

波長変換・光変調と有機材料

梅垣 真祐*・戒能 俊邦**

1979年Levineら¹⁾, 1981年Garitoら²⁾により, 非常に単純な構造の分子からなる有機結晶MNA (2-methyl-4-nitroaniline) が無機誘電体結晶と比べてきわめて大きな2次の非線形光学定数, 無機LN (LiNbO₃) の2倍以上ある1次の電気光学係数(ポッケルス係数)を有することが示された。また1979年Garitoら³⁾は量子化学計算を駆使して, π 電子によるドナー-アクセプター間CT (charge transfer, 電荷移動) の2次非線形性への寄与を指摘した。以来, 有機材料は設計指針のある非線形光学材料としてまず化学者の興味を引くところとなり, 1982年アメリカ化学会のシンポジウム⁴⁾ではそれまでの研究の総括が行われ, 一般の注目⁵⁾を集めるに至った。1985年Materials Research Society シンポジウムを始めとして, SPIEなどが毎年何らかの形で関連セッションを設け, 3年前からは日・米・仏を中心とする国際会議International Conference on Organic Nonlinear Opticsが設けられた。3次の非線形性を含めて, 継続的かつ探索的な有機材料研究が続けられている様は他の材料には見られない傾向である。最近では, 無機材料と発現機構が異なるとはいえ, 高利得・高回折効率のフォトリフラクティブ・ポリマーも見出された。またこの間, 2次非線形性の評価法に関してもEFISH (electric-field induced second-harmonic generation) 法, HRS (hyper-Rayleigh scattering) 法, 変形粉末法, 反射法など種々の非線形光学定数測定法が開発されてきた⁶⁾。

本稿では, 光第2高調波発生 (SHG) に代表される

*慶應義塾大学理工学部電気工学科 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)

E-mail: umegaki@elec.keio.ac.jp

**東北大学反応化学研究所 (〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)

波長変換素子, 1次の電気光学効果を用いたEO (electro-optic) 光変調素子に対する有機材料の特徴および有機2次非線形光学材料によるこれらの素子開発の現状について述べる。

1. 有機2次非線形光学材料の特徴

1.1 分子レベルから集合体レベルへの設計

有機非線形光学材料の大きな特徴のひとつは分子設計の可能性である。1980年代に入って発展を遂げた量子化学, 分子軌道計算に負うところが大きい。これについては他項を参照されたい。基本的には分子内を自由に動き得る π 電子系にドナー基, アクセプター基を付与した構造の分子が大きな非線形性を発現する。さらに他材料, 無機材料にない特徴は, 分子レベル, 分子1個の非線形性から集合体レベル, 結晶や非線形分子を含むポリマーの非線形性を予測あるいは設計できることである。

分子の2次非線形分極率・超分極率を β_{ijk} (i, j, k : 分子内座標軸) とすると, 有機結晶におけるSHGのための2次非線形光学定数 d_{IJK} (I, J, K : 電気的主軸), 2次非線形電気感受率 $\chi_{IJK}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ は

$$d_{IJK} = \chi_{IJK}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)/2 \\ = [N f_i^{2\omega} f_j^\omega f_k^\omega / Z] \cdot \sum \cos(I, i) \cos(J, j) \cos(K, k) \beta_{ijk} \quad (1)$$

(N, Z : 単位体積, 単位胞中の分子数, $f_i^{2\omega}, f_j^\omega, f_k^\omega$: 局所場補正因子, (I, i) など: I, i のなす角) によって求めることができる⁷⁾。式(1)は, ①結晶内分子配向がわかれば β_{ijk} から d_{IJK} が計算できる, ②結晶内分子が互いに平行に配列, 分子軸が電気的主軸と一致していれば分子の非線形性が最大に活用されることを示して

いる。確かに、MNA 並の超分極率、平行な分子配列を有する有機結晶の非線形光学定数はきわめて大きい。ただ現在、分子配列を制御した結晶を育成する一般的技術はない。一方、非線形分子をポリマー中にドープあるいは側鎖・主鎖に付与し、電場印加によって所望の配向を起こさせる(ポーリング)のが電場配向ポリマーである。ポリマー中で非線形分子がランダムに配向していると巨視的に反転対称性がなく、2次の非線形性は発現されない。

図1に分子配向の手順を示す。ガラス転移温度 T_g 以上で電場を印加して分子を配向させ、温度を下げて配向状態を凍結し、2次非線形性を示すポリマーとする。印加ポーリング電場を E_p 、その局所場補正因子を f_p とすると、非線形電気感受率は

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = N f_p^2 \omega (f_p E_p \beta \mu_g) / 5kT \quad (2)$$

(μ_g : 基底状態の双極子モーメント, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度) で表される⁸⁾。典型的な非線形分子においては、CT 軸方向の超分極率および基底状態双極子モーメントが大きく、それらを β および μ_g とした。 I は電場印加方向である。有機材料は結晶育成に難があるが、電場配向ポリマーは加工性に優れた材料である。

1.2 2次の非線形光学定数と1次の電気光学係数

もうひとつの無機材料にない特徴は、外部電場あるいは光電場が分子内各種振動モードあるいはその倍音と共鳴しない限り、電子 (π 電子) のみが応答して電気分極が生じることである。有機材料における電気分極は外部電場の周波数いかににかかわらず電子分極なのである。このことを反映して、(屈折率)²~比誘電率であると共に、2次の非線形光学定数からポッケルス係数の予測や評価が可能である。前者は広帯域光変調、超高速光スイッチにとって有利に働く一方、後者はEO材料探索の指針を与えてくれる。

超分極率の量子化学計算に際し、分子軌道中、寄与の大きい2軌道のみ考慮する2準位モデルがよくあてはまる。それによれば、SHG およびEO効果に対する電気感受率は、波長(周波数)依存を示す項のみ異なり、その部分は以下のように表される。

$$\begin{cases} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \propto 3\omega_0^2 \\ /(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - 4\omega^2) \\ \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_m; \omega_m, 0) \propto (3\omega_0^2 - \omega_m^2) \\ /(\omega_0^2 - \omega_m^2)^2 \end{cases}$$

(3)

(ω_0 : 2準位に対する共鳴角周波数, ω および ω_m : 基本波および被変調光の角周波数)。

印加電場により圧電効果を介して生じる結晶の歪みを無視すると、ポッケルス係数は

$$r_{ijk} = -2\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) / n_i^2 n_j^2 \quad (4)$$

(n_i, n_j : 屈折率) で表されるので結局、式(3)を用いて r_{ijk}/d_{ijk} を評価できる。

2. デバイス開発の現状

SHG およびEO素子用材料として、有機材料はそれぞれ図2および表1に示す特長を有する。図2は、バルク結晶を用い、平面波近似の下でみたSHGに対する性能指数 $d^2/n_{2\omega}n_{\omega}^2$ とカットオフ波長の関係である。比較のため、無機LNの性能指数も示してある。ただし、

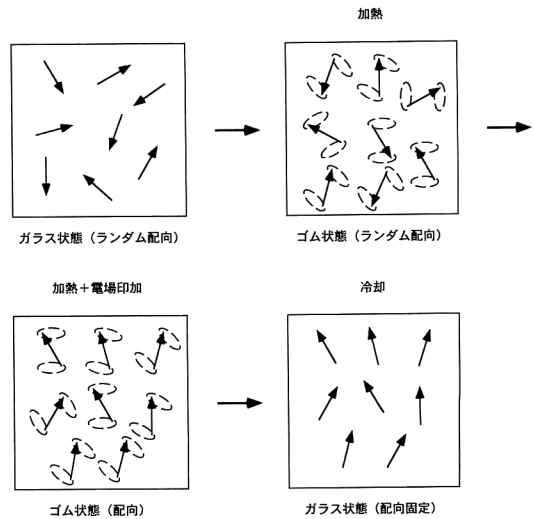


図1 ポーリングによる分子配向の手順。

表1 チェレンコフ放射方式SHGの有機結晶に対する適否。

| 有機結晶 | 非線形光学定数 | | 性能指数 | | 適否。 |
|-----------------|------------|--|--------------------------------|---|-----|
| | d (pm/V) | $d^2/n_{2\omega}n_{\omega}^2$ (pm ² /V ²) | $n_{2\omega}^2 - n_{\omega}^2$ | | |
| MC- <i>p</i> TS | 500 | 47000 | 1.343 | × | |
| MNBA | 454 | 26000 | 1.056 | × | |
| MNA | 250 | 8700 | 1.694 | × | |
| SB- <i>p</i> TS | 190 | 7900 | 1.146 | × | |
| MMONS | 184 | 3700 | 1.681 | × | |
| NMBA | 155 | 3100 | 1.094 | × | |
| DMNP | 90 | 1400 | 0.105 | ○ | |
| MBANP | 60 | 600 | 0.472 | △ | |
| DAN | 40 | 50 | 0.069 | ○ | |
| POM | 16 | 20 | 1.310 | × | |
| (LN) | 30 | 150 | 0.342 | △ | |

(SB-*p*TS: methoxystilbazolium *p*-toluenesulfonate)

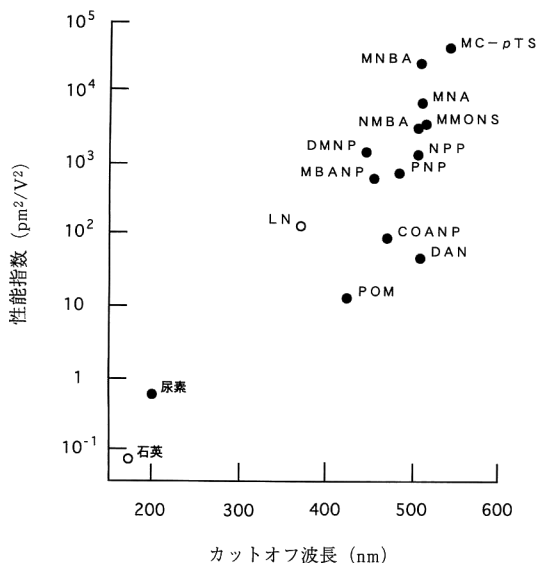


図2 性能指数 $d^2/n_{2\omega}n_{\omega}^2$ とカットオフ波長。(MC-pTS: merocyanine-*p*-toluenesulfonic acid, MNBA: 4'-nitrobenzylidene-3-acetamino-4-methoxyaniline, MMONS: 3-methyl-4-methoxy-4'-nitrostilbene, NMBA: 4-nitro-4'-methylbenzylideneaniline, DMNP: 3,5-dimethyl-1-(4-nitrophenyl) pyrazole, NPP: *N*-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol, PNP: 2-(*N*-prolinol)-5-nitropyridine, MBANP: (-)-2-(α -methylbenzylamino)-5-nitropyridine, COANP: 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine, DAN: 4-(*N,N*-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene, POM: 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxide)

図中のLNの定数も含め、必ずしも結晶の複屈折を利用した位相整合が可能なる定数とは限らない。とくにNMBA以上の性能を有する有機結晶はすべて、結晶内分子配向が平行かほぼ平行であるため、既述のように非常に大きな非線形光学定数を有しているのであるが、そのような結晶においては、位相整合不可能あるいは可能でもその実効値はかなり小さくなってしまふ⁷⁾。図2は、位相整合さえとれば、LN(位相整合不可能な定数 $d_{33} \sim 30$ pm/V)に比べて、1桁以上大きな非線形光学定数、2桁以上高い性能を有する材料が少なからずあることを示している。ただし、それらの材料のカットオフ波長が長くなる傾向にあることは否めない。一方、EO素子用材料としては、薄膜形成が容易かつ導波路化技術が多様であるため、素子化の研究は電場配向ポリマーに偏っている。結晶⁹⁾を用いた素子化研究は皆無に近い。表1は電場配向ポリマーとLNの特徴の比較である。あらゆる点において電場配向ポリマーは導波路EO素子用材料としての可能性を秘めていることがわかる。

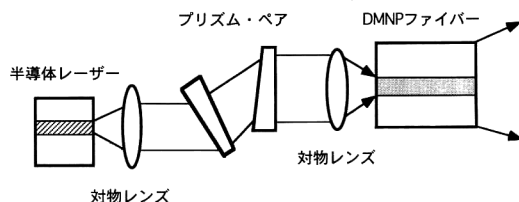


図3 DMNP結晶コア・ファイバーによる半導体レーザーのSHG.

2.1 SHG素子

有機材料を用い、高効率SHGを達成した研究例はきわめて少ない。非線形光学定数の小さな無機結晶を用い、高効率SHGを得るためには、基本波を閉じ込めて実効的な非線形分極の大きさを増大させる必要がある。したがって、導波路デバイス、共振器型デバイスの研究開発がさかんに行われてきた。図2の上位に位置する有機結晶が位相整合可能であるならば、そのような工夫は一切必要としない。例えば、MNAの定数 d_{xxx} は値が250 pm/Vもあり、基本波パワーが50 mWもあれば数十 μ mのビーム径に緩やかに集光することによって、10 mWレベルのSH波パワーを得ることができる。しかし残念ながら、上位の有機結晶はすべて複屈折を利用する位相整合が不可能である。位相整合法の多様性、大きな結晶育成が困難という2つの理由により、有機結晶の素子化研究は導波路デバイスから始まった¹⁰⁾。

導波路デバイスの形態で有意義な変換効率を得られたのは結晶コア・ファイバー^{11,12)}からである。コア単結晶は、融液からブリッジマン法によりガラスの空隙コア内に育成できる。コア径が小さく数 μ mであれば結晶成長の再現性もよい。図3はDMNP ($d_{33} \sim 90$ pm/V)をコア結晶、SF14をクラッド・ガラスとするファイバーから半導体レーザーのSHGを得た配置である。用いられた位相整合はチェレンコフ放射方式である。当初コア径1.5 μ m、長さ5 mm (15 mm)のファイバーを用い、波長884 nmの半導体レーザー・パワー16.6 mWから60 μ W (0.16 mW)の青色光が得られた¹¹⁾。その後、基本波波長、コア径、クラッド・ガラス材料を理論¹³⁾に従い最適化した結果、それぞれ962 nm、3.6 μ m、SF11として、基本波パワー40 mW、ファイバー長わずか1 mmから1.1 mWもの481 nm光がCW波として得られるに至った¹⁴⁾。しかしながら同時に、高効率化してはかわからない問題点も顕在化した。基本波に対しては十分な耐光性を示す有機材料も、SH波パワー密度が上がると、フォトブリーチングと思われる劣化が

起こるのである。図 4¹⁴⁾ にその様子を示す。基本波パワー 20 mW に対し、初期に得られていた 0.3 mW を越す SH 波パワーが 10 分もすると半減してしまっている。カットオフ波長近辺での耐光性を調べ、DMNP (～450 nm) の場合、50 nm ほど長波長側で用いて初めて数千時間の使用に耐えられることが判明した。他の有機材料も同様であると考えられる。

チェレンコフ放射方式位相整合はきわめて緩い条件下で実現できる。簡単のため、タイプ I の SHG を考える。この場合、非線形分極波と基本波の位相速度が同じなので、導波路内基本波、クラッド内 SH 波の位相速度を $V_G(\omega)$, $V_S(2\omega)$ とおき、SH 波が基本波伝搬方向すなわちファイバー軸方向と角度 θ をなしてクラッド中に放射されたとする、

$$V_G(\omega)\cos\theta = V_S(2\omega) \Leftrightarrow N(\omega) = n_s(2\omega)\cos\theta \quad (5)$$

($N(\omega)$: 基本波導波モードの実効屈折率, $n_s(2\omega)$: クラ

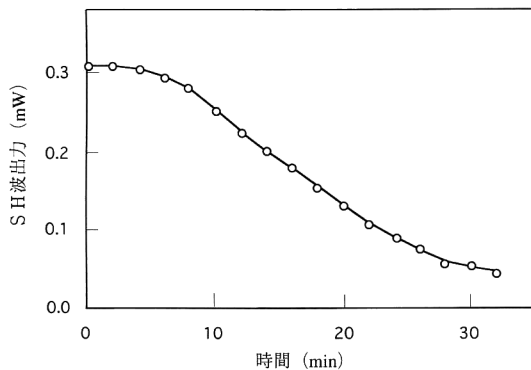


図 4 DMNP 結晶の劣化による SH 波パワーの経時変化。

ッドの SH 波に対する屈折率) を満たささえすればよい。 $N(\omega) < n_s(2\omega)$ を満たすクラッド・ガラス材料は容易に見出される。ちなみに、波長 890 nm と 1300 nm の 2 つの半導体レーザーを用い、単一のファイバーから RGB の 3 色を同時発生させることもできる¹⁵⁾。

しかしながら理論解析¹³⁾ によれば、この位相整合方式は、高い性能を示し得る上述の有機結晶にとっては適切な方法ではない。

$$n_{2\omega}^2 - n_{\omega}^2 < 0.093(\lambda_{\omega}/a)^2 \quad (6)$$

(n_{ω} , $n_{2\omega}$: コア材料の基本波, SH 波に対する屈折率 λ_{ω} : 基本波波長, a : コア径, 係数 0.093: ファイバーの場合) を満たさない限り、100 pm/V を超える非線形光学定数をもってしても高効率化は不可能なのである。ところが、超分極率の大きくなる方向と基底状態双極子モーメントの方向が共に CT 軸に平行となっている既述の分子が互いに平行に配向した有機結晶では、線形分極も揃う結果、基本波, SH 波に対する屈折率およびその波長分散も大きくなる。すなわち、 $n_{2\omega} + n_{\omega}$, $n_{2\omega} - n_{\omega}$ が共に大きくなり、式(6)の条件を満たすことができない。表 2 にチェレンコフ放射方式の適否を判定した結果を示す。効率の高い結果が得られた例^{11,12)} では共に偶然ではあるが、この方式に適した結晶 DMNP と DAN が用いられていたのである。

無機強誘電体を用いた導波路デバイスでは、コヒーレンス長ごとの周期的ドメイン反転による疑似位相整合 SHG 素子の研究が活発に行われてきたが、電場配向ポリマーを用いた研究も比較的さかんである¹⁶⁻¹⁸⁾。電場配向ポリマーの場合、非線形光学定数の周期的反転構造を作るのは容易ではないが、非線形部分と線形部分を交

表 2 EO 変調に関する電場配向ポリマーと LiNbO₃ の比較。

| | LiNbO ₃ | 電場配向ポリマー |
|-----|---|---|
| 物理的 | <ul style="list-style-type: none"> 高誘電率 ($\epsilon \sim 28$) 広帯域化 } に制限 超高速化 } 屈折率分散が大 超高速光パルス伝搬に不利 損失 0.1 dB/cm | <ul style="list-style-type: none"> 低誘電率 ($\epsilon \sim 4$) 広帯域化 } が可能 超高速化 } 屈折率分散が小 超高速光パルス伝搬に有利 損失やや大 ~ 0.3 dB/cm |
| 化学的 | <ul style="list-style-type: none"> — ポッケルス係数 $r \sim 32$ pm/V | <ul style="list-style-type: none"> 非線形分子, ポリマー共に多様 $r > 100$ pm/V も可能 (駆動電圧の低減, 素子の微小化) 損傷閾値の向上が可能 |
| 工学的 | <ul style="list-style-type: none"> 導波路化技術が確立 作製技術が複雑 加工温度 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 導波路の構造に制限 厚さ \sim 数 μm 量産性に問題 | <ul style="list-style-type: none"> 導波路化技術に多様性 作製技術が簡易 (レジスト並) 低温プロセス 多様な構造が可能 厚さに自由度 (多層構造も可能) 量産性あり |

互に配した構造はむしろ作りやすい。しかし、素子長5 mmのチャンネル導波路を用い、約1.4 Wの基本波(波長1.59 μm) パワーから2.5 mWのSH波パワー¹⁸⁾を得たのが唯一、有意なSHG効率である。

半導体レーザー励起の固体Nd:YAGやNd:YVO₄レーザー共振器内に非線形結晶を配する共振器型デバイスとしても有機結晶は用いられている¹⁹⁻²¹⁾。700 mWの励起半導体レーザーから4.4 mWの532 nm光を得た例²¹⁾が最高の効率である。ただ、どの例も性能の高い有機結晶が用いられたわけではない。

2.2 EO素子

電場配向ポリマー^{22,23)}は、表1で示される特長を有し、独特のチャンネル導波路形成が可能であるため、特に導波路EO素子用材料として期待される。

電場配向ポリマーでは2次の非線形性を発現させるためにポーリング処理を施すのであるが、同時に線形分極も揃って配向するので、同一ポリマー内でポーリング処理した部分がしない部分に比べ、ポーリング方向の偏光に対する屈折率が高くなる。図5に示すように、非線形性を発現させた部分がすなわち高屈折率部を形成し、チャンネル導波路となるのである。図5は電極形状に従ったチャンネル形成であるが、フォトマスクを用いて選択的にポーリングしたり²⁴⁾、フォトブリーチングを利用したり²⁵⁾、さまざまな方法でチャンネル導波路が作製できる。ポリマー薄膜はフォトレジストと同様、容易にスピコート膜として得られる。したがって、方向性結合器型、マッハ・ツェンダー干渉計型、1×2光スイッチなど導波路EO素子の研究がさかんに行われている²⁶⁻²⁹⁾。

有機材料の大きな特長である既述の低誘電率性は変調

用電極を進行波型とした場合に威力を発揮する。導波路内の伝搬光パルスとこれを変調する印加電場の位相速度の整合をとることができるからである。3 dB帯域で40 GHzの変調を得た例^{30,31)}、単なる位相変調ではあるが、0.633~1.8 μm の広い波長範囲において95 GHzの広帯域応答を達成した例³²⁾などがある。前者では、波長1.3 μm における半波長電圧10 V、消光比20 dB以上であった³⁰⁾。半波長電圧、消光比だけみれば、半波長電圧10 V以下、オンオフ比26.4 dBの方向性結合器や、半波長電圧4.6 Vのマッハ・ツェンダー干渉計型素子²⁸⁾がある。

電場配向ポリマーの特記すべき特徴として、無機材料では実現困難な積層チャンネル導波路構築の可能性が挙げられる。図6は上下の層内にチャンネル導波路を直交させて設けた例であるが、層間の導波光のクロストークが極端に小さい素子の作製が可能であるとの報告³³⁾以来、層間あるいは層ごとに変調素子を構築する研究も始まっている。図7はマッハ・ツェンダー干渉計型素子を2段に積層した素子である³⁴⁾。7.5 mm長の変調電極を用い、各層の半波長電圧は25 V、クロストークは-51 dB以下であった。また、図8は上下の層にチャンネルを設け、縦型方向性結合器を構成した例である³⁵⁾。

以上は導波路変調素子への適用例であるが、最近、1次の電気光学効果は導波路EO変調素子以外にIC回路の非接触検査や超高速光パルスの検出などのEOサンプリングにも応用され始めた。電場配向ポリマーの易加工性、低誘電率性あるいは高速応答性を活かした素子³⁶⁻³⁸⁾、有機結晶の大きなポッケルス係数を利用した素子³⁹⁾などがそれである。詳細は文献を参照されたい。

3. 有機材料の今後

波長変換において注意すべきは、加工性に富む電場配

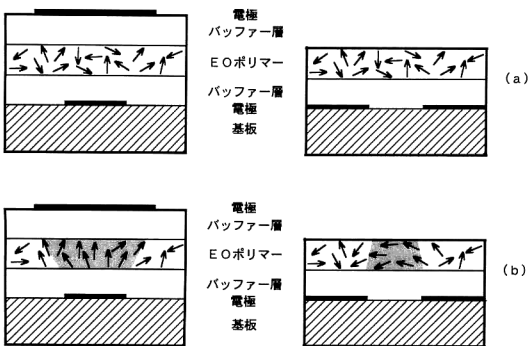


図5 ポーリングによるチャンネル非線形導波路の形成。aおよびbはそれぞれ電場印加前および後の状態を表している。印加後の左右の図の網かけ部は、それぞれ、TM波、TE波に対して奥行き方向にチャンネルが形成されている。

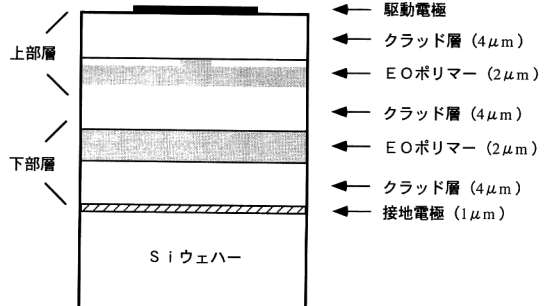


図6 積層チャンネル導波路。上部層、下部層それぞれに、紙面に垂直、平行にチャンネルが形成されている。

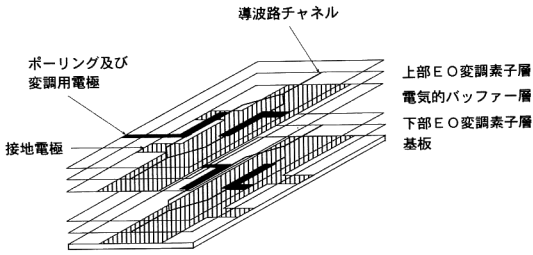


図7 2層マッハ・ツェンダー型EO変調素子.

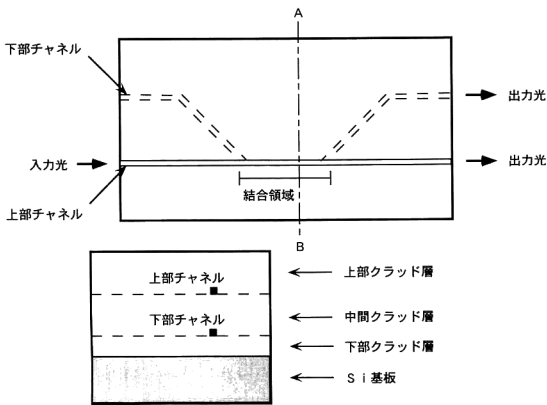


図8 縦型方向性結合素子. 上図は上から見た図, 下図はAB部の断面.

向ポリマーを用いると、結晶とは異なり吸収の裾が長く尾を引き、既述のような材料劣化はよほど長波長側で用いないと避けることができないことである。すなわち、青-緑色のコヒーレント光を得ようというSHG素子で使用されることはないであろう。ただし、長波長域でのSHG素子、パラメトリック発振器、差周波発生素子では活用される可能性は十分にある。波長変換を目標とする有機材料・結晶の課題は以下の3つである。

1) カットオフ波長の短い高性能材料の開発

MNA並の非線形光学定数をも有し、カットオフ波長が400 nm以下であるような材料があれば、有機材料に対する期待はさらに大きくなる。その可能性のある材料については他項を参照されたい。

2) 分子配列が平行であるが故に高い性能を有する結晶の活用

ひとつの方法は疑似位相整合素子とすることである。無機材料を用いたチャンネル型素子では、与えられたレーザー波長に対するコヒーレンス長に合わせた周期構造としなければならず、高い作製精度が要求される。バルク素子あるいは平板導波路素子とすれば、基本波伝搬方向の角度同調が可能となる⁴⁰⁾。SH波パワー密度を上げな

い高効率変換も可能となる。

3) 結晶育成法、加工法の開発

有機結晶の最大の難点はその育成が非常に難しいことである。信頼性の高い育成法の開発が待たれる。導波路デバイスでは大きな結晶は要求されないが、入射端面の処理が必要となる。共振器型デバイスでは結晶加工および表面処理が必須である。

広帯域光変調・超高速光スイッチのための導波路変調素子、積層導波路変調素子、高感度・超高速応答のEOサンプリング、ここでは述べなかったが超高速応答の空間変調素子などさまざまなEO光変調用として、電場配向ポリマーに対する期待はきわめて大きい。課題は以下の3つである。

1) 大きなポッケルス係数を有する材料の開発

1次の電気光学用材料といっても有機材料、特に電場配向ポリマーの場合、そのポッケルス係数が直接測定された例は少ない。しかし、大体の値なら式(3)を用い、非線形光学定数から見積もることができる。例えば、 $(\omega_0 \ll 1/0.4 \mu\text{m}, 2\omega \ll 1/0.53 \mu\text{m}, \omega_m \ll 1/0.63 \mu\text{m})$ および $n_i, n_j \sim 2$ とすると $r_{ijk} \sim d_{ijk}/4$ が得られ、いくつかの結晶で測定されている値をよく説明する。 $2\omega, \omega_m$ をさらに共鳴周波数 ω_0 に近づけ、 $2\omega = \omega_m = \omega_0 - \Delta\omega$ とおき、 $\Delta\omega/\omega_0 = 0.1$ とすると、 $r_{ijk} \sim d_{ijk}$ が得られる。 d_{ijk} の値が数百 pm/V の結晶は数多くある。数百 pm/V のポッケルス係数をもつ材料開発も夢ではない。素子長がミリメートルオーダーの導波路EOデバイスが実現できる。ただし、光通信で用いられる波長域での使用を目標とすると、この見積もりではかなり長いカットオフ波長を有する材料が必要となるが、そのような材料研究例はわずかしかない⁴¹⁾。

2) 配向緩和の抑制あるいは長期安定性の確保

電場配向ポリマーでは、ポーリング電場オフの状態すなわち通常の使用状況下において式(2)で与えられる非線形電気感受率が、分子配向の緩和のため比較的短時間に減少する。研究段階ではしばしばマトリクス・ポリマーとしてPMMA (poly-methyl-metacrylate) が用いられるが、配向緩和の対策として、ポリマーの主鎖同士を架橋する、非線形分子をポリマー主鎖中に取り込んだ主鎖型ポリマーとする、高ガラス転移温度のポリマーを用いるなどの手法が検討されている。いずれもポリマー中で非線形分子の動き得る自由体積を小さくする方法である。各材料開発の詳細は他文献⁴²⁾に譲るが、3番目の手法としてよく用いられるのは、半導体絶縁膜用ポリイミドである。耐熱性が高く、半導体プロセスとの整合性も

よいが、非線形分子も高い熱分解温度を有していなければならぬ。

3) ポーリング処理の改善

効果的で最もよく用いられるポーリング法はコロナ放電による帯電を利用する方法である。ポリマー膜上に帯電した電荷により高電圧が印加できる。膜面内（あるいは表面）に電極を設けてポーリングする方法では、高電圧を印加し難い。何らかの工夫が必要である。

有機非線形光学材料が注目を集めるようになったのと時期を合わせるように1985年頃から非線形光学デバイスとしてのSHG素子開発も活発になった。しかしながら有機材料に関しては、EO変調素子開発も含め素材開発、材料研究ほどに広がりを見せていないのがデバイス研究あるいはデバイス化のためのプロセス研究である。光学的機能材料というより化学材料然たる様相を感じてしまうことがその最たる理由ではないだろうか。材料研究とデバイス研究の融合、協調の必要を特に強く感じる分野であることは確かである。

文 献

- 1) B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and J. L. Bernstein: *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 2523-2527.
- 2) G. F. Lipscomb, A. F. Garito and R. S. Narang: *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 1509-1516.
- 3) S. J. Lalama and A. F. Garito: *Phys. Rev. A*, **20** (1979) 1179-1191.
- 4) D. J. Williams ed.: *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials* (ACS Symp. Series 233, Washington, D. C., 1983).
- 5) A. F. Garito and K. D. Singer: *Laser Focus February* (1982) 59-64.
- 6) R. L. Sutherland: *Handbook of Nonlinear Optics* (Marcel Dekker, Inc., New York, 1996).
- 7) J. Zyss and J. L. Oudar: *Phys. Rev. A*, **26** (1982) 2028-2048.
- 8) D. S. Chemla and J. Zyss ed.: *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Academic Press, Orlando, 1987).
- 9) C. Bosshard, K. Sutter, R. Schlessler and P. Günter: *J. Opt. Soc. Am. B*, **10** (1993) 867-885.
- 10) K. Sasaki, T. Kinoshita and N. Karasawa: *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984) 333-335.
- 11) A. Harada, Y. Okazaki, K. Kamiyama and S. Umegaki: *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 1535-1537.
- 12) T. Uemiyama, N. Uenishi, S. Okamoto, K. Chikuma, K. Kumada, T. Kondo, R. Ito and S. Umegaki: *Appl. Opt.*, **31** (1992) 3581-3586.
- 13) K. Chikuma and S. Umegaki: *J. Opt. Soc. Am. B*, **9** (1992) 1083-1092.
- 14) 上宮崇文: “有機結晶コアファイバの作製とその非線形光学効果に関する研究”, 大阪大学基礎工学部学位論文 (1993).
- 15) H. Hyuga, C. Goto, Y. Okazaki, A. Harada, S. Mitumoto, K. Kamiyama and S. Umegaki: *Compact Blue-Green Lasers*, CWA2 (Topical Meeting of OSA, New Orleans, 1993).
- 16) G. Khanarian, R. A. Norwood, D. Haas, B. Feuer and D. Karim: *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 977-979.
- 17) Y. Azumai, M. Kishimoto and H. Sato: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 1358-1364.
- 18) S. Tomaru, T. Watanabe, M. Hikita, M. Amano, Y. Shuto, I. Yokohama, T. Kaino and M. Asobe: *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 1760-1762.
- 19) S. Ducharme, W. P. Risk, W. E. Moerner, V. Y. Lee, R. J. Twieg and G. C. Bjorklund: *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990) 537-539.
- 20) Y. Kitaoka, T. Sasaki, S. Nakai and Y. Goto: *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 19-21.
- 21) H. Minemoto, Y. Ozaki, N. Sonoda and T. Sasaki: *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 3565-3567.
- 22) K. D. Singer, J. E. Sohn and S. J. Lalama: *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986) 248-250.
- 23) K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz and M. L. Schilling: *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 1800-1802.
- 24) J. I. Thackara, G. F. Lipscomb, M. A. Stiller, A. J. Ticknor and R. Lytel: *Appl. Phys. Lett.*, **52** (1988) 1031-1032.
- 25) H. T. Man and H. N. Yoon: *Adv. Mater.*, **4** (1992) 159-168.
- 26) E. Van Tomme, P. P. Van Daele, R. G. Baets and P. E. Lagasse: *IEEE J. Quantum Electron.*, **27** (1991) 778-787.
- 27) Y. Shuto, S. Tomaru, M. Hikita and M. Amano: *IEEE J. Quantum Electron.*, **31** (1995) 1451-1460.
- 28) W. H. G. Horsthuis, M. M. Koerkamp, J. L. Heideman, H. W. Mertens and B. H. Hams: *Proc. SPIE*, **2025** (1993) 516-523.
- 29) G. F. Lipscomb and R. Lytel: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Sect. B)*, **3** (1992) 41-60.
- 30) C. C. Teng: *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 1538-1540.
- 31) W. Wang, D. Chen, H. R. Fetterman, Y. Shi, W. H. Steier and L. R. Dalton: *CLEO '95, CThI39* (1995).
- 32) L. R. Dalton, L. P. U. Yu, M. Chen, L. S. Sapochak and C. Xu: *Synth. Met.*, **54** (1993) 156-160.
- 33) D. G. Girton, R. Lytel and G. F. Lipscomb: *CLEO '92, JFB2* (1992).
- 34) T. A. Tumollio, Jr. and P. A. Shley: *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 3068-3070.
- 35) M. Hikita, Y. Shuto, M. Amano, R. Yoshimura, S. Tomaru and H. Kozawaguchi: *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 1161-1163.
- 36) M. Amano, M. Hikita, Y. Shuto, T. Watanabe, S. Tomaru, M. Yaita and T. Nagatsuma: *Proc. SPIE*, **2143** (1994) 68-79.
- 37) J. I. Thackara, D. M. Bloom and B. A. Auld: *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 1159-1161.
- 38) P. M. Ferm, C. W. Knapp, C. Wu, J. T. Yardley, B. B. Hu, X. C. Zhang and D. H. Auston: *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 2651-2653.
- 39) 永妻忠夫, 滝沢孝充, 横尾 篤, 戒能俊邦: 電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ大会, C-221 (1996).
- 40) S. T. Ko, T. Senga and S. Umegaki: *Synth. Metals*, **81** (1996) 121-124.
- 41) Y. Shuto, M. Amano and T. Kaino: *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **3** (1991) 1003-1006.
- 42) 戒能俊邦: *O plus E*, No. 186 (1995) 98-105.

(1997年1月14日受理)