

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

現在、光の特徴である高速性、並列性、広帯域性、無誘導性などを利用した光情報処理、光インターコネクションの研究が盛んに行われている。これらを実現する上でキーデバイスとなるのが空間光変調器や光スイッチなどの光デバイスである。従来、これらのデバイス材料としては、光を電気で制御する電気光学(EO)効果を利用した無機EO材料であるLiNbO<sub>3</sub>(LN)[1]などが用いられてきた。しかし、無機EO材料はデバイス化に当たり高度な製造技術を必要とするほか、高誘電率( $\epsilon_{LN}=28$ )のため応答速度向上に限界があり、またEO定数( $r_{LN}=32\text{pm/V}$ )が決まっており半波長電圧の低減にも限界がある。そのため、優れた性能を持ったEO材料の開発が盛んに行われている。

そのような性能向上の要求がある中で、1979年にMNA(2-methyl-4-nitroaniline)[2]が無機EO材料の性能をはるかにしのぐ性能を持つことが報告されて以来、盛んに研究が行われるようになった。有機EO材料は、誘電率が小さい、EO定数(r定数)が大きい、光損傷閾値が高い、分子、結晶レベルでの設計、合成が可能であるなどの利点があり、応答速度の向上、半波長電圧の低減、集積度の向上というようなデバイス要求に対して、まさに理想的な材料であると言える。有機EO材料は、低分子単結晶と電場配向ポリマーに大別され、低分子単結晶ではLNの10倍のEO定数[3]が観測され、導波路化も実現されているが、材料が柔らかい又はもろいため加工が難しく、結晶作製も難しい。これに対し、電場配向ポリマーは材料・デバイス構造の自由度、製膜性、耐熱性に優れており、デバイス化が行われている。

電場配向ポリマーとは、低誘電率な有機ポリマー中に2次の非線形性の大きい低分子(色素)を分散又は側鎖、主鎖に導入した後、電界を印加し低分子を配向させ(ポーリング)EO効果を持たせたものである。当初、DR1(Disperse Red1)/PMMA(poly-methylmethacrylate)のような色素分子をポリマー中に分散した分散型の電場配向ポリマーが研究された[4]。しかし、ポーリングにより配向した色素分子がランダムになる配向緩和及びEO定数が小さいという問題があった。これを解決するために、側鎖型[5,6]、主鎖型[7]やクロスリンク型[8]の電場配向ポリマーが開発されている。現在報告されている中で最も大きいEO定数は約60pm/Vである。この値はLNの2倍の値であり、これにより電場配向ポリマーのデバイスへの応用はますます現実的になっている。また、吸収波長領域においてEO効果による変化と吸収の変化を利用することで、見かけ上大きな屈折率変化が得られることも報告されている[9,10]。

電場配向ポリマーを用いてデバイスを作製する際、パターンニングやエッチングなどの加工が必要になる。一般的な加工法では、ポジ又はネガ型レジストを塗りパターンニングを行った後、エッチングを行いデバイスを作製する。さらに、電場配向ポリマーでは、その加工容易性から電子ビーム、紫外線、レーザービーム又はリアクティブイオンエッチング(RIE)による直接描画又は鋳型を用いた射出成形が可能である。

電子ビーム描画法は、高分子に電子線を照射することで化学変化を起こさせ、任意のパターンを作製する方法である。電場配向ポリマーは、レジスト材料であるポリマーを宿主材料として用いているため、通常のレジストと同じように電子ビームにより加工することができる。この加工においては、色素を分散したDR1/PMMA[11]、側鎖型の3RDCVXY(methyl methacrylate and diazo-dye-substituted methacrylate)[12]を湿式現像によりエッチングし、非線形性を付加する方法が報告されている。また、興味深い方法として、U-100[13]などを宿主とする材料で熱を印加するだけで現像が行えることが報告されている。この場合、熱現像とポーリングが同時に行え、作製プロセスを少なくできるという利点があ

る。また、色素を含むため通常のレジストとは違った特性も示す。その一つが電子ビームによるフォトブリーチングや非線形性の消去である。DR1/PMMA、U-100 を用いた $\chi^{(2)}$ グレーティングの作製が報告されている[11,13]。

紫外線又はレーザービーム描画法では、高エネルギー照射によりアゾ色素を破壊し、部分的に屈折率を変化させるフォトブリーチングによるデバイス作製が可能である[14,15]。さらに、分子を配向する電場配向ポリマーでは、光異性化やフォトブリーチングにより色素分子を脱配向すること(非線形性の消去)ができる[14,15]。また、単一パルスレーザーによるレーザーアブレーションがあり、直接エッチングが可能である。この場合、KrF(248nm)、ArF(193nm)エキシマレーザー(248nm)、Nd:YAG レーザーの高調波(355nm、266nm)などの短波長レーザーが使われるため、微細構造の作製が可能である。これを電場配向ポリマーに照射することで、簡単に微細な周期構造の作製ができる。これに関しては分散型の電場配向ポリマーである DR1/U-100 を用いて、周期 0.8 $\mu\text{m}$  の非線形回折格子の作製が報告されている[16]。また、照射レーザーの波長領域で電場配向ポリマーは吸収を持つため、光異性化又はフォトブリーチングにより非線形も同時に消去される。この方法は電子ビームに比べて、短時間で大面積のパターニングが可能である。最近、レーザー光による新しい直接エッチング法として、1995 年 Tripathy 達がアゾ色素を側鎖に持ったポリマーを用いた表面レリーフグレーティング(SRG)の直接作製法を報告した[17-20]。この方法は、1 ステップ作製技術であり、干渉縞を照射するだけで簡単に作製できることからデバイス作製技術として大変興味深い。この SRG は次の特徴を持つ。1)側鎖型又は主鎖型ポリマーのみで作製可能、2)室温、空気中で作製可能、3)1 $\mu\text{m}$  程度のレリーフ深さを持つ SRG の作製が可能、4)レリーフ深さや特性が書込み偏光に依存、5)光学的又は熱的な消去が可能などである。現在研究の中心は作製メカニズム[21-23]に注がれており、応用分野の研究があまり行われていないのが現状である。

高精度なドライエッチング法であるリアクティブエッチング法は化学的にポリマーをエッチングする方法であり、ウェットエッチングのようなオーバーエッチングなどが起こらず、高精度のエッチングが可能である。フォトレジストマスクとの組み合わせによる周期ポーリング構造の作製が行われている[24]。また、鋳型成形技術はコンパクトディスクやレリーフ型回折格子複製法として広く用いられている技術であり、これを用いた電場配向ポリマーの作製も報告されている[25]。

電場配向ポリマーを用いたデバイスは、相互作用長を長く取れる導波路構造が中心であり、マッハ・ツェンダー変調器[26]や位相変調器[27]が報告されている。半波長電圧は 10V 程度、変調帯域幅は 40GHz 及び 95GHz であり高速応答が確認されている。電場配向ポリマーの加工容易という特性を利用したものとして、上下に導波路を作る縦型方向性結合器[28]や多層型のマッハ・ツェンダー強度変調器[29]が報告されている。また、電場配向ポリマーと楕型電極を組み合わせたデバイスとして、ブラックグレーティング回折変調器[30]、TE-TM モード変換器[31]、カップラー変調器[32]などが報告されている。空間型で用いる場合には、相互作用長が短いため何らかの対策が必要になる。最も簡単な方法は共振器構造を用いる方法である。光の多重反射により相互作用長を長くでき、半波長電圧の低減が可能である。この共振器構造を用いた光変調器[33]や空間光変調器[34]の開発が行われている。この場合、DR1/PMMA を用いてコントラスト 70:1(1kHz、30Vp-p)を得るとともに、IC 回路への集積化が試みられた。他の方法として、導波モード共振(GMR)や表面プラズモン共振(SPR)の利用が考えられる。GMR は多重薄膜干渉及びリーキー導波モードの励起に基づいており、R.Magnusson などによって理論的に解析されている[35,36]。また、実験的には InP/InGaAsP の半導体材料で作製したにおいて、EO 効果による光変調[36]が、また 3 次の非線形性を用いた場合の詳しい理論解析も報告されている[37]。しかし、電場配向ポリマーを用い

てGMR フィルター変調器を作製した例はない。SPR は金属-誘電体界面に沿って伝播する電磁波であり、表面反射は SPR によって減少する。この反射の減衰は金属及び誘電体の屈折率に強く依存するため、SPR と電場配向ポリマーを組み合わせた光変調器[38]が報告されている。さらに、色素をドーブしたフィルムを使った光アドレス型の空間光変調器[39]も作製されている。上記方法は平らな金属を用いているが、金属表面を周期的に変調することで表面プラズモン共振が起こる[40]。さらに、プリズムを用いる代わりに平らな金属上に周期的な変調を加えた誘電体グレーティングを用いることでも作製することができる[41]。この方法は金属表面を加工するより簡単であり、フォトレジストや電子ビームレジストを用いることで簡単にしかも高精度に任意のパターンを作製することができる。また、グレーティング又は導波層の屈折率を変化させることで、光変調を行うことができる。

これまで電場配向ポリマーを用いたアクティブな応用について述べてきたが、電場配向ポリマーのもととなるアゾベンゼン高分子薄膜は、光記録材料として用いることができる。通常、アゾベンゼン高分子薄膜は光誘起異方性材料として偏光ホログラフィックグレーティングの作製に使われ、画像記録が行われている。最近、シアノアゾベンゼンを側鎖に持ったポリエステルで、偏光グレーティングの多重記録も報告されている[42]。ただし、記録には屈折率変化を利用しているため、高い回折効率を得るのに10 $\mu\text{m}$ 以上の膜厚が必要である。これに対し、レーザーによる表面変調法を用いれば、高い回折効率を持った表面レリーフ型ホログラムを記録することができる。また、CAD を用いる電子ビームを用いれば、計算機ホログラム(CGH)[43]やキノフォーム[44]といった複雑なパターン記録が可能であるとともに、ポーリングにより非線形の付加も可能である。

## 1.2 研究目的

アゾベンゼン高分子薄膜中の色素を配向して作製できる電場配向ポリマーの研究が行われて10年以上になり、より高いEO定数と経時安定性を持ったものが開発されてきている。しかし、デバイス研究の中心は導波路型が主であり、空間型の研究は共振器構造を用いた空間光変調器があるがその他の研究はほとんど行われていない。レジストと同じように扱え、大面積の作製ができ、かつ液晶を超える応答速度が実現できる点は、空間型デバイスを作製する点で大変魅力的な特徴である。そこで、我々は電場配向ポリマーを用いたデバイス作製法の検討と光変調器の作製を行う。作製法の検討では、光源としてレーザービーム及び電子ビームを用い、ブリーチング、非線形性の消失、アブレーション、エッチングによりEOグレーティング(EOG)の作製を試みる。また、最近報告されたレーザー光によるSRGの直接作製法を用いてEOデバイスを作製する際の特性変化を詳細に調べるとともに、EOGの作製を試みる。実用的なデバイス作製のためには、小さな屈折率変化を補うために共振器構造のような何らかの対策が必要であるが、ここでは導波モード共振又は表面プラズモン共振を利用した光変調器の作製を行う。また、CADにより複雑なパターン描画が可能である電子ビーム描画法により、電場配向ポリマーにダマン格子(DMG)を書込み、アクティブなDMG又は回折素子の作製を行う。

さらに、アゾベンゼン高分子薄膜を用いた光誘起異方性記録又は偏光記録に変わる記録法として、SRGの直接記録法を利用した新しい表面レリーフ型ホログラム記録法について検討する。このSRGを利用することでフォトレジストのようなレリーフ型ホログラムの作製が可能であり、わずか1 $\mu\text{m}$ 程度の膜厚でも高い回折効率を得ることができると考えられる。また、ホログラムの作製時間の短縮法として、コロナポーリングを用いた回折効率の増加法を提案する。さらに、実用的な光学素子への応用として、表面レリーフ型ホログラムを用いた光拡散体の作製法を提案する。

### 1.3 論文概要

本論文は、電場配向ポリマーを用いたデバイス作製法の検討及びデバイス作製とアゾ色素を持ったポリマーへのホログラム記録について述べたものである。以下に示す各章で構成されている。

第2章では、非線形光学効果及びEO効果による変調原理について述べるとともに、非線形光学材料とは何であるかを記述する。

第3章では、電場配向ポリマーの作製法としてコロナポーリング及び光ポーリングによる作製法について述べる。また、作製した電場配向ポリマーの評価法として、EO定数の測定法、膜厚及び屈折率の測定法と測定結果について述べる。

第4章では、レーザー光を用いたEOデバイス作製技術について述べる。光源として、Arレーザー及びNd:YAGレーザーを用い、ブリーチング、非線形性の消失、アブレーションによる屈折率変調型及び表面レリーフ型のEOGの作製を行う。また、レーザー表面変調法による直接作製法を利用した表面レリーフグレーティングの作製法について詳しく検討するとともに、この方法によりグレーティングカップラー変調器、導波モード共振型変調器、表面プラズモン型変調器などのデバイス作製を試みる。

第5章では、電子ビームによる作製法の検討を行う。ブリーチング及びエッチングによるEOグレーティングの作製を行うとともに、レジストを用いた積層構造の作製を行う。また、CADを用いて電場配向ポリマーにCGHの作製を行い、EO効果による変調を試みる。

第6章では、アゾポリマーフィルムへのホログラム記録及び回折光学素子作製を行う。導波モード共振を利用した2次元画像の記録を行うとともに、SRGの直接記録法によりフレネル及びフーリエ変換型ホログラム記録及び光拡散体の記録を行い、記録材料としての可能性を検討する。

### 第1章 参考文献

- [1] I. P. Kaminov, "An Introduction to Electro-Optic Devices", New York: Academic (1974).
- [2] 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**, 2523-2527 (1979).
- [3] T. Yoshimura, "Characterization of the electro-optic effect in styrylpyridinium cyanine dye thin film crystals by an ac modulation method", *J. Appl. Phys.*, **62**, 2028-2032 (1987).
- [4] 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-optical phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films", *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1800-1802 (1988).
- [5] Y. Shuto, M. Amano and T. Kaino, "Electrooptic light modulation and second-harmonic generation in novel diazo-dye-substituted poled polymers", *IEEE Photonic Technol. Lett.* **3**, 1003-1006 (1991).
- [6] M. Kato, T. Shiraga, T. Fukuda, H. Matsuda and H. Nakanishi, "NLO-active vinyl polymers containing maleimide residues with high T<sub>g</sub>", *J. Photopolym. Sci. & Tech.* **11**, 161-162 (1998).
- [7] C. Xu, B. Wu, M. W. Becker, L. R. Dalton, P. Ranon, Y. Shi and W. H. Steier, "New random main-chain second-order nonlinear optical polymers", *Macromolecules*, **25**, 6716-6718 (1992).
- [8] D. Jungbauer, B. Reck, R. Twieg, D. Y. Yoon, C. G. Willson and J. D. Swalene, "Highly efficient and stable nonlinear optical polymers via chemical crosslinking under electric field", *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2610-2612 (1990).

- [9] Y. Levy, M. Dumont, E. Chastaing, P. Robin, P. A. Chollet, G. Gadret and F. Kajzar, "Reflection method for electro-optic coefficient determination in stratified thin film structures", *Nonlinear Opt.* **4**, 1-19 (1993).
- [10] K. Harada, Y. Honda, K. Munakata, M. Itoh, S. Umegaki and T. Yatagai, "High speed light modulation using complex refractive index changes of electro-optic polymers", *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3683-3685 (2000).
- [11] H. Nakayama, O. Sugihara and N. 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", *Opt. Lett.* **22**, 1541-1543 (1997).
- [12] O. Sugihara, Y. Che, N. Okamoto, H. Fujimura, C. Egami and S. Umegaki, "High-resolution periodically poled structure in diazo-dye-substituted polymer film based on direct electron-beam writing technique", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3028-3030 (1998).
- [13] H. Nakayama, H. Fujimura, C. Egami, O. Sugihara, R. Matsushima and N. Okamoto, "Fabrication technique for a nonlinear optical structure using optical polymeric films by direct electron-beam irradiation", *Appl. Opt.* **37**, 1213-1219 (1998).
- [14] X. Ni, M. Nakanishi, O. Sugihara and N. Okamoto, "Fabrication of  $\chi^{(2)}$  grating in poled polymer waveguide based on direct laser beam writing", *Opt. Rev.* **5**, 9-11 (1998).
- [15] M. Nakanishi, O. Sugihara, N. Okamoto and K. Hirota, "Ultraviolet photobleaching process of azo dye doped polymer and silica films for fabrication of nonlinear optical waveguides", *Appl. Opt.* **37**, 1068-1073 (1998).
- [16] 岡本尚道, 杉原興浩, "非線形薄膜光導波路の作製技術", *光学*, **29**, 60-65 (2000).
- [17] D. Y. Kim, Lian Li, X. L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar and S. K. Tripathy, "Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films", *Macromolecules* **28**, 8835-8839 (1995).
- [18] C. J. Barrett, A. L. Natansohn and P. L. Rochon, "Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo-polymer films", *J. Phys. Chem.* **100**, 8836-8842 (1996).
- [19] N. C. R. Holme, L. Nikolva, P. S. Ramanujam and S. Hvilsted, "An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester", *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1518-1520 (1997).
- [20] M. Itoh, K. Harada, H. Matsuda, S. Ohnishi, A. Parfenov, N. Tamaoki and T. Yatagai, "Photomodification of polymer films: azobenzene-containing polyurethanes", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 463-471 (1998).
- [21] T. G. Pederson, P. M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam and S. Hvilsted, "Mean-field theory of photoinduced formation of surface reliefs in side-chain azobenzene polymers", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 89-92 (1998).
- [22] J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D. Y. Kim, T. S. Lee and S. K. Tripathy, "Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers", *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2096-2098 (1998).
- [23] K. Sumaru, T. Yamanaka, T. Fukuda and H. Matsuda, "Photoinduced surface relief gratings on azopolymer films: Analysis by a fluid mechanics model", *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1878-1880 (1999).
- [24] S. Tomaru, T. Watanabe, M. Hikita, M. Amano and Y. Shuto, "Quasi-phase-matched second harmonic generation in a polymer waveguide with a periodic poled structure", *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1760-1762 (1996).
- [25] 杉原興浩, 車彦龍, 中西慎, 柴田慎弥, 藤村久, 江上力, 岡本尚道, "スタンピングとポーリングを同時工程で行う高分子非線形回折格子作製と導波路型波長変換", *光学*, **29**, 573-579 (2000).
- [26] C. C. Teng, "Traveling-wave polymeric optical intensity modulator with more than 40 GHz of 3-dB electrical

- bandwidth", *Appl Phys. Lett.* **60**, 1538-1540 (1992).
- [27] B. Zysset, A. Ahlheim, M. Stphelin, F. Lehr, P. Pretre and P. Gunter, "Modified polyimide side chain polymers with high glass transition temperatures for nonlinear optical applications", *Proc. SPIE*, Vol. **2025**, 70-77 (1993).
- [28] M. Hikita, Y. Shuto, M. Amano, R. Yoshimura, S. Tomaru and H. Kozawaguchi, "Optical intensity modulation in a vircically stached coupler incorporating electric-optic polymer", *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1161-1163 (1993).
- [29] T. A. Tumollio, Jr. and P. A. Shley, "Multilevel registered polymeric Mach-Zehnder intensity modulator array", *Appl. Phys. Lett.* **62**, 3068-3070 (1993).
- [30] G. L. Tangonan, D. L. Persechini, J. F. Lotspeich and M. K. Barnoski, "Electrooptic diffraction modulation in Ti-diffused LiTaO<sub>3</sub>", *Appl. Opt.* **17**, 3259-3263 (1987).
- [31] R. C. Alferness, "Efficient waveguide electro-optic TE↔TM mode converter/wavelength filter", *Appl. Phys. Lett.* **36**, 513-515 (1980).
- [32] M. R. Wang, G. Xu, F. Lin and T. Jansson, "Single-mode/multimode waveguide electro-optic grating coupler modulator", *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2628-2630 (1995).
- [33] C. H. Wang, A. D. Liloyd and B. S. Wherrett, "Design and modeling of asymmetric Fabry-Perot electrooptic modulators containing a polymeric film", *IEEE J. Quantum, Electron.* **30**, 724-731 (1994).
- [34] K. Harada, K. Munakata, M. Itoh, N. Yoshikawa, H. Yonezu, S. Umegaki and T. Yatagai, "Poled polymer etalon light modulator on integrated circuits", *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4393-4396 (1998).
- [35] S. S. Wand and R. Magnusson, "Multilayer waveguide-grating filters", *Appl. Opt.* **34**, 2414-2420 (1995).
- [36] D. Rosenblatt, A. Sharon and A. A. Friesen, "Resonant grating waveguide structures", *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-33**, 2038-2059 (1997).
- [37] R. R. Boye, R. W. Ziolkowski and R. K. Kostuk, "Resonant waveguide-grating switching device with nonlinear optical material", *Appl. Opt.* **38**, 5181-5185 (1999).
- [38] C. Jung, S. Yee and K. Kuhn, "Electro-optic polymer light modulator based on surface plasmon resonance", *Appl. Opt.* **34**, 946-949 (1995).
- [39] T. Okamoto, T. Kamiyama and I. Yamaguchi, "All-optical spatial light modulator with surface plasmon resonance", *Opt. Lett.* **18**, 1570-1572 (1993).
- [40] I. Pockrand, "Reflection of light from periodically corrugated silver films near the plasma frequency", *Phys. Lett.* **49A**, 259-260 (1974).
- [41] K. G. Muller, M. Veith, S. M. Neher and W. Knoll, "Plasmon surface polariton coupling with dielectric gratings and the thermal decomposition of these dielectric gratings", *J. Appl. Phys.* **82**, 4172-4176 (1997).
- [42] K. Kawano, T. Ishii, J. Minabe, T. Niitsu, Y. Nishikata and K. Baba, "Holographic recording and retrieval of polarized light by use of polyester containing cyanoazobenzene units in the side chain", *Opt. Lett.* **24**, 1269-1271 (1999).
- [43] A. W. Lohmann and D. P. Paris, "Binary fraunhofer holograms generated by computer", *Appl. Opt.* **6**, 1739-1748 (1967).
- [44] L. B. Lesen, P. M. Hirsch and J. A. Jordan, *IBM J. Res. Develop.* **13**, 150 (1969).