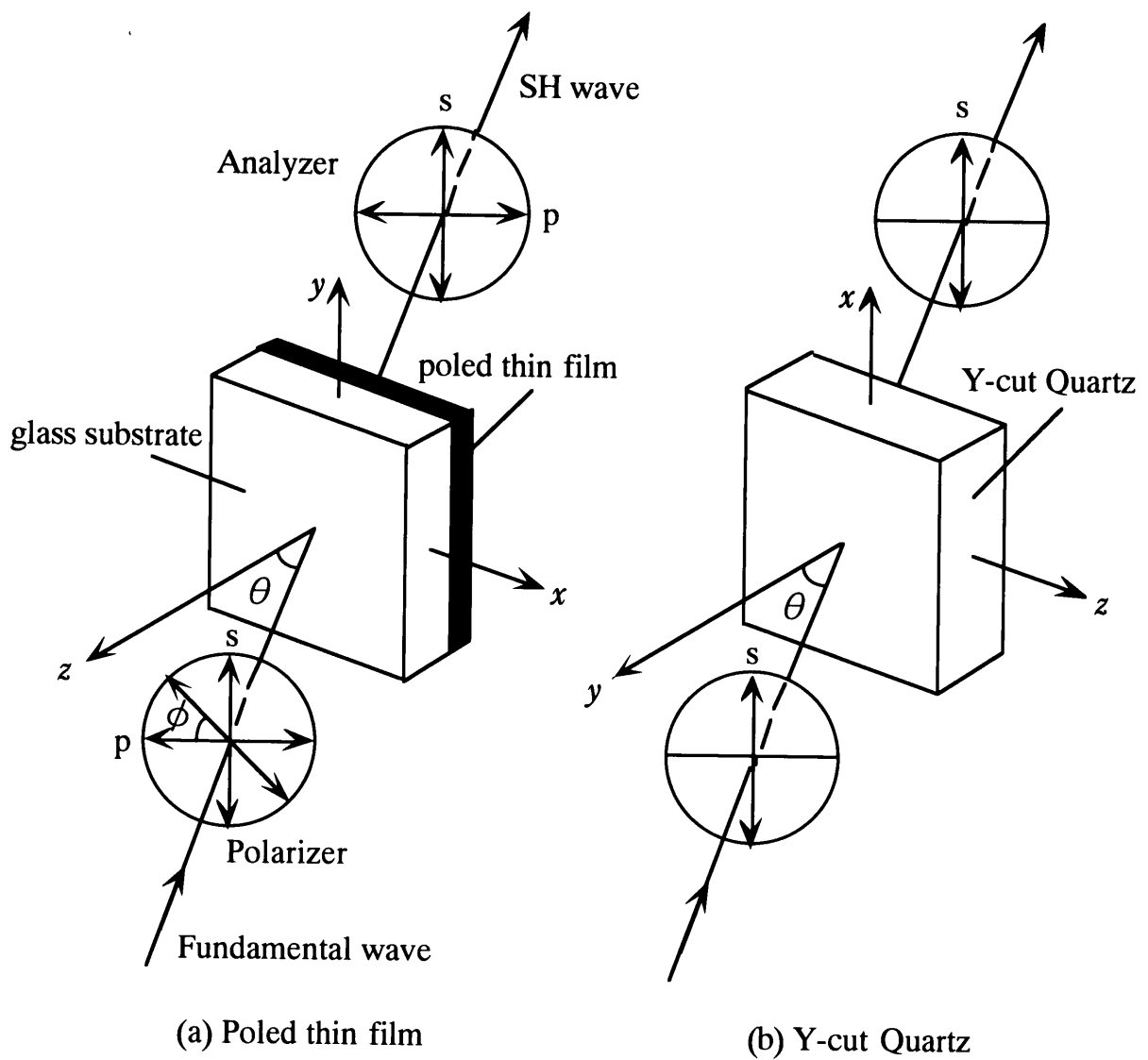


Fig.3-2 Incidence of fundamental wave into samples and observation of second-harmonic wave for rotational Maker-Fringes.
 (a) Poled thin film. (b) Y-cut quartz of reference.

$$I_{2\omega} = \frac{8\pi^2 L^2 d_{\text{eff}}^2 I_{\omega}^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega} \lambda_{\omega}^2 \epsilon_0 c} \left| \frac{\sin(\Psi - i\chi)}{\Psi - i\chi} \right|^2 \exp(-2\chi) T$$

$$= \frac{8\pi^2 L^2 d_{\text{eff}}^2 I_{\omega}^2 (\sin^2 \Psi \cosh^2 \chi + \cos^2 \Psi \sinh^2 \chi)}{n_{\omega}^2 n_{2\omega} \lambda_{\omega}^2 \epsilon_0 c (\Psi^2 + \chi^2)} \exp(-2\chi) T$$
(3-10)

ϵ_0 : 真空中の誘電率

c : 真空中の光速

L : 試料の膜厚

λ_{ω} : 基本波波長

n_{ω} : 基本波に対する屈折率

$n_{2\omega}$: 高調波に対する屈折率

I_{ω} : 入射基本波強度

T : 透過因子

Ψ はメーカー・フリンジの振動成分に寄与し、次式によって与えられる。

$$\Psi = \frac{\Delta k L}{2} = \frac{2\pi L (n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} - n_{\omega} \cos \theta_{\omega})}{\lambda_{\omega}}$$
(3-11)

ここで、 $\theta_{\omega}, \theta_{2\omega}$ はそれぞれ基本波および高調波に対する試料内での屈折角であり、 $\theta_{\omega} = \sin^{-1}(\sin \theta / n_{\omega}), \theta_{2\omega} = \sin^{-1}(\sin \theta / n_{2\omega})$ で表される。 $\theta_{\omega} = \theta_{2\omega} = 0^{\circ}$ の場合には、コヒーレンス長 L_c を用いて、

$$\Psi(0^{\circ}) = \frac{2\pi L (n_{2\omega} - n_{\omega})}{\lambda_{\omega}} = \frac{\pi L}{2L_c}$$
(3-12)

となる。

電界配向膜のように試料の厚さ L がコヒーレンス長 L_c より十分小さい場合、入射角 θ に対する Ψ の変化は緩やかであり、高調波強度に細かい振動は現れないが、バルク結晶のようにコヒーレンス長に対して十分厚い試料では、高調波強度は入射角 θ によって激しく振動する。

χ は吸収因子であり、単位長当たりの吸収係数 α を用いて、次式で与えられる。

$$\chi = \frac{\alpha L}{2 \cos \theta_{2\omega}} \quad (3-13)$$

$L / \cos \theta_{2\omega}$ は試料内での高調波の光路長である。ここで、吸収係数 α は試料の吸光度 A を用いて、次式のように表される。

$$\alpha = \frac{A \log_e 10}{L} \quad (3-14)$$

式(3-10)によると、高調波強度は d 定数の2乗に比例し、入射基本波強度の2乗に比例するが、 d 定数はテンソル量であるため多数の成分を持つ。このため、どの成分がどのように非線形効果に寄与するかは、入射光と測定する高調波光の偏光に依存する。この効果を表したものが有効 d 定数であり、次式によって表される。

$$d_{\text{eff}} = |\hat{e}_{2\omega} \cdot \mathbf{d} : \hat{e}_\omega \hat{e}_\omega| \quad (3-15)$$

ここで、 \mathbf{d} は d テンソルを表し、 $\hat{e}_\omega, \hat{e}_{2\omega}$ はそれぞれ、試料内部の基本波と高調波の電界方向の単位ベクトルである。

電界配向膜の場合には、 ∞mm の対称性をもつため、 \mathbf{d} テンソルは、

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3-16)$$

と、0でない3個の独立した成分を持つ。これらのうち、最大成分は d_{33} であり、吸収が存在する領域ではKleinmanの対称性が成り立たず、 $d_{31} \neq d_{15}$ である。基板平面に対して垂直方向に分子配向した電界配向膜はZ-cutに相当する。式(3-16)の \mathbf{d} テンソルを用いる時は、式(3-15)の $\hat{e}_\omega \hat{e}_\omega$ は $[e_{x\omega}^2, e_{y\omega}^2, e_{z\omega}^2, 2e_{y\omega}e_{z\omega}, 2e_{z\omega}e_{x\omega}, 2e_{x\omega}e_{y\omega}]$ であることから次式となる。

$$d_{\text{eff}} = 2d_{15} (e_{z\omega} e_{x\omega} e_{x2\omega} + e_{y\omega} e_{z\omega} e_{y2\omega}) + [d_{31} (e_{x\omega}^2 + e_{y\omega}^2) + d_{33} e_{z\omega}^2] e_{z2\omega} \quad (3-17)$$

Fig.3-2(a)に示すように薄膜試料に基板側から入射角 θ で基本波を入射した場合には、p偏光およびs偏光の基本波入射について考察する必要がある。p偏光およびs偏光に対する、電界方向単位ベクトルは次式により与えられる。

$$\hat{e}_{\omega} = (e_{x\omega}, e_{y\omega}, e_{z\omega}) = \begin{cases} (-\cos \theta_{\omega}, 0, \sin \theta_{\omega}) & p\text{-polarized} \\ (0, 1, 0) & s\text{-polarized} \end{cases} \quad (3-18)$$

$$\hat{e}_{2\omega} = (e_{x2\omega}, e_{y2\omega}, e_{z2\omega}) = \begin{cases} (-\cos \theta_{2\omega}, 0, \sin \theta_{2\omega}) & p\text{-polarized} \\ (0, 1, 0) & s\text{-polarized} \end{cases} \quad (3-19)$$

p偏光の基本波を入射し、高調波のp偏光成分を観測する場合には、有効非線形光学定数 d_{eff}^{p-p} は d_{33}, d_{31}, d_{15} 3成分を含んだ次式により与えられる。

$$d_{\text{eff}}^{p-p} = |2d_{15} \sin \theta_{\omega} \cos \theta_{\omega} \cos \theta_{2\omega} + (d_{31} \cos^2 \theta_{\omega} + d_{33} \sin^2 \theta_{\omega}) \sin \theta_{2\omega}| \quad (3-20)$$

また、s偏光の基本波を入射して高調波のp偏光成分を観測する場合は、

$$d_{\text{eff}}^{s-p} = |d_{31} \sin \theta_{2\omega}| \quad (3-21)$$

と d_{31} 成分のみを含む式で表される。入射偏光角 ϕ で基本波を入射し、高調波のs偏光成分を観測する場合には、次式により、電界方向単位ベクトルおよび d_{15} 成分のみを含む有効 d 定数が与えられる。

$$\begin{aligned} \hat{e}_{\omega} &= (CT_{p\omega} \cos \phi \cos \theta_{\omega}, CT_{s\omega} \sin \phi, CT_{p\omega} \cos \phi \sin \theta_{\omega}) & \phi\text{-polarized} \\ \hat{e}_{2\omega} &= (0, 1, 0) & s\text{-polarized} \end{aligned} \quad (3-22)$$

$$d_{\text{eff}}^{\phi-s} = \left| 2d_{15} C^2 T_{s\omega} T_{p\omega} \sin \phi \cos \phi \sin \theta_{\omega} \right| \quad (3-23)$$

ただし、

$$C = \left(T_{s\omega}^2 \sin^2 \phi + T_{p\omega}^2 \cos^2 \phi \right)^{-1/2} \quad (3-24)$$

$T_{s\omega}, T_{p\omega}$ は、それぞれ基本波のs偏光およびp偏光に対する電力透過率を表し、ガラス基板側から電界配向膜に基本波を入射させる場合、

$$T_{s\omega} = \left[\frac{4n_{s\omega} \cos \theta_{s\omega} \cos \theta}{(n_{s\omega} \cos \theta_{s\omega} + \cos \theta)(n_{s\omega} \cos \theta_{s\omega} + n_{\omega} \cos \theta_{\omega})} \right]^2 \frac{n_{\omega} \cos \theta_{\omega}}{\cos \theta} \quad (3-25)$$

$$T_{p\omega} = \left[\frac{4n_{s\omega} \cos \theta_{s\omega} \cos \theta}{(n_{s\omega} \cos \theta + \cos \theta_{s\omega})(n_{\omega} \cos \theta_{s\omega} + n_{s\omega} \cos \theta_{\omega})} \right]^2 \frac{n_{\omega} \cos \theta_{\omega}}{\cos \theta} \quad (3-26)$$

と与えられる。ただし、 $n_{s\omega}$ はガラス基板の基本波に対する屈折率、 $\theta_{s\omega}$ は基本波のガラス基板中での屈折角であり、 $\theta_{s\omega} = \sin^{-1}(\sin \theta / n_{s\omega})$ で表される。また、高調波のs偏光およびp偏光に対する電力透過率は、

$$T_{s2\omega} = \left[\frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}}{n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} + \cos \theta} \right]^2 \frac{\cos \theta}{n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}} \quad (3-27)$$

$$T_{p2\omega} = \left[\frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}}{\cos \theta_{2\omega} + n_{2\omega} \cos \theta} \right]^2 \frac{\cos \theta}{n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}} \quad (3-28)$$

である。式(3-10)の透過因子 T は、次式のように与えられる。

$$T^{p-p} = T_{p\omega}^2 T_{p2\omega} \quad (3-29)$$

$$T^{s-p} = T_{s\omega}^2 T_{p2\omega} \quad (3-30)$$

$$T^{\phi-s} = \left(T_{s\omega} \sin^2 \phi + T_{p\omega} \cos^2 \phi \right)^2 T_{s2\omega} \quad (3-31)$$

ただし、 T^{p-p} はp偏光の基本波を入射して、高調波のp偏光成分を観測する場合、

T^{s-p} はs偏光の基本波を入射して、高調波のp偏光成分を観測する場合、 T^{p-s} は入射偏光角 ϕ の基本波を入射して、高調波のs偏光成分を観測する場合の透過因子を表す。

本研究で基準試料として使用したのはY-cutされた水晶で、Fig.3-2(b)に示すようにx軸を回転軸とした。水晶は点群32の三方晶系に属し、 d テンソルは次のようになっている。

$$\begin{bmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3-32)$$

水晶にs偏光の基本波を入射し、高調波のs偏光成分を観測するとき、有効 d 定数は次式で表される。

$$d_{\text{eff}}^{\text{ref}} = |d_{11} e_{x\omega} e_{x\omega} e_{x2\omega}| = d_{11} \quad (3-33)$$

この d_{11} を基準として、電界配向膜の d テンソル成分を評価することができる。水晶の場合の透過因子 T_q は、基本波および高調波の電力透過率、

$$T_{q\omega} = \left(\frac{2 \cos \theta}{n_{q\omega} \cos \theta_{q\omega} + \cos \theta} \right)^2 \frac{n_{q\omega} \cos \theta_{q\omega}}{\cos \theta} \quad (3-34)$$

$$T_{q2\omega} = \left(\frac{2n_{q2\omega} \cos \theta_{q2\omega}}{n_{q2\omega} \cos \theta_{q2\omega} + \cos \theta} \right)^2 \frac{\cos \theta}{n_{q2\omega} \cos \theta_{q2\omega}} \quad (3-35)$$

を用いて、

$$T_q = T_{q\omega}^2 T_{q2\omega} \quad (3-36)$$

で与えられる。ここで、 $n_{q\omega}, n_{q2\omega}$ および $\theta_{q\omega}, \theta_{q2\omega}$ はそれぞれ基本波及び高調波に対

する水晶の常光屈折率と水晶内での光波の屈折角を表す。

式(3-11)より、電界配向膜のように試料厚さがコヒーレンス長より十分小さい場合、吸収を無視すれば、

$$I_{2\omega} \propto \sin^2 \Psi \approx \Psi^2$$

$$= \left[\frac{2\pi L (n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} - n_{\omega} \cos \theta_{\omega})}{\lambda_{\omega}} \right]^2 \quad (3-37)$$

となり、入射角 θ に対する高調波強度に微細な振動(フリンジ)は現れず、薄膜の厚さの2乗に依存することが分かる。また、 $\theta = 0^\circ$ では $d_{\text{eff}} = 0$ となるため、高調波出力光強度は0となる。水晶の場合、入射角 θ に対する高調波出力光強度は、厚さがコヒーレンス長より十分厚いため、入射角 θ によって激しく振動し、 $\theta = 0^\circ$ 付近でピーク値をとる。

3-3-3 非線形光学定数の評価方法

電界配向膜の非線形光学定数(d 定数)は、試料と水晶の高調波出力の最大値を比較することにより、測定・評価することが可能である。

水晶におけるピーク高調波出力は、 $\theta = 0^\circ$ におけるフリンジの包絡線とほぼ一致するため、式(3-10)において $\theta = 0^\circ, \chi = 0$ と置き、振動項 $\sin^2 \Psi$ を除いた次式で与えられる。

$$I_{q2\omega}(0^\circ) = \frac{4d_q^2 l_q^2 T_q(0^\circ)}{\pi^2 n_{q\omega}^2 n_{q2\omega}} \quad (3-38)$$

ただし、 d_q は水晶の有効 d 定数($= d_{11}$)であり、水晶の基本波におけるコヒーレンス長 l_q は次式で与えられる。

$$l_{qc} = \frac{\lambda_{\omega}}{4(n_{q2\omega} - n_{q\omega})} \quad (3-39)$$

同じ強度の基本波を入射した場合、電界配向膜と基準試料の高調波出力のピーク値の比 $I_{2\omega}(\theta)/I_{q2\omega}(0^\circ)$ は、次式によって与えられる。

$$\frac{I_{2\omega}(\theta)}{I_{q2\omega}(0^\circ)} = \frac{\pi^2 L^2}{4l_{qc}^2} \left(\frac{d_{eff}}{d_q} \right)^2 \frac{n_{q\omega}^2 n_{q2\omega} T \sin^2 \Psi \cosh^2 \chi + \cos^2 \Psi \sinh^2 \chi}{n_{\omega}^2 n_{2\omega} T_q} \frac{\chi}{\Psi^2 + \chi^2} \exp(-2\chi) \quad (3-40)$$

以上より、電界配向膜と水晶の非線形光学定数の比 d_{eff}/d_q は、次式となる。

$$\frac{d_{eff}}{d_q} = \frac{2l_{qc} n_{\omega} n_{2\omega}^{1/2}}{\pi L n_{q\omega} n_{q2\omega}^{1/2}} \left[\frac{I_{2\omega}(\theta) T_q}{I_{q2\omega}(0^\circ) T \sin^2 \Psi \cosh^2 \chi + \cos^2 \Psi \sinh^2 \chi} \frac{\Psi^2 + \chi^2}{\chi} \right]^{1/2} \exp \chi \quad (3-41)$$

基本波波長に波長1064nmのNd:YAGレーザを使用する場合、水晶の屈折率 $n_{q\omega} = n_{q\omega}^o = 1.53412, n_{q2\omega} = n_{q2\omega}^o = 1.54702$ および $d_q = d_{11} = 0.5 \text{ pm/V}$ は既知であり、水晶を基準試料として相対的に電界配向膜の有効非線形光学定数 d_{eff} が求められる。

電界配向膜の独立な d テンソル成分 d_{15}, d_{31}, d_{33} は、高調波の波長領域に吸収が存在する場合は、全て異なる値を示す。これら独立な3成分を評価するためには、以下のような測定を行えばよい。

- ①s偏光の基本波を入射し、高調波のp偏光成分を測定して d_{31} を求める
- ②偏光角 ϕ の基本波を入射し、高調波のs偏光成分を測定して d_{15} を求める
- ③p偏光の基本波を入射し、高調波のp偏光成分を測定して、①②の d_{31}, d_{15} を用いて d_{33} を決定する

Fig.3-3に回転式メーカ・フリッジの測定光学系を示す。偏光子および $\lambda/2$ 波長板で基本波の入射偏光角を設定して、IR pass filterを用いてレーザや偏光子などで発生する高調波をカットした後、球面レンズ($f=200\text{mm}$)で絞って、回転ステージ

上の試料に入射する。試料を透過後、基本波を減衰させるために硫酸銅水溶液セル(透過率:0.138%(1064nm), 89.8%(532nm))を用いた。検光子で測定する高調波の偏光角を設定し、532nmのBand pass filter (半値幅3.3nm, 最大透過率77%)を通し、基本波をカットして高調波成分のみを光電子増倍管(Hamamatsu Photonics R268)で検出して、得られた任意の偏光の高調波成分をデジタルストレージスコープで平均化して測定を行う。平均化処理は、基本波光源の出力変動に伴う高調波信号の変動を防ぐためである。

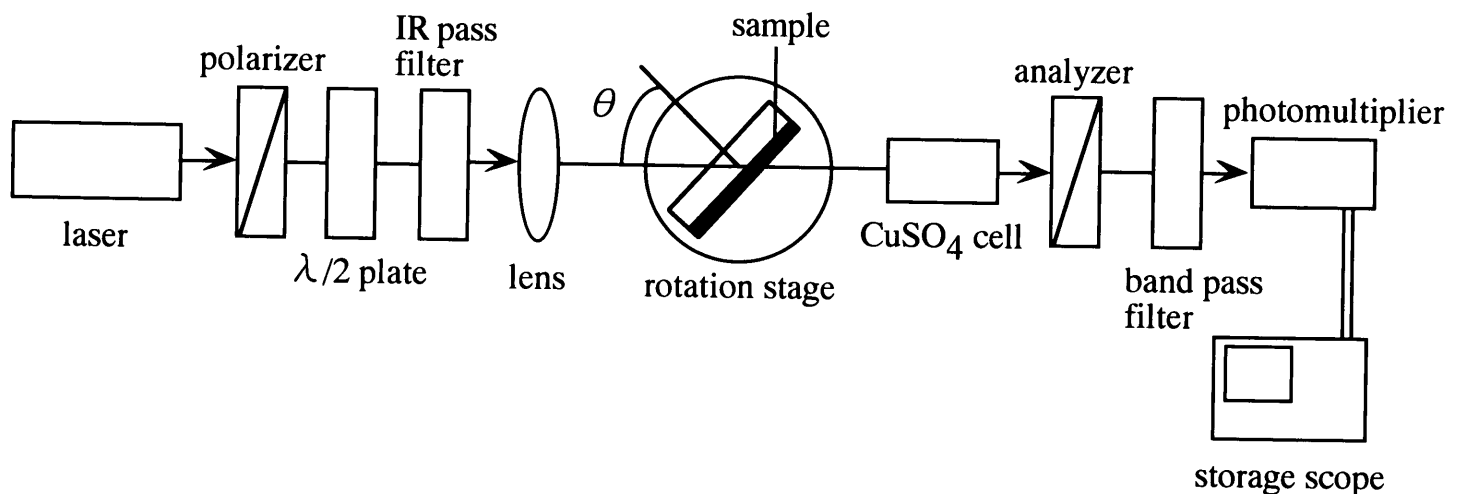


Fig.3-3 Schematic diagram of experimental setup for measurement of rotational Maker-Fringe.

- [1] D. J. Williams, "Nonlinear optical properties of guest-host polymer structures" , Nonlinear optical properties of organic molecules, **1**, 405 (1987).
- [2] D. J. Williams, "Organic polymeric and non-polymeric materials with large optical nonlinearities" , Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **23**, 690 (1984).
- [3] A. Peterlin, and H. A. Stuart, "Über die bestimmung der grobe und form, sowie der elektrischen, optischen und magnetischen anisotropie von submikroskopischen teilchen mit hilfe der kunstlichen doppelbrechung und der inneren reibung" , Zeitschrift fur Physik, **Bd.112**, 129 (1939).
- [4] H. L. Hampsch, J. M. Torkelson, S. J. Bethke, and S. G. Grubb, "Second harmonic generation in corona poled, doped polymer films as a function of corona processing" , J. Appl. Phys., **67**, 1037 (1990).
- [5] K. Izawa, N. Okamoto, and O. Sugihara, "Stable and large second harmonic generation in sol-gel processed poled silica waveguides doped organic azo dye" , Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 807 (1993).
- [6] M. G. Kuzyk, K. D. Singer, H. E. Zahn, and L. A. King, "Second-order nonlinear-optical tensor properties of poled films under stress" , J. Opt. Soc. Am., **B6**, 742 (1989).
- [7] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, R. A. Henry, J. M. Hoover, and G. A. Lindsay, "Second-order nonlinear optical properties of poled coumaromethacrylate copolymers" , Appl. Phys. B, **53**, 287 (1991).
- [8] G. L. J. A. Rikken, C. J. E. Seppen, S. Nijhuis, and E. W. Meijer, "Poled polymers for frequency doubling of diode lasers" , Appl. Phys. Lett., **58**, 435 (1991).
- [9] K. D. Singer, J. E. Sohn, and S. J. Lalama, "Second harmonic generation in poled polymer films" , Appl. Phys. Lett., **49**, 248 (1986).
- [10] S. Bauer, "Pyroelectrical investigation of charged and poled nonlinear optical polymers" , J. Appl. Phys., **75**, 5306 (1994).

- [11] P. M. Blanchard, and G. R. Mitchell, "Localized room temperature photo-induced poling of azo-dye-doped polymer films for second-order nonlinear optical phenomena", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **26**, 500 (1993).
- [12] O. Sugihara, H. Nakayama, H. Okamoto, and T. Sakakibara, "Nonlinear optical properties of poled polymer of phenoxy resin containing α -cyano unsaturated carboxylate", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L321 (1994).
- [13] H. Takebe, P. G. Kazansky, P. S. J. Russell, and K. Morinaga, "Effect of poling conditions on second-harmonic generation in fused silica", *Opt. Lett.*, **21**, 468 (1996).
- [14] 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, "Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films", *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1800 (1988).
- [15] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, and S. T. Kowel, "Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures", *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 733 (1989).
- [16] 日本化学会, "非線形光学のための有機材料", 1992年, 学会出版センター.
- [17] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, "Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics", *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 21 (1962).
- [18] N. Okamoto, Y. Hirano, and O. Sugihara, "Precise estimation of nonlinear-optical coefficients for anisotropic nonlinear films with $C_{\infty v}$ symmetry", *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 2083 (1992).
- [19] S. Esselin, P. L. Barny, P. Robin, D. Broussoux, J. C. Dobois, J. Raffy, and J. P. Pocholle, "Second harmonic generation in amorphous polymers", *SPIE Proc.*, **971**, 120 (1988).
- [20] F. R. Ore Jr., L. M. Hayden, G. F. Sauter, P. L. Pasillas, J. M. Hoover, R. A. Henry, and G. A. Lindsay, "Electro-optic properties of new nonlinear side-chain polymers", *SPIE Proc.*, **1147**, 26 (1989).

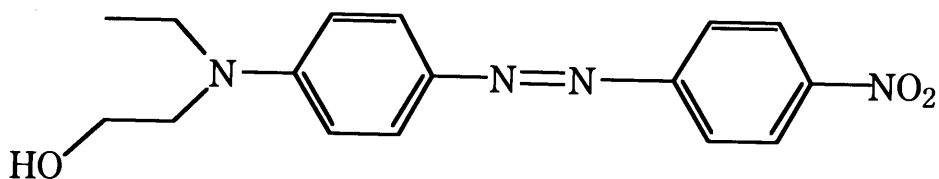
第4章 アゾ系色素添加電界配向シリカ薄膜の非線形光学特性

§4-1 緒言

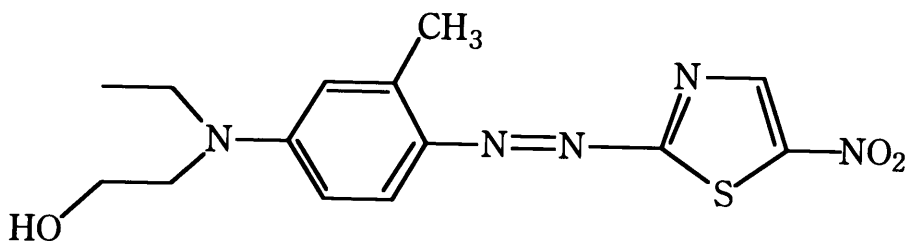
本章では、低温ガラス合成法であるゾル-ゲル法を用いて、アゾ系色素を添加した電界配向薄膜の非線形光学特性について記述する。シリカネットワーク中に非線形分子を高濃度に添加する事により非線形光学定数を増大させ、熱的・時間的に安定な非線形特性を発現させた。以下、4-2節ではアゾ系有機非線形光学材料の物性について記述し、4-3節ではゾル-ゲル法を用いた色素添加電界配向膜の作製、非線形光学特性および電子ビーム照射による非線形性消去に関して記述する。

§4-2 アゾ系有機非線形光学材料の物性

本研究で使用した有機非線形光学材料は、アゾ系色素であるDisperse Red 1; DR1(Aldrich34,420-6)および(5-Nitrothiazolyl-2-azo-[2'-methyl-4'-{N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)}-aminobenzene]; TA)の二種類の色素である。各色素の構造式をFig.4-1に示す。



(a) Disperse Red 1; DR1



(b) Thiazole Azo; TA

Fig.4-1 Structural formula of azo-type nonlinear optical materials.
(a) Disperse Red 1; DR1 (b) Thiazole Azo; TA.

各有機非線形材料の吸収スペクトルの測定には、極性溶媒エタノールを用い、分光光度計(Hitachi U-2000)を用いて測定を行った。色素のメルティング・ポイントの測定にはDSC (Differential Scanning Calorimeter: 示差走査熱量計)を用いた。基本波光源としてNd:YAGレーザー(1064nm)を用いた場合、それぞれの色素は高調波波長(532nm)に大きな吸収が存在する。このため、共鳴領域における2次の超分子分極率の評価を行う必要がある。本研究では、PPP-MO法を用いて共鳴領域(高調波波長532nm)における2次の超分子分極率の計算を行い評価した。Table 4-1に各色素の分子量 M_w 、吸収ピーク波長 λ_{max} 、吸収カットオフ波長 λ_{cutoff} 、モル吸光係数 ϵ 、メルティングポイント T_m 、2次の超分子分極率 β を示す。

Table 4-1. Typical characteristics of azo-type nonlinear chromophores.

	Disperse Red 1 (DR1)	Thiazole Azo (TA)
Molecular weight ; M_w	314.34	335.38
Peak absorption wavelength; λ_{max}	481 nm	590 nm
Cutoff absorption wavelength; λ_{cutoff}	628 nm	700 nm
Molar absorption coefficient; ϵ (at peak wavelength)	$3.03 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$2.53 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Melting point; T_m	142°C	147°C
2nd-order hyperpolarizability; β	$230 \times 10^{-30} \text{ esu}$	$363 \times 10^{-30} \text{ esu}$

2次の超分子分極率 β は、テンソル量であるため多数の成分を有する。このため、どのテンソル成分が非線形効果に寄与するかは、入射光波の偏光に依存してくる。本研究では、半経験的分子軌道法(MOPAC; Ver 6.0, PM3)を用いて非線形光学材料の双極子モーメントおよび2次の超分子分極率 β のテンソル成分の計算を行った。計算を行う際に、KeywordとしてPRESIZE(収束判定条件を厳しくする), XYZ(XYZ座標系を用いて計算を進める), VECTORS(最終固有ベクトルの表示), BONDS(最終結合次数行列の出力), POLAR(1次、2次、3次の分極率の計算)を用いた。MOPACで計算される双極子モーメントおよび超分極率は、真空中における静電界($\omega = 0$)に対する応答として定義されている。DR1, TAともに双極子モーメントの方向はアクセプタである-NO₂からドナーである-NRR'の方向であり、双極子モーメントの大きさは、DR1で7.9 Debye、TAで8.1 Debyeと計算された。2次の超分子分極率 β の最大成分は β_{xxx} であり、双極子モーメントの方向と一致している。双極子モーメント方向成分の β_{xxx} の大きさは、それぞれDR1で 33.0×10^{-30} esu、TAで 49.0×10^{-30} esuであり、TAの方が1.48倍、2次の超分子分極率が大きい結果となった。このため、TAの吸収ピーク波長は長波長側にシフトしている^[1]。DR1は青色波長領域(400nm近傍)に大きな吸収が存在しているが、TAの場合、青色波長領域において吸収の谷が存在し、吸収が非常に少ないため、波長変換による青色コヒーレント光源用の材料としての応用が期待できる。

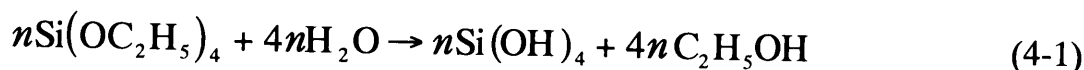
§4-3 アゾ色素添加電界配向シリカ薄膜

4-3-1 ゼル-ゲル法による色素添加シリカ薄膜の作製^[2, 3]

ゼル-ゲル法^[4]は金属の有機および無機化合物の溶液から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重合によって溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゼルとし、さらに反応を進ませてゲル化し、生成された多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶体を作成する方法である。従って、出発溶液に溶解するが化学反応で変化しない有機非線形材料であれば添加することが可能である。本研究において、ゼル-ゲル法の出発溶液中に含まれる物質は次の通りである。

- | | |
|---|-------------|
| (1) 金属アルコキシド (Si(OC ₂ H ₅) ₄) | (目的とする酸化物用) |
| (2) 水 (H ₂ O) | (加水分解用) |
| (3) 溶媒 (C ₂ H ₅ OH, (CH ₃) ₂ NCHO) | (均質溶液調整用) |
| (4) 酸 (HCl) | (触媒作用) |
| (5) 有機非線形光学材料 (DR1, TA) | (2次の非線形性) |

シリコンのアルコキシドであるテトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄; TEOS)を用いた場合、ゼル-ゲル法における反応は次のように行われる。始めに、エタノール(C₂H₅OH)を溶媒としてTEOSと水を混合し、触媒である塩酸(HCl)を加える。アルコキシド-水-酸-アルコールの出発溶液を攪拌してアルコキシドの加水分解と重縮合を行わせると、金属酸化物の粒子が生成して溶液はゼルとなり、反応が進むと全体が固まったゲルとなる。テトラエトキシシランの加水分解は次式で表される。

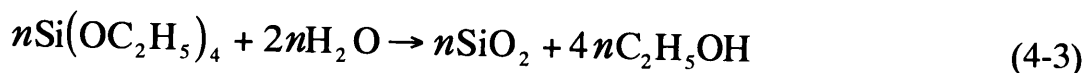


生成したSi(OH)₄は反応性に富み、次の式のように重合して≡Si-O-Si≡のつな

がったSiO₂固体となる。



したがって、差し引きとしては次式のように表される。



以上のようにして、 $n\text{SiO}_2$ というシリカのネットワークが形成されていく。この段階で得られるのは多量の溶媒を含んだ湿式ゲルであり、これを乾燥させることにより乾式ゲルとなる。この湿式ゲル体を乾燥する場合、まず、メタノールが蒸発する、このため、相対的に水の濃度が高くなる。水の表面張力 γ は72.8 dyne/cmと大きいために、ガラス基板上の薄膜に亀裂が起こり剥離が生じてしまうことがある。そこで、乾燥の最終段階まで残り、表面張力が水と比較してはるかに小さいN,N-ジメチルホルムアミド((CH₃)₂NCHO; DMF, bp=153 °C, γ =36.8 dyne/cm)を出発溶液に加えることにより、亀裂が生じることなく乾燥ゲル体を得られるようにした。ゾル-ゲル法の出発溶液の組成をTable 4-2に示す^[5]。

Table 4-2. Composition of starting solution of sol-gel processing for dye doped silica flim.

	Molar ratio
Azo-type chromophore (DR1 or TA)	C wt%
Si(OC ₂ H ₅) ₄	1.0
C ₂ H ₅ OH	1.0
(CH ₃) ₂ NCHO	1.7
H ₂ O	3.8
HCl	1.0

アゾ系色素添加電界配向シリカ薄膜の作製プロセスはFig.4-2に示すとおりである。まず始めに、有機非線形光学材料、テトラエトキシシラン、エタノールおよびジメチルホルムアミドを混合し、約70℃に加熱しながら1時間かけて攪拌・溶解させる。さらに、加水分解反応に重要な水と触媒である塩酸を加えるために35 wt%の塩酸を加えて、2分間攪拌し、加水分解反応を進めてゾル状にする。その後、アルカリ性洗浄液(MERCK, Extran MA01, alkaline)で洗浄し、70℃に加熱しておいたスライドガラス基板の上にスピニング法(2000rpm/10s, 5000rpm/1s)により薄膜を形成した後、乾燥およびベーキングを行った。乾燥・ベーキング行程において、2次非線形性を発現させるためにコロナポーリング法によりダイポールの方向を基板に対して垂直方向に揃えた。コロナポーリングは、Fig.4-3に示すようなポーリング装置を用い、12~10kVの直流電圧を印加することによりコロナ放電を生じさせた^{6) 7)}。Fig.4-4にベーキングおよびポーリングのプロセスを示す。スピニング法により薄膜を形成後、試料を70℃の温度で10分間乾燥させてから昇温およびポーリングを開始した。急激な温度変化は薄膜の剥離の原因となるため、60分間かけてオーブンの温度を150℃まで徐々に昇温した。ただし、オーブン内の温度を150℃に設定したとき、実際の試料の温度は140℃である。コロナポーリング法により高圧を印加する際、初期段階において12kVの電圧を印加するが、試料温度の上昇に伴い、陽極として用いている針電極先端のコロナ放電の状態が変化する。このため、放電の状態を一定に保つように徐々に電圧を10kVまで下げる。その後、オーブン内温度150℃で1時間ベーキングとポーリングを行った後、空冷ファンを用いて試料の温度を室温まで冷却して印加電圧を除去し、ベーキング・ポーリング行程を終了する。以上のようにして、2次非線形性を有するアゾ系色素添加電界配向シリカ薄膜を作製した。

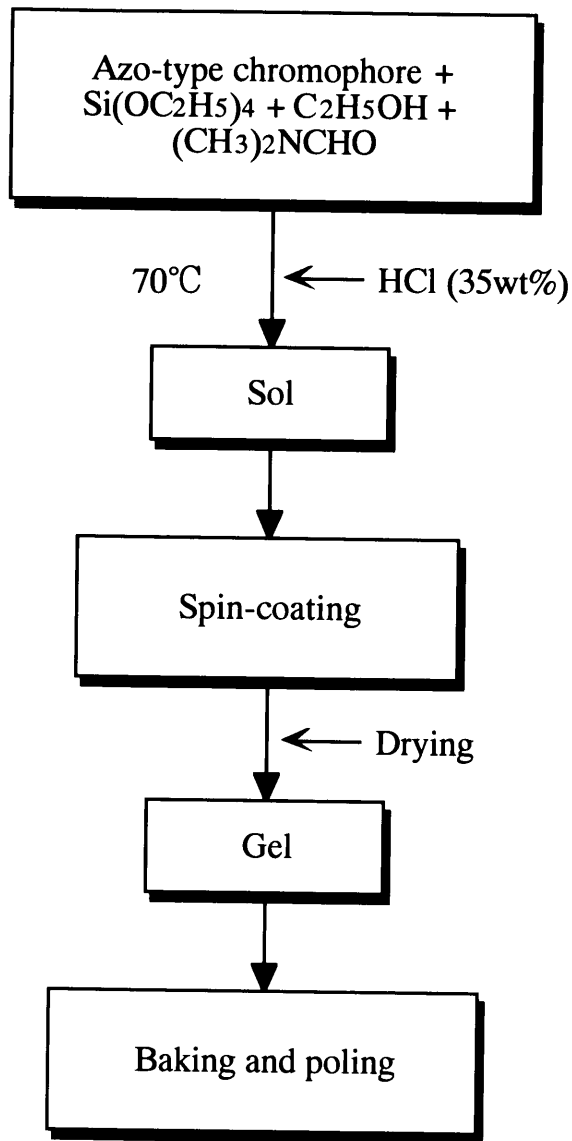


Fig.4-2 Flowchart for preparation of sol-gel processed silica film doped with azo-type chromophore.

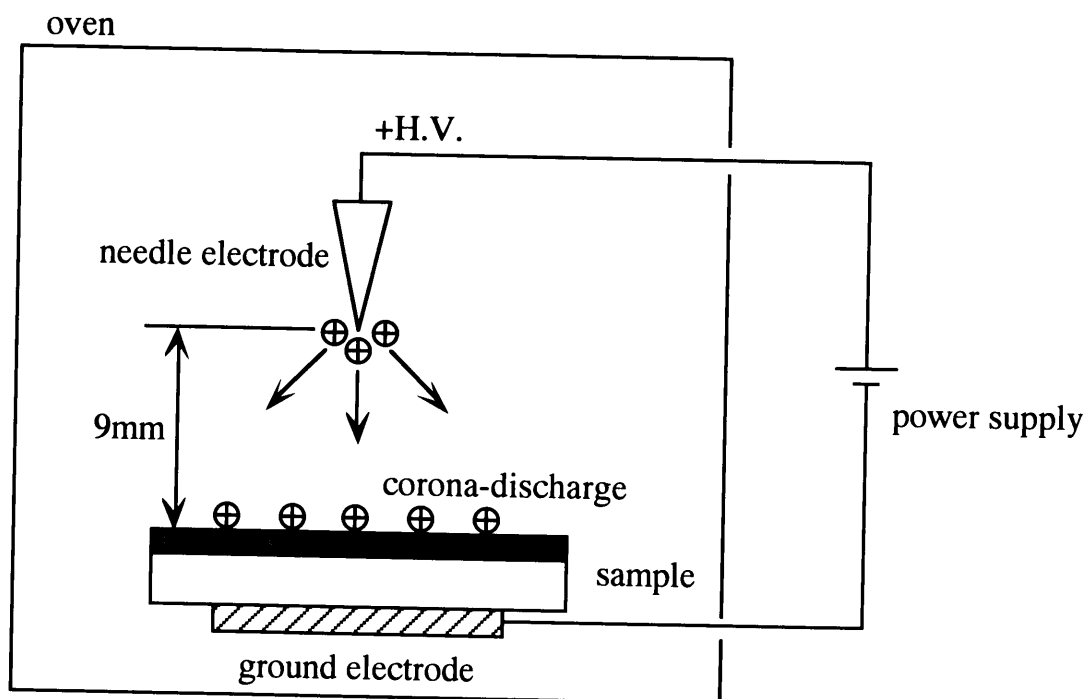


Fig.4-3 Apparatus for corona poling of needle electrode.

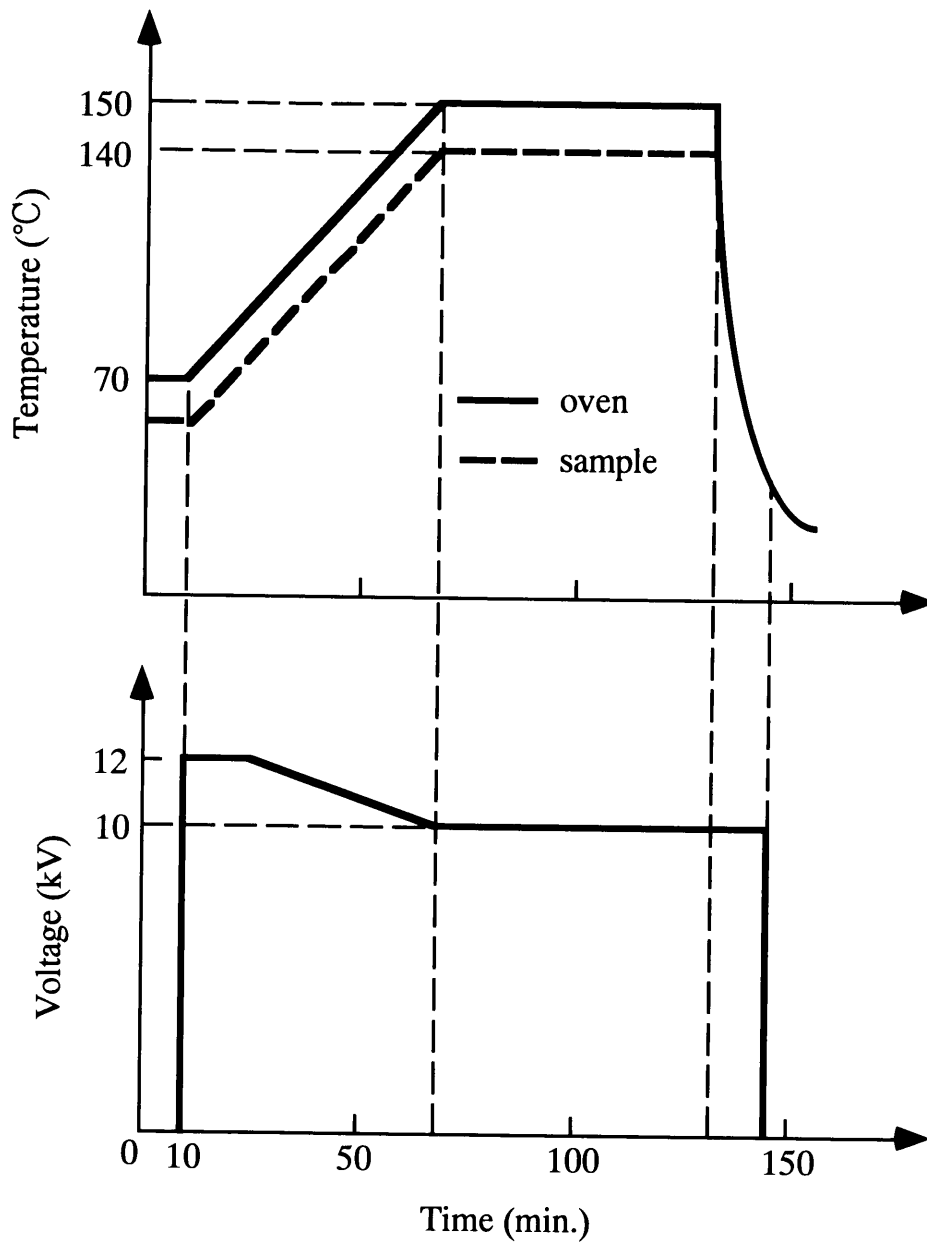


Fig.4-4 Typical patterns of temperature and applied high voltage for baking and poling processes of corona-poling method.

4-3-2 色素添加電界配向シリカ薄膜の非線形光学特性

アゾ色素添加電界配向シリカ薄膜の非線形光学定数(d 定数)の測定には、§3-3で記述した回転式メーカー・フリッジ法を用いた。基本波光源には波長1064nmのQ-switched Nd:YAGレーザー(1kHz, 90 ns pulse width; NEC SL-115H)を用いて、非線形光学定数の測定・評価を行った。アゾ色素添加電界配向シリカ薄膜は、高調波波長(532nm)に吸収が存在するためKleinman則が成り立たないため、 $d_{31} = d_{15}$ の関係は成立しない。このため、メーカー・フリッジ測定において基本波の入射偏光角および高調波の偏光成分を変化させて、独立な3成分(d_{33}, d_{31}, d_{15})の分離評価(§3-3参照)を行い、共鳴領域における非線形光学定数の評価を行った。

ゾル-ゲル法により作製したシリカのネットワーク中に非線形色素であるアゾ色素を40wt%まで単分子分散状態で添加することが可能である。ここで、添加濃度とはテトラエトキシシランのエトキシ基がすべて反応して SiO_2 となったと仮定した場合の値である。これに対して、高分子PMMA(Poly(methylmethacrylate))にアゾ色素を添加した場合、12.5wt%までしか添加することが出来ない。従って、アゾ色素添加シリカ薄膜は、非線形分子を高濃度に添加できるため、大きな非線形性が期待できる。ゾル-ゲル法により作製したDR1添加電界配向シリカ薄膜(DR1/Silica)およびTA添加電界配向シリカ薄膜(TA/Silica)の屈折率をTable4-3に示す。ここで C_0, C_1 はSellmeierの分散式における定数であり、 $n_\omega, n_{2\omega}$ はそれぞれ基本波波長(1064nm)、高調波波長(532nm)における試料の屈折率である。

メーカー・フリッジ測定において、p偏光の基本波を試料に入射し、p偏光の高調波成分を観測した場合、高調波強度は入射角 $\theta = 0^\circ$ の時に0であり、 $\theta = \pm 58^\circ$ で極大値をとるようなパターンとなった。非線形光学定数は、この測定結果をもとに基準試料である水晶の d 定数と比較することにより評価を行った。Table4-4に、回転式メーカー・フリッジ法により測定した各試料(DR1/Silica, TA/Silica)の非線形光学定数(d_{33}, d_{31}, d_{15})、および配向ガスモデル(Oriented Gas Model)を用いて計算した非線形光学定数 d_{33} の理論値を示す。

Table 4-3 Refractive index of azo dye doped silica film at a concentration of 40 wt%.

Sample	C_0	C_1	n_ω	$n_{2\omega}$
DR1/Silica	0.772	$-9.22 \times 10^{-14} m^2$	1.568	1.825
TA/Silica	0.693	$-6.42 \times 10^{-14} m^2$	1.604	1.773

Table 4-4 NLO coefficients of azo dye doped silica film at a concentration of 40 wt%.

Sample	d_{33}	d_{31}	d_{15}	$d_{33}(cal.)$
DR1/Silica	120	26	27	138
TA/Silica	154	26	17	168

unit; (pm/V)

Table 4-4に示すとおり、アゾ色素添加電界配向シリカ薄膜は極めて大きな二次非線形性を有していることが確認された。電界配向膜のテンソルの最大成分 d_{33} の測定値はDR1/Silicaで120pm/V、TA/Silicaの場合には154pm/Vと評価され、理論値と比較してよく一致している。PPP-MO法により計算したアゾ色素の二次の超分子分極率 β はTA色素の方がDR1色素よりも1.58倍大きく、また半経験的分子軌道法MOPACにより計算した比率は1.48倍である。メーカー・フリンジ法により測定した非線形光学定数 d_{33} の比率は1.28倍であり、分子軌道法により計算した分子オーダの超分子分極率の関係と比較的よく一致している。

比較として、アゾ色素を高分子PMMAに12.5wt%添加した場合の電界配向膜の非線形光学定数 d_{33} はそれぞれ、DR1/PMMA薄膜において37pm/V、TA/PMMA薄膜の場合には55pm/Vであった。この結果からも、アゾ色素添加電界配向シリカ薄膜が極めて大きな非線形性を有していることは明らかである。このように大きな非線形性を有している原因は、シリカネットワーク中に40wt%と非常に高濃度に添加できたためである。また、アゾ色素の双極子モーメントの大きさがDR1で7.9 Debye、TAで8.1 Debyeと比較的大きいため、コロナポーリング法による分子配向処理が効率的に行われたと考えられる。双極子モーメントが小さく、電場が小さい場合には、 d_{33} と d_{31} の非線形光学定数のテンソル成分比は $d_{33} = 3d_{31}$ の関係が成立する。しかし、作製したアゾ色素添加電界配向シリカ薄膜のテンソル成分比は、DR1/Silicaの場合、 $d_{33} = 4.6d_{31}$ 、TA/Silicaにおいて $d_{33} = 5.9d_{31}$ であり、この結果からも非線形分子が外部電界により効率よく、薄膜面内に対して垂直方向に分子配向していると考えられる。以上のように、アゾ色素添加電界配向シリカ薄膜は非常に大きな二次非線形性を有することを確認した。

電界配向膜において、大きな二次非線形性を有することは勿論のこと、その非線形性の熱的・時間的安定性が非常に重要となってくる。このため、アゾ色素添加電界配向シリカ薄膜および高分子PMMAを用いたアゾ色素添加電界配向高分子薄膜の非線形光学定数の安定性を測定した。熱的・時間的安定性の経時変化の測定結果をFig.4-5に示す。高分子系材料に関しては室温において経時変化を測定し、

シリカ系材料については室温(TA)および125°C(DR1)の高温状態において測定した。

高分子系材料であるDR1/PMMA, TA/PMMAはポーリングによる分子配向処理後、室温において100時間程度で初期値の40%程度まで、急激に劣化してしまう。これは、高分子PMMAのガラス転移温度 T_g が109°Cと比較的低いため生じる非線形分子の配向緩和によるものである。本研究では、分子運動を抑制するためにガラス転移温度より低い温度(100°C)で分子配向処理を行い、自由体積を小さくした。このため、40%までの劣化に抑えられたが、ガラス転移温度以上の温度で分子配向処理を行った場合には、非線形性の完全消失も起こり得る。

シリカ系材料については室温および125°C高温状態において、ポーリング処理後、1000時間にわたり非線形性の劣化は見られず、極めて安定であった。これらの特性は非線形分子の種類(DR1, TA)に関わらず、安定であることを確認した。このように、高分子系材料に比べてシリカ系材料が非線形性の安定性の面において優れている原因としては、非線形分子がポーリングによって配向されながらシリカネットワークの細孔中に閉じ込められ、ベーキング段階でこの細孔が収縮し、非線形分子が配向された状態で強く固定されるためと考えられる。

以上のように、低温ガラス合成法であるゾル-ゲル法を用いて作製したアゾ色素添加電界配向シリカ薄膜は、非線形分子を高濃度に添加することが可能であり、極めて大きな二次非線形性を発現させることが出来た。また、これらの非線形性は熱的・時間的に極めて安定な特性を有していることを確認した。

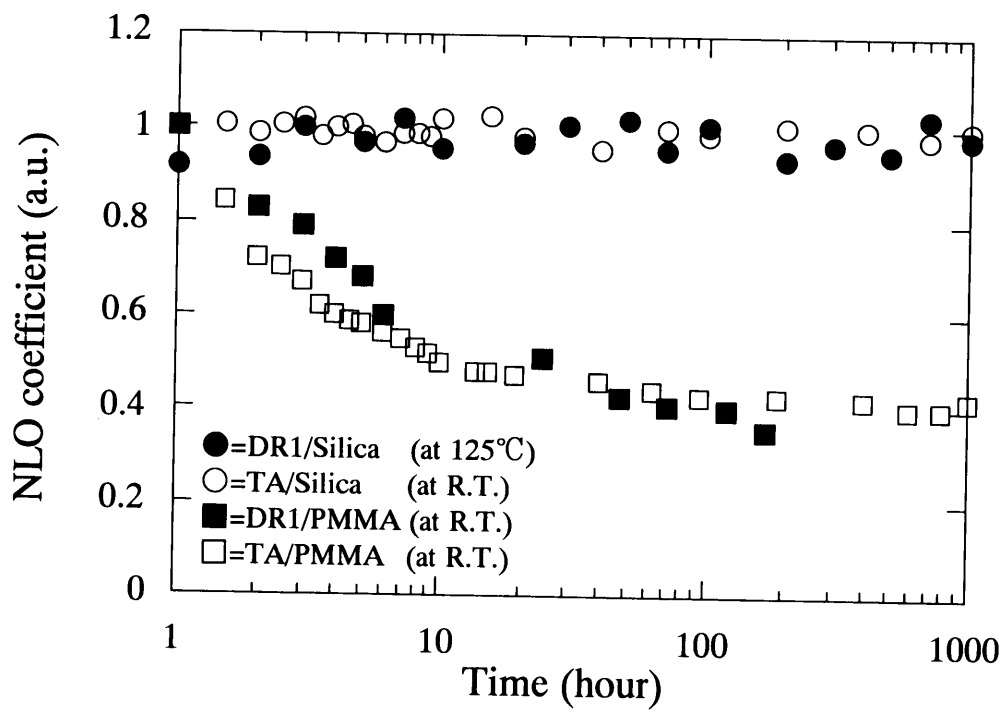


Fig.4-5 Decay of NLO coefficient of dye doped silica film and PMMA film under room temperature and 125°C.

4-3-3 電子ビーム照射による電界配向シリカ薄膜の非線形性消去

本研究では、分子配向処理を行うためにコロナポーリング法を用いているが、この方法では、非線形性分布を制御することは不可能である。このため、分子配向処理を行ったアゾ色素添加電界配向シリカ薄膜に電子ビームを直接照射し、非線形性の変化を調べた。電子ビーム直接描画法に関しては § 7-2 で詳しく記述する。

加速電圧25kV、電子線電流 $I_p=5\text{nA}$ 、電子ビーム径 $\phi=0.48\mu\text{m}$ の設定で、電子ビーム照射量を50、100、300、500、700、1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と変化させて、アゾ色素添加電界配向シリカ薄膜に電子ビームを直接照射した。ポーリングによる分子配向前後および電子ビーム照射後における試料の吸収スペクトル変化をFig.4-6に、電子ビーム照射量に対するピーク吸光度・吸収ピーク波長の変化をFig.4-7に示す。ポーリングにより非線形分子が印加電界方向に配向し、吸収断面積が減少することによる吸光度の減少(hypochromic shift)が確認された。電子ビーム照射量が50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の場合には、吸収スペクトルの変化は観測されなかったが、照射量を100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を越えて増加していくに従って吸収ピークが減少し、さらに350nm~420nm領域における吸収の増加が確認された。また、吸収ピーク波長が短波長化する傾向が見られた。これらの現象は、Fig.4-8のように電子ビーム照射によってシリカネットワーク中の一部のアゾ色素のジアゾ結合(N=N; Bond energy=100kcal/mol)の切断が起こり、*p*-NA (*p*-Nitroaniline)が生成されたためと考えられる。

SH活性のあるアゾ色素添加電界配向膜の電子ビーム照射量に対するSH強度分布を調べるために、波長1064nmのNd:YAGレーザを薄膜表面に沿って走査したときに生じる高調波強度を測定した。電子ビーム照射量を変化させた時のSH強度分布の測定結果をFig.4-9に示す。Fig.4-9中で x 座標が0~1.0mmの領域は、電子ビーム未照射箇所であり、1.0~3.0mmの領域は電子ビームを照射した箇所である。Fig.4-10に電子ビーム照射量に対する照射箇所のSH強度の変化を示す。電子ビーム照射量の増加にともない、SH強度の減少が生じていることが確認された。SH強度の減少の原因としては、電子ビームの照射によるジアゾ結合の切断に伴い

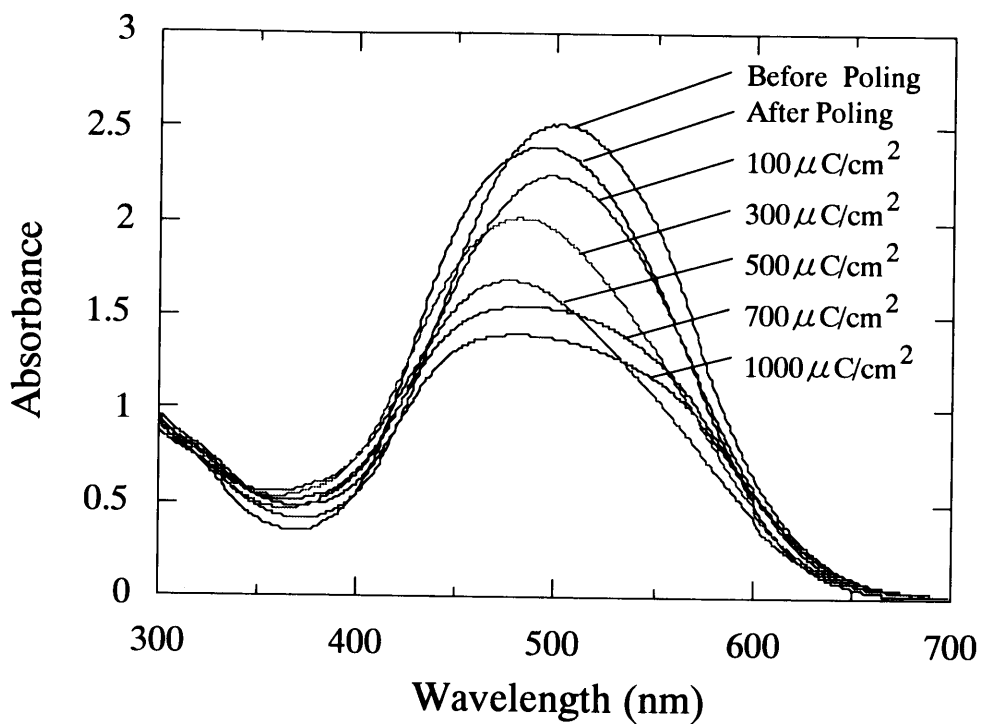


Fig.4-6 UV-visible absorption spectra of DR1/Silica film before and after poling and after electron-beam irradiation.

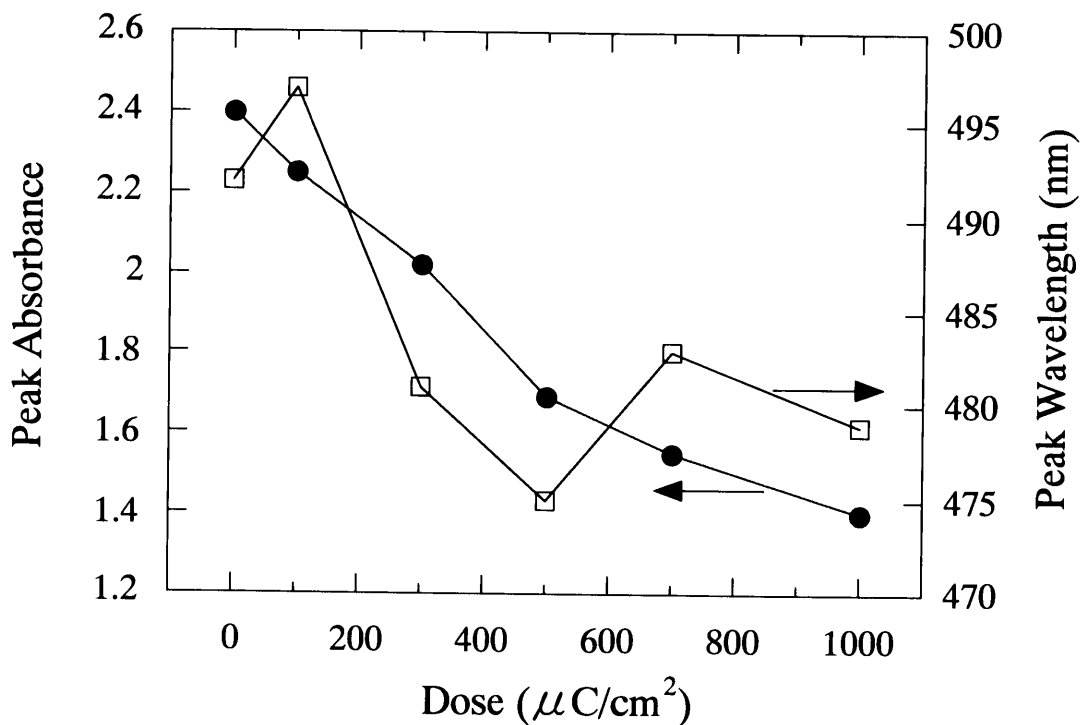


Fig4-7 Dependence of peak absorbance and peak wavelength versus electron-beam dose for DR1 doped silica film.

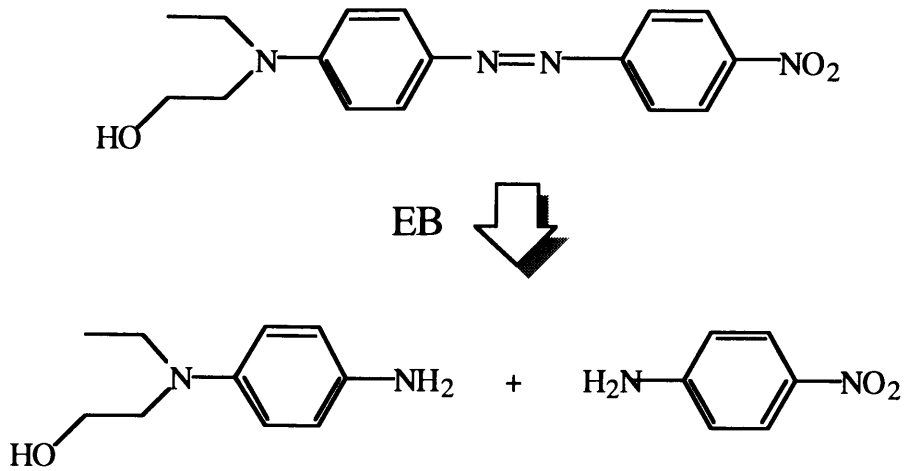


Fig. 4-8 Degradation of azo-type NLO molecule (DR1) by electron-beam irradiation.

p-NAが生成されるため、超分子分極率 β の消失によるものと考えられる。SH強度の減少は、Fig.4-6に示した吸収スペクトルのピークが減少する傾向と一致している。電子ビーム照射量が $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の時には、吸収スペクトルに変化は見られなかったが、SH強度は照射前に比べて20%程度減少していた。この原因としては、ジアゾ結合の切断が起こる前に、コロナポーリングにより薄膜面内に対して垂直に分子配向していたジアゾ分子のダイポールが電子ビームの照射により一部の配向分子がランダムになったためと考えられる。Fig.4-9, Fig.4-10の結果から、 $700\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子ビームを照射することにより、SH活性をほぼ完全に消去可能であることが分かった。このように、コロナポーリングにより非線形分子を配向した電界配向シリカ薄膜に電子ビームを直接照射することにより、照射箇所の非線形性を任意に消去することが可能である。この非線形性消去法は、電子ビームを用いているため、ミクロンオーダーでの非線形性の制御も可能である。

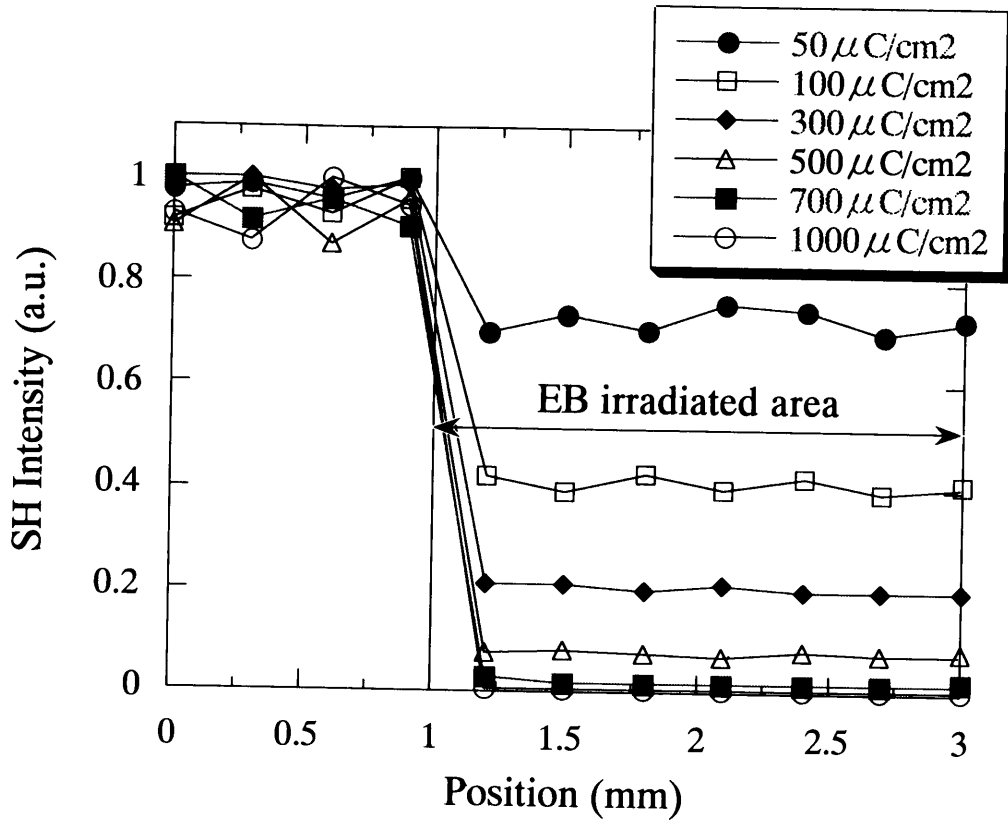


Fig.4-9 The SH intensity distribution in DR1/Silica film by changing the electron-beam doses.

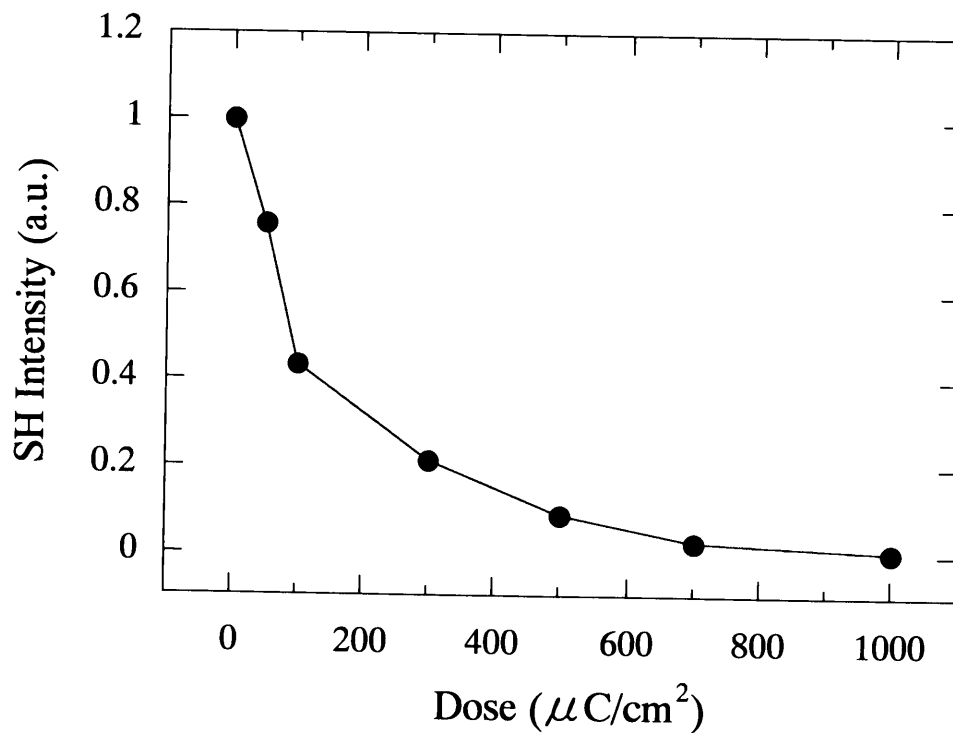


Fig.4-10 Erasure of SH activity in DR1/Silica film by electron-beam irradiation.

§4-4 結論

低温ガラス合成法であるゾル-ゲル法を用いて、有機-無機複合非線形光学薄膜を作製した。シリカネットワーク中に添加する有機非線形光学材料として、比較的二次の超分子分極率 β の大きな、アゾ系色素であるDR1(Disperse Red 1)およびTA(Thiazole Azo)を用いた。アゾ系有機非線形光学材料として用いたTAはDR1に比べて、青色波長領域において吸収が極めて少ないため、波長変換によるコヒーレント青色光源用の材料として用いることが可能である。

ゾル-ゲル法およびコロナポーリング法を用いて作製した電界配向シリカ薄膜の非線形光学定数は色素添加濃度40wt%において、 $d_{33} = 120 \text{ pm/V}$ (DR1/Silica)、 $d_{33} = 154 \text{ pm/V}$ (TA/Silica)と評価され、極めて大きな二次非線形性を有することが明らかとなった。これら大きな二次非線形性を有するシリカ系薄膜は、室温および125°Cの高温状態において1000時間にわたり非線形性の劣化は見られず、高分子PMMAなどの低Tg高分子系材料と比較して非線形性の経時劣化の点で大きく改善することができた。アゾ色素添加電界配向シリカ薄膜は、極めて大きな二次非線形性を有し、熱的・時間的に非常に安定な非線形性を有していることを確認した。

コロナポーリング法により薄膜面に対して垂直方向に揃えられたダイポールによるアゾ色素添加電界配向シリカ薄膜の二次非線形性は、加速電圧25kVの電子ビームを直接照射することにより、照射箇所非線形性を電子ビーム照射量を調節することにより任意に消去することが可能であることが明らかとなった。これは、電子ビーム照射による配向分子の脱配向およびジアゾ結合の切断によるものと考えられる。電子ビーム照射量700 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子ビーム照射により、二次非線形性を完全に消去できることを確認した。電子ビーム露光による非線形性制御法は、非線形性の分布をミクロンオーダーで制御することが可能である。このため、光変調素子・疑似位相整合素子などの超微細なパターン作製が要求される光素子の作製への応用が可能である。

- [1] C. W. Dirk, H. E. Katz, and M. L. Schilling, "Use of thiazole rings to enhance molecular second-order nonlinear optical susceptibilities", *Chem. Mater.*, **2**, 700 (1990).
- [2] Y. Zhang, P. N. Prasad, and R. Burzynski, "Second-order nonlinear optical properties of N-(4-nitrophenyl)-(s)-prolinol-doped sol-gel processed materials", *Chem. Mater.*, **4**, 851 (1992).
- [3] S. Kalluri, Y. Shi, W. H. Steier, Z. Yang, C. Xu, B. Wu, and L. R. Dalton, "Improved poling and thermal stability of sol-gel nonlinear optical polymers", *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2651 (1994).
- [4] 作花 濟夫, "ゾル-ゲル法の科学", 1988, アグネ承風社.
- [5] K. Izawa, N. Okamoto, and O. Sugihara, "Stable and large second harmonic generation in sol-gel processed poled silica waveguides doped organic azo dye", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 807 (1993).
- [6] H. L. Hampsch, J. M. Torkelson, S. J. Bethke, and S. G. Grubb, "Second harmonic generation in corona poled, doped polymer films as a function of corona processing", *J. Appl. Phys.*, **67**, 1037 (1990).
- [7] R. A. Hill, A. Knoessen, and M. A. Mortazavi, "Corona poling of nonlinear polymer thin films for electro-optic modulators", *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1733 (1994).

第5章 ピリリウム塩系色素添加非線形高分子薄膜による波長変換

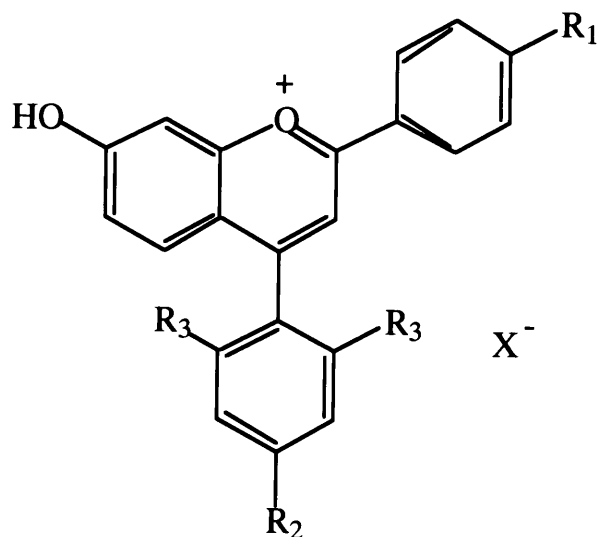
§5-1 緒言

本章では、イオン性有機非線形光学材料であるピリリウム塩系色素を用いた色素添加非線形高分子薄膜による波長変換について記述する。ピリリウム塩系色素は、青色波長領域において吸収が少なく、二次の超分子分極率 β が大きいいため波長変換による短波長コヒーレント光源用の材料として用いることが可能である。以下、5-2節では、ピリリウム塩系有機非線形光学材料の物性に関して記述し、5-3節では、ピリリウム塩系色素を添加した電界配向高分子薄膜の二次非線形光学特性について、5-4節では、ピリリウム塩系色素を添加した自然配向高分子薄膜の二次非線形光学特性について述べる。さらに、5-5節で、チェレンコフ放射型位相整合法による位相整合SHGについて記述する。

§5-2 ピリリウム塩系有機非線形光学材料の物性

本論文で用いたピリリウム塩系色素は、従来、フォトクロミズム (Photochromism)を示す材料として研究されてきた¹⁾、フラビリウム塩系色素が起源である。フラビリウム塩系色素の2-位にジメチルアミノ基; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ を置換したものは、比較的熱的安定性に優れており、さらに4-位にアリール基(Ar)を置換したものは、ピリリウム環が開環することなく、安定な材料である。本研究で使用したピリリウム塩系色素をTable 5-1に示す。

Table 5-1. Molecular structure of pyrylium salt dye with different alkyl group and abbreviation for each chromophore.



Compound	R ₁	R ₂	R ₃	X ⁻
1 ⁺ Cl ⁻	H	N(CH ₃) ₂	H	chloride
1 ⁺ α ⁻	H	N(CH ₃) ₂	H	α-naphthalenesulfonate
1 ⁺ β ⁻	H	N(CH ₃) ₂	H	β-naphthalenesulfonate
2 ⁺ Cl ⁻	N(CH ₃) ₂	H	H	chloride
2 ⁺ α ⁻	N(CH ₃) ₂	H	H	α-naphthalenesulfonate
2 ⁺ β ⁻	N(CH ₃) ₂	H	H	β-naphthalenesulfonate
3 ⁺ Cl ⁻	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	chloride
3 ⁺ α ⁻	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	α-naphthalenesulfonate
3 ⁺ β ⁻	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	H	β-naphthalenesulfonate
4	N(CH ₃) ₂	COO ⁻	H	—
5 ⁺ Cl ⁻	N(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	H	chloride
5 ⁺ α ⁻	N(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃	H	α-naphthalenesulfonate
6 ⁺ Cl ⁻	N(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	chloride
6 ⁺ α ⁻	N(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	α-naphthalenesulfonate
6 ⁺ β ⁻	N(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	β-naphthalenesulfonate
6 ⁺ B ⁻	N(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	benzenesulfonate
7 ⁺ Cl ⁻	N(CH ₃) ₂	OC ₁₀ H ₂₁	H	chloride
8 ⁺ Cl ⁻	N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	chloride
9 ⁺ Cl ⁻	N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	chloride
9 ⁺ α ⁻	N(CH ₃) ₂	CH ₃	H	α-naphthalenesulfonate
10 ⁺ Cl ⁻	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	chloride
10 ⁺ α ⁻	N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	α-naphthalenesulfonate

本研究では、Table 5-1に示すように2位のフェニル基の-R₁、および4位のフェニル基の-R₂、-R₃基を様々に変化させ、カウンターイオン(anion)であるXを塩化物(chloride)、 α -ナフタレンスルホン酸(α -naphthalenesulfonate)、 β -ナフタレンスルホン酸(β -naphthalenesulfonate)、ベンゼンスルホン酸(benzenesulfonate)としたものを用いた。ただし、Dye4は4位のフェニル基の*p*-位にCOOを持つ、双極性の分子である。ピリリウム塩系色素は580nm付近にモル吸光係数が40000~60000 mol⁻¹dm³cm⁻¹の強く鋭い吸収を持つ。従来、有機非線形光学材料としてよく用いられてきたDR1と比較すると、ピリリウム塩系色素のモル吸光係数の方が大きく、1mol当たりの光の吸収が大きい。さらに、半導体レーザーの高調波波長領域(400nm付近)において、吸収が極めて少ないため、波長変換によるコヒーレント青色光源用材料として用いることが期待される^[2]。また、青色波長領域より短波長に吸収を有するTransparent有機非線形光学材料と比較して、吸収極大波長が基本波と高調波の間にあるピリリウム塩系非線形光学材料では、超分子分極率 β が大きくなるため、2次非線形光学材料として有望である。

Fig.5-1に代表的なピリリウム塩系色素とDR1の吸収スペクトルを示す。測定は全て40 μ M濃度のエタノール溶液で行った。また、Table5-2にカウンターイオンがクロライドの場合におけるピリリウム塩系色素の吸収極大波長 λ_{max} 、吸収端波長 λ_{cutoff} および40 μ Mエタノール溶液の吸収極大波長における吸光度を示す。カウンターイオンであるアニオンを変化させても、スペクトルに変化はほとんど見られなかった。Table5-3にピリリウム塩系色素の熱融解温度T_mおよび熱分解温度T_dを示す。吸収スペクトルの測定には、分光光度計 (Hitachi U-2000)を用い、熱融解温度の測定にはDSC(Differential scanning calorimeter, DSC-7, ロボティックシステム Perkin-Elmer)、熱分解温度の測定にはTGA(Thermogravimetric analysis, TGA-7, Perkin-Elmer)を用いて測定を行った。

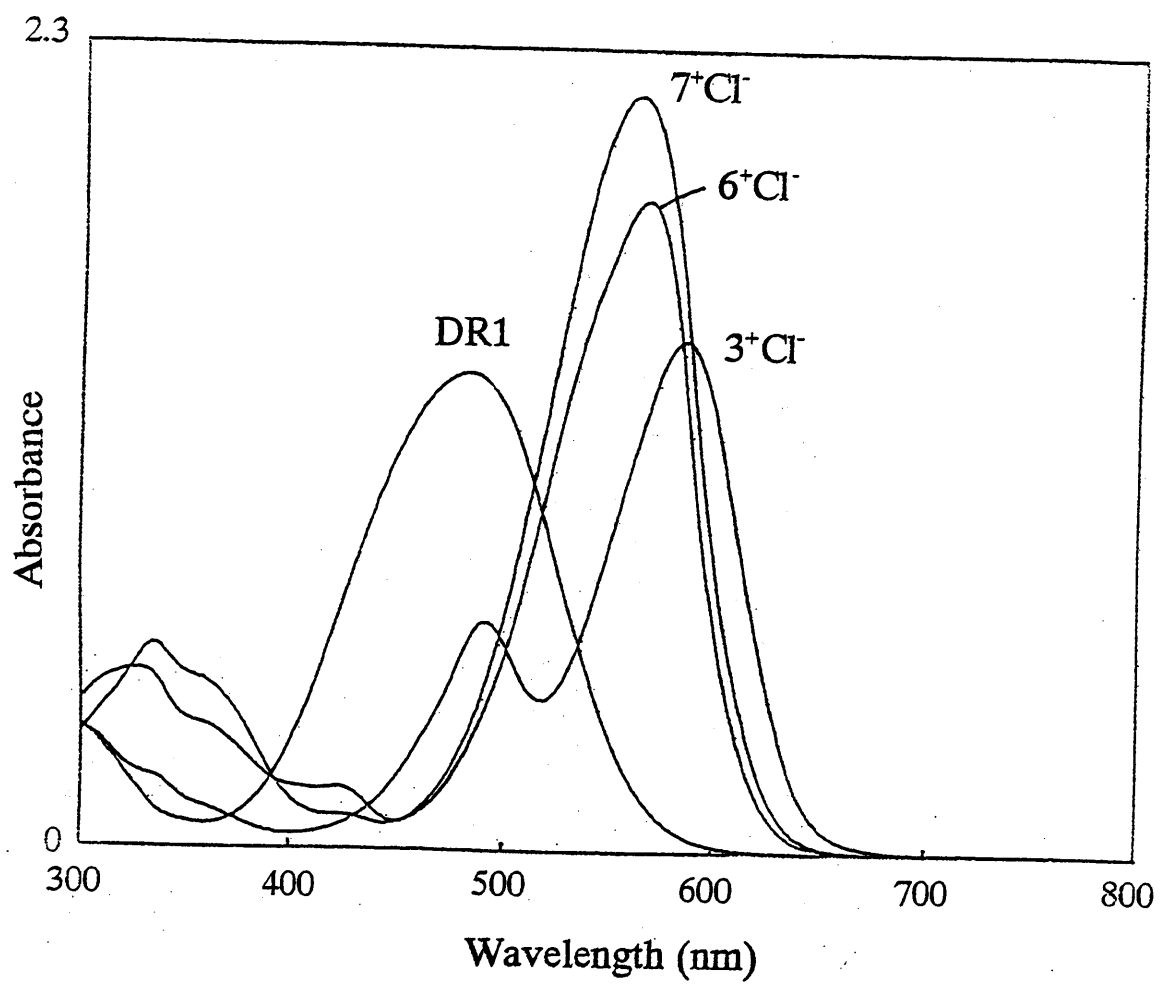


Fig.5-1 Absorption spectrum of pyrylium salt dyes and organic NLO material DR1.

Table 5-2 The peak absorption wavelength and cut-off wavelength of pyrylium salt derivatives.

Compound	λ_{\max} (nm)	λ_{cutoff} (nm)	Absorbance
1 ⁺ Cl ⁻	556	712	1.41
2 ⁺ Cl ⁻	558	664	1.42
3 ⁺ Cl ⁻	573	681	1.45
4	560	712	1.98
5 ⁺ Cl ⁻	565	678	2.19
6 ⁺ Cl ⁻	562	671	1.85
7 ⁺ Cl ⁻	560	658	2.13
8 ⁺ Cl ⁻	550	657	1.64
9 ⁺ Cl ⁻	559	671	1.99
10 ⁺ Cl ⁻	570	689	1.87
DR1	481	628	1.39

Table 5-3 The melting point and decomposition temperature of pyrylium salt derivatives measured by DSC and TGA, respectively.

Compound	$T_m(^{\circ}C)$	$T_d(^{\circ}C)$
1 ⁺ Cl ⁻	192	—
2 ⁺ Cl ⁻	174	277
3 ⁺ Cl ⁻	196	298
4	>300	—
5 ⁺ Cl ⁻	171	248
6 ⁺ Cl ⁻	179	199
7 ⁺ Cl ⁻	141	272
8 ⁺ Cl ⁻	—	—
9 ⁺ Cl ⁻	163	268
10 ⁺ Cl ⁻	242	280

半経験的分子軌道法(MOPAC)を用いて^[3]、ピリリウム塩系誘導体の双極子モーメントおよび2次の超分子分極率 β を計算した。ピリリウムカチオンに対して計算を行うため、KeywordとしてPRESIZE, XYZ, VECTORS, BONDS, POLARの他にCHARGE=1(系の電荷=1)を使用した^[4]。各ピリリウム塩系誘導体のMOPACによる計算結果をTable 5-4に示す。計算された超分子分極率 β は非常に大きく、大きな二次非線形性が期待できる。

Table 5-4 Dipole moment and 2nd-order hyperpolarizability of pyrylium salt derivatives calculated by MOPAC.

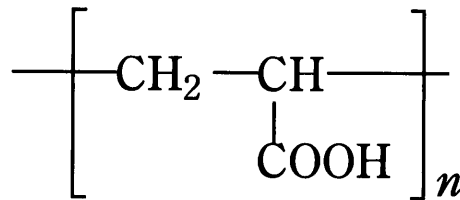
Compound	Dipole moment μ (Debye)	hyperpolarizability β ($\times 10^{-30}$ esu)
1 ⁺	3.52	64.2
2 ⁺	3.55	97.8
3 ⁺	1.78	27.2
5 ⁺	4.93	82.7
6 ⁺	6.35	78.8
7 ⁺	16.2	53.6
8 ⁺	6.08	94.9
9 ⁺	3.97	88.3
10 ⁺	1.48	87.4

Calculations were performed for cation portion.

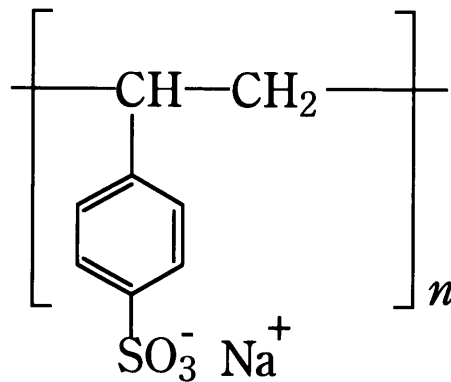
§5-3 ピリリウム塩系色素添加電界配向高分子薄膜

5-3-1 色素添加電界配向高分子薄膜の作製

ピリリウム塩系有機非線形光学材料を高分子中に添加し、電界印加により分子配向させるGuest-Host型の電界配向薄膜を作製した。本研究では、ホストポリマーとして、Poly(acrylic acid) (PAA: Aldrich chemical)およびPoly(styrene-4-sulfonate sodium) (PSS: Aldrich chemical)を用いた。PAAの平均分子量は250000、ガラス転移温度T_gは106℃である。PSSの平均分子量は70000、T_gはDSC測定を行ったが、イオン性のポリマーであるため、正確な評価は不可能であり、PAAと同程度という評価である。Fig.5-2に高分子PAAおよびPSSの構造式を示す。



(a) Poly(acrylic acid): PAA



(b) Poly(styrene-4-sulfonate sodium): PSS

Fig.5-2 Chemical structures of polymers used as host matrices.

①色素添加電界配向PAA薄膜の作製

ホストポリマーとして高分子PAAを用いたピリリウム塩系色素添加電界配向薄膜の作製は、高分子PAAを重量比20倍のエタノールに溶解し、高分子PAAに対してC wt% のピリリウム塩系色素を加え、50°Cに加熱して24時間かけて溶解させる。この時、溶媒の急速な蒸発を防いで、形成する薄膜の表面を滑らかにするために、溶液に対して1.0wt%のシリコンオイル($(\text{CH}_3)_3\text{-SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)を加える。高分子・非線形分子を完全に溶解した後、スピニング法(2000rpm, 10s and 5000rpm, 1s)を用いて、1-mm厚のスライドガラス基板または2-mm厚のPyrex基板上に薄膜を形成する。薄膜形成後、溶媒を蒸発させて薄膜を完全に乾燥させるために、室温において真空乾燥を72時間行った。ピリリウム塩系色素の分子配向はFig.4-3に示した装置を用いて、コロナポーリング法により分子配向処理を行った。薄膜形成した試料をオーブンの中に放置し、高分子PAAのガラス転移温度より低い温度である100°Cまでオーブン内の温度を上げた。本研究では、自由体積を小さくし、分子運動を抑制することにより配向緩和を抑えるため、ガラス転移温度より低めの温度設定とした。針電極に10kVの直流電界を10分間印加した後、空冷ファンを用いて試料温度を室温まで下げた後に、高電圧を除去しポーリングを終了する。分子配向プロセスをFig.5-3に示す。以上のように、コロナポーリング法を用いて分子配向処理を行い、二次非線形性を有する色素添加電界配向高分子薄膜を作製した。

②色素添加電界配向PSS薄膜の作製

ホストポリマーとしてイオン性高分子であるPSSを用いたピリリウム塩系色素添加電界配向薄膜の作製は、ポリマーを重量比10倍のエタノール:水=4:1に溶かし、高分子PSSに対してCwt%のピリリウム塩系色素、1wt%のシリコンオイルを

加え、50°Cに加熱して24時間かけて溶解させる。溶解後、沈殿物を濾過してスピ
ンコーティング法(2000rpm, 10s and 5000rpm, 1s)により基板の上に薄膜形成する。薄
膜形成後、溶媒除去のために室温で真空乾燥を72時間かけて行った。ゲスト分子
であるピリリウム塩系色素の分子配向は、高分子PAAを用いた場合と同じコロナ
ポーリング法を用いて行った。分子配向プロセスは高分子PAAと同じFig.5-3で、
二次非線形性を有する色素添加電界配向高分子薄膜を作製した。

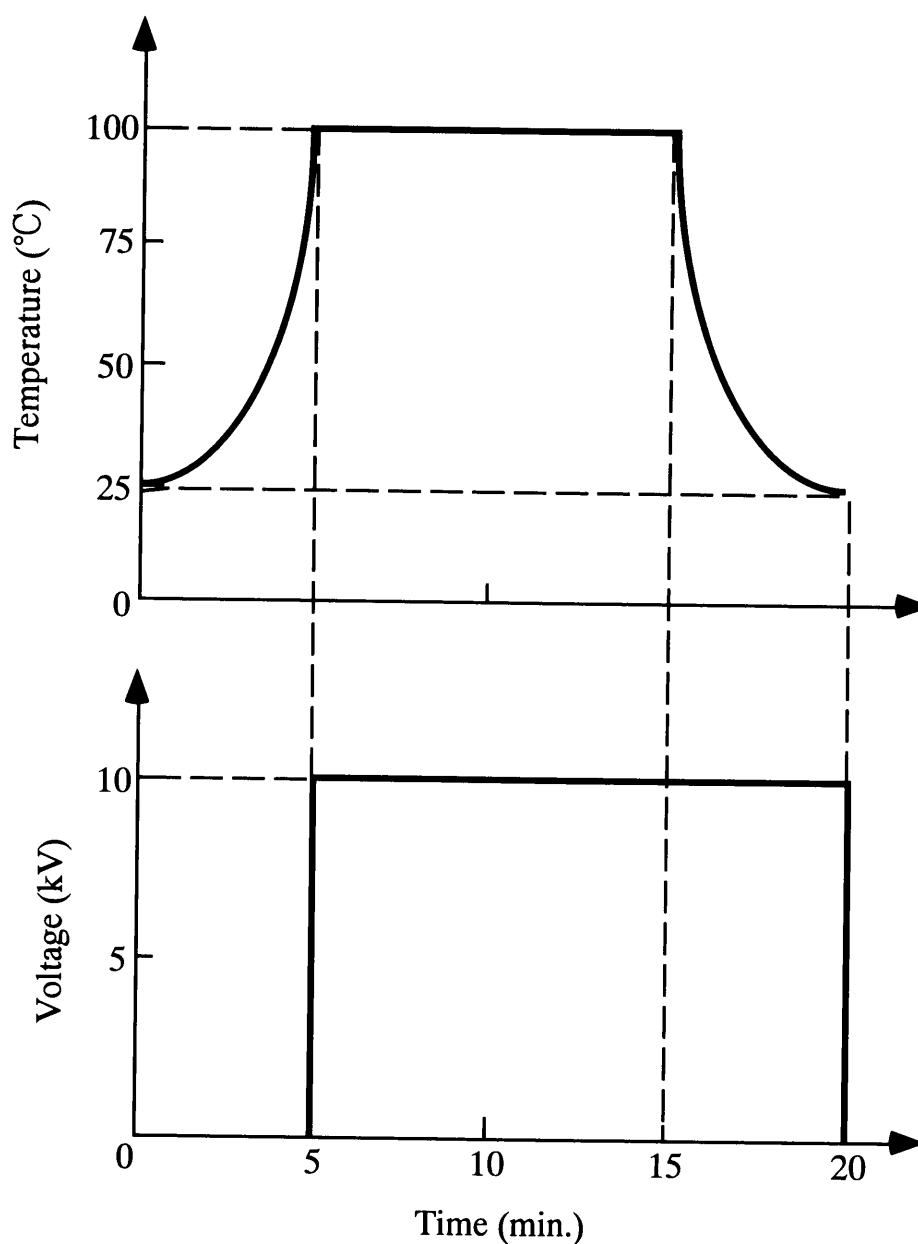


Fig.5-3 Oven temperature and applied high voltage of corona-poling method versus time.

5-3-2 色素添加電界配向高分子薄膜の諸特性

①色素添加電界配向PAA薄膜の諸特性

本研究では、高分子PAAに色素 2^+Cl^- , $2^+\alpha^-$, $2^+\beta^-$, 3^+Cl^- , $3^+\alpha^-$, $3^+\beta^-$, 4のピリリウム塩系誘導体を添加してGuest-Host型の電界配向PAA薄膜を作製した。色素添加電界配向薄膜の膜厚は触針法により求めた結果、上述したスピコーティング法の条件において、 $0.6\mu m$ と評価された。試料の屈折率は、He-Neレーザー(PMS Electro-Optics LSTP-1010)、LD励起Nd:YLFレーザー(NEC SL-181: 1047nm)およびNd:YAGレーザーを用い、*m*-line法およびBrewster角法を用いて測定・評価を行った。Fig.5-4に $2^+\alpha^-$ を高分子PAAに5wt%添加した場合の屈折率の波長分散曲線を示す。Fig.5-4で実線はSellmeierの式でフィッティングした曲線である。各色素を添加濃度5wt%で高分子PAAに添加した時の屈折率をTable 5-5に示す。ここで、 C_0, C_1 はSellmeierの分散式における定数であり、 n_w, n_{2w} は基本波波長(1064nm)、高調波波長(532nm)における屈折率である。

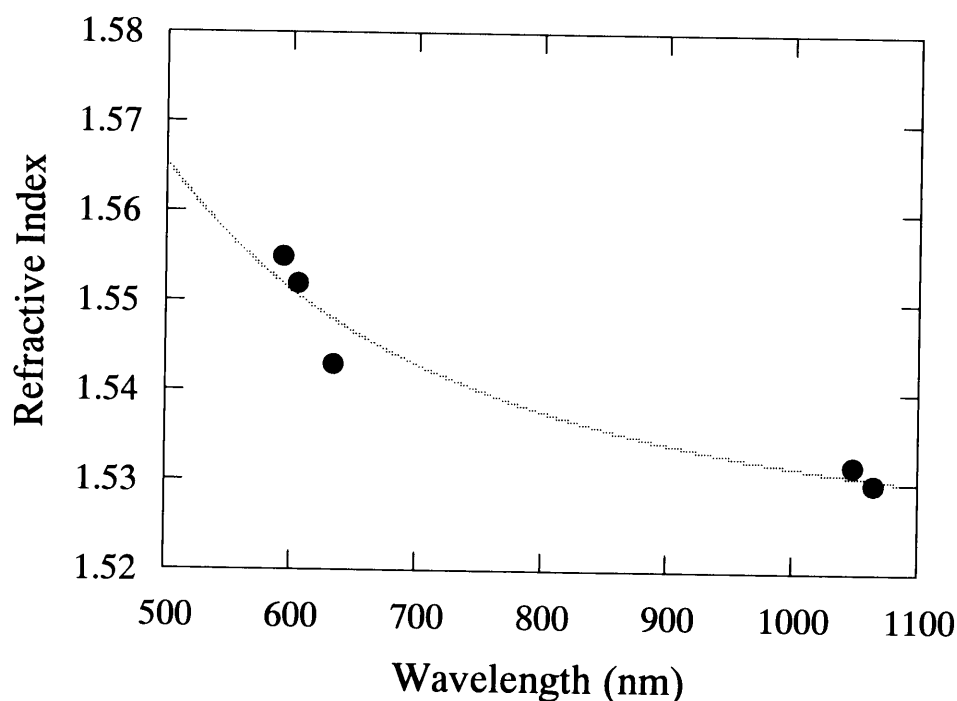


Fig.5-4 Refractive index dispersion curve of Dye $2^+\alpha^-$ doped PAA film at a dye concentration of 5 wt% measured by *m*-line and Brewster angle method.

Table 5-5 Refractive index of dye doped PAA film at a concentration of 5 wt%.

Sample	C_0	$C_1 (\times 10^{-14} \text{m}^2)$	n_ω	$n_{2\omega}$
2 ⁺ Cl ⁻ /PAA	0.742	-2.721	1.547	1.596
2 ⁺ α^- /PAA	0.761	-1.790	1.530	1.560
2 ⁺ β^- /PAA	0.724	-2.272	1.556	1.598
3 ⁺ Cl ⁻ /PAA	0.726	-2.335	1.555	1.598
3 ⁺ α^- /PAA	0.712	-1.892	1.561	1.597
3 ⁺ β^- /PAA	0.757	-2.431	1.536	1.578
4/PAA	0.728	-1.920	1.551	1.586

本研究では、まず始めに 1^+Cl^- 、 2^+Cl^- 、 3^+Cl^- を高分子PAA中に分散させた電界配向膜を作製した。作製した試料は、コロナポーリング法により分子配向処理を行ったが、ポーリング前後における吸収スペクトルに変化は見られず、分子配向されることにより吸光度が減少する淡色効果(hypochromic shift)は観測されなかった。これは、コロナ放電によって生じた電荷によって、高分子中に電界を印加する際に、カウンターイオンであるクロライドアニオン(Cl^-)が移動してしまうために、薄膜の膜厚方向に印可される電界が打ち消され極性分子が配向されなかったためである。以上のような結果は、C.J.E.Seppenら^[5]によって報告された結果と一致している。このように、クロライドアニオンのような非常に小さな塩化物塩をカウンターイオンとして用いた場合、分子配向させることは困難であり、二次非線形性を発現させることは不可能である。

次に、本研究では、高分子中でのカウンターイオンの動きを制限するために、カウンターイオンを大きくすることで、電界印加による分子配向を試みた。カウンターイオンのクロライドを α -naphthalenesulfonate、 β -naphthalenesulfonateとしたピリリウム塩系誘導体 $2^+\alpha^-$ 、 $2^+\beta^-$ 、 $3^+\alpha^-$ 、 $3^+\beta^-$ を高分子PAAに添加して電界配向膜を作製した。コロナポーリング法により分子配向処理を行った試料において、ポーリング前後において吸光度が減少する淡色効果がわずかに観測され、非線形分子が薄膜面内に対して垂直方向に分子配向されたと考えられる。この淡色効果の測定から、分子配向度の度合いを知る目安である配向秩序度 Φ (order parameter)を求めると色素 $2^+\alpha^-$ の場合、 $\Phi=0.0067$ と評価された。以上のように、カウンターイオンを α -naphthalenesulfonate、 β -naphthalenesulfonateのように比較的大きなアニオンとすることにより、電界印加時におけるカウンターイオンの動きを抑制することが可能であり、分子配向処理による二次非線形性を発現させることが出来る。

さらに、4位のフェニル基の

-位にCOO⁻を置換した双極性分子である色素4を高分子PAAに添加して電界配向膜を作製した。この非線形分子の場合、カウンターイオンを有していないため、コロナポーリング法により効果的に分子配向処理が行われ、淡色効果が観測された。このため、配向秩序度 $\Phi=0.049$ と評価され、比

較的大きな値となり、薄膜面内に対して垂直方向に分子配向されていることが確認された。

高分子PAAにピリリウム塩系誘導体を5wt%添加した色素添加電界配向膜における配向秩序度 Φ をTable 5-6にまとめて示す。

Table 5-6 Orientational order parameter of poled PAA film doped with pyrylium salt derivatives.

Sample	R ₂	Order parameter Φ
2 ⁺ Cl ⁻ /PAA	H	0
2 ⁺ α ⁻ /PAA	H	0.0067
2 ⁺ β ⁻ /PAA	H	0.0073
3 ⁺ Cl ⁻ /PAA	N(CH ₃) ₂	0
3 ⁺ α ⁻ /PAA	N(CH ₃) ₂	0.0054
3 ⁺ β ⁻ /PAA	N(CH ₃) ₂	0.0036
4/PAA	COO ⁻	0.049

$$\Phi = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2 = 1 - A_{\perp} / A_0$$

②色素添加電界配向PSS薄膜の諸特性

高分子PAAにピリリウム塩系誘導体を添加した場合、カウンターイオンがクロライドの時には、電界印加を効果的に行うことができず、分子配向処理を行うことは不可能であった。このため、カウンターイオンであるクロライドアニオンをより大きな α -naphthalenesulfonate, β -naphthalenesulfonateとすることにより、電界印加によるカウンターイオンの動きを抑制し、分子配向処理を可能とした。しかし、その配向秩序度は、あまり大きなものではなく、完全にカウンターイオンの動きを抑制するには至らず、大きな二次非線形性はあまり期待できない。

従って、カウンターイオンの動きを抑制する試みとして、イオン性高分子であるPSSを用いてピリリウム塩系誘導体 2^+Cl^- , $2^+\alpha^-$, $2^+\beta^-$, 3^+Cl^- , $3^+\alpha^-$, $3^+\beta^-$ を添加した電界配向膜を作製した。高分子PSSの側鎖のスルホン酸ナトリウムは電離度が高いため、ピリリウム塩系誘導体を高分子中に添加した場合、Fig.5-5に示すように、ピリリウムカチオンが高分子の側鎖とイオン結合を形成し、側鎖型(side-chain)非線形高分子のようになると考えられる。このため、カウンターイオンの動きを抑制することができ、分子配向処理が可能であると考えられる。

色素添加電界配向PSS高分子薄膜の膜厚は触針法により求めた結果、 $0.05\ \mu\text{m}$ と評価された。高分子PSSの粘性が非常に低いため、現段階ではこれ以上の膜厚を作製することは不可能である。色素添加電界配向PSS高分子薄膜の屈折率は、He-Neレーザ、LD励起Nd:YLFレーザおよびNd:YAGレーザを用い、Brewster角法を用いて測定・評価を行った。Fig.5-6に $2^+\alpha^-$ を高分子PSSに5wt%添加した場合の屈折率の波長分散曲線を示す。各色素を添加濃度5wt%で高分子PSSに添加した時の屈折率をTable5-7に示す。ここで、 C_0, C_1 はSellmeierの分散式における定数であり、 n_w, n_{2w} は基本波波長(1064nm)、高調波波長(532nm)における屈折率である。

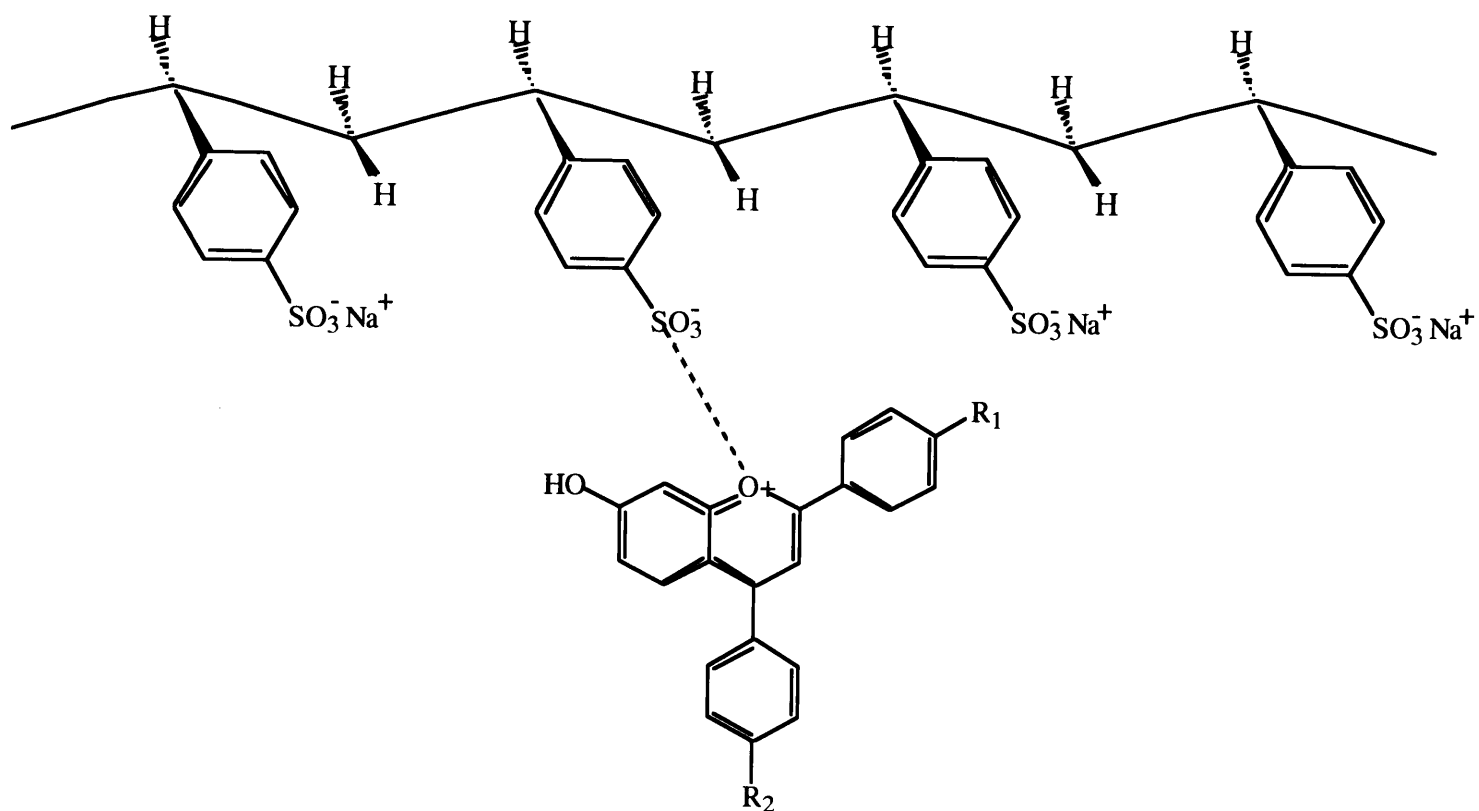


Fig.5-5 The ionic bonding of pyrylium salt derivatives with side-chain of the PSS polymer.

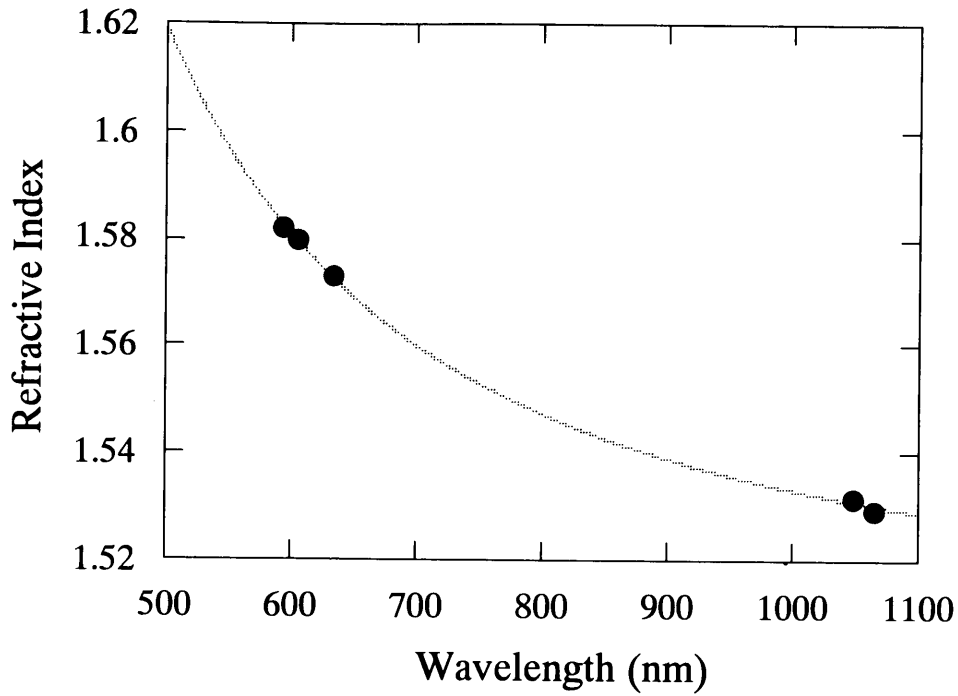


Fig.5-6 Refractive index dispersion curve of Dye $2^+ \alpha^-$ doped PSS film at a dye concentration of 5 wt% measured by Brewster angle method.

Table 5-7 Refractive index of dye doped PSS film at a concentration of 5 wt%.

Sample	C_0	$C_1 (\times 10^{-14} \text{m}^2)$	n_ω	$n_{2\omega}$
$2^+ \text{Cl}^- / \text{PSS}$	0.720	-3.672	1.567	1.641
$2^+ \alpha^- / \text{PSS}$	0.782	-4.129	1.530	1.604
$2^+ \beta^- / \text{PSS}$	0.801	-4.634	1.522	1.603
$3^+ \text{Cl}^- / \text{PSS}$	0.701	-3.427	1.578	1.651
$3^+ \alpha^- / \text{PSS}$	0.724	-3.624	1.564	1.636
$3^+ \beta^- / \text{PSS}$	0.793	-4.536	1.526	1.606

イオン性高分子PSSにピリリウム塩系誘導体 2^+Cl^- , $2^+\alpha^-$, $2^+\beta^-$, 3^+Cl^- , $3^+\alpha^-$, $3^+\beta^-$ を添加した電界配向膜のポーリング処理前後において、吸光度が減少する淡色効果が顕著に見られた。この結果から、電界印加によって効果的に非線形分子が薄膜面内に対して垂直方向に分子配向されたと考えられる。この吸収スペクトルの淡色効果の測定から、色素 $2^+\alpha^-$ を用いた場合の分子配向度は、配向秩序度 $\Phi=0.26$ と評価された。イオン性高分子PSSにピリリウム塩系誘導体を5wt%添加した色素添加電界配向膜における配向秩序度 Φ をTable 5-8にまとめて示す。

Table 5-8 Orientational order parameter of poled PSS film doped with pyrylium salt derivatives.

Sample	R_2	Order parameter Φ
$2^+\text{Cl}^-/\text{PSS}$	H	0.18
$2^+\alpha^-/\text{PSS}$	H	0.26
$2^+\beta^-/\text{PSS}$	H	0.28
$3^+\text{Cl}^-/\text{PSS}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.21
$3^+\alpha^-/\text{PSS}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.18
$3^+\beta^-/\text{PSS}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.18

$$\Phi = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2 = 1 - A_{\perp} / A_0$$

5-3-3 色素添加電界配向高分子薄膜の非線形光学特性^[6]

①色素添加電界配向PAA薄膜の非線形光学特性

ピリリウム塩系誘導体を添加した電界配向PAA薄膜の二次非線形光学定数(d 定数)の測定のために、本研究では、波長1064nmのNd:YAGレーザを基本波光源として、§3-3で述べた回転式メーカー・フリッジ法を用いて測定・評価を行った。5wt%の色素 $2^+ \alpha^-$ を分散させた電界配向膜を用いて、基本波光をp偏光として薄膜に入射し、発生する高調波のp偏光成分を観測したときの基本波入射角に対する高調波強度の測定結果をFig.5-7に示す。観測された高調波強度は、入射角 $\theta = 0^\circ$ で極小値0、 $\theta = \pm 58^\circ$ で極大値をとる対称なフリッジとなった。本研究で用いた電界配向薄膜のように、膜厚がコヒーレンス長(coherent length, L_c)より薄い場合、細かいフリッジは現れず、Fig.5-7のように包絡線のみ観測される。また、電界配向膜の場合には、 d 定数テンソル成分のうち d_{33} が最大成分となるため、入射角 $\theta = 0^\circ$ で高調波強度が極小値となり、入射角が大きくなるにつれて高調波強度が大きくなる。一方、入射角が大きくなると、試料界面における光波の透過係数が低下するため、高調波強度はある角度 θ で極大値をとる^[7]。

非線形光学定数(d 定数)は、Fig.5-7のフリッジをもとにして、基準試料である水晶の d 定数($d_q = 0.5$ pm/V)と比較することにより求められる^[8]。回転式メーカー・フリッジ法を用いて、添加色素濃度5wt%の $2^+ \alpha^-$ を高分子PAAに分散した電界配向高分子膜の非線形光学定数は、 $d_{33} = 0.41$ pm/Vと評価された。高分子PAAにピリリウム塩系誘導体を5wt%添加した電界配向膜における非線形光学定数をTable 5-9にまとめて示す。

カウンターイオンがクロライドの場合には、電界印加時にアニオンが動いてしまうため、SH活性は得られなかった。アニオン分子の動きを抑制するために、カウンターイオンを α -naphthalenesulfonate, β -naphthalenesulfonateのように大きくすることにより、僅かではあるがSH活性な薄膜を作製することが出来た。しかし、

完全にカウンターイオンの動きを抑制することは出来ず、効果的に分子配向処理が行われていないため、大きな非線形光学定数は得られていない。カウンターイオンの動きを完全に抑制することができれば、Table 5-4に示した半経験的分子軌道計算の β の大きさから、大きな非線形光学定数を得ることが可能であると考えられる。双極性分子である色素4を用いた場合には、比較的効率よく分子配向され、SH活性を有する薄膜を得ることができた。以上のように、回転式メーカー・フリッジ法により測定した非線形光学定数(Table 5-9)は、Table 5-6に示した配向秩序度の測定結果の傾向と一致している。

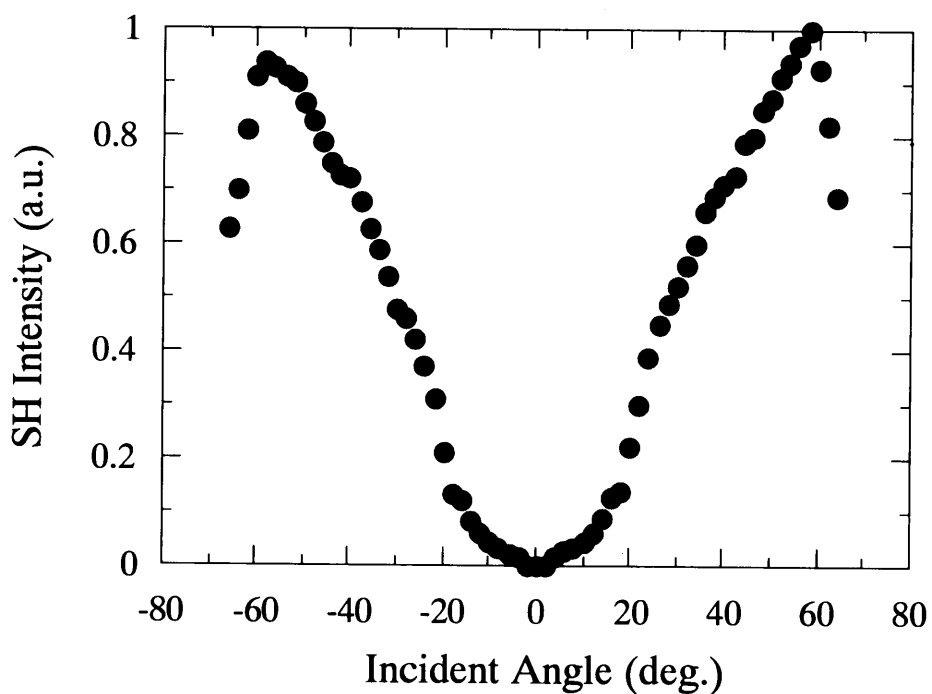


Fig.5-7 SH intensity versus incident angle using dye $2^+\alpha$ doped PAA film measured by rotational Maker-Fringe method.

Table 5-9 NLO coefficient of poled PAA film doped with pyrylium salt derivatives at a dye concentration of 5 wt%.

Sample	R ₂	NLO coefficient d_{33} (pm/V)
2 ⁺ Cl ⁻ /PAA	H	0
2 ⁺ α ⁻ /PAA	H	0.41
2 ⁺ β ⁻ /PAA	H	0.53
3 ⁺ Cl ⁻ /PAA	N(CH ₃) ₂	0
3 ⁺ α ⁻ /PAA	N(CH ₃) ₂	0.36
3 ⁺ β ⁻ /PAA	N(CH ₃) ₂	0.39
4/PAA	COO ⁻	2.3

②色素添加電界配向PSS薄膜の非線形光学特性

ピリリウム塩系誘導体を添加した電界配向PSS薄膜の二次非線形光学定数(d 定数)の測定のために、回転式メーカー・フリッジ法を用いて測定・評価を行った。高分子PSSに5wt%の色素 $2^+ \alpha^-$ を分散させた電界配向膜を用いて、基本波光をp偏光として薄膜に入射し、発生する高調波のp偏光成分を観測したときの基本波入射角に対する高調波強度の測定結果をFig.5-8に示す。観測された高調波強度は、入射角 $\theta = 0^\circ$ で極小値0、 $\theta = \pm 58^\circ$ で極大値をとる対称なフリッジとなった。

回転式メーカー・フリッジ法を用いて、添加色素濃度5wt%の $2^+ \alpha^-$ を高分子PSSに分散した電界配向高分子膜の非線形光学定数は、 $d_{33} = 30.7 \text{ pm/V}$ と評価され、非常に大きな非線形性を発現させることに成功した。高分子PSSにピリリウム塩系誘導体を5wt%添加した色素添加電界配向膜における非線形光学定数をTable5-10にまとめて示す。参考試料として、Table5-10にアゾ系色素(DR1,TA)を高分子PMMAに12.5wt%添加した電界配向膜の非線形光学定数を示す。ピリリウム塩系誘導体を用いた場合、アゾ系色素系と比較して添加色素濃度が低いにも関わらず、極めて大きな二次非線形性を有していることが確認された。以上の結果は、半経験的分子軌道法(MOPAC)を用いて計算した、超分子分極率の計算値が非常に大きいことから推測される結果である。

Fig.5-9に添加色素濃度5wt%の $2^+ \alpha^-$ を高分子PSSに分散した電界配向高分子膜の室温における非線形性の経時変化を示す。一般にGuest-Host型の電界配向膜は、配向分子の脱配向による二次非線形性の経時劣化が問題となる^[9-11]。本研究で用いた、ピリリウム塩系誘導体電界配向PSS薄膜においては、その二次非線形性の劣化は、分子配向処理後、20時間程度で初期値の70%まで劣化するが、その後、1000時間にわたり変化は見られず、アゾ系色素を高分子PMMAに添加したGuest-Host型の電界配向膜の場合と比較して、経時劣化の点で大きく改善することが出来た。この原因としては、ピリリウム塩系誘導体を高分子中に添加したGuest-Host型の電界配向薄膜ではあるが、溶液中でイオン性高分子PSSの側鎖とピリリ

ウム塩系誘導体がイオン結合を形成し、Fig.5-5のように、側鎖型(side-chain)電界配向高分子薄膜のようになるため、分子配向緩和が起こりにくくなり、経時劣化が改善されたと考えられる。一般的な側鎖型電界配向薄膜の経時劣化は70%程度であり^[12]、このことから、ピリリウム塩系色素がイオン性高分子の側鎖とイオン結合を形成していると考えられる。以上のように、カウンターイオンを有するピリリウム塩系誘導体をイオン性高分子PSSに添加することにより、大きな二次非線形性を発現させることが可能であり、非線形性の劣化も改善することができた。

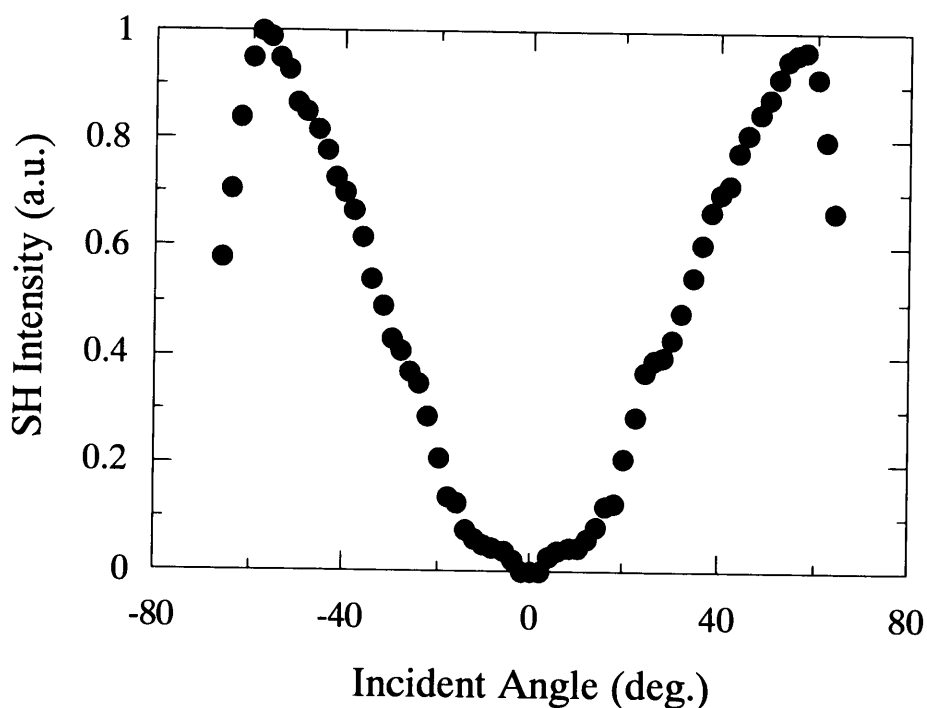


Fig.5-8 SH intensity versus incident angle using dye $2^+\alpha$ doped PSS film measured by rotational Maker-Fringe method.

Table 5-10 NLO coefficient of poled PSS film doped with pyrylium salt derivatives at a dye concentration of 5 wt%.

Sample	R ₂	NLO coefficient d_{33} (pm/V)
2 ⁺ Cl ⁻ /PSS	H	30.6
2 ⁺ α ⁻ /PSS	H	30.7
2 ⁺ β ⁻ /PSS	H	33.8
3 ⁺ Cl ⁻ /PSS	N(CH ₃) ₂	28.3
3 ⁺ α ⁻ /PSS	N(CH ₃) ₂	29.4
3 ⁺ β ⁻ /PSS	N(CH ₃) ₂	32.7
DR1/PMMA	—	36.9*
TA/PMMA	—	55.0*

*dye concentration of 12.5 wt%.

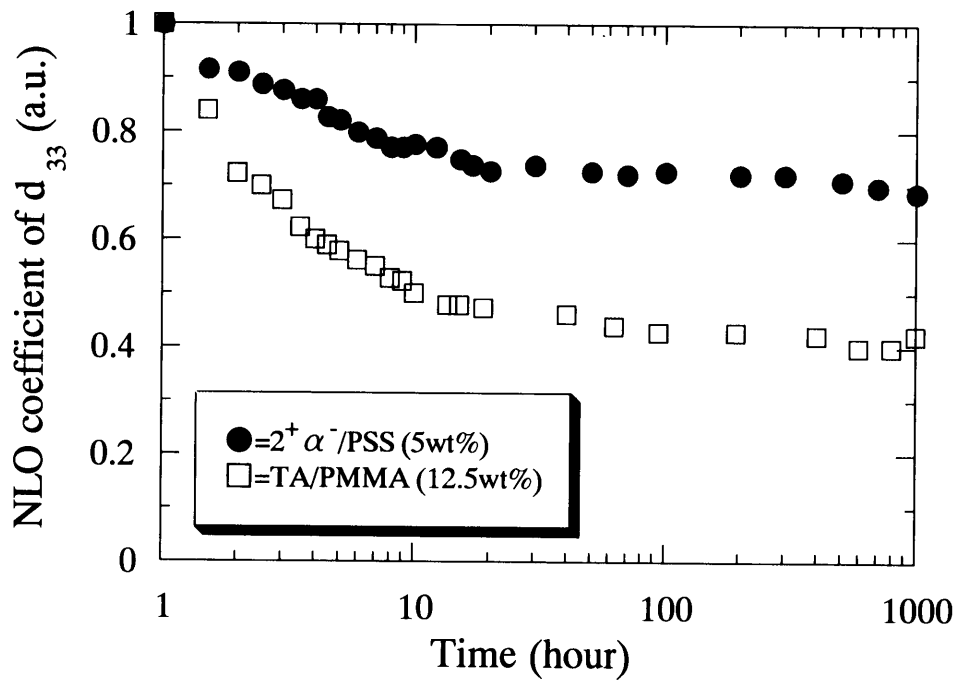


Fig.5-9 Decay of NLO coefficient of pyrylium salt dye doped PSS film under room temperature compared with azo dye doped PMMA film.

§5-4 ピリリウム塩系色素添加自然配向高分子薄膜

ピリリウム塩系誘導体を添加した高分子膜において、コロナポーリング法による分子配向処理を行わずに、二次非線形性を発現するという現象を示す §5-3 とは異なるピリリウム塩系誘導体の存在が確認された。従来、二次非線形性を発現させるためには、外部電界などにより非線形分子を配向させる必要があったが、本研究において、その特異性を確認したピリリウム塩系誘導体は、電界配向処理を行うことなく、薄膜形成段階において非線形性を有していることを確認した。本節では、このような特殊な現象を示すピリリウム塩系色素添加自然配向高分子薄膜の非線形性について記述する。

5-4-1 色素添加自然配向高分子薄膜の作製

本研究で使用したピリリウム塩系誘導体は、イオン性の色素であるため、中性分子と比較して、そのクーロン相互作用(Coulomb interaction)により熱的に安定な色素である。しかし、アルカリの存在下においてピリリウム環が開環(open-ring)してしまうため、酸性ポリマーであるPoly(acrylic acid), PAAを用いてピリリウム塩系誘導体を添加した高分子薄膜を作製した。

コロナポーリング法による分子配向処理を行うことなく、非線形性を発現した色素分子は、 5^+Cl^- , $5^+\alpha^-$, 6^+Cl^- , $6^+\alpha^-$, $6^+\beta^-$, 6^+B^- , 7^+Cl^- , 8^+Cl^- である。ホストポリマーとしてPAAを用いたピリリウム塩系色素添加自然配向高分子薄膜の作製は、高分子PAAを重量比20倍のエタノールに溶解し、各ピリリウム塩系色素およびシリコンオイルを加えて溶解する。その後、溶液をスピニング法(2000rpm, 10s and 5000rpm, 1s)を用いて、ガラス基板上に薄膜を形成する。薄膜形成後、溶媒を除去するために室温において真空乾燥を行った。以上のように、ピリリウム塩系色素添加自然配向高分子薄膜を作製した。

5-4-2 色素添加自然配向高分子薄膜の諸特性

本研究では、高分子PAAに色素 5^+Cl^- , $5^+\alpha^-$, 6^+Cl^- , $6^+\alpha^-$, $6^+\beta^-$, 6^+B , 7^+Cl^- , 8^+Cl^- のピリリウム塩系誘導体を添加したGuest-Host型高分子薄膜を作製した。作製した薄膜試料の膜厚は触針法により求めた結果、 $0.6\mu m$ と評価された。高分子中における $6^+\alpha^-$ の添加濃度を变化させたときの色素添加高分子薄膜の吸収スペクトルをFig.5-10に示す。青色波長領域において吸収が極めて少なく、波長変換によるコヒーレント青色光源への応用が可能である。Fig.5-11に $6^+\alpha^-$ の添加濃度に対する、ピーク吸光度の変化を示す。添加色素濃度15wt%までは、吸光度が色素濃度に比例して増加しており、Lambert-Beerの法則に従っていることを確認した。ピリリウム塩系誘導体は高分子PAAに15wt%まで添加することが可能である。しかし、15wt%を越えて添加すると高分子中で非線形分子が会合体(association)を形成してしまい、分子凝集により析出してしまうため、高濃度に添加することは不可能であった。添加色素濃度5wt%における色素添加高分子薄膜の吸収極大波長 λ_{max} および吸収端波長 λ_{cutoff} をまとめて、Table5-11に示す。

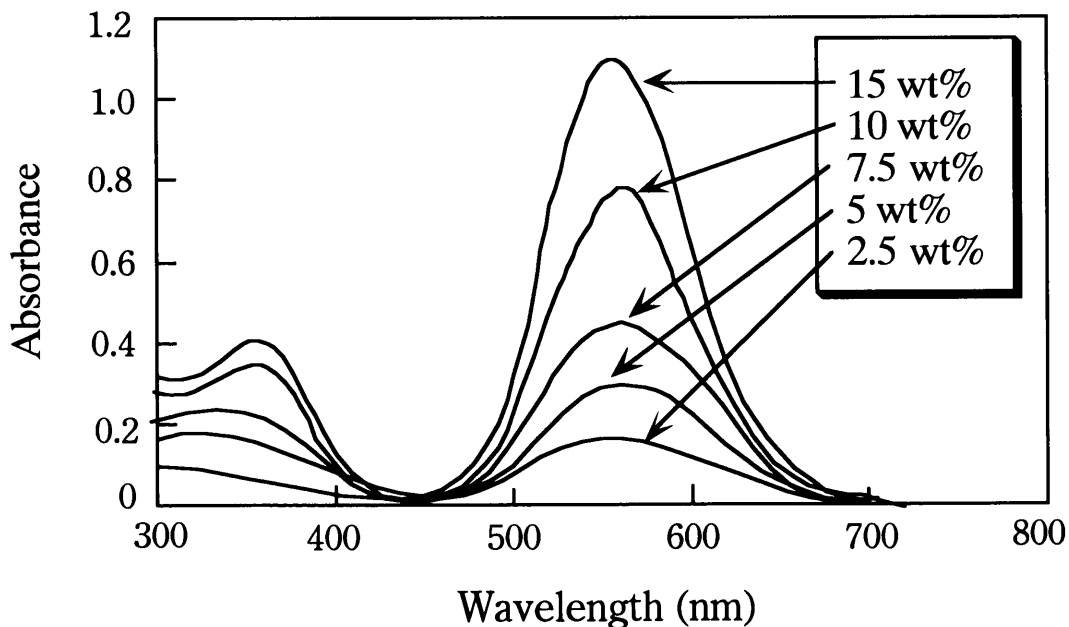


Fig.5-10 Absorption spectrum of $6^+\alpha^-$ doped PAA film at each dye concentration.

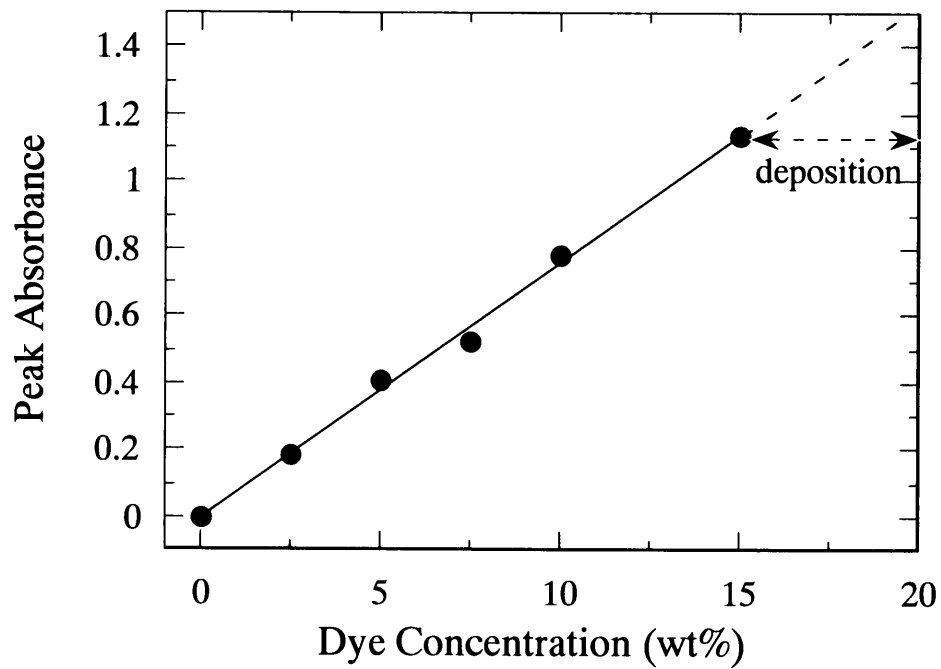


Fig.5-11 Peak absorbance of $6^+\alpha^-$ doped PAA film versus pyrylium salt dye concentration.

Table 5-11 The peak absorption wavelength and cut-off wavelength of pyrylium salt derivatives doped PAA films at a concentration of 5wt%.

Sample	λ_{\max} (nm)	λ_{cutoff} (nm)
5 ⁺ Cl ⁻ /PAA	545	687
5 ⁺ α ⁻ /PAA	547	710
6 ⁺ Cl ⁻ /PAA	565	712
6 ⁺ α ⁻ /PAA	552	702
6 ⁺ β ⁻ /PAA	551	705
6 ⁺ B ⁻ /PAA	556	705
7 ⁺ Cl ⁻ /PAA	557	694
8 ⁺ Cl ⁻ /PAA	552	664

試料の屈折率は、He-NeレーザーおよびNd:YAGレーザーを用い、*m*-line法およびBrewster角法を用いて測定・評価を行った。Fig.5-12に色素6⁺α⁻を添加濃度を変化させて高分子PAAに添加した場合の屈折率の波長分散曲線を示す。実線はSellmeierの式でフィッティングした曲線である。色素6⁺α⁻の添加濃度を変化させたときの色素添加高分子薄膜の屈折率をTable 5-12に示す。また、各色素を添加濃度5wt%で高分子PAAに添加したときの屈折率をTable 5-13に示す。 $n_{\omega}, n_{2\omega}$ は基本波波長(1064nm)、高調波波長(532nm)における屈折率である。

ポーリング処理を行うことなく非線形性を示したピリリウム塩系色素添加PAA薄膜の屈折率の異方性を調べるために、TEモードおよびTMモードに対する屈折率を調べた。測定に用いた試料は色素6⁺α⁻を高分子PAAに5wt%添加した色素添加高分子薄膜を用いた。波長1047nmのNd:YLFレーザーを用いて*m*-line法により測定した屈折率異方性は $\Delta n=0.003$ と評価され、TEモードに対する屈折率の方が僅かではあるが大きかった。しかし、顕著な屈折率の異方性は確認することが出来ず、ピリリウム塩系色素添加PAA薄膜の屈折率は等方性であると考えられる。

ピリリウム塩系色素添加PAA薄膜を導波形光デバイスに応用するためには、光伝搬損失が非常に重要なパラメータとなる^[13; 14]。本研究では、Fig.5-13に示すような測定光学系を用いて、色素6⁺α⁻を高分子PAAに5wt%添加した色素添加高分子薄膜における光伝搬損失の測定を行った。導波光のストリークの明るさ、すなわち散乱光強度は、導波路を一様とすれば各点での導波光強度に比例するので、導波光伝搬に沿って散乱光強度分布を測定することにより間接的に導波光の伝搬損失を測定することが可能である^[15]。測定には、Nd:YLFレーザーを入射光源とし、TE₀、TM₀モードをそれぞれ入射して測定を行った。入射光をプリズム結合法を用いて導波路内に結合し、プラスチックファイバー(POF)をプローブとして用いて光波の伝搬方向に平行に移動させ、導波層からの散乱光をパワーメータで検出した。入射光波長1047nmにおける光伝搬損失の測定結果をFig.5-14に示す。測定結果より、TEモードに対しては2.33dB/cm、TMモードに対しては2.56dB/cmと評価された。光伝搬損失の原因としては、導波路材料の光吸収による吸収散乱(absorption loss)

導波路形成の不完全さによる散乱損失(scattering loss)などがあるが、本研究において最も伝搬損失に影響を与えているのは、導波層表面の不均一性による散乱損失であると考えられる。

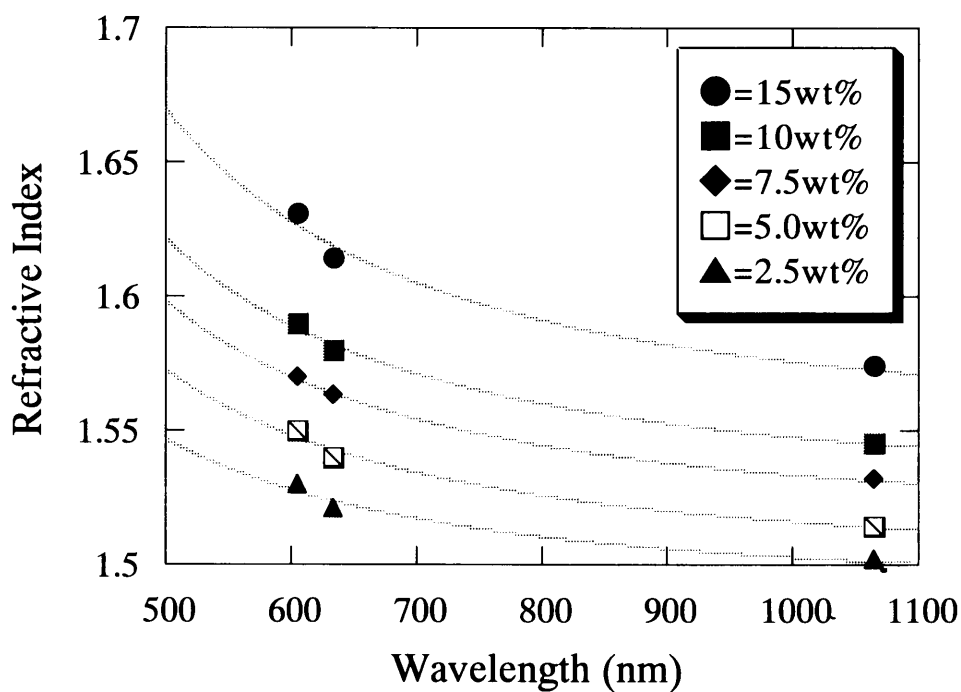


Fig.5-12 Refractive index dispersion curves of dye 6⁺α⁻ doped PAA film for various dye concentration measured by m-line and Brewster angle method.

Table 5-12 Refractive index of dye $6^+\alpha^-$ doped PAA film for various dye concentration.

Concentration	C_0	$C_1 (\times 10^{-14} \text{m}^2)$	n_ω	$n_{2\omega}$
2.5 wt%	0.820	-2.557	1.502	1.540
5.0 wt%	0.800	-3.045	1.515	1.563
7.5 wt%	0.772	-3.213	1.532	1.587
10 wt%	0.751	-3.435	1.546	1.609
15 wt%	0.713	-3.830	1.574	1.653

Table 5-13 Refractive index of dye doped PAA film at a concentration of 5 wt%.

Sample	C_0	$C_1 (\times 10^{-14} \text{m}^2)$	n_ω	$n_{2\omega}$
$5^+\text{Cl}^-/\text{PAA}$	0.799	-1.580	1.508	1.532
$5^+\alpha^-/\text{PAA}$	0.824	-4.255	1.507	1.576
$6^+\text{Cl}^-/\text{PAA}$	0.784	-2.904	1.523	1.571
$6^+\alpha^-/\text{PAA}$	0.800	-3.045	1.515	1.563
$6^+\beta^-/\text{PAA}$	0.819	-4.738	1.512	1.592
$6^+\text{B}^-/\text{PAA}$	0.788	-1.130	1.512	1.529
$7^+\text{Cl}^-/\text{PAA}$	0.781	-3.243	1.526	1.581
$8^+\text{Cl}^-/\text{PAA}$	0.781	-3.024	1.525	1.576

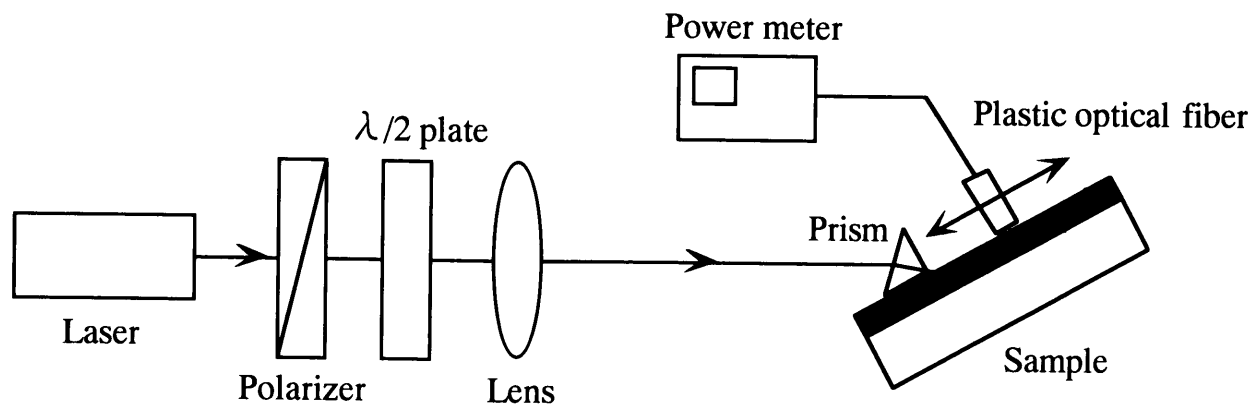


Fig.5-13 Schematic diagram of experimental setup for measurement of propagation loss in the waveguide.

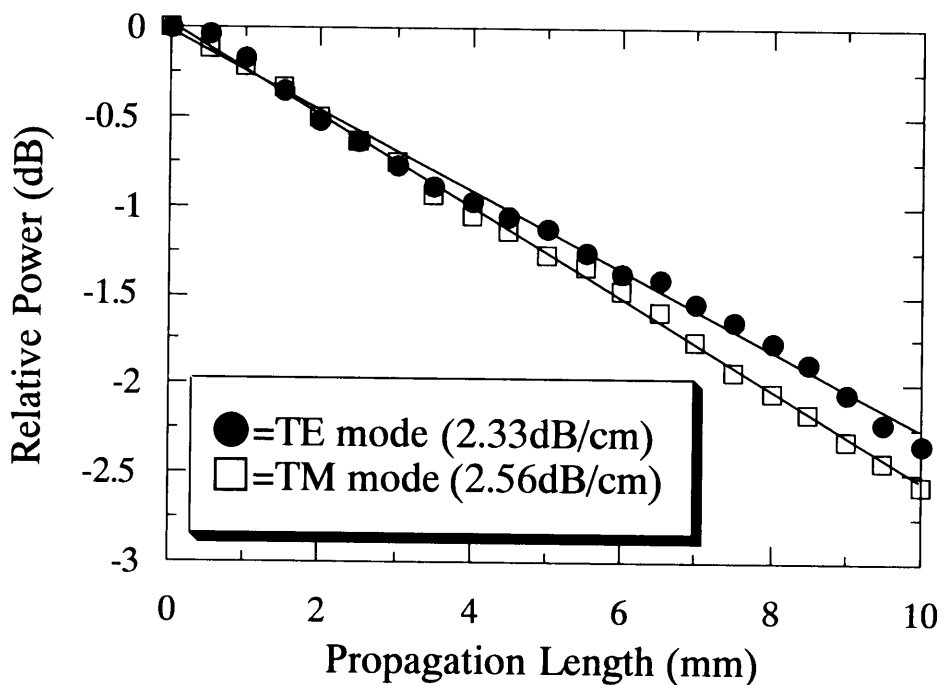


Fig.5-14 Propagation loss of $6^{+}\alpha^{-}$ doped PAA waveguide for TE and TM mode using the Nd:YLF laser operating at 1047nm.

5-4-3 色素添加自然配向高分子薄膜の非線形光学特性

コロナポーリング法などによる分子配向処理を行うことなく、薄膜形成段階において二次非線形性を発現するピリリウム塩系誘導体を添加したPAA薄膜の非線形光学定数の測定のために、回転式メーカー・フリンジ法を用いて測定・評価を行った。5wt%の色素6⁺α⁻を分散させた高分子薄膜を用いて、波長1064nmの基本波の偏光成分をp偏光、s偏光、45°偏光と変化させて試料に入射し、発生する高調波のp偏光およびs偏光成分を観測したときの入射角に対する高調波強度の測定結果をFig.5-15に示す。観測された高調波強度は、入射角 $\theta = 0^\circ$ で極小値0、 $\theta = \pm 60^\circ$ で極大値をとるフリンジとなった。Fig.5-15に示した入射角に対する高調波強度の関係は、通常の電界配向膜におけるフリンジパターンと同様であることを確認した。この測定結果は、外部電界により分子配向処理を行うことなく、非線形分子が薄膜面内に対して垂直方向に分子配向しているためと考えられる。

非線形光学定数は、 $d_{33}=0.52\text{pm/V}$ 、 $d_{15}=0.21\text{pm/V}$ 、 $d_{31}=0.18\text{pm/V}$ と評価された。ピリリウム塩系誘導体はPAA中に15wt%まで単分子分散状態で添加できるため、色素6⁺α⁻の添加濃度を変化させて、非線形光学定数の測定・評価を行った。測定結果をFig.5-16に示すように、色素添加濃度に比例して非線形光学定数も大きくなることが確認された。最大添加濃度15wt%における非線形光学定数は、 $d_{33}=1.10\text{pm/V}$ 、 $d_{15}=0.43\text{pm/V}$ 、 $d_{31}=0.39\text{pm/V}$ と評価された。さらに、色素6⁺α⁻のカウンターイオンであるα-naphthalenesulfonateをβ-naphthalenesulfonate及びbenzenesulfonateに変化させた色素6⁺β⁻、6⁺Bを用いて、添加色素濃度に対する非線形光学定数を測定・評価した。Fig.5-17の測定結果より、カウンターイオンにより非線形の大きさに多少の違いが見られるが、カウンターイオンの種類に関わらず、色素濃度に比例して非線形性が大きくなることを確認した。PAAにピリリウム塩系誘導体を5wt%添加した高分子薄膜における非線形光学定数をTable5-14にまとめて示す。ここで、非線形光学定数のテンソル成分 d_{15} および d_{31} は、ほぼ同程度の大きさである。

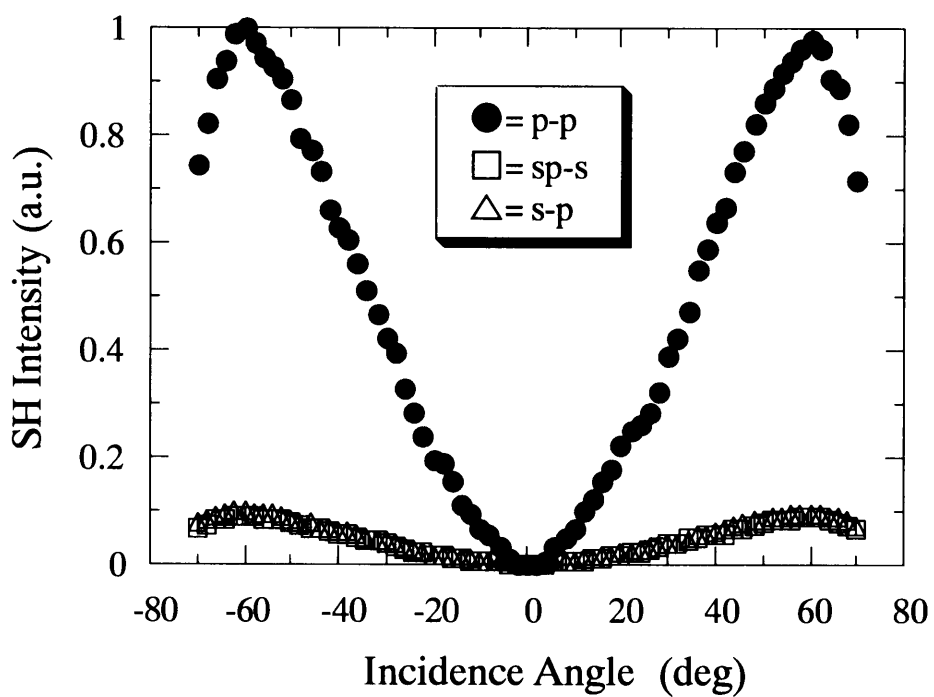


Fig.5-15 SH intensity versus incident angle using dye $6^+\alpha$ doped non-poled PAA film measured by rotational Maker-Fringe method.

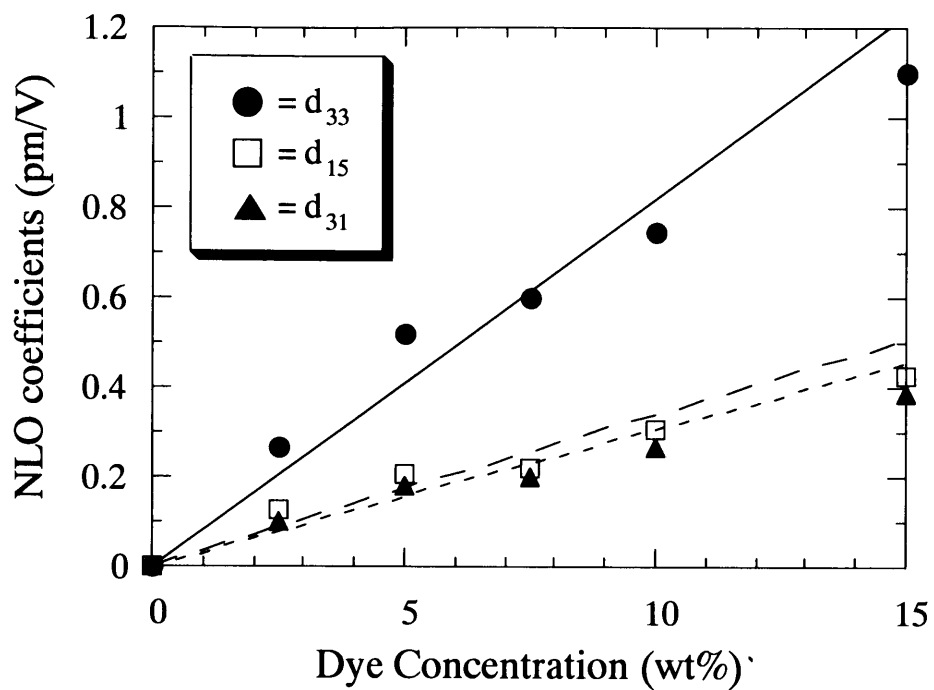


Fig.5-16 The NLO coefficients of dye 6⁺α⁻ doped PAA films versus concentration of dye molecules.

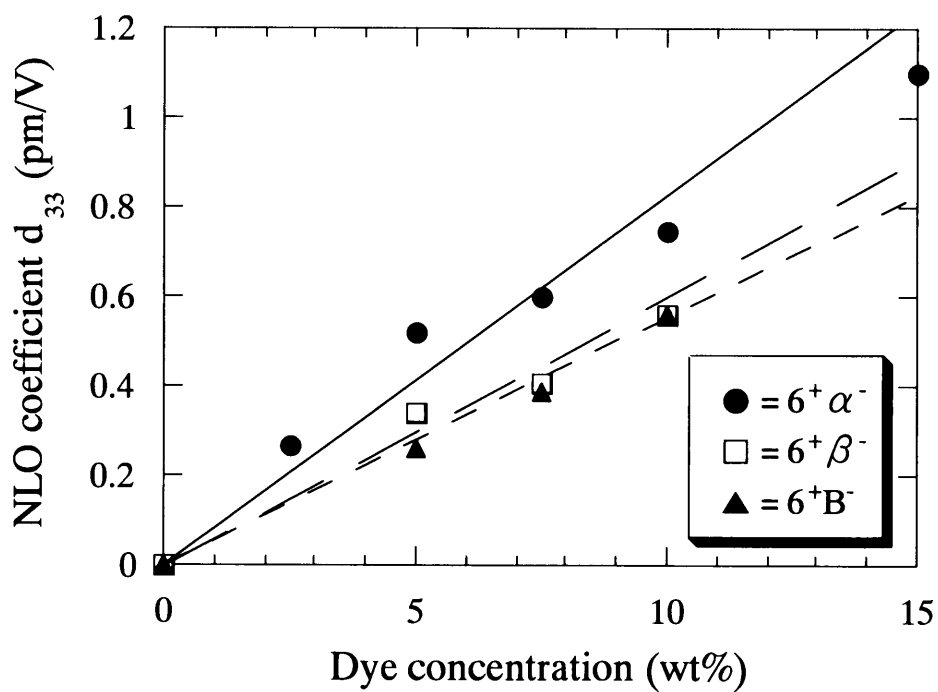


Fig.5-17 The NLO coefficient of pyrylium salt derivative doped PAA films for various type of counter ion.

Table 5-14 NLO coefficients of non-poled PAA film doped with pyrylium salt derivatives at a dye concentration of 5 wt%.

Sample	d_{33} (pm/V)	d_{31} (pm/V)
5 ⁺ Cl ⁻ /PAA	0.40	0.13
5 ⁺ α ⁻ /PAA	0.20	0.07
6 ⁺ Cl ⁻ /PAA	0.43	0.16
6 ⁺ α ⁻ /PAA	0.52	0.18
6 ⁺ β ⁻ /PAA	0.34	0.11
6 ⁺ B ⁻ /PAA	0.26	0.07
7 ⁺ Cl ⁻ /PAA	0.57	0.17
8 ⁺ Cl ⁻ /PAA	0.68	0.21

コロナポーリングなどによる外部電界による分子配向処理を行うことなく二次非線形性を発現する原因を調べるために、薄膜の膜厚を変化させて、非線形の大きさに及ぼす影響を調べた。本研究では、色素6⁺α⁻を高分子PAA中に5wt%添加した薄膜を用いた。膜厚を変化させるために、溶媒として用いたエタノールの量およびスピコーティングの回転数を変化させて、膜厚を調節した。Fig.5-18に膜厚を変化させたときのピーク吸光度の変化を示す。膜厚が1.5 μmまでは、吸光度が膜厚に比例して増加しており、Lambert則に従っていることを確認した。次に膜厚を変化させたときの非線形性の大きさをメーカー・フリンジ法により測定した結果をFig.5-19に示す。非線形性の大きさが膜厚が薄くなるに従って急激に増加する傾向が見られた。通常の電界配向膜の場合、その非線形性の大きさ、すなわち非線形光学定数は膜自身の特性であり、膜厚に依存することはない。つまり、電界配向膜の場合、非線形分子が薄膜内において膜厚方向に対して均一に分子配向しているため、非線形光学定数は膜厚に依存せず、非線形分子が持つ超分子分極率および分子配向処理条件、添加色素濃度などの要因によって決まる量である。Fig.5-19の測定結果から、ピリリウム塩誘導体添加自然配向高分子薄膜の非線形活性層は、薄膜内に均一に存在しているのではなく、ある限られた領域にのみ非線形層が存在していると考えられる。Fig.5-19より非線形層は700 Å以下の極めて薄い領域に存在していることが分かる。色素濃度5wt%、膜厚700 Åにおける非線形光学定数は $d_{33}=4.33\text{pm/V}$ と評価された。以上の結果から、添加濃度15wt%における非線形活性層の非線形性の大きさは $d_{33}=12.9\text{pm/V}$ 以上であると考えられ、分子配向処理を行っていないにも関わらず、大きな二次非線形性を有していることが明らかとなった。

次に、色素添加自然配向高分子薄膜の非線形層の存在が、基板界面に存在しているのか、もしくは薄膜中、ポリマー界面、空気層との境界などで存在しているのか調べるために、スピコーティング法により色素添加高分子薄膜を数回重ねて薄膜形成して、非線形光学定数の変化を調べた。溶媒エタノールを高分子に対して重量比30倍で、色素6⁺α⁻を高分子PAA中に5wt%添加した高分子薄膜を作製

した。Fig.5-20に薄膜形成回数を1, 2, 3, 5回と変化させたときのピーク吸光度の変化を示す。膜厚が1.5 μm 程度(3層形成)までは、吸光度が膜厚に比例して増加しており、Lambert則に従っていることを確認した。次に薄膜形成回数を変化させたときの非線形性の大きさをメーカー・フリンジ法により測定した結果をFig.5-21に示す。非線形の大きさが膜厚が薄くなるに従って急激に増加する傾向が見られた。以上の結果は、Fig.5-18, Fig.5-19の結果と同様な傾向を示している。Fig.5-21の結果より、非線形層は界面における極めて薄い領域にのみに存在していると考えられる。非線形層が薄膜中に存在すると考えると、非線形光学定数は、薄膜形成回数に依存しないはずである。

本研究では、ピリリウム塩誘導体添加自然配向高分子薄膜を作成するために、ホストマトリクスとして高分子PAAを用いたが、高分子PMMA, U-100とした場合においても、外部電界による分子配向処理を行うことなく非線形性を有していた。また、基板をスライドガラス、Pyrex、透明電極基板ITO(Indium Tin Oxide)とした場合でも、同様な非線形性を示すことを確認した。

ピリリウム塩誘導体を 1^+Cl^- ($\text{R}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2^+Cl^- ($\text{R}_2=\text{H}$), 3^+Cl^- ($\text{R}_2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 9^+Cl^- ($\text{R}_2=\text{CH}_3$), 10^+Cl^- ($\text{R}_2=\text{H}$)として、高分子PAAに添加した場合には、非線形性の発現は観測されなかった。この結果より、ベンゾピリリウムの4-位のフェニル基の*p*-位に置換される置換基(R_2)の種類、つまり置換基がある程度の長さ以上の炭素鎖の置換基であれば、非線形性が発現すると考えられる。

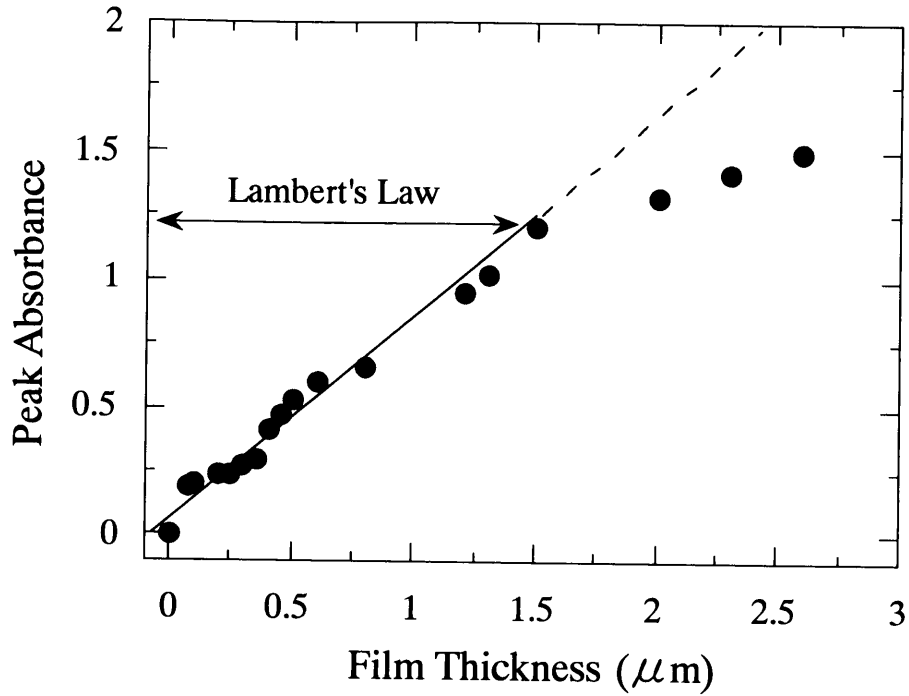


Fig.5-18 Peak absorbance versus film thickness using dye $6^+\alpha$ doped PAA films at a dye concentration of 5 wt%.

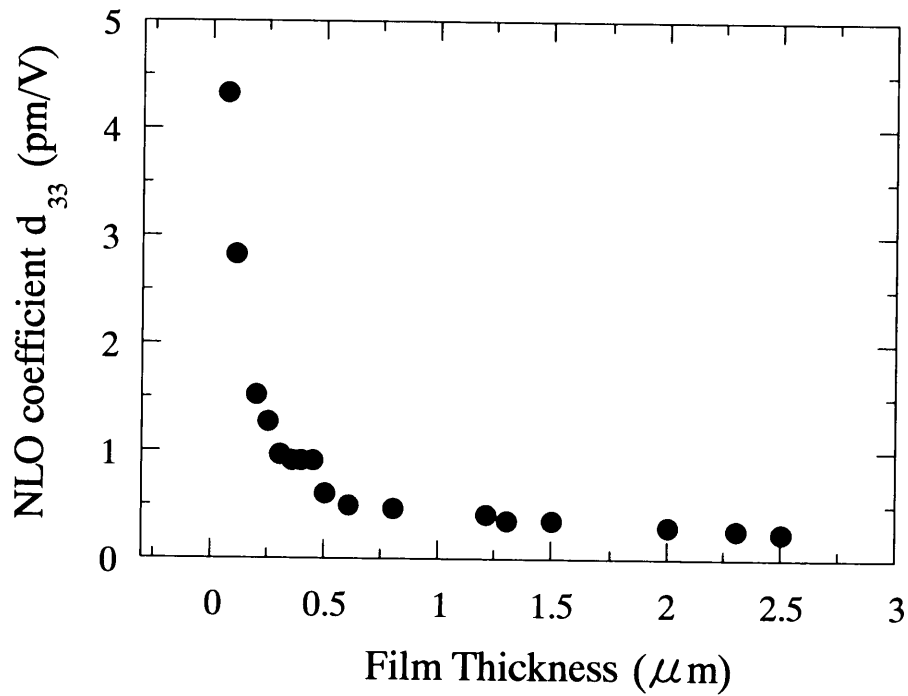


Fig.5-19 The NLO coefficient versus film thickness by changing the amount of solvent and rotation speed of spin-coating.

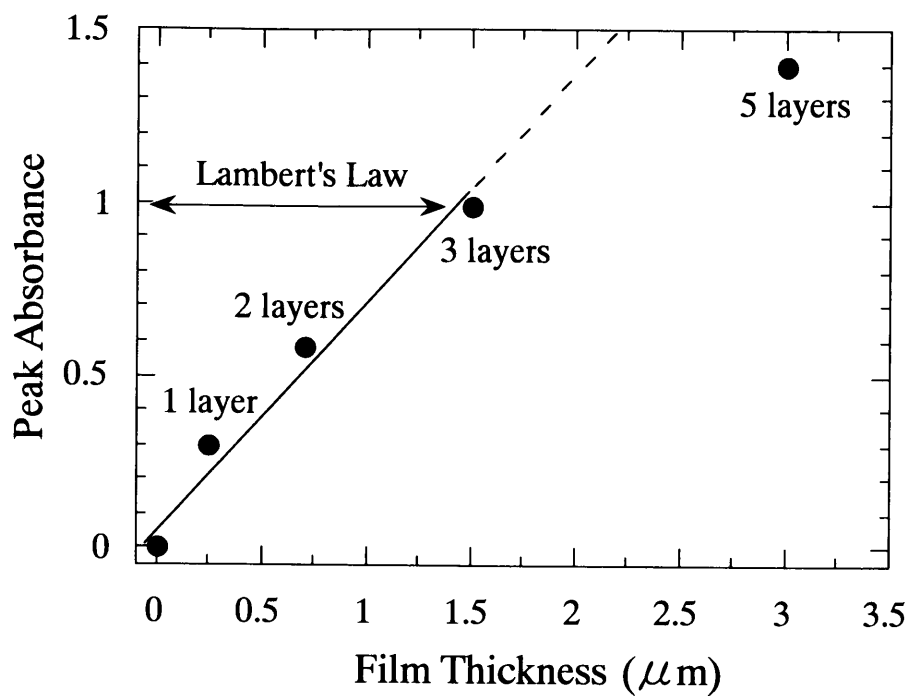


Fig.5-20 Peak absorbance versus film thickness by changing the number of PAA layer.

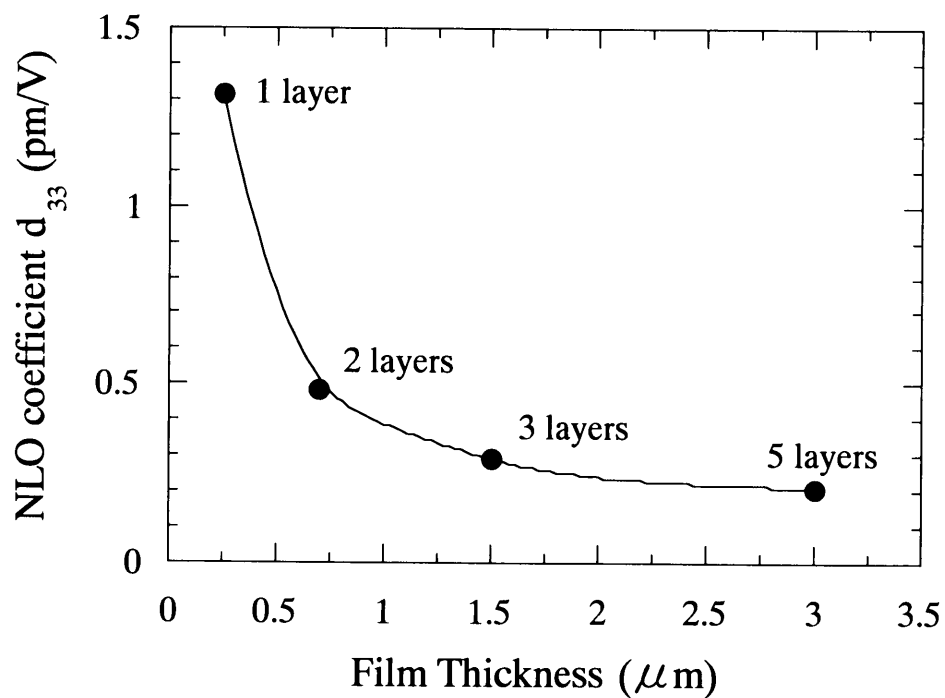


Fig.5-21 The NLO coefficient versus film thickness by changing the number of PAA layer.

半経験的分子軌道法(MOPAC)を用いて計算したピリリウム塩系誘導体($6^+ \alpha$)の最適化構造をFig.5-22に示す。計算結果より、ベンゾピリリウムと4-位のフェニル基の二面角(dihedral angle)が非常に大きく、 $\theta = 63.8^\circ$ と計算された。このため、 π 電子共役系はベンゾピリリウムとフェニル基の間では広がらないと考えられる。以上のように、二面角が非常に大きいため、Fig.5-22におけるz軸方向に超分子分極率 β_{zz} が存在すると推測される。このz軸方向の β_{zz} の存在は分子軌道計算により確認されている。しかし、 β_{zz} の大きさは非常に小さな値である。Table 5-15に半経験的分子軌道法により計算したピリリウム塩誘導体のベンゾピリリウムとフェニル基の二面角 θ を示す。

ピリリウム塩誘導体を高分子PAAに添加した高分子薄膜が、外部電界による分子配向処理を行うことなく、非線形活性となる原因は、次のように推測される。ベンゾピリリウムの4-位のフェニル基のp-位に置換される置換基(R_2)が比較的長い炭素鎖の場合、疎水性の増加により置換基(R_2)と空気層界面とで相互作用を及ぼし、ベンゾピリリウムの平面(xy平面)が薄膜面内に対して平行に配列する。この時、二面角が大きいため生じる超分子分極率 β_{zz} が薄膜面内に対して垂直方向に発生する。このため、空気層界面の極めて薄い領域において非線形層が形成され、コロナポーリングなどの分子配向処理を行うことなく、薄膜形成段階で二次非線形性を発現することができると考えられる。

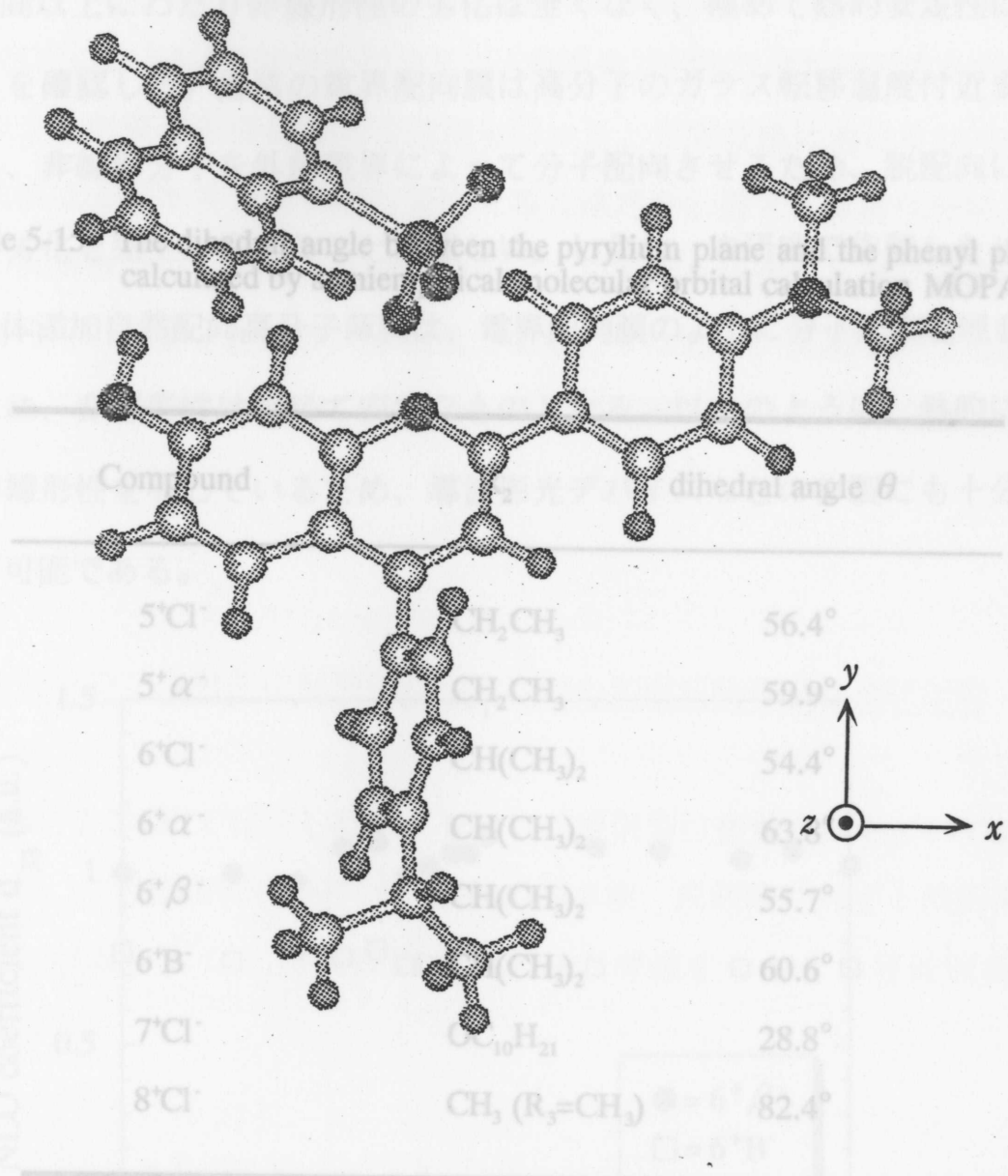


Fig.5-22 Optimized stereo structure of 6⁺α⁻ pyrylium salt derivative calculated by semiempirical molecular orbital calculation MOPAC.

Table 5-15 The dihedral angle between the pyrylium plane and the phenyl plane calculated by semiempirical molecular orbital calculation MOPAC.

Compound	R ₂	dihedral angle θ
5 ⁺ Cl ⁻	CH ₂ CH ₃	56.4°
5 ⁺ α ⁻	CH ₂ CH ₃	59.9°
6 ⁺ Cl ⁻	CH(CH ₃) ₂	54.4°
6 ⁺ α ⁻	CH(CH ₃) ₂	63.8°
6 ⁺ β ⁻	CH(CH ₃) ₂	55.7°
6 ⁺ B ⁻	CH(CH ₃) ₂	60.6°
7 ⁺ Cl ⁻	OC ₁₀ H ₂₁	28.8°
8 ⁺ Cl ⁻	CH ₃ (R ₃ =CH ₃)	82.4°

Fig.5-23に添加色素濃度10wt%の色素 $6^+\beta^-$ および 6^+B^- を高分子PAAに添加した色素添加自然配向薄膜の高温(120°C)における非線形性の経時劣化を示す。薄膜形成後、100時間以上にわたり非線形性の劣化は全くなく、極めて熱的安定性に優れていることを確認した。通常のエ界配向膜は高分子のガラス転移温度付近まで温度を昇温し、非線形分子を外部電界によって分子配向させるため、脱配向による非線形性の劣化を完全に抑えることは難しい。しかし、本研究で作製したピリリウム塩誘導体添加自然配向高分子薄膜は、電界配向膜のように分子配向処理を行っていないため、非線形性は極めて安定なものとなる。以上のように、熱的に非常に安定な非線形性を有しているため、導波形光デバイスなどの作製にも十分耐え得ることが可能である。

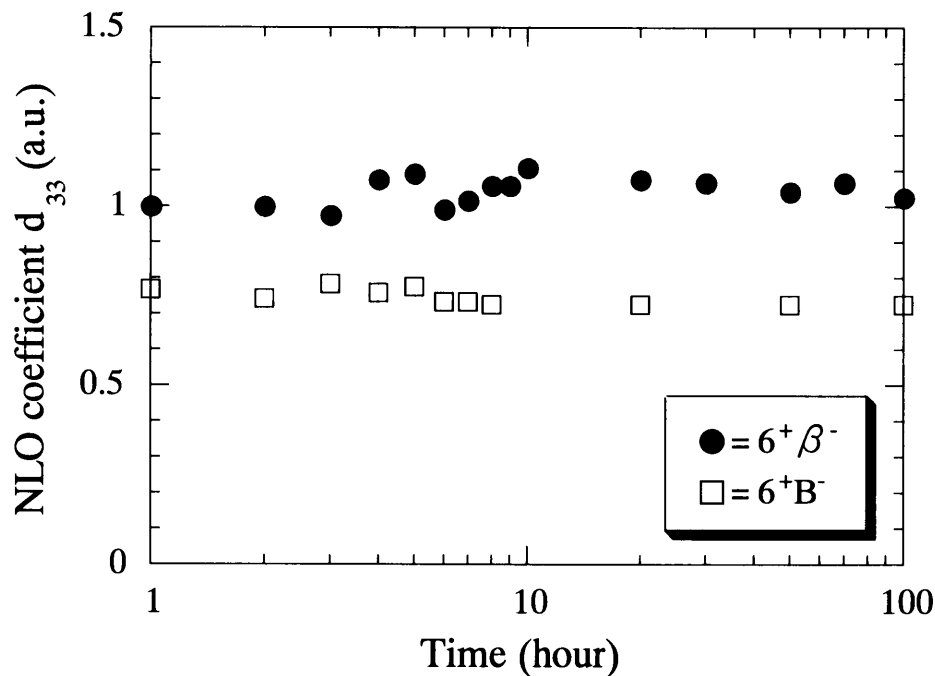


Fig.5-23 Thermal stability of NLO coefficient of non-poled dye doped PAA film at a high temperature of 125°C.

§5-5 チェレンコフ放射型位相整合SHG^[16-18]

高効率なSHGを実現するためには、位相整合を達成することが最も重要である^[19-25]。本研究では、§5-4で述べたピリリウム塩系色素添加自然配向薄膜を用いて、チェレンコフ放射型位相整合SHGの観測を行った。光導波路におけるSHGのチェレンコフ放射は、基本波と同じ位相速度で導波路内を伝搬する非線形分極波が、基板中での高調波の位相速度より速い場合に、非線形分極波から発生する高調波が基板中に特定の角度で放射される現象である。すなわち、高調波が位相を強め合うチェレンコフ放射角方向に伝搬するため、位相整合が自動的に満足されることになる。

5-5-1 チェレンコフ放射型位相整合SHGのための光導波路の設計及び作製

本研究では、2-2-3節で記述したチェレンコフ放射型位相整合法を用いてSHGの観測を行った。この位相整合条件は、基板の基本波、高調波に対する屈折率をそれぞれ $n_s(\omega)$, $n_s(2\omega)$ とし、角周波数 ω の光波が導波するときの等価屈折率を $N_{eff}(\omega)$ とすると、

$$n_s(\omega) < N_{eff}(\omega) < n_s(2\omega) \quad (5-1)$$

で与えられる。ピリリウム塩系色素添加自然配向薄膜の場合、ベンゾピリリウムの平面が導波路面に対して平行に配列し、二面角が大きいために生じる超分子分極率 β_{zzz} が導波路面内に対して垂直方向に配向していると考えられるため、基本波は導波路面に対して垂直方向の電界成分を持つ光波、すなわちTMモードを導波光として用いる必要がある。光波を伝搬させる導波層として、ピリリウム塩誘導体 $6^+ \alpha^-$ を高分子PAAに5wt%添加した自然配向膜を用いた。Pyrex基板(

$n_s(\omega)=1.467, n_s(2\omega)=1.476$)を用いた3層スラブ導波路におけるシングルモード条件を得るために、TMモードに対するモード分散曲線の計算を行った。基本波波長1064nm(Nd:YAGレーザー)とした時のTMモード分散曲線をFig.5-24に示す。最低次モードTM₀のカットオフ膜厚は $T=0.67\mu\text{m}$ であり、導波層がそれ以上の膜厚であれば、基本波を導波させることが可能である。シングルモード条件は膜厚が $0.67\mu\text{m}\sim 2.16\mu\text{m}$ の範囲のときである。また、等価屈折率 $N_{\text{eff}}(\omega)$ が式(5-1)で与えられるチェレンコフ放射型位相整合条件を満足する導波層膜厚 T は、 $0.67\mu\text{m}\sim 1.03\mu\text{m}$ である。チェレンコフ放射型位相整合を満たすための膜厚制御は、薄膜形成段階における溶媒量、スピコーティングの回転数を調節することにより、比較的容易に達成することが可能である。チェレンコフ放射型位相整合条件を満足する導波路膜厚を得るために、溶媒エタノールと高分子PAAの重量比を17:1とし、スピコーティング条件を2000 rpm/10s, 5000 rpm/1sとすることにより、膜厚 $0.8\mu\text{m}$ の薄膜を作製し、位相整合範囲内の導波層を形成した。また、3層スラブ導波路において、結合モード理論によりチェレンコフ放射型位相整合SHGの変換効率 η_{SHG} は次式で与えられる^[26-28]。

$$\eta_{\text{SHG}} = \frac{P(2\omega)}{P(\omega)} = \pi \frac{\{\beta(\omega)\}^3}{\varepsilon_0^4 \rho} \frac{\mu_0^2 d_{33}^2 L}{\{n(\omega)\}^8 w} S_r^2 P(\omega) \quad (5-2)$$

ここで、 L は基本波の伝搬長、 w は基本波ビーム径である。 S_r は基本波と高調波の界分布の重なり積分である。式(5-2)を用いて計算した、基本波波長1064nm、基本波入力1.0W、伝搬長10mm、ビーム径0.2mmとしたときのSH変換効率の理論曲線をFig.5-25に示す。Fig.5-25の理論計算より、最大変換効率は導波層厚 $0.88\mu\text{m}$ のとき、 $\eta_{\text{SHG,max}} = 2.58 \times 10^{-4}\% / W$ である。本研究で作製した3層スラブ導波路の導波層膜厚は $0.8\mu\text{m}$ であり、この時の変換効率は $\eta_{\text{SHG}} = 2.01 \times 10^{-4}\% / W$ と計算された。変換効率を増大させるためには、式(5-2)に示すように、非線形性の大きな材料を用いる、伝搬長を大きくとるなどが挙げられる。さらに、基本波と高調波の界分布の重なり積分を大きくすることによっても変換効率は増大する。こ

のためには、異常分散位相整合法(ADPM)^[29]のように基本波と高調波の界分布の重なり積分を大きくする、すなわち導波層における基本波と高調波に対する屈折率を近づけることにより変換効率は増大する。導波層の異常分散特性を考慮に入れて変換効率の計算を行ったところ、一桁近く変換効率が向上することが確認された。

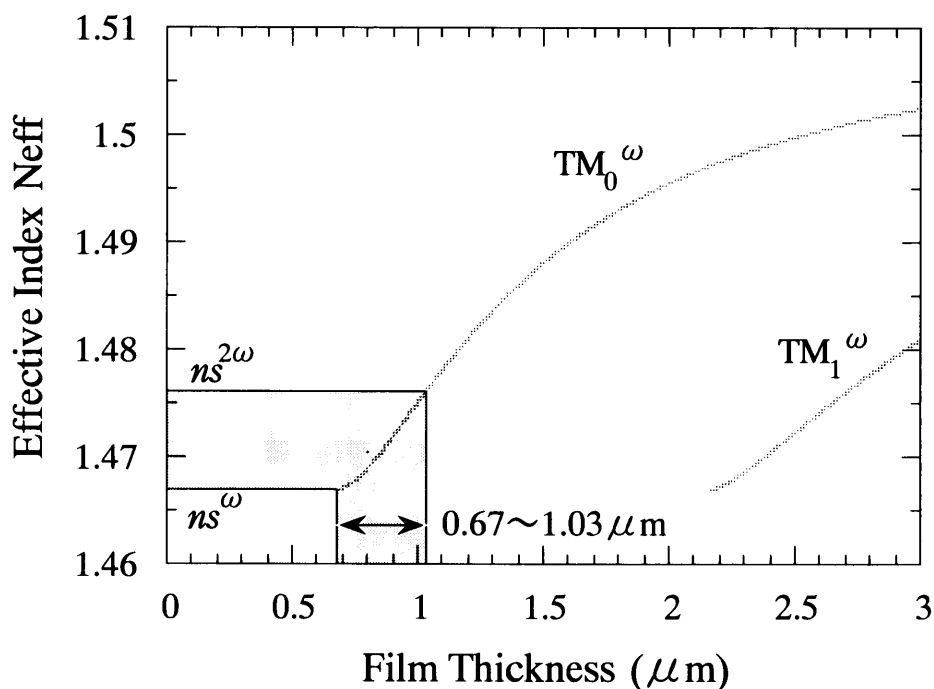


Fig.5-24 Mode dispersion curves of pyrylium salt derivative doped polymer waveguide for TM mode.

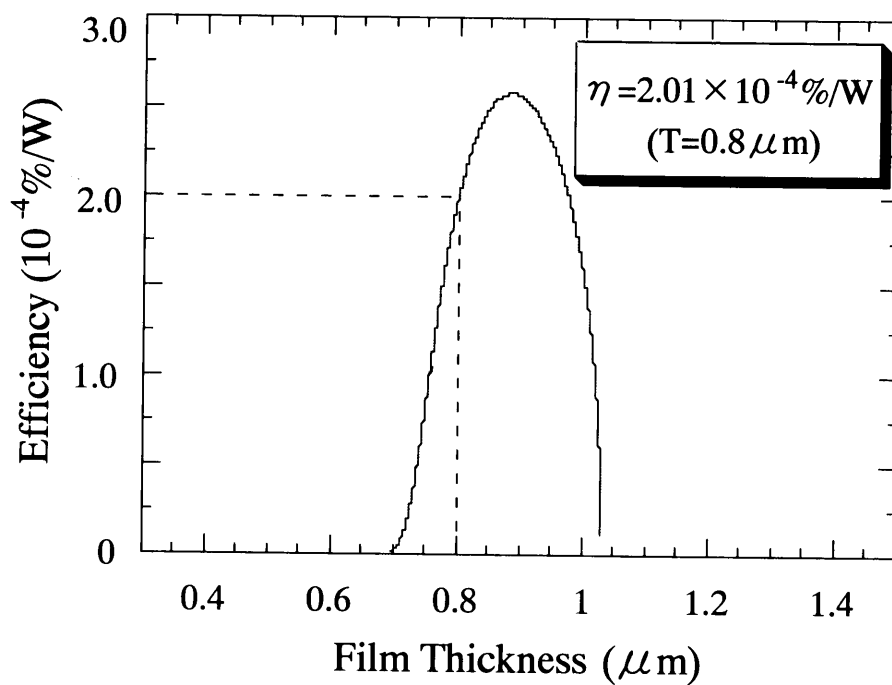


Fig.5-25 Theoretical value of SH conversion efficiency in the pyrylium salt derivative doped polymer waveguide using coupled mode theory.

5-5-2 チェレンコフ放射型位相整合SHGの観測

チェレンコフ放射型位相整合SHGの観測には、Fig.5-26に示すような光学系を用いた。基本波光源として、波長1064nmのNd:YAGレーザを用い、偏光子および半波長板によりp偏光させた基本波を球面レンズ($f=200\text{mm}$)で集光し、プリズム(FD11, $n_o=1.754$)により結合して導波路内にTMモードの導波光を励振させた^[30]。導波路内で発生した高調波は基板側に角度 θ で放射され、基板端面から出射される。放射された位相整合SH波を硫酸銅水溶液セルおよびバンドパスフィルターにより基本波をカットして高調波のみを観測した。この時、基本波入射電力を1.0W基本波の伝搬距離を10mmとした。導波層としてピリリウム塩誘導体 $6^+\alpha^-$ を高分子PAAに5wt%添加した自然配向膜を用いてチェレンコフ放射型位相整合SHGの観測を行った^[18; 31; 32]。

プリズム結合角 $\theta' = 21.0^\circ$ のとき、基本波が導波路内を伝搬し、基板端面から緑色のチェレンコフ放射型位相整合SH波(532nm)が放射されているのを確認した。観測された位相整合SHGのFar-field patternの写真をFig.5-27に示す。導波モードの等価屈折率 N_{eff} とプリズム結合角 θ' の関係より、プリズム結合角 $\theta' = 21.0^\circ$ のときの等価屈折率は $N_{\text{eff}} = 1.470$ となり、Fig.5-24のチェレンコフ放射型位相整合条件を満足しており、位相整合SHGが達成されていることが確認できる。この時のチェレンコフ放射角 θ は、 $\theta = 5.17^\circ$ と計算された。実際に観測された位相整合SHGにおける変換効率は、 $\eta = 1.83 \times 10^{-5} \% / W$ と評価された。理論値の変換効率 $\eta_{\text{SHG}} = 2.01 \times 10^{-4} \% / W$ と比較して、低い変換効率であるが、この原因としてはFig.5-14に示したTMモードに対する伝搬損失(2.56dB/cm)によるもの、つまり導波路の不均一性による散乱損失により変換効率が低下したと考えられる。また、非線形層が導波層に均一に存在しておらず、空気層界面における極めて薄い領域に存在しているため、変換効率が低下したと推測される。このため、非線形層に基本波の電界分布を集中させることが出来れば、変換効率は増加すると考えられる。

85-6 結論 行われた。二次非線形性を発現するポリリウム塩系誘導体や導電性高分子が用いられる。このポリリウム塩系誘導体や導電性高分子の非線形光学定数は、

イオン性有機非線形光学材料であるポリリウム塩系誘導体を添加した色素添加高分子薄膜を用いて、二次非線形性の測定・評価および波長変換による位相整合

SHGの観測を行った。高分子PAAをホストマトリクスとして用いた色素添加電界配向薄膜において、カウンターイオンがクロライドの場合には、電界印加

することにより、非線形性を発現させることが出来た。しかし、カウンターイオンの動きを完全に抑制することは出来ず、分子配向処理が効果的に行われていないため、

非線形光学定数は $d_{33}=0.41\text{pm/V}(2^{\circ}\alpha/\text{PAA})$ であり、非常に小さい。双極性非線形分子を用いた場合には、分子配向処理が可能であり、非線形性 $d_{33}=2.3\text{pm/V}$ を得た。

カウンターイオンの動きを完全に抑えるために、ポリリウム塩系誘導体をイオン性高分子PSSに添加した電界配向高分子薄膜を作製した。ポリリウムカチオンと高分子PSSの側鎖の相互作用により、カウンターイオンの動きが抑制される。コロナポーリング法による分子配向処理により、非線形光学定数は $d_{33}=30.7\text{pm/V}(2^{\circ}\alpha/\text{PSS})$ と大きく発現することを確認した。非線形性の経時劣化は、初期値の70%まで維持され、通常

のGuest-Host型と比べて、劣化は見られず、発現することが出来た。この原因としては、非線形分子が高分子の側鎖と結合しているため、電界印加により配向された非線形分子の脱配向が抑えられたためである。高分子PSSを用いた場合、

現段階で、この結果を応用するためには膜厚を厚くする必要がある。

ポリリウム塩系誘導体を添加した高分子薄膜において、コロナポーリングなど

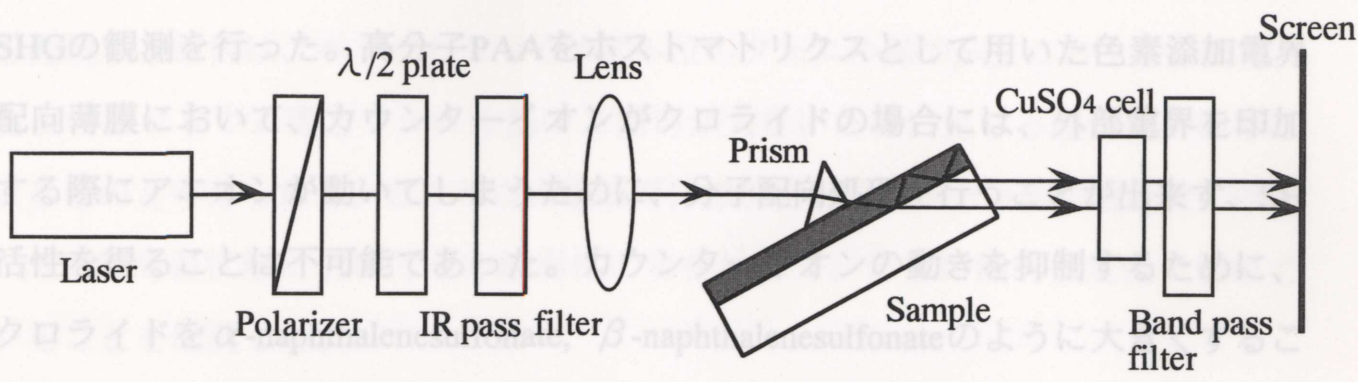


Fig.5-26 Schematic diagram of experimental setup for Cerenkov-type phase matched SHG.

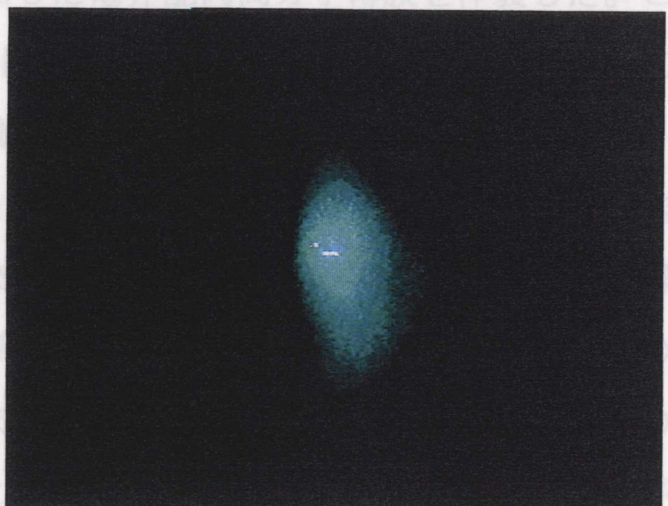


Fig.5-27 Photograph of Cerenkov-type phase matched SHG (532nm).

§5-6 結論

イオン性有機非線形光学材料であるピリリウム塩系誘導体を添加した色素添加高分子薄膜を用いて、二次非線形性の測定・評価および波長変換による位相整合SHGの観測を行った。高分子PAAをホストマトリクスとして用いた色素添加電界配向薄膜において、カウンターイオンがクロライドの場合には、外部電界を印加する際にアニオンが動いてしまうために、分子配向処理を行うことが出来ず、SH活性を得ることは不可能であった。カウンターイオンの動きを抑制するために、クロライドを α -naphthalenesulfonate, β -naphthalenesulfonateのように大きくすることにより、非線形性を発現させることが出来た。しかし、カウンターイオンの動きを完全に制御することは出来ず、分子配向処理が効果的に行われていないため、非線形光学定数は $d_{33}=0.41\text{pm/V}(2^+ \alpha^-/\text{PAA})$ であり、非常に小さい。双極性非線形分子を用いた場合には、分子配向処理が可能であり、非線形性 $d_{33}=2.3\text{pm/V}$ を得た。

カウンターイオンの動きを完全に抑えるために、ピリリウム塩系誘導体をイオン性高分子PSSに添加した電界配向高分子薄膜を作製した。ピリリウムカチオンと高分子PSSの側鎖の間でイオン結合を形成し、側鎖型高分子のようになるため、カウンターイオンの動きを抑制することができた。このため、コロナポーリング法による分子配向処理を効果的に行うことが可能であり、非線形光学定数は $d_{33}=30.7\text{pm/V}(2^+ \alpha^-/\text{PSS})$ と測定・評価され、極めて大きな二次非線形性を有していることを確認した。高分子PSSを用いた色素添加電界配向膜の非線形性の経時劣化は、初期値の70%まで劣化するが、その後1000時間にわたり劣化は見られず、通常のGuest-Host型と比較して非線形性劣化を改善することが出来た。この原因としては、非線形分子が高分子の側鎖と結合しているため、電界印加により配向された非線形分子の脱配向が抑えられたためである。高分子PSSを用いた場合、現段階では、非常に薄い膜しか得ることが出来ないため、光デバイスなどへの応用のためには膜厚を厚くする必要がある。

ピリリウム塩系誘導体を添加した高分子薄膜において、コロナポーリングなど

の分子配向を行わずに、二次非線形性を発現するピリリウム塩誘導体の存在が確認された。このピリリウム塩系色素添加自然配向高分子薄膜の非線形光学定数は、 $d_{33}=0.52\text{pm/V}(6^+ \alpha / \text{PAA}, 5\text{wt}\%)$ と評価され、非線形活性層は界面における極めて薄い領域に存在していることが明らかとなった。電界を印加することなく非線形性を発現する原因は、ベンゾピリリウムの4位のフェニル基の*p*-位における置換基、およびピリリウム環とフェニル基の二面角が大きいため生じる超分子分極率によるものと考えられる。ピリリウム塩誘導体添加自然配向高分子膜の経時変化は、120°Cの高温状態においても非線形性の劣化はなく、非常に熱的安定性に優れていることを確認した。

高効率なSHGを実現するためには、位相整合を行う必要がある。このため、ピリリウム塩誘導体添加自然配向高分子膜を導波層とした3層スラブ導波路を用いて、チェレンコフ放射型位相整合SHGの観測を行った。基本波光源として波長1064nmのNd:YAGレーザーを用いて、波長532nmの位相整合SHGを観測した。チェレンコフ放射位相整合法は、導波層内で発生した高調波を基板方向に放射させることにより吸収の影響を最小限に抑えることが出来るが、実際にはピリリウム塩誘導体の高調波波長(532nm)に吸収が存在するため、変換効率の損失となってしまう。ピリリウム塩誘導体は青色波長領域において吸収が少ないため、波長800nm近傍の基本波を用いて、波長変換を行うことにより高調波波長400nmの青色SHGを高効率で発生させることが可能であると考えられる。

- [1] R.Matsushima, H.Mizuno, and H.Ito, *J.Photochem and Photobiol. A:Chem*, **89** 251 (1991).
- [2] G. H. Cross, D. Bloor, and M. Szablewski, "Blue window organics for frequency doubling devices", *Nonlinear Optics*, **14**, 219 (1995).
- [3] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, and K. M. Dieter, "Calculation of the nonlinear optical properties of molecules", *J. Compu. Chem.*, **11**, 82 (1990).
- [4] 平野 恒夫, 田辺 和俊, "分子軌道法MOPAC", 1994, 海文堂出版.
- [5] C. J. E. Seppen, G. L. J. A. Rikken, E. G. J. Staring, S. Nijhuis, and A. H. J. Venhuizen, "Linear optical properties of frequency doubling polymers", *Appl. Phys. B*, **53**, 282 (1991).
- [6] 中山 英樹, 水野 敦之, 小西 隆之, 杉原 興浩, 松島 良華, 岡本 尚道, "BLUE WINDOW"有機非線形光学材料の2次非線形光学特性". 第56回応用物理学会学術講演会. 1995.8.27. 27p-Q-7.
- [7] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, "Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics", *Phys. Rev. Lett.*, **8**, 21 (1962).
- [8] N. Okamoto, Y. Hirano, and O. Sugihara, "Precise estimation of nonlinear-optical coefficients for anisotropic nonlinear films with $C_{\infty v}$ symmetry", *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 2083 (1992).
- [9] M. Tsuchimori, O. Watanabe, S. Ogata, and A. Okada, "Stable second-order optical nonlinearity of urethane-urea copolymers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L444 (1996).
- [10] C. Y. S. Fu, H. S. Lackritz, D. B. Priddy Jr., and J. E. McGrath, "Polymer physics and structure/property relationships of thermally stable polyarylene ethers for second-order nonlinear optics", *Chem.Mater.*, **8**, 514 (1996).
- [11] D. R. Martinez, K. Koch, F. K. Ratsavong, and G. O. Carlisle, "Large stable second-harmonic coefficients in an azo-dye attached polymer oriented by corona poling", *J.*

Appl. Phys., **75**, 4273 (1994).

- [12] O. Sugihara, H. Nakayama, H. Okamoto, and T. Sakakibara, "Nonlinear optical properties of poled polymer of phenoxy resin containing α -cyano unsaturated carboxylate", Jpn. J. Appl. Phys., **33**, L321 (1994).
- [13] B. L. Booth, "Low loss channel waveguides in polymers", J. Lightwave Technol., **7**, 1445 (1989).
- [14] M. Rangaraj, M. Minakata, and S. Kawakami, "Low loss integrated optical Y-branch", J. Lightwave Technol., **7**, 753 (1989).
- [15] 西原 浩, 春名 正光, 栖原 敏明, "光集積回路", 1993, オーム社.
- [16] K. Schmitt, C. Benecke, and M. Schadt, "Efficient second-harmonic generation in novel cerenkov type nonlinear-optical polymer waveguides", J. Appl. Phys., **81**, 11 (1997).
- [17] O. F. J. Noordman, N. F. v. Hulst, and B. Bolger, "Cerenkov-type second-harmonic generation in thin planar calix[4]arene waveguiding films", J. Opt. Soc. Am. B, **12**, 2398 (1995).
- [18] K. Clays, N. J. Armstrong, and T. L. Penner, "Blue and green cerenkov-type second-harmonic generation in a polymeric Langmuir-Blodgett waveguide" J. Opt. Soc. Am. B., **10**, 886 (1993).
- [19] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt, and R. L. Byer, "Quasi-phase-matched second harmonic generation: Tuning and tolerances", IEEE J. Quantum. Electron., **28**, 2631 (1992).
- [20] M. Jager, G. I. Stegeman, W. Brinker, S. Yilmaz, and S. Bauer, "Comparison of quasi-phase-matching geometries for second-harmonic generation in poled polymer channel waveguide at $1.5\mu\text{m}$ ", Appl. Phys. Lett., **68**, 1183 (1996).
- [21] G. Khanarian, R. Norwood, and P. Landi, "Phase matched second harmonic generation in a periodic polymer waveguide: Design of periodic electrodes", SPIE: Nonlinear optical properties of organic materials, **1147**, 129 (1989).

- [22] 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, "Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films", *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1800 (1988).
- [23] O. Sugihara, T. Kinoshita, M. Okabe, S. Kunioka, Y. Nonaka, and K. Sasaki, "Phase-matched second harmonic generation in a poled dye/polymer waveguide", *Appl. Opt.*, **30**, 2957 (1991).
- [24] S. Tomaru, T. Watanabe, M. Hikita, M. Amano, Y. Shuto, I. Yokohoma, T. Kaino, and M. Asobe, "Quasi-phase-matched second harmonic generation in a polymer waveguide with a periodic poled structure", *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1760 (1996).
- [25] 皆方 誠, "疑似位相整合SHGデバイス", 日本大学講演資料, 16.(1994).
- [26] A. Yariv, "Coupled-mode theory for guided-wave optics", *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-9**, 919 (1973).
- [27] H. Tamada, "Coupled-mode analysis of second harmonic generation in the form of cerenkov radiation from a channel optical waveguide", *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 1821 (1990).
- [28] H. Tamada, "Coupled-mode analysis of second harmonic generation in the form of cerenkov radiation from a planar optical waveguide", *IEEE J. Quantum Electronics*, **27**, 502 (1991).
- [29] T. C. Kowalczyk, and K. D. Singer, "Anomalous-dispersion phase-matched second-harmonic generation in a polymer waveguide", *Opt. Lett.*, **20**, 2273 (1995).
- [30] P. K. Tien, and R. Ulrich, "Theory of prism-film coupler and thin-film light guides", *J. Opt. Soc. Am.*, **60**, 1325 (1970).
- [31] V. Pruneri, S. D. Butterworth, and D. C. Hanna, "Highly efficient green-light generation by quasi-phase-matched frequency doubling of picosecond pulses from an amplified mode-locked Nd:YLF laser", *Opt. Lett.*, **21**, 390 (1996).
- [32] G. A. Magel, M. M. Fejer, and R. L. Byer, "Quasi-phase matched second-harmonic generation of blue light in periodically poled LiNbO₃", *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 108 (1990).

第6章 インダン系色素添加非線形高分子薄膜による波長変換

§6-1 緒言

本章では、インダン系有機非線形光学材料を用いた色素添加非線形高分子薄膜による波長変換について記述する。インダン系色素は、青色波長領域で吸収が少なく、二次の超分子分極率 β が大きいいため、波長変換による短波長コヒーレント光源用の材料として用いることが出来る。電界配向膜における非線形性の経時劣化を改善するために、ガラス転移温度の高い高分子を用いて配向緩和を抑制した。さらに、チェレンコフ放射型位相整合法を用いて短波長コヒーレント光源の開発を行った。以下、6-2節ではインダン系有機非線形光学材料の物性に関して記述し、6-3節ではインダン系有機非線形光学材料を添加した電界配向高分子薄膜の二次非線形光学特性について記述する。さらに、6-4節でチェレンコフ放射型位相整合法を用いたインダン系色素添加非線形高分子膜による位相整合SHGについて記述する。

§6-2 インダン系有機非線形光学材料の物性

使用したインダン系色素の構造をFig.6-1に示す。この色素は青色波長領域において吸収が極めて少ないため、波長変換によるコヒーレント青色光光源用材料として用いることが期待される^{[1], [2]}。Fig.6-2にインダン系色素の吸収スペクトルを示す。測定は全て20 μ M濃度のエタノール溶液で行った。また、各色素のエタノール溶液中での吸収極大波長 λ_{\max} 、吸収端波長 λ_{cutoff} およびモル吸光係数 ϵ_{\max} をTable6-1に示す。インダン系色素(Dye11)のベンジリデン(benzylidene; $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=}$)の4-位の $\text{-N(CH}_3)_2$ を $\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$ に置換することにより吸収ピークが長波長側に僅かにシフトする。さらにインダンとアリアル基の間の二重結合、すなわち π 電子共役

系を長くすることにより、電荷移動が増大して吸収ピークが長波長側にシフトする^[3, 4]。また、インダンの3-位の=C(CN)₂基を=Oに置換することにより吸収ピーク波長は短波長側に移動している。インダン系色素のモル吸光係数 ϵ_{\max} は40000～70000 dm³mol⁻¹cm⁻¹であり、有機非線形光学材料DR1と比較して大きく、1mol当たりの光の吸収が大きい。インダン系色素(3-dicyanovinyl-2-(4-diethylamino benzylidene)Indan-1-one;Dye12)の熱融解温度 T_m および熱分解温度 T_d をDSCおよびTGA測定により求めた結果、 $T_m=177^\circ\text{C}$ 、 $T_d=239^\circ\text{C}$ と評価された。

インダン系有機非線形光学材料の二次非線形性の理論解析のために、半経験的分子軌道法(MOPAC)を用いて^[5, 6]、双極子モーメント μ および二次の超分子分極率 β の計算を行った。MOPACで計算される双極子モーメント μ および二次の超分子分極率 β は、真空中における静電界($\omega=0$)に対する応答として定義されている。インダン系色素の二次の超分子分極率 β の最大成分は β_{xx} である。Table 6-2にインダン系色素の双極子モーメントの大きさ、および双極子モーメント方向成分の二次の超分子分極率 β をまとめて示す。インダン系色素(Dye11)のベンジリデンの4-位の-N(CH₃)₂を-N(C₂H₅)₂に置換することにより電荷移動度が増加し、二次の超分子分極率 β が増大する。さらにインダンとアリアル基の間の二重結合、すなわち π 電子共役系を長くすることにより、電荷移動が増大して二次の超分子分極率 β がさらに増大する。しかし、インダンの3-位の=C(CN)₂基を=Oに置換することにより二次の超分子分極率 β は減少してしまう。以上の結果は、吸収スペクトルにおける結果と非常によく一致している。

インダン系有機非線形光学材料は、青色波長領域(400nm近傍)において吸収が少なく^[7]、二次の超分子分極率 β が比較的大きいことから、波長変換によるコヒーレント青色光源用の材料として用いることが可能である^[8, 9]。

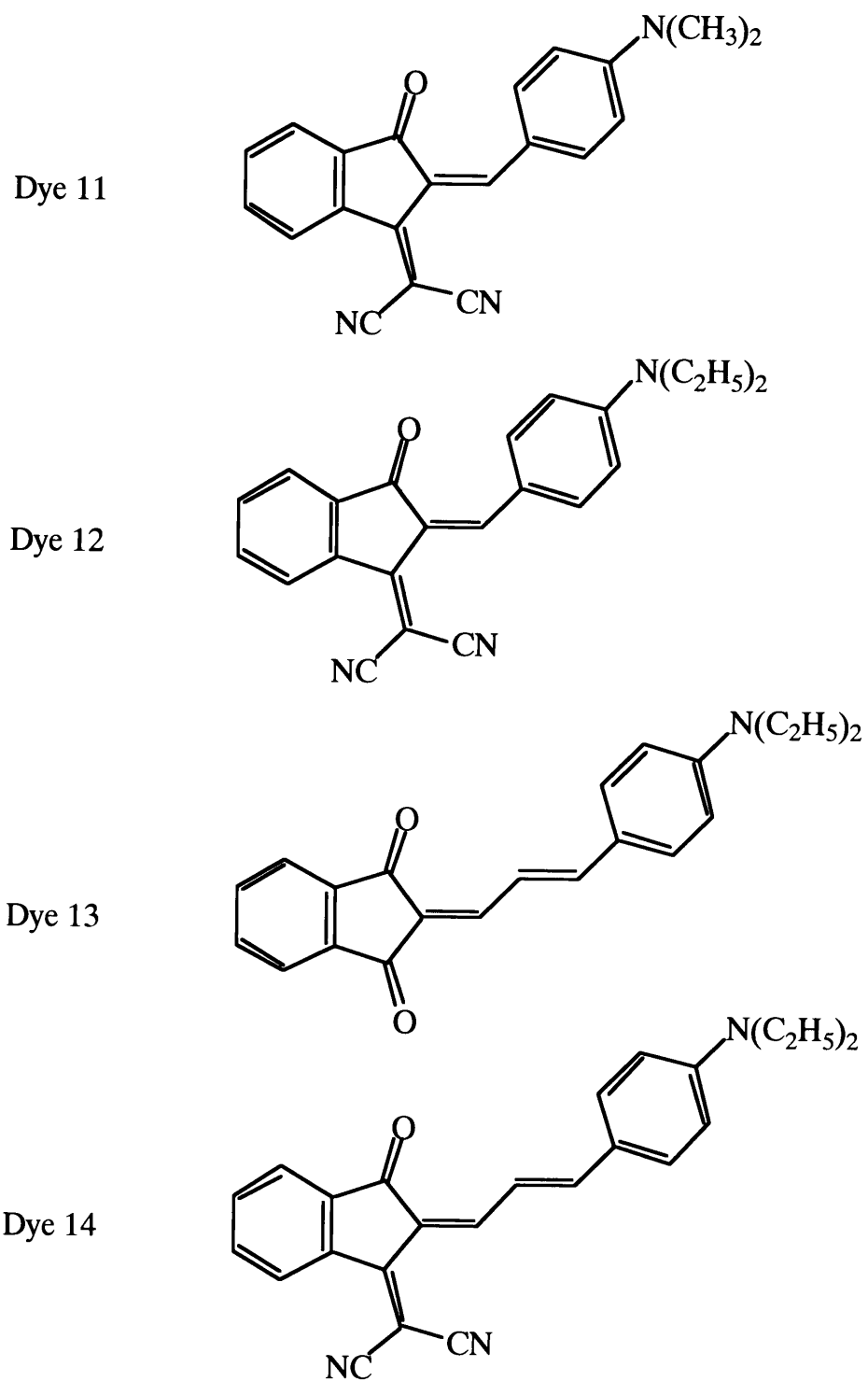


Fig.6-1 Chemical structures of indan derivative organic NLO materials.

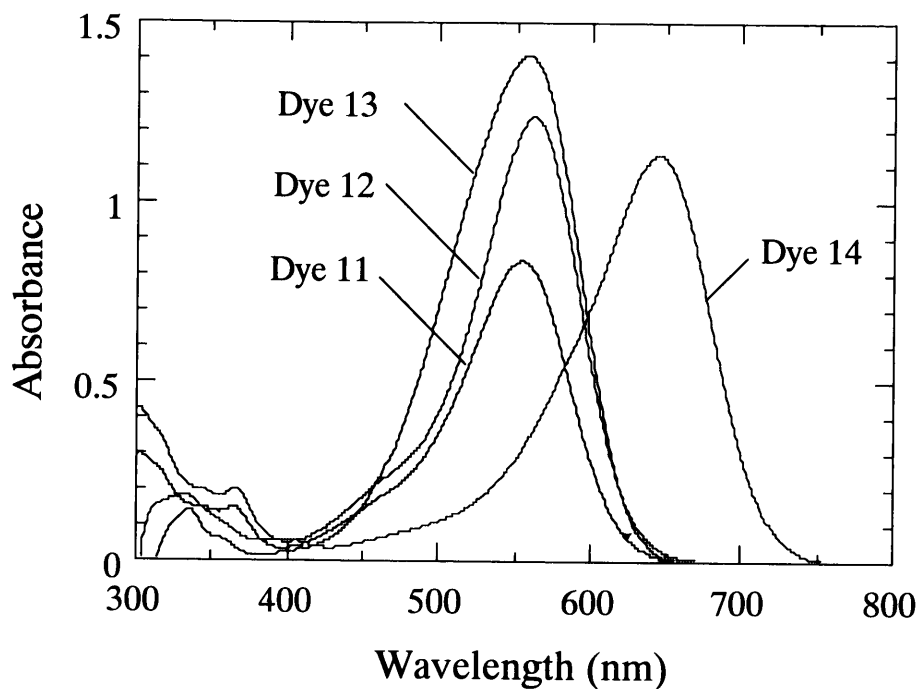


Fig.6-2 Absorption spectrum of indan derivatives in ethanol solution.

Table 6-1 The peak absorption wavelength λ_{\max} , cut-off wavelength λ_{cutoff} and molar absorption coefficient ϵ_{\max} of indan derivatives.

Compound	λ_{\max} (nm)	λ_{cutoff} (nm)	ϵ_{\max} (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)
11	555.0	657.0	44600
12	562.0	659.5	63100
13	558.5	650.5	69800
14	644.5	747.5	56400

Table 6-2 Dipole moment and 2nd-order hyperpolarizability of indan derivatives calculated by MOPAC.

Compound	Dipole moment μ (Debye)	hyperpolarizability β ($\times 10^{-30}$ esu)
11	3.71	28.3
12	4.40	41.8
13	2.08	35.0
14	4.32	61.8

§6-3 インダン系色素添加電界配向高分子薄膜

6-3-1 色素添加電界配向高分子薄膜の作製

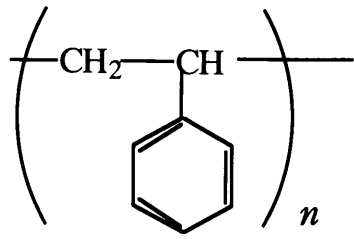
インダン系有機非線形光学材料を高分子中に添加し、電界印加により分子配向させるGuest-Host型の電界配向高分子薄膜を作製した。本研究では、ホストポリマーとして、Polystyrene (PS), Polymethylmethacrylate (PMMA), Polycarbonate (PC), U-100 polymer, T-AP polymerの5種類の高分子を用いた^[10-12]。高分子の構造式および各高分子のガラス転移温度 T_g をFig.6-3に示す。高分子PS, PCのように、構造的に芳香族環を有している場合、分極率が水素の場合と比較して約20倍大きい。これは π 電子による分極率の増大に起因するものであり、この効果のために芳香族環を含有するポリマーは高い屈折率を示す。また、ベンゼン環のような分極率が大きい基を持つPS, PCはPMMAと比較して、大きな分極率異方性を有するため、複屈折を起こしやすい^[13]。

高分子PMMAは、プラスチック材料の中で抜群の透明性(透過率=93%)を有すると共に、複屈折の起こりにくい等方性物質である。しかし、吸水性が比較的大きく(吸水率=2.0)、表面が傷つきやすい。PSの透明性(90%)はPMMAと比較して多少劣るが、成形性、機械的特性に優れ、吸水性が低い(0.1)などの特徴を有する。しかし、複屈折を生じやすく耐熱性が低いなどの難点がある。PCは、適当な透明性(89%)を有すると共に耐熱性、耐衝撃性に優れ、かつ吸水性(0.4)が低い。しかし、表面強度に欠ける。

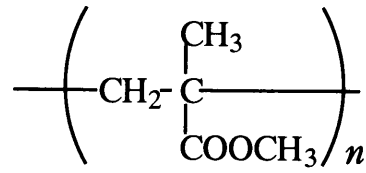
ガラス転移温度 T_g はポリマーの主鎖や側鎖が剛直であるほど、また水素結合や極性基などの存在により主鎖間の凝集力が強いほど高くなる。PCがPMMAに比べて T_g が高いことも、PCにベンゼン環を含む剛直な構造を有するためである。また、U-100, T-APポリマーのように芳香族ポリエステル(polyarylate)のように主鎖が剛直なものも高 T_g となり、耐熱性に優れている^[14]。

インダン系色素添加電界配向高分子薄膜の作製方法は次の通りである。ホスト

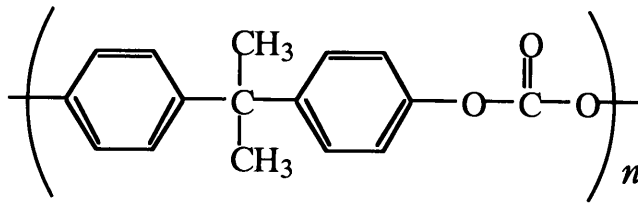
ポリマーとして、PS, PMMA, PCを用いる場合には、溶媒としてシクロヘキサノン (cyclohexanone, $C_6H_{10}O$, bp=155 °C)を用い、高分子U-100, T-APの場合には、溶媒として、クロロホルム(chloroform, $CHCl_3$, bp=61.2 °C)を用いた。高分子およびインダン系色素を溶媒に溶解し、1wt%のシリコンオイルを加え、約90分間かけてインダン系色素・高分子を完全に溶解する。非線形分子・高分子を含む溶液をスピニング法により、ガラス基板上に薄膜形成した後、溶媒を除去するために真空乾燥を72時間行った。溶媒としてシクロヘキサノンを用いた場合には、150°Cまで昇温して真空乾燥を行った。非線形分子の分子配向処理は、コロナポーリング法により分子配向させた。コロナポーリングの場合、電圧を印加すると針電極の先端にかすかな紫色の発光が現れ膜状コロナとなる。さらに電圧を上げていくとブラシコロナが成長し、ついにはストリーマコロナの状態となり、絶縁破壊に至る。印加電圧、印加時間、温度などのポーリング条件は、ホストポリマーすなわちガラス転移温度により異なり、Table 6-3に示す条件で分子配向処理を行った。試料の温度を200°C以上にすると、非線形分子が熱分解・昇華してしまうため、高分子U-100, T-APをホストポリマーとした場合、150°Cでポーリングを行った。一般に、ポーリングはガラス転移温度付近で行うが、U-100, T-APはガラス転移温度より低い温度でも分子配向可能という性質を示した。ポーリング温度の上昇に伴い、陽極-陰極間において絶縁破壊を生じるため、ポーリング温度150°Cの場合には、印加電圧を7kVとした。高温下で印加電圧を大きくすると薄膜表面が荒れてしまい、光導波路における散乱損失の原因となる。このため、本研究では、膜状コロナを維持できるポーリング条件で分子配向処理を行った。以上のように、コロナポーリング法を用いて分子配向処理を行い、二次非線形性を有するインダン系色素添加電界配向高分子薄膜を作製した。



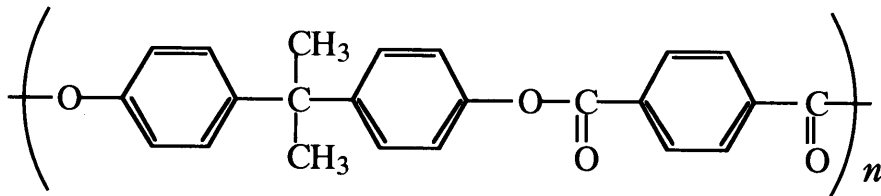
(a) Polystyrene (PS), T_g=80°C



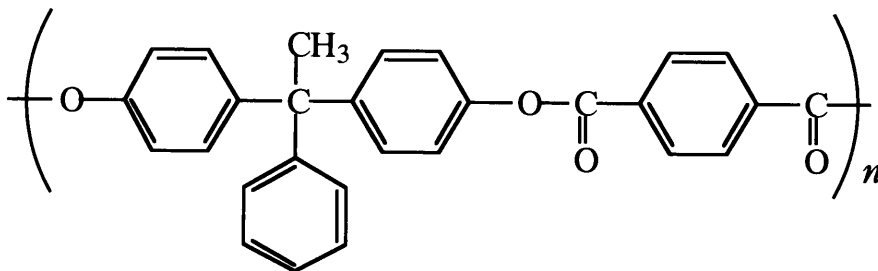
(b) Polymethylmethacrylate (PMMA), T_g=109°C



(c) Polycarbonate (PC), T_g=149°C



(d) U-100 polymer, T_g=193°C



(e) T-AP polymer, T_g=233°C

Fig.6-3 Chemical structures of polymers used as host matrices.
(a)PS, (b)PMMA, (c)PC, (d)U-100, (e)T-AP.

Table 6-3 Conditions of corona-poling for various host polymers.

Host Polymer	T _g	Temperature	Voltage	Time
PS	80°C	80°C	10 kV	10 min.
PMMA	109°C	100°C	10 kV	10 min.
PC	149°C	150°C	7 kV	10 min.
U-100	193°C	150°C	7 kV	10 min.
T-AP	233°C	150°C	7 kV	10 min.

6-3-2 色素添加電界配向高分子薄膜の諸特性

本研究では、インダン系有機非線形光学材料(Dye11, 12, 13, 14)を高分子(PS, PMMA, PC, U-100, T-AP)に添加し、電界印加により分子配向させる薄膜を作製した。作製した薄膜試料の膜厚は、*m*-line法、触針法、表面形状測定顕微鏡(Keyence, VF-7500)を用いて、測定・評価を行った。膜厚は、溶媒(シクロヘキサノン、クロロホルム)の高分子に対する量およびスピニングの回転数を変えることにより、比較的容易に制御することができる。

高分子U-100にインダン系色素を5wt%添加したときの薄膜の吸収スペクトルをFig.6-4に示す。各薄膜は、青色波長領域において吸収が少ないことを確認した。添加色素濃度5wt%における薄膜の吸収極大波長 λ_{\max} および吸収端波長 λ_{cutoff} をTable 6-4に示す。高分子PS, PMMAに対して、インダン系材料は10wt%程度までしか添加できなかったが、高分子PC, U-100, T-APのように、ポリマーの主鎖に芳香族ポリエステルを含む高分子に対しては、30wt%程度まで単分子分散状態で添加することが可能であることを確認した。

試料の屈折率は、He-NeレーザおよびNd:YAGレーザを用い、*m*-line法およびBrewster角法を用いて求めた。また、可視光吸収領域すなわち共鳴領域においては、エリプソメトリー法(ellipsometry)を用いて色素添加高分子薄膜の屈折率を求めた。色素(Dye 12)をU-100に5wt%添加した薄膜の屈折率の波長分散特性をFig.6-5に示す。吸収波長領域において、屈折率の異常分散を確認した^[15]。同様な異常分散特性は、各インダン系色素添加薄膜においても確認された。インダン系色素を5wt%添加した各薄膜の基本波(1064nm)に対する屈折率 n_{ω} および高調波(532nm)に対する屈折率 $n_{2\omega}$ をTable 6-5に示す。

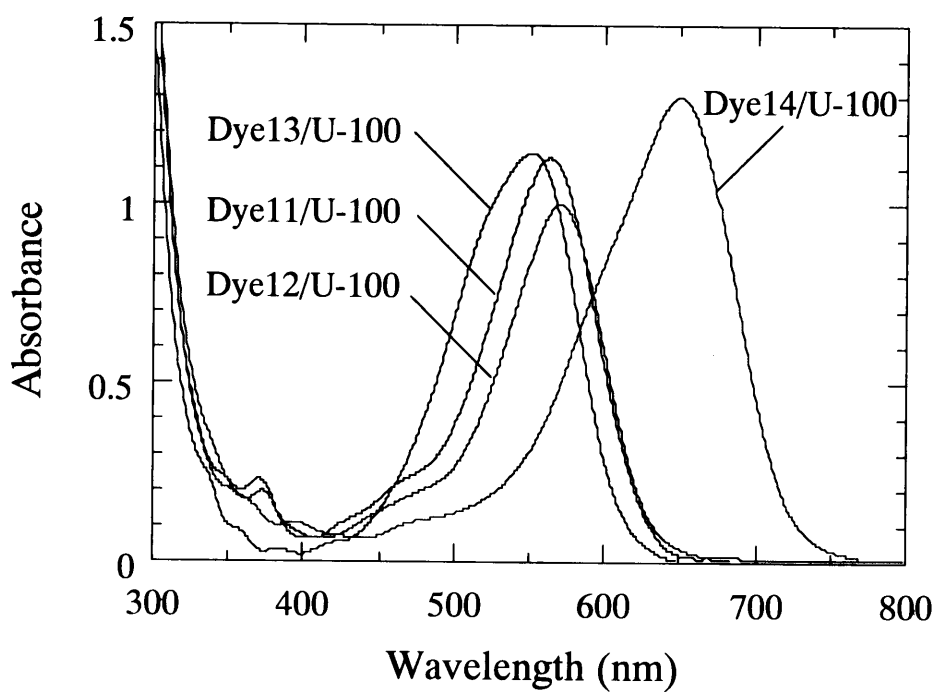


Fig.6-4 Absorption spectrum of indan derivative doped U-100 polymer film at a dye concentration of 5 wt%.

Table 6-4 The peak absorption wavelength and cut-off wavelength of indan derivative doped polymer films.

Sample	λ_{\max} (nm)	λ_{cutoff} (nm)
11/PS	553	684
12/PS	562	686
13/PS	544	675
14/PS	640	782
11/PMMA	551	681
12/PMMA	559	683
13/PMMA	541	674
14/PMMA	635	780
11/PC	560	680
12/PC	566	696
13/PC	547	698
14/PC	646	795
11/U-100	563	693
12/U-100	569	692
13/U-100	552	681
14/U-100	649	793
11/T-AP	560	680
12/T-AP	564	694
13/T-AP	556	692
14/T-AP	647	795

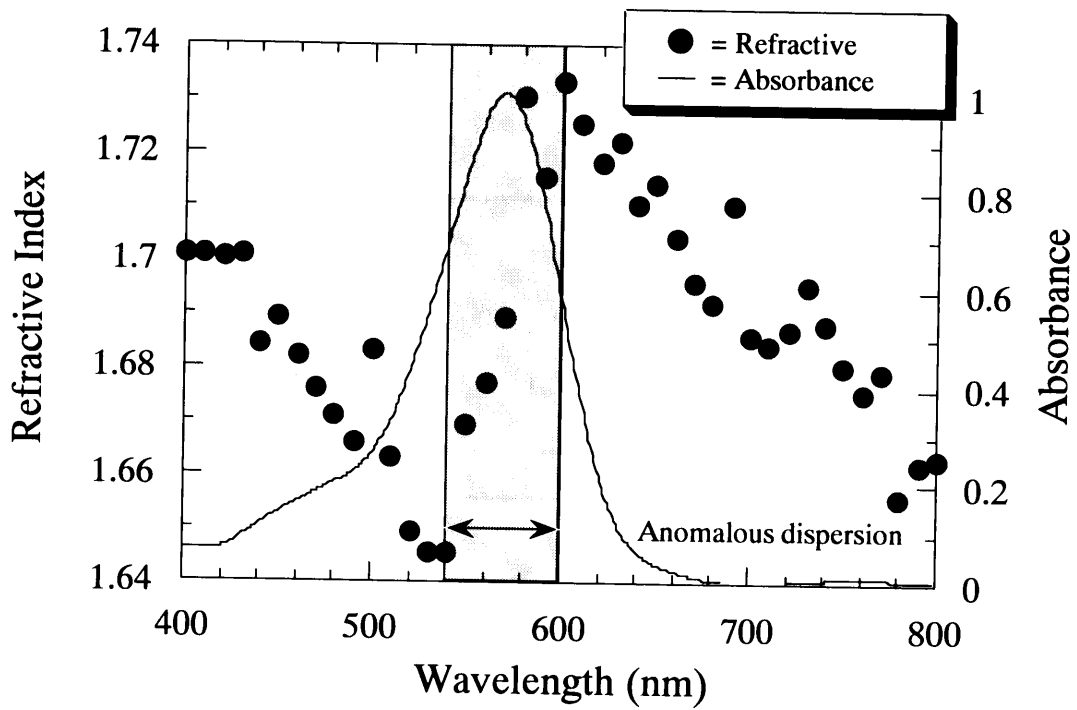


Fig.6-5 Refractive index dispersion of dye12 doped U-100 film.

Table 6-5 Refractive index of indan derivative doped polymer films at a dye concentration of 5 wt%.

Sample	n_{ω} (1064nm)	$n_{2\omega}$ (532nm)
11/PS	1.579	1.657
12/PS	1.579	1.642
13/PS	1.592	1.612
14/PS	1.594	1.602
11/PMMA	1.573	1.606
12/PMMA	1.574	1.582
13/PMMA	1.588	1.634
14/PMMA	1.595	1.629
11/PC	1.568	1.570
12/PC	1.574	1.560
13/PC	1.577	1.545
14/PC	1.578	1.529
11/U-100	1.564	1.596
12/U-100	1.596	1.645
13/U-100	1.556	1.692
14/U-100	1.558	1.574
11/T-AP	1.577	1.587
12/T-AP	1.595	1.655
13/T-AP	1.585	1.641
14/T-AP	1.585	1.585

インダン系材料を添加した電界配向高分子薄膜において、ポーリングにより吸光度が減少する淡色効果(hypochromic shift)が確認された。色素(Dye 12, Dye 14)を高分子PCに5wt%添加した薄膜のポーリング前後における吸収スペクトルの変化をFig.6-6に示す。吸光度の減少は、電界印加により非線形分子が薄膜面内に対して垂直方向に分子配向することにより、吸収断面積が減少したためである。このような淡色効果は、各インダン系色素添加電界配向高分子薄膜においても確認された。インダン系色素を5wt%添加した電界配向膜における配向秩序度 Φ をTable 6-6にまとめて示す。高分子PS, PMMAをホストポリマーとして用いた場合、熱励起による非線形分子の動きが少なく配向秩序度は小さいが、高分子PC, U-100, T-APを用いた場合には、非線形分子の動きが熱励起により活性化され、配向秩序度は大きくなる。

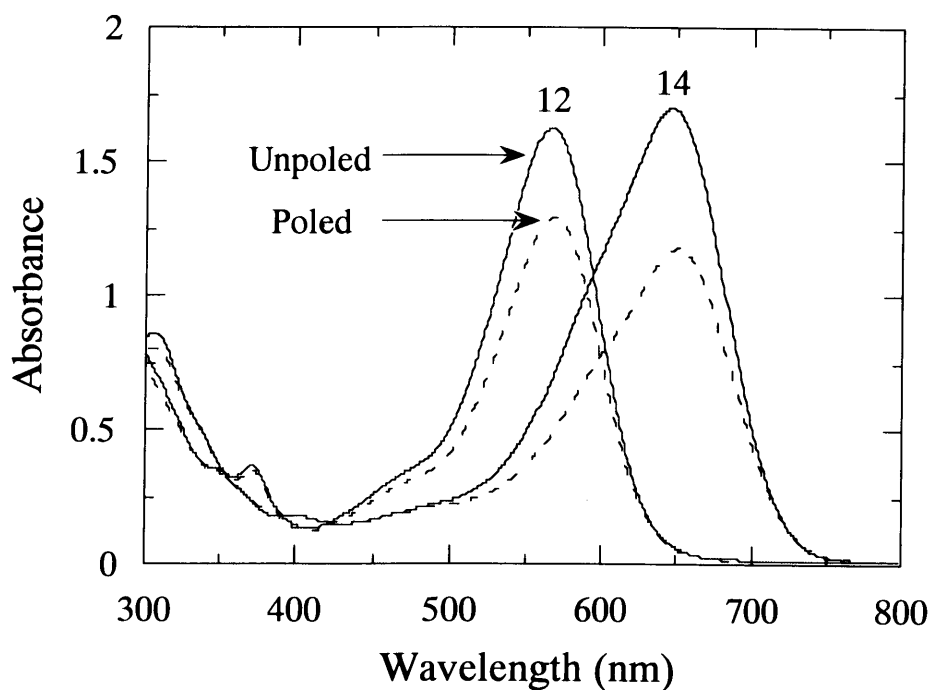


Fig.6-6 Absorption spectrum of poled and unpoled indan derivative(12, 14) doped PC films.

Table 6-6 Orientational order parameter of poled polymer films doped with indan derivatives.

Sample	Order parameter	Sample	Order parameter
11/PS	0.051	13/PC	0.247
12/PS	0.032	14/PC	0.309
13/PS	0.080	11/U-100	0.158
14/PS	0.086	12/U-100	0.216
11/PMMA	0.062	13/U-100	0.282
12/PMMA	0.069	14/U-100	0.257
13/PMMA	0.072	11/T-AP	0.172
14/PMMA	0.094	12/T-AP	0.228
11/PC	0.163	13/T-AP	0.223
12/PC	0.206	14/T-AP	0.287

6-3-3 色素添加電界配向高分子薄膜の非線形光学特性

インダン系材料を添加した電界配向高分子薄膜の二次非線形光学定数の測定のために、波長1064nmのNd:YAGレーザを基本波光源として、§3-3で述べた回転式メーカー・フリッジ法を用いて測定・評価を行った。高分子U-100に5wt%の色素(Dye 12)を分散させた薄膜に、基本波光をp偏光として試料に入射し、発生する高調波のp偏光成分を観測したときの入射角に対する高調波強度の測定結果をFig.6-7に示す。観測された高調波強度は、入射角 $\theta = 0^\circ$ で極小値0、 $\theta = \pm 60^\circ$ で極大値をとる対称なフリッジとなった。また、s偏光の基本波を入射し、p偏光の高調波、および 45° の偏光を入射し、s偏光の高調波を観測した場合においても、同様に対称なフリッジを得た。以上のようなフリッジパターンは、各インダン系色素添加電界配向高分子薄膜においても観測された。

基準試料である水晶との比較により、U-100に5wt%の色素(Dye 12)を添加した電界配向膜の非線形光学定数は、 $d_{33}=25.5\text{pm/V}$ 、 $d_{15}=8.3\text{pm/V}$ 、 $d_{31}=8.2\text{pm/V}$ と評価された。このように、添加色素濃度が5wt%と低いにも関わらず、大きな二次非線形性を発現させることに成功した。インダン系材料を各高分子に5wt%添加した薄膜の非線形光学定数をTable 6-7にまとめて示す。一般的な有機非線形光学材料であるDR1を高分子PMMAに12.5wt%添加した試料の非線形光学定数が $d_{33}=36.9\text{pm/V}$ であることを考えると、各試料において比較的大きな二次非線形性を有していると言える。

ホストポリマーとして、PS、PMMAを用いた場合には、あまり大きな非線形光学定数を得ることができなかった。この結果は、配向秩序度 Φ の測定結果とよく一致しており、分子配向が効果的に行われていないために、大きな非線形性を示していないと考えられる。また、高分子PS、PMMAはガラス転移温度が低いいため分子配向処理後の非線形分子の配向緩和が起これ、非線形性が小さくなってしまふと考えられる。

半経験的分子軌道法により計算した、インダン系色素のミクロな非線形性、す

なわち二次の超分子分極率 β から考察すると、Dye14を用いた色素添加電界配向高分子膜の非線形性が最も大きくなると考えられる。しかし、メーカー・フリンジ法により測定した非線形光学定数は、他の色素と比較してそれほど大きな違いは見られなかった。この原因としては、Fig.6-2に示したようにDye 11, 12, 13は高調波波長(532nm)において吸収が大きいいため、共鳴効果により非線形性が増大しているが^[16, 17]、Dye14の場合には非共鳴領域において測定を行ったために非線形性があまり大きくならなかったためと考えられる。

高分子U-100, T-APのガラス転移温度 T_g は、それぞれ193°C, 233°Cと非常に高いが、インダン系色素が200°C程度まで高温になると、熱分解・昇華が起こってしまうために、 T_g よりかなり低い150°Cで分子配向処理を行った。一般的に非線形分子の分子配向処理は、ホストポリマーのガラス転移温度付近で行われる^[18, 19]。ガラス転移温度より数十度高温でポーリングを行うと電荷移動のために分子配向が効果的に行われず、非線形性は極端に低下する。また、ガラス転移温度より数十度低い温度で分子配向処理を行っても、分子配向が効果的に行われず、非線形性は極端に低下しまう^[20]。一般的には、非線形分子を配向させる最適な温度が存在すると考えられるが、本研究で用いた高分子U-100, T-APの場合には、ガラス転移温度より43°C、83°Cと低い温度で分子配向処理を行っても、二次非線形性を発現させることが可能であった。ガラス転移温度よりかなり低い温度で非線形分子を配向させることができるため、自由体積を最小限にした状態で配向分子を凍結させ分子運動を抑えることができ、脱配向による非線形性の劣化を最小限に抑えることができると考えられる。

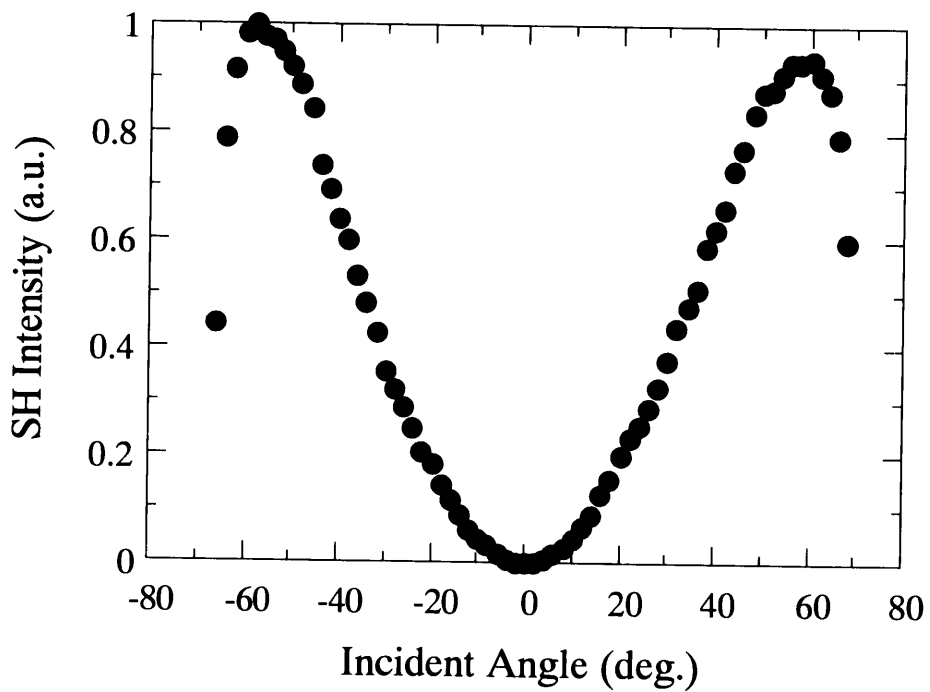


Fig.6-7 SH intensity versus incident angle using dye 12 doped U-100 film measured by rotational Maker-Fringe method.

Table 6-7 NLO coefficients of poled polymer film doped with indan derivatives at a dye concentration of 5 wt%.

Sample	d_{33} (pm/V)	d_{15} (pm/V)	d_{31} (pm/V)
11/PS	7.6	2.2	2.2
12/PS	9.3	2.9	2.8
13/PS	9.6	4.0	3.4
14/PS	10.7	4.4	3.8
11/PMMA	10.1	3.2	3.2
12/PMMA	15.3	5.2	4.9
13/PMMA	10.4	5.1	4.2
14/PMMA	11.8	4.5	3.9
11/PC	15.7	6.7	5.9
12/PC	25.2	6.9	7.0
13/PC	29.5	8.9	7.8
14/PC	29.2	8.1	7.4
11/U-100	26.1	8.8	8.5
12/U-100	25.5	8.3	8.2
13/U-100	48.2	15.3	15.5
14/U-100	27.2	8.8	8.5
11/T-AP	23.0	7.1	6.6
12/T-AP	27.3	8.4	8.2
13/T-AP	37.8	13.6	13.2
14/T-AP	23.7	7.0	6.9

高分子U-100に対して、インダン系色素は30wt%程度まで単分子分散状態で添加することが可能である。しかし、色素添加濃度を高くすると青色波長領域において吸収が大きくなってしまうため、波長変換素子などの光デバイスとして用いるには、添加色素濃度20wt%程度までが妥当と考えられる。Fig.6-8に、U-100に添加濃度を変化させて色素(Dye 12)を添加した薄膜の非線形光学定数を示す。添加色素濃度20wt%において、非線形光学定数 $d_{33}=90.9\text{pm/V}$ と極めて大きな二次非線形性を得ることができた。

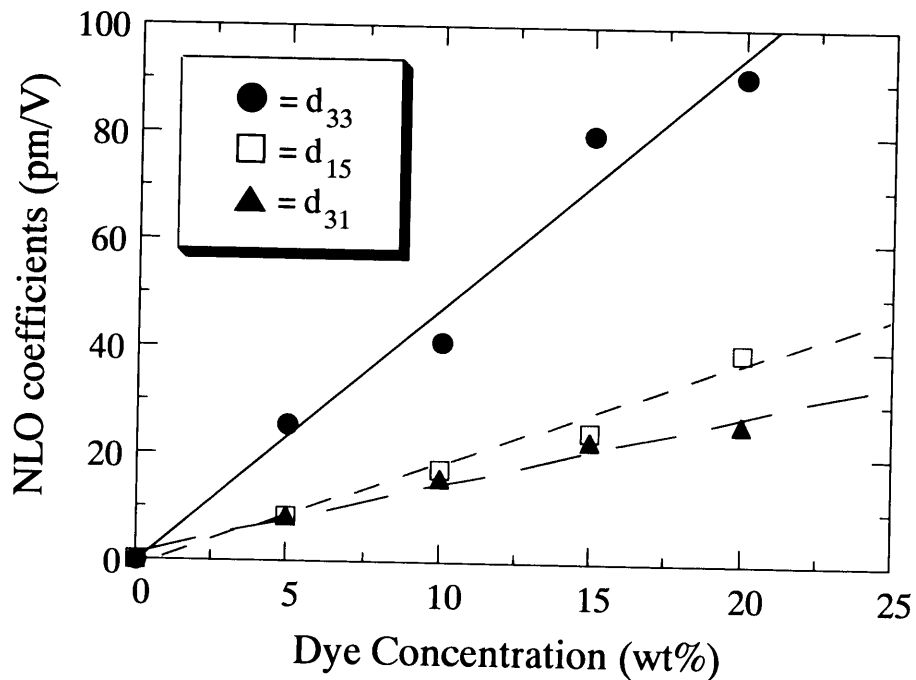


Fig.6-8 The NLO coefficients of dye 12 doped U-100 film versus concentration of dye molecules.

波長変換素子・光変調素子などの非線形光デバイスにとって問題となるのは、非線形性の経時劣化である^[20-23]。これらの光デバイスにおいて、劣化の少ない特性を得るためには、非線形性の安定性すなわち分子配向緩和の少ない特性を有する材料が要求される^[24-26]。そこで、本研究で作製したインダン系色素添加電界配向高分子薄膜の室温における非線形性の経時劣化を測定した。色素(Dye12)を高分子PC, U-100, T-APに5wt%添加した試料を用い、経時劣化を測定した結果をFig.6-9に示す。ホストポリマーとして、PCを用いた場合には、配向処理後500時間後に初期値の60%まで劣化してしまうが、U-100では75%^[14]、T-APでは85%までの劣化に抑制することが出来た。これに対して、PMMAを用いた場合には、初期値の40%程度まで劣化してしまう。以上のように、ガラス転移温度が高い高分子を用いるほど配向分子の脱配向は起こりにくく、非線形性の安定性は増加する。高T_gのU-100, T-APをホストポリマーとして用いることにより、PMMAと比較して、非線形性の経時劣化の点で大きく改善することができた。

非線形色素分子の違いによる配向分子の脱配向性を調べるため、ゲスト分子であるインダン系色素を変えて非線形性の変化を調べた。Fig.6-10は、ホストポリマーをPCとして、非線形色素をDye 12, 14とした場合の非線形性の経時劣化である。Fig.6-11はホストポリマーをT-APとして、非線形色素をDye 12, 14とした場合の非線形性の経時劣化である。Fig.6-10, 6-11より、非線形色素分子の違いによる非線形の経時劣化すなわち非線形分子の脱配向に大きな違いは見られない。以上の結果より、非線形性の安定性の要因は、ゲスト分子である非線形分子ではなく、ホストポリマーである高分子のガラス転移温度に大きく依存していることが確認された。

以上のように、インダン系色素添加電界配向膜は、大きな二次非線形性を有し、比較的安定な非線形性を有しているため、波長変換素子などの導波形光デバイスへの応用が可能である。また、インダン系色素は青色波長領域において吸収が極めて少ないため、波長変換を用いた青色コヒーレント光源用材料として用いることが可能である。

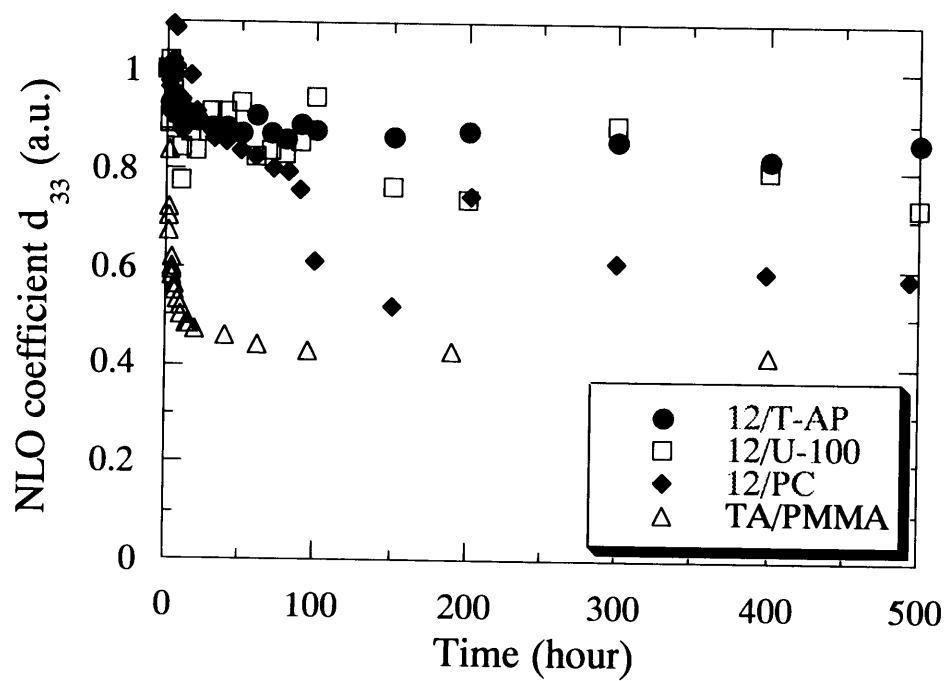


Fig.6-9 Decay of NLO coefficient of dye doped poled polymer film by changing the host polymer. (at room temperature)

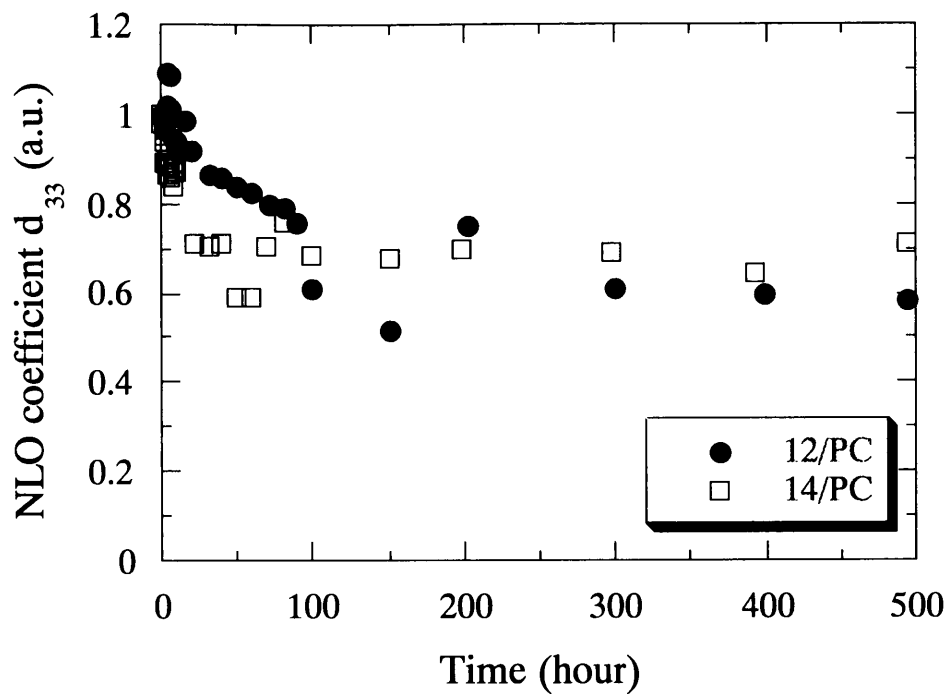


Fig.6-10 Decay of NLO coefficient of dye doped PC film by changing the guest chromophore. (at room temperature)

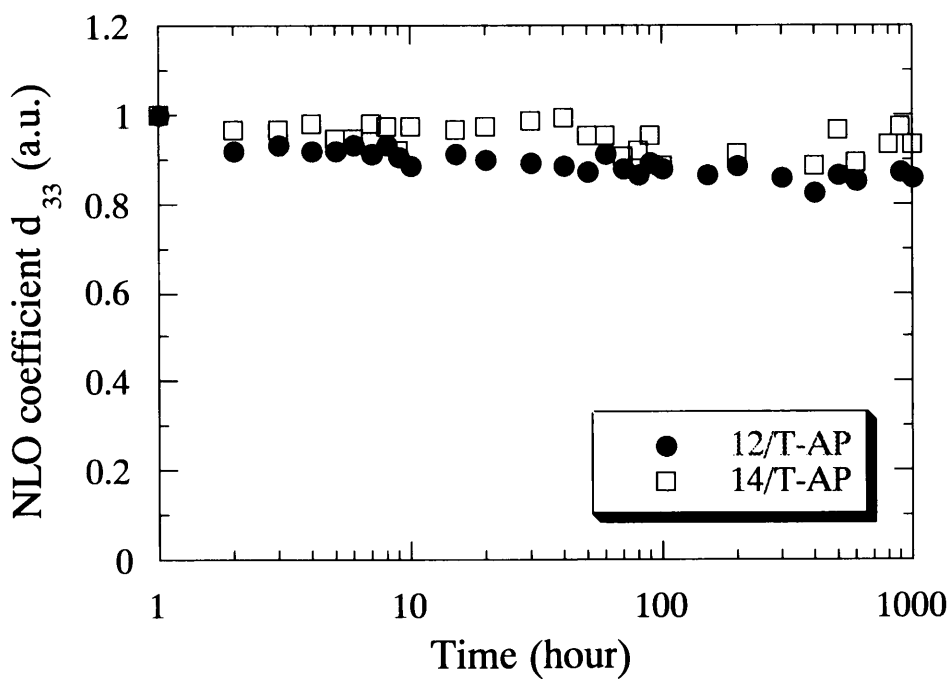


Fig.6-11 Decay of NLO coefficient of dye doped T-AP film by changing the guest chromophore. (at room temperature)

§6-4 チェレンコフ放射型位相整合SHG

6-4-1 チェレンコフ放射型位相整合SHGのための光導波路の設計及び作製

本研究では、2-2-3節で記述したチェレンコフ放射型位相整合法を用いて位相整合SHGの観測を行った^[27-29]。基本波光源として、波長1047nmのNd:YLFレーザを用いて高調波波長523.5nmの位相整合緑色光の観測を行った。また、Nd:YAGレーザの第三高調波(355nm)を励起光源として、パラメトリック発振(Optical Parametric Oscillator; OPO; 5mJ, 10Hz, 3ns pulse width)連続波長可変光源を用いて、基本波光源波長800nmによる高調波波長400nmの位相整合青色光の観測を行った。光波を導波させる導波層として、インダン系有機非線形光学材料(Dye12)を高分子U-100及びPMMAに5wt%添加した電界配向薄膜を用いた。本研究で作製した薄膜は、ダイポールモーメントが導波路面内に対して垂直方向に配向しているため、基本波光をTMモードとして入射する必要がある。3層スラブ導波路におけるシングルモード条件を得るために、TMモードに対するモード分散曲線の計算を行った。

基本波波長1047nm、スライドガラス基板($n_s^o = 1.508, n_s^{2o} = 1.514$)を用いた場合の色素添加高分子薄膜(12/U-100)におけるTMモード分散曲線をFig.6-12に示す。最低次モード TM_0 のカットオフ膜厚は $T=0.45\mu\text{m}$ であり、シングルモード条件は膜厚が $0.45\mu\text{m}\sim 1.45\mu\text{m}$ の範囲のときである。また、等価屈折率 $N_{eff}(\omega)$ がチェレンコフ放射型位相整合条件を満足する導波層膜厚 T は、 $0.45\mu\text{m}\sim 0.56\mu\text{m}$ である。チェレンコフ放射型位相整合条件を満足する導波路膜厚を得るために、溶媒量およびスピンコーティング条件を調節して膜厚 $0.53\mu\text{m}$ の薄膜を作製し、位相整合範囲内の導波層を形成した。また、基本波波長800nm、Pyrex基板($n_s^o = 1.469, n_s^{2o} = 1.486$)を用いた場合の色素添加高分子薄膜(12/PMMA)におけるTMモード分散曲線をFig.6-13に示す。この時、最低次モード TM_0 のカットオフ膜厚は $T=0.29\mu\text{m}$ であり、シングルモード条件は膜厚が $0.29\mu\text{m}\sim 0.96\mu\text{m}$ の範囲のときである。チェレンコフ放射型位相整合条件を満足する導波層膜厚 T は、 $0.29\mu\text{m}$

$m \sim 0.42 \mu\text{m}$ である。溶媒量およびスピコート条件を調節して膜厚 $0.40 \mu\text{m}$ の薄膜を作製し、位相整合範囲内の導波層を形成した。

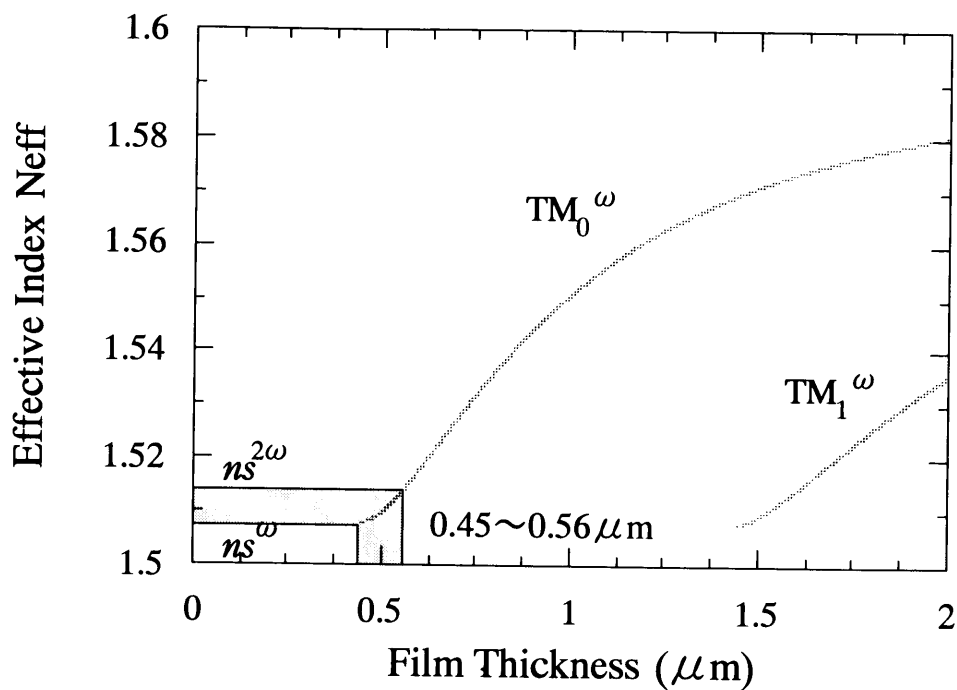


Fig.6-12 Mode dispersion curves of indan derivative doped U-100 polymer waveguide for TM mode of 1047nm fundamental light.

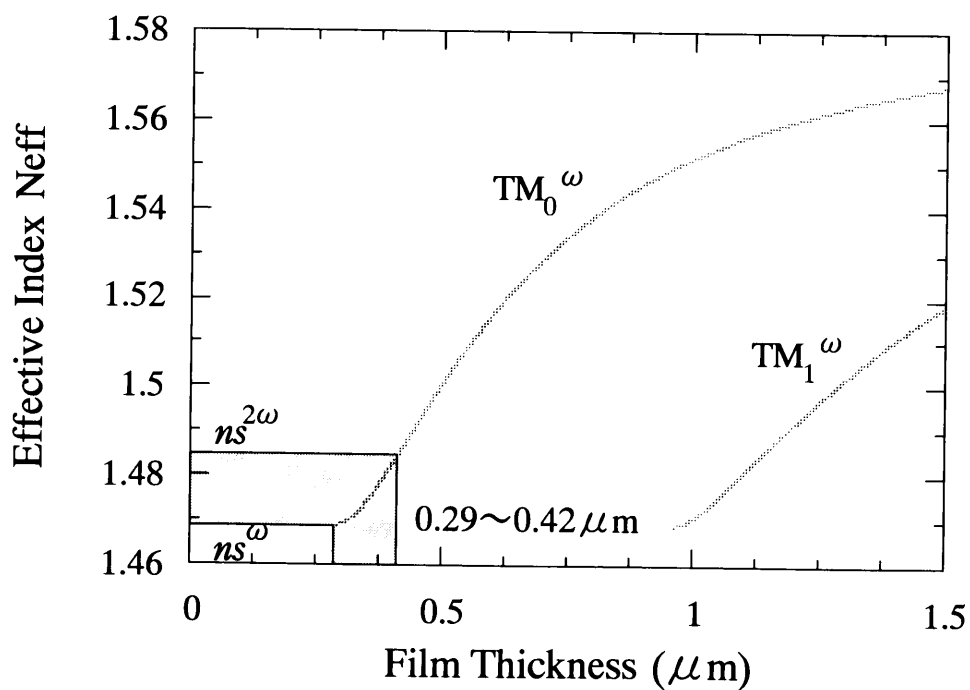


Fig.6-13 Mode dispersion curves of indan derivative doped PMMA polymer waveguide for TM mode of 800nm fundamental light.

チェレンコフ放射型位相整合SHGの変換効率 η_{SHG} をモード結合理論を用いて計算した。基本波入力1.0W、伝搬長10mm、ビーム径0.2mmとして計算を行った。基本波を波長1047nmとした場合、高調波波長に大きな吸収が存在するため、共鳴効果により非線形性は増大しているが、波長800nmを用いた場合、非共鳴領域における非線形性を考慮に入れて計算する必要がある。また、屈折率の異常分散特性も考慮に入れて計算を行った。

インダン系色素(Dye12)を高分子U-100に5wt%添加した薄膜を用いて、基本波波長1047nmとしたときのSH変換効率の理論曲線をFig.6-14に示す。最大変換効率は導波層厚 $0.526\mu\text{m}$ のとき、 $\eta_{SHG,max} = 7.30 \times 10^{-2}\%/W$ である。本研究で作製した3層スラブ導波路の導波層膜厚は $0.53\mu\text{m}$ であり、この時の変換効率は $\eta_{SHG} = 7.26 \times 10^{-2}\%/W$ となる。以上のように、本研究で作製した導波層は、最大変換効率となる導波層に非常に近い膜厚で作製できた。次に、インダン系色素(Dye12)を高分子PMMAに5wt%添加した薄膜を用いて、基本波波長800nmとしたときのSH変換効率の理論曲線をFig.6-15に示す。最大変換効率は導波層厚 $0.379\mu\text{m}$ のとき、 $\eta_{SHG,max} = 1.83 \times 10^{-3}\%/W$ である。本研究で作製した導波層膜厚は $0.40\mu\text{m}$ であり、この時の変換効率は $\eta_{SHG} = 1.66 \times 10^{-3}\%/W$ となる。基本波波長を800nmとした場合、1047nmの時と比較して一桁以上、最大変換効率が低いのは、高調波波長が非共鳴領域にあるため、非線形光学定数が低下したためである。SH変換効率は、伝搬長、非線形光学定数、基本波パワーおよび重なり積分を大きくすることにより増大する。インダン系色素添加高分子薄膜は大きな二次非線形性を有しているため、ピリリウム塩誘導体添加自然配向高分子薄膜に比べて、高効率な波長変換が可能である。インダン系色素は屈折率の異常分散特性を有しているため、基本波と高調波の屈折率差を小さくできるため、電界分布の重なり積分を大きくでき、SH変換効率が増大する。以上のように、導波層の屈折率の異常分散特性を利用することにより、正常分散を用いた場合と比較して、SH変換効率の増大が期待できる^[15]。

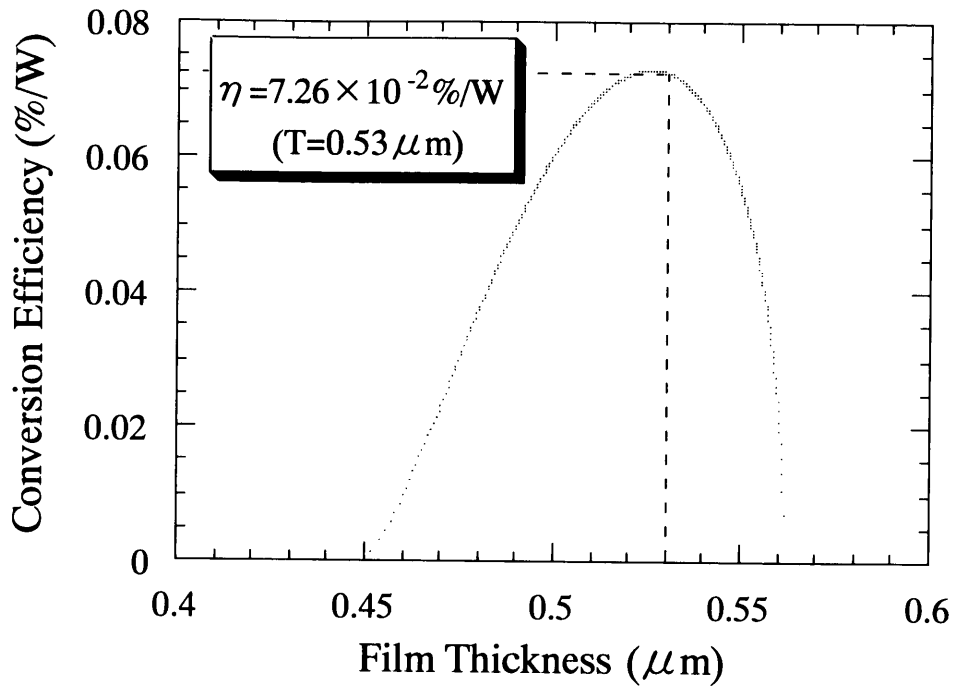


Fig.6-14 Theoretical value of SH conversion efficiency in the indan derivative doped U-100 polymer waveguide for fundamental light of 1047nm.

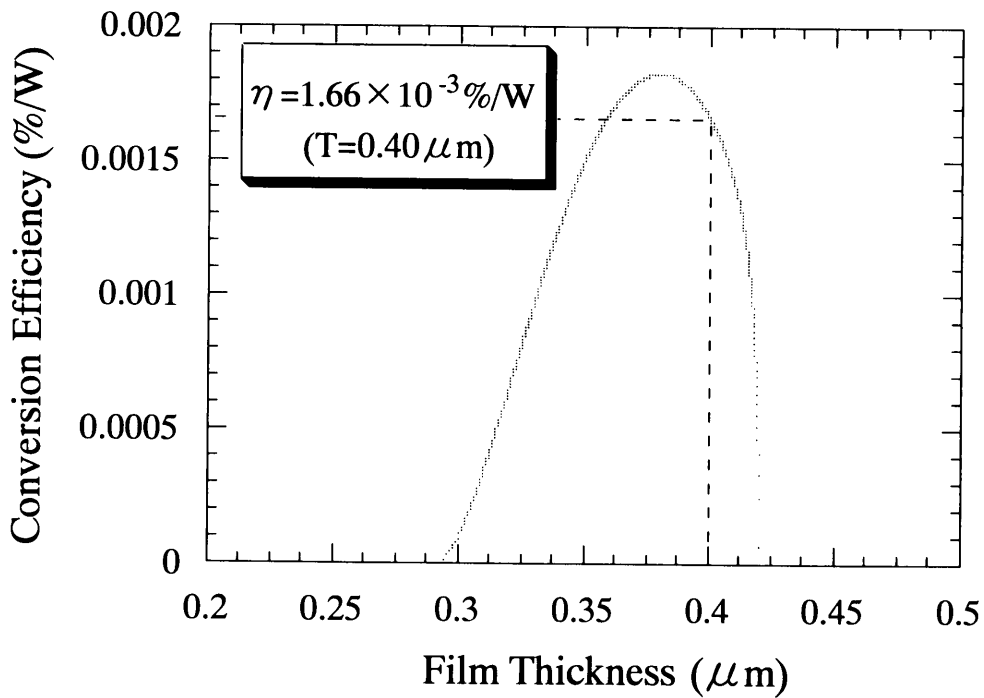


Fig.6-15 Theoretical value of SH conversion efficiency in the indan derivative doped PMMA polymer waveguide for fundamental light of 800nm.

6-4-2 チェレンコフ放射型位相整合SHGの観測

導波層として、インダン系色素(Dye12)を高分子U-100に5wt%添加した薄膜を用いて、緑色光のチェレンコフ放射型位相整合SHGの観測を行った。プリズム結合角 $\theta' = 26.0^\circ$ のとき、基本波が導波路内を伝搬し、基板端面から緑色のチェレンコフ放射型位相整合SH波(523.5nm)が放射されているのを確認した。観測された位相整合SHGのFar-field patternの写真をFig.6-16に示す。プリズム結合角 $\theta' = 26.0^\circ$ の時の等価屈折率は $N_{eff} = 1.512$ となり、Fig.6-12のチェレンコフ放射型位相整合条件を満足しており、位相整合SHGが達成されていることを確認した。この時のチェレンコフ放射角 θ は、 $\theta = 2.95^\circ$ と計算された。観測された位相整合SHGの変換効率は、 $\eta = 4.48 \times 10^{-3} \% / W$ である。理論値の変換効率 $\eta_{SHG} = 7.26 \times 10^{-2} \% / W$ と比較して、低い変換効率となった原因は、導波路の不均一性による散乱損失によるものと推測される。

次に、インダン系色素(Dye12)を高分子PMMAに5wt%添加した色素添加電界配向高分子薄膜を用いて、青色光のチェレンコフ放射型位相整合SHGの観測を行った結果、基板端面から青色のチェレンコフ放射型位相整合SH波(400nm)が放射されているのを確認した。観測された位相整合SHGのFar-field patternの写真をFig.6-17に示す。観測された高調波出力の光強度が非常に小さいために、変換効率の測定は不可能であった。この原因としては、基本波入射パワーが小さく、散乱損失が大きく、また高調波波長において非線形光学定数が小さいためと考えられる。

以上のように、インダン系色素添加電界配向高分子薄膜を用いて、緑色(523.5nm)および青色(400nm)のチェレンコフ放射型位相整合SHGの観測に成功した。

§6-5 結論

インダン系有機非線形光学材料を様々な高分子に添加した色素添加電界配向高分子薄膜を用いて、Cerenkov-type phase matched SHGの観測を行った。インダン系色素添加電界配向高分子薄膜において吸収が極めて少なく、二次の超分子構造を形成し、SHGの観測に成功した。インダン系色素を宿主ポリマーとして添加した色素添加電界配向高分子薄膜において、高温下において強電界配向処理を行った。配向秩序度の測定から効果的に分子配向処理が行われていることを確認した。

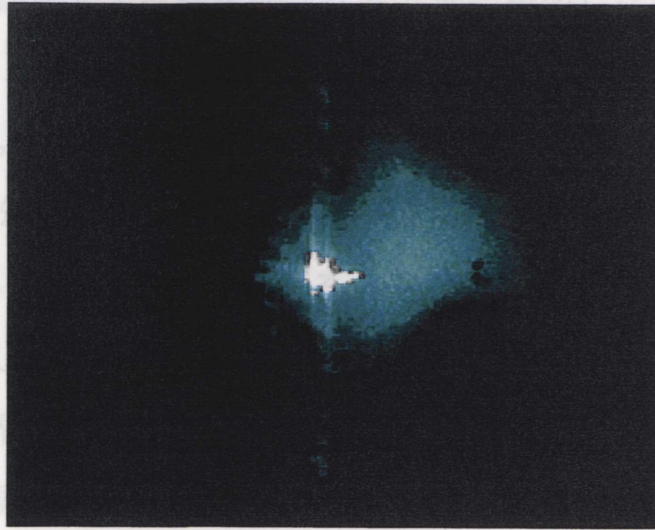


Fig.6-16 Photograph of Cerenkov-type phase matched SHG (523.5nm) using indan derivative doped U-100 polymer waveguide.

回転式メーカー・プリング法を用いて測定した非線形光学定数は $d_{31}=25.5\text{pm/V}$, $d_{32}=8.3\text{pm/V}$, $d_{33}=8.2\text{pm/V}$ (12/U-100) である。インダン系色素添加した結果、高分子PCを100では75%、T-APに比較して非線形性の経時劣化は、非線形性を発現させることが可能である。添加色素濃度を高くすることで、大きな二次非線形性を発現させることが可能である。

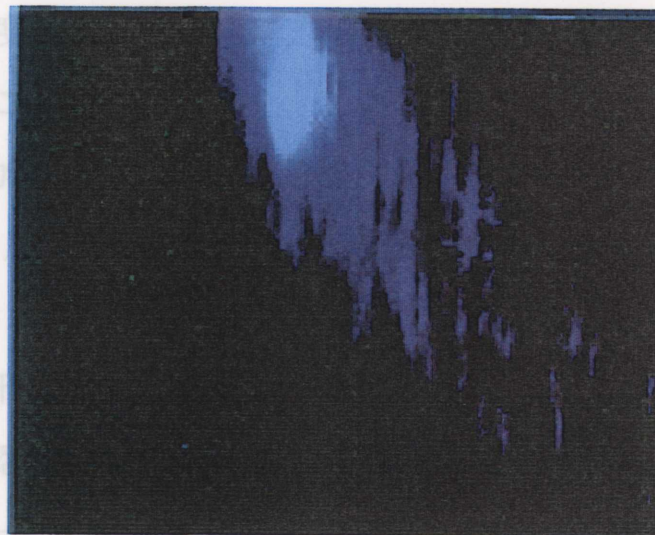


Fig.6-17 Photograph of Cerenkov-type phase matched SHG (400nm) using indan derivative doped PMMA polymer waveguide.

高効率なSHGを実現するために、チェレンコフ放射型位相整合法を用いて位相

§6-5 結論

インダン系有機非線形光学材料を様々な高分子に添加した色素添加電界配向高分子薄膜を用いて、二次非線形性の測定・評価および波長変換による位相整合SHGの観測を行った。インダン系色素は、青色波長領域において吸収が極めて少なく、二次の超分子分極率 β が大きいいため、波長変換によるコヒーレント青色光源用の材料として用いることが可能である。

ホストポリマーとしてPS, PMMA, PC, U-100, T-APを用いて、インダン系色素を添加した色素添加電界配向高分子薄膜を作製した。非線形分子の分子配向処理は、高温下において強電界を印加するコロナポーリング法を用いた。配向秩序度の測定から効果的に分子配向処理が行われていることを確認した。回転式メーカー・フリッジ法を用いて測定した非線形光学定数は、 $d_{33}=25.5\text{pm/V}$, $d_{15}=8.3\text{pm/V}$, $d_{31}=8.2\text{pm/V}$ (12/U-100; 5wt%)と測定・評価され、添加色素濃度が低いにも関わらず、大きな二次非線形性を有している。高分子U-100を用いた場合、非線形分子を高濃度に添加できるため、さらに大きな二次非線形性を発現させることが可能である。添加色素濃度20wt%において、 $d_{33}=90.9\text{pm/V}$ と極めて大きな二次非線形性を発現させることに成功した。

インダン系色素添加電界配向高分子薄膜における非線形性の経時劣化を測定した結果、高分子PCを用いた場合には、初期値の60%まで劣化してしまうが、U-100では75%、T-APにおいては85%までの劣化に抑制することができた。非線形性の経時劣化は、非線形分子の構造ではなく、高分子のガラス転移温度に大きく依存していることを確認した。高分子U-100, T-APのようにガラス転移温度が高い高分子をホストポリマーとして用いることにより、PMMAの場合と比較して非線形性の安定性を大きく改善することができた。以上のように、インダン系色素添加電界配向高分子薄膜は、大きな二次非線形性を有し、安定な非線形性を有していることが明らかとなった。

高効率なSHGを実現するために、チェレンコフ放射型位相整合法を用いて位相

整合SHGの観測を行った。インダン系有機非線形光学材料の屈折率の異常分散特性を利用することにより、高効率な波長変換が可能である。チェレンコフ放射型位相整合法により基本波波長1047nmを用いて、高調波波長523.5nmの緑色位相整合SHG($\eta = 4.48 \times 10^{-3} \% / W$)を観測した。さらに、基本波波長800nmにより、高調波波長400nmの青色位相整合SHGを観測した。以上のように、青色波長領域において吸収が極めて少なく、大きな二次非線形性を有するインダン系色素添加電界配向高分子薄膜を用いて、緑色および青色の位相整合SHGの観測に成功した。

- [1] R. Matsushima, M. Tatemura, and N. Okamoto, "Second-harmonic generation from 2-arylideneindan-1,3-diones studied by the powder method", *J. Mater. Chem.*, **2**, 507 (1992).
- [2] C. R. Moylan, R. J. Twieg, V. Y. Lee, S. A. Swanson, K. M. Betterton, and R. D. Miller, "Nonlinear optical chromophores with large hyperpolarizabilities and enhanced thermal stabilities", *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12599 (1993).
- [3] T. Watanabe, X. T. Tao, J. Kim, S. Miyata, H. S. Nalwa, and S. C. Lee, "Molecular design of nonlinear optical molecules and polymers based on two-dimensional charge transfer characteristics", *Nonlinear Optics*, **15**, 327 (1996).
- [4] B. F. Levine, and C. G. Bethea, "Hyperpolarizability of the pyridine-iodine charge transfer complex", *J. Chem. Phys.*, **65**, 2439 (1976).
- [5] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, and K. M. Dieter, "Calculation of the nonlinear optical properties of molecules", *J. Compu. Chem.*, **11**, 82 (1990).
- [6] 平野 恒夫, 田辺 和俊, "分子軌道法MOPAC", 1994, 海文堂出版.
- [7] G. H. Cross, D. Bloor, and M. Szablewski, "Blue window organics for frequency doubling devices", *Nonlinear Optics*, **14**, 219 (1995).
- [8] J. Webjorn, V. Pruneri, P. S. J. Russell, J. R. M. Barr, and D. C. Hanna, "Quasi-phase-matched blue light generation in bulk lithium niobate, electrically poled via periodic liquid electrodes", *Electronics Letters*, **30**, 894 (1994).
- [9] V. Pruneri, R. Koch, P. G. Kazansky, W. A. Clarkson, P. S. J. Russell, and D. C. Hanna, "49mW of cw blue light generated by first-order quasi-phase-matched frequency doubling of a diode-pumped 946-nm Nd:YAG laser", *Opt. Lett.*, **20**, 2375 (1995).
- [10] 日本分析化学会, "高分子分析ハンドブック".
- [11] 田中 一義, "高分子の電子論", 高分子学会, 1994, 共立出版.

- [12] 小池 康博, "高分子の光物性", 高分子学会, 1994, 共立出版.
- [13] 井手 文雄, 寺田 拓, "光ファイバ光学材料", 高分子学会, 1987, 共立出版.
- [14] M. Ozawa, M. Nakanishi, H. Nakayama, O. Sugihara, N. Okamoto, and K. Hirota, "Novel guest-host type polymer films for stable and large second-order nonlinearity and waveguide property", *Poled Polymers and their Applications to SHG and EO Devices*, S. Miyata, H. Sasabe, **4**, 1997, Gordon and Breach Science Publishers, 223.
- [15] T. C. Kowalczyk, and K. D. Singer, "Anomalous-dispersion phase-matched second-harmonic generation in a polymer waveguide", *Opt. Lett.*, **20**, 2273 (1995).
- [16] C. W. Dirk, H. E. Katz, and M. L. Schilling, "Use of thiazole rings to enhance molecular second-order nonlinear optical susceptibilities", *Chem. Mater.*, **2** 700 (1990).
- [17] G. Marowsky, A. Gierulski, R. G.A., and A. J. Schmidt, "Interferometric enhancement of surface-generated second-harmonic radiation", *Appl. Phys. B.*, **34**, 69 (1984).
- [18] R. A. Hill, A. Knoessen, and M. A. Mortazavi, "Corona poling of nonlinear polymer thin films for electro-optic modulators", *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1733 (1994).
- [19] S. Aramaki, "Dynamic electrooptic effect induced by chromophore motion in poling process", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L47 (1995).
- [20] M. Tsuchimori, O. Watanabe, S. Ogata, and A. Okada, "Stable second-order optical nonlinearity of urethane-urea copolymers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L444 (1996).
- [21] D. R. Martinez, K. Koch, F. K. Ratsavong, and G. O. Carlisle, "Large stable second-harmonic coefficients in an azo-dye attached polymer oriented by corona poling", *J. Appl. Phys.*, **75**, 4273 (1994).
- [22] J. Y. Huang, C. L. Liao, W. T. Whang, and C. J. Chang, "Thermal stability of second-order nonlinearity in poled polymeric films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 139 (1995).
- [23] R. J. Twieg, D. M. Burland, M. Jurich, V. Y. Lee, R. D. Miller, C. R. Moylan, R. Siemens, A. Skumanich, J. I. Thackara, T. Verbeist, W. Volksen, A. Knoesen, R. A.

Hill, and D. Yankelevich, "Stability and performance issues for nonlinear optical chromophores, polymers and devices". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1995. San Francisco, California, U.S.A., MRS.

- [24] S. Kalluri, Y. Shi, W. H. Steier, Z. Yang, C. Xu, B. Wu, and L. R. Dalton, "Improved poling and thermal stability of sol-gel nonlinear optical polymers" , Appl. Phys. Lett., **65**, 2651 (1994).
- [25] K. Izawa, N. Okamoto, and O. Sugihara, "Stable and large second harmonic generation in sol-gel processed poled silica waveguides doped organic azo dye" , Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 807 (1993).
- [26] H. Hayashi, H. Nakayama, O. Sugihara, and N. Okamoto, "Thermally stable and large second-order nonlinearity in poled silica films doped with Disperse Red 1 in high concentration" , Opt. Lett., **20**, 2264 (1995).
- [27] K. Clays, N. J. Armstrong, and T. L. Penner, "Blue and green cerenkov-type second-harmonic generation in a polymeric Langmuir-Blodgett waveguide" , J. Opt. Soc. Am. B., **10**, 886 (1993).
- [28] O. F. J. Noordman, N. F. v. Hulst, and B. Bolger, "Cerenkov-type second-harmonic generation in thin planar calix[4]arene waveguiding films" , J. Opt. Soc. Am. B., **12**, 2398 (1995).
- [29] K. Schmitt, C. Benecke, and M. Schadt, "Efficient second-harmonic generation in novel cerenkov type nonlinear-optical polymer waveguides" , J. Appl. Phys., **81**, 11 (1997).

第7章 電子ビーム直接描画法による非線形光導波路

§7-1 緒言

本章では、電子ビーム直接描画法による非線形光導波路について記述する。疑似位相整合型波長変換素子や光変調素子などの非線形光デバイスの実現には、周期分極構造及び非線形光導波路の作製が重要となる。有機非線形光学材料を高分子中に添加した非線形高分子薄膜に電子ビームを直接照射して、周期分極構造、チャンネル型非線形光導波路などを作製する電子ビーム直接描画法を考案した。

以下、7-2節では電子ビーム直接描画法について記述する。7-3節では電子ビーム直接描画法による疑似位相整合波長変換のための周期分極構造の作製について述べ、7-4節では分極反転構造の作製について記述する。さらに、7-5節で電子ビーム直接描画法によるチャンネル型光導波路の作製に関して記述する。

§7-2 電子ビーム直接描画法

高効率な波長変換を実現するためには、2-2-3節で述べた疑似位相整合法(quasi-phase-matching; QPM)が最も有望な方法である。QPMは非線形分子をミクロンオーダーの寸法で分子配向領域と無配向領域を周期的に作製する必要がある。また、広帯域光変調素子におけるチャンネル導波路はミクロンオーダーの精度で光導波路を作製する必要がある。このため、有機非線形光学材料を用いた波長変換素子および光変調素子などの有機非線形光デバイスの実現には、非線形領域の超微細構造を作製できる技術が要求される。

電子ビーム直接描画法は、電子ビーム露光装置(JEOL JBX-5000LS)を用いて電子ビーム(electron beam; EB)を直接非線形高分子薄膜試料に照射することにより、化学変化を誘発させて目的とするパターンを作製する方法である。電子線の軌道

を制御することにより、任意のパターンをサブミクロンオーダーで高解像度に作製することが可能であり、超微細な非線形光導波路を非常に簡便に作製することができる^[1-3]。

次に、電子線照射により誘起される化学変化について述べる。色素添加高分子薄膜において、ホストマトリクスとして用いている高分子に電子線を照射すると、エネルギー吸収により化学反応が誘発される。電子線照射により励起されて架橋反応が誘起され、分子量が見かけ上無限大となり、不溶化する電子線架橋型高分子(Negative type)、および高分子の主鎖構造の切断による低分子量化構造をとる電子線分解型高分子(Positive type)に分けられる^[4]。

第6章で述べた高分子PS, PMMA, PC, U-100, T-AP Polymerは全て電子線を照射することにより架橋型または分解型高分子として作用する。高分子PSは架橋型高分子として作用し、湿式現像によりパターン作製が可能である^[5, 6]。高分子PMMAは分解型高分子であり、湿式現像により^[7]、また高分子PC, U-100, T-APは分解型高分子であり、熱現像によりパターン作製を行うことが可能である^[8]。

Fig.7-1に示すように、高分子PSに電子線を照射すると高分子の主鎖にラジカルが形成され、架橋反応が起こり、分子量が増大して不溶化する。このため高分子PSは電子線架橋型高分子となる^[9]。高分子PMMAに電子線を照射すると、Fig.7-2に示すように主鎖切断が起こる。まず側鎖における切断反応が起こり、引き続き一酸化炭素が脱離し、主鎖に安定な3級ラジカルが形成され、 β 開裂(β -elimination)による主鎖切断につながり、アシル基(RCO-)で安定化された3級ラジカルが生成する。この反応プロセスでは一酸化炭素、二酸化炭素、メチルラジカル、メトキシラジカルが生成する。以上のように、電子線照射によって引き起こされる主鎖切断のため、分子量が低下することが、PMMA露光部の溶解性増加の主要因であり、従って分解型高分子として機能する。Fig.7-3に示すように、高分子PCに電子線を照射し、加熱処理をすることにより、高分子PCは熱分解を起こし、ビスフェノールA(Bisphenol A; 2,2-bis(*p*-hydroxyphenyl)propane)、二酸化炭素、ジエンへと解重合が起こり、露光部のみが分解する。生成物のうち二酸化炭素とジエ

ンは揮発性であるが、加熱後も露光部にビスフェノールAが残る。この化合物は、イソプロピルアルコール(isopropylalcohol; IPA)によるリンスで容易に除去できる。このように、高分子PCは電子線照射により熱分解型高分子として機能する^[4]。高分子U-100およびT-APは、高分子PCと同様な機構により熱分解型高分子として作用する。

本研究では、電子線照射により分解型および架橋型高分子として機能する高分子PS, PMMA, PC, U-100, T-APをホストポリマーとして色素添加高分子薄膜を用いた周期分極構造、チャンネル型光導波路などの非線形光デバイスを電子ビーム直接描画法により作製した。

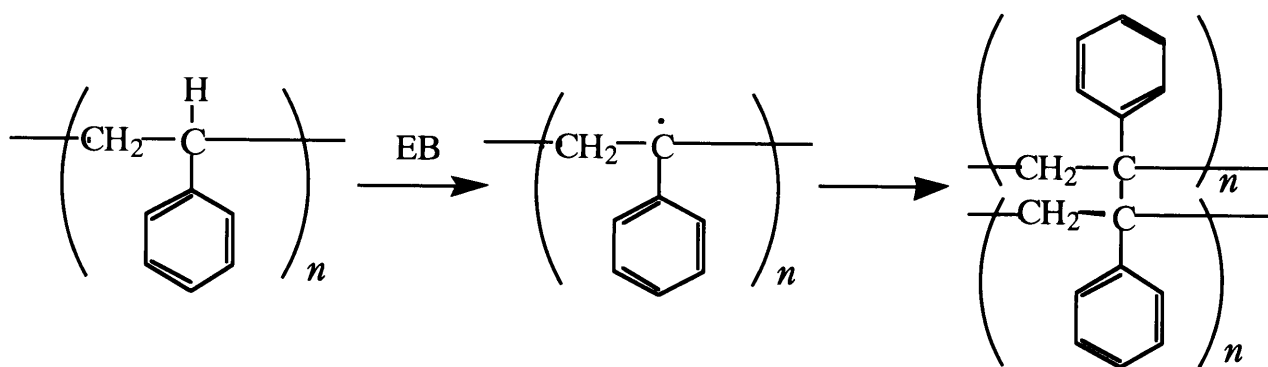


Fig.7-1 Scheme of cross-linking of Polystyrene by EB irradiation.

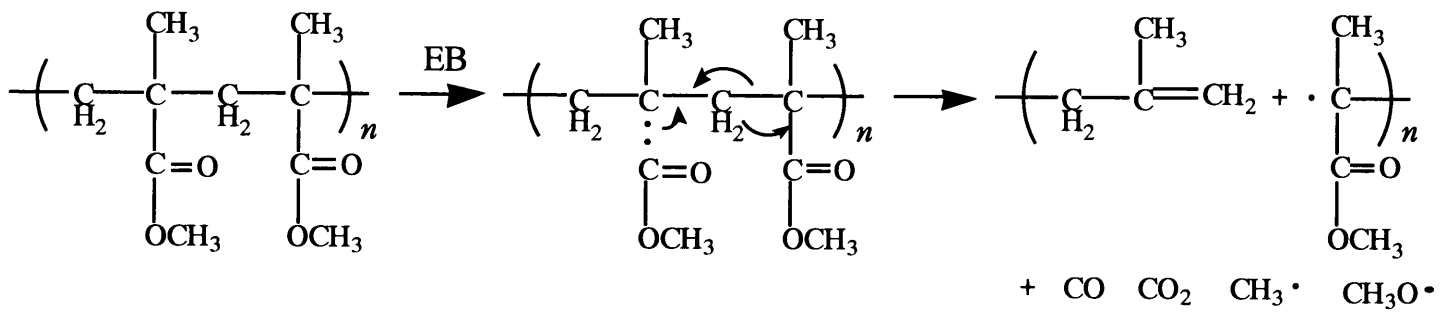


Fig.7-2 Scheme of degradation of PMMA by EB irradiation.

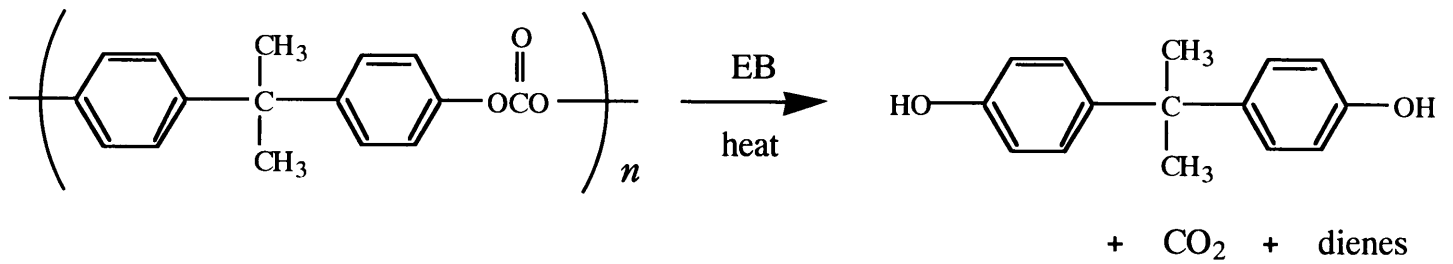


Fig.7-3 Scheme of degradation of Polycarbonate by EB irradiation and thermal treatment.

§7-3 疑似位相整合波長変換のための周期分極構造の作製

7-3-1 有機色素添加高分子薄膜の周期分極構造

高い変換効率で波長変換を達成するための位相整合法として、2-2-3で記述した疑似位相整合法(QPM)が有望な素子として注目されている。疑似位相整合法は基本波と高調波の伝搬定数の差を周期構造で補償して位相整合をとる方法である。分極の周期構造がない場合には、各位置から発生した高調波は互いに干渉相殺されて有効な変換は生じない。しかし、非線形分子の分極をコヒーレンス長 L_c ごとに周期的に配向させる、または周期的に分極反転させることにより干渉による打ち消し合いを回避し、高効率な波長変換を達成することが可能である。

強誘電体結晶 LiNbO_3 などの無機材料を用いた周期分極反転ドメイン作製法としては、Ti内拡散法、プロトン交換熱処理法^[10]、電子ビーム走査照射法、電圧印加法などがあり、その作製技術は確立されている^[11]。しかし、有機非線形光学材料を用いた色素添加非線形高分子薄膜においては、未だその作製技術は確立しておらず、周期分極構造の作製方法の開発が期待されている。

本研究では、有機非線形光学材料を高分子に添加した色素添加非線形高分子薄膜を用いて、Fig.7-4に示すような周期分極構造を電子ビーム直接描画法を用いて作製を行った。有機非線形光学材料として第6章で用いたインダン系有機非線形光学材料(Dye 12; 3-dicyanovinyl-2-(4-diethylaminobenzylidene)indan-1-one)を用い、ホストポリマーとして高分子PMMAおよびPC,U-100,T-APを用いた。高分子PMMAは電子線を照射した後に湿式現像を行うことにより、ポジ型レジストとして作用する。また、高分子U-100は電子線照射後の熱現像によりポジ型レジストとして機能する。以上のように、QPM-SHG素子の実現のために、インダン系色素添加非線形高分子薄膜を用いて、電子ビーム直接描画法により周期分極構造の作製を行った。

光導波路構造における周期分極構造の周期 Λ はコヒーレンス長 L_c を用いて、次

式により与えられる。

$$\Lambda = 2L_c = \frac{\lambda_\omega}{2(N_{2\omega} - N_\omega)} \quad (7-1)$$

インダン系色素(Dye12)を高分子PMMAおよびU-100に5wt%添加した試料を導波層とした3層スラブ導波路構造において、基本波波長に対するグレーティング周期の計算結果をそれぞれFig.7-5, Fig.7-6に示す。基本波波長800nmを用いて疑似位相整合波長変換により波長400nmの青色光を発現させるためには、3 μ m程度のグレーティング周期構造が必要であることが分かる。電子ビーム直接描画法を用いることにより、数 μ mの周期構造を高解像度に作製することが可能である。

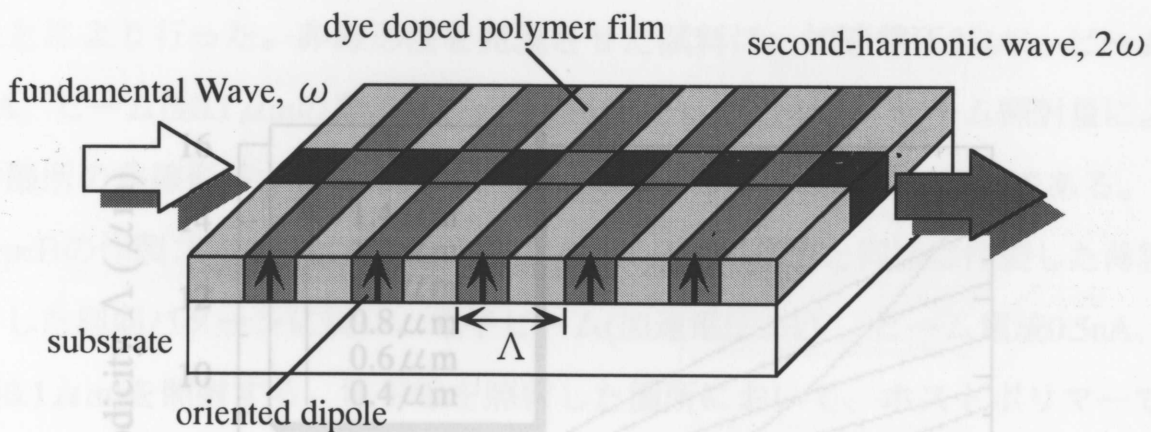


Fig.7-4 Sample geometry with periodic poled structure for QPM-SHG device.

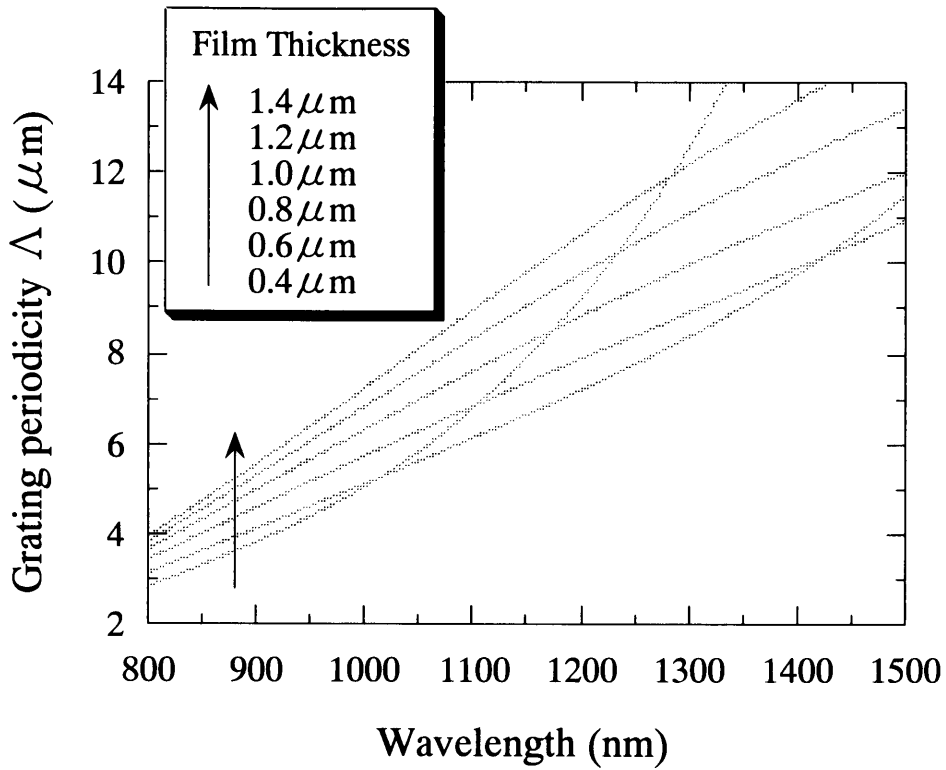


Fig.7-5 The grating periodicity of indan derivative doped PMMA polymer waveguide as a function of wavelength and film thickness.

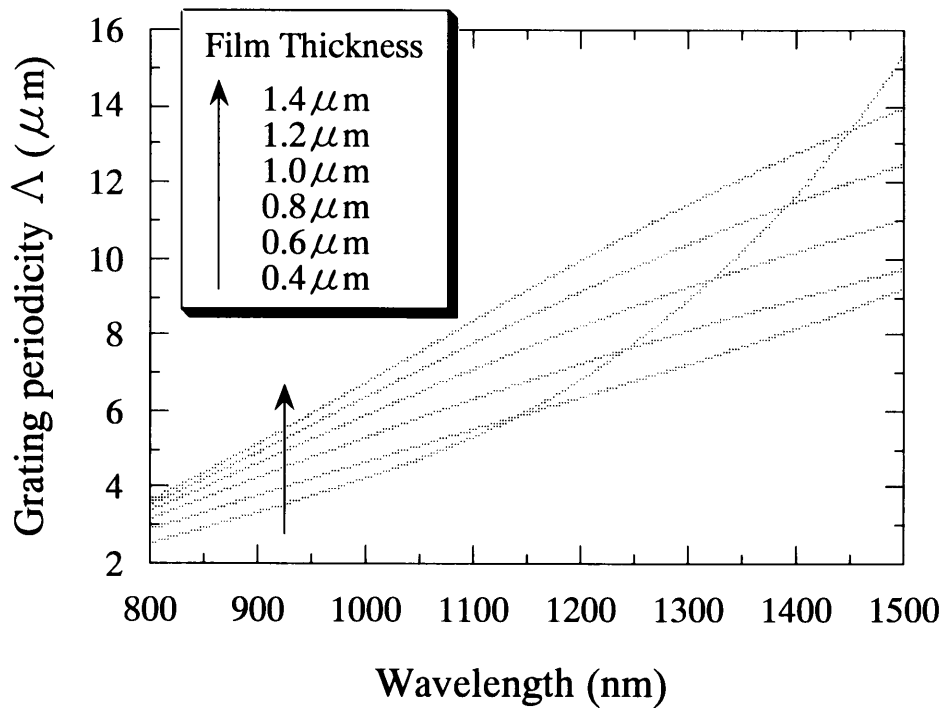


Fig.7-6 The grating periodicity of indan derivative doped U-100 polymer waveguide as a function of wavelength and film thickness.

7-3-2 色素添加PMMA高分子薄膜の周期分極構造

電子線照射によりポジ型レジストとして機能する高分子PMMAをホストマトリクスとして、第6章で記述したインダン系色素(Dye12)を5wt%添加した非線形PMMA薄膜を用いて、電子ビーム直接描画法により周期分極構造の作製を行った。作製プロセスはFig.7-7に示すように、2通りの方法(TypeA, TypeB)を用いた。

TypeAの作製プロセスは次の通りである。まず始めに、ITO(Indium Tin Oxide)基板上にスピンコーティング法(2000rpm, 10s)により膜厚 $0.5\mu\text{m}$ の色素添加PMMA薄膜を作製した。作製した試料を 150°C のオーブンに30分間放置し、プリベイクを行った。プリベイクは試料中の溶媒(cyclohexanone)を可能な限り除去するためである。高分子中における溶媒の残留は電子ビーム照射時の解像度に大きな影響を与えてしまう。ITO基板は、電子ビーム照射時に接地電極として機能する。次に、コロナポーリング法により薄膜全体にわたって分子配向させ、非線形性を発現させる。コロナポーリングは、 100°C のオーブン内で4kVの高電圧を10分間印加することにより行った。非線形性を発現させた試料に、加速電圧25kV、ビーム電流0.5nA、ビーム径 $0.1\mu\text{m}$ の電子ビームを照射した。適当な電子ビーム照射量により、照射箇所での非線形性が消去できるため、周期分極構造の作製が可能である。

TypeBの作製プロセスは次の通りである。TypeAの場合と同様に作製した薄膜に、設計した周期パターンに従い、電子ビーム(加速電圧25kV、ビーム電流0.5nA、ビーム径 $0.1\mu\text{m}$)を照射する。電子線を照射した箇所において、ホストポリマーである高分子PMMAの主鎖の切断が起こる。次に、湿式現像により現像を行い、パターン作製を行う。即ち、照射箇所が除去される。高分子PMMAの現像液として、酢酸イソアミル90% (isoamyl acetate, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, bp= 142°C)と酢酸エチル10% (ethyl acetate, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, bp= 77.1°C)の混合液を用い、リンスとして純水を用いた。現像処理により周期パターンを作製した試料は、コロナポーリング法(100°C , 4kV, 10min.)により電子ビーム未照射箇所における非線形分子の分子配向処理を行い分子配向させる。以上のように、電子ビーム照射を行い、現像処理を行うことにより周期分極構造

の作製を行った。

インダン系色素添加PMMA高分子材料を用いて、電子線照射量に対する現像深さ及び現像幅の感度曲線をFig.7-8に示した。この感度曲線から、膜厚が $0.5\mu\text{m}$ の試料を用いた。本研究では、電子線の前照射による分子配向の影響をできる限り取り除くために、薄い膜厚の試料を用いた。現像幅は電子線照射量($0\sim 50\mu\text{C}/\text{cm}^2$)に関係なく、設計したパターンに対して高解像度でエッチングされている。しかし、電子線照射量を増大させるとエッチングが深くなり、設計したパターンを再現することは不可能になる。この点に関しては、電子線照射量とエッチング深さの関係をさらに詳しく調べる必要がある。

電子線照射量 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で現像深さ $0.5\mu\text{m}$ となり、膜厚に対して完全にエッチングすることができた。

電子線照射によるインダン系色素添加PMMA高分子材料の吸収スペクトルの変化をFig.7-9に示した。電子線照射量 $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子線を照射することにより、ピーク吸光度の減少および $400\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 領域の吸光度の増加が見られ、分子配向を減少させるに依り、ピーク吸光度はほぼ比例して減少する。電子線照射量の増加に伴い、分子配向が分解が起こり、二次の超分子分極率 β の減少が起こると推定される。この点に関しては、電子線を照射することにより、非線形分子であるインダン系有機非線形光学材料を分解し、二次の超分子分極率 β を完全に消失させることができると考えられる。以上のように、電子線を照射することにより、インダン系有機非線形光学材料である高分子PMMAの主鎖切断が生じ、さらに電子線照射による分子配向の減少により、ゲスト分子である有機非線形光学材料の分解が生じ、二次の超分子分極率 β の消失が起こるものと推測される。

電子線照射による分子配向を減少させるに依り、ピーク吸光度はほぼ比例して減少する。電子線照射量の増加に伴い、分子配向が分解が起こり、二次の超分子分極率 β の減少が起こると推定される。この点に関しては、電子線を照射することにより、非線形分子であるインダン系有機非線形光学材料を分解し、二次の超分子分極率 β を完全に消失させることができると考えられる。以上のように、電子線を照射することにより、インダン系有機非線形光学材料である高分子PMMAの主鎖切断が生じ、さらに電子線照射による分子配向の減少により、ゲスト分子である有機非線形光学材料の分解が生じ、二次の超分子分極率 β の消失が起こるものと推測される。

電子線照射による分子配向を減少させるに依り、ピーク吸光度はほぼ比例して減少する。電子線照射量の増加に伴い、分子配向が分解が起こり、二次の超分子分極率 β の減少が起こると推定される。この点に関しては、電子線を照射することにより、非線形分子であるインダン系有機非線形光学材料を分解し、二次の超分子分極率 β を完全に消失させることができると考えられる。以上のように、電子線を照射することにより、インダン系有機非線形光学材料である高分子PMMAの主鎖切断が生じ、さらに電子線照射による分子配向の減少により、ゲスト分子である有機非線形光学材料の分解が生じ、二次の超分子分極率 β の消失が起こるものと推測される。

電子線照射による分子配向を減少させるに依り、ピーク吸光度はほぼ比例して減少する。電子線照射量の増加に伴い、分子配向が分解が起こり、二次の超分子分極率 β の減少が起こると推定される。この点に関しては、電子線を照射することにより、非線形分子であるインダン系有機非線形光学材料を分解し、二次の超分子分極率 β を完全に消失させることができると考えられる。以上のように、電子線を照射することにより、インダン系有機非線形光学材料である高分子PMMAの主鎖切断が生じ、さらに電子線照射による分子配向の減少により、ゲスト分子である有機非線形光学材料の分解が生じ、二次の超分子分極率 β の消失が起こるものと推測される。

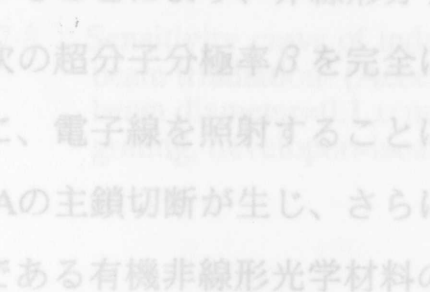
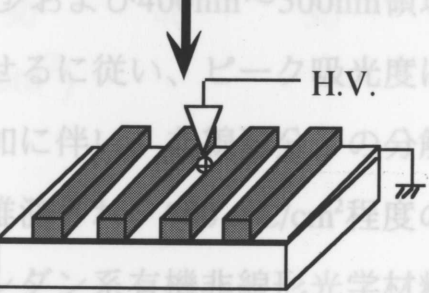
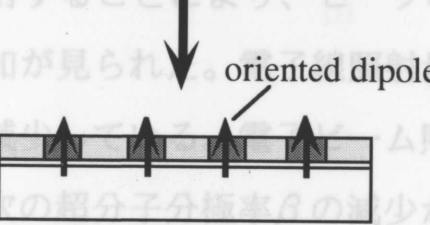
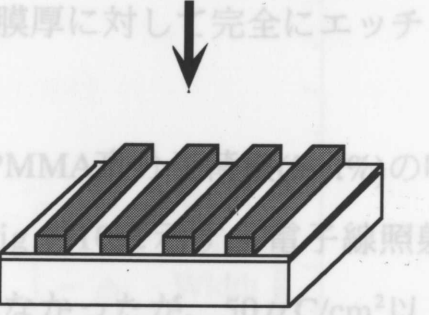
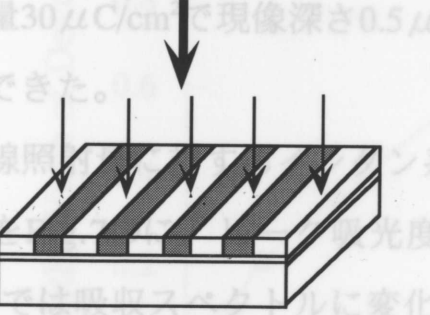
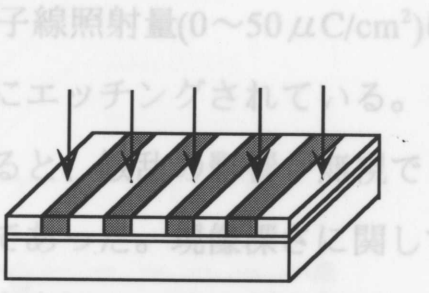
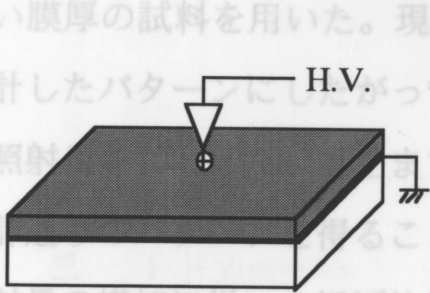
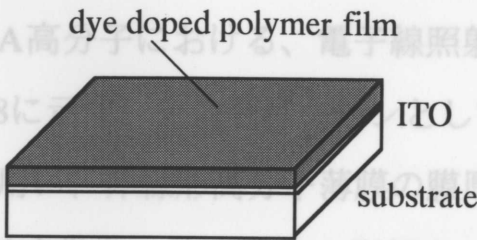


Fig.7-7 Fabrication process for periodically poled NLO waveguide by the use of electron-beam. (Type A, Type B)

の作製を行った。

インダン系色素添加PMMA高分子における、電子線照射量に対する現像深さ及び現像幅の感度曲線をFig.7-8に示す。テストパターンとして幅 $10\mu\text{m}$ のグレーティングパターン(周期 $20\mu\text{m}$)を用い、非線形高分子薄膜の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ の試料を用いた。本研究では、電子線の前方散乱・後方散乱の影響をできる限り取り除くために、薄い膜厚の試料を用いた。現像幅は、電子線照射量($0\sim 50\mu\text{C}/\text{cm}^2$)に関係なく、設計したパターンにしたがって高解像度にエッチングされている。しかし、電子線照射量を $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上まで増大させると、散乱の影響が無視できなくなり、設計通りのパターンを得ることは不可能であった。現像深さに関しては、電子線照射量の増加に従い、ほぼ比例して深さ方向にエッチングされている。電子線照射量 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で現像深さ $0.5\mu\text{m}$ となり、膜厚に対して完全にエッチングすることができた。

電子線照射量に対するインダン系色素添加PMMA高分子薄膜(5wt%)の吸収スペクトルをFig.7-9に、ピーク吸光度の変化をFig.7-10に示す。電子線照射量 $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ までは吸収スペクトルに変化は確認されなかったが、 $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子線を照射することにより、ピーク吸光度の減少および $400\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 領域の吸光度の増加が見られた。電子線照射量を増加させるに従い、ピーク吸光度はほぼ比例して減少している。電子ビーム照射量の増加に伴い、非線形分子の分解が起こり、二次の超分子分極率 β の減少が起こると推測され、 $500\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の電子線を照射することにより、非線形分子であるインダン系有機非線形光学材料を分解し、二次の超分子分極率 β を完全に消失させることができると考えられる。以上のように、電子線を照射することにより、まず始めにホストポリマーである高分子PMMAの主鎖切断が生じ、さらに電子線照射量を増加させることにより、ゲスト分子である有機非線形光学材料の分解が生じ、二次の超分子分極率 β の消失が起こるものと推測される。

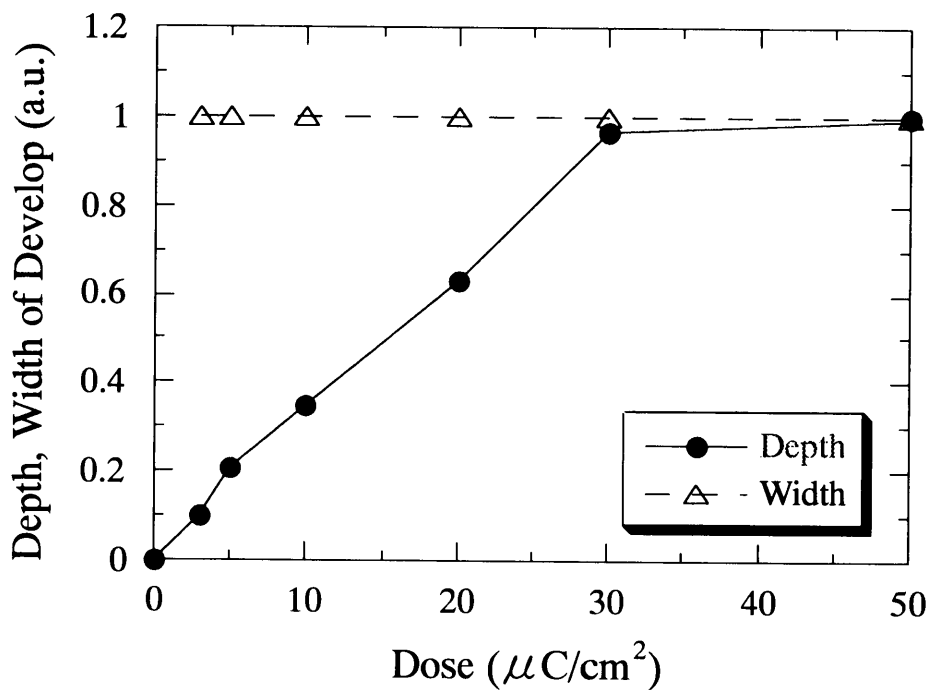


Fig.7-8 Sensitivity curve of indan derivative doped PMMA film for electron-beam irradiation. (Acceleration voltage=25kV, beam current=0.5nA, beam diameter=0.1 μm , film thickness=0.5 μm , test pattern=10 μm grating, developer=isoamyl acetate/ethyl acetate)

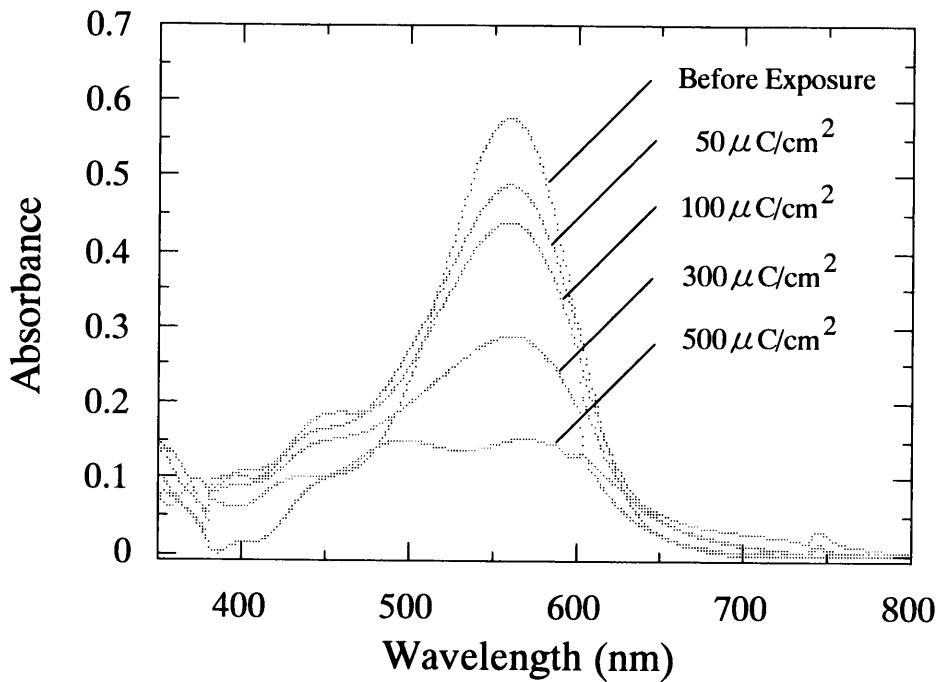


Fig.7-9 The absorption spectrum of indan derivative doped PMMA film dependent on the exposure dose.

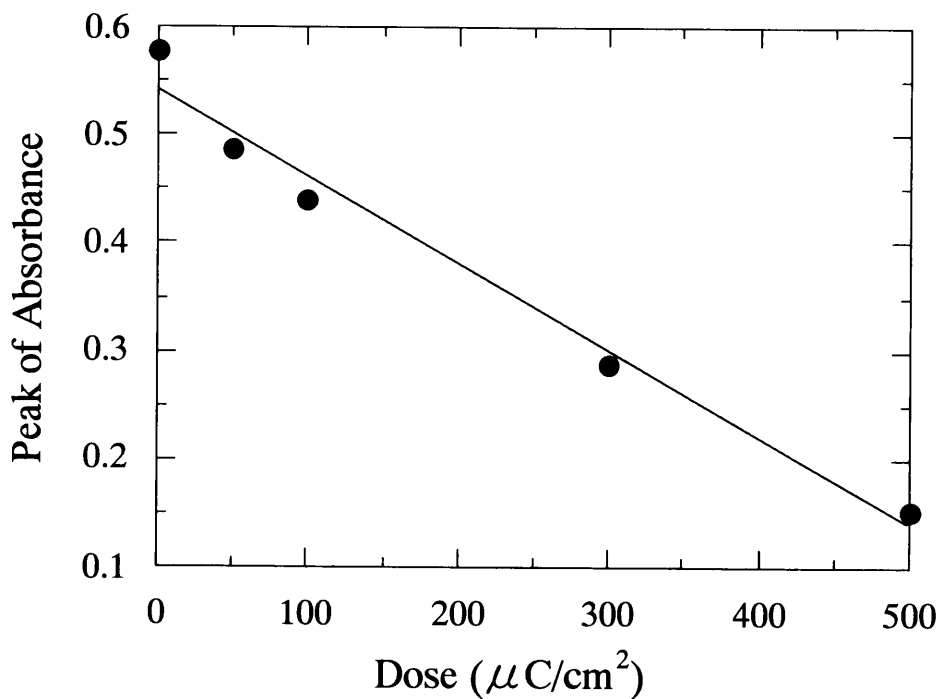


Fig.7-10 The peak absorbance of indan derivative doped PMMA film versus electron-beam exposure dose.

周期分極構造をFig.7-7に示したTypeAの方法で作製するために、電子ビーム照射量に対するSH強度の変化を調べた。基本波として波長1064nmのNd:YAGレーザーを用い、発生する高調波を観測することによりSH強度分布の測定を行った。コロナポーリングにより分子配向処理を行い二次非線形特性を付与した試料に、電子線の照射感度を変化させて3mm×3mm角の領域に電子ビームを照射したときのSH強度分布をFig.7-11に、電子線照射量に対するSH強度の変化をFig.7-12に示す。電子線照射量の増加にしたがって、SH強度が急激に減少することが確認された。3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線照射により、非線形性は照射前の45%程度まで減少し、5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の場合には、25%まで減少した。さらに電子線照射量を10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上にすることにより、非線形性を完全に消去することができた^[12]。以上の結果より、非線形性を有するインダン系色素添加電界配向PMMA薄膜に10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子ビームを直接試料に照射することにより、非線形性を完全に消去することが可能であり、周期分極構造を電子ビーム直接描画法により簡便に作製できることを確認した。

電子ビーム照射により非線形性の消去が起こる原因は、次のように考えられる。Fig.7-8の結果より、電子線照射量3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ および5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の場合、高分子の主鎖切断は、膜の厚さ方向全体には生じていない。この時の非線形性の減少は、電子線照射の熱エネルギーにより配向分子が脱配向したためと考えられる。電子線照射量10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ において、非線形性の完全消滅が起こった原因は、熱エネルギーによる配向分子の脱配向が最も寄与していると考えられるが、高分子の主鎖切断により高分子中の自由体積が増大することによる配向分子の脱配向の効果も影響していると考えられる。さらに、電子線照射量30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ においては、主鎖切断が完全に進むことにより配向分子はランダムとなり非線形性は消去される。Fig.7-9より、電子線照射量30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下において非線形分子の分解は起こっていないため、非線形分子個々の二次超分子分極率 β は有している。このため、非線形性の消去は、二次超分子分極率 β の消失ではなく、熱的あるいは高分子の主鎖切断による配向非線形分子の脱配向が原因と考えられる。

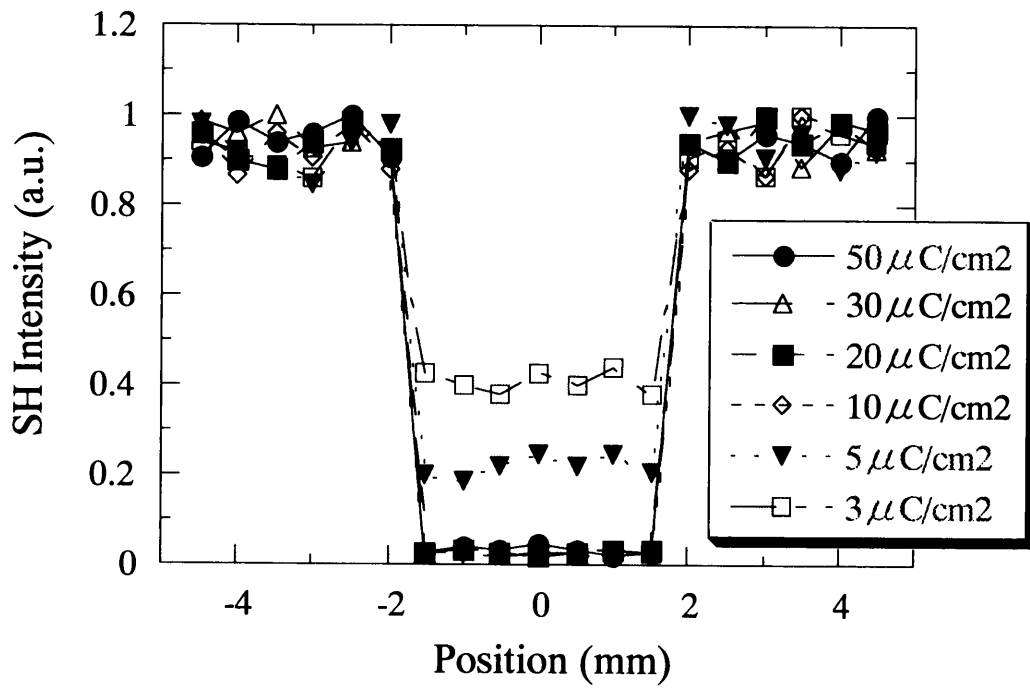


Fig.7-11 The SH intensity distribution for various exposure dose. The acceleration voltage was fixed at 25 kV and the beam current was kept constant at 0.5 nA.

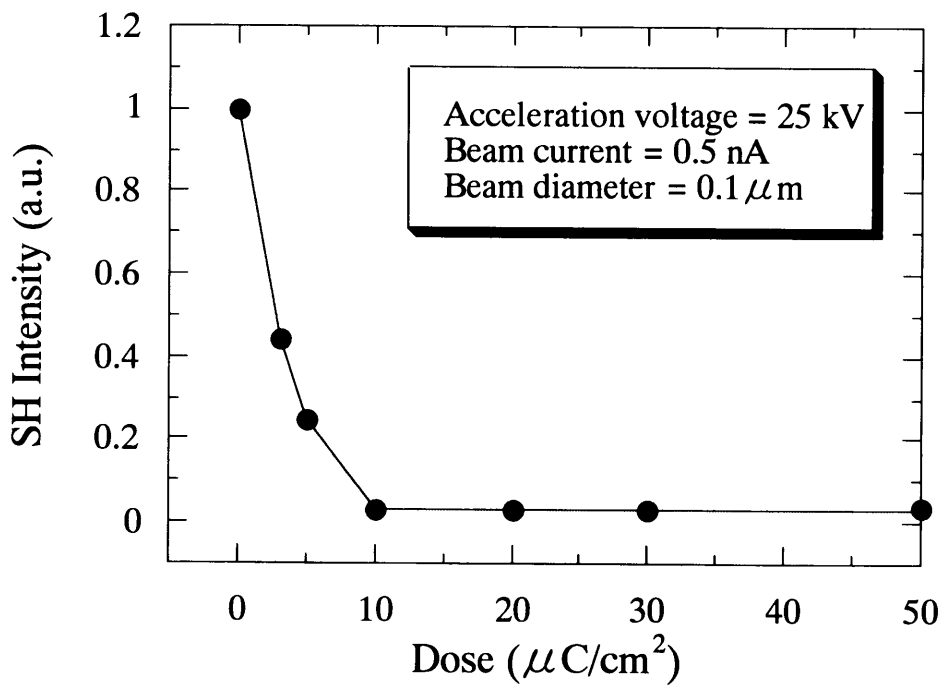


Fig.7-12 The decrease of the SH intensity dependent on the exposure dose.

疑似位相整合型波長変換素子を実現するためには、周期分極構造において非線形活性領域と不活性領域の屈折率を同じにする必要がある。このため、本研究では、屈折率差を最小限に抑えるために、高分子の主鎖切断が最小限であり、かつ非線形消去を完全に行うことが可能である電子ビーム照射量 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を用いて周期分極構造、すなわち $\chi^{(2)}$ グレーティングの作製を行った。実際に、 m -line法及びBrester角法を用いて非線形活性領域と不活性領域の屈折率を測定した結果、屈折率差は、波長532nmにおいて未照射箇所で $n_{2\omega} = 1.582$ 、照射箇所で $n'_{2\omega} = 1.581$ であり、殆ど差は見られない。

設計したグレーティングパターンにしたがって、SH強度分布が得られることを確認するために、周期 $100\mu\text{m}$ のグレーティングパターンを作成して、電子ビーム照射量 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を直接試料に照射して、周期分極構造を作製した。 $\chi^{(2)}$ グレーティングにおけるSH強度分布を測定するための測定光学系をFig.7-13に示す。基本波として波長1064nmのNd:YAGレーザーのp偏向成分を対物レンズ($f=17.5\text{mm}$)により集光して試料に入射角 60° で入射し、発生した高調波のp偏向成分を観測することによりSH強度分布の測定・観測を行った。対物レンズにより集光された基本波のビーム径は $12\mu\text{m}$ 程度であるため、グレーティング周期を $100\mu\text{m}$ とし、ステッピングモーター(SURUGA SEIKI, MODEL-D53)を用いてFig.7-13に示した x 方向へ試料を走査させることによりSH強度分布の測定を行った。

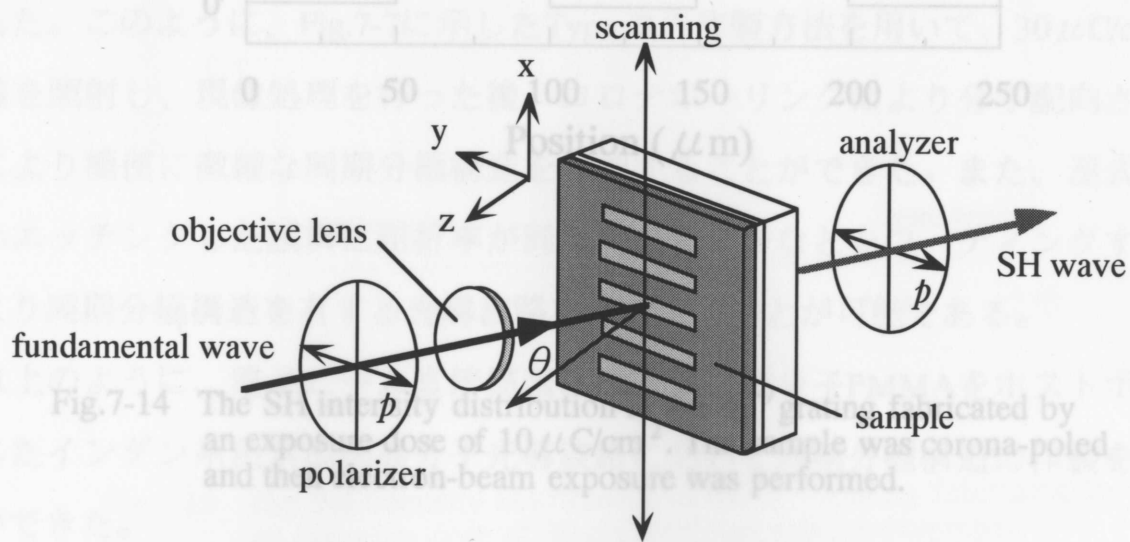


Fig.7-13 Schematic diagram of experimental setup for measurement of SH intensity distribution.

分子配向処理後、 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射することにより作製した周期 $100\mu\text{m}$ の $\chi^{(2)}$ グレーティングにおけるSH強度分布の測定結果をFig.7-14に示す。設計した周期 $100\mu\text{m}$ のグレーティングに従って、非線形性を消去することができ、周期分極構造を作製することができた。以上のように、Fig.7-7に示したType Aの作製方法を用いてコロナポーリングによる分子配向処理後、 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射することにより簡便に周期分極構造を作製することができた。

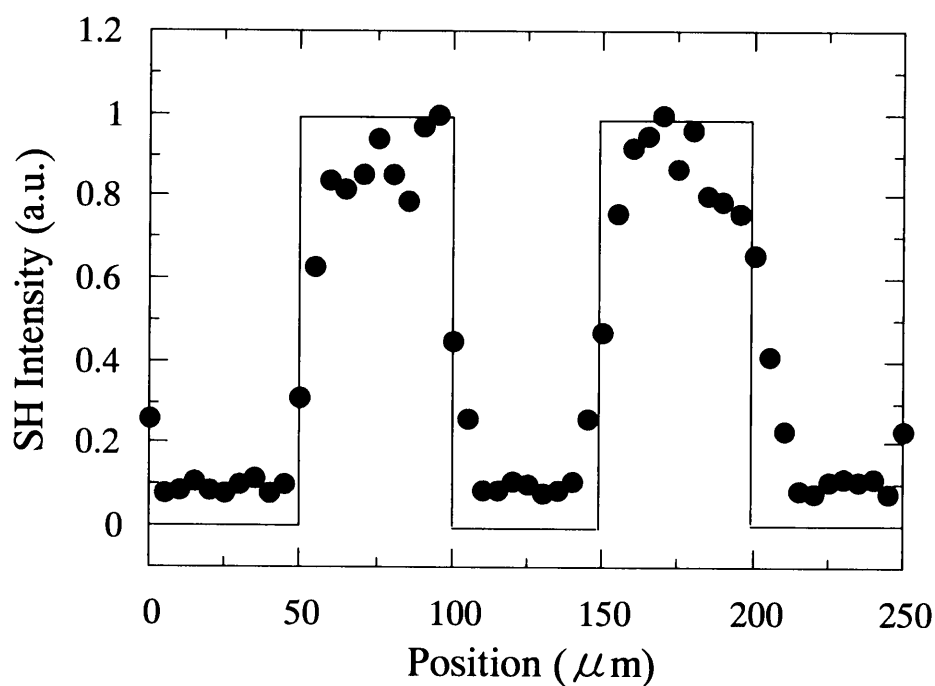


Fig.7-14 The SH intensity distribution in the $\chi^{(2)}$ grating fabricated by an exposure dose of $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The sample was corona-poled and then electron-beam exposure was performed.

次に、Fig.7-7に示したType Bの作製方法を用いて周期分極構造を作製した。スピンコーティング法により作製したインダン系色素添加PMMA薄膜に、感度 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを照射する。 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビーム照射により高分子PMMAの主鎖切断は膜厚に対して完全に起こるため、湿式現像により電子線照射箇所を完全にエッチングする事ができる。現像処理を行いパターン形成した試料は、コロナポーリング法を用いて分子配向処理を行った。

電子線照射・現像処理により作製した周期 $100\mu\text{m}$ のグレーティングの顕微鏡写真をFig.7-15に示す。表面形状測定顕微鏡を用いてグレーティングパターンの形状を測定した結果、設計通りのパターンが作製できていることが確認された。湿式現像により作製した周期 $100\mu\text{m}$ のグレーティングを分子配向させ、非線形性を発現させた試料のSH強度分布をFig.7-13に示した光学系を用いて測定した。測定した $\chi^{(2)}$ グレーティングにおけるSH強度分布をFig.7-16に示す。設計した周期 $100\mu\text{m}$ のグレーティングに従って、非線形性を発現させることができ、周期分極構造を作製することができた。疑似位相整合波長変換を用いて青色光を発生させるためには、Fig.7-5で示したように周期 $3\mu\text{m}$ 程度の周期分極構造を作製する必要がある。Type Bの作製法により実際に作製した周期 $3\mu\text{m}$ のグレーティングの顕微鏡写真をFig.7-17に示す。表面形状測定顕微鏡を用いて周期 $3\mu\text{m}$ のグレーティングパターンの形状を測定した結果、設計通りのパターンが作製できていることが確認された。このように、Fig.7-7に示したType Bの作製方法を用いて、 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射し、現像処理を行った後、コロナポーリングにより分子配向させることにより簡便に微細な周期分極構造を作製することができた。また、湿式現像を行いエッチングした試料に屈折率が同程度の高分子などをコーティングすることにより周期分極構造を有する光導波路を作製することが可能である。

以上のように、電子ビーム直接描画法により、高分子PMMAをホストポリマーとしたインダン系色素添加高分子光導波路において周期分極構造の作製を行うことができた。

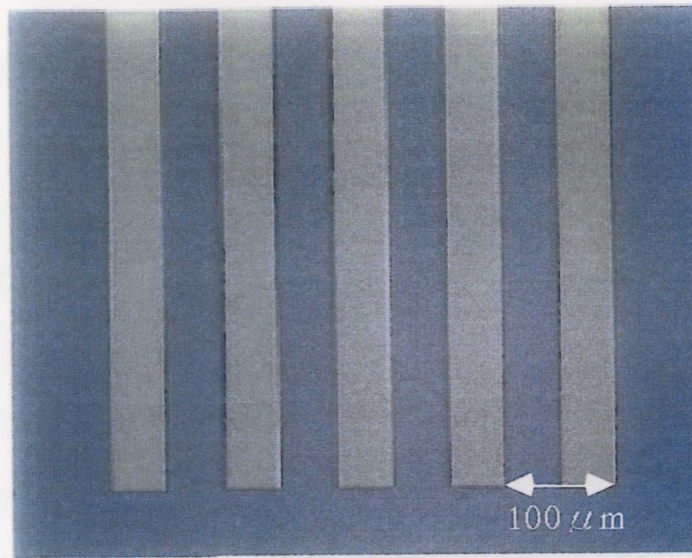


Fig.7-15 Photograph of 100 μm period grating fabricated by electron-beam exposure and wet-development.

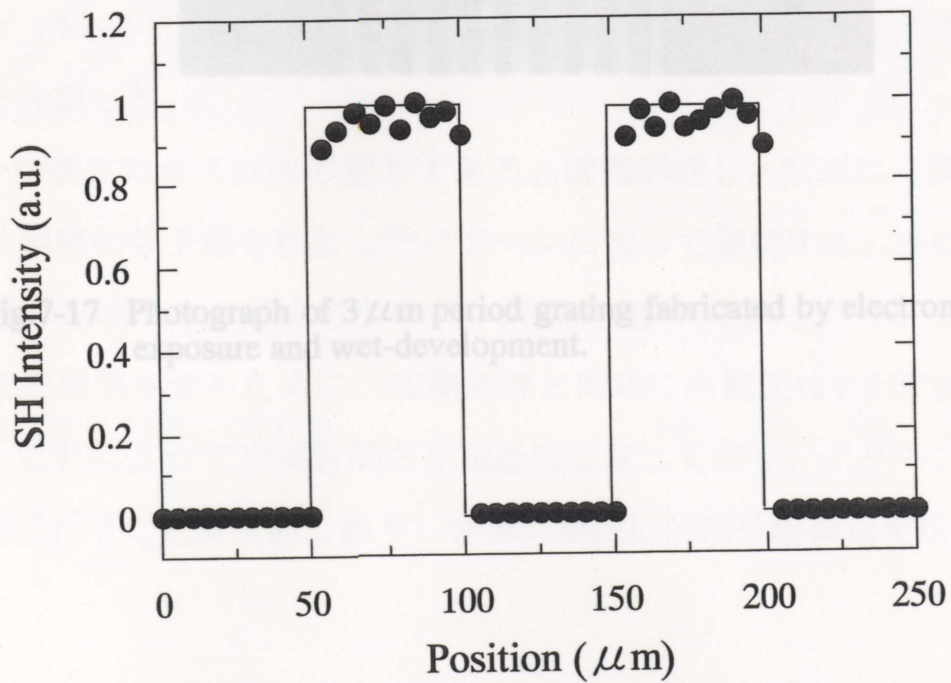
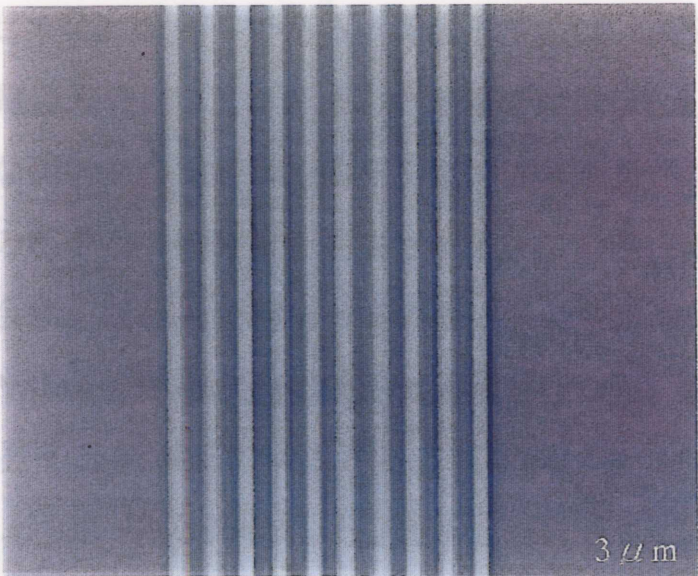


Fig.7-16 The SH intensity distribution in the $\chi^{(2)}$ grating fabricated by an exposure dose of 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and wet-development.

7-3-3 色素添加高Tg高分子薄膜の周期分極構造

電子線照射後、加熱処理をすることによりポジ型レジストとして機能する高Tg高分子PC, U-100, T-APをホストマトリクスとして、第6章で記述したインダン系色素(Dye 12)を5wt%添加した高Tg高分子薄膜を用いて、電子ビーム直接描画法により周期分極構造の作製を行った。高分子PC, U-100, T-APを用いた場合、Fig.7-18に示すように2通りの方法(Type C, Type D)を用いて周期分極構造の作製を行った。

Type Cの作製プロセスは次の通りである。薄膜形成した試料に、高分子の解重合が起こる程度の電子線を設計したパターンに従って照射する。次に、電子線を照射した試料を加熱処理を行う。これによって未照射部が非線形性を有して残り、パターン作製と分極処理を同時に行うことが可能であり、非常に簡便に周期分極構造を作製できる。



3 μm

Fig.7-17 Photograph of 3 μm period grating fabricated by electron-beam exposure and wet-development.

Type Dの作製プロセスは次の通りである。薄膜形成した試料に、高分子の解重合が起こる程度の電子線を設計したパターンに従って照射する。次に、電子線を照射した試料を加熱処理を行う。これによって未照射部が非線形性を有して残り、パターン作製と分極処理を同時に行うことが可能であり、非常に簡便に周期分極構造を作製できる。

Fig.7-18 Fabrication process for periodically poled NLO waveguide by the use of electron-beam. (Type C, Type D)

7-3-3 色素添加高Tg高分子薄膜の周期分極構造

電子線照射後、加熱処理をすることによりポジ型レジストとして機能する高Tg高分子PC, U-100, T-APをホストマトリクスとして、第6章で記述したインダン系色素(Dye 12)を5wt%添加した高Tg高分子薄膜を用いて、電子ビーム直接描画法により周期分極構造の作製を行った。高分子PC, U-100, T-APを用いた場合、Fig.7-18に示すように2通りの方法(Type C, Type D)を用いて周期分極構造の作製を行った。

TypeCの作製プロセスは次の通りである。薄膜形成法は、高分子PMMAの場合と同様であり、透明電極基板ITO上に形成した薄膜の膜厚は $0.9\mu\text{m}$ である。薄膜形成した試料に適当な照射量の電子線を照射して、非線形分子の分解反応を起こし、分子個々の二次の超分子分極率 β を消失させる。この時、ホストマトリクスである高分子の解重合は、ほとんど起こっていない。電子線の加速電圧・ビーム電流などは、高分子PMMAの場合と同じ条件で照射を行った。設計したパターンに従って、二次の超分子分極率 β の消去を行った試料は、コロナポーリング法(150°C , 4kV , 10min)により、未照射領域を分子配向させ非線形性を発現させ、周期分極構造を作製した。

TypeDの作製プロセスは次の通りである。薄膜形成した試料に、高分子の解重合が起こる程度の電子線を設計したパターンに従って照射する。次に、電子線を照射した箇所をエッチングするために、加熱処理(熱現像)を行う。この時、二次の非線形性を発現させるために、加熱処理と同時に高電圧 4kV を印加して分子配向を行う。これによって未照射部が非線形性を有して残り、パターン作製と分極処理を同時に行うことが可能であり、非常に簡便に周期分極構造を作製できる。

インダン系色素添加PC, U-100, T-AP高分子における電子線照射量に対する現像深さの感度曲線をそれぞれ、Fig.7-19, Fig.7-20, Fig.7-21に示す。電子線照射後、加熱処理の温度を変化させて現像深さを制御する結果、室温においては解重合反応が促進されず、エッチングする。電子線を照射した箇所がエッチングされ、熱現像をすることができた。各高分子において、エッチングが行われるのは、高分子のガラス転移温度付近の温度であることが明らかとなった。ガラス転移温度以上の温度で加熱処理を行うと、パターンのエッジ部分が崩れてしまったため、熱現像処理をガラス転移温度付近で行った。電子線照射量1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を試料に照射し、室温で加熱処理を行うことにより、各高分子は0.4 μm 程度までエッチングでき、これを確認した。熱現像処理後、IPA(isopropyl alcohol)を用いて、生成物であるビスフェノールAを除去(リンス)することにより、さらに深くまでエッチングすることが可能である。高分子U-100を用いて、電子線照射後の熱現像処理により作製した周期2 μm のグレーティングを表面電圧測定した結果をFig.7-22に示す。インダン系色素添加U-100高分子の吸収スペクトルをFig.7-23に、ピーク吸光度の変化をFig.7-24に示す。電子線照射量100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ までは、吸収スペクトルに変化は確認されなかつた。100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子線を照射することにより、ピーク吸光度の減少が顕著に見られた。電子線照射エネルギーの増加に伴い、非線形分子であるインダン系有機非線形光学材料の分子配向が起こり、二次分子分極率 β が増大すると考えられる。以上のように、色素添加高分子薄膜に電子線を照射することにより、まず始めにゲスト分子である非線形分子の分解反応が起こり、さらに電子線照射量を増加させることにより、ホストポリマーである高分子PC, U-100, T-APの解重合反応が起こるため、加熱処理によるエッチングが可能である。

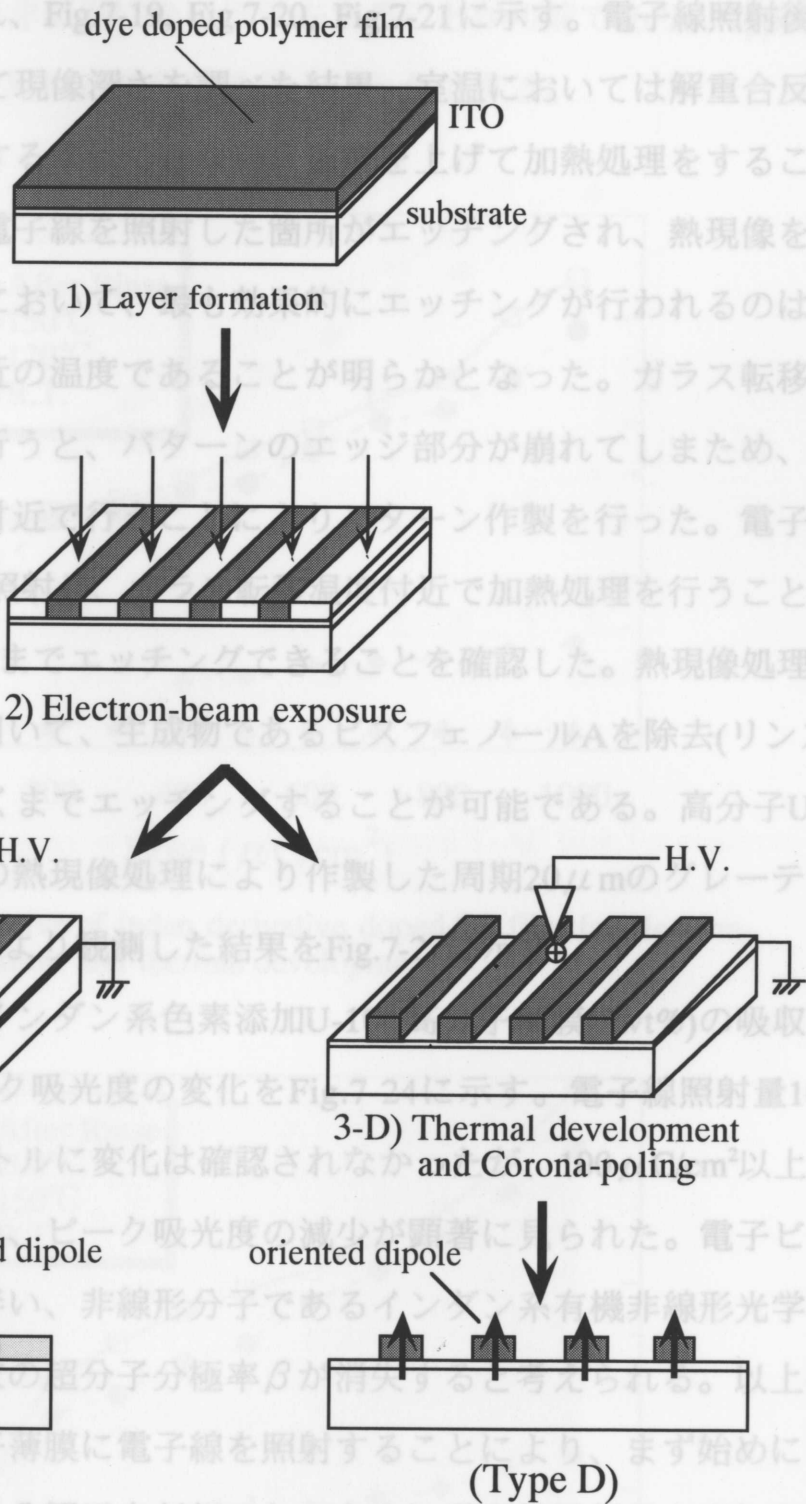


Fig.7-18 Fabrication process for periodically poled NLO waveguide by the use of electron-beam. (Type C, Type D)

Fig.7-7で記述したType Aの作製法を用いて、インダン系色素添加U-100高分子薄膜を分子配向処理(150°C, 4kV, 10min.)を行った後、電子線を照射したときの電子

インダン系色素添加PC, U-100, T-AP高分子における電子線照射量に対する現像深さの感度曲線をそれぞれ、Fig.7-19, Fig.7-20, Fig.7-21に示す。電子線照射後、加熱処理の温度を変化させて現像深さを調べた結果、室温においては解重合反応が促進されず、エッチングする事はできない。温度を上げて加熱処理をすることにより解重合反応が進み、電子線を照射した箇所がエッチングされ、熱現像をすることができた。各高分子において、最も効果的にエッチングが行われるのは、高分子のガラス転移温度付近の温度であることが明らかとなった。ガラス転移温度以上の温度で加熱処理を行うと、パターンのエッジ部分が崩れてしまため、熱現像処理をガラス転移温度付近で行うことによりパターン作製を行った。電子線照射量 $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を試料に照射し、ガラス転移温度付近で加熱処理を行うことにより、各高分子は $0.4\mu\text{m}$ 程度までエッチングできることを確認した。熱現像処理後、IPA(isopropyl alcohol)を用いて、生成物であるビスフェノールAを除去(リンス)することにより、さらに深くまでエッチングすることが可能である。高分子U-100を用いて、電子線照射後の熱現像処理により作製した周期 $20\mu\text{m}$ のグレーティングを表面形状測定顕微鏡により観測した結果をFig.7-22に示す。

電子線照射量に対するインダン系色素添加U-100高分子薄膜(5wt%)の吸収スペクトルをFig.7-23に、ピーク吸光度の変化をFig.7-24に示す。電子線照射量 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ までは、吸収スペクトルに変化は確認されなかったが、 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子線を照射することにより、ピーク吸光度の減少が顕著に見られた。電子ビーム照射エネルギーの増加に伴い、非線形分子であるインダン系有機非線形光学材料の分解反応が起こり、二次の超分子分極率 β が消失すると考えられる。以上のように、色素添加高T_g高分子薄膜に電子線を照射することにより、まず始めにゲスト分子である非線形分子の分解反応が起こり、さらに電子線照射量を増加させることにより、ホストポリマーである高分子PC, U-100, T-APの解重合反応が起こるため、加熱処理を行うことにより熱現像によるパターン作製が可能である。

Fig.7-7で記述したType Aの作製法を用いて、インダン系色素添加U-100高分子薄膜を分子配向処理(150°C , 4kV, 10min.)を行った後、電子線を照射したときの電子

線照射量に対するSH強度の変化をFig.7-25に示す。照射量 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを照射することにより、非線形性をほぼ消去することが可能であり、Type Aの作製法を用いても、周期分極構造の作製を行うことができる。

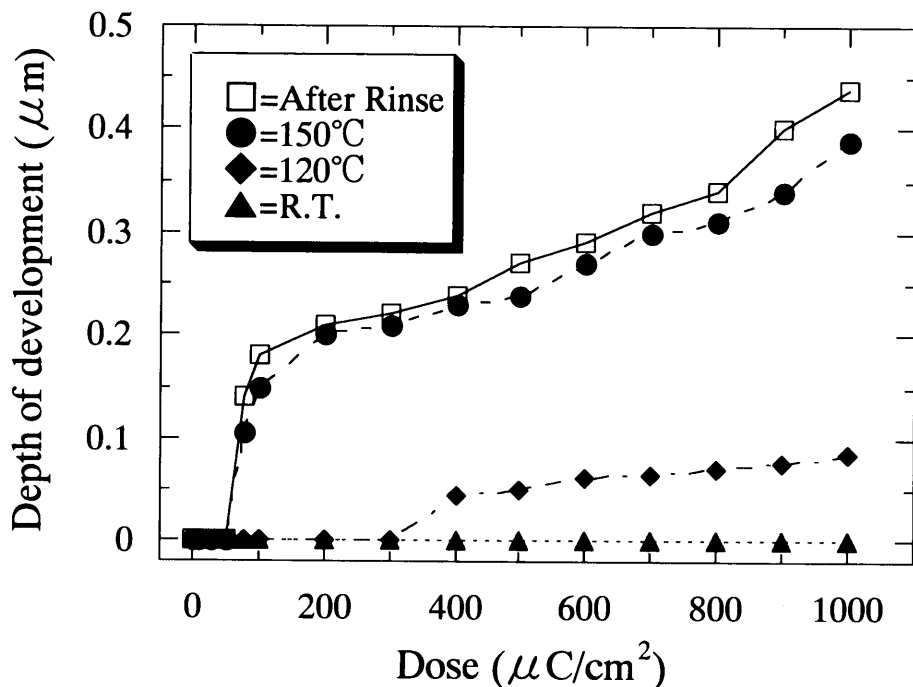


Fig.7-19 Sensitivity curve of indan derivative doped PC film for electron-beam irradiation and thermal development.

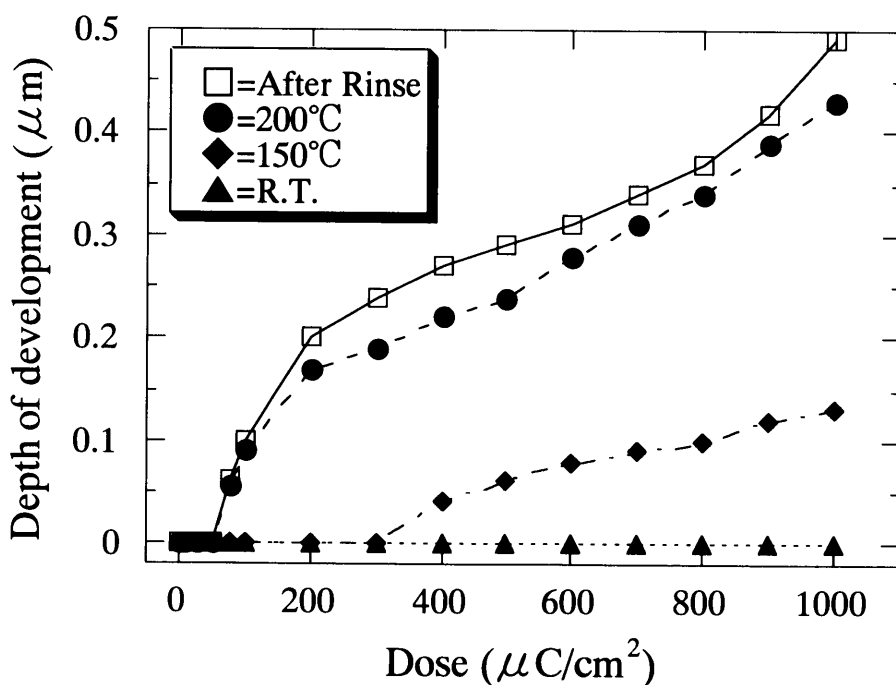


Fig.7-20 Sensitivity curve of indan derivative doped U-100 film for electron-beam irradiation and thermal development.

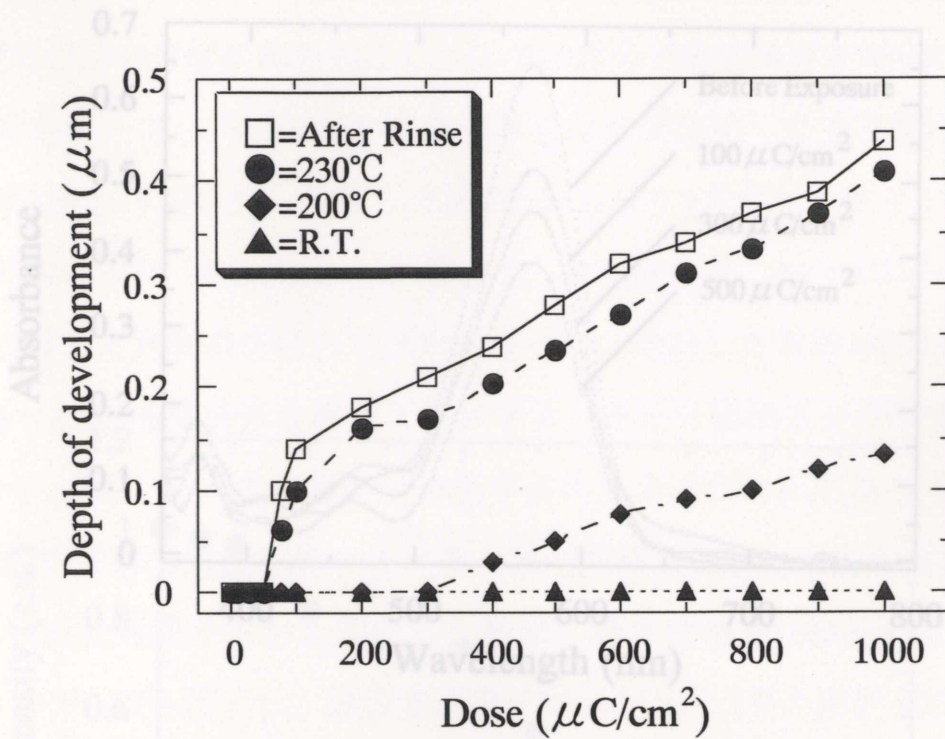


Fig.7-23 The absorption spectrum of indan derivative doped U-100 film dependent on the exposure dose.

Fig.7-21 Sensitivity curve of indan derivative doped T-AP film for electron-beam irradiation and thermal development.

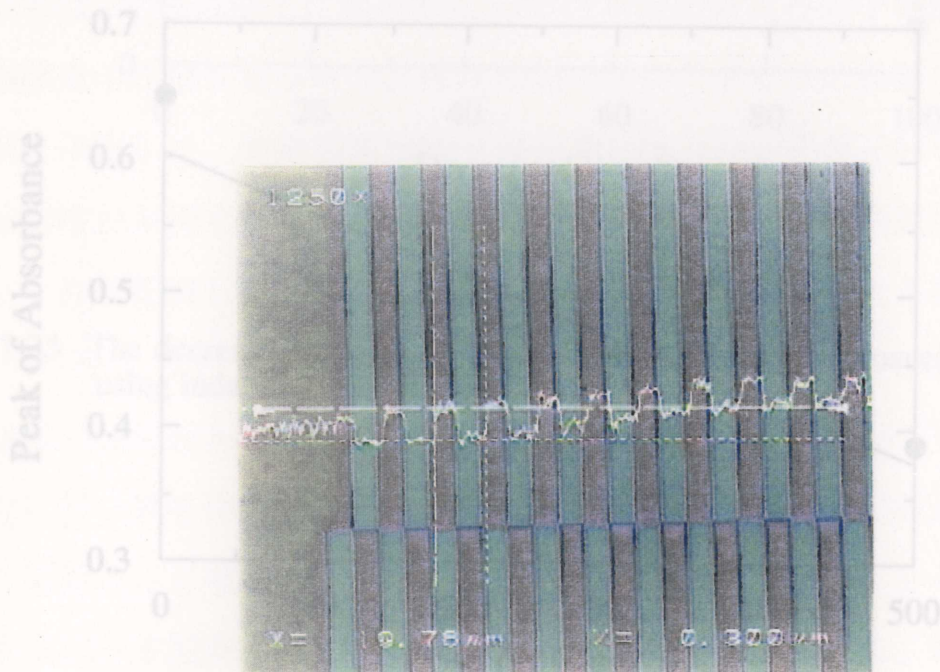


Fig.7-22 Photograph of $20\mu\text{m}$ period grating of U-100 polymer fabricated by electron-beam exposure and thermal development.

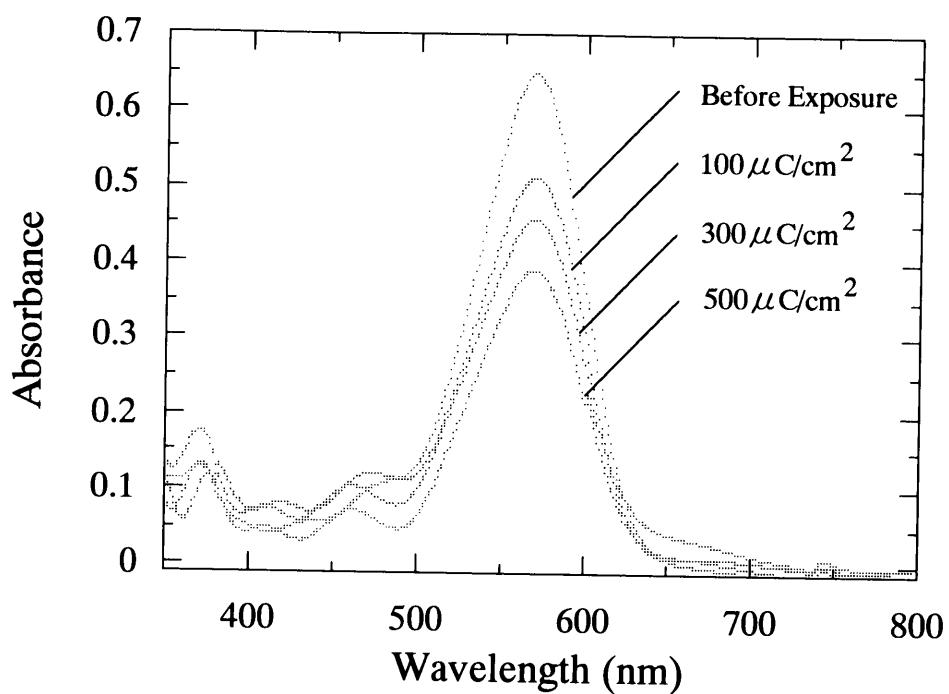


Fig.7-23 The absorption spectrum of indan derivative doped U-100 film dependent on the exposure dose.

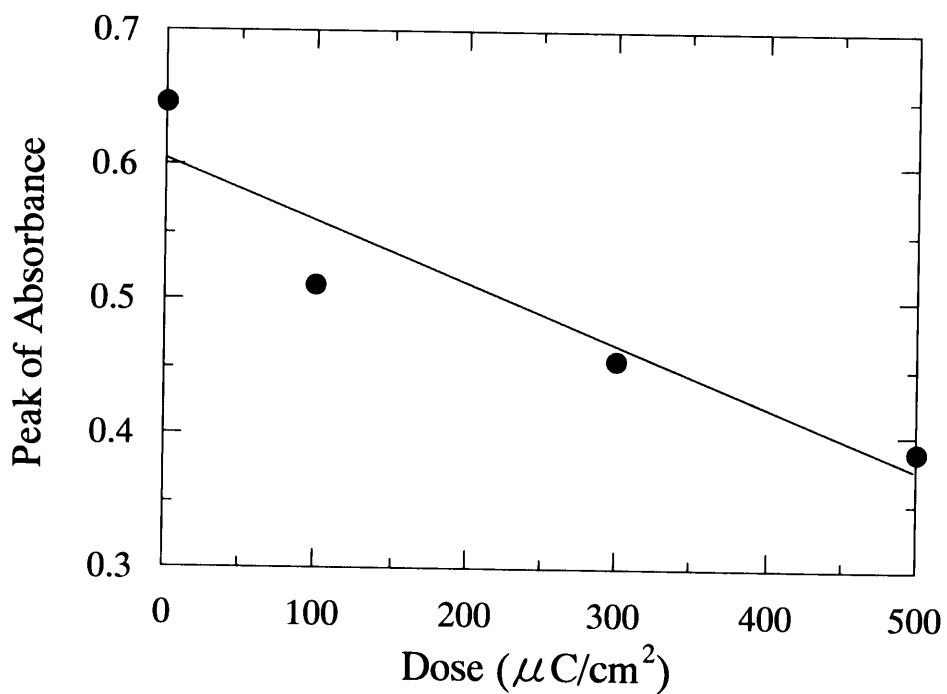


Fig.7-24 The peak absorbance of indan derivative doped U-100 film versus electron-beam exposure dose.

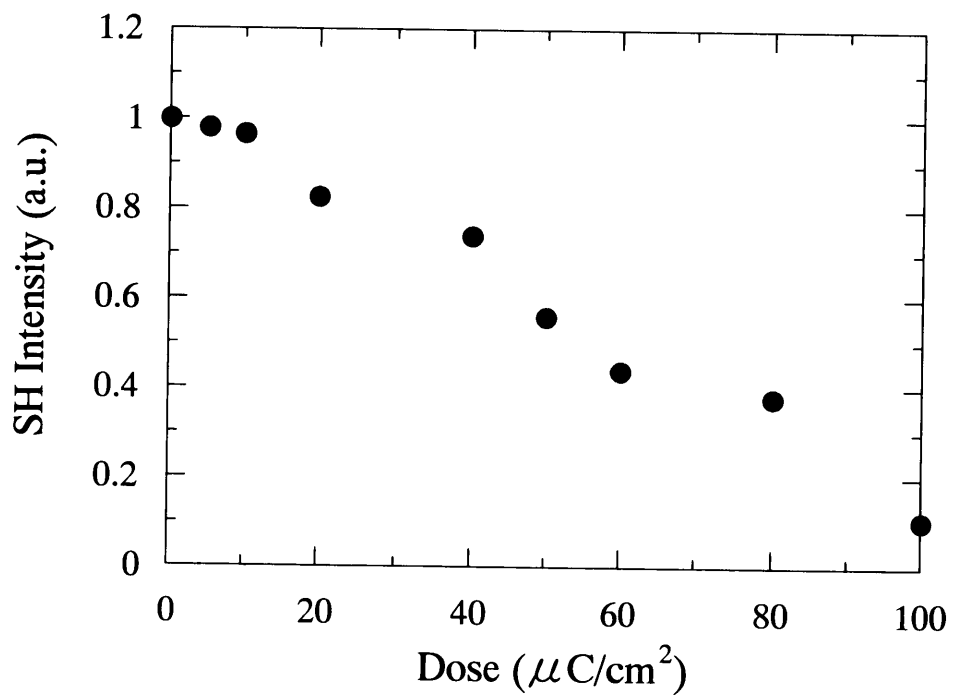


Fig.7-25 The decrease of the SH intensity dependent on the exposure dose using indan derivative doped U-100 polymer film.

周期分極構造をFig.7-18に示したType Cの方法で作製するために、薄膜形成した試料に設計したグレーティングパターンに従って $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を直接照射し、非線形分子の分解反応を起こし、二次の超分子分極率 β を周期的に消去した。次に 150°C のオープン内で 4kV の直流電界を10分間印加して分子配向処理を行い、周期分極構造を作製した。作製した周期 $100\mu\text{m}$ の $\chi^{(2)}$ グレーティングのSH強度分布をFig.7-26に示す。SH強度分布の測定は、基本波光源にNd:YAGレーザーを用いて、Fig.7-13に示した光学系を用いて測定を行った。設計した周期 $100\mu\text{m}$ のグレーティングに沿ったSH強度分布を得ることができ、周期分極構造を作製することができた。しかし、完全に二次の超分子分極率 β の消去は行われておらず、未照射箇所の20%程度の非線形性が残存している。照射箇所と未照射箇所の屈折率差を*m*-line法及びBrewster角法を用いて測定した結果、基本波波長(1064nm)において照射箇所の屈折率が0.38%低下し、高調波波長(532nm)では2.1%の屈折率低下が確認された。以上のように、TypeCの作製法を用いて、分子配向処理を行うことにより、簡便に周期分極構造を作製することができた。

本研究では、ITO基板の上に膜厚 $0.9\mu\text{m}$ の色素添加高Tg高分子薄膜を形成して、周期分極構造の作製を行ったが、厚さ 1mm のスライドガラス基板の上に膜厚 $3.3\mu\text{m}$ の厚い膜を作製して、加速電圧 25kV ・照射量 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射したところ、非線形性が発現することが明らかとなった。高分子中の非線形分子が電子線照射により分子配向したために非線形性が発現したと考えられるが、その原因は次のように考えられる。加速電圧 25kV のエネルギーでは、電子の浸透深さ (penetration depth)は $5\mu\text{m}$ 程度と考えられるが、接地電極を用いずにスライドガラス基板の上に厚い膜を作製した場合、照射された電子は、膜内に浸透することなく膜表面に電荷として堆積することになる。この堆積電荷によって生じる電界により非線形分子が分子配向され、非線形性が発現したと考えられる。電子ビーム照射により分子配向されたインダン系色素添加T-AP高分子薄膜(11/T-AP, 5wt%)の非線形光学定数は、 $d_{33} = 2.3\text{pm}/\text{V}$ と評価された。

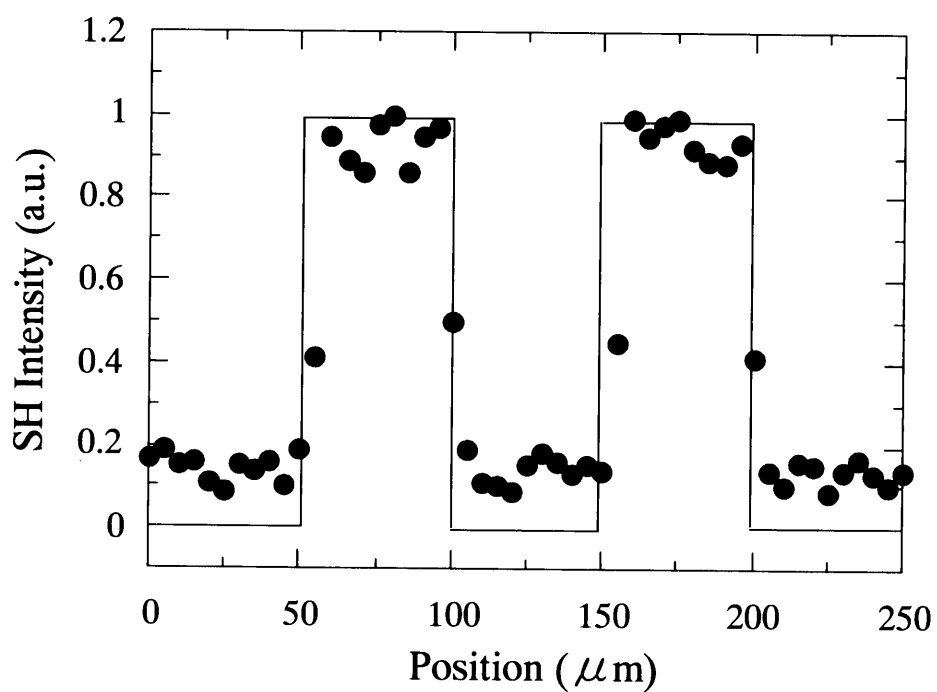


Fig.7-26 The SH intensity distribution in the $\chi^{(2)}$ grating fabricated by an exposure dose of $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. The sample was exposed and then corona-poled.

次に、Fig.7-18に示したType Dの作製方法を用いて周期分極構造を作製した。薄膜形成したインダン系色素添加高Tg高分子薄膜に、 $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを設計したグレーティングに従って照射し、ガラス転移温度付近の温度で加熱処理をすることにより高分子の解重合反応が進み、熱現像により電子線照射箇所をエッチングすることができる。熱現像処理段階においてコロナポーリングすることにより分子配向処理を同時に行うことが可能であるため、パターン形成と非線形性の発現を同時に行うことにより周期分極構造を簡便に作製することができる。

周期 $100\mu\text{m}$ のグレーティングに従って電子ビームを照射し、 200°C で熱現像を行いながら 4kV の高電圧を10分間印加する事により非線形性を周期的に発現させたインダン系色素添加U-100高分子薄膜(5wt%)の顕微鏡写真をFig.7-27に示す。その周期構造によるSH強度分布をFig.7-28に示す。設計した周期 $100\mu\text{m}$ のグレーティングに従って、非線形性を発現させることができ、周期分極構造を作製することができた。Fig.7-28に示すように、電子線を照射した箇所の非線形性をほぼ完全に消去することができたのは、熱現像による非線形高分子のエッチングによる除去の他に、非線形分子個々の二次の超分子分極率 β の消失も影響している。疑似位相整合波長変換によって青色光を発生させるためには、Fig.7-6で示したように周期 $3\mu\text{m}$ 程度の周期構造を作製する必要がある。このため、Type Dの作製法を用いて実際に作製した周期 $3\mu\text{m}$ のグレーティングの顕微鏡写真をFig.7-29に示す。このように、Type Dの作製方法を用いて $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを照射後、熱現像処理と分子配向処理を同時に行うことにより、ドライエッチングで簡便に微細な周期分極構造を作製することができた。周期分極構造を有する光導波路を作製するためには、エッチングされた箇所に屈折率が同程度の高分子などをコーティングする必要がある。

以上のように、電子ビーム直接描画法により高分子PC, U-100, T-APをホストポリマーとしたインダン系色素添加高Tg高分子光導波路において周期分極構造の作製を行うことができた。

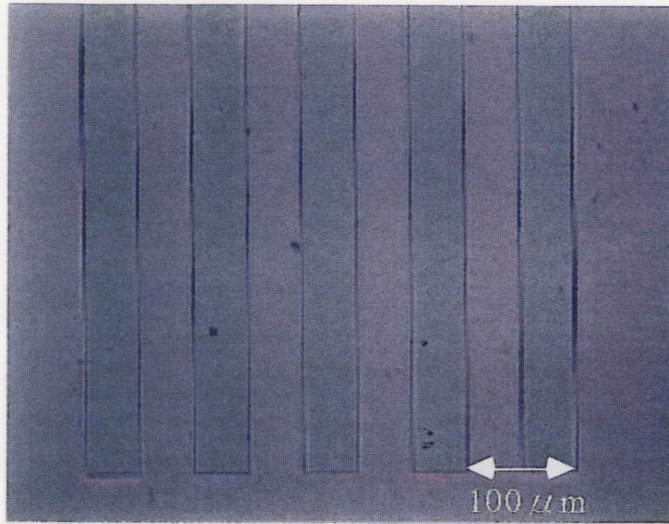


Fig.7-27 Photograph of $100\mu\text{m}$ period grating fabricated by electron-beam exposure and thermal development.

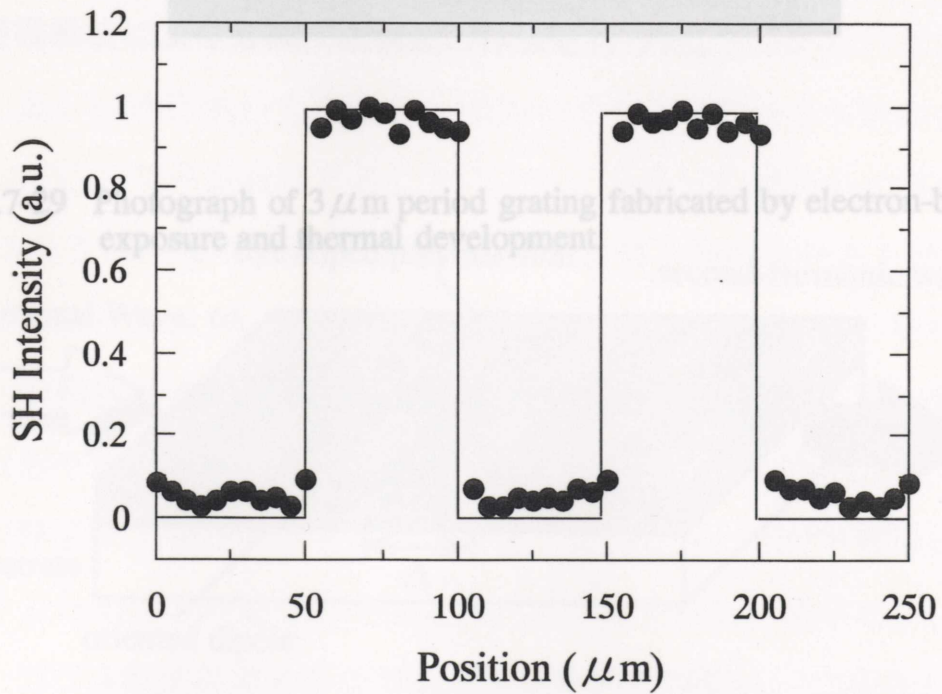


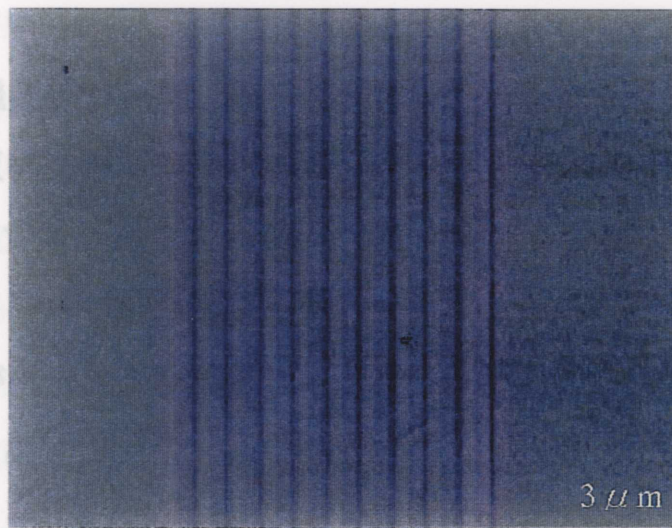
Fig.7-28 The SH intensity distribution in the $\chi^{(2)}$ grating fabricated by an exposure dose of $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and thermal development.

§7-4 疑似位相整合波長変換のための分極反転構造の作製

7-4-1 有機色素添加高分子薄膜の分極反転構造

有機色素添加高分子薄膜の分極反転構造の作製方法をFig.7-29に示す。まず始めに、ITO基板上に疑似位相整合波長変換において最も高効率となる分極配列は、Fig.7-30に示すようにコヒーレンス長 L_c ごとに分極を反転させた構造をとることである。すなわち、高調波強度が最大となる伝搬距離において非線形分極波の位相を 180° 変化させることにより、高調波は干渉し互いに強め合う。このため、高調波強度は伝搬距離に従って増加して

本研究では、有機膜を用いて、分極反非線形光学材料とし、ホストポリマーにより、架橋反応がSHG素子の実現のため



このように、QPM-膜を用いて、電子ビーム直接描画法に

Fig.7-29 Photograph of $3\mu\text{m}$ period grating fabricated by electron-beam exposure and thermal development.

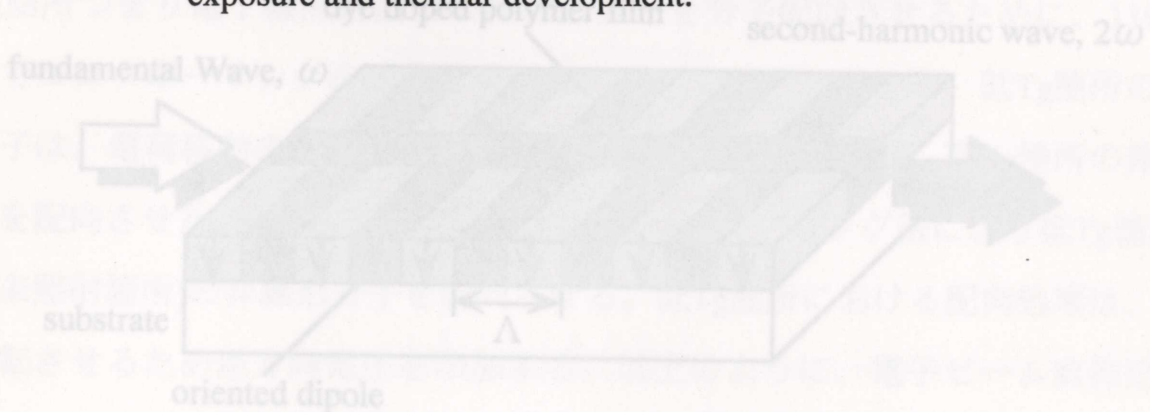


Fig.7-30 Sample geometry with domain-inverted structure for QPM-SHG device.

§7-4 疑似位相整合波長変換のための分極反転構造の作製

7-4-1 有機色素添加高分子薄膜の分極反転構造

有機色素添加高分子薄膜(12/PS, 5wt%)を用いた、分極反転構造の作製プロセスをFig.7-31に示す。まず始めに、ITO基板の上に疑似位相整合波長変換において最も高効率となる分極配列は、Fig.7-30に示すようにコヒーレンス長 L_c ごとに分極を反転させた構造をとることである。すなわち、高調波強度が最大となる伝搬距離において非線形分極波の位相を 180° 変化させることにより、高調波は干渉し互いに強め合う。このため、高調波強度は伝搬距離に従って増加していく。Fig.7-1に示したように架橋構造を形成する。高分子PSの本研究では、有機非線形光学材料を高分子に添加した色素添加非線形高分子薄膜を用いて、分極反転構造を電子ビーム直接描画法を用いて作製を行った。有機非線形光学材料として第6章で用いたインダン系有機非線形光学材料(Dye 12)を用い、ホストポリマーとして高分子PSを用いた。高分子PSは電子線を照射することにより、架橋反応が進みネガ型レジストとして機能する。以上のように、QPM-SHG素子の実現のために、インダン系色素添加非線形高分子薄膜を用いて、電子ビーム直接描画法により分極反転構造の作製を行った。

効果的に行われ^[13]。また、数十 $^\circ\text{C}$ 低い温度において高電圧を印加しても効果的に分子配向されない^[14]。本研究では、この現象を利用することにより、分極反転構造を作製した。まず、高 T_g 箇所つまり電子線照射箇所を分子配向させるために、 110°C の温度で電子線を照射し、低 T_g 箇所の非線形分子は、電荷移動の過程で電子線を照射し、低 T_g 箇所の非線形分子を配向させる。次に、高 T_g 箇所(電子線未照射箇所)の非線形分子を反転させる。低 T_g 箇所における配向処理は、分極を反転させるために、電子線を照射する。以上のように、電子ビーム直接描画法を用いて、ガラス転移温度の異なる領域を周期的に作製し、二段階(High T_g poling, Low T_g poling)の分子配向処理を行うことにより、分極反転構造の作製を行うことが可能である。

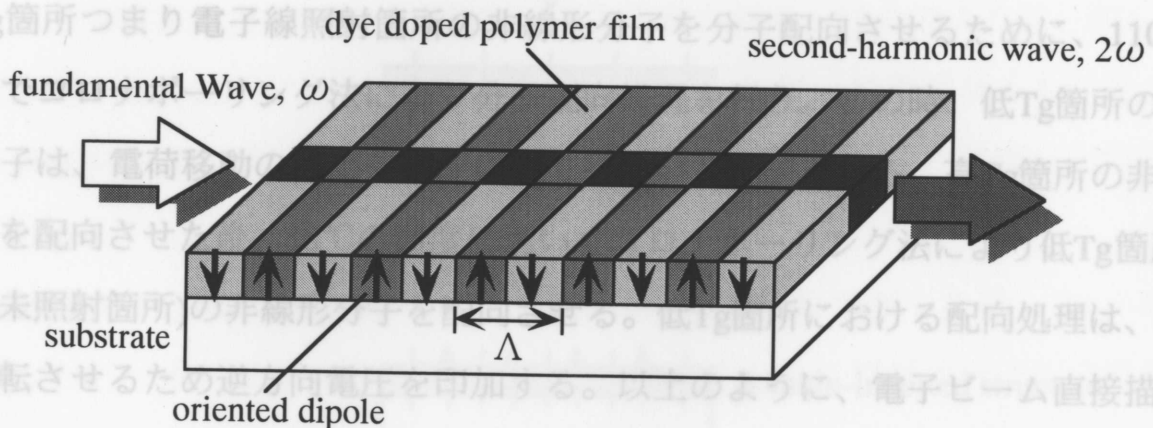
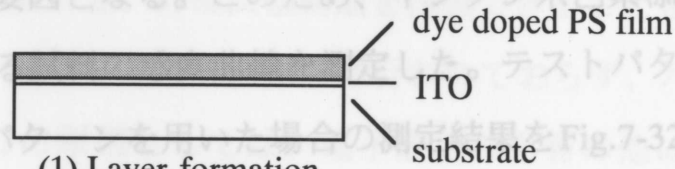


Fig.7-30 Sample geometry with domain-inverted structure for QPM-SHG device.

7-4-2 架橋型高分子を用いた分極反転構造

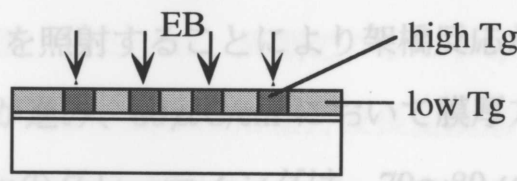
電子ビーム直接描画法によるインダン系色素添加PS高分子薄膜(12/PS, 5wt%)を用いた、分極反転構造の作製プロセスをFig.7-31に示す。まず始めに、ITO基板の上にスピンコーティング法を用いて、膜厚 $0.8\mu\text{m}$ の薄膜を作製した。薄膜作製後、溶媒を除去するために 150°C のオーブンに30分間放置し、プリベイク処理を行った。次に、設計したパターンに従って加速電圧 25kV 、ビーム電流 0.5nA 、ビーム径 $0.1\mu\text{m}$ の電子ビームを薄膜に直接照射する。ホストポリマーとして用いた高分子PSは、電子線照射によりFig.7-1に示したように架橋構造を形成する。高分子PSのガラス転移温度 T_g は 80°C であるが、電子線照射による架橋構造形成のため、照射箇所のガラス転移温度は上昇すると考えられる。電子線照射によりガラス転移温度の高い箇所と低い箇所を周期的に作製し、このガラス転移温度の違いを利用して分極反転構造の作製を行った。非線形性を発現させるために、コロナポーリング法により分子配向処理を行うが、効果的に分子を配向させるためには、一般的にガラス転移温度付近でポーリングを行う。ガラス転移温度より数十 $^\circ\text{C}$ 高い温度でポーリングを行うと、電荷移動により分子配向は効果的に行われない^[13]。また、数十 $^\circ\text{C}$ 低い温度において高電圧を印加しても効果的に分子配向されない^[14]。本研究では、この現象を利用することにより、分極反転構造を作製した。まず、高 T_g 箇所つまり電子線照射箇所の非線形分子を分子配向させるために、 110°C の温度でコロナポーリング法により分子配向処理を行う。この時、低 T_g 箇所の非線形分子は、電荷移動のため分子配向していないと推測される。高 T_g 箇所の非線形分子を配向させた後、 80°C の温度においてコロナポーリング法により低 T_g 箇所(電子線未照射箇所)の非線形分子を配向させる。低 T_g 箇所における配向処理は、分極を反転させるため逆方向電圧を印加する。以上のように、電子ビーム直接描画法を用いて、ガラス転移温度の異なる領域を周期的に作製し、二段階(High T_g poling, Low T_g poling)の分子配向処理を行うことにより、分極反転構造の作製を行うことが可能である。

分極反転構造を上記方法により作製するためには、電子線照射による高分子PSの架橋構造の形成が重要な要因となる。このため、インダン系色素添加PS高分子薄膜の電子線照射量に対する



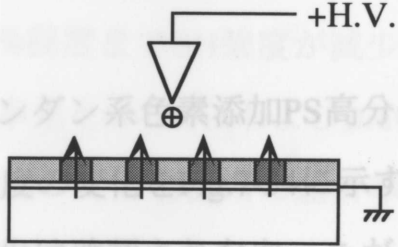
(1) Layer formation

電子線照射後、現像液として酢酸アミル(amylicacetate)、リンス液としてイソプロピルアルコール(isopropylalcohol)を用いて湿式現像によりパターンを作製した。照射量 $40\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを照射することにより架橋が誘起され始め、照射量の増加に従って架橋反応が進行する。幅 $10\mu\text{m}$ のグレーティングパターンは、 $70\sim 80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ において設計通りのパターンを得ることができたが、 $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子線照射の場合、電子線の散乱により急激にグレーティングパターンが消失してしまう。このため、照射量を $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ とした。



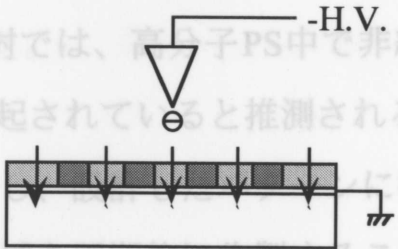
(2) Electron-beam exposure

電子線照射量に対するインダン系色素添加PS高分子薄膜(5wt%)の吸収スペクトルをFig.7-33に、ピーク吸光度の減少が顕著に見られた。これは電子ビーム照射エネルギーの増加に伴い、非線形分子であるインダン系材料の分解反応が起こったためと考えられる。 $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビーム照射では、高分子PS中で非線形分子の分解は起こらず、高分子の架橋反応だけが誘起されていると推測される。以上のように、 $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを試料に照射することにより、分極反転構造の作製を行った。

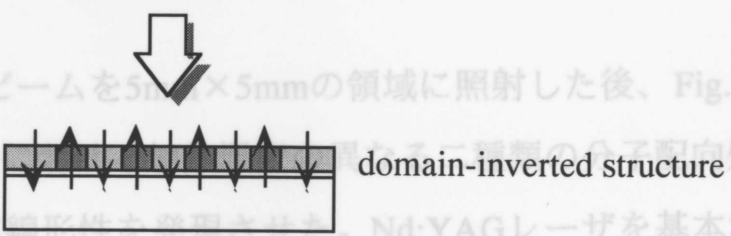


(3) High Tg poling

照射量 $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ の領域に照射した後、Fig.7-31に示したように、ポーリング時に、分極反転構造により非線形性を発現させた。Nd:YAGレーザを基本波光源として測定した電子線照射箇所および未照射箇所のSH強度分布の測定結果をFig.7-35に示す。



(4) Low Tg poling



domain-inverted structure

Fig.7-31 Fabrication process for domain-inverted NLO waveguide by the use of electron-beam.

分極反転構造を上記方法により作製するためには、電子線照射による高分子PSの架橋構造の形成が重要な要因となる。このため、インダン系色素添加PS高分子薄膜の電子線照射量に対する試料の感度曲線を測定した。テストパターンとして幅 $10\mu\text{m}$ のグレーティングパターンを用いた場合の測定結果をFig.7-32に示す。電子線照射後、現像液として酢酸アミル(*n*-amylacetate)、リンス液としてイソプロピルアルコール(isopropylalcohol)を用いて、湿式現像によりパターンを作製した。照射量 $40\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを照射することにより架橋反応が誘起され始め、照射量の増加に従って架橋反応が進み、 $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ において膜厚方向全領域に対して架橋反応が進行する。幅 $10\mu\text{m}$ のグレーティングは、 $70\sim 80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ において設計通りのパターンを得ることができたが、 $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の電子線照射の場合、電子線の散乱により急激にグレーティング幅が増加してしまう。このため、照射量を $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ とした。

電子線照射量に対するインダン系色素添加PS高分子薄膜(5wt%)の吸収スペクトルをFig.7-33に、ピーク吸光度の変化をFig.7-34に示す。照射量 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ までは、吸収スペクトルにあまり変化は確認されなかったが、 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を越えるとピーク吸光度の減少が顕著に見られた。これは電子ビーム照射エネルギーの増加に伴い、非線形分子であるインダン系材料の分解反応が起こったためと考えられる。 $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビーム照射では、高分子PS中で非線形分子の分解は起こらず、高分子の架橋反応だけが誘起されていると推測される。以上のように、 $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを試料に照射し、設計したパターンに従って架橋反応を促進させ、ガラス転移温度の異なる領域を周期的に作製することにより、分極反転構造の作製を行った。

照射量 $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ の領域に照射した後、Fig.7-31に示したように、ポーリング時における加熱温度の異なる二種類の分子配向処理を行い、分極反転構造により非線形性を発現させた。Nd:YAGレーザを基本波光源として測定した電子線照射箇所および未照射箇所のSH強度分布の測定結果をFig.7-35に示す。 110°C のポーリングにより、高T_g箇所(電子線照射箇所)のみを分子配向

させることができた。次に80°Cのポーリングにより、低Tg箇所(電子線未照射箇所)のみを分子配向させることができ、分極反転構造を作製できることを確認した。しかし、設計したパターン通りに分子配向処理は行われておらず、パターン幅がかなり増加してしまう。この原因としては、電子散乱の影響の他に、高真空中(10⁻⁵Pa)に長時間放置しておくことにより架橋反応の促進(真空キュア)が起こるためと考えられる。ビーム電流0.5nAを用いて、5mm×5mmの領域を描画するには11時間以上の時間がかかるが、数ミクロン周期のグレーティングを作製する場合、1分以内で露光出来るため、実際に疑似位相整合波長変換素子を作製する場合には真空キュアによる影響は無視できると考えられる。110°Cでポーリングを行い、電子線照射箇所のみ分子配向させた試料を80°Cまで昇温した場合のSH強度の変化をFig.7-36に示す。高Tg箇所におけるSH強度は、80°Cに昇温する事により非線形分子の配向緩和が起こり、60%程度までSH強度が減少してしまう。また、電子線照射箇所と未照射箇所の屈折率差を*m*-line法およびBrewster角法を用いて測定した結果、基本波波長(1064nm)において照射箇所の屈折率が0.51%増加し、高調波波長(532nm)では0.55%の屈折率増加が確認された。

以上のように、電子ビーム照射後、高Tgポーリングと低Tgポーリングの二段階の分子配向処理を行うことにより、疑似位相整合波長変換のための分極反転構造を作製できることを確認した。

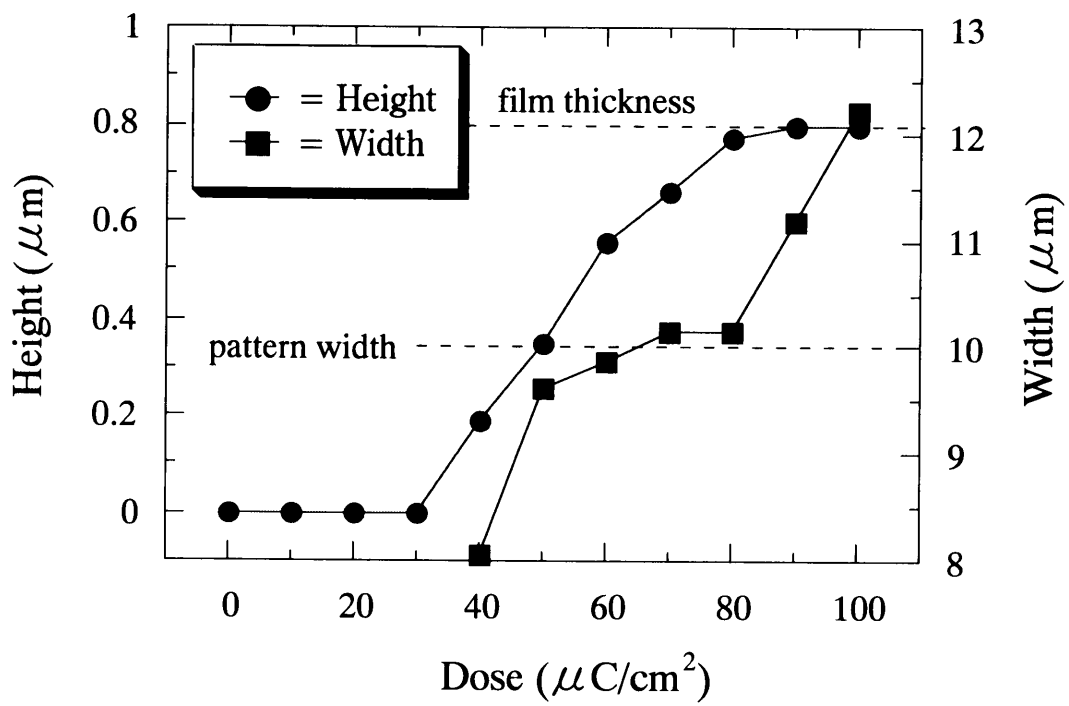


Fig.7-32 Sensitivity curve of indan derivative doped PS film for electron-beam irradiation.

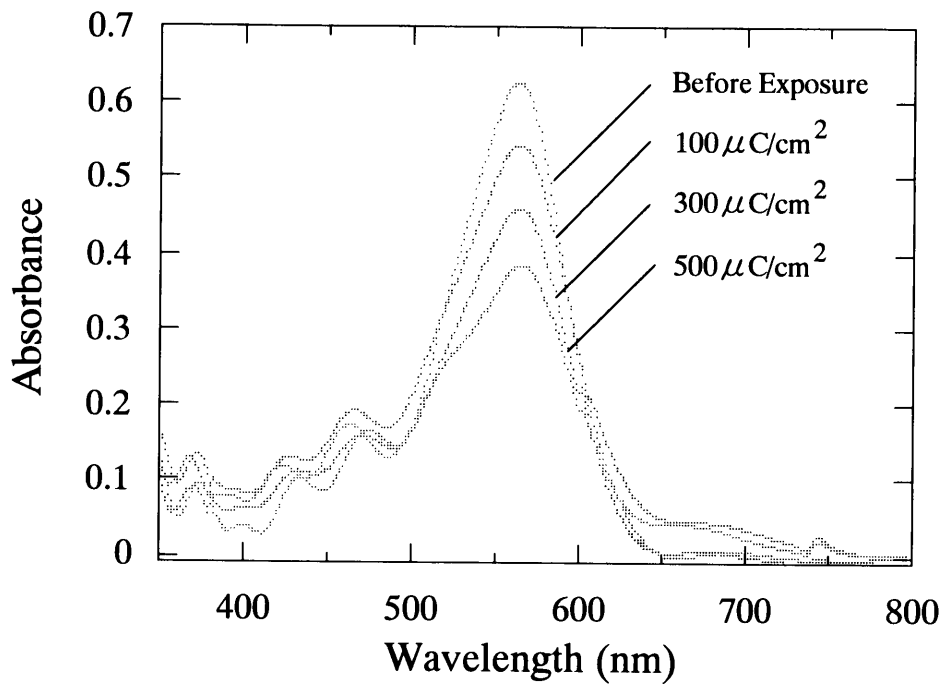


Fig.7-33 The absorption spectrum of indan derivative doped PS film dependent on the exposure dose.

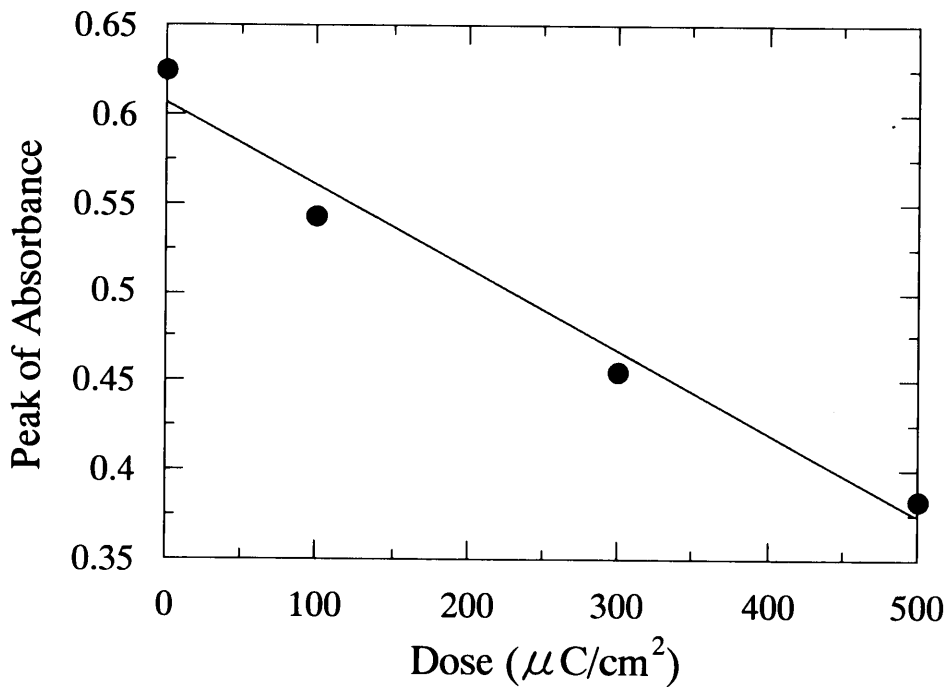


Fig.7-34 The peak absorbance of indan derivative doped PS film versus the electron-beam exposure dose.

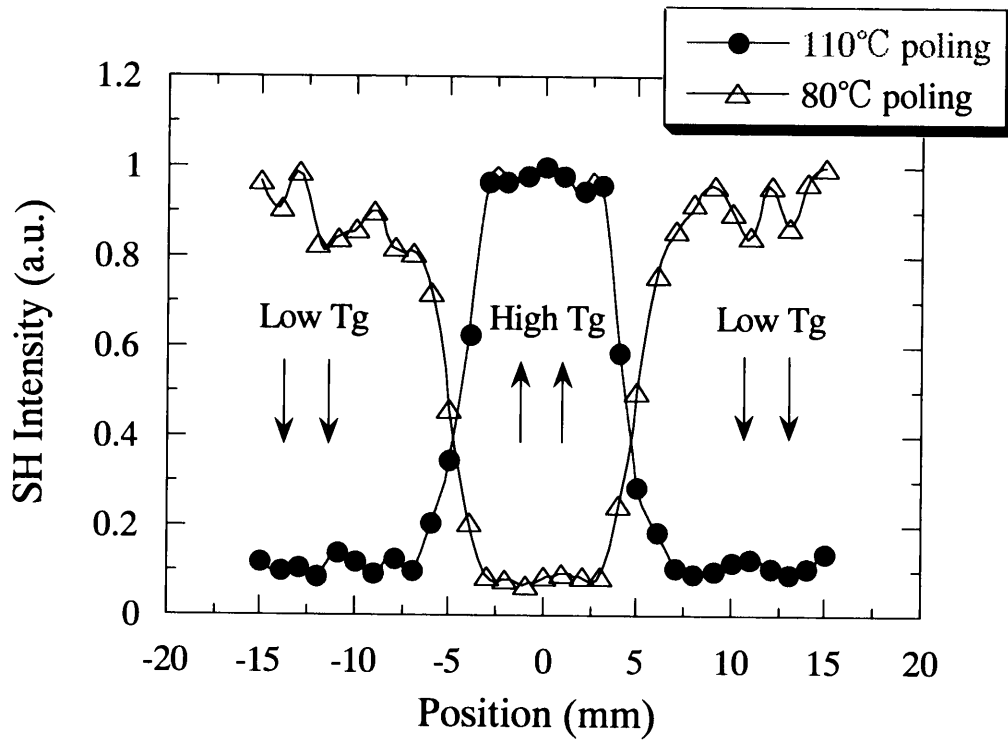


Fig.7-35 The SH intensity distribution in the high Tg and Low Tg regions.

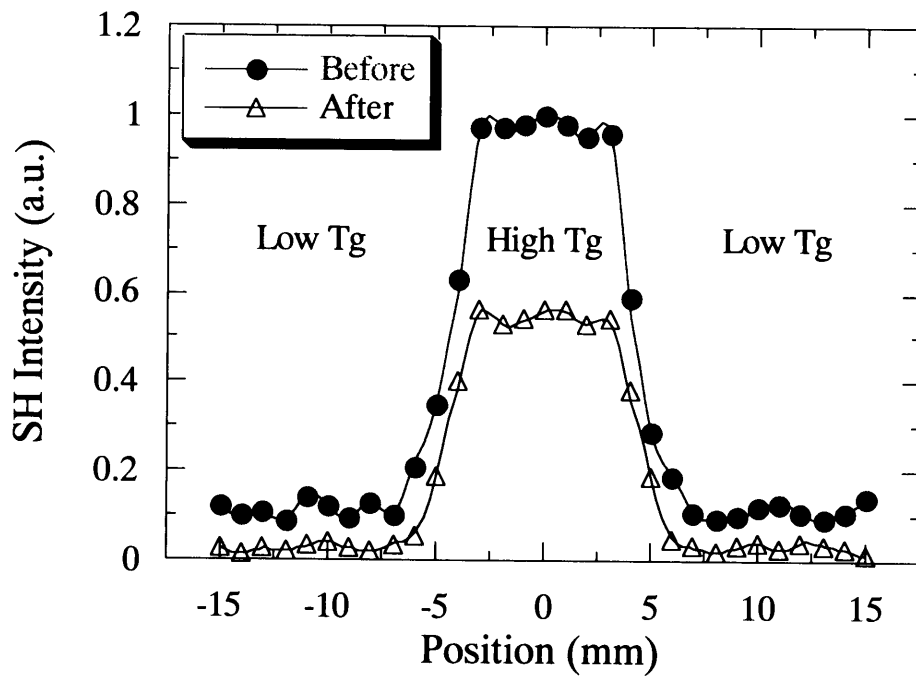


Fig.7-36 The SH intensity distribution before and after heat treatment at 80°C. Sample was corona-poled at 110°C and then heat treatment was performed.

§7-5 電子ビーム直接描画法によるチャンネル型光導波路の作製

非線形光学効果、電気光学効果(electro-optic effect)を利用した波長変換素子、光変調素子などの光制御デバイスの実現のためには、チャンネル型光導波路構造を作製する必要がある。チャンネル型光導波路は、周囲より屈折率が高い部分に3次元的に光波を閉じ込めたまま、長距離伝搬を可能とする。チャンネル型光導波路を利用することにより、高効率の波長変換、低電圧駆動かつ超高速の光変調が可能となる。

7-5-1 チャンネル型光導波路の設計

本研究では、電子ビーム直接描画法を用いて、インダン系色素添加高分子のチャンネル型光導波路を作製した。ホストポリマーとして高分子PMMAを用いた場合、チャンネル型光導波路の作製プロセスは、Fig.7-7に示したType Bにより作製を行った。このチャンネル導波路の断面をFig.7-37に示す。ここで、 n_a は上部クラッド層(空気層)、 n_f は導波層、 n_s は基板の屈折率であり、 W 、 T はそれぞれチャンネル型光導波路のチャンネル幅、膜厚である。高効率な光制御デバイスの実現のためには、シングルモード条件を満たすチャンネル型光導波路を作製する必要がある。このため、Fig.7-37に示す構造のモード分散曲線を摂動法を用いて計算した。電界配向高分子薄膜は、非線形分子がFig.7-37のy方向に配向しているため、電界ベクトルがy方向である E_{pq}^y モードを用いて計算を行った。膜厚 T を $0.5\mu\text{m}$ としたチャンネル型光導波路の波長 1064nm におけるモード分散曲線をFig.7-38に示す。この導波路の単一モード条件は、 $3.6\mu\text{m} < W < 15.5\mu\text{m}$ であることが分かる。

ホストポリマーとして高分子U-100を用いた場合、チャンネル型光導波路の作製プロセスは、Fig.7-18に示したTypeDを用いた。インダン系色素添加U-100高分子光導波路のリッジ型チャンネル構造の断面図をFig.7-39に示す。 W 、 T はそれぞれチャンネル型光導波路のチャンネル幅、膜厚、 t はスラブ構造における膜厚である。膜厚 T

を $0.4\mu\text{m}$ 、 t を $0.5\mu\text{m}$ としたチャンネル型光導波路の波長 1064nm におけるモード分散曲線をFig.7-40に示す。この導波路の単一モード条件は、 $1.2\mu\text{m} < W < 6.1\mu\text{m}$ であることが分かる。

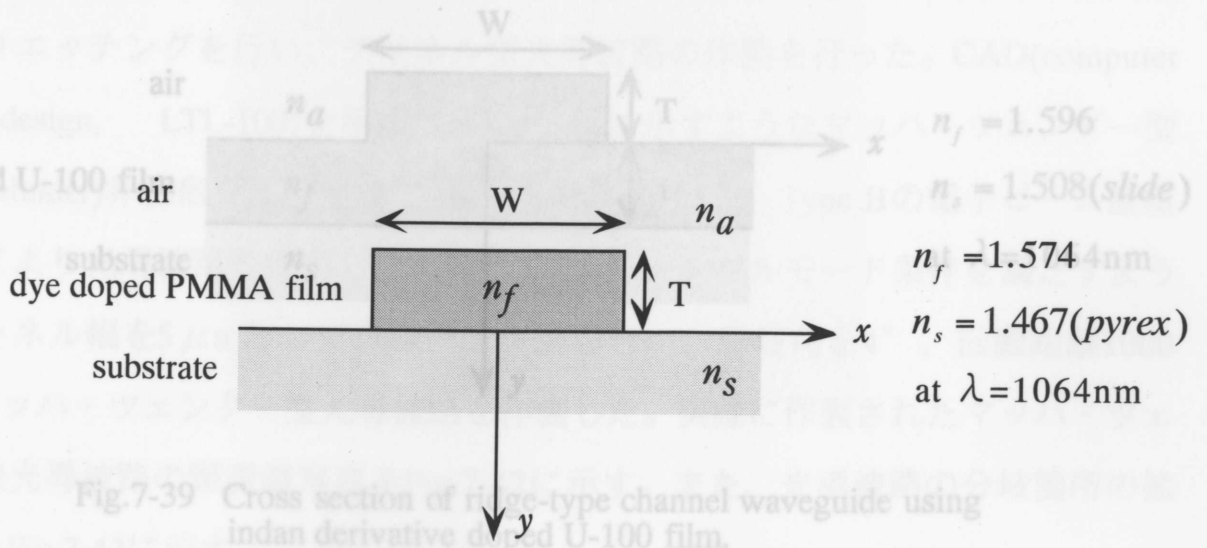


Fig.7-37 Cross section of channel waveguide using indan derivative doped PMMA film.

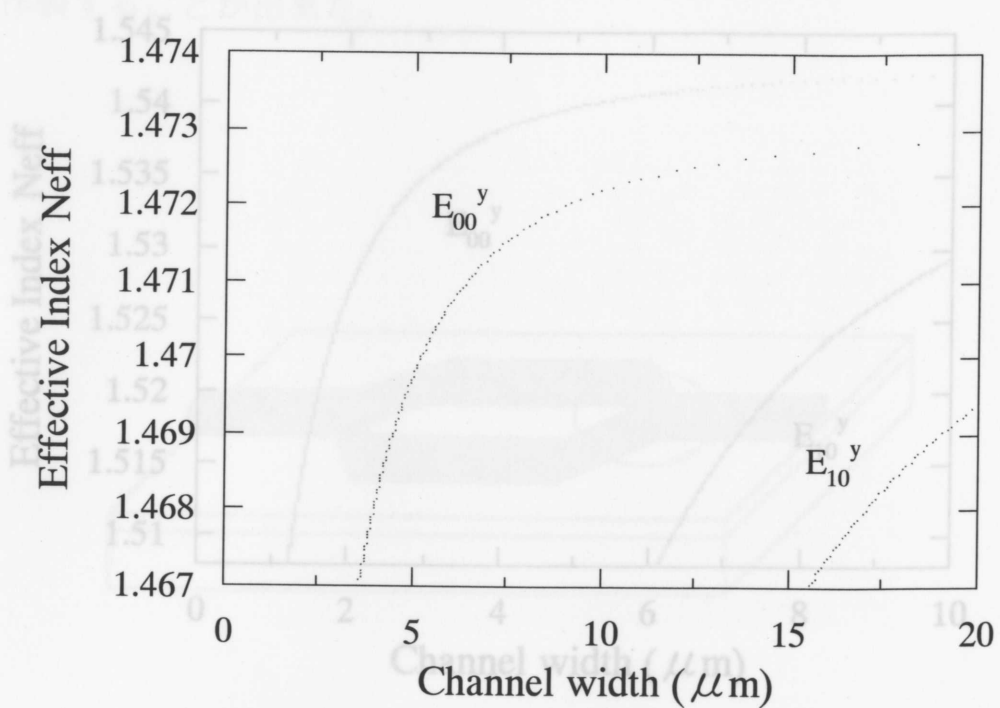


Fig.7-38 Mode dispersion curve of channel waveguide at 1064nm using indan derivative doped PMMA film where $T = 0.5\mu\text{m}$.

7-5-2 電子線分解型高分子による光導波路

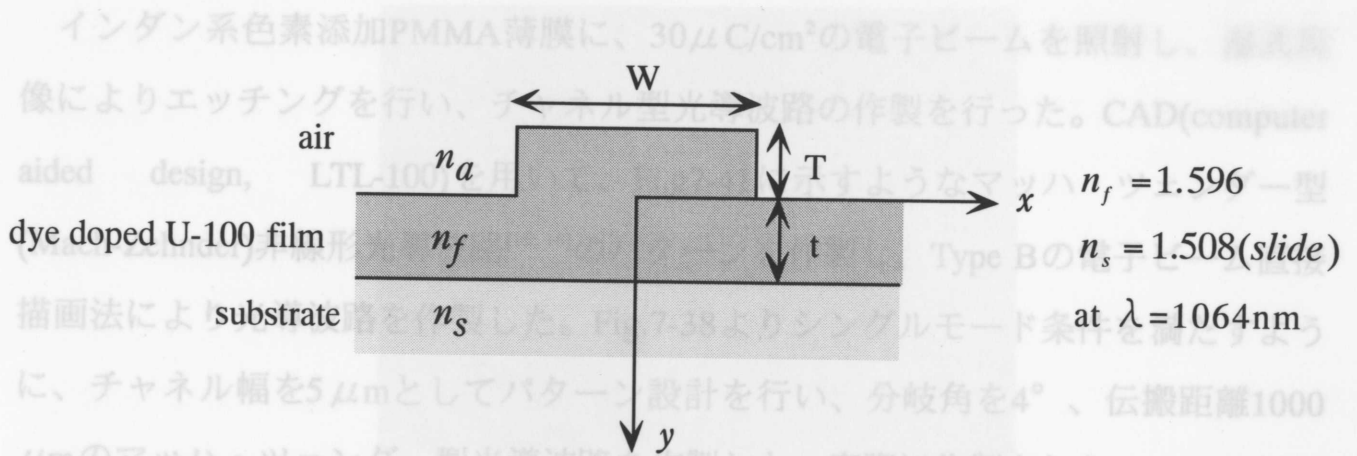


Fig.7-39 Cross section of ridge-type channel waveguide using indan derivative doped U-100 film.

以上のように、有機非線形光学材料を添加したPMMA高分子薄膜を用いて、電子ビーム直接描画法および湿式現像により、非常に簡便にチャンネル型非線形光導波路を作製することが出来た。

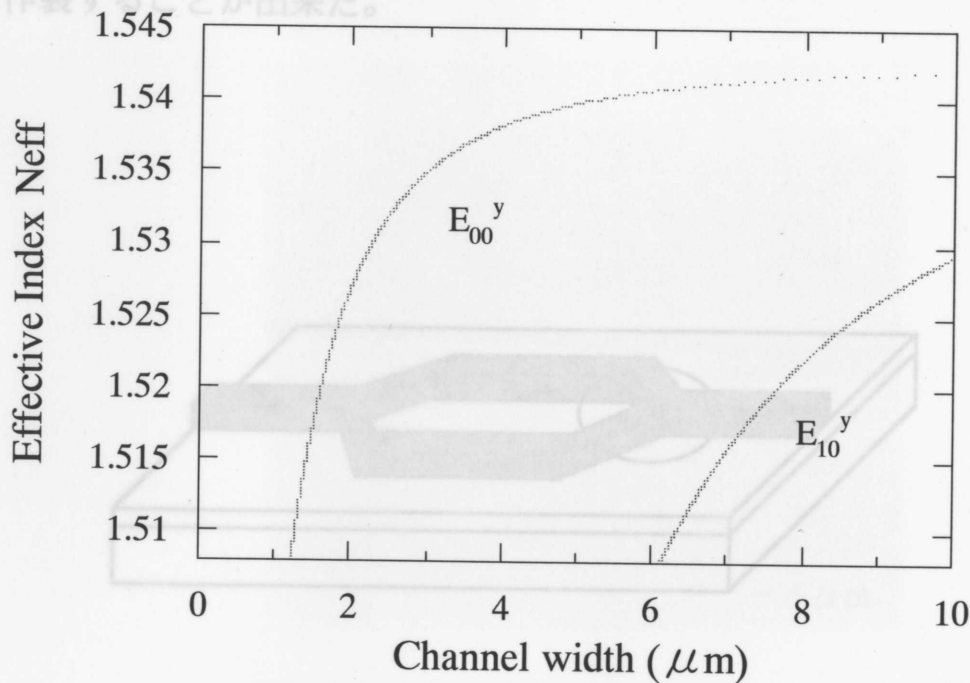


Fig.7-41 Mach-Zehnder type NLO waveguide fabricated by direct electron-beam lithography technique.

Fig.7-40 Mode dispersion curve of ridge-type channel waveguide at 1064nm using indan derivative doped U-100 film where $T=0.4\mu\text{m}$ and $t=0.5\mu\text{m}$.

7-5-2 電子線分解型高分子による光導波路

インダン系色素添加PMMA薄膜に、 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを照射し、湿式現像によりエッチングを行い、チャンネル型光導波路の作製を行った。CAD(computer aided design, LTL-100)を用いて、Fig.7-41に示すようなマッハ・ツェンダー型(Mach-Zehnder)非線形光導波路^[15; 16]のパターンを作製し、Type Bの電子ビーム直接描画法により光導波路を作製した。Fig.7-38よりシングルモード条件を満たすように、チャンネル幅を $5\mu\text{m}$ としてパターン設計を行い、分岐角を 4° 、伝搬距離 $1000\mu\text{m}$ のマッハ・ツェンダー型光導波路を作製した。実際に作製されたマッハ・ツェンダー型光導波路の顕微鏡写真をFig.7-42に示す。また、光導波路の分岐箇所の大写真をFig.7-43に示す。

以上のように、有機非線形光学材料を添加したPMMA高分子薄膜を用いて、電子ビーム直接描画法および湿式現像により、非常に簡便にチャンネル型非線形光導波路を作製することが出来た。

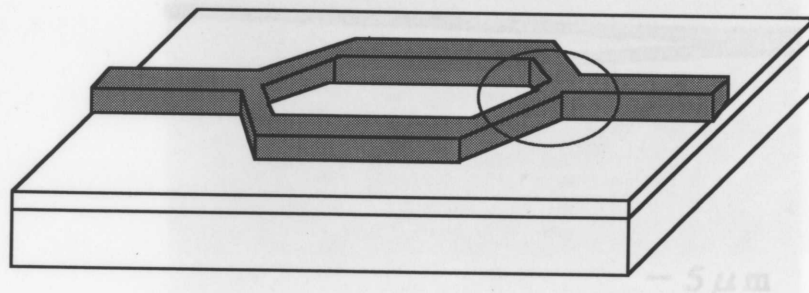
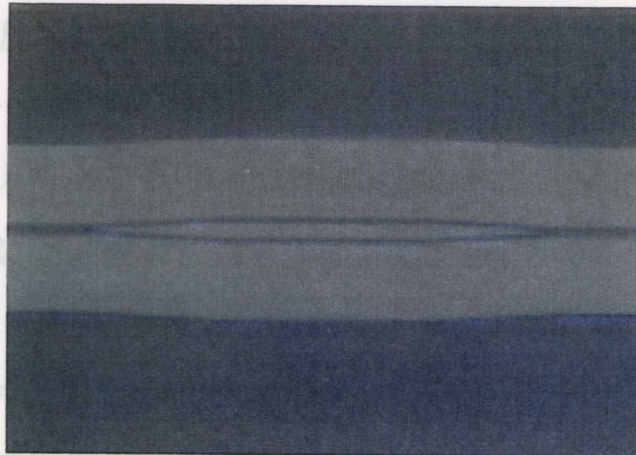


Fig.7-41 Mach-Zehnder type NLO waveguide fabricated by direct electron-beam lithography technique.

Fig.7-43 Photograph of Mach-Zehnder type NLO waveguide fabricated by electron-beam exposure. (12/PMMA; channel width= $5\mu\text{m}$, branching angle= 4°)

7-5-3 熱分解型高分子による光導波路

インダン系色素添
熱現像によりエッチ
CADを用いて、マッ
子ビーム直接描画法
を満たすように、チ
伝搬距離1000 μ mの
光導波路の顕微鏡写真をFig.7-44に示す。



子ビームを照射し、
路の作製を行った。
作製し、Type Dの電
シングルモード条件
を行い、分岐角を4°、
た。実際に作製した

以上のように、有機非線形光学材料を添加したU-100高分子薄膜を用いて、電

Fig.7-42 Photograph of Mach-Zehnder type NLO waveguide fabricated by electron-beam exposure. (12/PMMA; channel width=5 μ m, branching angle=4°)

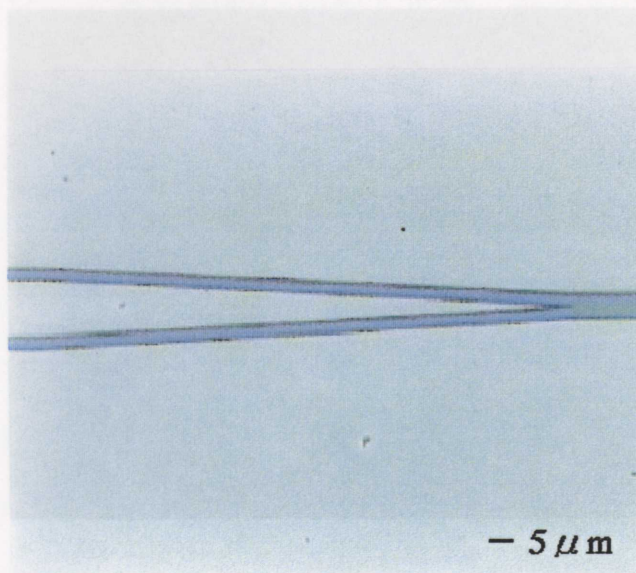


Fig.7-43 Photograph of branching portion in the NLO waveguide fabricated by electron-beam exposure. (12/PMMA; channel width=5 μ m, branching angle=4°)

7-5-3 熱分解型高分子による光導波路

インダン系色素添加U-100高分子薄膜に、 $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子ビームを照射し、熱現像によりエッチングを行い、リッジ型チャネル光導波路の作製を行った。CADを用いて、マツハ・ツェンダー型光導波路のパターンを作製し、Type Dの電子ビーム直接描画法により光導波路を作製した。Fig.7-40よりシングルモード条件を満たすように、チャネル幅を $5\mu\text{m}$ としてパターン設計を行い、分岐角を 4° 、伝搬距離 $1000\mu\text{m}$ のマツハ・ツェンダー型光導波路を作製した。実際に作製した光導波路の顕微鏡写真をFig.7-44に示す。

以上のように、有機非線形光学材料を添加したU-100高分子薄膜を用いて、電子ビーム直接描画法および熱現像処理により、非常に簡便に非線形光導波路を作製することが出来た。



Fig.7-44 Photograph of branching portion in the NLO waveguide fabricated by electron-beam exposure. (12/U-100; channel width= $5\mu\text{m}$, branching angle= 4°)

§7-6 結論

高効率な疑似位相整合型波長変換素子を実現するために、有機非線形光学材料を高分子に添加した非線形高分子光導波路を用いて、電子ビームを直接照射する電子ビーム直接描画法により周期分極構造および分極反転構造の作製を行った。

高分子PMMAをホストポリマーとして用いた場合には、コロナポーリング法により分子配向した後、 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射することにより周期的に非線形性を消去することが可能であり、周期分極構造を非常に簡便に作製することが出来た。また、高分子PMMAが $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射することによりポジ型の電子線レジストとして機能することを利用して、周期的に電子線を照射した後、湿式現像によりエッチングを行い、コロナポーリング法により分子配向させ、二次非線形性を発現させることにより周期分極構造を作製することが出来た。

高分子PC, U-100, T-APをホストポリマーとして用いた場合、 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射する事により有機非線形光学材料の二次の超分子分極率 β を消去することが可能である。電子ビームを周期的に照射した後、分子配向処理を行うことにより周期分極構造を作製することが出来た。また、高分子U-100が $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射した後、加熱処理することによりポジ型の電子線レジストとして機能することを利用して、周期的に電子線を照射した後、熱現像処理によるパターン形成とコロナポーリング法による二次非線形性の発現を同時に行うことにより周期分極構造を作製することが出来た。以上のように、電子ビーム直接描画法により非常に簡便に微細な周期分極構造の作製を行った。

高分子PSは、 $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射する事により架橋構造を形成しネガ型の電子線レジストとして機能することを利用して、分極反転構造の作製を行った。電子線を照射することにより架橋構造を形成するため、高分子PSのガラス転移温度は上昇する。電子ビーム直接描画法を用いて、ガラス転移温度の異なる領域を周期的に作製した後、二段階(高T_g箇所、低T_g箇所)の分子配向処理を行うことにより、分極反転構造の作製を行うことが出来た。

光変調素子などの光制御デバイスの実現のために、電子ビーム直接描画法を用いて、色素添加高分子光導波路におけるチャンネル導波路の作製を行った。シングルモードチャンネル導波路の設計に基づいて、CADを用いて光導波路のパターン作製を行い、電子ビームを導波路に直接照射することによりチャンネル型導波路の作成を行った。高分子PMMAを用いた場合、 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射した後、湿式現像によりパターン作製を行い、高分子U-100を用いた場合には、 $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射した後、熱現像を行うことによりチャンネル導波路の作製を行った。電子ビーム直接描画法を用いることにより、マッハ・ツェンダー型光導波路など複雑なチャンネル導波路の作製を行うことが出来た。

以上のように、電子ビーム直接描画法を用いて微細な非線形光導波路の作製を行うことが出来た。TypeA~D作製法における作製原理、電子線照射量および加工精度などをまとめて以下に示す。

	Type A	Type B	Type C	Type D
ポリマー	PMMA	PMMA	U-100	U-100
原理	脱配向	湿式現像	β 消去	熱現像
照射量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	10	30	100	1000
屈折率差	小	大*	中	大*
加工精度	△	◎	○	◎

*現像処理後の空気層との比較

- [1] Y. Y. Maruo, S. Sasaki, and T. Tamamura, "Channel-optical-waveguide fabrication based on electron-beam irradiation of polyimides", *Appl. Opt.*, **34**, 1047 (1995).
- [2] G. M. Yang, S. B. Gogonea, and G. M. Sessler, "Selective poling of nonlinear optical polymer films by means of a monoenergetic electron beam", *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 22 (1994).
- [3] 都丸 暁, 小林 盛男, "導波形非線形光学素子およびその製造方法", 公開特許公報, 昭59-133530, 167 (1984).
- [4] 上野 巧, 岩柳 隆夫, 野々垣 三郎, 伊藤 洋, "短波長フォトレジスト材料", 有機エレクトロニクス材料研究会, 1993, ぶんしん出版.
- [5] S. Imamura, and S. Sugawara, "Chloromethylated polystyrene as deep UV and X-ray resist", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 776 (1982).
- [6] M. J. Bowden, and L. F. Thompson, "Poly(styrene sulfone)-A sensitive ion-millable positive electron beam resist", *J. Electrochem. Soc.*, 1620 (1974).
- [7] H. Gokan, S. Esho, and Y. Ohnishi, "Dry etch resistance of organic materials", *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 143 (1983).
- [8] L. A. Pederson, "Structural composition of polymers relative to their plasma etch characteristics", *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 205 (1982).
- [9] 鳳 紘一郎, "半導体リソグラフィ技術", 1984, 産業図書.
- [10] K. Mizuuchi, and K. Yamamoto, "Domain inversion in LiTaO₃ using proton exchange followed by heat treatment", *J. Appl. Phys.*, **75**, 1311 (1994).
- [11] P. S. J. Russell, P. G. Kazansky, and A. Kamal, "Electron implantation-A new technique for creation and modification of second-order susceptibility in glasses", *Photosensitivity and self-organisation in optical fibers and waveguides*, SPIE, 2044 (1993).
- [12] P. G. Kazansky, A. Kamal, and P. S. J. Russell, "Erasure of thermally poled second-

order nonlinearity in fused silica by electron implantation" , Opt. Lett., **18**, 1141 (1993).

- [13] G. Sheeren, A. Persoons, H. Bolink, M. Heylen, M. V. Beylen, and C. Samyn, "Polymers containing nonlinear optical groups in the main chain. Second harmonic generation in corona poled thin films" , Eur. Polym. Jour., **29**, 981 (1993).
- [14] M. Tsuchimori, O. Watanabe, S. Ogata, and A. Okada, "Stable second-order optical nonlinearity of urethane-urea copolymers" , Jpn. J. Appl. Phys., **35**, L444 (1996).
- [15] I. Mansour, and F. Caccavale, "Theoretical waveguide optimization in a Ti:LiNbO₃ Mach-Zehnder modulator by Mg diffusion" , Appl. Opt., **35**, 1492 (1996).
- [16] Y. Baek, R. Schiek, G. I. Stegeman, G. Krijnen, I. Baumann, and W. Sohler, "All-optical integrated mach-zehnder switching due to cascaded nonlinearities" , Appl. Phys. Lett., **68**, 2055 (1996).

第8章 結論

本論文は、有機非線形光学材料を用いた光波長変換素子など非線形光デバイスの実用化を目指し、非線形性の大きさ・安定性の改善およびデバイス加工技術の確立を目指したものである。本論文では、有機非線形光学材料をシリカおよび高分子マトリクス中に添加した色素添加電界配向膜における非線形光学特性、導波形光波長変換素子および導波形非線形光デバイスの開発を目指して、著者が行ってきた一連の研究を記したものである。研究を通じて得られた成果は、各章末に詳しく記述してあるので、本章では主要な成果をまとめて述べる。

- (1) 低温ガラス合成法であるゾルゲル法を用いて、有機-無機複合非線形光学薄膜を作製した。アゾ系色素添加シリカ薄膜の非線形光学定数は、 $d_{33}=120\text{pm/V(DR1/Silica)}$, $d_{33}=154\text{pm/V(TA/Silica)}$ と極めて大きく、熱的・時間的に極めて安定な非線形性を有していることを確認した。また、非線形シリカ薄膜に $700\mu\text{C/cm}^2$ 以上の電子ビームを照射することにより、照射箇所の非線形性を消去できることを確認した。電子ビーム露光による非線形性制御は、非線形性の分布をミクロンオーダーで超微細に制御することが可能であり、高効率波長変換素子・光変調素子など微細な光導波路を簡便に作製することが出来る。
- (2) 波長変換による短波長コヒーレント光源の開発のために、青色波長領域で吸収が少なく、二次の超分子分極率 β の大きなピリリウム塩系誘導体を添加した色素添加高分子薄膜を作製した。カウンターイオンの動きを抑制するため、イオン性高分子を用いて作製した電界配向高分子薄膜の非線形光学定数は、 $d_{33}=30.7\text{pm/V}(2^+\alpha^-\text{/PSS})$ であり、大きな非線形性を発現させることに成功した。ピリリウム塩系誘導体を添加した高分子薄膜において、分子配向処理を行うことなく二次非線形性を発現するピリリウム塩誘導体の存在を確認した。自

然配向高分子薄膜の非線形光学定数は、 $d_{33}=0.52\text{pm/V}(6^+ \alpha^-/\text{PAA})$ であり、極めて優れた熱的安定性を有していることを確認した。また、ピリリウム塩系色素添加自然配向高分子薄膜を導波層とした3層スラブ導波路構造において、波長1064nmの基本波光源による高調波波長532nmのチェレンコフ放射型位相整合SHGの観測に成功した。

- (3) 波長変換による短波長コヒーレント光源の開発のために、インダン系有機非線形光学材料を高分子PS, PMMA, PC, U-100, T-APに添加した色素添加高分子薄膜を作製した。インダン系有機非線形光学材料は、青色波長領域において吸収が少なく、二次の超分子分極率が大きいため、高効率波長変換によるコヒーレント青色光源用の材料として用いることができる。インダン系色素添加電界配向高分子薄膜の非線形光学定数は、 $d_{33}=25.5\text{pm/V}(12/\text{U-100}; 5\text{wt}\%)$ と評価され、添加色素濃度が低いにも関わらず、大きな二次非線形性を発現させることができた。インダン系色素添加電界配向高分子薄膜における非線形性の経時劣化を測定した結果、高分子U-100を用いた場合には初期値の75%、高分子T-APの場合には初期値の85%であり、ガラス転移温度の高い高分子をホストポリマーとして用いることにより、PMMAの場合と比較して非線形性の安定性を大きく改善することができた。さらに、インダン系色素添加電界配向薄膜を導波層として、チェレンコフ放射型位相整合法により、緑色(523.5nm)および青色光(400nm)の位相整合SHGの観測に成功した。
- (4) 有機非線形光学材料を高分子中に添加した非線形高分子薄膜を用いて、超微細な非線形光デバイスを作製する方法として、電子ビームを非線形高分子薄膜に直接照射し、非線形性制御およびパターン作製を行うことが可能である電子ビーム直接描画法を考案した。光導波路を作製する方法として、従来、フォトリソグラフィ法などが用いられているが、光回折現象のため解像度には限界がある。電子ビーム直接描画法は電子線を用いているためサブマイクロ

ンオーダの非線形光導波路を作製することが可能である。高分子PMMAをホストポリマーとして用いた場合には、 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射することにより非線形性を任意に消去可能であることを明らかにした。PMMAは、 $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射することによりポジ型の電子線レジストとして機能することを利用して、湿式現像によりエッチングを行い、分子配向させ、二次非線形性を発現させることにより周期分極構造を作製することが出来た。高分子PC, U-100, T-APをホストポリマーとして用いた場合、 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射する事により有機非線形光学材料の二次の超分子分極率 β を消去でき、周期分極構造を作製できることを明らかにした。高分子U-100が $1000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射した後、加熱処理することによりポジ型の電子線レジストとして機能することを利用して、熱現像処理によるパターン形成と二次非線形性の発現を同時に行うことにより周期分極構造を作製することが出来た。電子線照射によりネガ型として機能する高分子PSを用いて、分極反転構造の作製を行った。照射量 $80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の電子線を照射することにより架橋構造を形成するため、高分子PSのガラス転移温度は上昇する。ガラス転移温度の異なる領域を周期的に作製した後、分子配向処理を行うことにより、分極反転構造の作製を行うことが出来た。さらに、電子ビーム直接描画法を用いて、色素添加高分子光導波路におけるチャンネル導波路構造を作製した。電子ビーム直接描画法を用いることにより、マッハ・ツェンダー型光導波路など複雑なチャンネル導波路の作製を行うことが出来た。

以上総括したように、本論文で記述した研究成果は、有機非線形光学材料が有する優れた特長を生かした、導波形光波長変換素子に関する研究であり、有機非線形光学材料を用いた波長変換素子および光変調素子などの光制御デバイスの実現を目指したものである。

本論文では、様々な有機非線形光学材料をシリカおよび高分子中に添加した非線形薄膜を作製し、非線形性の評価および経時変化の特性を比較評価し、実用化

に耐えうる有機非線形光学材料添加非線形薄膜を模索した。チェレンコフ放射型位相整合法を用いて短波長のSHGを観測することに成功し、波長変換によるコヒーレント短波長光源の開発を行った。電子ビーム直接描画法を用いて、非線形性制御および非線形光導波路を作製することに成功し、有機非線形光学材料を用いた光制御デバイスの素子化への可能性を示した。有機非線形光学材料は、現在実用化されている無機非線形光学材料に変わる材料として用いられる可能性があり、本研究が将来の有機非線形光学材料を用いた非線形光デバイスの実用化に十分貢献できるものと信ずる。最後に、本研究で作製した有機非線形光学材料添加非線形薄膜の諸特性、および本研究の今後の課題をまとめて記述する。

Sample	添加濃度(wt%)	d_{33} (pm/V)	安定性	加工性
TA/Silica	40	154	◎	△
$2^+\beta^-$ /PAA	5	0.53	×	○
$2^+\beta^-$ /PSS	5	33.8	○	×
自然配向($6^+\alpha^-$)	15	12.9	◎	○
12/PS	5	9.3	×	◎
12/PMMA	5	15.3	×	◎
12/U-100	20	90.9	○	◎

- (1) 有機-無機複合材料を用いた非線形シリカ薄膜の膜厚制御(ゾルーゲル法による薄膜作製段階における諸条件の確立)
- (2) 電子ビーム照射によるシリカネットワークへの影響の調査
- (3) イオン性高分子PSSを用いたピリリウム塩系色素添加電界配向膜の膜厚制御
- (4) ピリリウム塩系色素添加自然配向膜の非線形活性層の制御
- (5) ピリリウム塩系色素添加自然配向膜における非線形性の増大
- (6) ポリイミドなど耐熱性高分子を用いることによる非線形性の熱的安定性
- (7) 電界印加による高分子中における非線形色素分子配向の定量的観測
- (8) 大きな超分子分極率を有する有機材料の探索
- (9) チャンネル導波路化することによる波長変換の高効率化
- (10) 電子ビーム直接描画法における諸条件の確立(電子線照射量、電子ビーム量、加速電圧、膜厚、現像条件、分子配向条件など)
- (11) 電子ビーム照射による有機非線形光学材料および高分子への影響の調査
- (12) 電子ビーム直接描画法により作製した周期分極構造を用いた疑似位相整合SHGの観測
- (13) 架橋型高分子を用いた分極反転構造の作製条件の確立
- (14) 電子ビーム直接描画法により作製した非線形光導波路における光導波特性の測定
- (15) 非線形光導波路、グレーティングなどを電子ビーム直接描画法によりモノリシックに作製

(A) 論文

1. Hideki Nakayama, Okihiro Sugihara, Hisashi Fujimura, Ryoka Matsushima and Naomichi Okamoto, "Thermally stable and resonance enhanced large nonlinear optical properties in poled silica films doped with thiazole azo dye", *Optical Review* Vol.2, No.4 (1995) p.236-238.
2. Hirokazu Hayashi, Hideki Nakayama, Okihiro Sugihara, and Naomichi Okamoto, "Thermally stable and large second-order nonlinearity in poled silica films doped with disperse red 1 in high concentration", *Optics Letters*, Vol.20, No.22 (1995) p.2264-2266.
3. Hideki Nakayama, Okihiro Sugihara, and Naomichi Okamoto, "Stability of second-order nonlinearity from corona-poled silica films doped with azo dye with simple sol-gel processing", *Nonlinear Optics*, Vol.15 (1996) p.407-410.
4. Masato Ozawa, Hideki Nakayama, Okihiro Sugihara, Naomichi Okamoto, and Kazuo Hirota, "Guest-host polymer films for stable and large second-order nonlinearity", *Nonlinear Optics*, Vol.15 (1996) p.171-174.
5. Hideki Nakayama, Ryoka Matsushima, Naomichi Okamoto, Atsushi Mizuno, Okihiro Sugihara, and Chikara Egami, "Second-order nonlinearity of nonpoled polymeric thin films doped with pyrylium salts with blue window characteristics", *Applied Physics Letters*, Vol.69, No.19 (1996) p.2813-2815.
6. Hideki Nakayama, Okihiro Sugihara, and Naomichi Okamoto, " Large stable second-order coefficients and waveguide device application in poled silica film doped with azo dye", *Poled Polymers and their Applications to SHG and EO Devices*, *Advances in Nonlinear Optics* Vol.4, Gordon and Breach Science Publishers, (1997) p.209-221.

7. Masato Ozawa, Makoto Nakanishi, Hideki Nakayama, Okihito Sugihara, Naomichi Okamoto, and Kazuo Hirota, "Novel guest-host type polymer films for stable and large second-order nonlinearity and waveguide property", *Poled Polymers and their Applications to SHG and EO Devices, Advances in Nonlinear Optics Vol.4*, Gordon and Breach Science Publishers, (1997) p.223-229.
8. Hideki Nakayama, Okihito Sugihara, Naomichi Okamoto, Hirohisa Saito, Atsushi Mizuno, and Ryoka Matsushima, "Nonpoled polymeric films doped with blue-window pyrylium salt dyes for second-harmonic-generation devices", *J.Opt.Soc.Am.B*, Vol.15, No1 (1998) p.477-483.
9. Hideki Nakayama, Okihito Sugihara, and Naomichi Okamoto, "Direct electron-beam irradiation: a new technique for the erasure of second-order nonlinearity and the fabrication of channel waveguides by use of optical polymeric films", *Optics Letters*, Vol.22, No.20 (1997) p.1541-1543.
10. Hideki Nakayama, Okihito Sugihara, and Naomichi Okamoto, "Nonlinear optical waveguide fabrication by direct electron-beam irradiation and thermal development using high Tg polymer", *Applied Physics Letters*, Vol.71, No.14 (1997) p.1924-1926.
11. Hideki Nakayama, Hisashi Fujimura, Chikara Egami, Okihito Sugihara, Ryoka Matsushima, and Naomichi Okamoto, "Fabrication technique of a nonlinear optical structure using optical polymeric films by direct electron-beam irradiation", *Applied Optics*, Vol.37 (1998) p.1213-1219, to be published in Mar.1, 1998.
12. 中山英樹、杉原興浩、松島良華、岡本尚道、"インダン系色素添加電界配向高分子を用いたチェレンコフ放射型位相整合波長変換素子", 電子科学研究科研究報告、第19号へ投稿中

(B) 学術発表

1. 1994年電子情報通信学会春季大会,C-313,1994.3.28.
中山英樹、藤村久、杉原興浩、松島良華、岡本尚道
「チアゾール系色素をドーブした高分子薄膜の非線形光学特性」
2. 平成6年繊維学会年次大会,2B15,1994.7.6.
中山英樹、藤村久、杉原興浩、松島良華、岡本尚道
「チアゾール系色素添加薄膜のSHG特性」
3. 応用物理学会日本光学会光学連合シンポジウム23Da07,1994.9.23.
中山英樹、藤村久、杉原興浩、松島良華、岡本尚道
「チアゾール系色素添加電界配向膜のdテンソル定数」
4. 第42回応用物理学関係連合講演会,29p-ZV-3,1995.3.29.
中山英樹、藤村久、杉原興浩、松島良華、岡本尚道
「チアゾール系色素添加電界配向膜の非線形光学特性」
5. 平成7年度 繊維学会年次大会,1B121,1995.6.27.
中山英樹、藤村久、杉原興浩、松島良華、岡本尚道
「アゾ色素を分散したシリカ薄膜の高温でのSHG特性」
6. 2nd International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO'2)
1995.7.23-26 in Kusatsu, PP07, Hideki Nakayama, Okihiro Sugihara, and Naomichi Okamoto,"Stability of second-order nonlinearity from corona-poled silica films doped with azo dye with simple sol-gel processing"
7. 2nd International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO'2), 1995.7.23-26 in Kusatsu, DS06, M.Ozawa, H.Nakayama, O.Sugihara, N.Okamoto, and K.Hirota, "Guest-host polymer films for stable and large second-order nonlinearity"

8. 第56回応用物理学会学術講演会,27p-Q-7,1995.8.27.
中山英樹、水野敦之、小西隆之、杉原興浩、松島良華、岡本尚道
「"BLUE WINDOW"有機非線形光学材料の2次非線形光学特性」
9. 平成7年度繊維学会秋季研究発表会、2E13,1995.10.26.
水野敦之、中山英樹、小西隆之、盛岡元信、杉原興浩、岡本尚道、松島良華、
"ピリリウム塩誘導体の合成と電界配向膜の非線形光学特性"
10. 平成7年度繊維学会秋季研究発表会、2E14,1995.10.26.
小西隆之、中山英樹、水野敦之、杉原興浩、岡本尚道、松島良華、
"Blue Window色素添加電界配向高分子薄膜の非線形光学特性"
11. 第43回応用物理学関係連合講演会,26a-ZR-9,1996.3.26.
中山英樹、水野敦之、杉原興浩、松島良華、岡本尚道
「フラビリウム塩系有機非線形光学材料を用いたSHG素子」
12. 第57回応用物理学会学術講演会,8a-SE-6,1996.9.8.
中山英樹、水野敦之、小西隆之、斎藤裕久、杉原興浩、松島良華、岡本尚道
「ピリリウム塩系色素におけるアルキル基の非線形性への効果」
13. 平成8年度文部省科学研究費、重点領域研究、有機非線形光学材料による光波
マニピュレーション、第二回研究会、1996.11.14.
小西隆之、岡本尚道、杉原興浩、松島良華、中山英樹、
"Blue Window色素添加高分子薄膜の2次非線形光学特性に関する研究"
14. 3rd International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO'3)
1996.12.16-20 in Florida, P-23, Hideki Nakayama, Atsushi Mizuno, Okihiro Sugihara,
Ryoka Matsushima, and Naomichi Okamoto, "Thermally stable non poled polymeric
films doped with pyrylium salts dye"
15. 第44回応用物理学関係連合講演会,29p-NG-7,1997.3.29.
中山英樹、藤村久、杉原興浩、松島良華、岡本尚道
「電子ビーム露光による非線形高分子薄膜の周期分極構造の作製」

16. 12th Miyazaki Symposium, 1997.6.19-20 in Tokyo, 2A19., Y.Che, H.Nakayama, N.Okamoto, O.Sugihara, C.Egami, and H.Fujimura, "Fabrication of nonlinear optical waveguide via direct electron-beam exposure"
17. JICAST'97. N.Okamoto, H.Nakayama, O.Sugihara, and C.Egami, "Direct writing in electron beam lithography using poled polymer film for optical waveguide device"
18. Korea-Japan Joint Forum '97 (KJF'97), Organic Materials for Electronics & Photonics, 1997.9.4-6 in Korea, O.Sugihara, Y.Che, H.Nakayama, and N.Okamoto, "Electron beam lithography with dye doped polymer material"
19. POF³ Conference '97, 1997.9.22-25 in Kauai, Hawaii, P-10, H.Nakayama, H.Fujimura, C.Egami, O.Sugihara, and N.Okamoto, "Direct electron-beam lithography of nonlinear polymer film for optical waveguide device"
20. POF² Conference '97, 1997.9.22-25 in Kauai, Hawaii, P-9, O.Sugihara, H.Nakayama, C.Egami, N.Okamoto, and H.Tomaru, "Simple fabrication technique of out-of-branching mirror in polymer optical waveguide by direct electron-beam lithography"
21. 第58回応用物理学会学術講演会, 4p-ZR-9, 1997.10.4
中山英樹、藤村久、杉原興浩、松島良華、岡本尚道
「電子ビーム照射による熱分解型高T_gポリマーの非線形光導波路」
22. 第58回応用物理学会学術講演会, 4p-ZR-11, 1997.10.4
Y.Che, H.Nakayama, H.Fujimura, O.Sugihara, and N.Okamoto
"Electron beam lithography in poled azo-dye-substituted polymer"

謝辞

本研究を遂行するに際し、六年間の長きにわたり一貫して御指導ならびに御鞭撻を賜りました、静岡大学工学部電気電子工学科 岡本尚道教授に心より感謝の意を表します。

また本論文を作成するにあたり、御指導ならびに御助言を賜りました、静岡大学電子工学研究所 長村利彦教授、工学部システム工学科 大坪順次教授、工学部電気電子工学科 篠原茂信教授、工学部物質工学科 松島良華教授、工学部電気電子工学科 杉原興浩助教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、エリプソメトリー測定、OPO装置に関して多大な御協力を戴きました慶応大学理工学部 佐々木敬介教授ならびに研究室の皆様、ポリマーのDSC測定でお世話になりました静岡大学工学部物質工学科 田坂茂助教授、半経験的分子軌道法のシステムに関して御指導して戴きました物質工学科 押川達夫技官、触針膜厚計の測定に御協力いただきました電気・電子工学科 桑原憲弘技官、ポリマーの提供ならびにDSC, TGA測定、OPO装置に関して御指導下さいましたユニチカ株式会社の広田一雄氏、触針膜厚計による測定に御協力戴きましたNTN株式会社、研究に関して御指導・御助言を戴きました豊田中央研究所 渡辺修氏、土森正昭氏、各務学氏に心より感謝致します。

さらに、本研究で使用した有機非線形光学材料を合成して戴き、多大なる御指導を戴きました松島良華教授ならびに研究室の皆様にも厚く御礼申し上げます。日頃より御指導、御協力を戴きました電気電子工学科 杉原興浩助教授、江上力助手、藤村久技官に心より感謝の意を表します。本研究を進めるにあたり、電気電子工学科 岡本研究室、杉原研究室、江上研究室に在籍された多くの方々の御協力を戴きました。ここに深謝の意を表します。また、博士課程在学中に特別研究員として援助して戴きました日本学術振興会に御礼申し上げます。最後に、博士課程まで進学させて戴きました両親に心より感謝の意を表します。