

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 1 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360029

研究課題名（和文）

導波路を利用した新しいテラヘルツ発生用有機デバイスに関する研究

研究課題名（英文）

Research on organic waveguide device for new terahertz-wave emitter

研究代表者

吉村 政志 (YOSHIMURA MASASHI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60314382

研究成果の概要（和文）：溶媒蒸発法を用いて厚さ 60 μm の薄板状の有機非線形光学結晶 DASC を成長させ、反応性イオンエッチング、深紫外レーザー加工を組み合わせることで結晶を導波路のコア形状に加工した。クラッド層としてエポキシ系紫外線硬化樹脂で周囲を覆い、テラヘルツ波（1THz=波長 300 μm ）に対してサブ波長サイズの断面を有する導波路素子を実現した。また、2 波長パルス赤外レーザーを入射し、差周波発生によるテラヘルツ波信号検出を確認した。

研究成果の概要（英文）：Thin-plate organic nonlinear optical crystal DASC with 60- μm thickness was grown by solvent evaporation method. Reactive ion etching and ultraviolet laser processed the crystal into a shape of waveguide core. UV-curable epoxy resin was employed as a clad material. Sub-wavelength size waveguide for terahertz radiation (1THz=300 μm) was realized by these techniques. The device emitted THz signal based on difference-frequency mixing from two different-wavelength infrared laser inputs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2011 年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2012 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：非線形光学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用光学・量子光工学

キーワード：テラヘルツデバイス、非線形光学、有機非線形光学材料、導波路、スチルバゾリウム誘導体、差周波発生

1. 研究開始当初の背景

テラヘルツ波（以下 THz）と呼ばれる周波数帯域 0.1～10THz（波長 3mm～30 μm ）の電磁波は、フォトニクス、エレクトロニクスを基盤とした様々な技術で発生装置が開発され、分光・イメージング分野での応用研究が盛んに行われている。一方で、爆発的な産

業展開を実現するには、THz 光源の高出力化、S/N 比向上によってシステムを大幅に低コスト化し、汎用機器として普及させる必要がある。スチルバゾリウム誘導体の 1 つで、有機非線形光学結晶として知られている DAST (4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate) は、巨大な非線形感受率を有し、コ

リニア位相整合下で THz を発生できるという、非線形光学素子として他を圧倒する優れた基本性能を有している。一方、応用上極めて重要な 1THz (波長 300 μm) の帯域に強い吸収を示すことが課題となっており、その対策はこれまで見出されていなかった。

2. 研究の目的

電磁波の分野で、伝送波長に対して sub-wavelength (sub- λ) オーダーまで小径化した細線導波路において、大部分のエネルギーがエバネッセント波として外周部に染み出し、損失の少ない空气中を伝搬することが知られていた。申請者と共同研究者はこの導波機構に着目し、有機結晶 DAST の sub- λ 導波路作製を試みることにした。入射する 2 波長レーザーは導波路内に閉じ込められて強い非線形相互作用を誘起し、発生した THz 出力は DAST 外周部に設ける低損失のポリマー領域を伝送することになる。それゆえ、DAST 内部での 1THz の強い伝搬吸収が回避でき、コリニア位相整合を保ったまま THz 出力が素子長の自乗で増大できると期待した。本研究はこの新しい導波路波長変換デバイスを実際に作製し、高出力 THz の発生を実証することを目的とした。

3. 研究の方法

(1)有機非線形光学結晶の作製

スチルバゾリウム誘導体を研究対象として、メタノール溶媒蒸発法を用いて導波路加工用の薄板単結晶の結晶成長を試みた。結晶サイズは厚さ 100 μm 以下、(001)面の大きさが 3 \times 3mm² 程度の高アスペクト比の薄板結晶を目標とした。当初は DAST の育成を想定したが、図 1 に示すアニオン官能基を Cl に置換した誘導体がより薄板状に成長する傾向が強いことから、本研究に適していると判断し、DASC の結晶成長に取り組んだ。

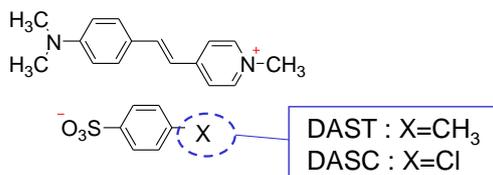


図 1 スチルバゾリウム誘導体の構造式

(2)サブ波長導波路作製

当初、導波路作製手法として波長 193nm の真空紫外レーザー光を用いて導波路加工を試みる予定であったが、波長の長い 266nm 深紫外光でも同様の加工性能が得られることが明らかになったため、より強い出力が得られる後者を用いた加工を試みた。一方で、レーザー加工は大面積の加工には適していないため、最終的には反応性イオンエッチン

グを併用することとした。また、テラヘルツ波帯域で高透過率を示す樹脂を探索し、クラッド層作製に用いた。入射端面はカップリング損失を抑え、レーザー損傷を避けるために光学研磨を施した。

(3)テラヘルツ波発生試験

非線形光学結晶 KTP の光パラメトリック発振(OPO)を用いて、THz 波発生用の 2 波長赤外レーザー光 (波長 1562、1578nm、パルス繰り返し周波数 1MHz、パルス幅 8ps) を構築した。レーザーのパワーは 2 波長合計で 100mW、集光スポット径は 100 μm 、テラヘルツの検出にはボロメータを用いた。本光源により、作製した導波路からの THz 波発生試験を実施した。本実験に関して千葉大学大学院工学研究科の尾松考茂教授、宮本克彦助教に協力いただいた。また、テラヘルツ波の高出力化に向けて、2 波長励起光源の改良にも取り組んだ。本研究と従来のテラヘルツ波発生方式との違いを図 2 に示す。

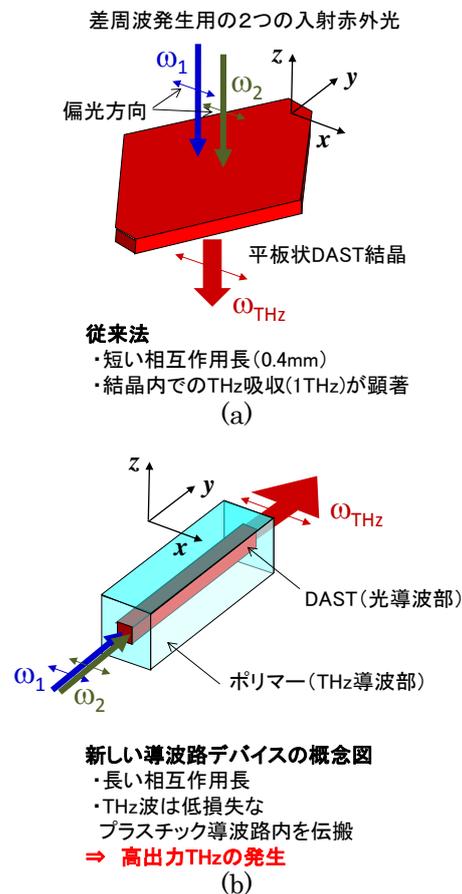


図 2 DAST による差周波混合からの THz 発生構成図(a)従来法及び (b)本研究での提案図

4. 研究成果

(1)有機非線形光学結晶の作製

以前に溶媒蒸発法による研究で 23 μm 厚さの DASC 結晶を得ていたが、(001)面が 1.4 \times 1.4mm² と小さく、導波路素子加工が困

難な状況にあった。本研究では蒸発速度、溶液濃度及び溶液量の最適化を検討した結果、図3に示すような、(001)面が大きくかつ厚さが100 μm 以下となる導波路加工に適した薄板状結晶を得ることに成功した。低濃度溶液(DASC 3.6g/l)を用いた場合に、図3(b)で厚さは60 μm であった。DASCはDASTに比べて薄板状に成長させた時に平板面間の平行度が良好で、内部にマクロな欠陥を含みにくい特徴があることから、導波路デバイス以外にも新しい利用方法、応用が考えられる(業績：雑誌論文③④)。

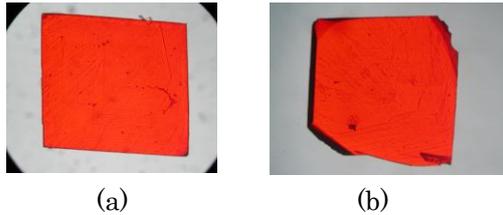


図3 溶媒蒸発法で作製したDASC結晶
(a)2.6×2.4×0.058 mm³ (b)3.3×3.1×0.078 mm³

(2)サブ波長導波路作製

酸素を用いた反応性イオンエッチング(RIE)により、導波路素子加工を試みた。高周波出力300W、ガス圧力0.2Torrにおいて、エッチング速度はDASTで最大28 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度、DASCで35 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度であった。幅150 μm のくし型メタルマスク(アルミニウム製)を用いて、DASC結晶に対して図4のエッチング加工を施した。

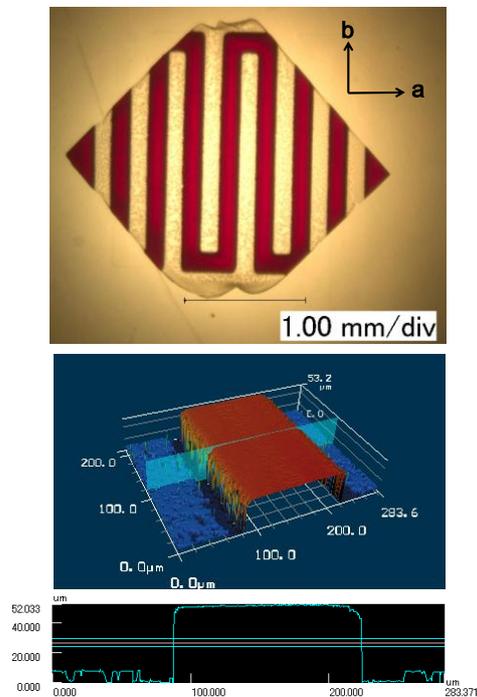


図4 エッチング後のDASC結晶

エッチング後、典型的な導波路サイズは幅

が134 μm (マスク幅150 μm)、厚みは約52 μm (元の厚さ59 μm の場合)となることが明らかになった。また、後述する図5のように断面は台形形状であった。本研究では1THz(波長300 μm)を想定しており、縦横に対してsub- λ サイズの導波路加工ができたと言える。

結晶のクラッド層として、THz帯で高透過性を示す紫外線硬化型エポキシ樹脂を探索した。また、最終的に結晶が樹脂で覆われるように、クラッド層作製工程を検討した。入出射断面は、波長266nmのパルス深紫外光を用いて切断加工を施し、モジュール化した後、端面を光学研磨した。得られた素子断面を図5に示す。

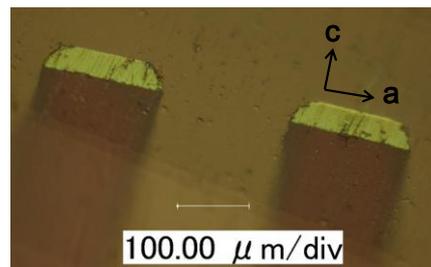


図5 作製したDASC導波路入出射面の一例

(3)テラヘルツ波発生試験

①赤外ピコ秒パルスを用いたTHz発生試験

上述した2波長パルス赤外レーザー光を構築し、導波路(図5)に集光入射してTHz波発生試験を試みた。ポロメータにてTHz波の信号検出には成功したが、照射後すぐにレーザー入射端面あるいは調整時に周辺部の樹脂部分でレーザー損傷が発生するため、THz波スペクトルの測定は困難であった。その結果、sub- λ 導波路の効果を確認するには至らず、入出射端面の作製技術の向上、樹脂部への赤外レーザー光照射を防ぐ構造を作製することが課題として残った。

②テラヘルツ波発生用励起光源の改良

従来、THz波発生にはOPO共振器内にKTPを2つ挿入し、各々で赤外レーザー光を発生させて2波長励起光源としていた。しかしながら、この2波長間の光相互作用により不要な波長成分の立ち上がりや、四光波混合が生じる問題が生じた。そこで、図6に示すタンデム配置のOPOを2つ構築し、それぞれの共振器内で独立に赤外光を発生させた。条件を検討した結果、2波長の線幅、及び強度バランスが取れた光源の開発に成功した。従来型とタンデム配置とでの2波長の出力相関図の比較を行ったところ、図7に示すように従来型では-0.45595で負の相関であるのに対し、タンデム配置では0.46964と正の相関と良好な結果を得ることができた。高出力THz波発生には、励起用の2波長赤外光の出力をともに増大させる必要があり、本研究の

タンデム配置が理想的であると言える。

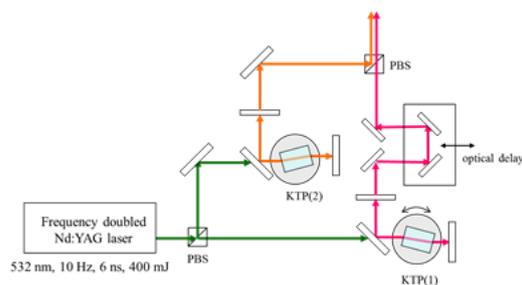


図 6 タンデム配置 KTP-OPO 構成図

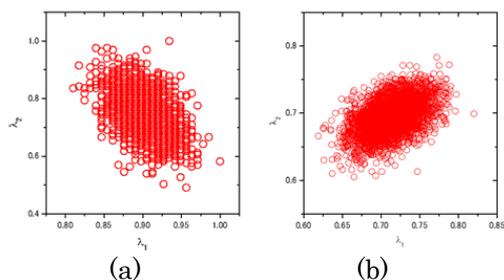


図 7 (a)従来型 OPO 及び (b)タンデム型 OPO の 2 波長出力相関図

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

①Y.D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Araki, and T. Yasui, Terahertz comb spectroscopy traceable to microwave frequency standard, *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 査読有, Vol.3, NO.3, (2013), 322-330 (DOI:10.1109/TTHZ.2013.2250333)

②H. Uchida, S.R. Tripathi, K. Suizu, T. Shibuya, T. Osumi, and K. Kawase, Widely tunable broadband terahertz radiation generation using a configurationally locked polyene 2-[3-(4-hydroxystyryl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene] malononitrile crystal via difference frequency generation, *Applied Physics B*, 査読有, Vol.111, Issue3, (2013), 489-493 (DOI:10.1007/s00340-013-5362-0)

③K. Miyamoto, A. Lee, T. Saito, T. Akiba, K. Suizu, and T. Omatsu, Broadband terahertz light source pumped by a 1µm picosecond laser, *Applied Physics B*, 査読有, Vol.110, Issue 3, (2013), 321-326 (DOI:10.1007/s00340-013-5359-8)

④S. Brahadeeswaran, Y. Takahashi, M. Yoshimura, M. Tani, S. Okada, S. Nashima, Y. Mori, M. Hangyo, H. Ito and T. Sasaki, Growth of ultrathin and highly efficient organic nonlinear optical crystal 4'-dimethylamin-N-methyl-4-stilbazolium p-chlorobenzenesulfonate for enhanced terahertz efficiency at higher frequencies, *Crystal Growth & Design*, 査読有, Vol.13, Issue2, (2013), 415-421 (DOI: 10.1021/cg300606g)

⑤K. Serita, S. Mizuno, H. Murakami, I. Kawayama, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Mori, J. Darmo, and M. Tonouchi, Scanning laser terahertz near-field imaging system, *Optics Express*, 査読有, Vol.20, Issue12, (2012), 12959-12965 (DOI: 10.1364/OE.20.012959)

⑥H. Uchida, H. Ochiai, K. Suizu, T. Shibuya, and K. Kawase, Improving the laser-induced-damage tolerance characteristics of 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate crystals for THz wave generation by annealing, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol.51, (2012), 022601-1-4 (DOI: 10.1143/JJAP.51.022601)

⑦H. Uchida, T. Sugiyama, K. Suizu, T. Osumi, and K. Kawase, Generation of widely tunable terahertz waves by difference-frequency generation using a configurationally locked polyene 2-[3-(4-hydroxystyryl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene] malononitrile crystal, *Terahertz Science and Technology*, 査読有, Vol.4, No.3, (2011), 132-136 (URL:<http://www.tstnetwork.org/September2011/tst-v4n3-132Generation.pdf>)

⑧高橋義典、吉村政志、森勇介、佐々木孝友、非線形光学効果を用いた波長変換材料、機能材料、査読無、Vol.31、No.3、(2011)、19-25

⑨吉村政志、高橋義典、森勇介、テラヘルツ波光源のための有機非線形光学結晶、光アイアンズ、査読無、Vol.22、No.2、(2011)、11-15

⑩T. Matsukawa, M. Yoshimura, Y. Takahashi, Y. Takemoto, K. Takeya, I. Kawayama, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki, Bulk crystal growth of stilbazolium derivatives

for terahertz waves generation, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.49, (2010), 075502-1-6 (DOI:10.1143/JJAP.49.075502)

〔学会発表〕(計 23 件)

① M. Yoshimura, R. Sakae, Y. Takahashi, T. Matsukawa, R. Kaneko, I. Kawayama, M. Tonouchi, Y. Izutani, K. Kitagishi, S. Okada, and Y. Mori, Development of bulk DAST and DASC crystals for THz-wave generation, International Workshop on Optical Terahertz Science and Technology 2013 (OTST2013), 2013.4.1-5, Kyoto Terrsa

② 水津光司 他、チェレンコフ位相整合テラヘルツ波発生の偏光依存性、2013 年春季第 60 回応用物理学関係連合講演会、2013.3.29、神奈川工科大学

③ K. Suizu et al., Monochromatic-wide tunable THz-wave generation by difference frequency generation with Cherenkov phase matching method, Topological lightwave synthesis and its applications 2012 (TLSA2012), 2012.7.5-6, Chiba, Japan

④ 内田裕久、杉山宗、水津光司、川瀬晃道、OH1 結晶を用いた差周波光混合によるテラヘルツ波発生の最適化、2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会、2011.9.1、山形大学

⑤ 西村健、山岸希、吉村政志、高橋義典、梅澤洋史、岡田修司、森勇介、有機非線形光学結晶 DAS-HTP の核発生制御 (II)、2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会、2011.9.1、山形大学

⑥ 山岸希、西村健、竹家啓、吉村政志、高橋義典、川山巖、梅澤洋史、岡田修司、斗内政吉、金久展子、森勇介、スチルバゾリウム誘導体 DAS-HTP の合成と単結晶育成 (II)、2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会、2011.9.1、山形大学

⑦ R. Sakae, M. Uchiyama, M. Yamagishi, T. Matsukawa, Y. Takahashi, M. Yoshimura, K. Takeya, I. Kawayama, M. Tonouchi, S. Okada, and Y. Mori, Bulk crystal growth of stilbazolium derivatives DASC, The 5th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-5), 2011.7.1, Suntec, Singapore

⑧ M. Yamagishi, K. Nishimura, M. Uchiyama, T. Matsukawa, K. Takeya, M. Yoshimura, H. Umezawa, Y. Takahashi, I. Kawayama, S. Okada, M. Tonouchi, and Y. Mori, New stilbazolium derivative DAS-HTP for terahertz application, The 5th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-5), 2011.7.1, Suntec, Singapore

⑨ H. Uchida, T. Sugiyama, K. Suizu, T. Osumi, and K. Kawase, Generation of widely tunable terahertz waves by difference-frequency generation using OH1 crystal, The 2011 International Symposium on Microwave/Terahertz Science and Applications (MTSA 2011), 2011.6.19-22, Nanjing, China

⑩ 吉村政志、波長変換用非線形光学結晶の基礎－紫外からテラヘルツまで－、レーザー EXPO2011、2011.4.21、パシフィコ横浜

⑪ 榮理奈、内山雅仁、山岸希、松川健、竹家啓、吉村政志、高橋義典、川山巖、梅澤洋史、岡田修司、斗内政吉、森勇介、混合溶媒を用いたスチルバゾリウム誘導体 DASC のバルク結晶育成、2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011.3.26、神奈川工科大学

⑫ 山岸希、内山雅仁、松川健、西村健、竹家啓、吉村政志、高橋義典、川山巖、梅澤洋史、岡田修司、斗内政吉、金久展子、森勇介、スチルバゾリウム誘導体 DAS-HTP の合成と単結晶育成、2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011.3.26、神奈川工科大学

⑬ 西村健、山岸希、内山雅仁、松川健、吉村政志、高橋義典、梅澤洋史、岡田修司、森勇介、新規有機非線形光学結晶 DAS-HTP の核発生制御、2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011.3.26、神奈川工科大学

⑭ 山岸希、内山雅仁、松川健、竹家啓、吉村政志、高橋義典、川山巖、梅澤洋史、岡田修司、斗内政吉、金久展子、北岡康夫、佐々木孝友、森勇介、スチルバゾリウム誘導体 DAS-HTP の開発とテラヘルツ波発生への応用、レーザー学会学術講演会第 31 回年次大会、2011.1.10、電気通信大学

⑮ 内山雅仁、山岸希、松川健、竹家啓、吉村政志、高橋義典、川山巖、梅澤洋史、岡田修司、斗内政吉、金久展子、北岡康夫、佐々木孝友、森勇介、スチルバゾリウム誘導体の開発とテラヘルツ波発生への応用、2011 年秋季第 71 回応用物理学学会学術講演会、2010.9.16、

長崎大学

⑯ M. Uchiyama, M. Yamagishi, T. Matsukawa, Y. Takemoto, K. Takeya, M. Yoshimura, H. Umezawa, Y. Takahashi, I. Kawayama, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori, Development of a stilbazolium derivative as a new nonlinear optical crystal, The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16), 2010.8.10, Beijing, China

⑰ M. Uchiyama, M. Yamagishi, T. Matsukawa, Y. Takemoto, K. Takeya, M. Yoshimura, H. Umezawa, Y. Takahashi, I. Kawayama, S. Okada M. Tonouchi, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori, Development of a stilbazolium derivative for application to THz wave generation, 2nd Global COE Student Conference on Innovative Electronic Topics SCIENT 2010, 2010.7.29, Osaka, Japan

⑱ M. Yoshimura, T. Matsukawa, Y. Takemoto, K. Takeya, Y. Takahashi, H. Umezawa, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, and Y. Mori, New organic nonlinear optical crystal BDAS-TP for Terahertz applications, Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference 2010 (CLEO/QELS 2010), 2010.5.18, San Jose, USA

⑲ 吉村政志、波長変換とその応用(紫外レーザー、テラヘルツ)、第5回光エレクトロニクスフォーラム、2010.4.22、パシフィコ横浜

〔図書〕(計1件)

① 吉村政志、シーエムシー出版、テラヘルツ波新産業、第3章テラヘルツ波光源、6.非線形光学結晶、(2011)、51-56

〔産業財産権〕

○取得状況(計1件)

名称：有機光学単結晶の製造方法
発明者：佐々木孝友、吉村政志、森勇介、
安達宏昭、常定扶美、長岡一聡
権利者：アークレイ(株)
種類：特許
番号：特許第4565538号
取得年月日：2010.8.13
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉村 政志 (YOSHIMURA MASASHI)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60314382

(2)研究分担者

水津 光司 (SUIZU KOJI)
千葉工業大学・工学部・准教授
研究者番号：20342800