

令和元年6月24日現在

機関番号：82636

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04941

研究課題名（和文）新規有機屈折率変調材料・デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of novel organic materials and devices for refractive index modulation

研究代表者

山田 俊樹（YAMADA, TOSHIKI）

国立研究開発法人情報通信研究機構・未来ICT研究所フロンティア創造総合研究室・主任研究員

研究者番号：10359101

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：様々な波長域、応答周波数帯で利用できる屈折率変調デバイスの重要性が応用物理、情報通信など様々な分野で高まってきている。本研究では新規な有機屈折率変調材料・デバイスの開発を行う。赤外光（1.3、1.5 micrometer）で利用され、超高速応答が可能な有機電気光学（EO）ポリマーに対しては新規な耐熱性・熱安定性を有するEOポリマーの開発を行った。近赤外や可視光の波長域における、MHz程度の応答周波数をもつ、新規な有機電荷注入型の屈折率変調デバイスの作製を目指した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気光学ポリマーはポッケルス効果（電界による屈折率変化）により、100GHz以上での超高速光変調を可能とする材料で、光通信の分野で期待されている。本研究での材料開発によって耐熱性が改善された。またMHz程度の応答周波数をもつ有機半導体への電荷注入による新規な屈折率変調に関する研究も進めた。その現象を評価するための測定系の構築を行なった。今後、有機半導体材料に屈折率変調という新しい応用を切り開くことが期待される。

研究成果の概要（英文）：Recently, considerable attention has been paid to the development of refractive index modulation devices that are applicable at various wavelength regions and frequency bandwidths. Novel organic materials and devices were developed for refractive index modulations in this study. We developed electro-optic (EO) polymers that have thermal and chemical stability for uses at 1.3- or 1.5-micrometer wavelength. We tried to fabricate novel organic refractive index modulation devices due to charge injections that are applicable at near infrared light and visible light wavelength regions at MHz frequency bandwidth.

研究分野：材料物性

キーワード：電気光学ポリマー 耐熱性 屈折率変調 有機半導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々は電気光学(E0)効果の中でもポッケルス効果(電界による屈折率変化)による光通信に使用される赤外光(1.3, 1.5 μ m)の光変調に対して、低消費電力性と超高速応答性を有する新規有機電気光学(E0)材料開発を行ってきた。特に下記の ~ の新規 E0 色素の開発、有機 E0 材料評価技術の開発、超高速及び低消費電力の E0 ポリマー光変調器に関する研究開発を進めてきた。

分子内水素結合を利用した大きな超分極率を有する新規 E0 色素の開発

透過型エリプソメトリー法による信頼性のある電気光学定数 r_{33} 測定法の開発

新規 E0 色素を用いた大きな r_{33} 値(100 pm/V 以上)を持つ E0 ポリマーの開発

熱刺激電流法を用いた E0 ポリマーの熱安定性評価法の開発

実用化においては、ポーリング後の E0 色素分子の熱による配向緩和を制御し、 r_{33} 値の減少を抑えることが最も重要な課題となっている。E0 ポリマーのガラス転移温度(T_g) E0 色素分子のポリマーマトリクス中での固定化のされ方を制御する必要がある。E0 ポリマーにはゲスト・ホスト型、側鎖型など様々な種類があるが、上述の ~ の熱刺激電流法による測定から、ポリマーのガラス転移温度(T_g)が同じであっても、側鎖型の E0 ポリマーがゲスト・ホスト型に比べて、熱安定性の面で大きな優位性を示すことを見出した。本研究では、これらの研究成果を踏まえ、ガラス転移点(T_g)の制御が可能で、高い T_g を持つ共重合体からなる主鎖と新規 E0 色素を側鎖として持つ熱安定性の高い新規側鎖型 E0 ポリマーの開発を行う。

上記は、屈折率変化としてポッケルス効果を利用する E0 色素及び E0 ポリマーに関する研究である。一方、屈折率変化を利用した光制御技術という観点から眺めてみると、使用する光の波長、屈折率変化の大きさ、応答周波数によって分類された様々な応用があり、屈折率変化の原理も様々である。本研究ではこれまでに報告例のない近赤外光(~800nm(生体透過波長域))や可視光における MHz 程度の応答周波数の有機電荷注入型の屈折率変調デバイスの作製を目指す。

2. 研究の目的

様々な波長域、応答周波数帯で利用できる屈折率変調デバイスの重要性が応用物理、情報通信など様々な分野で高まってきている。本研究では新規な有機屈折率変調材料・デバイスの開発を行う。赤外光(1.3, 1.5 μ m)で利用され、超高速応答が可能な有機電気光学(E0)ポリマーに対しては新規な耐熱性・熱安定性を有する E0 ポリマーの開発を行う。また、近赤外(~800nm(生体透過波長域))や可視光の波長域における、MHz 程度の応答周波数をもつ、新規な有機電荷注入型の屈折率変調デバイスの作製を目指す。前者では実用レベルの有機電気光学材料開発に大きな進展をもたらし、後者では有機半導体材料に新しい応用を切り開くことも目的としている。

3. 研究の方法

耐熱性・熱安定性を有する r_{33} 値の大きな E0 ポリマーの開発においては、ガラス転移温度(T_g)の制御が可能で高い T_g を持つ共重合体からなる主鎖と新規 E0 色素を側鎖として有する新規側鎖型 E0 ポリマーを合成し、Telcodia 規格 GR-468 に基づいた信頼性試験(85 °C で 2000 時間の r_{33} の変化を測定)を行い、耐熱性・熱安定性の評価を行う。具体的には、ポリマー化学の分野の知見を E0 ポリマーに適用し、バルキーなシクロアルカン基(Dicyclopentanyl(DCP)など)を持つメタクリル酸とメタクリル酸の共重合体を主鎖とし、新規 E0 色素を開発するとともに、その色素を側鎖とする耐熱性・熱安定性を有する E0 ポリマーを開発する。

近赤外(~800nm(生体透過波長域))や可視光の波長域における、MHz 程度、有機電荷注入型の屈折率変調デバイスに関する研究に対しては、電荷注入による屈折率変化を測定するために、E0 ポリマーの r_{33} 値測定用の透過型エリプソメトリー法を改良した測定系を構築する。電荷注入における有機薄膜の屈折率の変化及び応答周波数測定を測定するための測定系を構築する。透明電極のITOやIZOから効率的な電荷注入が可能な有機半導体材料系の選定も行う。

4. 研究成果

新規 E0 色素の開発と共に、超高速応答が可能な E0 ポリマーに対しては新規な耐熱性・熱安定性を有する E0 ポリマーの開発を行った。まず、新規 E0 色素の開発の成果について述べる。我々の用いる E0 色素は、トリシアノフラン(TCF)からなるアクセプター部位、チエニルジピニレンからなる 共役系部位、アミノベンゼン誘導体からなるドナー部位を基本構造として有している。チエニルジピニレンにエチレンジオキシ基を付与することにより、超分極率の値に改善がみられ、最大吸収波長も長波長側にシフトすることを見出した(図1、表1)。このように大きくなった原因として分子内の弱い水素結合や立体構造的な効果が、共役系の揺らぎを抑制し、その構造的な安定化に寄与し、実行的な 共役系の長さを長くしているのではないかと考えられた。¹H-NMR や吸収スペクトルからもそれを示唆する結果が得られた。また、エチレンジオキシ基を有する E0 色素の分解温度は、それが無い E0 色素と比較すると同程度が高い分解温度を有していることが明らかになった(表2)。

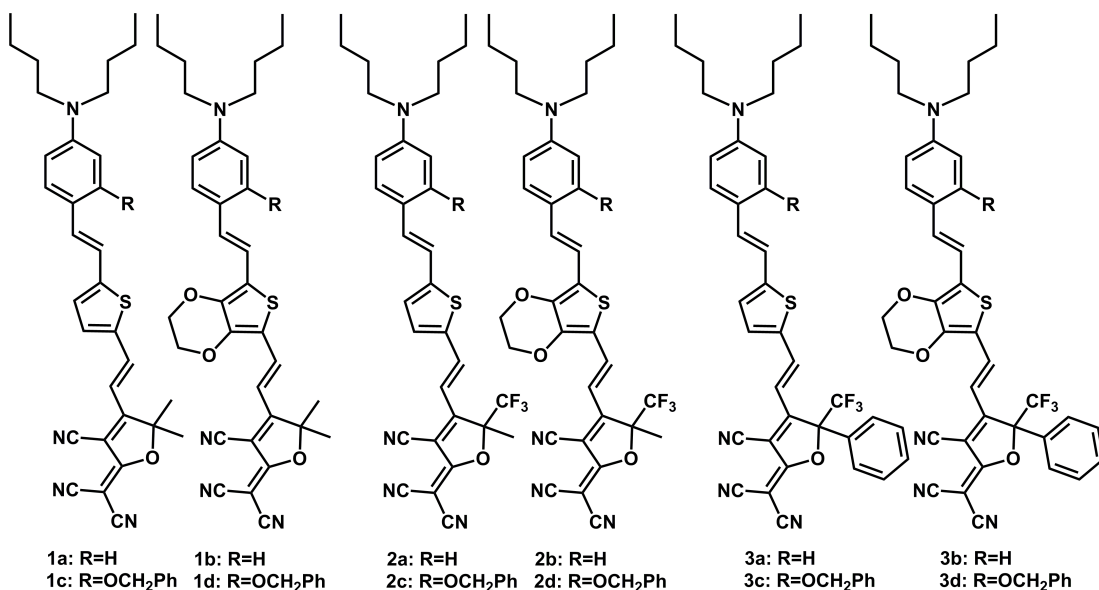


図 1. チエニルジピニレン部位にエチレンジオキシを有する E0 色素と有しない E0 色素

表 1. 試料分子の各種超分極率()の値と吸収最大波長とモル吸光係数

Sample	β_{HRS} (10^{-30} esu) (@ 1952 nm)	β_{zzz} (10^{-30} esu) (@ 1952 nm)	$\beta_{0,\text{zzz}}$ (10^{-30} esu)	$\beta_{\text{EO,zzz}}$ (10^{-30} esu) (@ 1.55 μm)	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (cm/M)
(1a)	278	671	298	431	685	54760
(1b)	334	807	316	478	721	71070
(1c)	322	778	312	467	715	62960
(1d)	386	932	319	505	754	72510
(2a)	1020	2460	761	1240	776	67630
(2b)	1540	3730	1009	1710	809	99660
(2c)	1650	3990	1010	1670	812	75110
(2d)	1950	4700	1060	1880	831	117660
(3a)	1090	2630	798	1310	780	65940
(3b)	1610	3890	1005	1725	809	99180
(3c)	1660	4010	950	1670	823	75970
(3d)	1930	4660	988	1780	839	155140

表 2. 試料分子の分解温度

Sample	1a	1b	1c	1d	2a	2b	2c	2d	3a	3b	3c	3d
T _d (°C)	257	265	253	268	226	221	194	230	220	218	221	216

次に耐熱性・熱安定性を有する電気光学ポリマーの開発について述べる。バルキーなシクロアルカン基((Dicyclopentanyl(DCP))を持つメタクリル酸とメタクリル酸の共重合体を主鎖とし、側鎖として新規 E0 色素を有する、側鎖型 E0 ポリマーを開発した。主鎖の共重合比を変えることにより、ガラス転移温度(Tg)が制御できることが明らかになった。更に電気光学定数 r_{33} の緩和に対して Telcodia 規格 GR-468 に基づいた信頼性試験(85 °C、2000 時間の環境テスト)を行い、実用レベルの耐熱性の高い電気光学ポリマーを開発することに成功した。更に Tg が 199 °C のクロスリンク型の E0 ポリマーの開発にも成功し、耐熱性テストを行ったところ、105 °C でも 2000 時間以上の長期安定性が確認された。

C バンド(1.5 μm 帯)だけでなく O バンド(1.3 μm 帯)で使用可能な新規 E0 色素や E0 ポリマーの開発も行った。アクセプター部位を改良することによって、O バンドにおいて適した E0 ポリマーを開発することに成功した。

また、本研究に関連して、E0 ポリマーの耐光性についての研究及び更なる高周波での応用と

して E0 ポリマーを用いた THz 波発生や検出についての研究も進めた。

MHz 程度の応答周波数をもつ有機半導体への電荷注入による新規な屈折率変調に関する研究（使用波長域として近赤外光～可視光の波長域）では、有機半導体材料への電荷注入による屈折率変化に対する応答を MHz 程度まで測定することが可能な透過型エリプソメトリー法の構築を行った。具体的には、ファンクションジェネレータにより生成したバイアス電圧を持つ矩形波をパワーアンプを通した後に試料に印加する。外部電極からの電荷注入によって生じたラジカルカチオン・アニオンの生成により、分子の電子状態が変わり、それに伴って巨視的には複素屈折率が変化する。その変化を、透過光の変化としてロックイン検出を行う測定系を構築した。透明電極の ITO や IZO からの電荷注入が可能な有機半導体材料の選定を行ったが、デバイスを作製し、上述の開発した測定系を用いて動作確認を行うところまでは至らなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

[1] Takahiro Kaji, Yukihiro Tominari, Toshiki Yamada, Shingo Saito, Isao Morohashi, Akira Otomo, “Terahertz-wave generation devices using electro-optic polymer slab waveguides and cyclo-olefin polymer clads”, *Optics Express*, 26, 30466-30475 (2018). (査読有)
DOI:10.1364/OE.26.030466

[2] Toshiki Yamada, Isao Aoki, Chiyumi Yamada, Akira Otomo, “Important role of the ethylenedioxy group bound to the thienyl-di-vinylene -conjugation unit of tricyanofuran-based donor-acceptor electro-optic chromophores”, *Optical Materials Express*, 6, 3020-3035 (2016). (査読有)
DOI:10.1364/OME.6.003020

〔学会発表〕(計 15 件)

[1] Takahiro Kaji, Yukihiro Tominari, Toshiki Yamada, Shingo Saito, Isao Morohashi, Akira Otomo, “Terahertz-wave generation devices using electro-optic polymer slab waveguides and terahertz-wave low-loss polymer clads”, SPIE Photonics West 2019, 2019 年 2 月 2 日～2019 年 2 月 7 日, California, USA.

[2] Yukihiro Tominari, Toshiki Yamada, Takahiro Kaji, Akira Otomo, “Photostability measurement of the organic electro-optic polymer at 1550-nm wavelength”, SPIE Photonics West 2019, 2019 年 2 月 2 日～2019 年 2 月 7 日, California, USA.

[3] 富成 征弘、山田 俊樹、梶 貴博、青木 勲、大友 明、“1550nm における有機 E0 ポリマーの光安定性評価”、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、2018 年 9 月 18 日～2018 年 9 月 21 日、名古屋国際会議場、愛知県。

[4] Takahiro Kaji, Toshiki Yamada, Yukihiro Tominari, Shingo Saito, Isao Morohashi, Akira Otomo, “Terahertz-wave generation devices using electro-optic polymer waveguides and terahertz-wave low-loss cladding materials”, 2018 43rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW THz-2018), 2018 年 9 月 9 日～2018 年 9 月 14 日, Nagoya, Aichi, Japan.

[5] Toshiki Yamada, Takahiro Kaji, Isao Aoki, Yoshihiro Takagi, Chiyumi Yamada, Maya Mizuno, Shingo Saito, Akira Otomo, “Development and evaluation of electro-optic chromophores and polymers for applications to terahertz wave generation and detection”, 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2018), 2018 年 5 月 31 日～2018 年 6 月 2 日, Tosu, Saga, Japan.

[6] Akira Otomo, Takahiro Kaji, Toshiki Yamada, “Development of Electro-Optic Polymers and Waveguides for Optical and Terahertz Wave Communication Devices”, 2018 MRS Spring Meeting, 2018 年 4 月 2 日～2018 年 4 月 6 日, Arizona, USA (Invited).

[7] 山田 俊樹、青木 勲、山田 千由美、水野 麻弥、大友 明、高橋 直、山中 克浩、“ポリカーボネート系電気光学ポリマーのテラヘルツ発生・検出への応用に向けた特性評価”、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月 17 日～2018 年 3 月 20 日、早稲田大学、東京都。

[8] 山田 俊樹、梶 貴博、青木 勲、山田 千由美、水野 麻弥、大友 明、“超高速光変調器及び THz 波発生・検出デバイスへの応用に向けた有機電気光学材料開発”、日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会 B 部会 136 回研究会、2018 年 2 月 13 日～2018 年 2 月 13 日、東京都新宿区（依頼講演）。

[9] Toshiki Yamada, Takahiro Kaji, Isao Aoki, Yoshihiro Takagi, Chiyumi Yamada, Maya Mizuno, Shingo Saito, Akira Otomo, “Development of electro-optic chromophores and polymers for applications to THz-wave generation and detection”, 2017年10月5日～2017年10月6日, Zurich, Switzerland.

[10] 山田 俊樹、青木 勲、高木 良博、山田 千由美、梶 貴博、水野 麻弥、齋藤 伸吾、大友 明、 “超高速光変調器及びテラヘルツ波発生検出デバイスへの応用に向けた電気光学色素及びポリマー材料開発”, 2017年9月20日～2017年9月22日、愛媛大学、愛媛県(依頼講演)。

[11] 山田 俊樹、高木 良博、青木 勲、山田 千由美、大友 明、 “トリシアノピロリンアクセプターとアルキルオキシ基を有するアミノベンゼンドナーからなる電気光学色素の線形・非線形光学特性”, 2017年9月5日～2017年9月8日、福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス、福岡県。

[12] Toshiki Yamada, Takahiro Kaji, Isao Aoki, Yoshihiro Takagi, Chiyumi Yamada, Maya Mizuno, Shingo Saito, Akira Otomo, “Development and evaluation of electro-optic polymers for applications to THz-wave generation and detection”, EMN Meeting on Terahertz 2017, 2017年4月1日～2017年4月5日, Hawaii, USA (Invited).

[13] 大友 明、青木 勲、山田 千由美、上田理永子、山田 俊樹、 “クロスリンク E0 ポリマー及び光導波路の光学特性と高温安定性”, 2017年電子情報通信学会総合大会、2017年3月22日～2017年3月24日、名城大学、愛知県。

[14] Toshiki Yamada, Isao Aoki, Chiyumi Yamada, Akira Otomo, “Development of electro-optic polymers with a high hyperpolarizability chromophore and its characterization technique”, The 16th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE 2016), 2016年10月5日～2016年10月8日, Suncheon, South Korea (Invited).

[15] 大友 明、青木 勲、山田 千由美、山田 俊樹、 “クロスリンク E0 ポリマーの光学特性と高温安定性”, 第77回応用物理学会秋季学術講演会、2016年9月13日～2016年9月16日、朱鷺メッセ、新潟県。

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等：なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：梶 貴博

ローマ字氏名：Kaji Takahiro

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。