

第4章 レーザー光による電気光学デバイス作製技術

4.1 はじめに

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、ポジ又はネガ型のレジストを塗布しパターニングを行った後、エッチングを行いデバイスを作製する。電場配向ポリマーでは、これまでの半導体のような印刷技術の他に、その加工容易性から、電子ビーム[1]、紫外線[2]、レーザービーム[3]又はリアクティブイオンエッチング(RIE)[4]による直接描画が可能である。また、色素を含む電場配向ポリマーは高エネルギー照射により色素を破壊し、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可能である。さらに、分子を配向する電場配向ポリマーでは、熱エネルギーにより色素分子を脱配向すること(非線形性の消去)でも屈折率変化を与えることができる。この非線形性の消去に関しては、電子ビーム[5]、紫外線[6]又はレーザービーム[3,7]を用いた方法が報告されている。また、最近レーザー干渉縞を照射することで表面レリーフグレーティング(SRG)が作製できることが報告されている[8-11]。

そこで我々は、電場配向ポリマーを Ar^+ レーザー及び Nd:YAG レーザーにより加工する EO デバイス作製技術について報告する。ここでは、 Ar^+ レーザーによる非線形性の消去及びブリーチングによる屈折率変調型 EO デバイスの作製、レーザー干渉光照射による SRG の直接作製法を利用した表面レリーフ型 EO デバイスの作製、Nd:YAG レーザーによる非線形性の消去及び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 EO デバイスの作製を行う。さらに、より実用的なデバイス応用のために、表面プラズモン共振や導波モード共振を利用した EO デバイス作製を試みる。

4.2 Ar^+ レーザーによる屈折率変調型電気光学デバイスの作製技術

電場配向ポリマーでは、ブリーチングや非線形性の消去により屈折率変調型 EO デバイスを簡単に作製することができる。この光源として、Xe ランプなどをバンドパスフィルターを通して利用する[6]。この場合、強い強度が得ることができず、書込みに長時間必要である。これに対し、紫外波長に近いレーザー光を用いれば、短時間でブリーチングを行うことが可能である。さらに、青から緑のレーザーを用いれば、光異性化を利用することでブリーチングを起こさずに非線形性の消去が可能である。ここでは、 Ar^+ レーザーを光源として用い、ブリーチング及び非線形性の消去に関する基礎特性の取得を行うとともに、これらを用いた屈折率変調型 EO デバイス構造の作製を行う。

4.2.1 屈折率変調型電気光学グレーティング

屈折率変調構造を作製するためには、ブリーチングや非線形性の消去法などが用いられる。しかしこの際、周期的な屈折率変化や膜厚の変化が同時に生じ、電圧を印加していない時でもわずかな回折を生じることになる。そこで、屈折率差やレリーフ深さの初期位相差を考慮した屈折率変調型 EOG(RIEOG)の変調について考える。

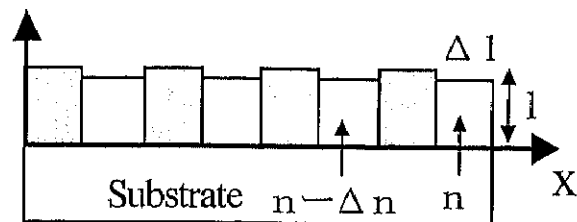


図 4.2.1 RIEOG の構造

図 4.2.1 は、屈折率差とわずかな表面レリーフが存在する場合の屈折率変調構造を示している。レーザー光が図のような RIEOG を通過した時生じる位相変化を ϕ とすると、振幅透過率は、

$$T = \cos\left(\frac{\phi}{2}\right) + i \frac{2}{\pi} \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \sum \frac{(-1)^n - 1}{n} \sin\left(\frac{2\pi n}{\Lambda} x\right) \quad (4.2.1)$$

となる。フーリエ変換を計算すると、最終的な 0 次及び 1 次の回折効率は次式のようにになる。

$$\frac{I_o}{I_i} = \cos^2\left(\frac{\phi_0 + \Delta\phi}{2}\right) \quad (4.2.2)$$

$$\frac{I_1}{I_i} = \frac{4}{\pi^2} \sin^2\left(\frac{\phi_0 + \Delta\phi}{2}\right) \quad (4.2.3)$$

ここで位相差 ϕ は、初期位相差 ϕ_0 と EO 効果による位相差 $\Delta\phi$ の和で表すことができる。初期位相差 ϕ_0 は、次式で表される。

$$\phi_0 = k \cdot \Delta n \cdot l + k \cdot (n - \Delta n - 1) \cdot \Delta l \quad (4.2.4)$$

ここで、 Δn は屈折率差、 Δl は膜厚の変化量、 λ は波長、 n は屈折率、 l は膜厚である。これに対し、EO 効果による位相は、分極方向と電圧の印加方向で 2 つのタイプが考えられる。1 つは、y 方向に光学軸を持つポリマーに y 方向の電圧を印加する方法であり、EO 定数 r_{33} を用いることができる。この際、EO 効果による屈折率変化は、

$$\Delta\phi = k \cdot \Delta n_E \cdot l = \frac{\pi n^3 r_{33} V_m l}{\lambda d} \quad (4.2.5)$$

となる。ここで、 λ は波長、 n は屈折率、 l は膜厚、 d は電極間距離、 r_{33} は EO 定数、 V_m は印加電圧である。もう 1 つの方法は z 方向に光学軸を持つポリマーに z 方向の電圧を印加する場合であり、EO 定数 r_{13} を用いることになるとともに、位相変化は式(4.2.6)に示すように印加電圧のみに依存する。

$$\Delta\phi = \frac{\pi^3 r_{13} V_m}{\lambda} \quad (4.2.6)$$

これら 2 つの方法を比べると、後者が 1 変数なのに対して前者は 3 変数を調整することができ、大きな位相変化を得ることができる。つまり、半波長電圧の低減が可能である。

EO 効果による変調を 1 次回折効率に対する 1 次回折効率の変化量 ($\Delta\eta_1/\eta_1$) と考えると、変調効率 m は以下の式で表される。回折効率及び変調効率は実験的に測定可能な値であり、屈折率、印加電圧及び波長が既知であるとする、EO 定数は以下の式で逆算することができる。

$$m = \frac{\Delta\eta_1}{\eta_1} = \left(\sin^2\left(\frac{\phi_0 + \Delta\phi}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{\phi_0 - \Delta\phi}{2}\right) \right) / \sin^2\left(\frac{\phi_0 + \Delta\phi}{2}\right) \quad (4.2.7)$$

4.2.2 レーザー光照射による非線形性の消去

グレーティングの作製には、アゾ色素のトランス-シスの光異性化が密接に関わっているため、まずトランス型からシス型への変化がどの程度の時間で起こるかを測定した。図 4.2.2 は一般的な異方性を検出する光学系であり、クロスニコルにした偏光板の間にサンプルをおき、Ar⁺レーザー照射によってサンプルに生じた異方性を出力強度の変化として検出する。

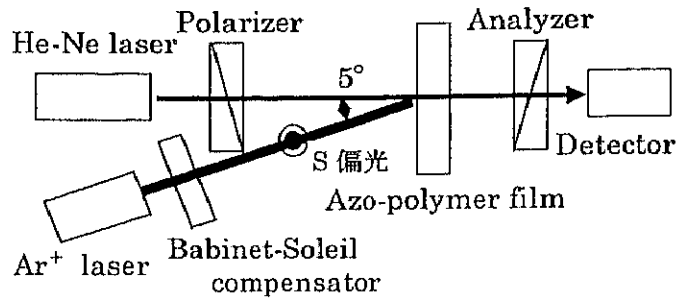


図 4.2.2 異方性観測用光学系

DR1/PMMA、Poly-Orange Tom のポーリングしていないものとしたものの4つのサンプルに直線偏光(s偏光)とした Ar⁺レーザー光を入射し、10分後に照射をやめた時の光異性化の応答特性を調べたものを図 4.2.3、図 4.2.4 に示す。(a)はポーリングしていないサンプル、(b)はポーリングしたサンプルである。サンプルのポーリング条件は次の通りである。DR1/PMMA では 8kV、110°C、10分であり、Poly-Orange Tom では 6kV、136°C、20分である。測定された出力強度は、Ar⁺レーザーの照射により急激な立ち上がりを示しており、短時間でトランス型からシス型へと構造変化していることが分かる。その出力強度は、入射強度が強いほど速い立ち上がりを示し、またその大きさは入射強度が大きいほど大きくなるが、ある程度の強度以上では出力強度が小さくなる。これは、熱的にシス型に変化したものがトランス型に戻るのとフォトブリーチングによる影響のためだと考えられる。また、レーザー照射をやめることにより急激な減少を示し、安定なトランス型にすぐに戻ることが分かる。しかし、完全には零とはならずわずかな異方性が残る。この異方性はトランス→シス→トランスの光異性化過程により、色素分子が一定方向に揃えられるために生じたと考えられる。実際に、アゾベンゼン高分子薄膜にレーザー光を照射することで、レーザーの偏光に垂直な方向に色素分子が配向可能であることが報告されている。DR1/PMMA と Poly-Orange Tom の比較では、Poly-Orange Tom の方が多少戻りにくく、異方性が残ることが分かった。同様に、ポーリングしたサンプルでも同じ傾向が見られた。

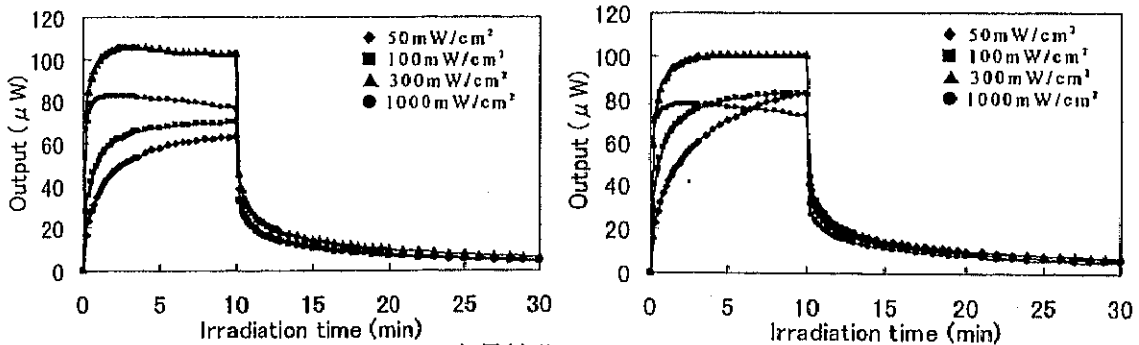


図 4.2.3 DR1/PMMA の光異性化 (a)unpoled sample (b)poled sample

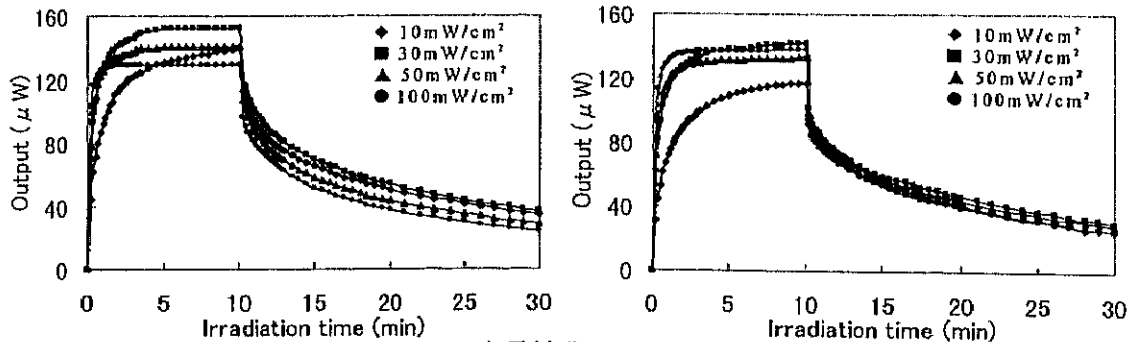


図 4.2.4 Poly-Orange Tom の光異性化 (a)unpoled sample (b)poled sample

次に、 Ar^+ レーザー光の照射により発生する吸光度の変化を測定した。100mW/cm²の Ar^+ レーザー光をポーリングしたサンプル及びポーリングしていないサンプルに照射した際の吸光度の変化を図4.2.5、図4.2.6に示す。ここで、サンプルのポーリング条件は次の通りである。DR1/PMMAでは8kV、110℃、10分、Poly-Orange Tomでは7kV、136度、20分である。吸光度測定は器材の関係で照射終了から20分後に行っている。図から分かるように、ポーリングしていないサンプルでは吸光度の変化がほとんど見られないのに対して、ポーリングしたサンプルではポーリングにより減少した吸光度が、レーザー照射時間の経過とともに上昇し、以後ほとんど変化しないという傾向が観測された。この吸光度の上昇は、ポーリングにより揃えられた分極が Ar^+ レーザーの照射により熱的にランダムになるために起こるものと考えられる。この消去時間はどちらのサンプルでも同じであり、100mW/cm²の照射強度では約10分で非線形性が消失されることが分かる。図4.2.7に各サンプルの吸収ピーク波長での吸光度の変化を示す。この波長は、DR1/PMMAで488nm、Poly-Orange Tomで440nmである。図のようにレーザー照射によりランダムにされた後の吸光度は、ポーリングしていないものとほぼ同じになり、それ以後はほとんど変化を示さないことが分かる。このことから、波長488nmの Ar^+ レーザー照射により、ポーリングサンプルの非線形性が消去されたことは明らかである。

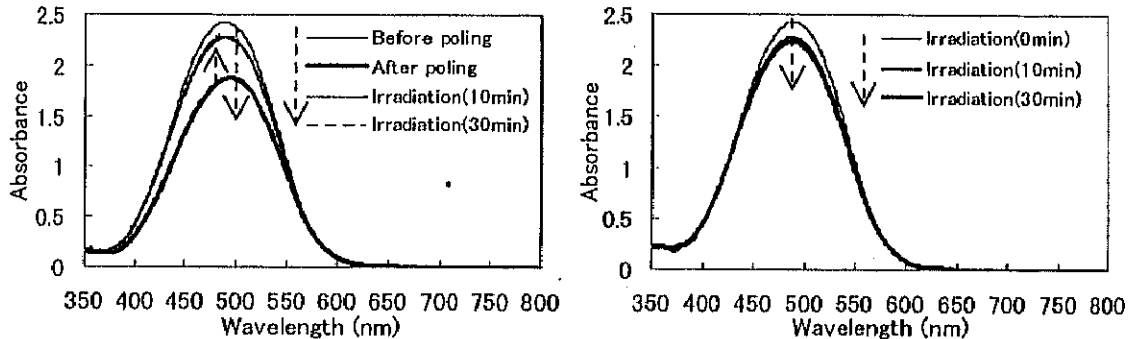


図 4.2.5 DR1/PMMA の吸光度の変化 (a)poled sample (b)unpoled sample

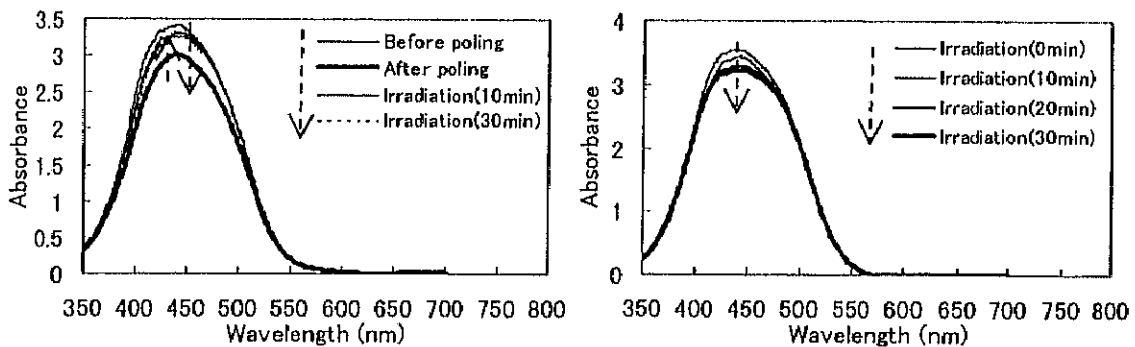


図 4.2.6 Poly-Orange Tom の吸光度の変化 (a)poled sample (b)unpoled sample

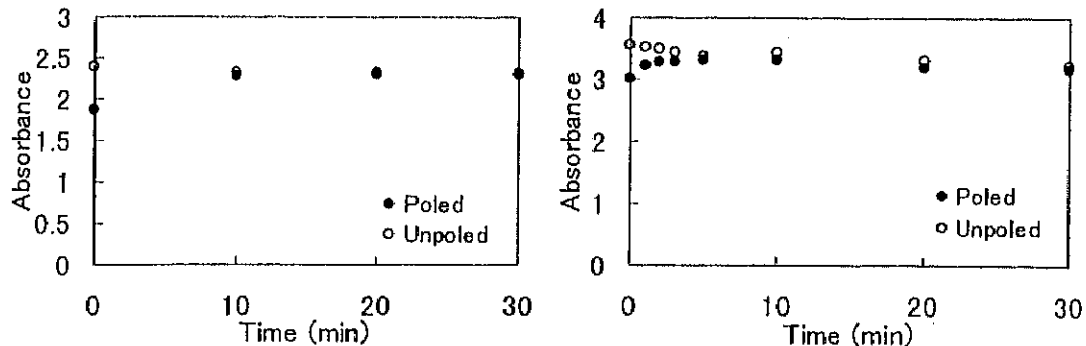


図 4.2.7 488nm での吸光度の変化 (a)DR1/PMMA (b)Poly-Orange Tom

上記の実験より、ポーリングしたサンプルでは Ar⁺レーザー光の照射により配向が緩和することが分かった。さらに、この緩和時間を確実にするために、ポーリングにより生じる異方性の変化から緩和がどの程度の時間で消失するかを測定した。ポーリングしたサンプルに Ar⁺レーザーを照射した際の異方性の変化を図 4.2.8 の光学系で測定した。サンプルはコロナポーリング法によりポーリングしているため、膜厚方向に屈折率楕円体ができおり垂直入射では異方性が生じない。そのため、異方性を観測できるように 45 度傾けている。また、直線偏光の照射では異方性が発生することから、バビネーソレイユ補償器により円偏光に変えて照射する。図 4.2.9、図 4.2.10 に DR1/PMMA、Poly-Orange Tom の異方性の時間変化及びレーザー強度との関係を示す。

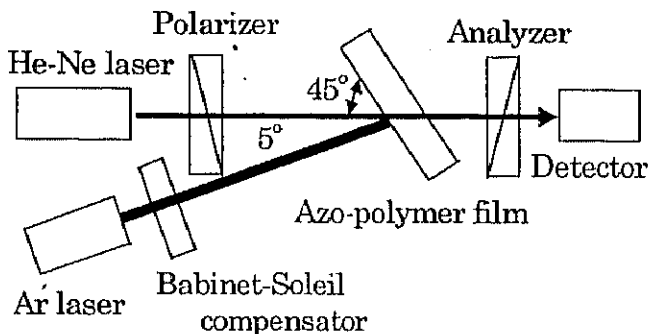


図 4.2.8 異方性消失測定用光学系

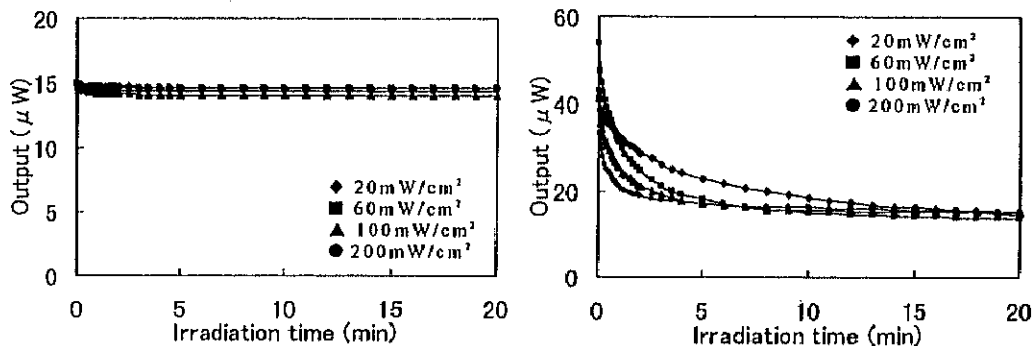


図 4.2.9 DR1/PMMA の異方性の消失 (a) unpoled sample (b) poled sample

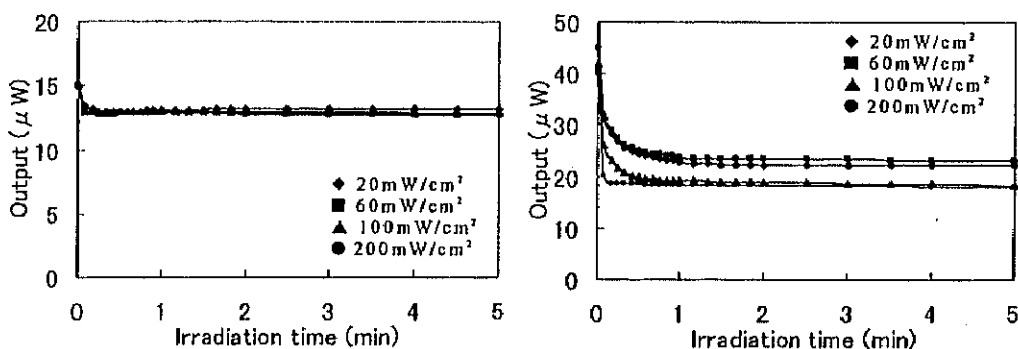


図 4.2.10 Poly-Orange Tom の異方性の消失 (a) unpoled sample (b) poled sample

図 4.2.9 のように、ポーリングしていない DR1/PMMA では出力強度はほとんど変化しなかったが、ポーリングしたサンプルでは時間の経過とともに出力強度の低下、つまり異方性の消失が観測された。また、この消失は Ar⁺レーザー強度が大きいほど短時間で消失することが分かる。また、吸光度の変化で観測された場合と同じように、100mW/cm² の Ar⁺レーザー強度では約 10 分で消失することが分かる。この異方性の消失時間は、吸光度の変化により求めた消失時間とほぼ一致している。Poly-Orange Tom についても同じ実験を行ったが、図 4.2.10 に示すようにポーリングしていないサンプルにおいても出力

強度の減少が観測された。この原因としては、サンプルに何らかの異方性が生じていたが、バビネーソレイユ補償器の調整がずれており完全な円偏光になっていなかったことが考えられる。

上記では、吸光度の変化及び異方性の消失により非線形性が消去されていることを確認したが、実際に非線形性を示さないかは明らかではない。そこで、レーザー照射による EO 信号の変化を図 4.2.11(a) の光学系を用いて測定した。この光学系は EO 定数測定に使用した光学系とほぼ同じであり、Ar⁺レーザー照射により生じる非線形性の消去の様子を EO 信号の変化として検出するものである。ここで、最大変調が得られるようにバビネーソレイユ補償器の位相差は 90 度に固定した。測定サンプルは、膜厚約 1 μ m の Poly-Orange Tom を 5kV、136 度で 20 分間ポーリングしたものに、Al を蒸着して作製した。図 4.2.11(b) は 100mW/cm² の Ar⁺レーザーを照射した際の EO 信号の照射時間依存性を示している。1kHz、30Vp-p の電圧印加により測定される EO 信号は、照射時間の経過とともに減少することが分かった。この結果より、100mW/cm² の Ar⁺レーザー照射による非線形性の消去時間は約 15 分であり、吸光度の変化により確認された消去時間とほぼ一致していることが確認できた。

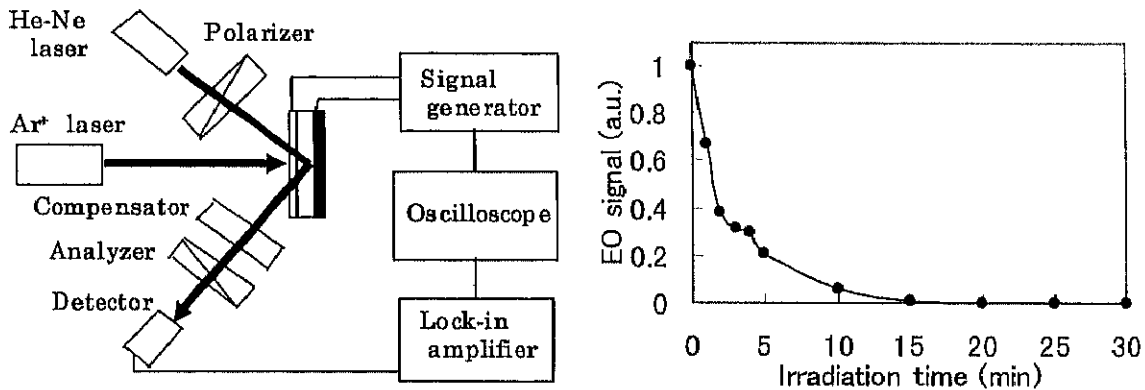


図 4.2.11(a) EO 信号測定光学系

(b)EO 信号の照射時間依存性(1kHz,30Vp-p)

4.2.3 非線形性の消去による屈折率変調型電気光学グレーティングの作製

上記の基礎特性を基に EOG の作製を行った。EOG の作製法には、図 4.2.12 に示すように 2 光束干渉法、フォトマスク法などがある。今回は、振動など周りの環境条件に影響されにくいこと及び 2 光束干渉法の場合強度の差があると暗線の強度が零にならず異方性が消失することがあることからフォトマスク法を用いた。

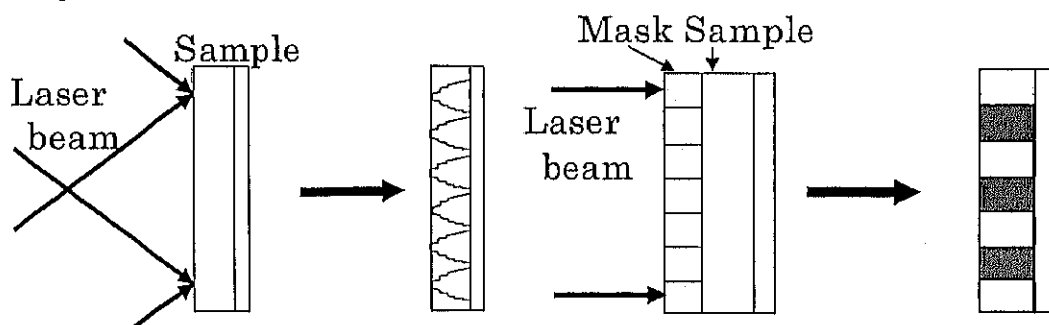


図 4.2.12 EOG の作製法 (a)2 光束干渉法 (b)フォトマスク法

実際に、波長 488nm の Ar⁺レーザーを周期 100 μ m のフォトマスクに照射して、非線形性の消去による RIEOG の作製を行った。サンプルは、基礎特性の測定に使用した DR1/PMMA 及び Poly-Orange Tom を用いた。作製されたグレーティングの確認のため、微分干渉顕微鏡によりグレーティングの観察を行

った。図 4.2.13 は観測された画像で、どちらもポーリングしたサンプルに $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の Ar^+ レーザー光を DR1/PMMA では 30 分、Poly-Orange Tom では 10 分間照射している。微分干渉顕微鏡はレリーフ深さや屈折率変化を位相情報として表すため、図より周期的な位相変化(グレーティング)が作製されていることが分かる。次に、表面の高さの差及び屈折率差を分離するために、作製されたグレーティングに Al を蒸着し、蒸着表面及び裏側から観測した。図 4.2.14 に示すように、蒸着表面に小さな段差が生じており、表面レリーフが形成されていることが分かる。また、蒸着表面と基板側からの高さの差から屈折率差も生じていることが分かる。

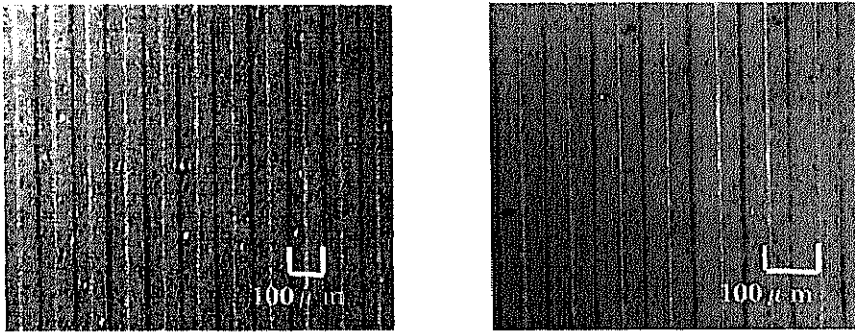


図 4.2.13 微分干渉顕微鏡像 (a) DR1/PMMA (b) Poly-Orange Tom

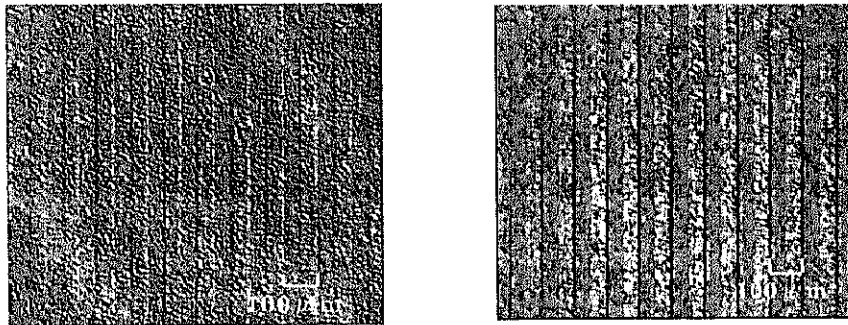


図 4.2.14 微分干渉顕微鏡像 (a) Al 蒸着表面 (b) 基板側

次に、作製されるグレーティングの Ar^+ レーザー強度及び照射時間依存性を測定した。作製されたグレーティング評価には、波長 633nm の He-Ne レーザーを入射し、1 次回折効率を測定することで行った。測定結果を図 4.2.15(a),(b)に示す。サンプルは、厚さ約 $1\mu\text{m}$ の DR1/PMMA 及び Poly-Orange Tom であり、ポーリングしたものとしていないものの 2 種類を用いた。ポーリングは DR1/PMMA で 7kV 、 110°C 、10 分、ポリレンジトムで 7kV 、 136°C 、20 分で行っている。図より、ポーリングしていないサンプルでは、書き込み強度が大きく書き込み時間が長いほどより高い回折効率を得られることが分かる。また、回折効率と記録強度は比例関係にある。これは、フォトブリーチングにより色素が破壊され、屈折率が低下するために生じると考えられる。また、ポーリングしたサンプルでは、書き込み時間が長いほど 1 次の回折効率が大きい、強度に対してはあまり依存していないという結果が得られた。これは、非線形性が $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の照射強度では約 10 分で消去されてしまうため、どの書き込み強度でもポーリング領域と非ポーリング領域の周期構造を作ってしまうためだと考えられる。また Poly-Orange Tom では、強度の増加によりポーリングしたサンプルの回折効率が減少するという傾向が見られた。この原因としては、熱の影響により配向された分極がランダムにされること及び書込まれたグレーティングが熱により消されてしまうことによると考えられる。

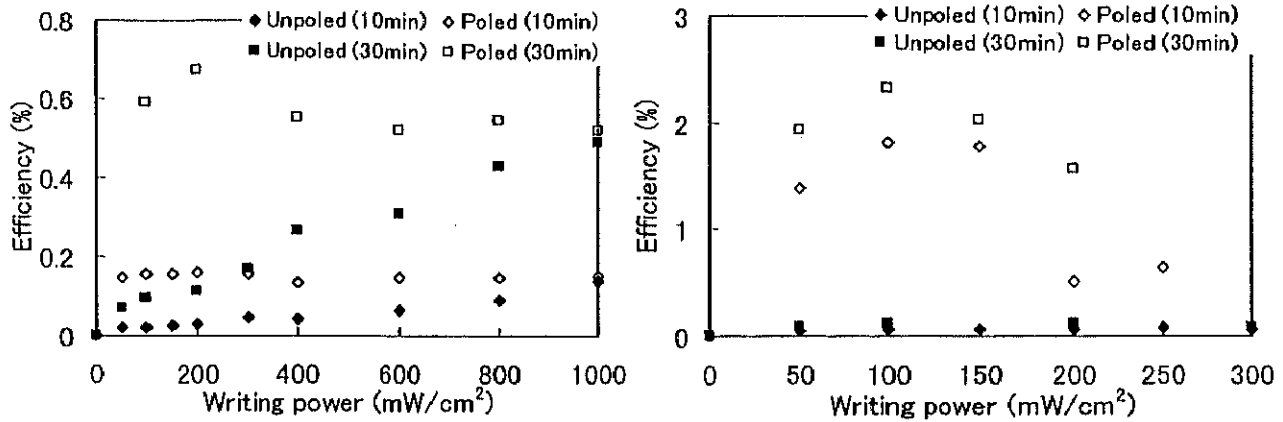


図 4.2.15 1次回折効率の書き込み強度依存性 (a)DR1/PMMA (b)Poly-Orange Tom

次に、EOG が作製されているか確認するために、図 4.2.16 の光学系を用いて作製された EOG の 1 次回折光の変調実験を行った。表 4.2.1 に作製条件及び実験結果を示す。サンプルは、DR1/PMMA、Poly-Orange Tom を使い、どちらも 7kV でポーリングを行い、100mW/cm² の強度で書込んだ。サンプルへの電圧は、ITO 電極を圧着してグレーティングの上下に印加した。変調信号はディテクターにより検出し、ロックインアンプを利用して基本波のみを測定した。図 4.2.17 は 1kHz の交流電圧を印加した際の 1 次回折効率(DR1/PMMA:0.43%、Poly-Orange Tom:1.77%)の変調結果である。ここで、縦軸の変調効率は 1 次回折効率に対する 1 次回折効率の変化量を示している。1kHz、30Vp-p の電圧印加時の変調効率は、DR1/PMMA で 0.57%、Poly-Orange Tom で 0.1%であった。図のように、EO 効果による線形な電圧依存性を確認することができた。この変調結果では DR1/PMMA の方が変調が大きいという結果を得た。この原因として、次の 2 つが考えられる。1 つは今回用いた電極構造である。ITO のついたガラス基板を SRG 上に圧着する方法を用いているため、サンプルによって電極間距離が異なっていることが考えられる。また、必ず空気層が存在するため、これによりポリマーへの印加電圧が小さくなることが予想される。もう 1 つは、熱による未照射部分の非線形性の消去である。今回書き込みには振幅型のマスクを用いているが、照射領域と未照射領域の間では、照射間に発生する熱エネルギーで未照射領域の非線形性がしだいに消去されることが考えられる。また、マスクの性能(未透過領域の透過率)の影響も考えられる。

今回測定された変調は、ロックインアンプにより増幅しなければ見えないほど小さいため、空間型の EOG スイッチや変調器に応用するのは難しく、導波路型にする等対策が必要になる。

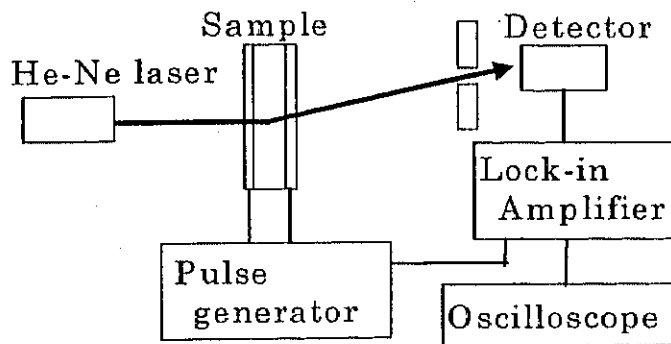


図 4.2.16 1次回折光変調用光学系

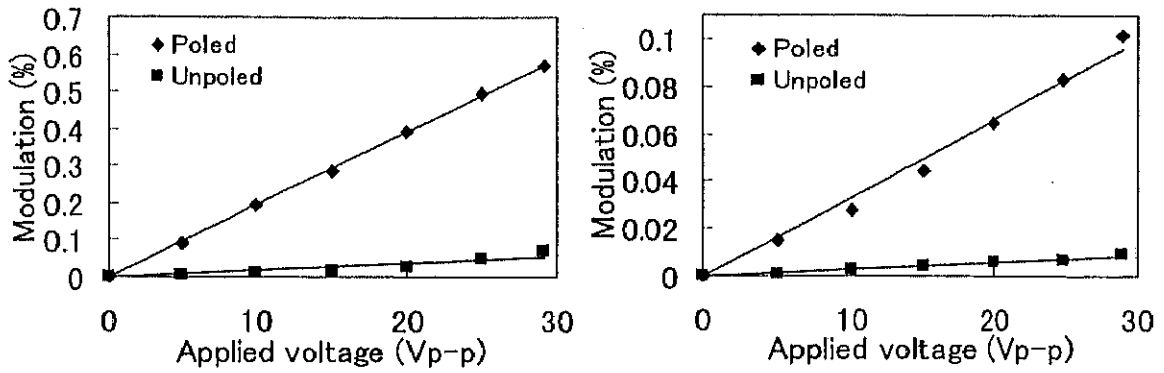


図 4.2.17 1次回折光の変調(a)DR1/PMMA (b)Poly-Orange Tom

サンプル	Poly-Orange Tom	DR1/PMMA
作製条件	ポーリング 7kV, 20分, 136度	7kV, 10分, 110度
	照射 100mW/cm ² , 30分	
1次回折効率 (%)	1.77	0.43
屈折率変化	0.042	0.021
変調効率 (%)	0.10	0.57
EO定数 (r ₃₃ pm/V)	1.0	3.2

表 4.2.1 非線形の消失を利用した EOG の特性

4.2.4 フォトブリーチングを利用した電気光学グレーティング

アゾベンゼン高分子薄膜では吸収波長のレーザーを照射することで、紫外線を用いた場合と同じように色素を破壊するブリーチング現象を起こすことができる。今回、側鎖型ポリマーの Poly-Orange Tom(60wt%)及び分散型ポリマーの DR1/PMMA(10wt%)を用いて実験を行った。試料の膜厚はどちらも約1μmである。光源はサンプルが比較的大きな吸収を持つ波長488nmのAr⁺レーザーを用いた。偏光はs偏光、照射強度は1W/cm²である。この偏光はSRGの作製を避けるために用いた。図4.2.18はレーザー照射による吸収スペクトルの変化を示す。時間の経過とともに440nm、490nm付近の吸光度の減少及び340nm、370nm付近での吸光度の上昇が確認された。図4.2.19は吸光度ピークの照射時間変化を示したものである。どちらも照射時間に対してほぼ線形に減少又は増加していることが確認された。このように、吸光度の低下や等点移転の存在などからAr⁺レーザー照射によりブリーチングが起こっていることが確認できた。

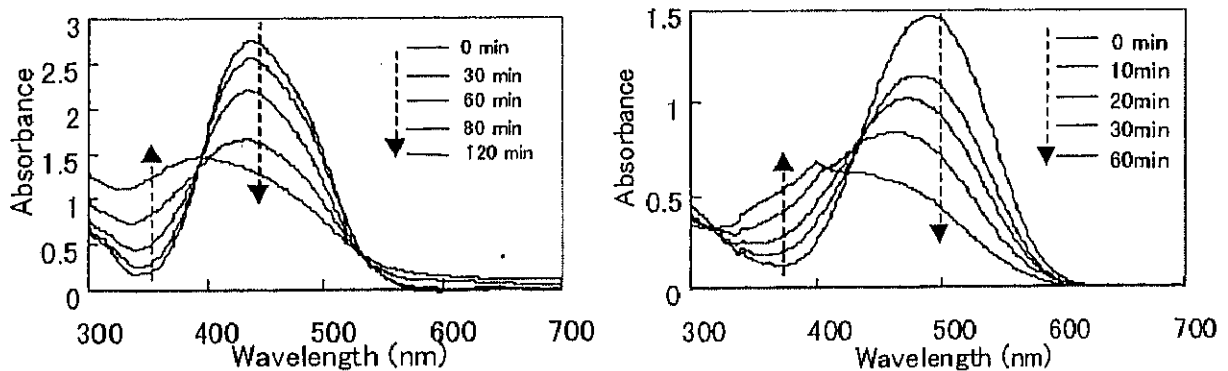


図 4.2.18 レーザー照射による吸光度の変化 (a)Poly-Orange Tom (b)DR1/PMMA

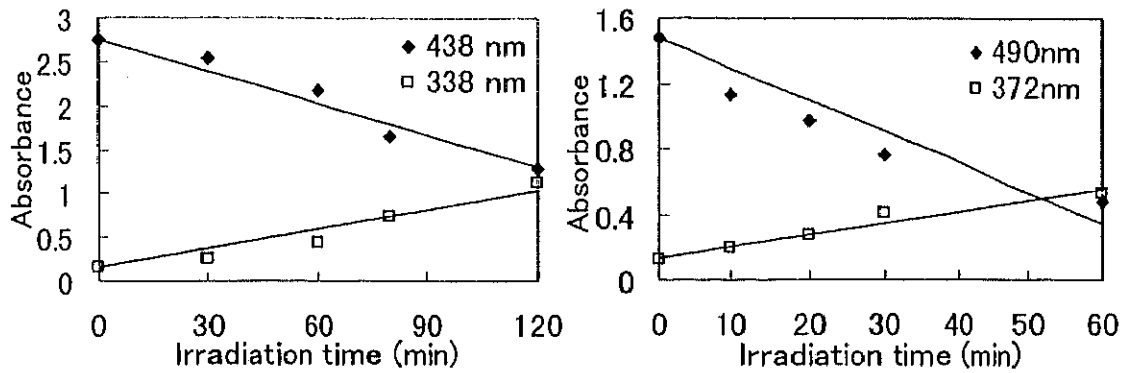


図 4.2.19 吸光度の時間変化 (a)Poly-Orange Tom (b)DR1/PMMA

このブリーチング現象を用いて RIEOG の作製を行った。作製には、周期 $100\mu\text{m}$ のクロムマスクを用いた。表 4.2.2 は $1\text{W}/\text{cm}^2$ の Ar^+ レーザーをある時間照射した後のグレーティングの回折効率及び変調結果を示している。Poly-Orange Tom では 2 時間の照射で約 0.74%、DR1/PMMA では 1 時間の照射により約 0.68% の 1 次回折効率を持ったグレーティングが作製された。ブリーチングによって屈折率のみが変化し、レリーフ構造はほとんど作られていないと考えると、約 0.7% の回折効率から約 0.027 の屈折率変化が生じたと考えられる。次に、作製されたグレーティングをポーリングして EOG を作製した。サンプルは、レーザーを 2 時間照射した Poly-Orange Tom を用いた。ポーリング条件は、7.5kV、20 分、136 度である。図 4.2.16 の変調光学系を用いて 1 次回折光の変調を行った。図 4.2.20 は 1 次回折光の変調結果を示す。変調の測定には波長 633nm の He-Ne レーザーを用いた。1kHz、29.53Vp-p の印加電圧で約 0.97% の変調が観測できた。EO 効果による線形な変調が確認でき、ポーリングにより EOG を作製できることが分かった。RIEOG の回折効率の式を用いて EO 定数(r_{33})を求めると、約 6.3pm/V と見積ることができた。

サンプル	Poly-Orange Tom	DR1/PMMA	
照射強度	$1\text{ W}/\text{cm}^2$		
照射時間	80 分	2 時間	1 時間
1 次回折効率 (%)	0.35	0.74	0.68
屈折率変化	0.019	0.027	0.026
変調効率 (%)	0.97		
EO 定数 (r_{33} pm/V)	6.3		

表 4.2.2 ブリーチングを利用した EOG の特性

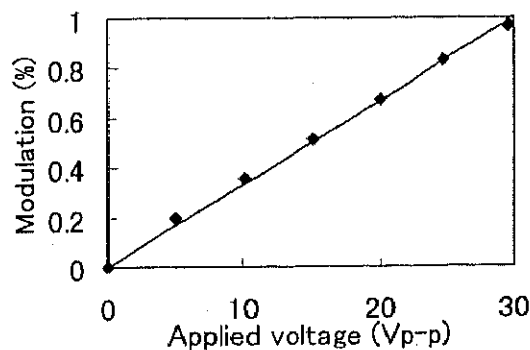


図 4.2.20 1 次回折光の変調結果

4.3 Ar⁺レーザーによる表面レリーフ型電気光学デバイスの作製技術

レーザーによる表面レリーフ型 EOG の作製法として、アブレーション法[2,3]が一般に用いられている。この方法は高強度レーザーによりポリマーを剥離してエッチングする方法であり、通常パルスレーザーが用いられる。これに対し、1995 年 Tripathy 達がアゾ色素を側鎖に持ったポリマーに干渉縞を照射することで SRG の直接作製が可能であることを報告した[8]。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。この方法はアブレーション法に対して次のような利点を持つ。1) 低パワーな CW レーザーにより作製できる。2) レリーフはポリマーの移動で作られるため、ダストが生じない。3) 高価な装置を必要としない。4) 繰り返し記録が可能である。これらのことから、この方法はデバイス作製法として大変興味深い。これまで報告されている SRG の特性を以下に示す。

- ・側鎖型又は主鎖型ポリマーのようにアゾ色素をポリマーに化学的に結合したもののみで作製可能
- ・吸収波長のレーザー干渉光で作製可能
- ・作製強度は数十 mW/cm² から数百 mW/cm² で作製時間は数分から数十分
- ・レリーフ深さは照射エネルギーに依存
- ・Ar⁺や真空雰囲気のような特別な環境が要らず、空气中で作製可能
- ・暗室のような環境が要らず、自然光下で作製可能
- ・レリーフ深さや特性が書き込み偏光に依存
- ・室温では安定であり、T_g 以上にすることで消去可能
- ・T_g 以下でもレーザー光照射により消去可能

現在、研究の中心は作製メカニズム解明[9,12,13]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。そこで、我々はこの SRG に非線形性を持たせることでアクティブな回折素子として使用することを目的として研究を行った。最初、Poly-Orange Tom を用いた SRG の記録特性について調べるとともに、アシスト光照射による SRG 記録を行った。次に、EO デバイス作製のために、SRG をポーリングした際の特性変化について調べた。また、SRG をポーリングして透過型及び反射型の表面レリーフ型 EOG(SREOG)の作製を行った。

4.3.1 表面レリーフ型電気光学グレーティング

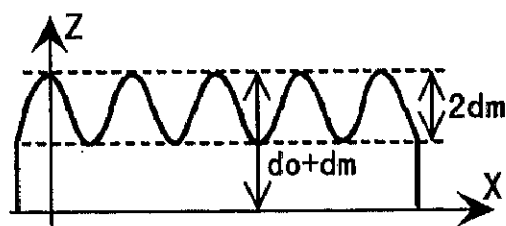


図 4.3.1 SREOG の構造

図 4.3.1 のような位相変調型グレーティングを通過した時の位相変化を ϕ とすると、振幅透過率 T は、

$$T(x) = \exp \left[i \frac{\phi_0}{2} \cos \left(\frac{2\pi}{\Lambda} x \right) \right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} i^n J_n \left(\frac{\phi_0}{2} \right) \exp \left(i \frac{2\pi n}{\Lambda} x \right) \quad (4.3.1)$$

となる。XZ 平面内を 1 方向に伝播する平面波を

$$A = A_0 \exp(ik\bar{a} \cdot \bar{r}) \quad (4.3.2)$$

$$\bar{a} \cdot \bar{r} = a_x x + a_z z \quad (a_x^2 + a_z^2 = 1) \quad (4.3.3)$$

を考える。

(1) ビーム径が無限大の場合

a 方向への回折光 $D(\bar{a})$ は、

$$\begin{aligned} D(\bar{a}) &= \int_{-\infty}^{\infty} A \cdot T(x) dx = A_0 \exp(ika_z z) \sum_{n=-\infty}^{\infty} i^n J_n\left(\frac{\phi_0}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[ik\left(a_x + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right) x\right] dx \\ &= A_1 \sum_{n=-\infty}^{\infty} i^n J_n\left(\frac{\phi_0}{2}\right) \delta\left(a_x + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right) \end{aligned} \quad (4.3.4)$$

となる。ここで、

$$A_1 = A_0 \exp(ika_z z) \quad (4.3.5)$$

である。また、次の変換式を用いた。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[ik\left(a_x + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right) x\right] dx = \lim_{L \rightarrow \infty} \int_{-L}^L \exp\left[ik\left(a_x + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right) x\right] dx = \lambda \delta\left(a_x + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right) \quad (4.3.6)$$

ゆえに、正規化された a 方向への強度分布は、

$$\frac{|D(\bar{a})|^2}{A_1^2} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^2\left(\frac{\phi_0}{2}\right) \delta^2\left(a_x + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right) \quad (4.3.7)$$

となり、n 次の回折効率をベッセル関数によって表すことができる。

(2) ビーム径 2ω の平面波を入射した場合

実際のビーム径は有限であるから、 2ω のビーム径を持った平面波を入射した場合を考える。

$$D(\bar{a}) = \int_{-\omega}^{\omega} A \cdot T(x) dx = A_0 \exp(ika_z z) \sum_{n=-\infty}^{\infty} i^n J_n\left(\frac{\phi_0}{2}\right) \int_{-\omega}^{\omega} \exp\left[ik\left(a_x + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right) x\right] dx \quad (4.3.8)$$

ここで、

$$\int_{-\omega}^{\omega} \exp\left[ik\left(a_x + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right) x\right] dx = \frac{\lambda}{\pi} \frac{2\pi\omega}{\lambda} \operatorname{sinc}\left[\frac{2\pi\omega}{\lambda}\left(ax + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right)\right] = (A) \quad (4.3.9)$$

$\omega/\lambda \gg 1$ の時、

$$(A) \rightarrow \frac{\lambda}{\pi} \pi \delta\left(ax + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right) = \lambda \delta\left(ax + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right) \quad (4.3.10)$$

よって、a 方向への透過光は

$$D(\bar{a}) = A_0 \lambda \exp(ika_z z) \sum_{n=-\infty}^{\infty} i^n J_n\left(\frac{\phi_m}{2}\right) \delta\left(a_x + \frac{n}{\Lambda} \lambda\right) \quad (4.3.11)$$

となり、ビーム径を無限大と考えた場合と同じになり、ビーム径は無視できることになる。

よって 1 次回折効率 η_1 は、

$$\eta_1 = J_1^2\left(\frac{\phi_0}{2}\right) \quad (4.3.12)$$

となる。ここで、 ϕ_0 は初期位相差であり、次式で表せる。

$$\phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} (n_p - n_a) 2d_m \quad (4.3.13)$$

ここで、 Λ はSRGの周期、 n_p 、 n_a はそれぞれポリマー及び空気層の屈折率、 d はポリマー膜厚、 $2d_m$ はレリーフ深さ、 J_0 、 J_1 は0次及び1次のベッセル関数を表す。

レリーフ型 EOG で変調を行うには、 y 方向に光学軸を持たせ、 y 方向に電圧を印加するのが一般的である。この場合、EO効果による位相変化は次式で表される。

$$\Delta\phi = \frac{\pi m^3 r_{33} V_m 2d_m}{\lambda d} \tag{4.3.14}$$

しかし、EO効果による変調は小さくなく、何らかの対策が必要となる。

4.3.2 表面レリーフグレーティングの基礎特性

SRG記録材料として、側鎖型のアゾベンゼン高分子薄膜である Poly-Orange Tom を使い、SRGの記録特性を調べた。

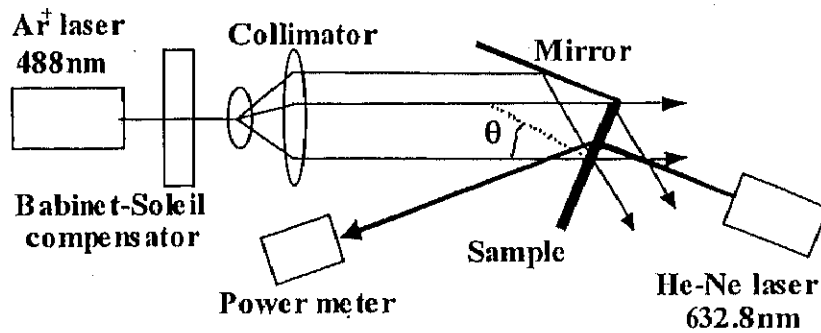


図 4.3.2 SRG 作製用光学系

SRGは図4.3.2に示す光学系を用いて作製した。光源は波長488nmのAr⁺レーザーを用いた。レーザー光は直径6mmにコリメートされ、反射ミラーを用いて干渉縞をサンプル上に作っている。この装置の利点は、振動の影響を小さくできることである。サンプルとミラー間の角度は90度であり、干渉縞の周期(Λ)はミラーの傾き(θ)を変えて変えられ、その式は $\Lambda = \lambda / (2 \cdot \sin\theta)$ で与えられる。ここで、 λ はレーザーの波長である。角度 θ を10度から60度まで変えることで、周期1.4 μm から0.3 μm のグレーティングの作製が可能である。まず、書込み偏光に対するSRGの記録特性を測定した。観測は、吸収がほとんどないHe-Neレーザーを用い、1次回折光を測定することで行った。図4.3.3(a)は50mW/cm²の書込み強度で偏光を変えて書込んだSRGの1次回折効率の経時変化を示したものである。ポリマーの膜厚は約1 μm であり、周期約1 μm のSRGを書込んだ。また照射強度はコリメートレンズの後方で測定した。書込み偏光を円偏光、p偏光、s偏光とした際、円偏光を用いる場合が最も大きな回折効率を得られるとともに、s偏光を入射した際はほとんど変化が見られないことが分かった。また、図4.3.3(b)は照射エネルギーに対する1次回折効率の変化を表したものであり、書込み偏光が違う場合SRGの回折効率つまり感度に差があることがよく分かる。最小感度を考える際には、応答が線形であれば直線を引けばよいが、この場合弱いエネルギーつまり照射の初期段階ではアゾ色素の光異性化による屈折率及び配向グレーティングがポリマー中に作製されるために、一概に評価できない。しかし、1次回折効率に対するSRGの効果が強い領域で直線を引いた場合、0.1%の回折効率を得るためのエネルギーは円偏光で0.6J/cm²で、p偏光では1J/cm²である。次に、感度の大きい円偏光を用いて1次回折効率の書込み強度依存性を測定した。図4.3.4(a)は1次回折効率の強度依存性を示したものである。書込みは50mW/cm²、25mW/cm²、15mW/cm²の照射強度で行った。この結果より、より強い強度で書込むことでより高い回折

効率が得られることが分かる。この回折効率の時間変化を照射エネルギーで表したものを、図 4.3.4(b) に示す。この図から、照射エネルギーで見た場合、各書き込み強度での変化はほぼ一致していることが分かる。このことは、SRG の作製過程が照射エネルギーに依存していることを示しており、強い照射強度で書込めば短時間で高い回折効率を得られることが分かる。以上の結果から、書き込み偏光に円偏光を用い、強い強度で書込むことで高い回折効率を得られることが分かった。この結果はこれまで報告されてきた結果と同じであり、我々が用いた Poly-Orange Tom でも同様の結果が確認できた。

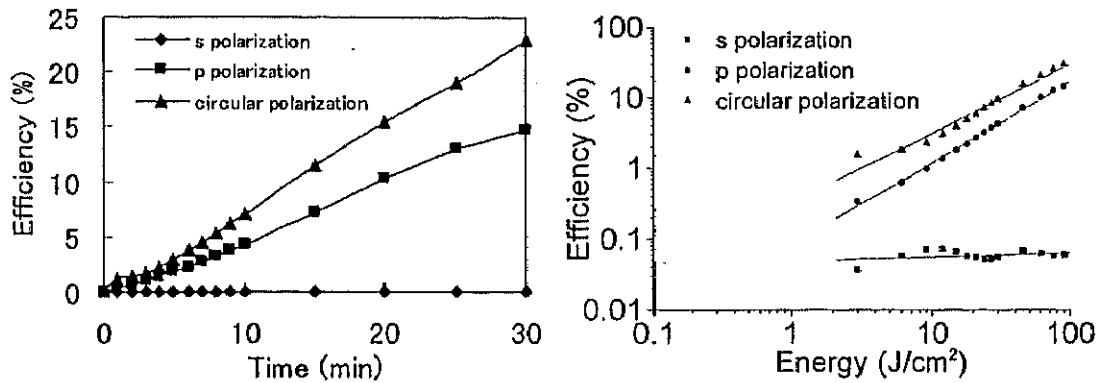


図 4.3.3 1 次回折光の偏光依存性 (50mW/cm²) (a)時間依存 (b)エネルギー依存

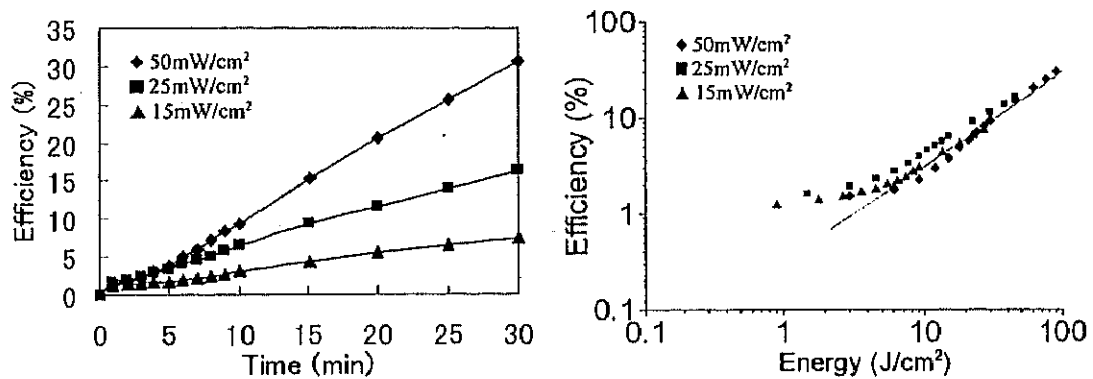


図 4.3.4 1 次回折光の強度依存性 (円偏光) (a)時間依存 (b)エネルギー依存

次に、回折効率がレリーフ深さの増加により生じていることを確認するために、AFM により SRG の観察を行った。図 4.3.5(a)は 50mW/cm²、500mW/cm² の円偏光の Ar⁺ レーザーを照射した際の照射時間とレリーフ深さ及び回折効率の関係を示したものである。最初、レリーフ深さの増加は照射時間に対して線形であるが、レリーフ深さがある値になるとはやレリーフは増加しなくなる。この最大深さは膜厚に関係があり、このサンプルでの最大作製深さは約 300nm である。この最大値を得る回折効率及び時間は、50mW/cm² で約 30 分、500mW/cm² で約 5 分である。図 4.3.5(b)は照射エネルギーとレリーフ深さの関係を示したものである。この場合、照射エネルギーに対するレリーフ深さはほぼ一緒であることが確認できた。この結果は図 4.3.4(b)の結果と一致している。図 4.3.6 は書き込み条件が 50mW/cm²、30 分の時の AFM 像であり、グレーティングが作製されていることが分かる。ただし、断面を見ると谷の部分がとがっていることから、実際には 300nm より深い可能性がある。このとんがり AFM の測定上の問題から生じていると考えられる。図 4.3.5 に、作製した SRG に He-Ne レーザーを入射して測定した回折効率も同時に示しているが、その増加傾向はレリーフ深さの変化とまったく同じである。このことから、回折効率の増加がレリーフ深さの増加により生じていることが明らかである。また、最大値に達した後の回折効率の変化から、レリーフ深さの最大値が実際に存在することが分かる。ただし、この結果も振

動等の環境条件の影響を受けている可能性がある。

次に、SRG にレーザーを入射した際の 1 次回折効率の偏光依存性を測定した。図 4.3.7 は 50mW/cm^2 、30 分及び 500mW/cm^2 、5 分で書込んだ SRG の SRG 側から He-Ne レーザーの偏光を変えて入射したものである。この場合、わずかな偏光依存性が存在することが確認された。またその特性はどちらの強度の場合でも同様であり、p 偏光レーザーを入射することで高い回折効率を得られることが分かった。

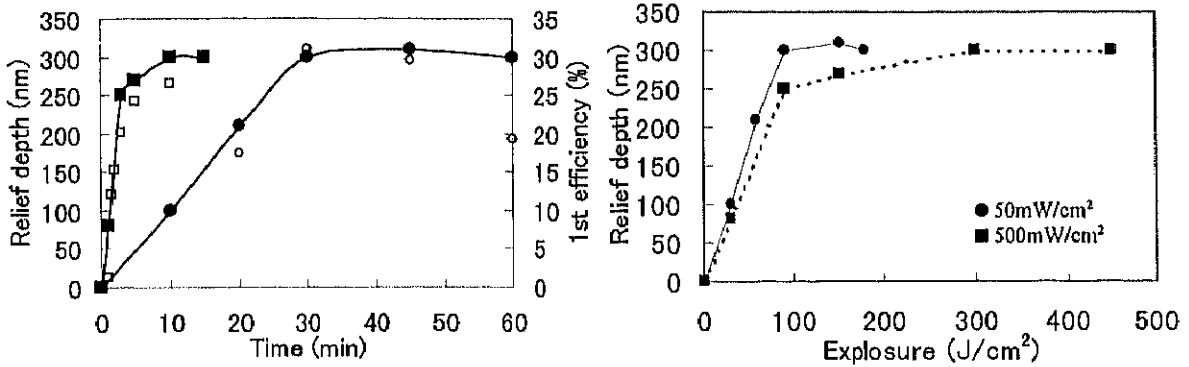


図 4.3.5 強度とレリーフ深さとの関係(周期約 $1\mu\text{m}$) (a)時間依存 (b)エネルギー依存

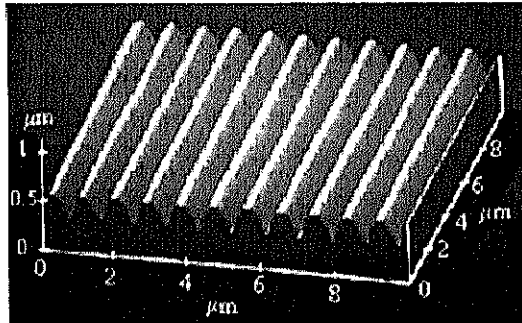


図 4.3.6 SRG の AFM 像

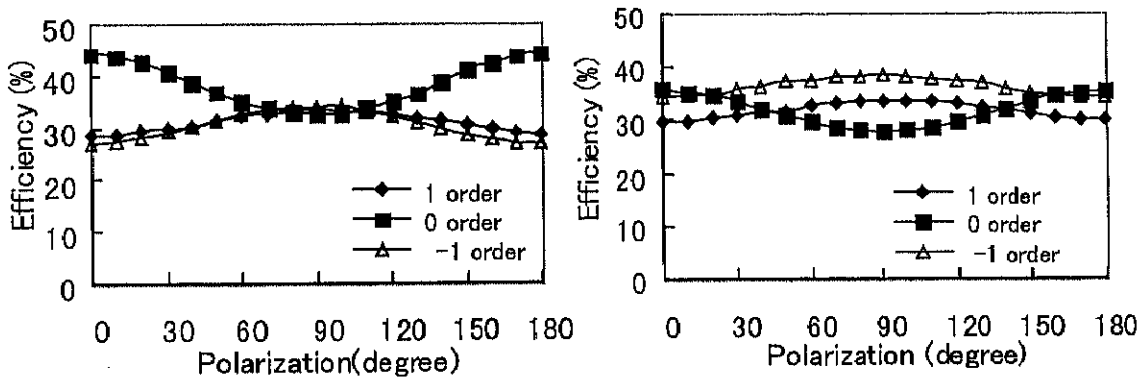


図 4.3.7 偏光依存性 (a) 50mW/cm^2 、30 分 (b) 500mW/cm^2 、5 分

次に SRG の解像度を確かめるために、干渉縞周期を変えて SRG の作製を行った。SRG は、円偏光、 220mW/cm^2 の Ar^+ レーザーを 10 分間照射して作製した。図 4.3.8(a) はポリマー側又は基板側から干渉縞を照射した時のレリーフ深さの周期依存性を示したものである。ポリマー側から干渉縞を照射した場合を考えると、レリーフ深さは周期 $1\mu\text{m}$ 前後の干渉縞照射により最も深くなり、周期が長くなる又は周期が短くなるに従いレリーフ深さが小さくなることが分かった。この原因として次のことが考えられる。1つは材料の特性であり、周期が大きい場合には移動距離が長くなるため、移動しにくくなることが考えられる。もう1つは振動の影響であり、これにより干渉縞がゆれサブミクロン SRG のレリーフ深さ

が浅くなることが考えられる。もう1つはAFMの構造上の問題であり、周期が細かくてレリーフが深い場合には正確なレリーフ深さが測れなくなる。実際にAFM像の谷の部分とはがっており、もっとレリーフ深さは深いと考えられる。また、基板側から干渉縞を照射してもSRGが作製可能であることが確認できた。図4.3.8(b)は周期0.275 μm (解像度:3636lines/mm)の干渉縞を照射して作製したSRGのAFM像である。このSRGのレリーフ深さは約16nmと小さいが、波長488nmのAr⁺レーザーを用いた場合の書込み限界である0.244 μm にほぼ近い周期まで書込み可能であることが分かった。

SRGは吸収波長で書込むことで作製できる。そこで他波長レーザーでのSRGの書込みを行った。波長532nmのNd:YAGレーザーで作製した記録時間依存性及びエネルギー依存性を図4.3.9(a),(b)に示す。波長488nmのAr⁺レーザーを用いた時と同じで、強度が強いほど回折効率が大きくなる。ただし、全体の回折効率は小さくなっている。これは、波長488nmに比べて波長532nmでの吸収が小さいためと考えられる。このことは、SRGの作製メカニズムに色素分子の光異性化が強く関係していると考えられ、吸収の大きい波長のレーザーを書込みで使用すれば効率よく書込めることが分かる。また、SRGの特性は照射エネルギーに依存することが分かる。この特性は488nmの記録結果で得られたものと同じである。

上記実験により、吸収波長の干渉縞照射によりマイクロオーダーからサブマイクロオーダーのSRGが記録可能であることが確認できた。しかし、SRGが谷の部分の減少と山の部分の上昇によって起きているかははっきりしていない。そこで、SRG作製領域の境目の観察を行った。SRGの作製条件は円偏光、134mW/cm²、20分であり、黒テープをはり境目を作製した。図4.3.10はSRG表面をAFMによって観察した結果である。図4.3.10(a)は全体図であり、SRG書込み領域では非書込み領域の表面が山と谷の中間に存在することがはっきり分かる。図4.3.10(b)は境界付近を観察したものであり、SRG書込み領域に行くにしたがってレリーフ深さが増加していく様子が分かる。このように、干渉縞照射により作製されるSRGは、谷の部分の減少と山の部分の増加によっておこっていることが分かった。

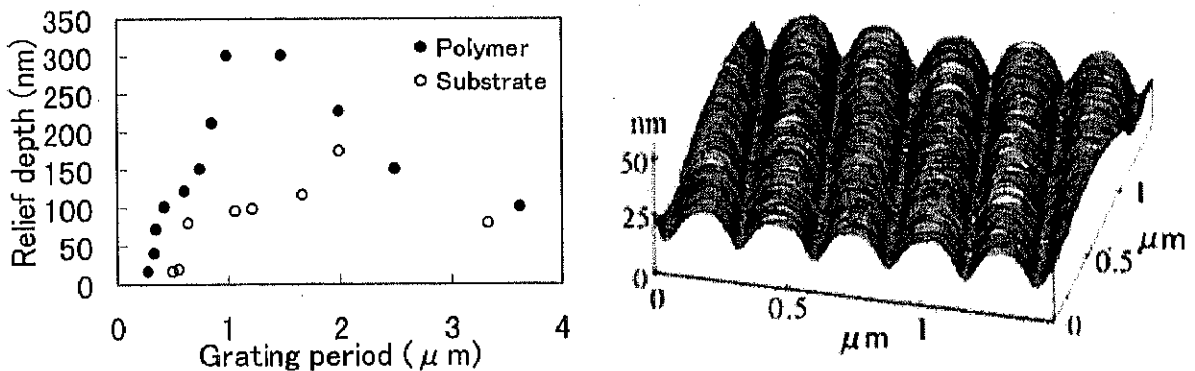


図 4.3.8 (a)レリーフ深さのグレーティング周期依存 (b)AFM 像(周期 0.275 μm)

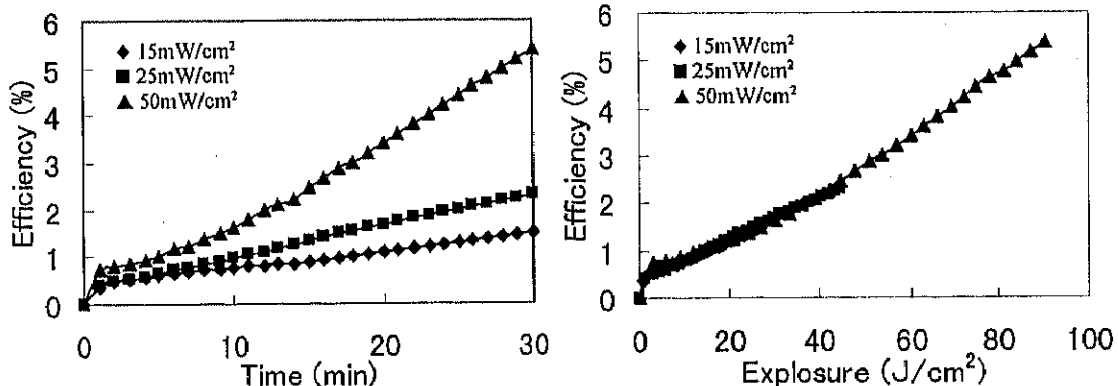


図 4.3.9 532nm 書込みにおける 1 次回折効率 (a)時間依存性 (b)エネルギー依存性

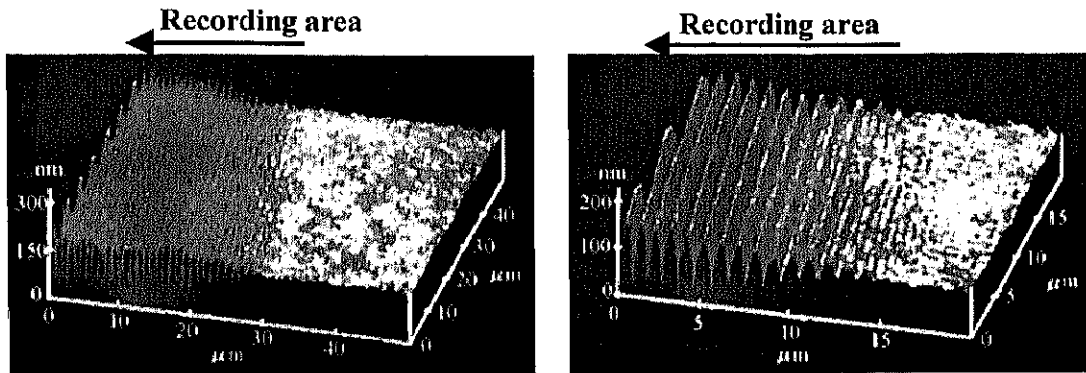


図 4.3.10 SRG 記録境界の変化 (a)全体図 (b)境界付近

この SRG は多重記録可能である。そこで Poly-Orange Tom に SRG の記録角度を変えた多重記録及び干渉縞周期を変えた多重記録を行った。角度多重 SRG の作製は $1\text{W}/\text{cm}^2$ の円偏光レーザーで 3 分間書込んだ後、90 度及び 60 度サンプルを回転して同一条件で書込んだ。この時、SRG の周期は $1\mu\text{m}$ に設定した。波長多重 SRG の作製は、 $93.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $77.8\text{mW}/\text{cm}^2$ の円偏光レーザーにより作ったそれぞれ 1.67 、 $0.59\mu\text{m}$ の干渉縞を同時に 10 分間照射して作製した。図 4.3.11(a),(b)は角度多重 SRG(90 度交差)及び波長多重 SRG を AFM により測定した断面図である。測定した角度多重 SRG のレリーフ深さは 90 度交差 SRG で約 150nm 、60 度交差 SRG では約 250nm であり、角度多重可能であることが確認できた。また波長多重 SRG では、3 階調を持ったブレード型 SRG が記録されていることが確認できた。それぞれのピーク値は、約 85nm 、 55nm 、 40nm であった。このことから、干渉縞周期と強度分布をうまく組合せることで任意のブレード構造が作製可能であると考えられる。

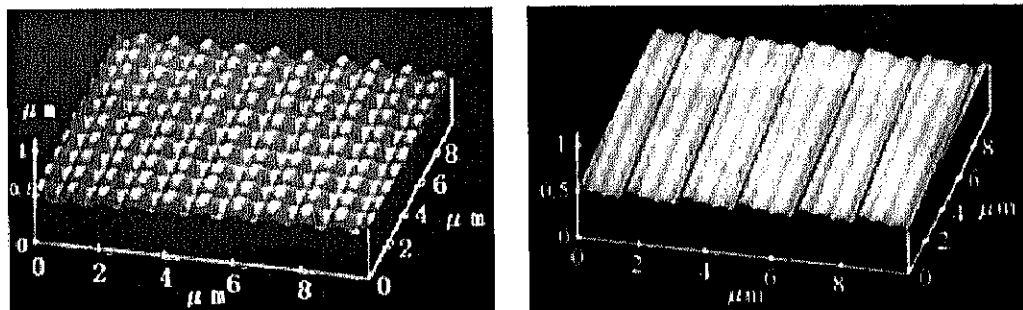


図 4.3.11 AFM により測定した断面図 (a) 角度多重 SRG (b)波長多重 SRG

4.3.3 アシスト光を用いた表面レリーフグレーティング作製

通常、s 偏光を使った干渉縞を照射した際には SRG は作製できない。しかし、何らかの形で SRG が記録される時と同じ状態を作ってやれば、s 偏光の干渉縞照射でも SRG が作製可能であると考えられる。そこで、干渉縞に特定の偏光を持ったアシスト光を照射することで SRG の作製が可能であるかを調べた。実験では、側鎖型のアゾベンゼン高分子薄膜である Poly-Orange Tom($1\mu\text{m}$)を用いた。

最初、s 偏光干渉縞にアシスト光を照射した際の影響について調べた。図 4.3.12 は今回用いた光学系である。レーザー光は BS により 2 本に分けられ、それぞれ干渉縞作製とアシスト光として利用する。干渉縞の作製は、光学系を簡単にするために反射ミラーを用いて作製した。また、アシスト光はポリマーフィルムの後側から偏光を変えて入射した。SRG 作製後、レーザー光を同時にオフにした。ここで、干渉光とアシスト光の干渉を防ぐために、書込み光とアシスト光間の差を約 80cm に設定した。図 4.3.13

は、アシスト光の偏光を変えて入射した際の1次回折効率の時間変化を示したものである。SRGの記録はs偏光、 $I_1=50\text{mW/cm}^2$ で作った周期約 $1\mu\text{m}$ の干渉縞に、s、p、円偏光、 $I_2=10\text{mW/cm}^2$ のアシスト光を照射して行った。SRG記録後、レーザー光は同時にOFFにした。ここで、s、p偏光はそれぞれグレーティングベクトルに垂直又は水平な方向を示す。1次回折効率はHe-Neレーザーにより測定した。図に示すように、s偏光アシスト光入射ではほとんど回折効率の増加が得られないのに対し、p、円偏光アシスト光を照射した際には、時間の経過とともに1次回折効率の増加が観測された。20分記録後の1次回折効率はアシスト光がない場合には0.02%であるのに対し、p、円偏光アシスト光入射時はそれぞれ0.91%、0.12%であった。干渉縞照射表面をAFMにより測定した結果を図4.3.14(a)-(d)に示す。それぞれ、アシスト光なし、s、円、p偏光アシスト光を照射して20分間記録したものである。アシスト光なし、s偏光アシスト光照射表面はほぼ平らである。これに対し、円、p偏光アシスト光照射表面ではSRGが作製されていることが確認できた。それぞれのレリーフ深さは約10nm、約70nmであった。このように、アシスト光照射によりs偏光記録でもSRGが作製可能であることが確認できた。

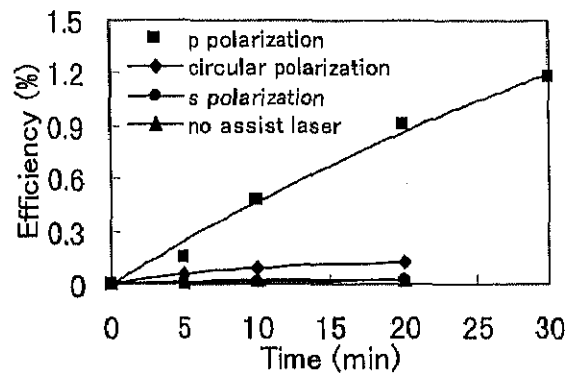
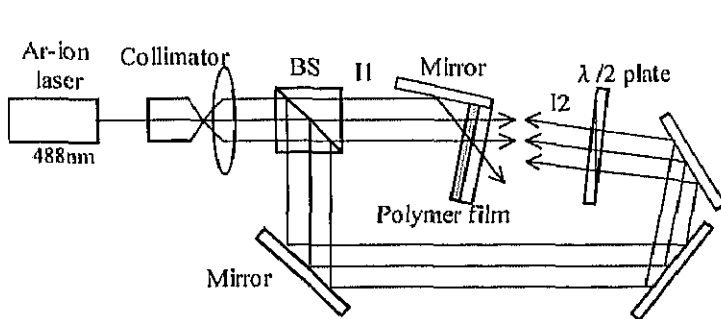
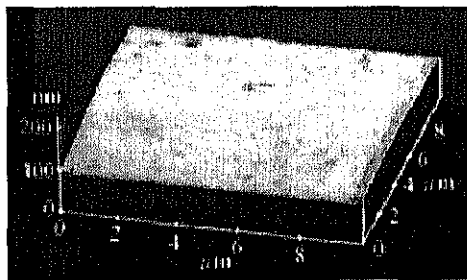
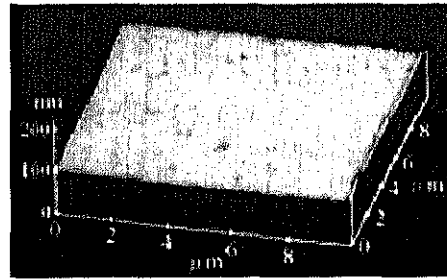


図 4.3.12 アシスト光を用いた SRG 作製光学系

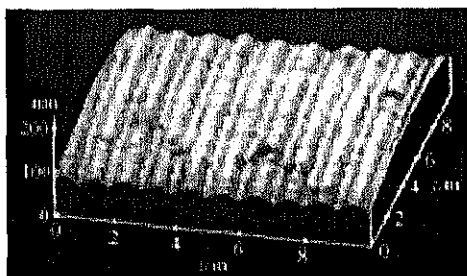
図 4.3.13 回折効率のアシスト光偏光依存性 ($I_1=50\text{mW/cm}^2$, $I_2=10\text{mW/cm}^2$)



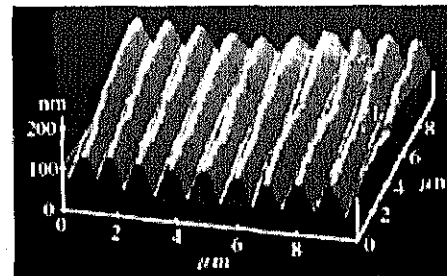
(a)アシスト光なし



(b)s 偏光アシスト



(c)円偏光アシスト(深さ約 10nm)



(d)p 偏光アシスト(深さ約 70nm)

図 4.3.14 各アシスト光における AFM 像($I_1=50\text{mW/cm}^2$, $I_2=10\text{mW/cm}^2$,記録時間 20 分)

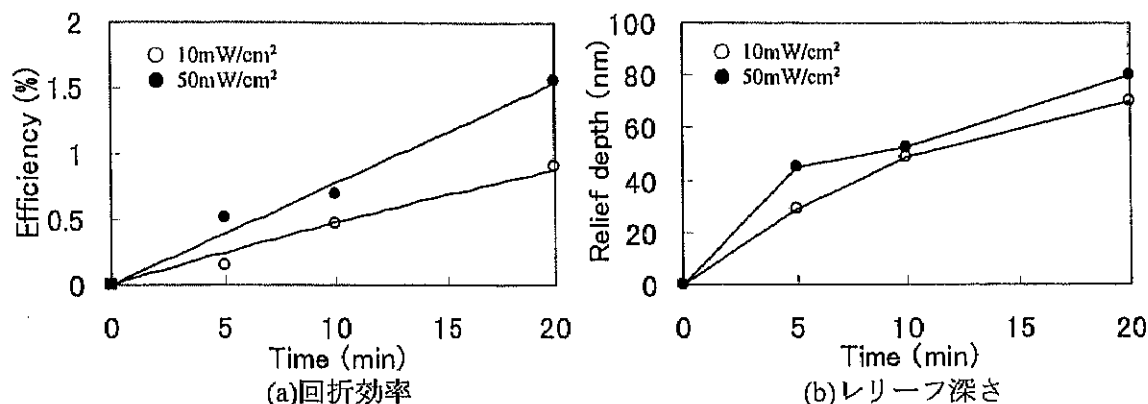


図 4.3.15 回折効率及びレリーフ深さのアシスト光強度 I_2 依存 ($I_1=50\text{mW/cm}^2$)

次に、回折効率が高かった p 偏光アシスト光を用いて、1 次回折効率とアシスト光強度 I_2 との関係を実験的に測定した。図 4.3.15(a),(b) はアシスト光強度を変えて入射した際の 1 次回折効率及びレリーフ深さの時間変化を示す。SRG の作製条件は s 偏光、 $I_1=50\text{mW/cm}^2$ 、周期約 $1\mu\text{m}$ であり、p 偏光、 $I_2=10\text{mW/cm}^2$ 又は 50mW/cm^2 のアシスト光を照射した。アシスト光強度を大きくした場合の方が大きな回折効率を得られることが分かった。しかし、レリーフ深さの変化に注目すると、その値に大きな差はアシスト光強度が大きい場合の方が多少大きい、その差は 10nm 程度であった。このようにレリーフ深さの差が小さいことから、アシスト光強度の違いによっておこる回折効率の差はレリーフ深さの差だけでなく、薄膜内でおこる光誘起異方性又は光配向による屈折率変化によるものであると考えられる。

次に、アシスト光による SRG 作製法を用いて、緑や赤色波長での SRG 作製を行った。緑色及び赤色レーザーとして波長 543nm 又は 633nm の s 偏光 He-Ne レーザーを用い、アシスト光として波長 488nm の p 偏光 Ar⁺ レーザーを用いた。記録条件は、波長 543nm では $I_1=18\text{mW/cm}^2$ 、 $I_2=18\text{mW/cm}^2$ で 30 分間記録し、波長 633nm では $I_1=185\text{mW/cm}^2$ 、 $I_2=63\text{mW/cm}^2$ で 30 分間記録した。どちらの場合も周期は約 $1\mu\text{m}$ に設定した。He-Ne レーザーによる 1 次回折効率及び AFM によるレリーフ深さはそれぞれ 0.22% 、 50nm 、 0.05% 、 16nm であり、緑又は赤色レーザー光でも SRG が作製可能であった。

s 偏光干渉縞照射時に、アシスト光を照射することで SRG が作製できるという現象は大変興味深い。メカニズムに関する興味深い提案として、Tripathy らが Optical-field gradient force model を提案している [13]。これは、グレーティングベクトルの方向に強度勾配と電場成分が存在する時に SRG が作製されるというものである。これを裏付ける実験として、Gaussian laser beam-induced surface deformation の実験を行っている [14]。アシスト光の照射による SRG の形成はこのモデルで説明可能であると考えられる。s 偏光アシスト光照射では強度勾配と電界成分の方向が一致していないため、SRG が作製されない。これに対し、p 偏光アシスト光照射では強度勾配と電界成分の方向が一致するため SRG が作製されることが考えられる。円偏光アシスト光照射時の効果は小さいが、これは p 偏光方向の電場成分の大きさに関係していると考えられる。また、干渉縞照射により光圧力が生じるためには屈折率分布が必要であるが、He-Ne レーザーを用いた干渉光では屈折率変化が生じない。この場合はアシスト光によりトランス型からシス型に光異性化した色素分子が、He-Ne レーザー照射によりシス型からトランス型に戻ることで屈折率分布が作られ、光圧力が生じると考えられる。さらに、今回の実験配置でも SRG が作製できたことから、アシスト光の入射方向は干渉縞照射方向と必ずしも一致させる必要がないことが分かった。このアシスト光照射による SRG の作製メカニズムははっきりと分かっておらず、更なる実験が必要である。

4.3.4 コロナポーリングによる回折効率及びレリーフ深さの増強

干渉縞照射による表面変調により作製される SRG は、 T_g 以上に上げると消去されるという特徴を持つことが知られている。そのため、SRG をポーリングする際は、SRG の消去温度を知る必要がある。今回、コロナポーリングを通常用いられるホットプレートではなくオープンを用いて行うため、オープン中における特性を測定した。オープンを用いたポーリング装置は第 3 章に示したのと同じである。電圧はニッケル電極と針電極間に印加され、針からコロナ放電により電荷が放出される。針からポリマーまでの距離は約 7mm に設定した。図 4.3.16 はポーリング時の温度変化と印加電圧の関係を示したものである。 V_p 、 T_p 、 τ_p はそれぞれポーリング電圧、温度、時間であり、 T_0 は室温を示す。図 4.3.17 は図 4.3.16 の条件で SRG に温度印加した際(ただし、電圧は無印加)のレリーフ深さの関係を示したものであり、AFM によって測定されたポーリング装置上での変化を示している。SRG は、膜厚約 1 μm の Poly-Orange Tom に円偏光、50mW/cm² の Ar⁺レーザーを 15 分照射して作製された。AFM によって測定された周期は約 1 μm であり、レリーフ深さは約 130nm-160nm である。熱印加時間(ポーリング時間に相当)は 20 分とした。図のように、SRG は T_g である 136 度付近で消え始め、140 度以上では完全に消去されることが分かった。ただし、オープンの特性として、設定温度からわずかに温度が上昇(設定温度+3度)した後設定温度に近づいていくため、この影響も多少あると考えられる。以上のことから、SRG のポーリングを行う際には、レリーフが消えない T_g 以下で行う必要があることが分かった。

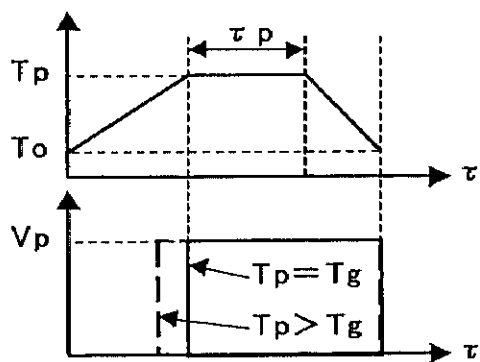


図 4.3.16 温度と印加電圧の関係

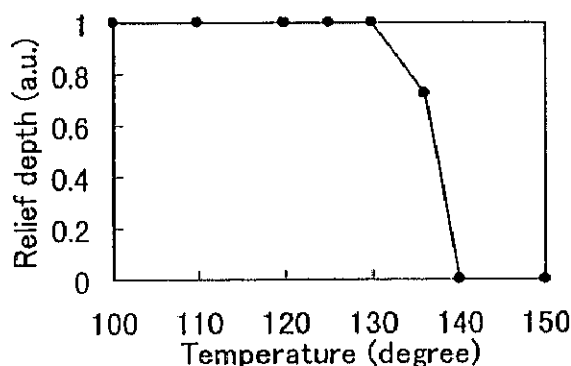


図 4.3.17 温度(T_p)とレリーフ深さの関係

次に、SRG のコロナポーリングを行った。SRG は強度 50mW/cm²、円偏光の Ar⁺レーザーを 10 分間照射して作製した。SRG の周期はすべて約 1 μm に設定した。ポーリングは印加電圧 8kV で 20 分間、温度を変えて行った。この時、図 4.3.16 に示すように、 $T_p > T_g$ の場合は SRG が消去されない 130 度付近から電圧を印加した。ポーリング温度と 1 次回折効率の関係を図 4.3.18 に示す。1 次回折率は、p、45 度、s 偏光の He-Ne レーザーを入射して測定した。ここで、p、s 偏光はそれぞれ SRG のグレーティングベクトルに垂直及び平行な方向である。100 $^{\circ}\text{C}$ 以下ではポーリング前後で回折効率に変化が見られないが、 T_g (136 $^{\circ}\text{C}$)付近又はそれ以上で劇的な 1 次回折効率の増加が観測された。この時回折率は、約 1-2% から約 40%程度まで増加した。図 4.3.17 によれば、この設定温度では SRG は熱的に消去されるはずであるが、ポーリングすることで SRG は消去されないばかりか、劇的に増強されている。このような、 T_g 以上でポーリングすることで SRG の回折効率が劇的に増加するという現象はこれまで報告されておらず、大変興味深い現象である。また、増加された SRG の回折率は偏光依存性を示し、s 偏光再生光を用いることで高い回折率が得られることが分かった。

ポーリングによる回折効率の増加原因を確認するために、AFMによりSRGの表面を測定した。測定したポーリング前後の表面図を図4.3.19(a),(b)に示す。SRGの作製条件は、円偏光、50mW/cm²、10分である。この場合の回折効率及びレリーフ深さはそれぞれ約2.2%、約130nmであった。次に、8kV、20分、141度でポーリングを行った所、回折効率及びレリーフ深さは約40%、約450nmまで増加した。しかし測定された表面において、谷の部分とがっていることから実際のレリーフ深さは450nm以上であると考えられる。このように、ポーリングによる回折効率の増加原因がレリーフ深さの増加によるものであることが確認できた。ただし、回折効率には偏光グレーティングによるものも含まれていると考えられるが、その大きさはレリーフ深さによる影響に対してかなり小さいと考えられる。

上記実験ではポーリングによりSRGのレリーフ深さが増加することは確認できたが、増強が谷の部分の減少と山の部分の上昇によっておきているかははっきりしていない。そこで、ポーリング領域と非ポーリング領域の境目の観察を行った。SRGの作製条件は円偏光、50mW/cm²、10分である。SRGの半分に耐熱テープを貼り、コロナポーリングによりSRGの増強を行った。この時のポーリング条件は、7kV、20分、141度である。図4.3.20はSRG表面をAFMによって観察した結果である。図4.3.20(a)は全体図であり、非ポーリング領域ではSRGが消去されかけているのに対し、ポーリング領域ではSRGのレリーフ深さが増加されていることが分かる。この時のレリーフ深さはそれぞれ10nm及び250nmである。また、図4.3.20(b)は境界付近を測定したものであり、非ポーリング領域からポーリング領域に行くに従ってレリーフ深さが増加していく様子(50nmから250nmまで増加)が分かる。このように、レリーフ深さの増加が谷の部分の減少と山の部分の増加によって起こっていることが分かった。

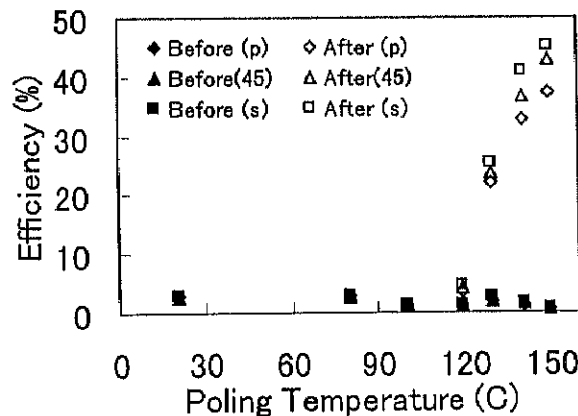


図 4.3.18 1次回折効率のポーリング温度依存

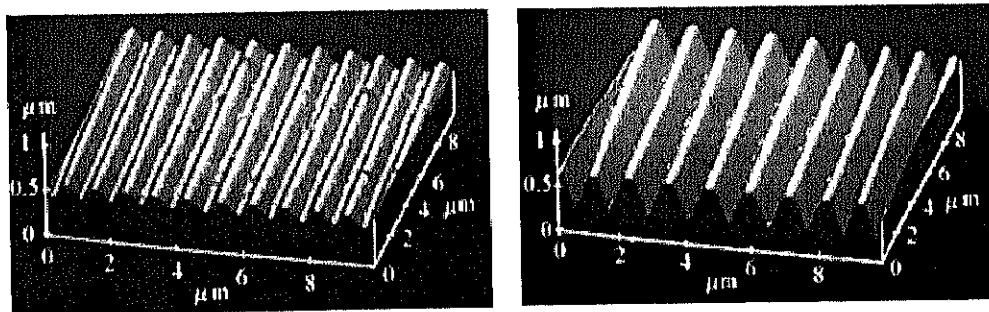


図 4.3.19 ポーリングによるレリーフ深さの変化 (a)ポーリング前 (b)ポーリング後

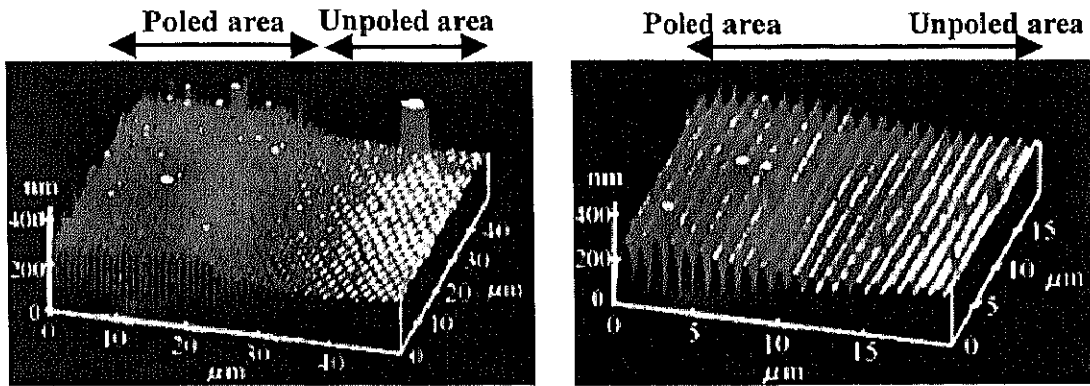


図 4.3.20 ポーリング境界の変化 (a)全体像 (b)境界付近

次に、SRG の記録条件の影響を調べた。最初、初期回折効率つまりレリーフ深さがどれくらいあれば効率よく増強されるかを調べた。SRG の作製時間とポーリング後の 1 次回折効率の関係を図 4.3.21 に示す。SRG の作製は円偏光、 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 、周期 $1\mu\text{m}$ であり、ポーリング条件は 8kV 、20 分、 141°C である。1 次回折効率は 45° 偏光の He-Ne レーザーにより測定した。図より、2 分程度の照射時間で作製された SRG の回折効率はポーリングによって十分増強できることが分かる。この時、1 次回折効率が約 0.22% から約 36.1% まで増加した。これに対して、1 分間照射して作製した SRG は 0.07% から 0.83% と増加しているがその増加率はあまり大きくない。このことから、SRG を増強するためにはある程度のレリーフ深さが必要であることが分かった。例えば、 0.22% の回折効率を持つ SRG のレリーフ深さ(理論値)は約 30nm である。ただし、この測定は限られたポーリング時間で比較しているため、長時間かければ 1 分で書込んだものでも増強可能であると考えられる。

次に、ポーリングによる増強の SRG 周期依存性を調べた。図 4.3.22 は 1 次回折効率の周期依存性を示す。SRG の作製条件は円偏光、 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 、10 分で、ポーリング条件は 8kV 、20 分、 141°C である。ポーリング前の SRG の 1 次回折効率は $1\text{-}4\%$ であり、ポーリングによりすべての周期で増強が確認された。また、SRG の周期がサブミクロンになるに従い、増強の割合が多少減少することが確認された。 $1\mu\text{m}$ 以上でも 1 次回折効率の増加割合が減少しているが、この場合 2 次回折光が生じるため一概に比較できない。結論として、サブミクロン周期の SRG でも増強できるが、多少増強されにくくなることが確認できた。

SRG ではレーザーの光配向効果により内部の状態が書込み偏光によって違っている。実際、書込み偏光の違いによる回折光の偏光依存性が報告されている。そこで、SRG の書込み偏光が増強効果に与える影響を調べた。表 4.3.1 は書込み偏光とポーリング前後の 1 次回折効率の関係を示す。SRG の作製は $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 、10 分、偏光を円、p、 45°C 、s 偏光にして書込んだ。SRG の周期は $1\mu\text{m}$ である。ポーリング条件は 8kV 、20 分、 136°C である。表に示すように、すべての書込み偏光で SRG の増強が確認された。このことは SRG の増強メカニズムが書込み偏光、つまりポリマー内部の色素分子の配向状態に依存しないことを示している。また、増強結果は、増強前の回折効率に強く依存していることが分かる。ただし、この実験では作製条件を一定にして SRG を作製しているため、増強前の 1 次回折効率に差がある。同じ回折効率を持った SRG を作製した際には、内部の偏光により増加に差があるかもしれない。

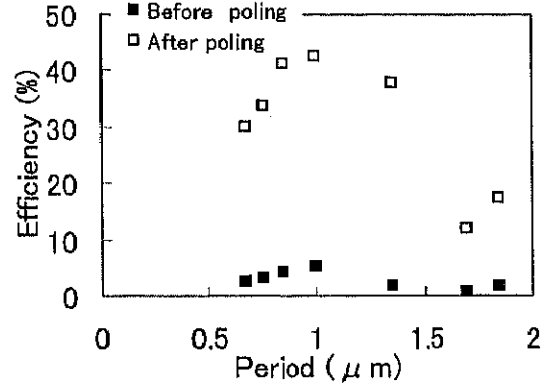
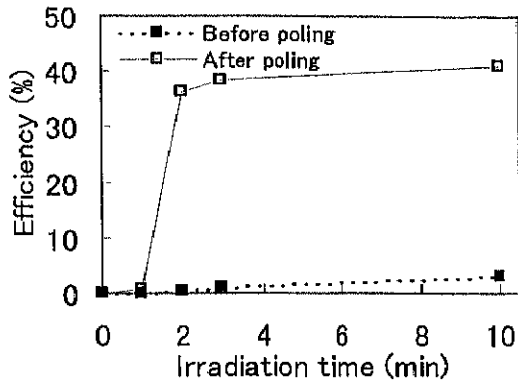


図 4.3.21 SRG の書き込み時間依存(45 度偏光) 図 4.3.22 増強の SRG 周期依存性(45 度偏光)

Polarization state of recording laser beam	Before poling	After poling
Circular polarization	8.2%	18.6%
p polarization	4.7%	10.8%
45° polarization	7.7%	17.1%
s polarization	0.02%	0.24%

表 4.3.1 違った偏光で記録された SRG の回折効率

上記実験では、絶縁テープを SRG の半分に貼ってポーリングすることで、部分的に増強できることを示した。しかし、テープをポリマーに貼ることはあまり有効な方法ではない。そこで、テープの代わりにガラス管をマスクとして SRG の部分的な増強を試みた。この場合、コロナ放電による電荷はガラス管をつきぬけることができないため、ガラス管内部のみがポーリングされる。今回、次の条件で SRG の部分的な増強を行った。SRG は波長 488nm の円偏光又は p 偏光 Ar⁺レーザーを用い、照射強度 50mW/cm²で 20 分間記録して作製した。グレーティングの周期は約 1μm であり、直径 8mm の半円型の SRG を作製した。次に、ガラス管をマスクとして SRG の半分のみをポーリングした。ポーリング条件は次の通りである。印加電圧 4.5kV、ポーリング時間 20 分、ポーリング温度 136°C である。SRG の増強を行ったサンプルの写真を図 4.3.23 に示す。この写真は横から白色光を照射してグレーティングによる反射回折光を観測したものである。ポーリング領域は、直径 10mm の円である。図から分かるように、ポーリング領域の SRG の変化は非ポーリング領域の SRG とは明らかに違っており、強い回折光が生じており白く見える。これに対し、非ポーリング領域の SRG の回折効率は低くほとんど回折光が生じていないため、SRG を書込んでいない部分の色とほぼ同じである。SRG をポーリングすることで起こるこの現象は、円偏光、p 偏光によって作製した SRG どちらにも共通であった。また、薄膜ではポーリングにより数%の散乱の増加が見られたのに対し、SRG ではほとんど変化は見られなかった。表 4.3.2 に示すように、ポーリングにより SRG の 1 次回折効率が增加することが確認された。ポーリング前後の 1 次回折効率は円偏光書込みでは 1.13% から 7.1%、p 偏光書込みでは 1.32% から 12.35% へと増加した。一方、熱印加のみによる SRG の 1 次回折効率は、円偏光で 0.36%、p 偏光で 0.17% へと減少することが確認された。

次に、ポーリング SRG 及び非ポーリング SRG のレリーフ深さを AFM により測定した。今回、コロナ放電の影響を調べるために、図 4.3.23 に示すように同一 SRG 内の数点を測定した。表 4.3.3 に AFM により測定された各点のレリーフ深さを示す。測定結果から、同じポーリング領域又は非ポーリング領域でもポーリング領域の中心から離れるに従ってレリーフ深さは小さくなっていくことが分かった。こ

の現象は円偏光書込み SRG、p 偏光書込み SRG 両方において観測された。ここで、針を用いたポーリングについて考える。針を用い場合、ポーリング領域は丸くなるとともに、ポーリングによる EO 定数は中心付近が最も大きく、中心から離れるに従って小さくなる。この変化は SRG のレリーフ深さの変化と同じである。このことから、レリーフ深さの増加量はポーリングによる分子配向の大きさ、つまり EO 定数に大きく依存していると考えられる。このように、ガラスマスクを用いてポーリングを行うことで、ポーリングによる 1 次回折効率の増強効果と熱印加による SRG の消去を同一サンプルで確認することができ、部分的な増強を行うことができた。

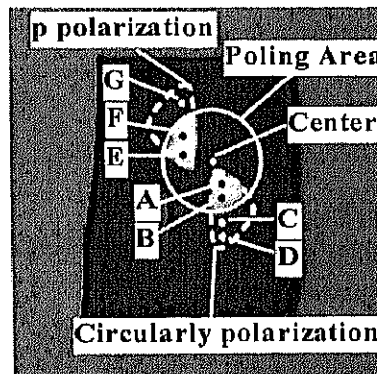


図 4.3.23 マスクを用いた SRG の増強

Writing	Before heating	After poling	After heating
Circularly polarized beam	1.13%	7.10%	0.36%
P polarized beam	1.32%	12.35%	0.17%

表 4.3.2 ポーリングによる回折効率の変化

Writing	Area	Measured point	Relief depth (nm)
Circularly polarized beam	poled area	A	200-230
		B	160-180
	unpoled area	C	22-30
		D	16-22
p polarized beam	poled area	E	160-190
		F	120-150
	unpoled area	G	21-27

表 4.3.3 AFM により測定されたレリーフ深さ

これまで、Poly-Orange Tom をコロナポーリングした際の SRG の変化について述べてきたが、このポーリングによる増強効果が Poly-Orange Tom のみの特性でないことを確かめるために、アゾ色素及びホストポリマーの構造がともに異なる DR19 を用いて特性変化を調べた。SRG の作製条件は、円偏光、50mW/cm²、10 分であり、ポーリング条件は、8kV、141℃、20 分である。ポーリング前後の 1 次回折効率の変化を表 4.3.4 に示す。DR19 上に作製した SRG でも、ポーリングにより回折効率を劇的に増加できることが確認できた。また、Poly-Orange Tom で測定されたような s 偏光の回折効率が大きいという偏光依存性も同様に観測された。これらの結果から、SRG をポーリングした際の増強効果はすべての側鎖型アゾポリマーフィルムで観測できることが分かった。

Readout beam	Before poling	After poling
p	3.5	21.0
45°	2.7	25.3
s	1.3	30.0

表 4.3.4 ポーリング前後の 1 次回折効率(DR19)

ホログラム記録や回折光学素子として利用する際、経時安定性は重要である。そこで、ポーリングした SRG の経時安定性を測定した。図 4.3.24 は He-Ne レーザーにより測定した回折効率の時間依存性を示す。サンプルの作製条件は次の通りである。SRG は円偏光、 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 、10 分で作製し、 8kV 、 141°C 、20 分でコロナポーリングを行った。最初、回折効率のわずかな減少が観測されるが、回折効率は 5000 時間後もほぼ一定であることが確認できた。直後のわずかな変化は、ポーリングにより配向された色素分子が緩和するためにおきていると考えられる。この増強後の経時安定性から、増強した SRG も SRG も同じように使えることを示している。

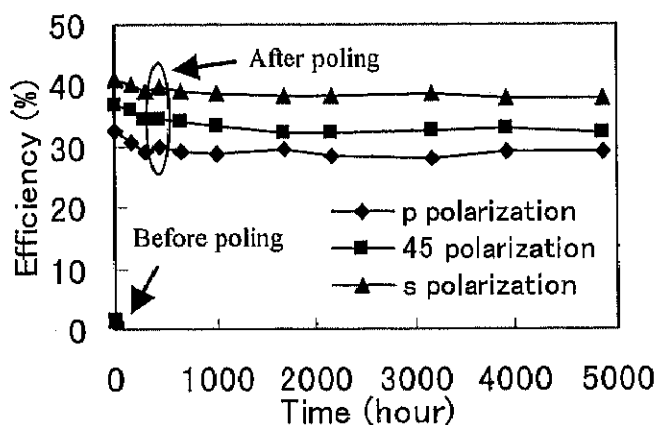


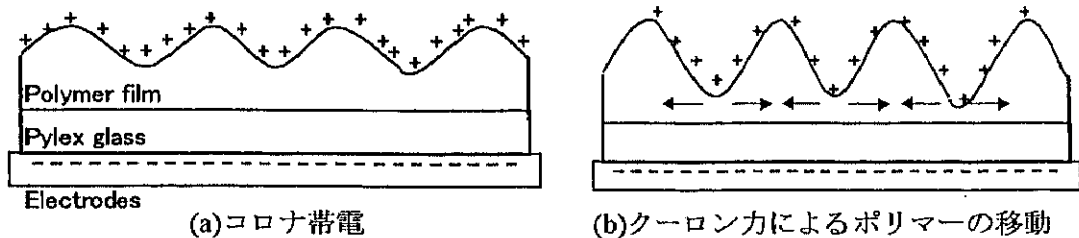
図 4.3.24 増強 SRG の経時安定性

以上の実験結果をまとめると、ポーリングによる SRG の増強効果の特徴は次のようになる。

- ・ T_g 以下では増加がおきず、 T_g 以上で劇的に増加する。
- ・ 回折効率の増加はレリーフ深さの増加による。
- ・ レリーフ深さの増加は谷の深さの増加と山の高さの増加によりおこる。
- ・ 小さな回折効率、つまりわずかなレリーフ深さがあれば増加が可能である。
- ・ 増加はポーリング条件(電圧(電荷量)、温度、時間)に依存する。
- ・ 増加は SRG の書き込み偏光に依存しない。
- ・ サブミクロン周期では増加されにくくなる。
- ・ 増加後の SRG は長時間安定である。

これらのことから、SRG のポーリングによる増強メカニズムはサーモプラスチックに似たメカニズムでできていると考えられる。図 4.3.25 は我々が予想する SRG の回折効率の増強メカニズムである。(a)のように、コロナポーリングを行うことで、コロナ放電による電荷は SRG 表面上に一様に帯電される。 T_g 以上でポリマーが柔らかくなっているため、(b)に示すようにポリマー表面の上部電荷と下部電極間に働くクーロン力によって谷の部分のポリマーが移動し、レリーフ深さは増加する。これによって、回折効率の劇的な増加が起これると考えられる。ただし、この増強効果には、ポーリングによる色素分子の配向効果など他の効果は何らかの影響を与えている可能性がある。更なるメカニズムの解明のためには、より詳細な実験が必要である。

また、SRG をポーリングした場合の電荷の振る舞いは、ポリマーフィルム中の EO 定数の分布に関係があり、EO 定数の評価にも役立つことができると考えられる。



(a)コロナ帯電 (b)クーロン力によるポリマーの移動

図 4.3.25 ポーリングによる SRG の増強メカニズム

4.3.5 透過型表面レリーフ電気光学グレーティングの作製

ITO 電極を圧着した透過型表面レリーフ EOG(TSREOG)は図 4.3.26 のように 2つの手順で作られる。1つは SRG 作製後ポーリングにより非線形性を持たせる方法で、もう 1つはポーリング後 SRG を作製する方法である。

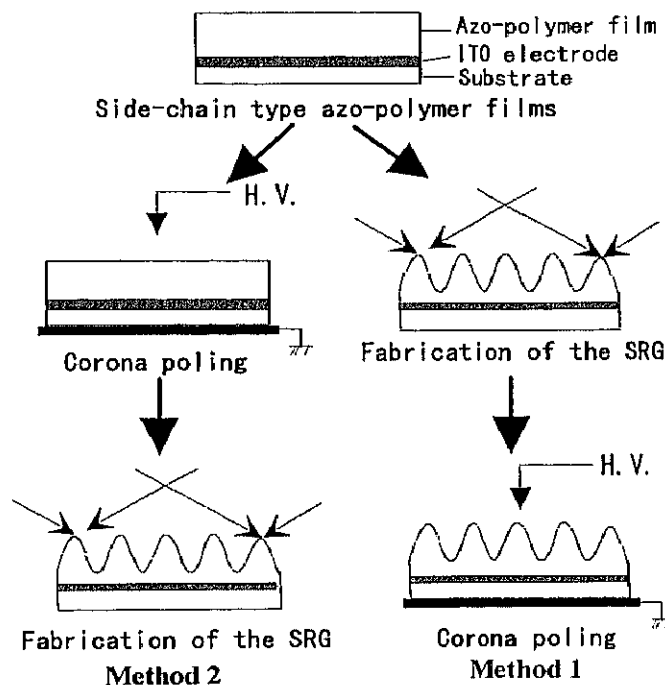


図 4.3.26 TSREOG の作製手順

最初、Method.1 により TSREOG の作製を行った。 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ の円偏光レーザーを 30 分間照射して SRG (周期約 $1\mu\text{m}$) を作製し、設定温度 136 度、印加電圧 7kV で 20 分間ポーリングを行った。EO 効果による変調を確認するために、図 4.3.27(a)の光学系を用いて 1 次回折光の変調を行った。SRG への電圧印加は、図 4.3.27(b)のように SRG 上下間に印加された。図 4.3.28(a)は 1 次回折光(効率 12.1%)の変調効率の電圧依存性を示す。変調効率は印加電圧に対して線形であり、 1kHz 、 30Vp-p の印加電圧で 1.45% の変調が確認された。また、ポーリングしていないサンプルでは、トランス-シスの光異性化による光配向が生じる可能性があるが、この場合は分子の配向がそろっていても分極の方向がそろっていないため、EO 効果による変調を確認することができなかった。また、この光配向の効果により回折効率に偏光依存性を生じる可能性があるが、図 4.3.28(b)のように回折効率、変調効率にほとんど偏光依存性が生じないことが確認できた。作製条件は上記と同じである。 0 度及び 90 度はそれぞれグレーティングベクトルに垂直及び水平な方向(書込みの s 偏光、p 偏光に相当する)を表す。この理由は、ポーリングによって分極が膜厚方向に向けられるためだと考えられる。

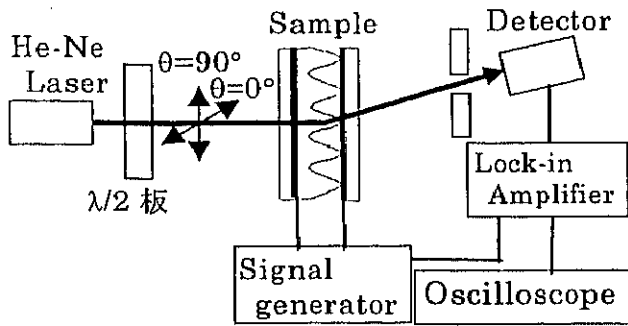
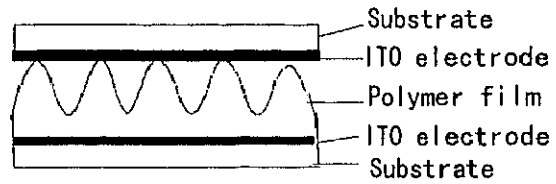


図 4.3.27(a) 変調光学系



(b) TSREOG の構造

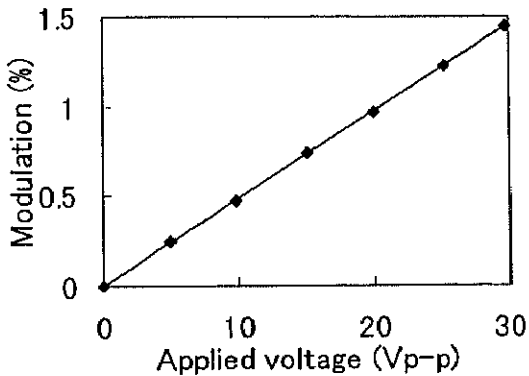
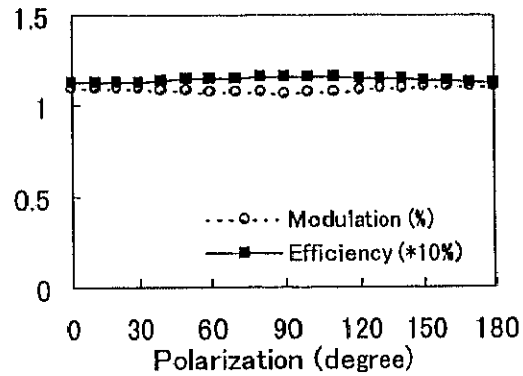


図 4.3.28(a) 1次回折光の変調 (1kHz)



(b)透過型の偏光依存性 (30Vp-p, 1kHz)

次に、Method.2により TSREOG の作製を行った。設定温度 136 度、印加電圧 8kV で 20 分間ポーリングしたサンプルに SRG を書込むことで EOG の作製を行った。ただしこの際、100mW/cm² のレーザー光照射によってポーリングが約 10 分で消去されることから、書込み時間は 10 分間とした。50mW/cm² の円偏光、p 偏光レーザーを 10 分間照射して作製した SREOG の変調結果を図 4.3.29(a),(b)に示す。変調光学系及び TSREOG の構造は上記と同じである。He-Ne レーザーにより測定された 1 次回折効率率は円偏光書込みで 1.2%、p 偏光書込みで 1.4%であり、1kHz、30Vp-p の印加電圧による変調効率、円偏光書込みでは 2.25%、p 偏光書込みでは 1.97%であった。このように、2 つの方法で TSREOG を作製できることが確認できた。

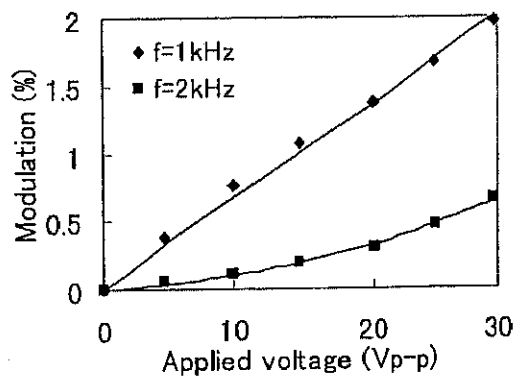
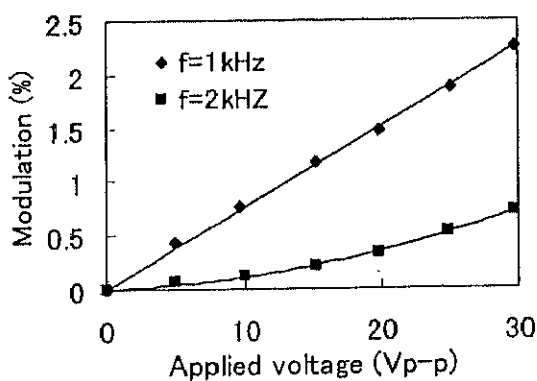


図 4.3.29 1 次回折光の変調結果 (a)円偏光書込み (b)p 偏光書込み

ここで、今回作製した図 4.3.30 の構造を持つ TSREOG の変調理論について考える。まず、Method.1 により作製した TSREOG の EO 効果による変調について考察する。SREOG では、コロナポーリングにより分極は縦方向に揃えられており、電圧は ITO 電極を圧着することで分極と同じ方向に印加されている。この場合、空気層が存在するため、ポリマーへの印加電界は縦方向ばかりでなく横方向の成分を持つことになる。図 4.3.31 は SREOG の電位分布を示したものである。この計算は Poisson 方程式を解く静電場シミュレーター(MATLAB)を用いた。ここで、シミュレーション条件は次の通りである。膜厚:1 μm 、レリーフ深さ:0.3 μm 、周期:1 μm 、ポリマー及び空気の比誘電率:3.1、印加電圧:15V である。図において、線間隔は 1 V の電位を示している。シミュレーション結果より、横方向の電界成分も持つことが分かる。

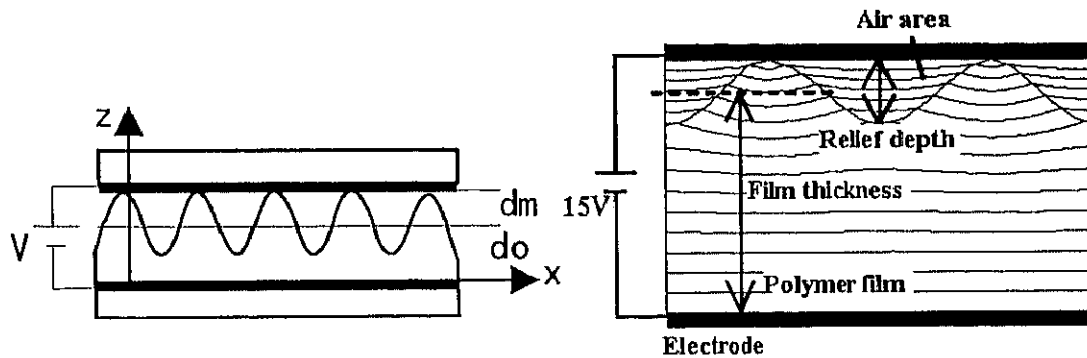


図 4.3.30 TSREOG の構造

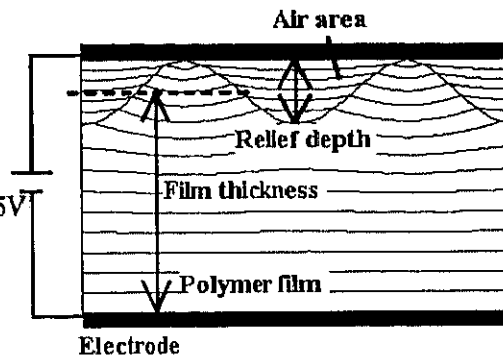


図 4.3.31 電位分布

図 4.3.32 はポーリングにより作製されるポリマー中の屈折率楕円体を示す。ここで、Z 方向、X 方向の電界に対する屈折率楕円体の変化について考える。

光が Z 方向に入射された時、Z 方向の電場に対する屈折率楕円体の変化は、

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} = 1 \quad (4.3.15)$$

となる。ここで、 n_x 、 n_y は X 方向及び Y 方向の屈折率であり、次式で表される。

$$n_x = n_y = n_o + \Delta n_{EO} = n_o + \frac{r_{13} n_o^3 E_z}{2} \quad (4.3.16)$$

ここで、 n_o は初期屈折率、 Δn_{EO} は EO 効果による屈折率変化、 r_{13} は X 方向の EO 定数である。これに対して、X 方向の電界に対する屈折率楕円体の変化は、

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} = 1 \quad (4.3.17)$$

となり、X 方向の電界では屈折率変化は生じないことが分かる。よって、変調では Z 方向のみの電界を考慮すれば良いことになる。

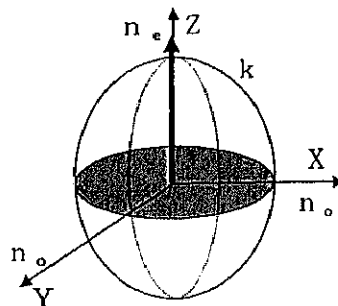


図 4.3.32 屈折率楕円体

SREOG では、変調が起こるためには電氣的に位相差をつける必要がある。EO 効果による位相差は次の2つの効果によって起こると考えられる。

A. ポリマーフィルムへの印加電界が不均一である。

B. ポリマーフィルム中で EO 定数の分布が不均一である。

Aに関しては、特殊な電極構造を用いており電極間に空気層が存在するため、SRG の山と谷で印加電場が不均一であることは明らかである。実際に、ポリマーにかかる印加電界を求める。ここでは、X 方向への電界成分が小さいため、電圧はほぼ Z 方向に印加されるとして解く。ポリマー層の厚さ、空気層の厚さを次のように置く。

$$d_p(x) = d_0 + d_m \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \quad (4.3.18)$$

$$d_a(x) = d_m - d_m \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \quad (4.3.19)$$

電磁気学の関係式より

$$E_p(x)d_p(x) + E_a(x)d_a(x) = V \quad (4.3.20)$$

$$E_p(x)\epsilon_p = E_a(x)\epsilon_a = E_a(x) \quad (4.3.21)$$

が成り立つ。ここで、 $E_p(X)$ 及び $E_a(X)$ はポリマー及び空気への印加電界である。よって、ポリマーへの印加電界 $E_p(X)$ は、

$$E_p(x) = \frac{V}{d_p(x) + \epsilon_p d_a(x)} = \frac{V}{d_0 + \epsilon_p d_m + d_m(1 - \epsilon_p) \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right)} \quad (4.3.22)$$

となる。ポリマー薄膜への印加電界分布を図 4.3.33 に示す。この計算は次の条件により行った。 $V=15V$ 、 $d_0=1\mu\text{m}$ 、 $d_m=0.15\mu\text{m}$ 、 $\epsilon_p=2.56$ 。ポリマーへの印加電界は部分的に異なっており、位相差は印加電場の差によって起こることが分かる。

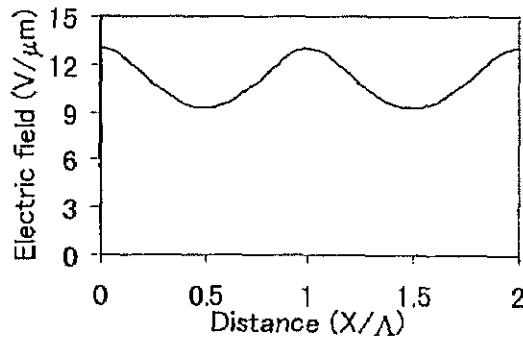


図 4.3.33 ポリマーフィルムへの印加電界分布

効果 2 に関しては、コロナポーリングを使っているため分極分布に差が生じる可能性がある。一般に、コロナポーリングによりポーリングされる表面構造は平らである。コロナ放電の割合は針とポリマー薄膜表面との距離に比例し、距離が近いほどこの割合は大きい。ゆえに、針の真下の EO 定数が大きくなる。しかし、この表面に細かい周期を持つレリーフ構造でのコロナ放電の分布に関しては報告されていない。我々は、表面レリーフが存在するためコロナ放電は一様でないと考え、SRG をポーリングする場合、EO 定数の分布として次の3つの場合が考えられる。

- a. EO 定数はポリマー内で一定 (仮定 1)
コロナ放電は一樣で、表面レリーフ構造が無視できる。
- b. 薄い部分の EO 定数が大きい (仮定 2)
コロナ放電は膜厚が薄い部分に落ちやすい。 (仮定 2.1)
コロナ放電は一樣だが、表面レリーフ構造が無視できない。 (仮定 2.2)
- c. 厚い部分の EO 定数が大きい (仮定 3)
電荷が針から近い部分に集まりやすい。

それぞれについて理論と実験値との比較からポリマー内部の分極分布を考える。

- a. EO 定数がポリマー内で一定の場合 (仮定 1)

コロナ放電が一樣で表面レリーフの存在が無視できる場合、ポリマー中における EO 定数は一定となる。よって、ポリマー中の EO 定数及び屈折率変化は次式であらわすことができる。

$$r(x) = r_{13} \quad (4.3.23)$$

$$n(x) = n_o + \Delta n = n_o + \frac{r_{13} n_o^3 E_p(x)}{2} \quad (4.3.24)$$

よって、ポリマー通過後の位相変化 ($d+d_m$ の位置) は、

$$\phi(x) = kn(x)d_p(x) + kd_o(x) = kn_o d_o + kd_m + k(n_o - 1)d_m \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) + \frac{k}{2} r_{13} n_o^3 E_p(x) d_p(x) \quad (4.3.25)$$

となる。ここで、第 1-3 項は表面レリーフによる位相変化を、第 4 項は電界による位相変化を表している。電界による位相変化は次のようになる。

$$\phi_E(x) = \frac{k}{2} r_{13} n_o^3 V \frac{d_o + d_m \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)}{d_o + \varepsilon_p d_m + d_m(1 - \varepsilon_p) \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)} \quad (\text{real}) \quad (4.3.26)$$

この場合、解析的に解くことはできず、数値解析によらざるおえない。もし、位相変化をコサイン関数を使って表せるならば、回折効率の変化はベッセル関数を使って計算することができる。そこで、次の 2 つの近似を用いる。まず、 $d_o > d_m$ として近似を行うと、式(4.3.26)はコサイン関数を使って表せる。

$$\phi_{E0}(x) = \frac{k}{2} r_{13} n_o^3 V \frac{d_o(d_o + \varepsilon_p d_m) + \varepsilon_p d_m(d_o + d_m) \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)}{(d_o + \varepsilon_p d_m)^2} \quad (\text{ap.1}) \quad (4.3.27)$$

また、式(4.3.26)のコサインフィッティング近似曲線を使って表すと、次のようになる。

$$\phi_{E0}(x) = \frac{k}{2} r_{13} n_o^3 V \frac{d_o - d_m + \varepsilon_p d_m + \varepsilon_p d_m \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right)}{d_o + (2\varepsilon_p - 1)d_m} \quad (\text{ap.2}) \quad (4.3.28)$$

図 4.3.34(a),(b)は実際の位相変化(式 4.3.26)と近似曲線(式 4.3.27,式 4.3.28)を比較したものである。条件として、 $d_o = 1\mu\text{m}$ 、 $d_m = 0.15\mu\text{m}$ 、 $\varepsilon_p = n^2 = 2.56$ とした。どちらの近似もコサインで表されているが、通常近似(ap.1)を用いた場合振幅が実際の値に比べて小さくなってしまふ(この場合の誤差は約 3%)。回折効率の変化は振幅で決まることから近似曲線を用いる ap.2 を用いる方がより近い値が得られると考えられる。この近似を用いることでレリーフによる位相変化と電界による位相変化をベッセル関数で表すことができ、解析的に解くことができる。以後この近似 2 を用いて考察を行う。

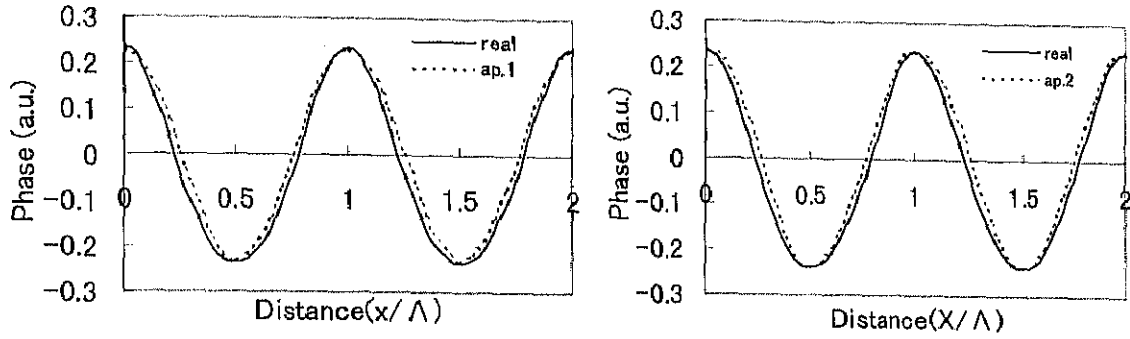


図 4.3.34 (a)厳密解と近似 1 の関係

(b)厳密解と近似 2 の関係

b. 薄い部分の EO 定数が大きい場合

(a) 仮定 2.1

コロナ放電が薄い部分に落ちやすいと考えると、薄い部分から厚い部分になるにしたがって EO 定数は小さくなる。表面構造から EO 定数の分布は、正弦的に変化していると考えられる。この場合、厚い部分の EO 定数はほとんど 0 と見なすことができる。よって、ポリマー中の EO 定数及び屈折率は次式で表すことができる。ここで、 $n_H = n_L = n_0$ と仮定した。

$$r(x) = r_m - r_m \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (4.3.29)$$

$$n(x) = n_0 + \Delta n = n_0 + \frac{r(x)n_0^3 E_p(x)}{2} \quad (4.3.30)$$

よって、電界による位相変化は次のようになる。

$$\phi_E(x) = \frac{k}{2} r_m n_0^3 V \frac{\left(d_0 + d_m \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)\right) \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)\right)}{d_0 + \varepsilon_p d_m + d_m (1 - \varepsilon_p) \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)} \quad (\text{real}) \quad (4.3.31)$$

上記近似を使って EO 効果による位相変化を求めると次のようになる。

$$\phi_{E0}(x) = \frac{k}{2} r_m n_0^3 V \frac{d_0 - d_m - (d_0 - d_m) \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)}{d_0 + (2\varepsilon_p - 1)d_m} \quad (\text{ap.2}) \quad (4.3.32)$$

(b) 仮定 2.2

コロナ放電が一様に落ち、かつ表面レリーフ構造が無視できない場合、薄い部分が強くポーリングされる。厚い部分になるにしたがって EO 定数は小さくなるため、ポリマー中の EO 定数の分布は、

$$r(x) = r_0 - r_m \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (4.3.33)$$

となる。ここで、コロナポーリングの割合は印加電界に比例することを考慮すると、式における EO 定数の比は $r_m/r_0 = d_m/d_0$ の関係を用いて表すことができる。よって電界による位相変化は、次のようになる。

$$\phi_E(x) = \frac{k}{2} r_0 n_0^3 V \frac{\left(d_0 + d_m \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)\right) \left(1 - \frac{d_m}{d_0} \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)\right)}{d_0 + \varepsilon_p d_m + d_m (1 - \varepsilon_p) \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)} \quad (\text{real}) \quad (4.3.34)$$

また、上記近似を使うと、EO 効果による位相変化は、次のようになる。

$$\phi_{EO}(x) = \frac{k}{2} r_0 n_0^3 V \frac{(d_0 - d_m)(d_0 - \varepsilon_p d_m) + (d_0 - d_m)(\varepsilon_p - 1)d_m \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)}{d_0(d_0 + (2\varepsilon_p - 1)d_m)} \quad (\text{ap.2}) \quad (4.3.35)$$

c. 厚い部分の EO 定数が大きい場合 (仮定 3)

コロナ放電が針から近い部分に集まりやすいと考えると、厚い部分から薄い部分になるにしたがって EO 定数は小さくなる。表面構造からその大きさの変化は、正弦的に変化していると考えられる。この場合、薄い部分の EO 定数はほとんど 0 と見なすことができる。よって、ポリマー中の EO 定数は、

$$r(x) = r_m + r_m \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right) \quad (4.3.36)$$

となる。よって、電界によるポリマー通過後の位相変化 ($d_0 + d_m$ の位置) は次のようになる。

$$\phi_E(x) = \frac{k}{2} r_m n_0^3 V \frac{\left(d_0 + d_m \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)\right) \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)\right)}{d_0 + \varepsilon_p d_m + d_m(1 - \varepsilon_p) \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)} \quad (\text{real}) \quad (4.3.37)$$

上記近似を使うと、EO 効果による位相変化は次のようになる。

$$\phi_{EO}(x) = \frac{k}{2} r_m n_0^3 V \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi x}{\Lambda}\right)\right) \quad (\text{ap.2}) \quad (4.3.38)$$

変調原理として、上記 3 つの場合を考えた。そこで、実験値から EO 定数を導き、その値から変調原理について考察する。コサイン近似を使った TSREOG の 1 次回折効率 は次式で表される。

$$\eta_1 = J_1^2(\phi_0 + \Delta\phi_{EO}) \quad (4.3.39)$$

ここで、 ϕ_0 は SRG による初期位相差、 $\Delta\phi_{EO}$ は EO 効果による位相差である。実験によって測定された変調効率 m は次式で表される。

$$m = \frac{\Delta\eta_1}{\eta_1} = \frac{J_1^2(\phi_0 + \Delta\phi_{EO}) - J_1^2(\phi_0 - \Delta\phi_{EO})}{J_1^2(\phi_0 + \Delta\phi_{EO})} \quad (4.3.40)$$

図 4.3.35 は 1 次回折効率の変調の様子を示す。実験による実際の測定値は $\eta_1(\phi_0)$ 、 $\eta_1(\phi_0 + \Delta\phi_{EO}) - \eta_1(\phi_0 - \Delta\phi_{EO})$ の 2 値である。ここで、 $\Delta\phi_{EO}$ による η_1 の変化は小さいため、 η_1 と ϕ の関係は線形と見なすことができる。よって、実験での変調は、 $\eta_1(\phi_0 + \Delta\phi_{EO}) = \eta_1(\phi_0) + (\eta_1(\phi_0 + \Delta\phi_{EO}) - \eta_1(\phi_0 - \Delta\phi_{EO}))/2$ の関係を用いて求めている。実験値からレリーフ深さと EO 定数を計算した。実験値 $\eta_1 = 0.121$ 、 $n = 1.6$ 、 $m = 0.0145$ を用いると、レリーフ深さは $0.25\mu\text{m}$ となる。EO 定数はそれぞれ次のようになる。

仮定 1: $r_{13} = 49.7\text{pm/V}$ 、仮定 2.1: $r_{\text{max}} = 98.2\text{pm/V}$ 、仮定 2.2: $r_{\text{max}} = 36.4\text{pm/V}$ 、仮定 3: $r_{\text{max}} = 21.0\text{pm/V}$
 ここで、 r_{max} はポリマーフィルム中における EO 定数の最大値である。

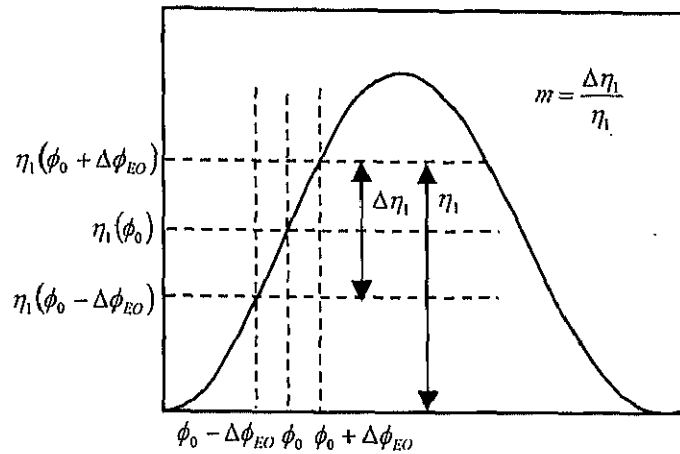


図 4.3.35 1 次回折効率の変調

Ar⁺レーザー光の強度が 50mW/cm²、照射時間が 30 分の時、AFM によって測定された SRG のレリーフ深さは約 300nm であった。1 次回折効率より計算されたレリーフ深さは 0.25μm であり、実験値とほぼ一致しているといえる。ポリマー中の EO 定数の分布において、3 つの条件を考えた。これらの条件は、コロナ放電による電荷分布に関係がある。EO 定数の計算結果において、3 つの条件での r₃₃ は 100pm/V を超えてしまう。仮定 3 の条件での r₃₃ は 63pm/V である。レーザー光の偏光回転から以前測定した EO 定数 (r₃₃) は波長 632.8nm で 26.4pm/V であった。しかし、この測定では Al 蒸着が必要なことから、実際の測定は約 2 時間後に行った。ここで EO ポリマーの特性を考えると、ポーリング後数時間は r 定数が急激に減少する。よって、測定値はある程度減少した後の値である。これに対して、SREOG の測定はポーリング直後に行っており、EO 定数は高い状態にある。しかし、使用した材料の色素濃度を考えると、EO 定数は 100pm/V を超えることはない。よって、仮定 1、仮定 2.1、仮定 2.2 は間違いであると考えられる。ポーリング後すぐに測定された EO 定数は 50-60pm/V である可能性はある。ゆえに、仮定 3 は現実にはありうる値であると考えられる。これらの結果を総合すると、コロナ放電は針から近い場所に落ちやすいと考えられる。しかし、この結果は 4.3.4 のポーリングによる SRG の増強メカニズムの考察結果とは異なる。この原因としては理論仮定の誤り、SRG のレリーフ深さの実測定ミスなどが考えられる。これに関してはさらに実験が必要である。

次に、図 4.3.26 の Method.2 で作製した TSREOG の EO 効果による変調について考える。SRG の作製過程が光圧力によって徐々に表面が移動することで起こることを考えると、光照射強度の弱い部分のポリマー中では非線形性が残っており、また強度の強い部分ではポリマーの移動とともに、その内部では熱的効果による非線形性の消失が起こっていると考えられる。そのため、この場合の変調が起こる要因としては、レリーフの高い部分の位相変化のみで起こっていると考えられる。この場合、1 次回折効率変調は上記仮定 3 に相当し、EO 効果による位相変化として式(4.3.38)が成り立つ。実験値より、r₁₃ を逆算する。η₁=0.0122、m=0.0225 の場合、2d_m=0.0745μm、r_{max}=8.5pm/V となる。この EO 定数は現実的な値である。

4.3.6 反射型表面レリーフ電気光学グレーティングの作製

Al蒸着を行った反射型の表面レリーフ EOG(RSREOG)は図 4.3.36 のような2つの手順によって作製した。1つは SRG をコロナポーリングした後 Al を蒸着する方法であり、もう1つは Al 蒸着後コンタクトポーリングを行う方法である。

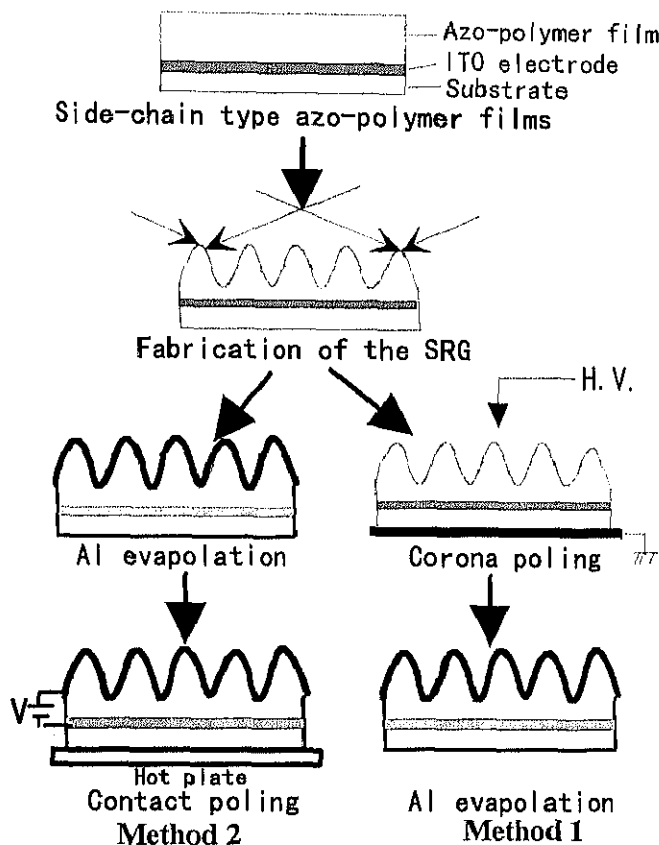


図 4.3.36 RSREOG の作製手順

最初、Method.1 による RSREOG の作製を行った。ポーリングしたサンプルに Al を蒸着し、RSREOG を作製した。SRG は 50mW/cm^2 の円偏光レーザーを 30 分間照射して作製した。SRG の周期は約 $1\mu\text{m}$ である。ポーリングは 136°C で 8kV の電圧を 20 分間印加して行った。図 4.3.37(a)の光学系を用いて、1 次回折光の変調を行った。図 4.3.37(b)は RSREOG の電極構造である。電圧は正弦型の Al 電極と平面 ITO 電極間に印加した。この時 Al 電極は反射ミラーとしても利用する。 1kHz 、 30Vp-p の交流電圧を印加した際の 1 次回折光の回折効率と変調効率の偏光依存性を図 4.3.38(a)に示す。0 度(グレーティングベクトルに垂直な方向)及び 90° 度(グレーティングベクトルに平行な方向)は、それぞれ s、p 偏光を示す。高い回折効率は s 偏光で得られ、最大回折効率は 16% である。また、s 偏光と p 偏光入射による回折効率の比(η_s/η_p)は、 $\eta_s/\eta_p=16$ である。Al 電極側から垂直入射した場合の回折効率の偏光依存性を図 4.3.38(b)に示す。1 次回折効率の偏光依存性において、基板側から入射した場合に比べてより強い偏光依存性が確認された。s 偏光と p 偏光の回折効率の比は、 $\eta_s/\eta_p=16$ である。よって、RSREOG の偏光依存性は正弦的な Al 蒸着 SRG に強く依存していると言える。一方、高変調効率は p 偏光入射において得られ、最大変調効率は約 1.3% である。また、p 偏光と s 偏光の変調効率の比は $m_p/m_s=126$ である。変調を変調効率で表した場合、見た目上変調が大きくなる場合がある。つまり、変調の大きさが同じである場合、より小さな回折効率における変調が変調効率として大きくなる。ゆえに、測定値を図 4.3.38(a)に示す。

これより、偏光が 0° から 90° になるに従い、回折効率が減少しているのに変調は大きくなっていることが分かる。ゆえに、p 偏光入射時に高い回折効率が得られることが確認できた。ただし、この強い偏光依存性は SRG の周期とグレーティングの深さによって異なる特性を示す。実際に測定したサンプルでは p 偏光及び s 偏光入射による回折効率はほぼ同じである特性も観測されている。ただし、この場合でも p 偏光での変調効率が大きいという特性は変わらなかった。また、Al 蒸着側から入射した場合、p 偏光の回折効率が小さくなるという特性も上記結果と同じであった。

ここで、この偏光依存性がこの特殊な電極及びミラー構造によるものであることを確認するため、図 4.3.39(a)のような構造を持った Al 電極圧着 RSREOG の偏光依存性を測定した。SREOG の作製条件は上記実験の場合と同じである。図 4.3.39(b)は 1 次回折効率及び変調効率の偏光依存性を示したものである。SREOG には 1kHz、30Vp-p の交流電圧を印加した。この結果、回折効率及び変調効率どちらにおいても偏光依存性は確認されなかった。このことから、偏光依存性は特殊な電極及びミラー構造によるものであることが確認できた。

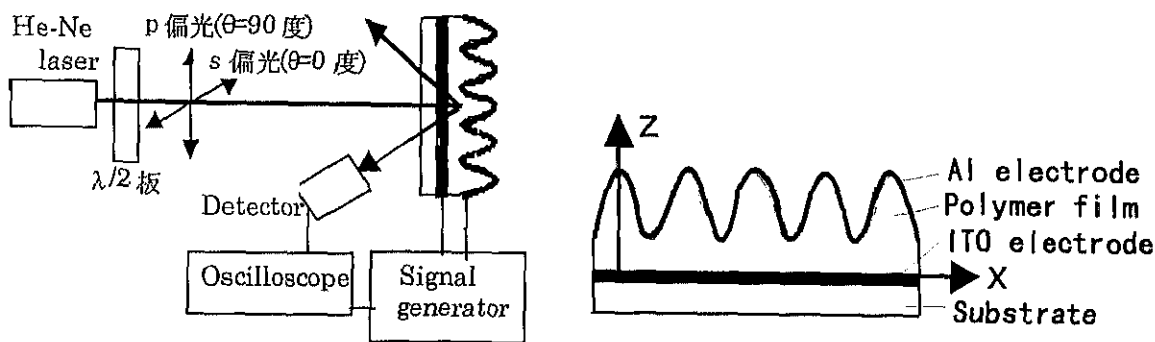


図 4.3.37 (a)光学系

(b)RSREOG の電極構造

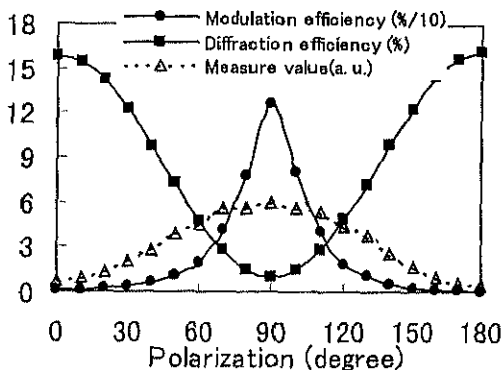
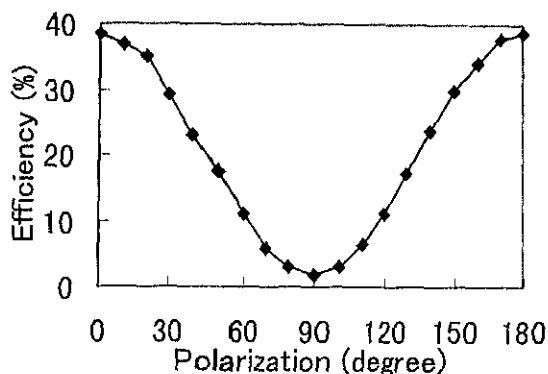


図 4.3.38 (a)Al 蒸着側入射



(b)基板側入射 (15V、1kHz)

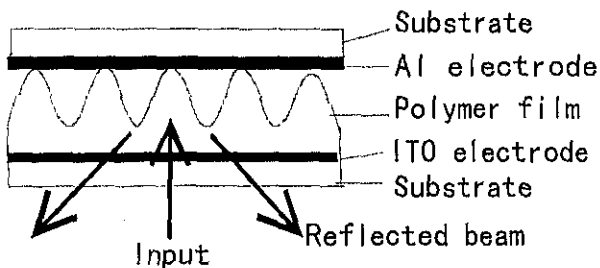
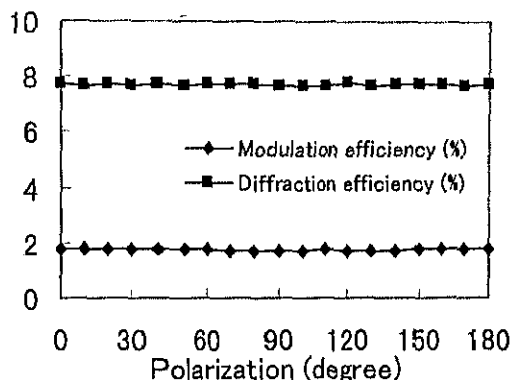


図 4.3.39 (a)電極構造 (Al 電極圧着反射型)



(b)偏光依存性 (30Vp-p,1kHz)

次に、周期約 $1.2\mu\text{m}$ である RSREOG の変調効率及び回折効率の入射角依存性を測定した。図 4.3.40 (a),(b)はそれぞれ変調効率及び回折効率の測定結果である。測定結果より変調効率が大きくなる点が周期的に存在することが確認できた。また、入射角を変えても常に p 偏光の変調が大きいことが分かった。この変調効率のピーク値を見ると、一方向に回転（左回り）していくと次第に大きくなっていく。この原因としては、一方向に回転することで横方向の電場成分が大きくなり、 r_{33} の効果が大きくなるためだと考えられる。図 4.3.41 に -7 度のサンプル傾きで測定した変調効率の偏光依存性を示す。この時の 1 次回折効率は約 1.5% である。この場合も 1 次回折効率及び変調効率に偏光依存性が観測される。s 偏光と p 偏光の変調効率の比は 7.9 と大きい値を示す。また、変わった特性として、1 次回折効率を小さくすることで高い変調効率を得られることが確認できた。1kHz、30Vp-p の電圧が印加された時、1 次回折効率に対する変調率は 1 次回折効率が 5.8% の時約 23.6% で、1.5% の時約 55% であった。図 4.3.42(a),(b) に 1 次回折効率が 1.5% の時の電圧依存性とオシロスコープで観察された変調波形を示す。変調は電圧に対して線形ではなく、非線形な応答を示している。これは、変調が大きくなり線形領域から外れてしまったために起こったと考えられる。オシロスコープにより観察された変調波形は、上部信号が変調信号を、下部信号が印加電圧を示す。図のように変調波形は正弦波が多少崩れた形をしている。1 次回折効率を小さくすることで高い変調効率を得られる原因は、DC 成分が小さくなることで見かけ上のコントラストが大きくなるためだと考えられる。また、電圧依存性に注目すると、変調効率が約 55% と高くなると非線形な電圧依存性が観測された。

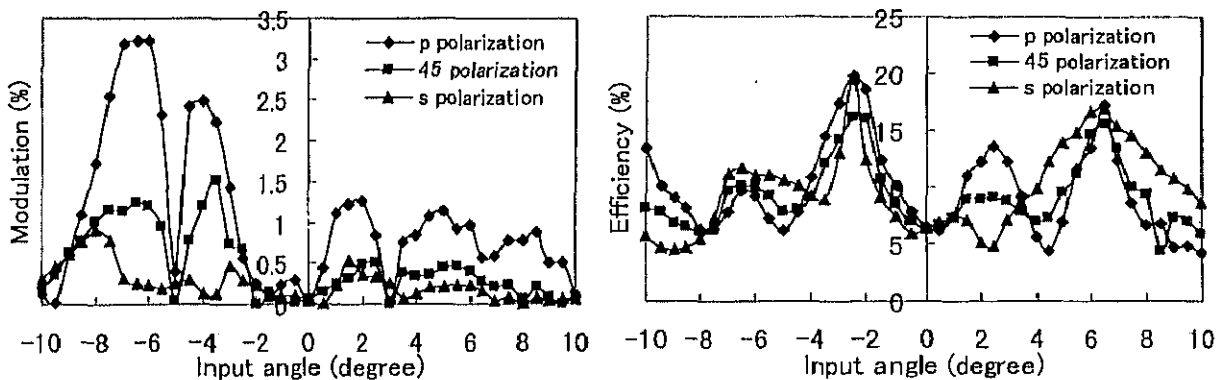


図 4.3.40 (a)変調効率の入射角依存性 (b)回折効率の入射角依存性

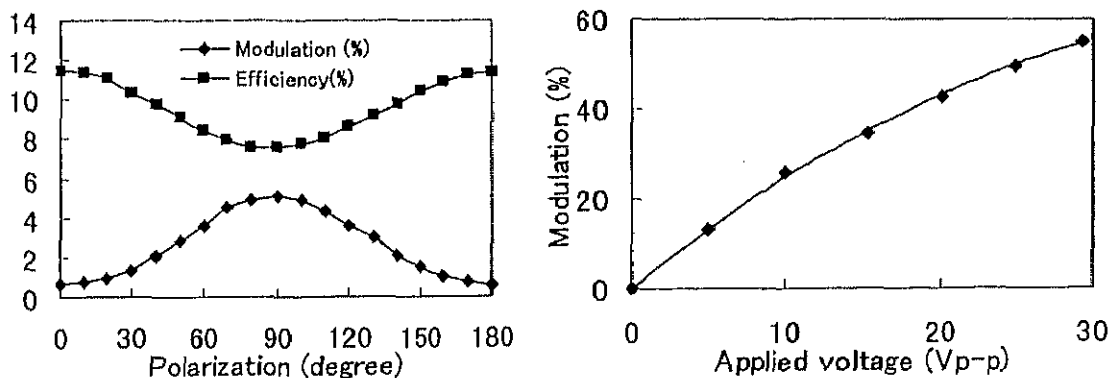


図 4.3.41 電圧依存性 (1 次回折効率:1.5%) 図 4.3.42(a) 偏光依存性 (1 次回折効率:1.5%)

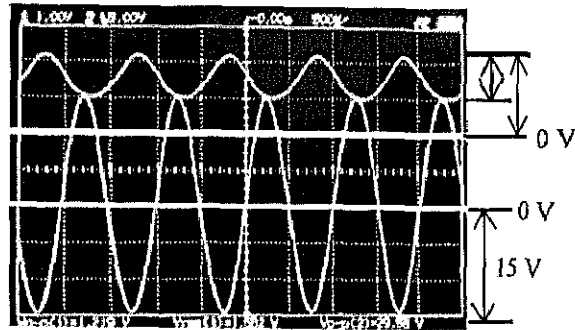


図 4.3.42(b) 変調波形(上部信号:変調信号、下部信号:入力信号)

次に、Method.2によりRSREOGの作製を行った。 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 、円偏光の Ar^+ レーザーを30分間照射して作製したSRGにAlを蒸着し、コンタクトポーリングを用いてポーリングを行った。この際、サンプルは136度に暖め、30Vの電圧を印加した。図4.3.37の光学系を用いて、1次光の変調を行った。図4.3.43(a)は1次回折効率及び変調効率の入射偏光依存性を示したものであり、コロナポーリングの場合と同じように回折効率及び変調効率に偏光依存性が観測された。また、この場合もp偏光を入射した時のほうが変調効率は大きかった。図4.3.43(b)はp偏光を入射した際の印加電圧依存性を示したものである。この時の1次回折効率は7%であった。1kHz、30Vp-pの電圧印加時の変調効率は約1.8%であり、また線形な電圧依存性が観察できた。

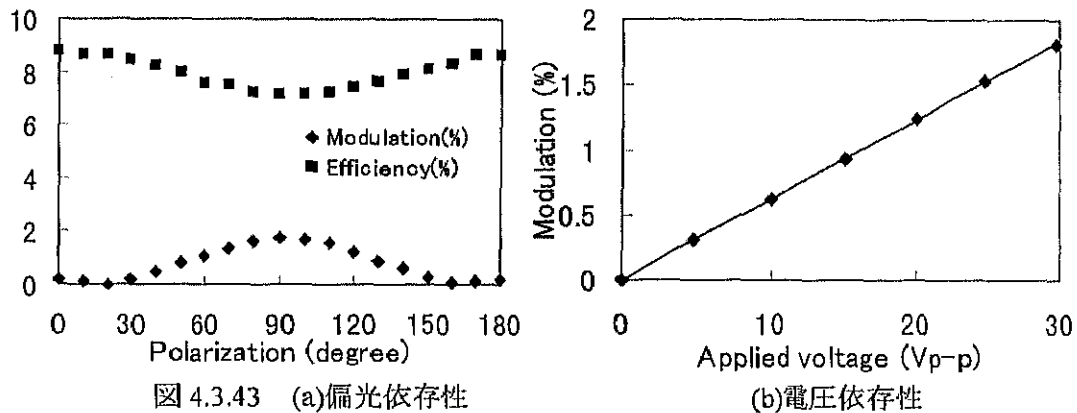


図 4.3.43 (a)偏光依存性

(b)電圧依存性

デバイスの性能として、応答速度は重要である。そこで、作製したAl蒸着RSREOGの応答速度の測定を行った。図4.3.44は周波数応答を示す。使用したサンプルのAl電極サイズは $4\text{mm} \times 4\text{mm}$ で、測定されたキャパシタンスは 20pF であった。図のように2MHz程度までの応答を確認することができた。

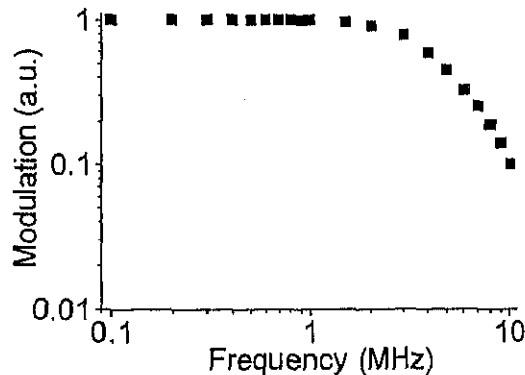


図 4.3.44 周波数応答

ここで、RSREOG の EO 効果による変調理論について考える。RSREOG と TSREOG の違いは電極構造であり、電極をつける前の SRG の特性は同じである。電極が正弦的に変化した SRG 上に蒸着されることで、次の特性を持つ。

- a. 回折効率に偏光依存性がある。ただし、この特性はレリーフ深さに依存する。
- b. 変調効率に偏光依存性があり、p 偏光入射による変調が最も大きい。

a については、回折効率の偏光依存性が Al 蒸着した SRG 自体の特性に強く依存していることが実験的に確かめられた。ここでは、b の変調理論について考察する。Method.1 により作製された RSREOG の内部の分極状態は TSREOG の場合と同じである。大きな違いは電圧の印加法であり、表面レリーフに沿った電極によって印加される。この場合、RSREOG 内の電位分布は図 4.3.45 のようになる。ここでシミュレーション条件は、膜厚:1 μm 、レリーフ深さ:0.3 μm 、ポリマーの比誘電率:3、印加電圧:15V である。図からポリマーへの印荷電界は、z 方向ばかりではなく、x 方向の成分を持つことが明らかである。この構造は縦型の EO 変調器と同じ構造であり、EO 効果による位相変化は印加電圧にのみ依存する。仮に、EO 定数の分布がポリマー内で一定であると考えたと、位相差が生じず変調は起こらない。ゆえに、ポリマー内で EO 定数の分布が不均一である必要がある。この不均一性は、コロナポーリングによる SRG の増強メカニズムからも予測できる。ゆえに、EO 効果による位相差は、印加電圧による厚い部分と薄い部分の屈折率変化の差によって起こると考える。

次に、偏光依存性について考える。RSREOG の変調は、Al ミラー反射前と Al ミラー反射後の 2 つの部分を考える必要がある。Al ミラー反射前の変調は TSREOG と同じであり、偏光依存性は起こらない。ゆえに、偏光依存性は Al ミラー反射後に起こっていると考えられる。ミラー反射後、レーザー光は斜めに進むため、Z 方向の電場に対する屈折率楕円体の変化は、次式で表される。

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (4.3.41)$$

ここで、 n_x 、 n_y 、 n_z はそれぞれ x、y、z 方向の屈折率であり、次式で表される。

$$n_x = n_y = n_o + \frac{r_{13}n_o^3 E_z}{2} \quad (4.3.42)$$

$$n_z = n_o + \frac{r_{33}n_e^3 E_z}{2} \quad (4.3.43)$$

ここで、 r_{33} は y 方向の EO 定数であり、 E_z は z 方向への印加電場である。屈折率楕円体は偏光に対して異方性を持ち、偏向依存性が生じる可能性がある。しかし、変調の比は最大 3 倍であり実験値に比べて小さい。これに対し、x 方向の電場に対する屈折率楕円体は次式で表される。

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2r_{13}E_x z x = 1 \quad (4.3.44)$$

この場合、x 方向の電場によって屈折率楕円体の軸回転が起こる。以上のことから、偏向依存性は x 方向と z 方向の電場両方によって起こると考える。しかしながら、ポリマーフィルム中における EO 定数の分布のような多くの不確かな部分が存在する。更なる実験と構造のモデル化が必要である。

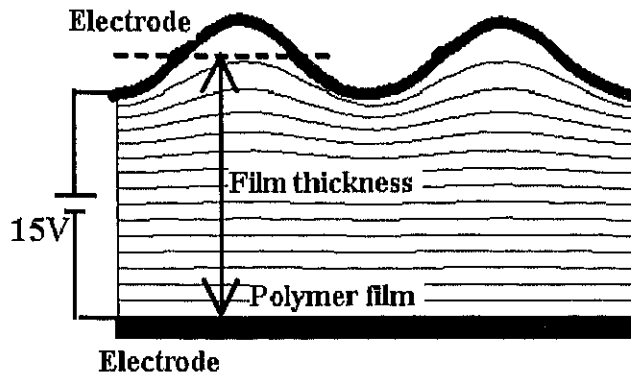


図 4.3.45 RSREOG 内の電位分布

次に、Method.2 による RSREOG について考える。この場合ポリマーはコンタクトポーリングによりポーリングされる。この時のポリマー内部の電位分布は図 4.3.45 と同じである。ポーリングによる EO 定数は印加電圧に比例するため、薄い部分つまり谷の部分が強くポーリングされることになる。ゆえに、EO 効果による屈折率変化が印加電圧にのみ依存する空間型であっても EO 定数の差によって屈折率差が生じる。また、これまでのことを総合すると、SRG をコロナポーリングした場合とコンタクトポーリングした場合の EO 定数の分布はほぼ同じであり、薄い部分が強くポーリングされていると考えられる。

4.4 Nd:YAG レーザーによる電気光学デバイス作製技術

表面レリーフ構造を作製する最も一般的な方法の 1 つに、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る。この方法は直接作製法であり、短時間で大面積の作製が可能である。また、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、微細な構造の作製が可能である。例えば KrF エキシマレーザーを用いたものでは、ポリイミド膜に干渉縞を照射することで周期 $0.167\mu\text{m}$ のグレーティングが作製可能であることが 1991 年報告されている[15]。同様に、干渉縞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[2]。さらに、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性の消去も可能である。そこで、アゾベンゼンを側鎖に持った側鎖型アゾポリマーを用いて、非線形性の消去及びレーザーアブレーションによる EOG の作製を試みる。

4.4.1 屈折率変調型電気光学グレーティングの作製

ポーリングした Poly-Orange Tom、DR19 にレーザーパルスを 1 回照射し、その時の吸光度の変化を調べた。光源は Nd:YAG レーザーの第 3 次高調波(波長 355nm)を用いた。図 4.4.1(a),(b)は分光光度計により測定した吸光度の変化を示したものである。どちらの試料でもパルス強度の上昇とともに、ポーリングにより減少した吸光度が上昇することが観測された。この吸光度の上昇は、ポーリングにより揃えられた分子がランダムにされていることを示している。この吸光度の上昇は Poly-Orange Tom では $0.7\text{J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{pulse})$ 、DR19 では $0.5\text{J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{pulse})$ で飽和することから、このパルス強度で非線形性が完全に消去されることが分かった。さらに、強いパルス強度を照射すると、色素自体が破壊されるブリーチング現象が起こることが確認できた。

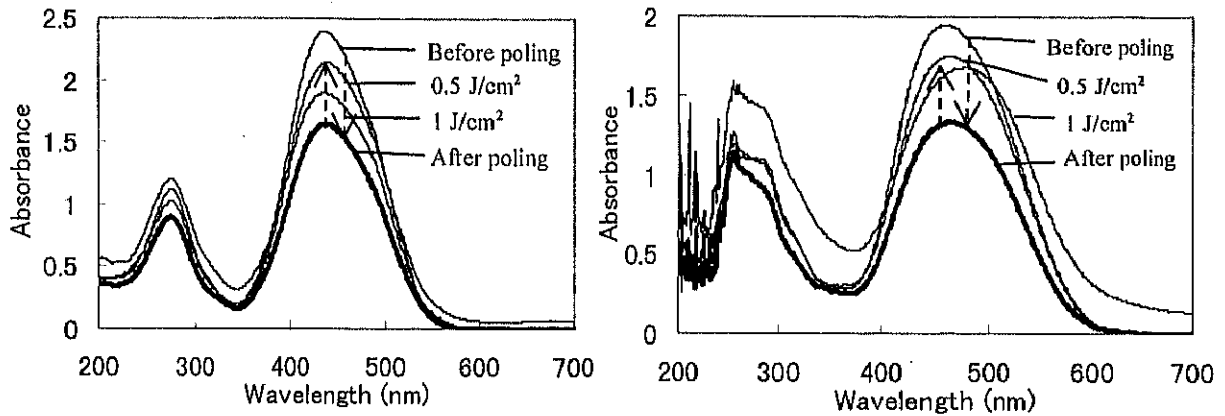


図 4.4.1 吸光度の変化 (a)Poly-Orange Tom (b)DR19

次に、ポーリングしたサンプルに、マスクパターンを転写して屈折率変調型 EOG を作製した。作製法を図 4.4.2 に示す。今回、マスクパターンには周期 $100\mu\text{m}$ の振幅型グレーティングを用い、直接ポリマー上にのせて使用した。EOG の作製条件及び実験結果を表 4.4.1 に示す。EOG の 1 次回折効率は He-Ne レーザー(波長 633nm)を直入射して測定した。測定された 1 次回折効率は、 $0.7\text{J}/(\text{cm}^2\cdot\text{pulse})$ の照射強度で約 0.1% 、 $1\text{J}/(\text{cm}^2\cdot\text{pulse})$ で約 0.77% であった。わずかな照射強度の違いで回折効率が大きくなっていることから、AFM によりポリマー表面を測定した。図 4.4.3 は $1\text{J}/(\text{cm}^2\cdot\text{pulse})$ で書込んだ EOG の表面図であり、照射領域がアブレーションによってエッチングされている。このことから、レーザー照射によって非線形性の消去と同時にアブレーションもおこっていることが分かった。そこで、 $0.5\text{J}/(\text{cm}^2\cdot\text{pulse})$ で照射した所、ほとんどアブレーションがおこらないことが AFM による測定から確認できた。また、エッチング表面はかなり汚いが、これは使用したマスクパターンの傷などによって生じていると考えられる。次に、作製した屈折率変調型 EOG の変調を行った。変調光学系及び電圧印加法は、 Ar^+ レーザー照射によって作製した屈折率変調型グレーティングの場合(図 4.2.16)と同じである。図 4.4.4(a),(b)は変調効率の印加電圧依存性を示したものであり、EO 効果による線形な電圧依存性を確認することができた。印加電圧が 1kHz 、 30Vp-p の場合、 $0.7\text{J}/(\text{cm}^2\cdot\text{pulse})$ の照射強度で作製された EOG の変調効率は、Poly-Orange Tom で約 0.45% 、DR19 で約 0.18% であった。また、回折効率及び変調効率より計算された EO 定数はどちらも約 $r_{33}=1\text{pm/V}$ であり実測値に対して小さい値を示した。この結果は Ar^+ レーザー照射による非線形の消去を用いた屈折率変調型 EOG と同じであり、今回用いた電極構造では電極間距離が大きくなってしまったため、実際にポリマーに印加される電圧は小さいためだと考えられる。

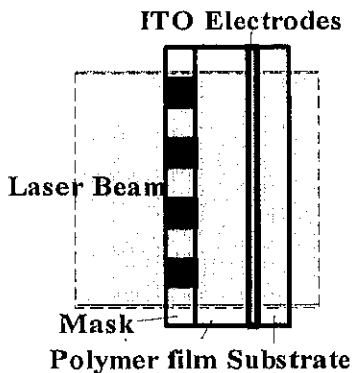


図 4.4.2 作製法

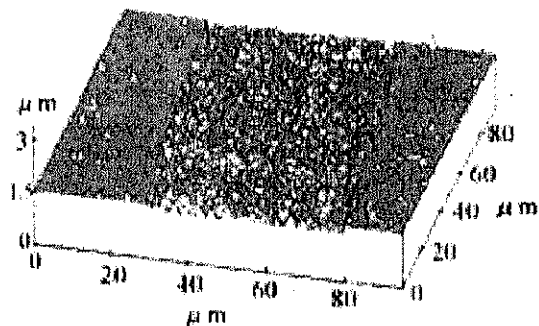


図 4.4.3 AFM 像 ($1\text{J}/(\text{cm}^2\cdot\text{pulse})$)

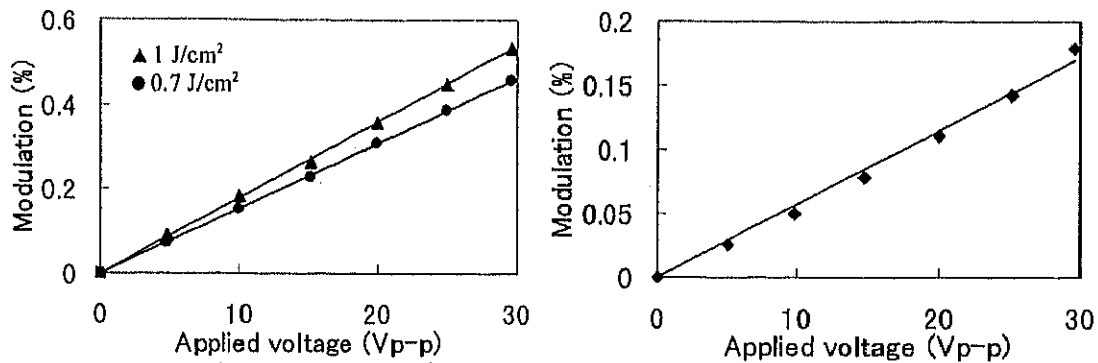


図 4.4.4 電圧依存性 (a)Poly-Orange Tom (b)DR19

サンプル	Poly-Orange Tom	DR19
ポーリング条件	8.5kV, 20分, 136度	8kV, 20分, 136度
書込強度 (J/(cm ² ·pulse))	0.7	1
1次回折効率(測定値) (%)	0.11	0.77
位相差(計算値) (rad)	0.1	0.28
屈折率変化(計算値)	0.0105	0.0279
変調効率(1kHz, 15V) (%)	0.45	0.53
EO定数(r ₃₃ pm/V)	1.13	3.57

表 4.4.1 EOG 作製条件とその特性

4.4.2 表面レリーフ型電気光学グレーティングの作製

次に、Nd:YAG レーザーの3次高調波(355nm)を用いて、表面レリーフ型 EOG の作製を行った。図 4.4.5 に示すように位相マスク(OPS Technology, Quebec, Canada)を用いて SRG を作製した。この位相マスクの周期は 1.055 μm であり、248nm では0次光が5%以下になるように設計されている。位相マスクが詰まるのを避けるために、位相マスクとサンプル間に厚さ 150 μm のカバーガラスを置いた。ポリマーは Poly-Orange Tom 及び DR19 を使い、SRG 作製は1パルスで行った。図 4.4.6 は Poly-Orange Tom のパルス強度とアブレーション深さの関係を示したものである。アブレーション閾値は 0.5J/(cm²·pulse)付近であり、1J/(cm²·pulse)により約 300nm の SRG の作製が可能である。また、その断面は干渉縞の強度分布と同じように正弦的ではなく、照射強度が弱い内は矩形型をしており、強度が強くなるにしたがって丸みを帯びてくるのが分かった。図 4.4.7(a)は 1J/(cm²·pulse)で書込んだ SRG の AFM 像である。レリーフ深さは約 300nm である。図 4.4.7(b)は 0.5J/(cm²·pulse)で書込んだ SRG の AFM 像である。この場合、照射部分のポリマーがいったん膨張し、それが飛ばされてレリーフができるという傾向が観測された。しかし、この現象はポリマー中の水分が熱によって急激に膨張するためにおこっていると考えられる。さらに、DR19 を用いて同様の実験を行った所、ほぼ同じ結果が観測された。

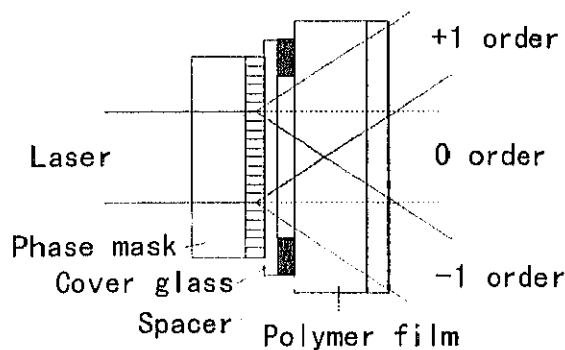


図 4.4.5 SRG の作製法

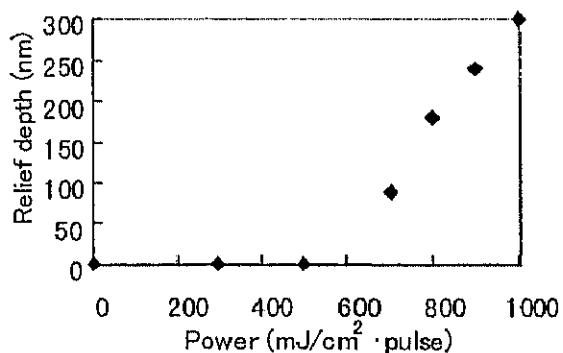


図 4.4.6 パルス強度とレリーフ深さとの関係

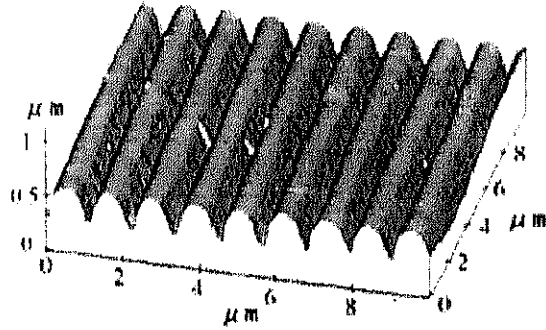
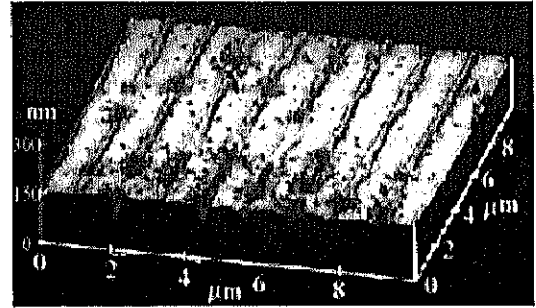


図 4.4.7 AFM 像 (a) $1\text{J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{pulse})$



(b) $0.5\text{J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{pulse})$

作製した SRG をポーリングすることで SREOG の作製を行った。EO 効果による変調を確認するために、1 次回折光の変調を行った。光源は He-Ne レーザーを用いた。測定光学系及び電極構造は Ar^+ レーザー照射により作製した SREOG と同じである。図 4.4.8(a) は電圧依存性を示しものである。サンプルの作製条件は次のとおりである。書き込み強度が $1\text{J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{pulse})$ 、ポーリング条件が 7kV、20 分、136 度である。測定された 1 次回折効率は 8.9% であった。変調実験により線形な電圧依存性を確認することができた。1kHz、 $V_{p-p}=30\text{V}$ の電圧を印加した時、変調効率は 0.95% であった。また、図 4.4.8(b) は回折効率の偏光依存性を示したものである。レーザーは SRG 側から入射した。図に示すように、1 次回折光にわずかな偏光依存性が観測された。

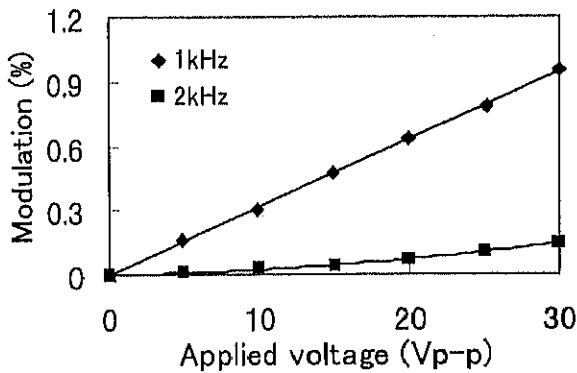
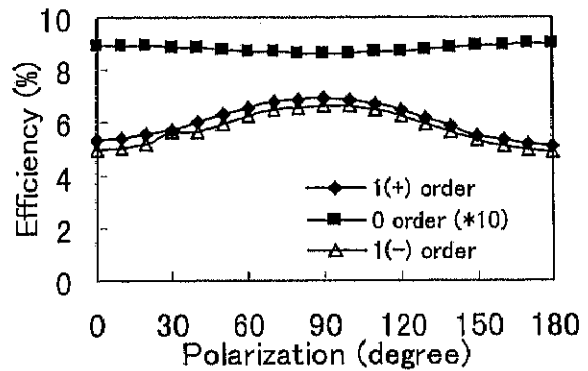


図 4.4.8(a) 電圧依存性(1kHz)



(b) 偏光依存性

4.5 電気光学デバイスの作製

4.5.1 グレーティングカップラー変調器の作製

SREOG の応用として、これまで空間的に利用する透過型及び反射型変調器について実験を行ってきた。しかしこの配置では相互作用長が短く、半波長電圧は数千Vとかなり高くなってしまふ。より実用的な応用として、ポリマー中を導波させ相互作用長を大きくした導波路型デバイスがある。櫛型電極によるEOGを用いたものでは、ブラックグレーティング回折変調器[16]、TE-TMモード変換器[17]、カップラー変調器[18,19]などが報告されている。この場合半波長電圧は数十Vとなり、より現実的な値となる。SREOGの最も簡単な応用としては、サブミクロンSRGによる入出力カップラー及びカップラー変調器への応用が考えられる。ここでは、SRGを用いたグレーティングカップラー変調器の作製を行う。

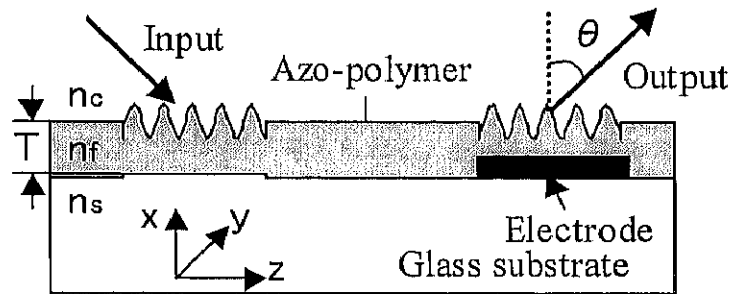


図 4.5.1 グレーティングカップラー変調器の構造

図 4.5.1 はグレーティングカップラー変調器の構造を示す。このデバイスは空気層及びガラス基板をクラッド層としたスラブ導波路と SRG からなる。伝播モードと SRG の相互作用により、光は入出力カップリングされる。この時、入射角及び出射角 θ は次の位相整合条件により表すことができる[20]。

$$n_c k \sin \theta_c^e = n_s k \sin \theta_q^s = Nk + qK \quad (q=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (4.5.1)$$

ここで、 n_c 、 n_s は空気及び基板の屈折率、 k は波数、 N は実効屈折率、 K は格子定数である。ここで、 $n_c < n_s < N < n_f$ であるとすれば、放射は $q \leq -1$ の次数に限られる。また、実効屈折率 N は次式によって求めることができる。

$$k_x T = (m+1)\pi - \tan^{-1} \left[k_c \left(\frac{k_x}{\gamma_s} \right) \right] - \tan^{-1} \left[k_s \left(\frac{k_x}{\gamma_c} \right) \right] \quad (4.5.2)$$

$$\gamma_c = k \sqrt{N^2 - n_c^2} \quad (4.5.3)$$

$$k_c = k \sqrt{n_f^2 - N^2} \quad (4.5.4)$$

$$\gamma_s = k \sqrt{N^2 - n_s^2} \quad (4.5.5)$$

ここで、 m はモード番号で $m=0, 1, 2, \dots$ である。定数 k_c 、 k_s は TE モード、TM モードで次のように表される。

$$\text{TE mode: } k_c = k_s = 1 \quad (4.5.6)$$

$$\text{TM mode: } k_c = \frac{n_f^2}{n_0^2}, k_s = \frac{n_f^2}{n_s^2} \quad (4.5.7)$$

各層の屈折率と導波層の厚さ T が与えられれば、式(4.5.2)から k_x が求められ、式(4.5.4)から導波モードの実効屈折率を求めることができる。グレーティングカップラーの変換効率、導波モードの減衰の

パラメータである放射損失係数 α_r を用いると、

$$P'_q(L) = P'_q \{1 - \exp(-2\alpha_r L)\} \quad (4.5.8)$$

となる。ここで、 P'_q は $L \rightarrow \infty$ の時の変換効率を示す。 α_r は各層の屈折率、実効屈折率、グレーティングパラメータ等に依存するため、導波層及びグレーティングの屈折率を電氣的に変化させることで α を変えることができ、変調を行うことができる。また、式(4.5.1)から実効屈折率の変化により出射角も変化することがわかる。スラブ導波路における EO カップリングに関する詳しい記述は、参考文献[18,19]等で述べられている。

次に、実際にグレーティングカップラーの作製を行った。まず、膜厚約 $1\mu\text{m}$ の Poly-Orange Tom 薄膜にサブミクロン SRG を作製した。図 4.5.2 は SRG の AFM 像である。作製条件は円偏光、 $150\text{mW}/\text{cm}^2$ 、30 分であり、測定された周期及びリリーフ深さはそれぞれ約 425nm 、約 $100\mu\text{m}$ である。ただし、作製された SRG のリリーフ深さは周期 $1\mu\text{m}$ の時に比べて浅い。これは振動の影響を受けているのとこれまで述べてきたような AFM の構造上の問題が考えられる。図 4.5.3 は SRG に He-Ne レーザー光を入射した時の透過率及び反射率の角度依存性を示す。図のように、カップリングされたことを示す透過率の減少が観測された。また、反射光がカップリング角において増加している。これは導波モード共振に基づく増加であり、SRG 及び導波層の膜厚を特定の条件にした時反射光を 100% にすることができる。図 4.5.4(a),(b) はそれぞれ入力カップラー及び入出力カップラーの様子を示したものである。作製条件は上記と同じである。

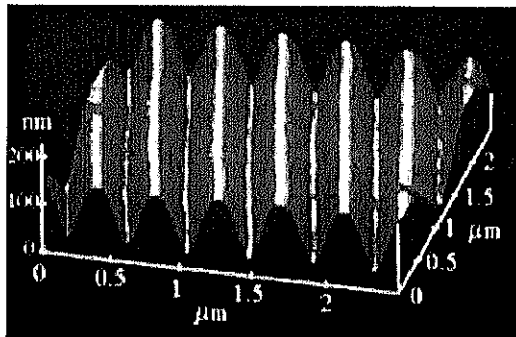


図 4.5.2 サブミクロン SRG の AFM 像

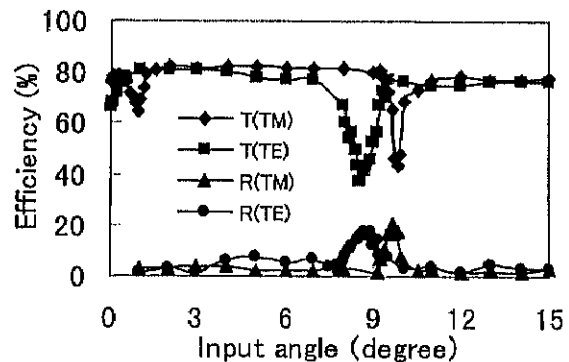


図 4.5.3 回折効率の角度依存性

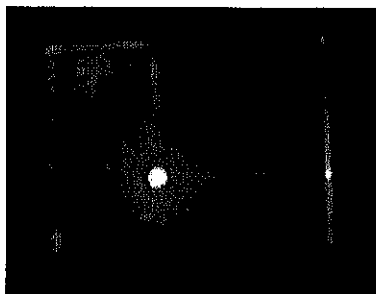
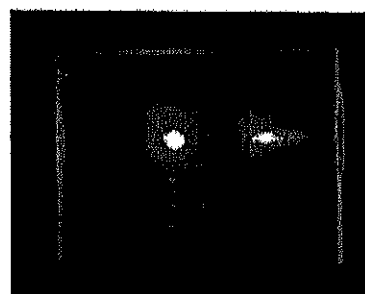


図 4.5.4(a)入力カップラー



(b)入出力カップラー

カップラー変調器を実現するために、カップリング角で変調を実施する。図 4.5.5 は今回用いたカップリング変調器の構造を示す。通常、電圧は横方向に印加されるが、今回は作製が簡単のため SRG の上下に電圧を印加して変調を実施した。また、変調は出力カップラーではなくエッジからの光をディテクターにより検出して確認した。これは出力カップリング効率が悪く、極めて光量が弱いためである。

サンプルは次の条件により作製した。SRG の作製条件は上記と同じであり、7kV、130 度で 20 分間ポーリングした。図 4.5.6 はカップリング変調器の透過率の角度依存性を示したものである。特性はばらつきが大きい、これは ITO 付のガラス基板を圧着しており多重干渉の影響を受けているためと考えられる。実際の電極構造では SRG に直接入力されるので、特性はもっときれいになると考えられる。図 4.5.7(a),(b)は p 偏光がカップリングされる -0.5 度及び 8.3 度で変調を観測した結果である。印加電圧は 1kHz、30Vp-p である。 -0.5 度及び 8.3 度におけるカップリング効率及び変調効率は 1.44%、1%及び 0.38%、0.73%であった。大きな違いとして、 -0.5 度では変調効率は入射偏光に対して行っていないのに対して、 8.3 度ではわずかな偏光依存性が観測された。これはポーリングによる異方性の影響を受けているためと考えられる。

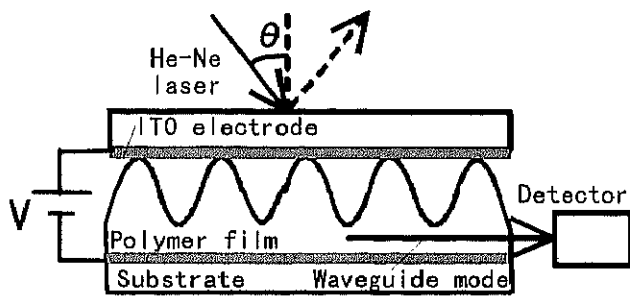


図 4.5.5 カップラー変調器の構造

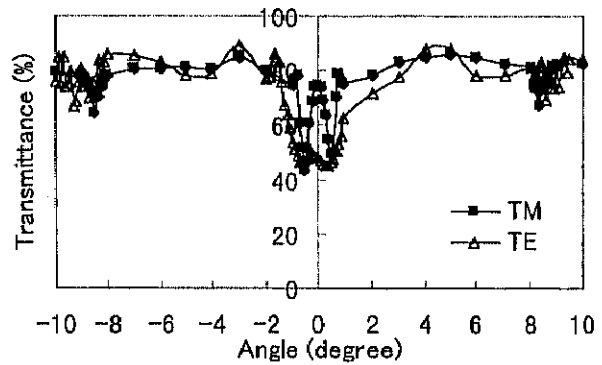


図 4.5.6 透過強度の角度依存性

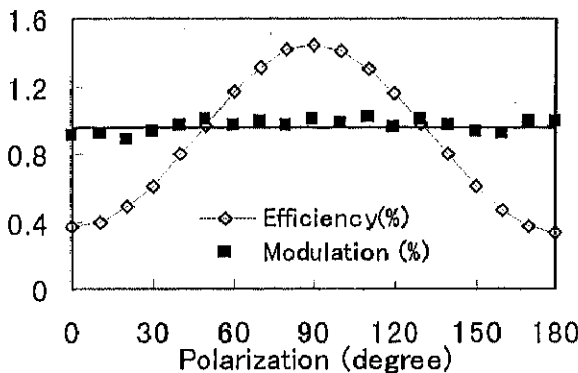
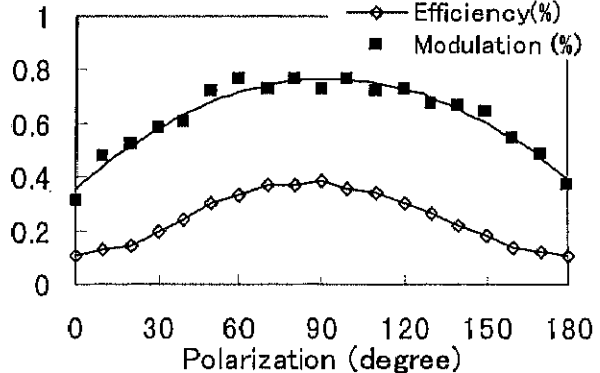


図 4.5.7 カップリング効率と変調効率



(a)入射角 -5 度 (b)入射角 8.3 度

4.5.2 導波モード型波長可変フィルターの作製

サブミクロン SRG により導波モード共振(GMR)を用いたフィルターを作製することができる。このフィルター構造は極めて簡単であり、グレーティング層及び導波層からなる。また、フィルター特性は、ある特定波長(又は角度)において極めて鋭い共振特性を示し、理論的には 100%の透過光から反射光へのエネルギー変換がおこる。この導波モード共振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[21-24]。また、実験的にも高効率、低サイドローブ、狭い半値全幅を持ったものが作製されている[25]。

最も興味ある応用は、この GMR 構造と非線形性を組合せた場合である。この場合、グレーティング層又は導波層の屈折率を変えることで共振特性を変化させることができ、変調器又はスイッチング素子として利用することができる。実際に、InP/InGaAsP の半導体材料で作製した GMR において、EO 効果による光変調が報告されている[24]。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[26]。この結果によれば、グレーティング層より導波層の屈折率を変えた場合の方が共振条件は大きく変わることが理論的に示されている。このように、大変魅力的な応用であるが、半導体に比べて作製容易な電場配向ポリマーを用いた GMR 変調器の報告はまだない。そこで、SRG を用いた GMR 変調器の作製を行う。

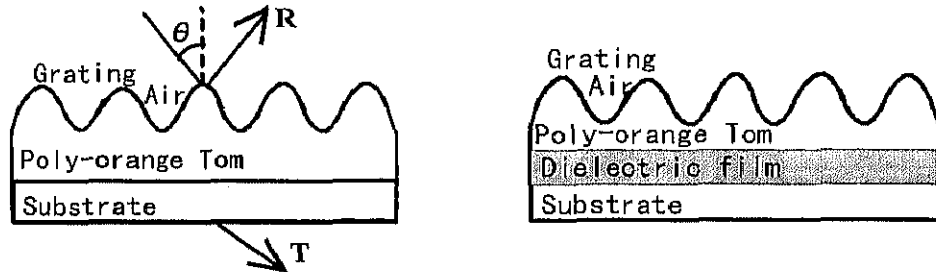


図 4.5.8(a) 2層構造からなる GMR (b)3層構造からなる GMR 構造

今回、GMR として図 4.5.8 に示す構造を作製した。図 4.5.8(a)は Poly-Orange Tom のみで作製される 2 層構造の GMR 構造である。基本的にはカップリング構造と同じであるが膜厚及び屈折率がある特定条件のみ導波モード共振が効率良くおこる。図 4.5.8(b)は Poly-Orange Tom と誘電体からなる 3 層構造の GMR 構造である。ここで、2 層構造に注目する。導波層内の TE、TM モードに対する電場に対する固有値方程式は、

$$\tan(\kappa_i h) = \frac{\gamma_s + \gamma_c}{\kappa_i \left(1 - \frac{\gamma_s \gamma_c}{\kappa_i^2} \right)} \quad (4.5.9)$$

$$\tan(\kappa_i h) = \frac{\left(\frac{n_f^2}{n_s^2} \right) \gamma_s + \left(\frac{n_f^2}{n_c^2} \right) \gamma_c}{\kappa_i \left(1 - \left(\frac{n_f^4}{n_s^2 n_c^2} \right) \frac{\gamma_s \gamma_c}{\kappa_i^2} \right)} \quad (4.5.10)$$

となる。ここで、 $\kappa_i = (n_f^2 k^2 - \beta_i^2)^{1/2}$ 、 $\gamma_s = (\beta_i^2 - n_s^2 k^2)^{1/2}$ 、 $\gamma_c = (\beta_i^2 - n_c^2 k^2)^{1/2}$ で、 $k = 2\pi/\lambda$ である。また、 h は導波層の厚さ、 n_f 、 n_s 、 n_c はそれぞれ導波層、基板及び空気層の屈折率、 λ は入力波長である。導波層の伝播定数 β_i は、

$$\beta_i = k \left(n_f \sin \theta - i \frac{\lambda}{\Lambda} \right) \quad (4.5.11)$$

となる。ここで、 θ はグレーティングへの入射角、 Λ はグレーティングの周期である。式(4.5.11)によれば、導波層の屈折率、入射角、波長、周期の各パラメーターによって GMR の共振特性を変化させることができることがわかる。さらに、導波層を電場配向ポリマーにより作製した場合には、電圧によって屈折率を変化させることができる。つまり電圧によって共振条件を制御することが可能である。

最初、Poly-Orange Tom に SRG を作製して 2 層構造の GMR を作製した。薄膜作製及び GMR 作製条件は表 5-10 の通りである。サンプル 1、2 の角度依存性を図 4.5.9(a),(b)に示す。表 4.5.1 のように、サンプル 1 及び 2 はそれぞれ 2 つ及び 4 つのカップリング角を持つことがわかる。また、サンプル 1 の 11 度付近のカップリングにおいて、半値全幅は TM 変更で約 0.2 度、TE 偏光で約 0.5 度とかなり狭いことが分かった。また、カップリングの数が少ない方が狭い半値全幅を持つことが分かった。角度と波長

は対応しており、直入射において2波長のカップリングも行えることがわかる。また、このカップリング波長は角度に比例して移動するため、傾きを調整することで任意の波長のカップリングが行えることになる。

		サンプル1	サンプル2
薄膜作製		溶媒 10 倍, 1600rpm×15s	溶媒 5 倍, 1600rpm×15s
SRG 作製	書込み	150mW/cm ² , 60 分	150mW/cm ² , 60 分
	周期	約 0.4μm	約 0.4μm
GMR 構造		TOM/ITO/SUB	
カップリング角 波長 633nm	TE 偏光	2.5 度, 11.1 度	0.5 度, 2.8 度, 6.2 度, 10.7 度
	TM 偏光	2.4 度, 11.8 度	0.3 度, 2.2 度, 6.0 度, 10.5 度

表 4.5.1 GMR のカップリング角

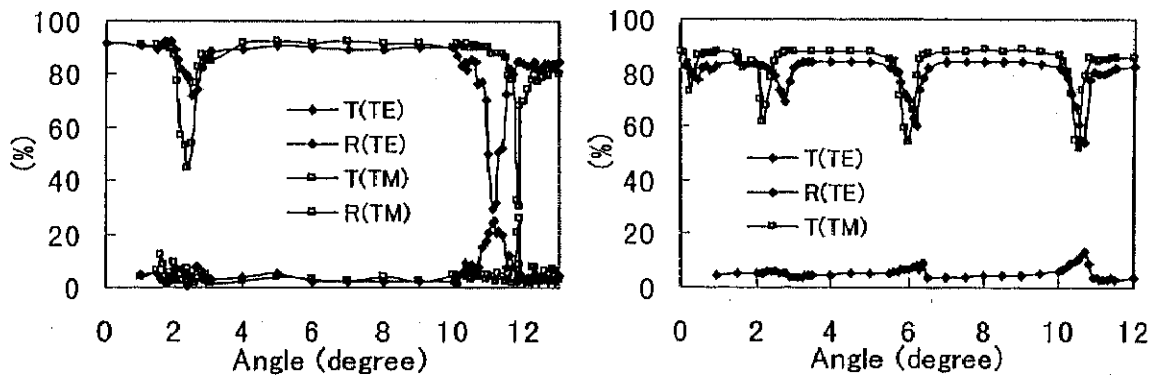


図 4.5.9 サンプルの角度依存性 (a)サンプル1 (b)サンプル2

次に、Poly-Orange Tom と誘電体を用いて3層構造のGMRを作製した。作製条件は表4.5.2の通りである。1層目材料として、電子ビームレジスト材料であるZEP502(屈折率1.566)及びSAL601(屈折率1.62)を用いた。一層目にZEPを用いた構造において、ZEP膜厚を約450nmから約900nmにすることでカップリングが2本から3本に増えることがわかる。また、この数はITO電極の存在に関係ないことがサンプル4、5からわかる。さらに、1層目にSALを用いた場合には、SAL膜厚が約950nmでもカップリングが2本しか生じないことが分かった。図4.5.10(a)から(d)にHe-Neレーザーを使って測定した各サンプルの角度依存性を示す。図よりZEPを用いた場合かなり狭い半値全幅を実現できることがわかった。最も特性のよいサンプル5に注目する。半値全幅は透過、反射どちらも約0.1度であった。透過では約40%の光量の減少が、反射では約30%の光量の増加が観測された。透過光では約2:1、反射光では約3:1のコントラストが実現できる。このコントラストは条件を制御することでさらに向上可能である。

		サンプル3	サンプル4	サンプル5	サンプル6
薄膜作製	1層目	ZEP 約 450nm	ZEP 約 900nm	ZEP 約 900nm	SAL 約 950nm
	2層目	Poly-Orange Tom, 溶媒 10 倍, 1600rpm×15s			
SRG 作製	書込み	150mW/cm ² , 60 分			
	周期	0.428μm	0.38μm	約 0.4μm	約 0.4μm
GMR 構造		TOM/ZEP/ITO/SUB		TOM/ZEP/SUB	TOM/SAL/SUB
カップリング角 波長 633nm	TE 偏光	3.2, 10.9 度	5.7, 10.4, 13.9 度	3.0, 6.65, 9.45 度	2.6, 7.0 度
	TM 偏光	2.9, 11.2 度	5.1, 10.4, 13.8 度	2.9, 6.65, 9.45 度	2.7, 9.0 度

表 4.5.2 GMR のカップリング角

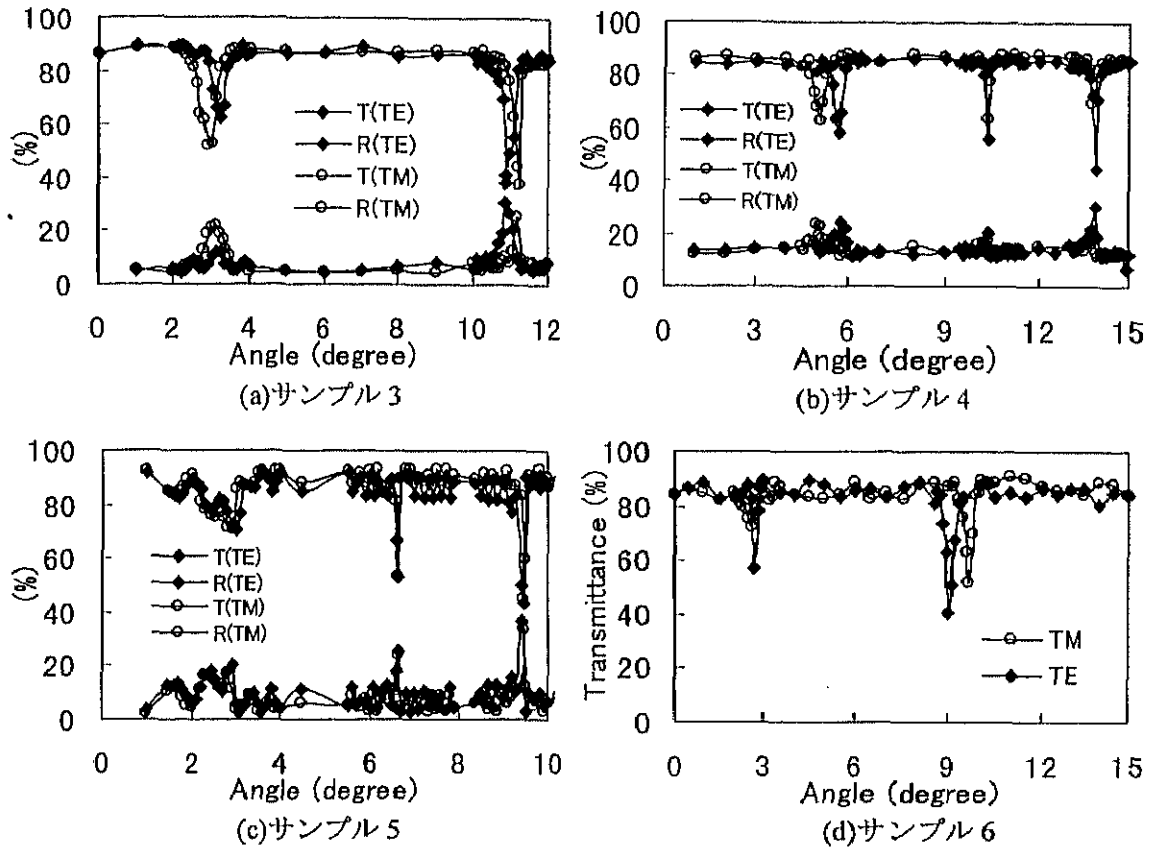


図 4.5.10 各サンプルの角度依存性

次に、EO 効果による変調を確かめるために、2層構造 GMRF の変調を行った。GMRF の作製条件を表 4.5.3 に示す。図 4.5.11 は GMRF 変調器の構造である。光源は He-Ne レーザーを使用し、透過光をディテクターによって検出した。GMRF への電圧は ITO 電極を圧着することで、GMRF 上下間に印加した。この電極構造の存在により、共振条件は電極がない場合の GMRF の共振条件とは多少異なるが、今回は EO 効果による変調を確認するために作製容易な電極圧着法を用いた。図 4.5.12 は GMRF の角度依存性を示す。この試料の半値全幅は広く、また全体の透過率自体が小さくなっている。この原因として、ITO 電極付ガラス基板を用いているため生じる多重反射の影響、SRG のレリーフ深さのばらつき及びコロナポーリングによる表面ダメージによる散乱の増加などが考えられる。図 4.5.13(a),(b) は TM カップリング角(3.2 度)及び TE カップリング角(2.9 度)での透過率及び変調効率の偏光依存性を示したものである。ここで、変調効率は透過率に対する透過率の変化量を示す。それぞれ He-Ne レーザーの入射偏光が測定カップリング角と一致する時、大きな変調が得られることがわかる。1kHz、15V の印加電圧で得られる変調効率は TM カップリングでは約 1.1%、TE カップリングでは約 1%であった。この変調量は小さいが、膜厚等の共振条件との一致及び電極構造の工夫により改善可能であると考えられる。

薄膜作製	溶媒 10 倍, 1600rpm × 15s	
SRG 作製	書込み	150mW/cm ² , 60 分
	周期	428nm
ポーリング	8kV, 20 分, 136 度	
カップリング角	TE 偏光	2.9 度, 5.95 度
	TM 偏光	3.2 度, 6.9 度
波長 633nm		

表 4.5.3 GMRF 変調器の作製条件

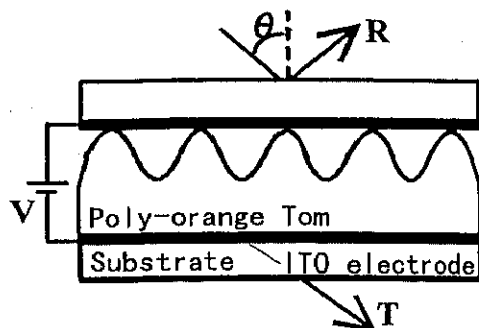


図 4.5.11 GMRF の構造

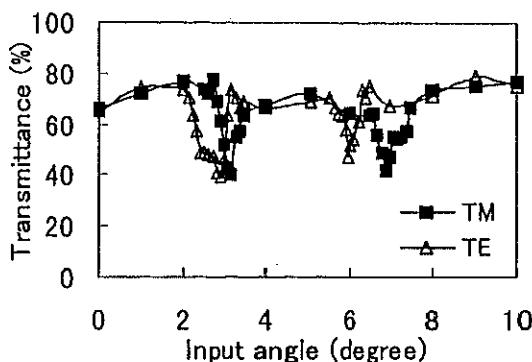


図 4.5.12 GMRF の角度依存性

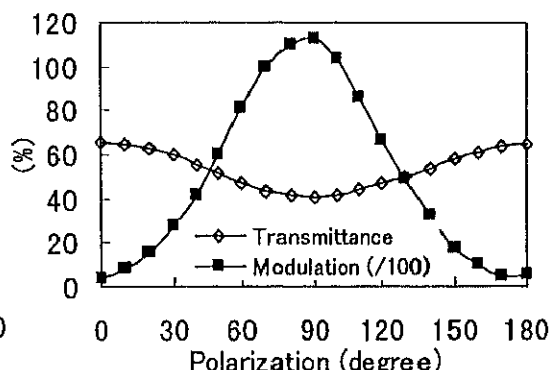
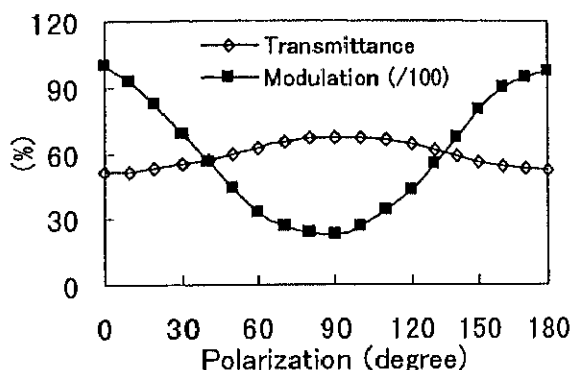


図 4.5.13 偏光依存性 (a)TEカップリング角(2.9度) (b)TMカップリング角(3.2度)

4.5.3 Ag ベース共振グレーティングデバイスの作製

表面プラズモンは金属-誘電体界面に沿って伝播する電磁波であり、一般にプリズムを使った減衰全反射(ATR)配置を使って励起する[27]。表面反射は表面プラズモン共振(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 を用いた光変調器や空間光変調器が報告されている。この場合、誘電体としてアゾベンゼン高分子薄膜[28]、半導体[29]、液晶[30]などが用いられ、屈折率は光学的又は電気的に変えられる。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おこる[31]。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[32]。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、誘電体層にフォトレジストを用いてホログラムを書込み、SPR を使って読み出すことも行われている[33]。また、SPR 構造において、特定の条件下では4.5.2で述べた導波モード共振もおこる[34]。プリズムの代わりにグレーティングを用いた場合や誘電体層にホログラムを書込んだ場合でも、電気的又は光学的に屈折率を変化することで光変調や光スイッチングを行うことができる。そこで、SRG 技術を用いて表面プラズモンカップリングを実現するとともに、EO 効果を使った光変調を試みる。

誘電体グレーティングと金属を組合せた表面プラズモングレーティング(SPG)構造を図 4.5.14 に示す。今回、Poly-Orange Tom と Ag を用いて作製する。金属層による反射光が大きく入射光と反射光による干渉がおきるため、1 光線でも干渉縞が作製可能であり、この干渉縞によってポリマーに SRG を作製できる可能性がある。そこで、図 4.5.15 のように 1 光束及び 2 光束による SRG の作製を行った。作製条件は次の通りである。書込みが $150\text{mW}/\text{cm}^2$ の円偏光 Ar⁺レーザーで 1 時間であり、周期が約 $0.4\mu\text{m}$ である。

He-Ne レーザーによって測定された Ag の反射率は約 95% である。実験から、2 光束では SRG 作製可能であるのに対し、1 光束では SRG を作製できないことが分かった。これは、SRG の作製メカニズムに強く依存していると考えられる。

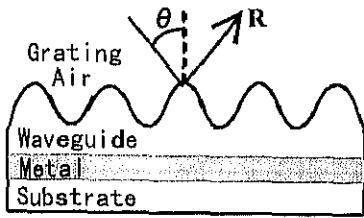


図 4.5.14 SPG の構造

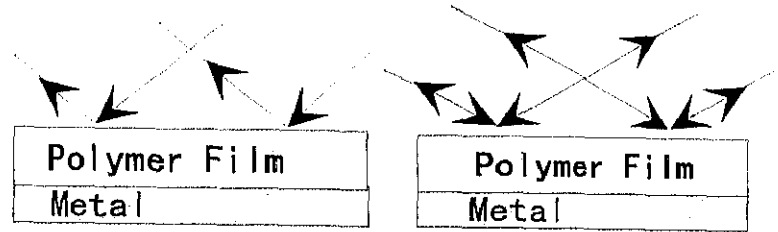


図 4.5.15 1 光束及び 2 光束によるグレーティングの作製

SPG として表 4.5.4 に示すような 3 タイプを作製した。SPG はコロナポーリングによりポーリングを行った。ポーリング条件は 7kV、130 度、20 分である。図 4.5.16、図 4.5.17 はタイプ 1、2 の反射強度の角度依存性を示す。(a) はポーリング前後の角度依存性を示しており、(b) は波長 633nm 及び 680nm で測定した角度依存性を示す。図 4.5.18 はタイプ 3 の反射強度及び透過強度の角度依存性を示す。表 4.5.5 に各タイプのカップリング角を示す。タイプ 1 において、各偏光に対して 2 本のモードが観測された。これに対しタイプ 2 では TE 偏光でモードが 1 本しかたっていないが、これは膜が薄いためシングルモード条件のみを満足するためである。これらのカップリング角はポーリングすることで変化することが分かった。この原因はこれまで述べてきた SRG の増強作用により、SRG のレリーフ深さが増大するとともにポーリングにより屈折率が変化していることによる。さらに他波長で観測した場合には導波モードの位相整合条件がずれるため、違った角度でカップリングが観測される。測定において半値全幅は広がる傾向がある。これは空間的にむらがあり、カップリングにばらつきが生じるためだと考えられる。さらに、タイプ 3 のように Ag 膜が薄い場合は厚い場合と比べて違った特性を示す。1 つは約 30 度付近で観測されるカップリングがブロードであることである。また、反射光強度が小さいことからカップリング角での強度が小さくなり、コントラストとしてとらえた場合には大きなコントラストを得ることができる。

	タイプ 1	タイプ 2	タイプ 3
Ag 反射率	約 95%	約 95%	約 55%
膜作製	1600rpm × 15s	4000rpm × 15s	1600rpm × 15s
書き込み強度・時間	150mW/cm ² , 60 分	150mW/cm ² , 60 分	150mW/cm ² , 60 分
周期	約 0.4μm	約 0.4μm	約 0.4μm

表 4.5.4 SPG のタイプ

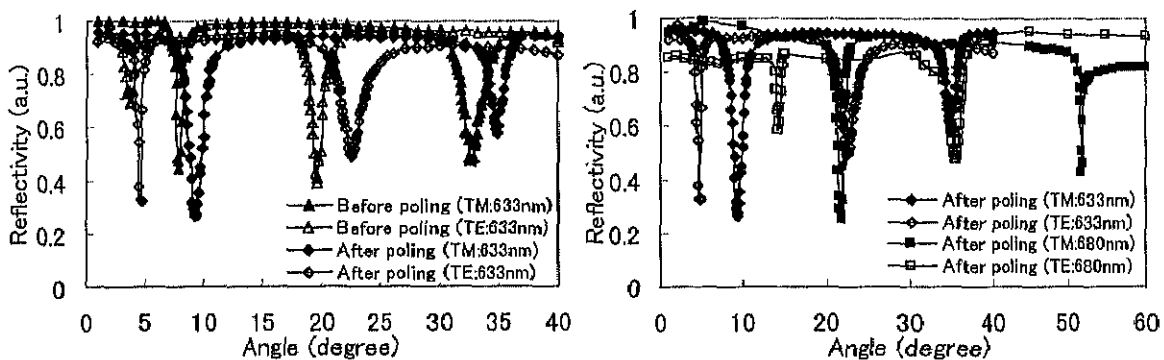


図 4.5.16 タイプ 1 の反射強度の角度依存性 (a) ポーリング前後 (b) 波長依存

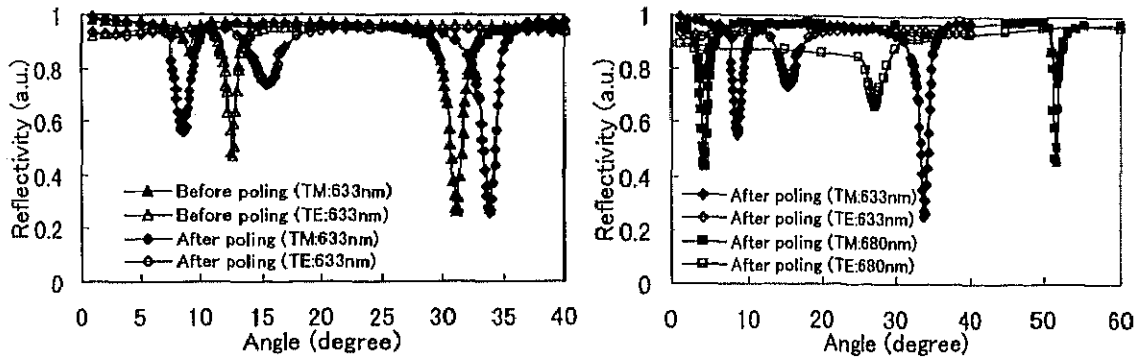


図 4.5.17 タイプ 2 の反射強度の角度依存性 (a)ポーリング前後 (b)波長依存

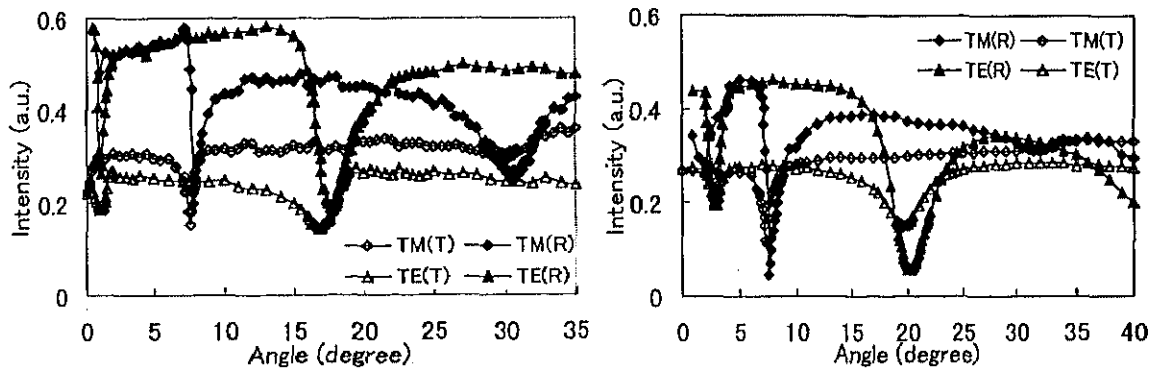


図 4.5.18 タイプ 3 の反射強度の角度依存性 (a)ポーリング前 (b)ポーリング後

	ポーリング	入力偏光(633nm)		入力偏光(680nm)	
		TM 偏光	TE 偏光	TM 偏光	TE 偏光
タイプ 1	ポーリング前	8.0 度, 32.7 度	3.8 度, 19.6 度		
	ポーリング後	9.4 度, 34.9 度	4.7 度, 22.6 度	21.7 度, 51.9 度	14.3 度, 35.4 度
タイプ 2	ポーリング前	9.0 度, 31.2 度	12.6 度		
	ポーリング後	8.5 度, 33.8 度	15.5 度	4.3 度, 51.5 度	27.4 度
タイプ 3	ポーリング前	7.7 度, 30.9 度	1.1 度, 17.8 度		
	ポーリング後	7.6 度, 32.0 度	2.8 度, 20.3 度		

表 4.5.5 SPG のカップリング角

次に、タイプ 2 の SPG を用いて EO 効果による変調実験を行った。電極構造を図 4.5.19 に示す。通常、電極は EO 効果の大きい r_{33} を用いるため SPG の両脇に取り付けるが、Al が導電体であるためポリマー上部に取り付けなければならない。この際、Al 蒸着による電極作製ではポリマーが薄いため絶縁破壊しやすい。そこで、作製が簡単であり、かつ絶縁破壊しにくい ITO 電極圧着タイプを用いた。光源には He-Ne レーザーを用い、反射光をディテクターを用いてロックイン検出した。1kHz の変調電圧を印加した際の電圧依存性を図 4.5.20 に示す。入射角 33.8 度であり、この時の反射強度は 32.37% であった。変調結果において、EO 効果による線形な電圧依存性を確認できた。しかし、変調効率は 1kHz、28.6Vp-p の印加電圧で 0.065% と小さい。この原因として次のことが考えられる。1 つは ITO 電極を圧着しているため、ITO 電極と Ag 電極間の距離が大きく、実際のポリマーへの印加電圧が小さいことが考えられる。2 つ目は Ag 電極をアースしないでポーリングしたため、ポーリングがうまくできておらず、EO 定数が小さいことが考えられる。よって、変調効率は電極構造の改善及びポーリングの工夫により改善可能であると考えられる。

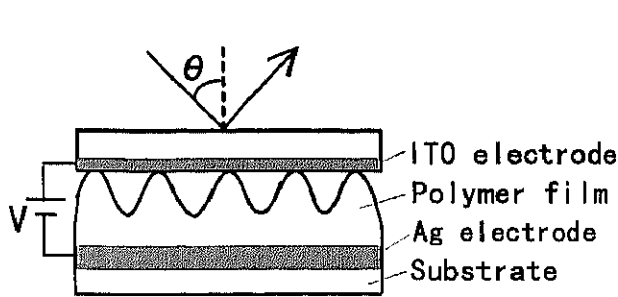


図 4.5.19 電極構造

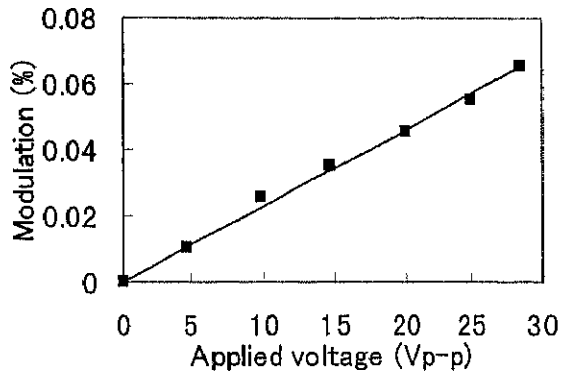


図 4.5.20 電圧依存性

4.6 まとめ

第 4 章では、レーザー光による EO デバイス作製法の検討と EO デバイスの作製を試みた。

レーザーを用いたデバイス作製法の検討として、ブリーチング又は非線形性の消去による屈折率変調型 EOG、アブレーション、エッチング(レーザーによる表面変調)による表面レリーフ型 EOG の作製を行った。Ar⁺レーザー光による非線形性の消去では、100mW/cm²の照射パワーでは約 10 分で非線形性が消去できることが確認できた。ブリーチングでは色素分子を完全にブリーチングするためには、1W/cm²の照射強度で 1 時間(DR1/PMMA)から 2 時間(Poly-Orange Tom)必要なことが分かった。また、どちらの場合でも周期 100μm のマスクを用いて作製した EOG の 1 次回折光を変調することで、EO 効果による変調が確認できた。作製時間に注目すると非線形性を消去する方が短時間で EO デバイスの作製が可能であり、作製法として有効であることが分かった。

表面レリーフ型 EOG の作製にあたり、レーザー表面変調法による SRG の基礎特性を調べた所、作製される SRG は強い書込み偏光依存性を持つとともに、レリーフ深さは照射エネルギーに依存し、高強度の円偏光レーザーを用いることで高い回折効率が得られることが分かった。厚さ約 1μm のポリマーを用いた場合、測定される最大回折効率は約 300nm であり、この作製時間は 100mW/cm² で約 30 分、1W/cm² で約 5 分程度であった。また、ミクロンオーダーからサブミクロンオーダーの SRG の作製を行った所、周期 1μm 付近の SRG のレリーフ深さが最も深く、周期が長くなる又は短くなるに従いレリーフ深さが浅くなることが分かった。この原因は、ポリマーの移動距離と振動の影響によるものと考えられる。今回の実験では、波長 488nm の Ar⁺レーザーを用いた場合の書込み限界である 0.244μm にほぼ近い、周期 0.275μm の SRG まで記録可能であることを確認した。この周期は 3636lines/mm の解像度に相当するが、実際にはさらに高い解像度を有していると考えられる。また、SRG の角度及び波長多重記録が可能であることが分かった。また、SRG の作製速度(感度)向上の第 1 段階として、アシスト光の同時照射による SRG の記録を行った。SRG を作製できない s 偏光レーザーによる干渉縞照射時に、p 偏光アシスト光を照射することで SRG を作製可能であることが分かった。この作製法は他の偏光を用いた SRG 作製でも有効であり、波長 543nm、633nm のレーザーでも SRG の作製が可能であった。このことは、SRG が青、緑、赤色レーザーで記録可能であることを意味しており、全可視領域に感度を有することが確認できた。また、書込み偏光とアシスト偏光をうまく組み合わせることで SRG の作製時間の向上が可能であると可能であると考えられる。

次に、EOG を作製するにあたり、コロナポーリングが SRG に与える影響を調べた所、興味深い結果が確認された。通常、T_g 以上に暖めることで SRG は消去されるが、コロナ放電を落としながら T_g 以

上に暖めることで SRG は消去されずに増加された。ポーリング前後の 1 次回折効率及びレリーフ深さはそれぞれ約 2.2%、130nm から約 40%、450nm まで増加した。マスクを用いた増強領域と非増強領域の境界の測定から、レリーフ深さの増加が谷の深さの増加と山の高さの増加により生じていることが確認できた。また、ポーリングした SRG の回折効率が 5000 時間以上安定なことを確認した。実験結果から増加メカニズムはサーモプラスチックに似た現象でおきていると考えられるが、詳しい解明には至っておらずさらなる実験及び検討が必要である。一般に、高い回折効率を得るためには長い作製時間を要するが、このポーリングによる増強法を用いれば作製時間の短縮、任意の回折効率の取得又はポーリングマスクを用いた任意パターンの作製も可能であると考えられる。

SRG を用いた表面レリーフ型 EOG として、電極圧着透過型及び Al 蒸着反射型の SREOG の作製を行った。どちらも EO 効果による変調を確認できた。さらに Al 蒸着反射型では、回折効率及び変調効率に強い偏光依存性が観測された。しかし、SRG のようなレリーフ構造をポーリングした場合のポリマーフィルム内の EO 定数分布については解明できていない。この点は SREOG を用いた EO デバイス応用に大変重要であり、明らかにする必要がある。

さらに、Nd:YAG レーザーによる加工では、レーザー照射により非線形性を消去できることが確認できたが同時にアブレーションもおこることが分かった。Poly-Orange Tom におけるアブレーション閾値は約 $500\text{mJ}/(\text{cm}^2 \cdot \text{pulse})$ であった。また、アブレーションにより作製した SRG を用いた SREOG においても、EO 効果による変調を確認することができた。

より実用的な EO デバイスを作製するために、SRG を用いてグレーティングカップラー変調器、導波モード共振及び表面プラズモン共振を利用した光変調器の作製を行った。それぞれの変調器で EO 効果による変調は確認できたが、その変調効率はかなり小さかった。これは、デバイス構造の条件からのずれ及び作製法の問題によるものであり、作製法の改良や EO 変調を行う際の電極配置の工夫などが必要であることが確認できた。

4 章 参考文献

- [1] 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).
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4] 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).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] K. Munakata, K. Harada, N. Yoshikawa, M. Itoh, S. Umegaki and T. Yatagai, “Direct fabrication of electro-optic grating in azo-polymer films”, *Nonlinear, Opt.* **22**, 437-440 (1999).
- [8] 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).
- [9] 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).
- [10] 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).
- [11] 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).
- [12] 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).
- [13] 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).
- [14] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. Williams and S. Tripathy, “Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films”, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1817-1819 (1998).
- [15] H. M. Phillips, D. L. Callahan, R. Sauerbrey, G. Szab and Z. Bor, “Sub-100nm lines produced by direct laser ablation in polyimide”, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2761-2763 (1991).
- [16] G. L. Tangonan, D. L. Persechini, J. F. Lotspeich and M. K. Barnoski, “Electrooptic diffraction modulation in Ti-diffused LiTaO₃”, *Appl. Opt.* **17**, 3259-3263 (1978).
- [17] R. C. Alferness, “Efficient waveguide electro-optic TE↔TM mode converter/wavelength filter”, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 513-515 (1980).
- [18] D. Marcuse, “Electrooptic coupling between TE and TM modes in anisotropic slabs”, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-11**, 759-767 (1975).
- [19] 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).
- [20] 西原浩, 春名正光, 栖原敏明, “光集積回路”, p.72-p.105, オーム社 (1993).
- [21] S. S. Wang and R. Magnusson, “Theory and applications of guided-mode resonance filters”, *Appl. Opt.* **32**, 2606-2613 (1993).
- [22] S. S. Wang and R. Magnusson, “Multilayer waveguide-grating filters”, *Appl. Opt.* **34**, 2414-2420 (1995).
- [23] S. M. Norton, T. Erdogan and G. M. Morris, “Coupled-mode theory of resonant-grating filters”, *J. Opt. Soc. Am. A* **14**, 629-639 (1997).
- [24] D. Rosenblatt, A. Sharon and A. A. Friesen, “Resonant grating waveguide structures”, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-33**, 2038-2059 (1997).

- [25] Z. S. Lie, S. Tibuleac, D. Shin, P. P. Young and R. Magnusson, "High-efficiency guided-mode resonance filter", *Opt. Lett.* **23**, 1556-1558 (1998).
- [26] R. R. Boye, R. W. Ziolkowski and R. K. Kostuk, "Resonant waveguide-grating switching device with nonlinear optical material", *Appl. Opt.* **38**, 5181-1585 (1999).
- [27] Z. Sekkat, D. Morichere, M. Dumont, R. Loucif-Saibi and J. Delaire, "Photoisomerization of azobenzene derivatives in polymeric thin films", *J. Appl. Phys.* **71**, 1543-1545 (1968)
- [28] T. Okamoto, T. Kamiyama and I. Yamaguchi, "All-optical spatial light modulator with surface plasmon resonance", *Opt. Lett.* **18**, 1570-1572 (1993).
- [29] D. L. Begley and E. Andideh, "Modulation of surface electromagnetic waves", *Appl. Opt.* **29**, 1874-1876 (1990).
- [30] E. M. Yeatman and M. E. Caldwell, "Spatial light modulation using surface plasmon resonance", *Appl. Phys. Lett.* **55**, 613-615 (1989).
- [31] I. Pockrand, "Reflection of light from periodically corrugated silver films near the plasmon frequency", *Phys. Lett.* **49A**, 259-260 (1974).
- [32] K. G. Muller, M. Veith, S. M. Neher and W. Knoll, "Plasmon surface polarization coupling with dielectric gratings and the thermal decomposition of these dielectric gratings", *J. Appl. Phys.* **82**, 4172-4176 (1997).
- [33] S. Maruo, O. Nakamura and S. Kawata, "Evanescent-wave holography by use of surface-plasmon resonance", *Appl. Opt.* **36**, 2343-2346 (1997).
- [34] A. Sharon, S. Glasberg, D. Rosenblatt and A. A. Friesem, "Metal-based resonant grating waveguide structures", *J. Opt. Soc. Am.* **A14**, 588-595 (1997).