

有機超格子の成膜技術と光物性

今 西 泰 雄

近年のインターネット技術の発展に伴い、幹線系通信においては高密度波長多重 (dense wavelength division multiplexing: DWDM) によるテラビット (10^{12} bit per second: bps) 級光ファイバーネットワークが全地球規模で実現しつつある。また、加入者系通信では従来の電話線回線網に加えて、ケーブルテレビの光ファイバー網や無線方式により、いわゆる“ラスト1マイル”の問題も解決しつつある。その一方で、ギガイーサネット LAN や IEEE 1394 に準拠した数百 Mbps 級のデジタル家電通信等、オフィスや家庭内通信の高速大容量化も進み、今後幹線系通信容量の増大に対する要求はさらに拡大することが予想される。特に、DWDM では1ファイバー当たりの通信容量が 2.4 Gbps または 10 Gbps \times 波長多重数によって決まるため、それらが集まるネットワークのノードにおいては 10 Gbps よりさらに高速な光路切り替えが必要となり、ネットワーク全体の通信能力の律速になりつつある。

このように、現行のエレクトロニクス技術を凌ぐ高速性・並列空間処理性・空間結合性・多重高密度性等の利点を有する光デバイス、たとえば、光スイッチ、波長変換器、光増幅器等への期待は大きい¹⁾。その実用化には高性能三次非線形光学材料の開発が必要不可欠で、非線形性能指数 $|\chi^{(3)}|/\alpha$ ($\chi^{(3)}$ は三次非線形光学感受率、 α は吸収係数) が大きく、かつ応答速度 τ の速い非線形物質が望ましい。しかしながら、無機物質の BaTiO₃、Si、等は非線形性能指数は大きいものの応答速度はナノ (10^{-9}) 秒以上であり、逆に有機物質のポリジアセチレン等は応答速度がピコ (10^{-12}) 秒以下であるが非線形性能は無機材料に比べ数桁落ちる。このように、既存の有機および無機材料に

はトレードオフの関係があることが知られている²⁾。この関係を打ち破る物質系として、GaAs や ZnSe 系半導体超格子や CuCl, Au 系微粒子等の無機物のサイズ効果による高速化の研究が多数進められている。

本解説では、当社が通産省産業科学技術推進事業「非線形光電子材料の研究開発」の一環として進めてきた分子線蒸着 (molecular beam deposition: MBD) 法による有機超格子化技術³⁾のうち、最近この手法を有機無機複合薄膜作製に展開した新しい非線形光学材料の開発と光スイッチの試作についての研究状況⁴⁻¹²⁾を紹介する。

1. MBD 法による有機無機複合超格子作製の特徴

有機超格子は、異なる2種類の有機材料、あるいは有機材料と無機材料をナノスケールで交互積層して作製される超格子であり、従来の半導体超格子の概念を一般化したものである。有機材料としては、有機低分子あるいは高分子、無機材料としては半導体材料あるいは金属材料を用いることが可能である。今日では、湿式では有機/有機ヘテロ成膜ラングミュアプロジェクト膜や自己組織性有機/無機超格子、乾式では MBD 法による有機/有機超格子が報告され、有機 EL、有機非線形光学、光電変換等の光学素子への適用可能性が検討されている^{13,14)}。

われわれは、蒸気圧が極端に異なる場合、MBD 法で有機無機を問わず異なる蒸着源物質を清浄な環境下で交互積層できることに着目し、有機物質の高速光応答性を半導体の高非線形光学性と組み合わせることを意図した。図1には MBD 装置の概略を示す。基板にはシリカガラスを用い、蒸着源には有機分子錫二塩化フタロシアニン (SnCl₂Pc) と化合物半導体のカドミウムセレン (CdSe) を用いた。蒸着時のるつぼ温度は SnCl₂Pc と CdSe に対してそれぞれ 325°C と 625°C であり、基板温度は 23°C で

(株)日立製作所日立研究所画像デバイス研究部 (〒319-1292 日立市大みか町 7-1-1)
E-mail: yimanisi@hrl.hitachi.co.jp

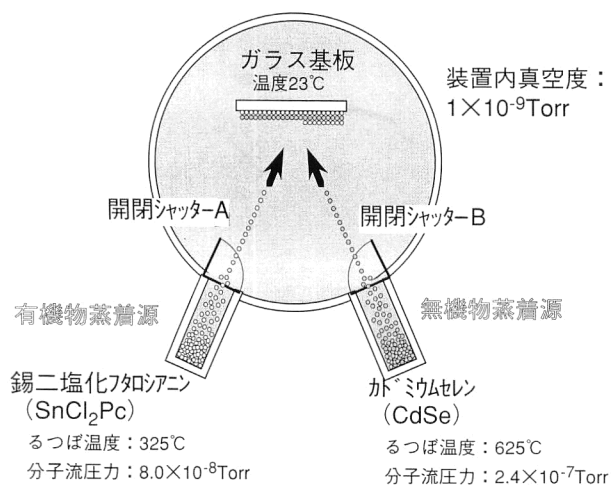


図1 分子線蒸着 (MBD) 装置の概略。

ある。

図2は、MBD法で作製した有機無機複合多層膜 CdSe/(SnCl₂Pc/CdSe)₁₉ の断面TEM像である⁴⁻⁶⁾。図中の黒色層 (20層) が無機物、その間の白色層 (19層) が有機物であり、その周期長 (有機/無機繰り返しの膜厚) は10.2 nm、膜全体の厚さは約225 nm 程度である。この他小角および広角 X 線回折から、各層はいずれも結晶性で、周期長3 nm 程度まで交互積層可能であることが判明した^{5,7)}。

MBD法を使った複合多層膜形成のもうひとつの特徴は、メゾスコピックな膜厚で設計どおりの多層化ができることに加えて、特に種々の光学素子を形成する際に重要な光の波長オーダー (0.3~3 μm) で均一な厚膜を作製できることである。図3には、0.3ないし0.6 μm 厚の有機単独膜 SnCl₂Pc、CdSe と多層膜 CdSe/(SnCl₂Pc/CdSe)₁₉ の断面SEM像を示した⁸⁾。真空蒸着法によって結晶性有機厚膜を形成する際、原子を単位とする無機結晶に比べて大面積にわたる均一な膜成長が難しい。実際、有機単独膜では厚膜化の過程で波長オーダーに近い大きさの粒界が成

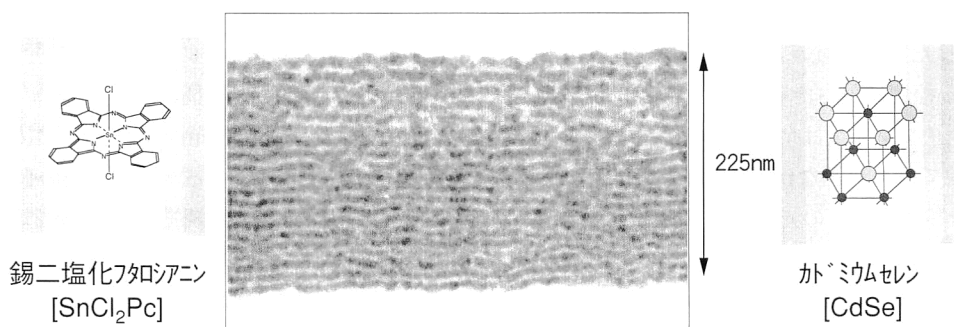


図2 有機無機複合多層膜 CdSe/(SnCl₂Pc/CdSe)₁₉ の断面透過電子顕微鏡像。図中、黒色層 (20層) が無機層、白色層 (19層) が有機層。

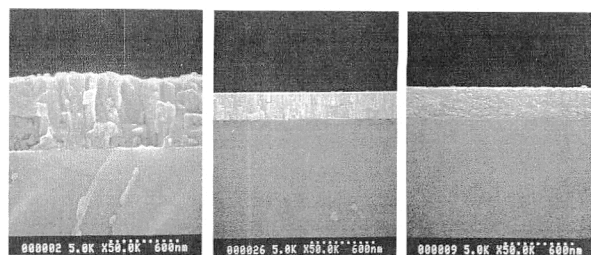


図3 有機、無機単独膜と複合膜のSEM像比較。(a) 有機単独膜 (SnCl₂Pc)、(b) 無機単独膜 (CdSe)、(c) 複合膜 (CdSe/(SnCl₂Pc/CdSe)₁₉)。

長し、光散乱を大きくしている。化合物半導体では球対称な原子が結晶の単位であり、単独膜でも比較的容易に均一な薄膜が形成できる。これに対して複合多層膜では、有機物の結晶粒が大型化する前に次の無機層を成長させるために、大面積にわたってより均一な厚膜成長が可能である。

2. 有機薄膜を用いた光 Kerr スイッチ作製の課題

光 Kerr ゲート (optical Kerr gate: OKG) 効果による光スイッチとは、たとえば図4に示すように、+45°の偏光方向をもつ複数の信号光パルス列 (図では4つ) と0°の偏光方向をもつ制御光パルスを同時に非線形光学物質の中を伝搬させると、制御光によって物質の屈折率異方性が一瞬だけ変化し信号光パルス列の中の特定の光パルスだけの偏光方向を変える (図においては-45°の方向)。このとき、出入口に偏光子と検光子を配置することで偏光方向が変化した信号光のみを抽出するものである。制御光の有無やその入射タイミングによって特定の信号光を取り出す光スイッチとして機能する。このような光 Kerr 型光スイッチは偏波面保存型石英光ファイバー¹⁵⁾ や有機溶液充填キャピラリー¹⁶⁾ で光スイッチング効果が確認されたが、より非線形性の高い材料を用いると光導波路や薄膜で光スイッチを作製でき、素子の小型化が可能となる。

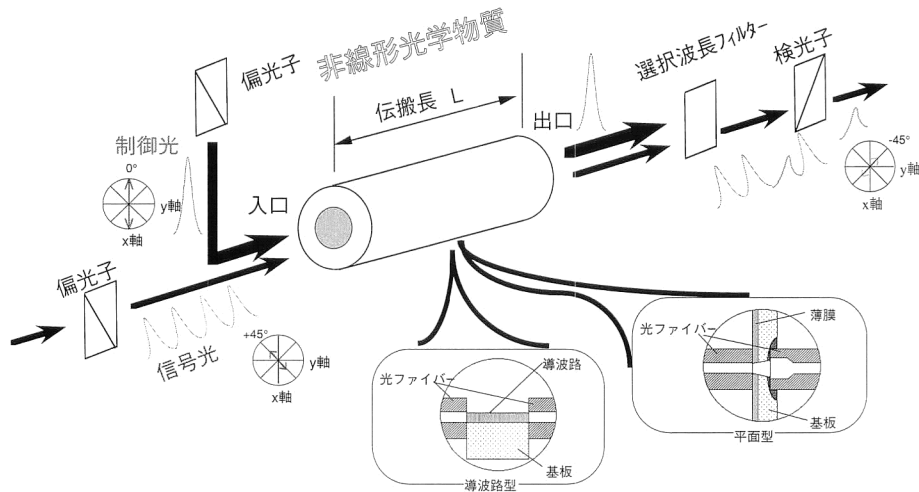


図4 非線形光学効果による光 Kerr スイッチの原理。

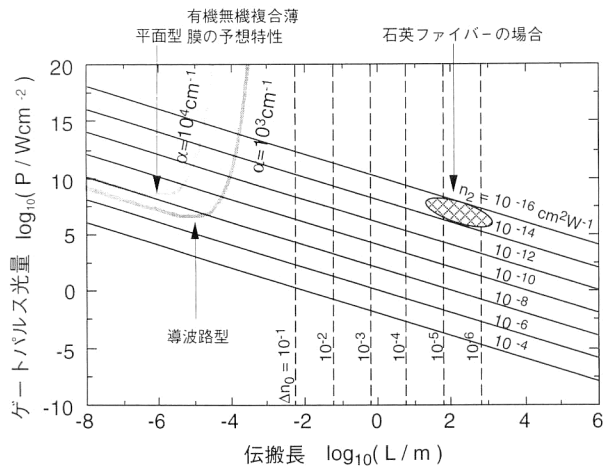


図5 光 Kerr スイッチの特性予測。

非線形屈折率 $n_2 = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ の複合膜を光 Kerr スイッチにしたときのスイッチングに要する制御光量と伝搬長との関係を理論から予測した結果を図5に示す⁷⁾。たとえば、まったく吸収がない場合、伝搬長が長いほど位相変化は大きくなり、必要なスイッチング光量はそれに反比例して少なくて済む。石英ファイバーの非線形性を用いた場合は n_2 は $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ 以下であるが、数 km 台の長さで低損失性によって、スイッチングする¹⁵⁾。ところが多い有機三次非線形光学材料は、 10^5 cm^{-1} 程度の吸収が存在するためある程度の長さを超えると制御光が吸収され、必要なスイッチング光量は余分に必要となる。このことから複合多層膜でも、最適な伝搬長は高々 $1 \mu\text{m}$ 前後である。また、ピコ秒オーダーの光パルスを用いる場合は、信号光と制御光の波長の違いによる色分散も影響し、伝搬長は数十 μm 以下に抑えることが望ましい。したがって、 SnCl_2Pc の波長オーダーの厚膜が得られると図4に示したような光導波路型や薄膜型の光スイッチが作製できる。

3. 平面型光スイッチの試作

3.1 素子構造

図6には、今回試作した有機無機複合多層膜型光 Kerr スイッチ (OKG-II) の素子構造^{9,10)}を示した。試料には $50 \mu\text{m}$ 厚のホウケイガラス基板の複合多層膜 (基板側から CdSe , SnCl_2Pc の順に100周期積層, 総厚 $2.75 \mu\text{m}$) を用いた。試料はまず約 1 mm 角程度に切断し、ガラスマイクロキャピラリーの中央部に設けた 1 mm 幅の溝に保持し、両端からコア径 $10 \mu\text{m}$, クラッド径 $125 \mu\text{m}$ のシングルモードガラスファイバーを挿入接触させ、紫外線硬化性樹脂で固定する。これをポリエチレン製の封入管に収納して、末端固定管で端止めし、エポキシ樹脂で光ファイバーの2次被覆ごと固定したものを素子とした。図7にはこの素子の外観⁹⁻¹¹⁾を示した。素子寸法は直径 7 mm , 長さ 5 cm である。

この光スイッチで光変調効果は薄膜部分が示し、基板は光入出力させる光ファイバー間のスペーサーとなる。このため、素子の接続損失としては薄膜自身ももつ材料固有の吸収、光ファイバーと試料との接続性、スペーサーの介在による損失がある。図8にはこの光スイッチの光変調試料部の吸収スペクトルと光ファイバー接続損失を示した¹⁰⁾。今回の試作では制御光に 800 nm , 信号光に 1310 nm の波長を用いた。これら波長に対する素子の吸収損失はそれぞれ $10,000 \text{ cm}^{-1}$, 200 cm^{-1} であり、この素子を通じた制御光は大幅に減衰するが、信号光の吸収損失はわずかである。これに対して接続損失は、光ファイバー→薄膜→基板→光ファイバーの方向を順方向とすると、順方向と逆でそれぞれ 5 dB , 2 dB となった。これは図3に示したように薄膜表面の凹凸のため、試料部へ侵入するときの光の散乱が入射方向で異なるためである。ただし、光スイッチ

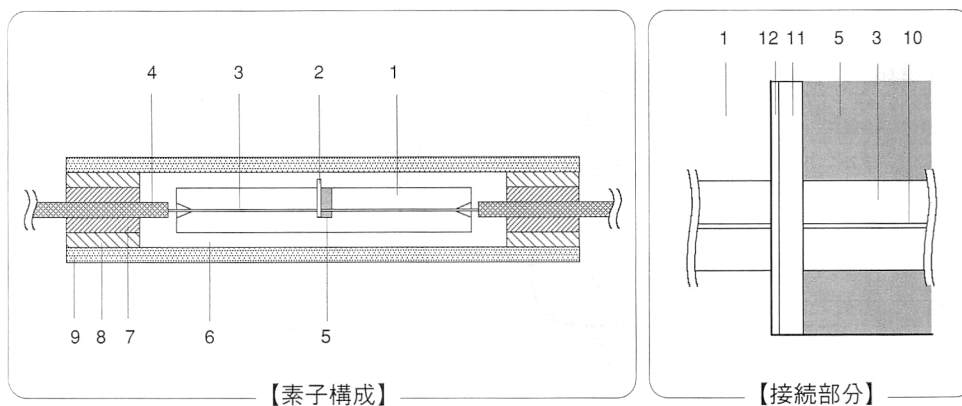


図6 光 Kerr スイッチ (OKG-II) の構造. 1: ガラスマイクロキャピラリー, 2: 試料, 3: シングルモードファイバー (クラッド), 4: ファイバー2次被覆, 5: 紫外線硬化性樹脂, 6: 封止剤 (エポキシ樹脂), 7: 1次末端固定管, 8: 2次末端固定管, 9: 封入管, 10: シングルモードファイバー (コア), 11: 試料基板, 12: 蒸着膜.

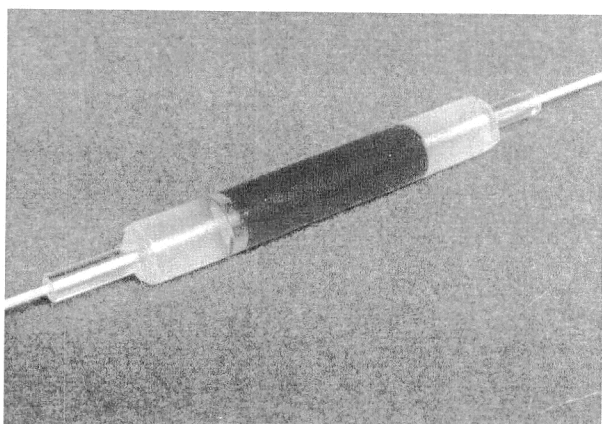


図7 光 Kerr スイッチ (OKG-II) の外観. 素子部寸法: 直径7 mm, 長さ: 5 cm.

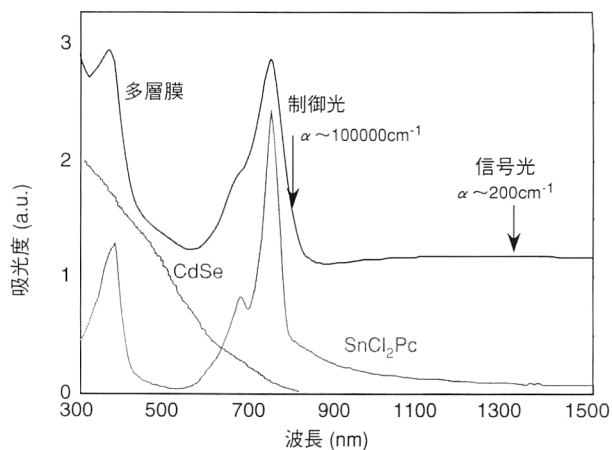


図8 SnCl₂Pc, CdSe 単独膜, および複合膜の吸収スペクトル.

グを効果的に起こすためにはファイバー端からの制御光のビーム広がり小さいほど大きな光変調効果が期待できるため、順方向でスイッチング特性を評価した。

3.2 光スイッチング特性

図9には、今回試作した素子のスイッチング特性の評価系のブロック図を示す¹⁰⁾。制御光には波長0.80 μm, パルス時間幅0.1 ps, 繰り返し周波数76 MHzのチタンサファイアレーザーを用い、信号光には波長1.31 μmの連続発振半導体レーザーを用いた。信号光はすべての経路で、制御光は集光レンズで光ファイバーに導かれ、光カップラーで合波された後、光スイッチに到達する。信号光と制御光はそれぞれ偏光子や位相補償素子で直線偏光にし、第1節で説明したようにその方向が+45°と0°になるように調整する。透過後、まず波長分離素子で制御光を除去し、位相補償素子で信号光の線形位相差を調整した後、偏光子で-45°に変調された信号光だけを取り出し、フォトディテクターで検出する。

図10にはこの素子の光変調特性を示した¹⁰⁾。制御光パ

ルス時間幅は0.1 psであり、この間だけ光スイッチが『開』状態となり信号光が通過できる。制御光がなくなり光スイッチが再び『閉』状態に戻るまでには、遅延時間がある。すなわち、変調された信号光のうち80%は制御光に追従して0.1 ps以内に減衰するが、残りの信号光が遮断されるのには3 psかかる。このことは連続した複数の光パルス列をスイッチングする場合には、1つの光パルスとしては0.1 psのものを用いることができるが、時間軸上で多重化する際には最大3 ps間隔が必要で、300 Gbps程度の信号光伝送レートまで対応可能であることを意味している。ただし、制御光と信号光の波長は十分に離れているため、波長軸上で多重化された信号は一括変調も可能である。また、スイッチングに要する制御光量はピーク値で1 GW/cm²以上(平均光量は40 mW)であるが、より少ない制御光量で駆動させるには伝搬長や駆動波長の最適化や材料の非線形光学特性の改善が必要となる。

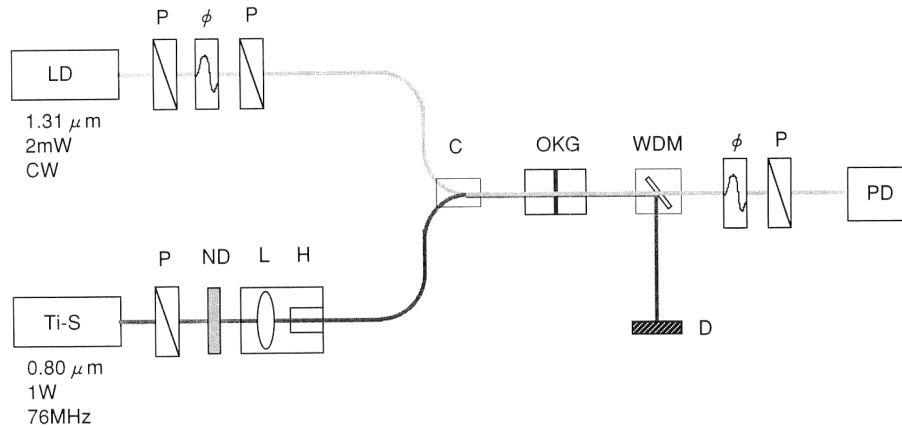


図9 光変調実験の光学配置. LD:半導体レーザー, Ti-S:チタンサファイアレーザー, P:偏光子, φ:位相補償器, ND:ND フィルター, L:レンズ, H:ホルダー, C:ファイバーカプラー, OKG:光スイッチ (OKG-II), WDM:波長分離素子, D:ダンパー, PD:フォトダイオード.

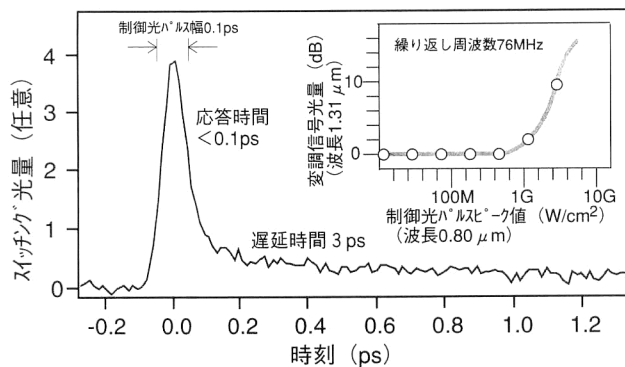


図10 光スイッチ (OKG-II) の光変調特性. 挿入図は変調信号光の制御光強度依存性.

4. 導波路型光スイッチ作製の検討

誘電率に大きな差がある多層膜においては、その電場を膜厚方向と一致させて光を膜に平行に伝搬させると、非線形/線形または非線形/非線形の双方の場合で局所電場効果に起因する三次非線形光学感受率の増大が期待できる¹⁷⁾。その増大率のもっぱら誘電率の差が大きいほど顕著で、誘電率比が4 (屈折率比で2) のとき10倍程度の非線形性増大が見込まれる。このような膜面内への光伝搬には有機薄膜を光導波路形状に加工する必要がある。

そこで、有機無機複合多層膜 ((SnCl₂Pc/CdSe)₁₀₀) に集束イオンビーム (focused ion beam: FIB) 加工を試みた結果を図11に示した¹²⁾。加工の手順としては、薄膜に対して約50 μm幅を残すようにダイサ加工を行ったものに対して、更に10 μm幅を残すように両サイドをFIB加工した。全体をみると、中央部10 μm幅の領域を残してきれいにウェッジ形状加工がなされている。そのエッジ部分を拡大すると、深さ方向に5 μm以上掘られており、断面には薄膜とガラス基板との境界が明瞭に認められる。ただし、表面はダメージが認められるが、これはFIB加工のSIM像観察のためのイオンビーム照射による。

以上のことから、このように端面も揃えた加工物はリッジ型非線形光導波路のコア部分となり、FIB加工が複合多層膜のドライプロセスとして活用できることがわかった。実際に必要な光導波路の伝搬長は、この複合多層膜の場合高々10 μm程度であるから、この手法によって最適な導波路形状の加工が可能である。しかしながら、表面ダメージを防ぐ保護層を形成する必要がある、それは同時に光導波路のクラッド層としても作用することから、ビーム耐性やチャージアップ防止だけでなく、その光学的特性を考慮した素材を選択しなければならない。

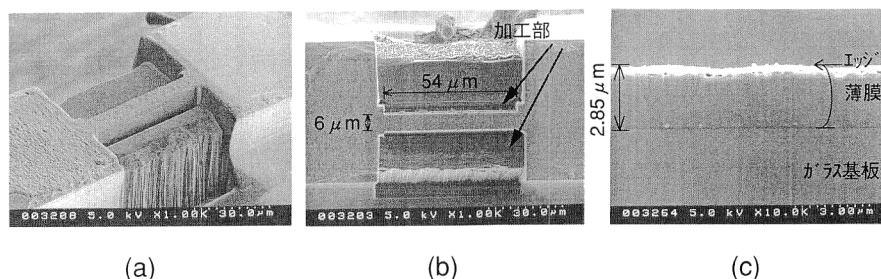


図11 複合多層膜 CdSe/(SnCl₂Pc/CdSe)₁₉ のFIB加工. (a)鳥瞰, (b)上面, (c)側面.

今回は有機無機複合材料の作製と非線形光学特性、高速光スイッチ等について紹介した。有機材料の高速非線形性はこれからの大容量光通信にとって重要なものであるが、物性研究に比べてデバイス化への取組みはまだ始まったばかりである。今後はこれら光通信システムの中での必要事項と合わせた研究開発を進めていく。

本研究は産業科学技術開発研究開発制度の一環として、当社が(財)化学技術戦略推進機構(JCII)を通じ、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託を受けて実施したものである。

文 献

- 1) 中西八郎：“非線形光電子材料の研究開発”，世界に翔く次世代プロジェクト(ケイブン出版，1992) pp. 223-239.
- 2) 花村榮一：量子光学(岩波書店，1992) pp. 164-172.
- 3) 今西泰雄：“有機超格子の作製技術と光物性”，応用物理，**65** (1996) 718-722.
- 4) Y. Imanishi, S. Ishihara and T. Hamada: “Organic/inorganic heterostructures of phthalocyanine and cadmium selenide by molecular beam deposition,” *The 8th International Conference on Unconventional Photoactive Systems (UPS-8)*, Nara (1997) I-10.
- 5) 今西泰雄，石原慎吾，浜田智之：“分子線蒸着法による有機無機複合多層膜の作製(1)”，1997年秋季第58回応用物理学学会学術講演会，秋田(1997) 3aZP-11.
- 6) Y. Imanishi, S. Ishihara and T. Hamada: “Organic/inorganic heterostructures of phthalocyanine and cadmium selenide by molecular beam deposition,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **315** (1998) 111-116.
- 7) Y. Imanishi and S. Ishihara: “Optical Kerr effect measurement of organic multilayered structures,” *Thin Solid Films*, **331** (1998) 309-313.
- 8) 今西泰雄，浜田智之：“分子線蒸着法による有機無機複合多層膜の作製(2)”，1998年秋季第59回応用物理学学会学術講演会，広島(1998) 16a-p7-1.
- 9) 今西泰雄：“有機無機複合化光学材料開発”，機能材料，**19** (1999) 48-55.
- 10) 今西泰雄：“分子線蒸着法による有機無機複合多層膜の作製(3)”，1999年春季第46回応用物理学関係連合講演会，野田(1999) 29a-X-3.
- 11) 今西泰雄：“有機無機複合多層膜型光カースwitchの試作”，光アライアンス，**10** (1999) 41.
- 12) 今西泰雄：“分子線蒸着法による有機無機複合多層膜の作製(4)”，1999年秋季第60回応用物理学学会学術講演会，神戸(1999) 1p-Q-17.
- 13) 田辺義一，海藤 彰，八瀬清志ら：“有機分子線蒸着等による超薄膜に関する調査研究”，物質工学工業技術研究所報告，**2** (1994) No. 2.
- 14) S. R. Forrest: “Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques,” *Chem. Rev.*, **97** (1997) 1973-1896.
- 15) T. Morioka and M. Saruwatari: “Ultrafast all-optical switching utilizing the optical Kerr effect in polarization-maintaining single-mode fibers,” *IEEE J. Select. Area Commun.*, **6** (1988) 1186-1198.
- 16) 神原浩久，小林秀紀，久保寺憲一ら：“有機非線形導波路を用いた高効率ピコ秒光スイッチ動作”，NTTR&D，**40** (1991) 719-726.
- 17) R. W. Boyd and J. E. Sipe: “Nonlinear optical susceptibilities of layered composite materials,” *J. Opt. Soc. Am. B*, **11** (1994) 297-303.

(1999年9月29日受理)