

電気光学ポリマーと光導波路デバイス

杉原 興浩*・戒能 俊邦*・小松 京嗣**

Electrooptic Polymers and Optical Waveguide Device Applications

Okihiko SUGIHARA*, Toshikuni KAINO* and Kyoji KOMATSU**

Electrooptic (EO) polymers are attractive because of their large nonlinearity, fast response time and ease of device fabrication. Therefore EO polymers are expected for the application of ultra-high speed EO switch and/or wide bandwidth EO modulator, both of which will be used in future photonic data processing. In this report, recent progress of EO polymers and their application to waveguide type devices are described.

Key words: electrooptic polymer, optical waveguide device, thermal stability, low loss

ブロードバンド情報社会において、フォトニックネットワーク構築のための研究開発が盛んに行われている。それに伴って情報量が爆発的に増大し、各種信号の高速・大容量制御が求められ、光の使用が不可欠となっている。ポリマー光回路は、材料の特徴を生かした簡便な作製工程の利点を有し低コスト化が期待できることから、FTTHやホームネットワーク、あるいはボード内やチップ間の光インターコネクションへの適用が実用間近である。また、最近ではチップ内の光配線としてシリコンフォトニクスが注目を集めている。将来的には、これらの光配線に変調、スイッチ等の機能を加えた機能性光回路が必須となる。例えば、導波路型熱光学スイッチがミリ秒レベルの光応答性であるのに対し、電気光学 (ElectroOptic, EO) 材料を用いることによって、ピコ秒光スイッチが期待できる。ここでは、光導波路化によって光波を数 μm あるいはそれ以下の断面のコア中に閉じ込め、外部制御信号を狭い領域に集中させ、低電力で高速に導波光を制御できる。EO 素子として実用レベルにある LiNbO_3 (LN) は、EO 定数が比較的大きく損失が小さいという特徴を有し、外部光変調器へ適用されている。しかし、LN は信号速度や帯域に限界があるとともに、小型化やシリコン光配線との整合性に難がある。

ポリマー系電気光学材料 (EO ポリマー)¹⁾ は、LN より低誘電率であり材料設計的な光機能向上、加工が容易、透明ポリマー光導波路とのモノリシック化やシリコンフォトニクスとのハイブリッド化が可能といった利点を有し、将来的な超広帯域光変調器や超高速光スイッチなどの次世代光配線部品用材料として期待される。本稿では、EO ポリマーに焦点を絞り、研究動向や光導波路化への取り組みに関する展開状況について紹介する。

1. 電気光学ポリマーとポッケルス効果

EO ポリマーは、光非線形色素を結合あるいは分散させた透明ポリマーである。したがって、光非線形性の大きな色素を創製し、高濃度に透明ポリマーに導入することが EO 効果の大きさを支配する。すなわち、色素分子の二次光非線形超感受率 β 、および濃度 N が重要な因子である。また、EO 効果を発現させるためには、ポリマー中の色素を配向させて二次非線形光学特性を誘起する配向処理が必要である。したがって、色素のダイポールモーメント μ 、および分極電圧 E も巨視的な非線形性に影響を及ぼす因子となる。図 1 に EO ポリマーの電場配向 (ポーリング) の概念図を示す。以上の要因を考慮した配向ガスマデルでは、EO ポリマーの二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ は次式で表さ

* 東北大学多元物質科学研究所 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1) Email: sugihara@tagen.tohoku.ac.jp

** 仙台高等専門学校 (〒989-3128 仙台市青葉区愛子中央 4-16-1)

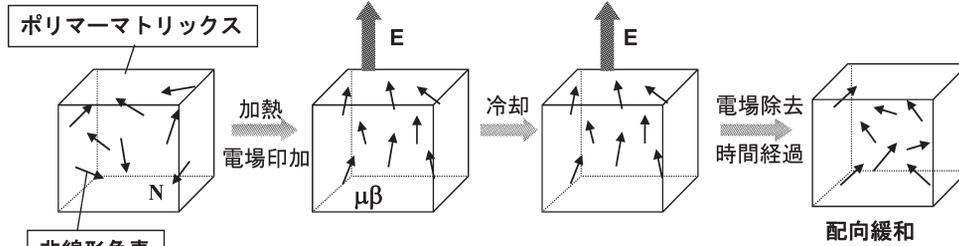


図1 EOポリマーの配向と緩和の概念図。

れる²⁾。

$$\chi^{(2)} = \frac{NF(n_0\epsilon)\beta\mu E}{5kT} \quad (1)$$

ここで、 $F(n_0\epsilon)$ はローレンツ・ローレンスの局所場補正項、 n_0 は屈折率、 ϵ は誘電率である。

角周波数 ω の光が非線形媒質中を伝搬するとき、dc (あるいは低周波) 電場 $E(0)$ の印加によって屈折率 (ここでは $n^2 \doteq \epsilon_r$: 比誘電率) は、式(2)で表される。

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)}E(0) = n_0^2 + \chi^{(2)}E(0) \quad (2)$$

右辺第1項は線形屈折率、第2項は一次のEO効果 (ポッケルス効果) を表す。ここでEO効果を表す r 定数は次式で定義される³⁾。

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right) = rE(0) \quad (3)$$

また、 $\Delta(1/n^2)$ は次式で整理される。

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right) = \frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} = \frac{n^2 - n_0^2}{n_0^2 n^2} \approx \frac{n^2 - n_0^2}{n^4} = \frac{\chi^{(2)}E(0)}{n^4} \quad (4)$$

すなわち、非共鳴波長におけるEO定数 r と二次非線形光学定数 $\chi^{(2)}$ の関係は

$$r = \frac{\chi^{(2)}}{n^4} \quad (5)$$

となり、一次EO効果は二次非線形光学効果に起因する現象である。また、

$$\frac{n^2 - n_0^2}{n^4} = \frac{(n + n_0)(n - n_0)}{n^4} \approx \frac{2n(n - n_0)}{n^4} = \frac{2\Delta n}{n^3} = rE(0) \quad (6)$$

であり、屈折率変化 Δn は、次式で示される。

$$\Delta n = \frac{1}{2} n^3 r E(0) \quad (7)$$

EO材料に電場を加えたときに生じる位相シフト量 ϕ は、電極の長さを L とし、

$$\phi = \frac{2\pi\Delta n L}{\lambda} = \frac{\pi n^3 r E L}{\lambda} \quad (8)$$

であり、例えばマッハ・ツェンダー (MZ) 干渉構造を用いることにより、位相変調を強度変調に変換する。光変調器において、位相シフト量 ϕ を π 変化させるのに必要な電圧である半波長電圧 V_π は、電極間隔を d 、印加電場低減係数 (電場分布で変調に寄与する割合を示す補正係数) を Γ とし、

$$V_\pi = \frac{\lambda d}{n^3 r \Gamma L} \quad (9)$$

で示され、光変調器の性能を示す目安となる。半波長電圧は材料の性能だけでなく、導波型光変調器の構造にも依存している。表1に代表的無機誘電体、半導体、EOポリマー、有機誘電体の r 定数、および材料の性能指数 $n^3 r$ と帯域を考慮した性能指数 $n^3 r / \epsilon$ を示す。EOポリマーは、すぐれた性能指数を有するだけでなく加工性にも秀でており、実用面からのメリットが大きい。

2. 電気光学ポリマーの要求性能と開発動向

EOポリマーには、以下の基本的特性が要求される。

(1) 大きな電気光学定数を有すること

光変調器/スイッチを低電圧駆動するためには、 r 定数の大きい材料の開発が必須である。すなわち、 $\mu\beta$ の大き

表1 典型的な電気光学材料の光学的特性と性能指数。

電気光学材料	電気光学定数 r (pm/V)	屈折率	誘電率	性能指数 $n^3 r$	$n^3 r / \epsilon$
LiNbO ₃	31	2.2	28	330	11.8
KTP	35	1.86	15.4	225	14.6
GaAs	1.5	3.5	12	64	5.4
EO polymer	~100	1.65	3.0	~440	~140
DAST	55	2.46	5.2	818	157

い非線形色素を設計・合成し、ポリマー中に高濃度添加し、効率よく配向させる必要がある。このためには、アルキルアミノ基に代表されるドナー、およびニトロ基に代表されるアクセプターを π 電子共役系で結合した色素が有効である。 π 電子共役系としてはアゾベンゼン、スチルベン、ポリエンなどが使われる。 $\mu\beta$ の大きい分子は一般的に π 電子共役系の伸びた棒状分子であり、このような化合物はマトリクスポリマーへの溶解性が低い。そこで、高濃度化のために π 電子共役系にアルキル基を結合するなどの手立てがとられたり、色素分子構造を球形に近づけるという取り組みが検討されている。

(2) 非線形性の熱的、時間的低下が少ないこと

ポーリングは、EOポリマーのガラス転位温度(T_g)付近に昇温した後、色素が動きやすくなった状態で高電圧を印加し、色素配向後に電圧をかけたまま冷却するというプロセスをとる。しかしながら、室温でガラス状態にあるポリマーといえども分子鎖はゆらいでおり、強制配向された色素はマトリクス中で緩和し、非線形性が劣化するという問題を抱えている。特にEOポリマーが高温に曝される応用の場合には、配向緩和は重大な問題となる。そのため、 T_g の高いマトリクスの採用、あるいは架橋性ポリマーやゾルゲルシリカ系材料を用いて配向緩和を抑制する手法がとられる。また色素についても、耐熱性の観点からアゾベンゼン系が望ましいとされている。

(3) 伝送損失が小さいこと

EOポリマーは、光導波路コア材料として使用するため、その伝送損失ができるだけ小さいことが要求される。しかしながら、色素を含有していることや配向均一性の問題で、透明ポリマーに比べて損失は増大する。光情報処理波長では吸収端が影響しないように色素を選択する必要がある。また赤外通信帯では、EOポリマー構造中のC-H結合をC-F結合に置換する重原子置換を導入することによって損失低減を試みる例⁴⁾がある。

以上のような要求を踏まえ、近年高性能EOポリマーの開発が進められている。色素として、ニトロ基をアクセプター、エトキシエチルアミノ基をドナーとするアゾベンゼン化合物 Disperse Red 1 (DR1)¹⁾が代表的色素である。さらなる光非線形性向上のため、強アクセプターとしてジシアノビニル基、トリシアノビニル基などが用いられている。ドナー、アクセプター、 π 電子共役系を改良した一連の色素 CLD が Dalton らによって合成され⁵⁾、非晶質ポリカーボネート (APC) などに CLD 色素を分散したEOポリマーが開発されている。例えば、アミノベンゼンをドナー、トリシアノ結合フラン環をアクセプター (FTC アク

セプター) とするチェニレンビニレン型の色素を APC に 25 wt% 分散した EO ポリマーでは、120 pm/V の r 定数を得ている。

一方、棒状色素をポリマー鎖に高濃度に導入すると、隣り合う分子は会合するため光非線形性向上や透明膜形成に障害となる。会合を防ぐ試みとして、色素の dendrimer 形成が行われており⁶⁾、分子間の静電的相互作用が抑制され、分極効率が3倍向上したゲストホスト系が実現されている。また、ポリマー中の色素の配向緩和を抑制するため、 T_g の高いマトリクスポリマーを用いる必要がある。ポリイミドは300°Cを超える T_g を有することから、一連のEOポリイミドは、 T_g が218~298°Cであり、125°Cの条件下でも200時間の安定性を有している⁷⁾。最近、Jenらは、dendron非線形色素を合成し、超分子色素間のスタッキングによる自己配列性を利用して、~130 pm/Vの大きな電気光学定数を得ている。色素濃度が2倍になっていることや、自己配列性を有すること、低分子系なので配向効果が大きいことから、電気光学定数が大きくなったと思われる。また自己配列性のため、50°Cでの配向安定性もよい⁸⁾。

東北大学のグループは、一連の強アクセプターを有するアゾベンゼン色素およびEOポリマーを合成した。特に、アクセプターとしてフェニルテトラシアノブタジエニル (Ph-TCBD) 基、ドナーをジフェニルアミノ構造とした色素は、300°C以上の熱分解温度を有している (図2)。透明性ポリマー光導波路にも使用される熱硬化性ポリシアヌレート (PCN, 図2) に上記耐熱性色素をドーブしたEOポリマーは、100°Cにおいて2週間以上非線形性の劣化が観測されず、すぐれた配向安定性を示した⁹⁾。PCNの一部をフッ素化することにより、伝送損失低減と光導波路屈折率制御を行っている。一方、 T_g が200°C前後のフッ素化ポリアリルエーテルをマトリクスとするEOポリマー (図3) も開発している¹⁰⁾。このポリマーはアゾベンゼン系色素を結合しており、200°Cを超える T_g が得られる。色素を100 mol%結合できるため、波長1.3 μm で90 pm/Vの $\chi^{(2)}$ が得られており、しかもフッ素化を行っているため膜の伝送損失は1 dB/cm以下の透明性を有することから、高性能EOポリマーとして期待される。さらに、EOポリマーの損失の要因について、光通信波長ではマトリクスの吸収、光情報処理波長では色素の吸収の裾が主要因となっていることを見いだした⁴⁾。また、色素が高濃度含まれることにより、特に短波長で凝集に伴う散乱要因が顕著になってくることも明らかにした (図4)。

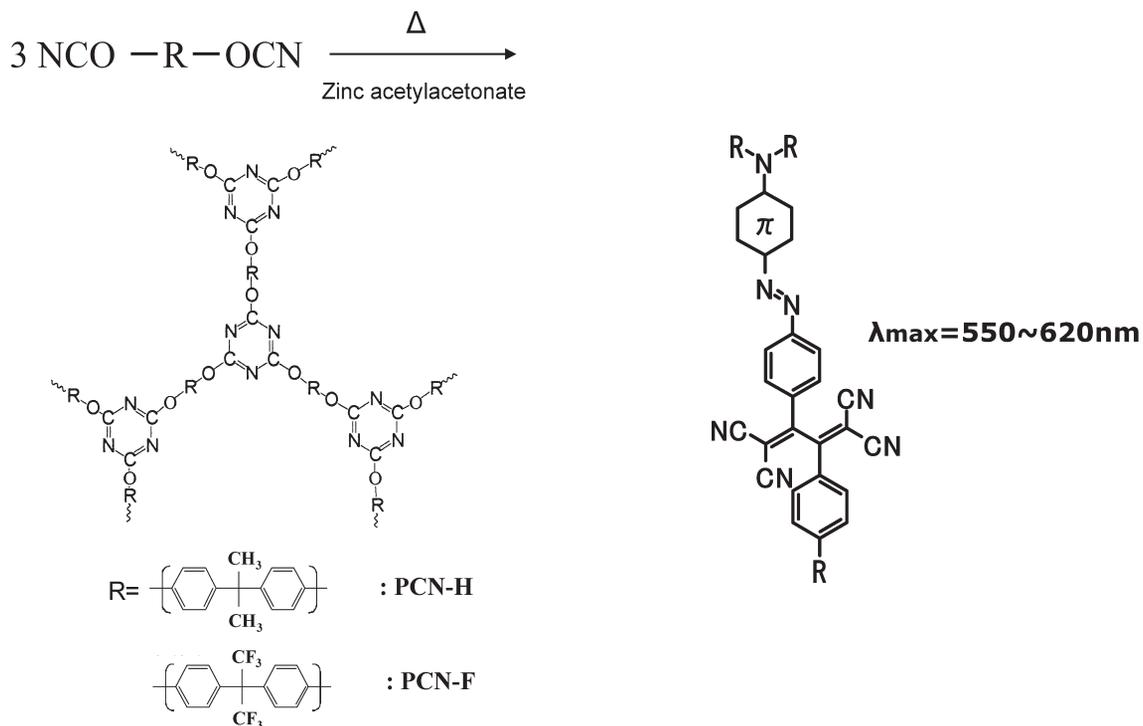


図2 Ph-TCBD 系色素と耐熱性 PCN.

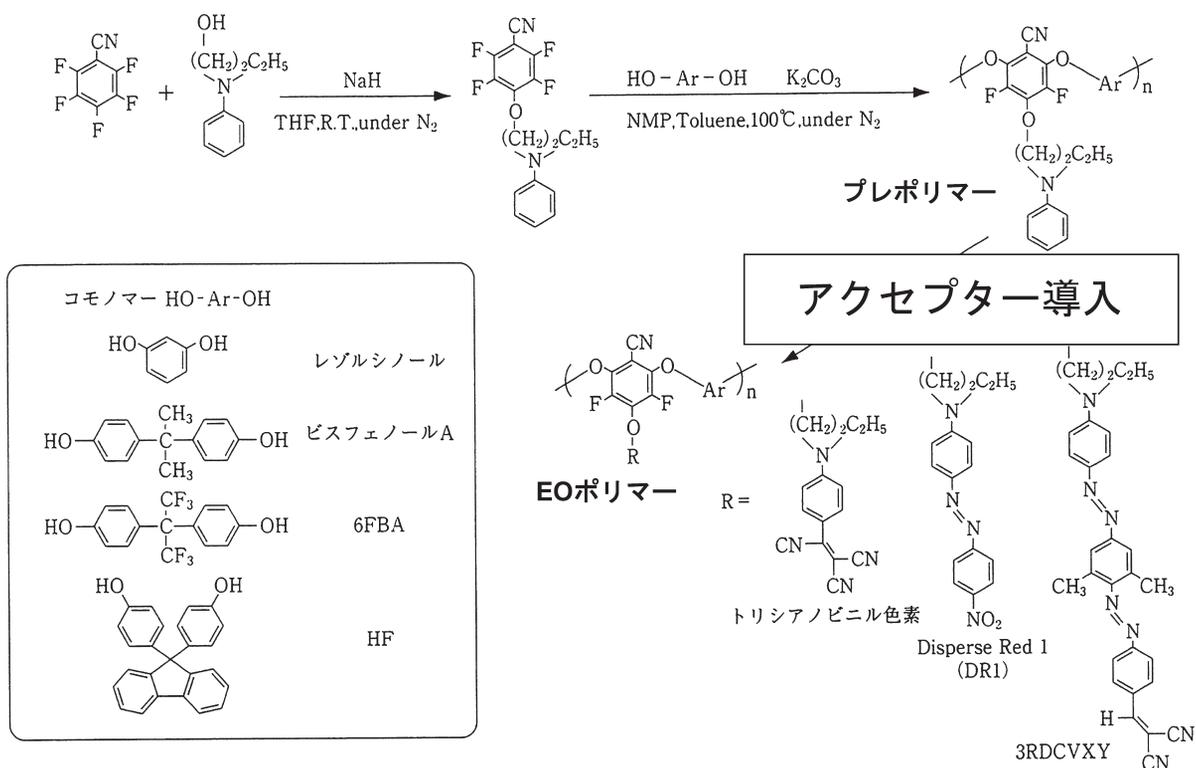


図3 アリルエーテル EO ポリマー.

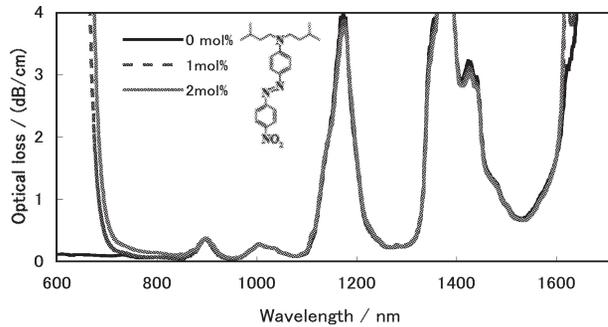


図4 EOポリマーの損失スペクトル。

3. 電気光学ポリマー光導波路作製と光変調デバイス

EOポリマーの材料特性の向上とあわせ、光導波路素子化の取り組みが進められている。EOポリマー光導波路では、一般的な微細加工に用いられるフォトリソグラフィと反応性イオンエッチング（RIE）技術のほか、透明ポリマーで開発された簡易プロセスが可能であり、フォトリソグラフィ¹¹⁾、射出成型やプレス成型による複製加工¹²⁾、電子線やレーザー直接描画、ソフトリソグラフィ¹³⁾などが提案されている。今後透明ポリマーとのハイブリッド化や低コスト化を考慮すると、量産技術によるEOポリマー光導波路作製が重要な技術となる。図5は、熱硬化性PCNをクラッド、DR1含有PCNをコアに使い、ソフトリソグラフィとスピコートで簡便なプロセスを用いて作製したEOポリマー光導波路の顕微鏡写真（(a)アンダークラッド形成後、(b)コア埋め込み、オーバークラッド形成後）である。

光導波路作製の観点からEOポリマー光導波路の損失低減に向けての取り組みが行われている。EOポリマーは本質的に伝搬損失が悪化するため、透明ポリマーと組み合わせた接合光導波路構造にすることで挿入損失を低減させることができる。ビスアゾベンゼン系EOポリマーをUV硬化エポキシ樹脂と組み合わせた接合導波路は、接合点で

の損失が0.005 dB/pointと低損失であるが、RIEの繰り返し工程という複雑プロセスである¹⁴⁾。われわれのグループでは、ソフトリソグラフィ、フォトリソグラフィとスピコートの簡便な組み合わせで接合導波路を作製し、0.007 dB/pointの低接合損失を得ている¹³⁾。また、自己形成光導波路技術を用いて、より簡便に接合型光導波路を実現した¹⁵⁾。接合型光導波路は、異種ポリマー光導波路のモノリシック構造であり、このような構造が簡易プロセスで作製できることから、ポリマー光回路をベースとしたフォトニックネットワークや光インターコネクションの高機能化への展開に有効である。

EOポリマーを用いた光変調器の報告例もある。アゾベンゼン色素結合ポリウレタンを用いて40 GHzの光変調器が実現されている¹⁶⁾。また、CLD分散PMMAを用いたオプトチップとよばれるMZ型光変調器の開発が報告され¹⁷⁾、波長1.3 μmでr定数は~60 pm/V、V_πは~1 V前後を実現している。分極処理の工夫（1 μm程度の薄膜を分極処理し、効率的な配向処理を行う）、光導波路構造の改良（結合光導波路部を厚くし、EO効果を発現する薄い光導波路部に向けたテーパ構造化）、およびプッシュプル型の分極処理あるいはプッシュプル電極によるドライブを行い、特別な技術を利用して低電圧駆動を実現している。アリゾナ大学とワシントン大学のグループでは、ディールス・アルダー架橋性EOポリマーを用いて、EOポリマー/ゾルゲル材料のハイブリッドコア構造MZ型光変調器を作製し、1550 nmで0.65 Vの低半波長電圧を実現している¹⁸⁾。

これらのデバイスは、EOポリマーの大きなポテンシャルを示している。このような光変調デバイスやモジュールの開発は米国のベンチャー企業において活発化しており、テラヘルツ領域への応用を含めEOポリマーおよびそれを用いたデバイスのさらなる展開が望まれる。さらに、最近ではシリコンフォトニクス分野において、EOポリマー

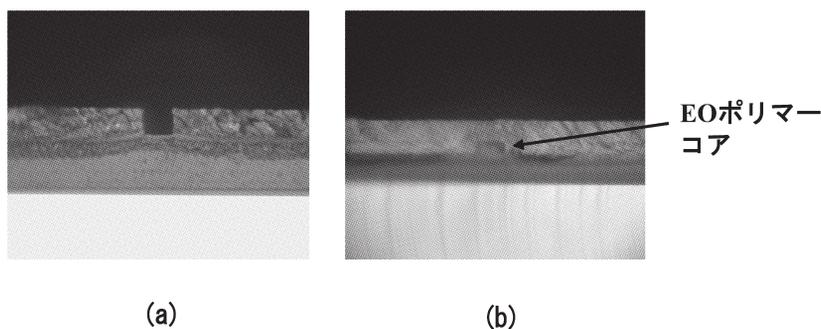


図5 ソフトリソグラフィ簡易プロセスによって作製したPCN系EOポリマー光導波路断面写真。(a)アンダークラッド形成後、(b)コア埋め込み、オーバークラッド形成後。

をハイブリッド化させて、シリコンのみでは実現できないような超広帯域の光変調を行う試みも提案され、シリコンリング共振器のスロット部にEOポリマーを埋め込む構造が作製されている。色素の配向の問題や熱安定性の課題を解決する必要があるが、EOポリマーの新たな適用分野が見いだされ、その展開が期待される。

EOポリマーは、その大きな n 定数と低い屈折率(誘電率)分散から、低電圧駆動の高速光スイッチ、広帯域光変調機能を実現するデバイス用材料としてその重要性が高まっている。EOポリマー光導波路は、高機能性、経済性などの点から、次世代フォトニックネットワークや光インターコネクションのキーテクノロジーとして実用化を見据えた研究展開が行われると期待される。一方で、材料として低電圧駆動性、耐環境安定性、低損失性を含めて総合的にバランスが取れた特性を兼ね備えたEOポリマーは実現されておらず、総合的に十分な特性を兼ね備えた材料の開発が急務であり、低電圧でかつ広帯域を簡便に実現する光導波路の研究とともに、材料・デバイスの両面からの基礎的研究を続けることにより、高速光スイッチや広帯域光変調器の実現に進展をもたらすことを期待する。

本稿を執筆するにあたり、東北大学多元物質科学研究所研究グループの皆様には多大なる支援をいただきました。ここに感謝します。

文 献

- 1) K. D. Singer, J. E. Sohn and S. J. Lalama: "Second harmonic generation in poled polymer films," *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986) 248-250.
- 2) D. J. Williams: "Nonlinear optical properties of guest-host polymer structures," *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1*, eds. D. S. Chemla and J. Zyss (Academic, Orlando, 1987) pp. 405-436.
- 3) A. Yariv: *Quantum Optics* (Wiley, New York, 1975) p. 450.
- 4) T. Murofushi, K. Komatsu, O. Sugihara and T. Kaino: "Optical propagation properties of electro-optic polymers," *10th Pacific Polymer Conference*, 7B03 (2007) p. 69.
- 5) L. R. Dalton, A. W. Harper, R. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R. V. Mustacich, A. K.-Y. Jen and K. J. Shea: "Synthesis and processing of improved organic second-order nonlinear optical materials for applications in photonics," *Chem. Mater.*, **7** (1995) 1060-1081.
- 6) H. Ma, B. Q. Chen, T. Sassa, L. R. Dalton and A. K.-Y. Jen: "Highly efficient and thermally stable nonlinear optical dendrimer for electrooptics," *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 986-987.
- 7) K. V. D. Broeck, T. Verbiest, J. Degryse, M. Van Beylen, A. Persoons and C. Samyn: "High glass transition chromophore functionalised polyimides for second-order nonlinear optical applications," *Polymer*, **42** (2001) 3315-3322.
- 8) T. D. Kim, Z. Shi, J. Luo, S. H. Jang, Y. J. Cheng, X. Zhou, S. Huang, L. R. Dalton, W. Herman and A. K.-Y. Jen: "New paradigm for ultrahigh electro-optic activity: Through supramolecular self-assembly and novel lattice hardening," *Proc. SPIE*, **6470** (2007) 64700D.
- 9) 平田俊明, 金子明弘, 小松京嗣, 杉原興浩, 戒能俊邦: "ポリシアヌレート系耐熱性電気光学ポリマー光導波路", 電子情報通信学会技術研究報告, **106** (2007) 1-5.
- 10) T. Ushiwata, E. Okamoto, K. Komatsu, T. Kaino and A. K.-Y. Jen: "Novel fluorine-containing second-order NLO polymers with high glass transition temperature," *Opt. Mater.*, **21** (2003) 61-65.
- 11) 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** (1998) 1068-1073.
- 12) O. Sugihara, M. Nakanishi, H. Fujimura, C. Egami and N. Okamoto: "Simultaneous process of embossing and poling at elevated temperatures: A simple technique for nonlinear grating formation in polymer films," *Opt. Lett.*, **25** (2000) 1028-1030.
- 13) T. Matsui, K. Komatsu, O. Sugihara and T. Kaino: "Simple process for fabricating a monolithic polymer optical waveguide," *Opt. Lett.*, **30** (2005) 970-972.
- 14) T. Watanabe, M. Amano, M. Hikita, Y. Shuto and S. Tomaru: "Novel "serially grafted" connection between functional and passive polymer waveguides," *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 1205-1207.
- 15) O. Sugihara, S. Yasuda, B. Cai, K. Komatsu and T. Kaino: "Serially grafted polymer optical waveguides fabricated by light-induced self-written waveguide technique," *Opt. Lett.*, **33** (2008) 294-296.
- 16) W. Wang, D. Chen, H. R. Fetterman, Y. Shi, W. H. Steier and L. R. Dalton: "40-GHz polymer electrooptic phase modulators," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, **7** (1995) 638-640.
- 17) Y. Shi, C. Zhang, J. H. Bechtel, L. R. Dalton, B. H. Robinson and W. H. Steier: "Low (sub-1-volt) halfwave voltage polymeric electro-optic modulators achieved by controlling chromophore shape," *Science*, **288** (2000) 119-122.
- 18) Y. Enami, C. T. DeRose, D. Mathine, C. Loychik, C. Greenlee, R. A. Norwood, T. D. Kim, J. Luo, Y. Tian, A. K.-Y. Jen and N. Peyghambarian: "Hybrid polymer/sol-gel waveguide modulators with exceptionally large electro-optic coefficients," *Nat. Photonics*, **1** (2007) 180-185.

(2009年8月1日受理)