

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24年 5月15日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（S）

研究期間：2007～2011

課題番号：19675004

研究課題名（和文） 高分子フォトリック結晶によるアクティブ光機能デバイスの研究

研究課題名（英文） Polymer Photonic Crystal for Active Optical Device Applications

研究代表者

横山 士吉（YOKOYAMA SHIYOSHI）

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：00359100

研究成果の概要（和文）：有機・高分子材料のナノ・マイクロ加工技術によって飛躍的な性能向上が期待できる高分子フォトリック素子を作製し、非線形光学特性を中心とした光学特性を応用した高分子光デバイスの研究を行った。光機能性高分子の合成では、従来の材料特性を大きく超える非線形光学高分子の合成に成功し、フォトリック結晶を応用した電場増強効果による光学特性の増強を見いだした。また、高精度・高機能化のため光機能性高分子と高精度ナノ光学構造を複合したハイブリッド型デバイスについても検討を進め、高精度な光制御につながる優れた光学特性を見いだした。

研究成果の概要（英文）：Nano and micrometer scaled polymer photonic devices are fabricated using nonlinear optical polymers. Synthesized polymers showed much higher nonlinear optical properties than other materials. Enhanced optical properties were measured from photonic crystals due to the magnetic field effect of the device. High performance of optical polymer and inorganic nano-photonic hybrid was successfully measured.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	16,400,000	4,920,000	21,320,000
2008年度	20,700,000	6,210,000	26,910,000
2009年度	22,800,000	6,840,000	29,640,000
2010年度	14,300,000	4,290,000	18,590,000
2011年度	13,900,000	4,170,000	18,070,000
総計	88,100,000	26,430,000	114,530,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：フォトリック結晶、先端機能デバイス、高分子合成、光物性

1. 研究開始当初の背景

物質の電子構造の制御は、有機エレクトロニクスにおいてもデバイス電子特性の根底をなす重要因子である。そして、分子レベルでこれを制御した分子応用技術は産業的にも極めて大きな波及効果をもたらすことが期待されている。特に先端的な有機デバイスを実現可能とする分子材料が、電子系有機分子である。電子系有機分子は、ほ

んの小さな原子の電子的陰性、陽性によってp型半導体、n型半導体として振る舞い、その物性、機能は無量大である。電子特性だけでなく、電子状態制御をフルに操ることによって電子、光、スピンに関する既存のデバイス概念を超えた新しいコンセプトの源としても期待が高い。

一方、光と物質の相互作用の制御は、光デバイス技術において根底をなす重要

技術である。本研究で光-物質相互剤用を強く誘起するフォトニック結晶は、透明な材料を光の波長程度の周期で加工した人工ナノ構造体であり、その光学構造体の中では伝搬する光がスローライト状態となるため、強い電場増強効果を発生することができる。このフォトニック構造を応用すれば、光の伝搬を任意に操作することが可能であるため、ハルクでは発生し得ない光学特性をも見いだすことが可能となる。フォトニック結晶は、半導体微細加工プロセスの産物でありSi、やSiO₂、InPなどのパッシブな材料において基盤技術が確立されつつあり、その後、光学的にアクティブな材料/デバイス応用へと展開している。

有機系光機能性材料に着眼すると、近年、フォトニック結晶を代表するような100nmスケールの微細な光デバイスと有機分子・高分子材料を組み合わせた光制御に関する基礎的な研究が活発化してきている。注目材料は、非線形光学効果を有する π 電子系有機分子である。有機非線形光学材料の開発は、かつて日本国内でも活発な研究がなされて時期があった。しかし、それらの光学機能は今のシリコンフォトニクスで要求される光学要素とは根本的に異なり、また分子自体が期待されたほどの性能を発揮しなかったことから研究開発自体が衰退した経緯がある。一方、2005年頃以降、有機非線形光学材料の研究が再熱し、通信やエレクトロニクスなどへの多様な有用性も見据えた活発な研究が広がってきている。

2. 研究の目的

本研究では、有機・高分子材料のナノ・マイクロ加工技術によって飛躍的な特性向上が期待できる高性能光学素子を作製し、非線形光学特性と発光特性を基軸とした光デバイス応用を展開することを目的としている。具体的には、光と物質の相互作用場としてフォトニック結晶などのナノ光構造を積極的に活用し、かつ、無機・半導体材料を凌駕する高性能光学高分子材料の合成を進めることで、極低消費エネルギー・超高速動作の非線形光スイッチング素子を中心とした新規デバイス技術の基盤を構築し、産業応用への将来展開も踏まえた実用的な高分子材料・フォトニクス技術の基盤研究の構築を狙っている。

本研究実施のため、光機能性高分子材料の合成や光学特性評価、非線形光学高分子や高効率発光性高分子のナノ・マイクロ加工技術、及び光デバイス応用に関する研究課題をベースとしながら、独自の視点からフォトニック結晶がもたらす特殊な電場増強効果と高分子材料の相互作用について詳

細を検討し、高分子フォトニクスの飛躍的な進展を目指して物質材料・光デバイス技術の融合研究を進めた。

本研究は、光機能性有機分子・高分子が持つ π 電子構造のミクロな電子特性を光が介在するマクロな空間と相互作用させることによって、物質固有の物理化学特性を飛躍的に増幅させることを特徴としている。フォトニック結晶の光学的特性であるスローライト発生、高効率光増幅、負の屈折現象、及び光局在による非線形増大などの効果は、無機・半導体デバイスに対して議論がなされてきているが、物質の電子構造と光機能発現のメカニズムが根本的に異なる有機・高分子系に対しては行われていない。

本研究では、化学的な物質合成と物理的な光学原理を実験・理論の両側面からアプローチできることに特徴を有している。本研究を進めることによって基礎的な知見の収集だけにとどまらず、高分子光デバイスの応用技術に繋がるインパクトを実証することによって、光機能性高分子材料の実用に向けた、実質的なデバイス研究への展開を図った。

3. 研究の方法

本研究を進めるため、下記の主課題を設け、研究を進めた。

- ・高性能高分子材料の設計・合成、
- ・高分子ナノ・マイクロ加工技術、
- ・光デバイスの評価・応用

研究開始当初より、光機能性高分子材料路して非線形光学分子に焦点を当てて、分子設計・合成に着手した。分子設計の指針として代表的な非線形光学色素の統計的な合成計画を立て、その分子分光分析の結果を合成にフィードバックしながら材料高性能化につながる開発を行った。高い非線形光学特性を発生させる分子設計として π 電子共役系誘導体の合成を計画し、得に電子アクセプター性基としてトリシアノフラン環に着眼して分子合成を進めた。また、ここで合成した高性能色素を高分子に導入して、マクロな光学レベルで高い非線形光学特性を得るための高分子合成についても検討を行った。特に電場配向を要する2次非線形光学特性の発現では、配向後の緩和を抑制する必要があり、高分子の分子設計についても詳細の検討を行った。

本研究では、フォトニック結晶で代表される高分子ナノ・マイクロ加工技術を進め、その光学特性についても解析を行った。研究蓄積の高い無機・半導体材料の微細加工を基盤に、高分子材料の微細加工に応用するため詳細な条件検討を行った。具体的には、汎用的高分子であるポリメチルメタクリレートを用いてフォトニック結晶プロセ

スをかため、その後、色素を持つ高分子系について検討を行った。

ポリマーフォトリック結晶は、それ自体に機能性色素を導入することによって光学ゲインを持たせることが容易となる。一方、高屈折率のシリコン系フォトリック結晶の作製は作製精度も高く、空気層をポリマー材料で置き換えることができれば本研究目的とする電場増強効果を得ることができる。本研究では、ポリマーフォトリック結晶に加えて、シリコン系フォトリック構造に光学ポリマーを組み込んだ新しいハイブリッド型ポリマーデバイスについても作製を行い、その光学特性について検討を行った。

詳細な光学特性評価の検討は、材料合成と光デバイス作製の研究成果を実施的に統合するために必須である。作製した高分子フォトリック結晶や高分子融合シリコンフォトリック構造に対する具体的な光学的評価基準として、非線形光学性能の増強と電場増強特性の評価に重点を置いて検証を行った。

4. 研究成果

(1) 高性能高分子材料の設計・合成

本研究で合成を進めた非線形光学分子は電子ドナー・アクセプターによる大きな分極構造を有している。特にアクセプターとして導入したトリシアノフランは非線形光学特性の増大に大きく寄与し、高い超分極率と電気光学特性を示す色素の合成につながった。また、ドナー基についてもジアルキルアニリンを基本として、非対称に電子ドナー修飾した化合物は、光学特性を高める効果があることを見いだした。

非線形光学色素の合成に関する世界的な研究動向は極めて活発であり、米国を中心とした国際会議においてもシリコンフォトリクスで代表される次世代光技術へ有機材料応用が展開している。本研究では、デバイス応用に向けた性能指数（初期目標）として電気光学定数 ($r_{33}=100\text{pm/V}$) を設定した。一方、本研究では新規に合成した高性能分子によって $r_{33}=150\text{--}170\text{pm/V}$ を達成し、世界的な材料開発競争の中においても格段の成果を得ている。現在、高速光変

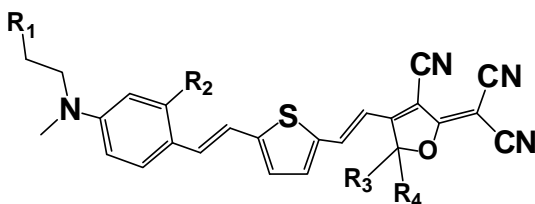


図1 本研究で非線形光学特性の高性能化を狙ったπ電子共役系化合物。

調器で実用化されている無機電気光学材料(ニオブ酸リチウム, $r_{33}=32\text{pm/V}$)の光学性能も大きく超えていることから、有機系電気光学変調器への展開にも期待できる。

電気光学特性は、非線形光学色素を高分子マトリックスに溶かし、成膜後に電場配向処理を施す必要がある。その後、高い光学特性を保持するためには、高分子マトリックスの熱緩和を抑制し、実用的な耐久試験によってその安定性を確認する必要がある。本研究では半導体光学材料の耐久性試験方法に準拠した評価を行った。耐久性試験では、 85°C で500時間保持したときに、光学特性劣化が10%以下である必要がある。この厳しい試験に耐える高分子材料として、分岐型高分子構造を応用した電気光学高分子の合成を行った(図2)。その結果、熱歪みの解消に相当す

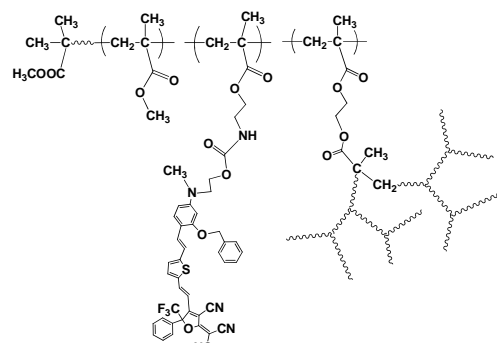


図2 高い安定性を有する電気光学クオ分子の合成。分岐型構造によって光学特性の安定化を実現

る初期緩和(20%)を除去した後は、光学特性の定価はほぼ0%であり、有機・高分子系材料としては極めて優れた材料性能を得ることができた。

(2) ナノ光学構造を応用した高分子光デバイスと光学特性

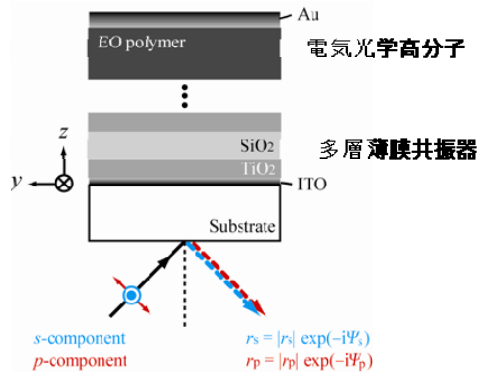


図3 多層膜共振器を応用することによって電気光学高分子を積層し、光変調特性の増強を観察。

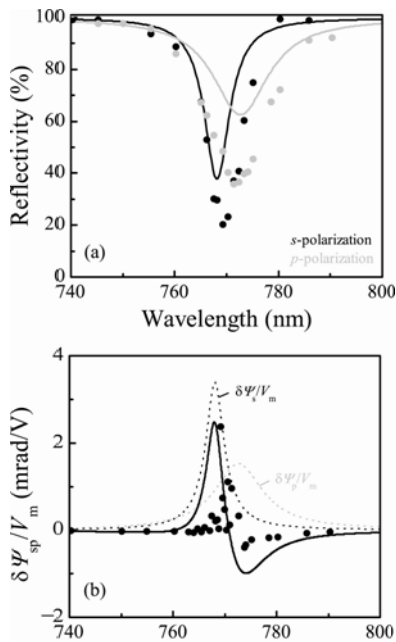


図4 多層膜共振器に積層下電気光学ポリマーの光変調実験。共鳴波長で光位相変調の増強が確認。

本研究では、分子レベルの機能向上と合わせて、光学構造がもたらす電場増強効果を活用した飛躍的な光学性能の達成を目的としている。まずその実証実験として、合成した電気光学高分子を用いて作製した多層薄膜型マイクロ共振器の電気光学変調の増強特性について検討を行った(図3)。多層薄膜型マイクロ共振器は1次元フォトニック結晶とも言えることができ、共振器の共鳴波長で電気光学特性を増強することが可能となる。図に示す多層薄膜型マイクロ共振器を作製して、電場変調/位相変調実験を行った。共鳴波長は設計した768nmであり、位相変調効率是非共鳴波長と比べて60倍の効率化を確認した(図4)。

2次元高分子フォトニック結晶への研究展開では、無機・半導体材料を用いたフォトニック結晶の作製に対して高分子を取り扱う詳細な条件検討が必要である。詳細検討として、汎用的高分子であるポリメチルメタクリレートを主成分としたフォトニック結晶プロセスを基盤として作製技術を固め、その後、非線形光学高分子フォトニック結晶の電場増強効果がもたらす光学特性向上の実証実験を進めた。ここで、非線形光学特性の電場増強効果の利用は、低エネルギー励起で光素子動作を狙う本研究では

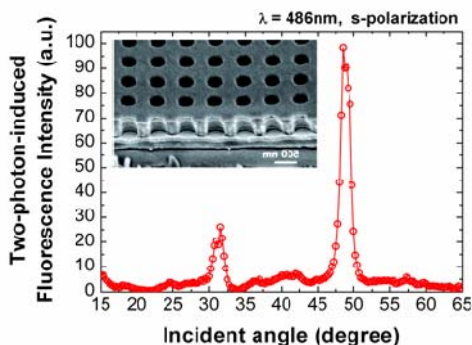


図5 高分子フォトニック結晶の電場増強効果によって増幅される2光子吸収発光。

重要な位置づけにある。成果の具体的な例として、高分子フォトニック結晶から発生される非線形光学効果(2光子吸収発光)の解析を行った。2光子吸収現象は3次非線形光学特性であり、励起光強度に対する吸収の感度が高くなるため電場増強効果の効果を顕著に見いだすことができると考えられる。非線形光学分光測定の結果、高分子フォトニック結晶は、バルク状薄膜に比べて100倍近い2光子吸収増強を示し、予想通りの強い増強効果を観察した(図5)。

一方、研究進展とともに解決すべき課題も抽出された。例えば色素を高濃度導入した高分子中へのフォトニック結晶構造の作製は、加工精度の点で十分ではなく、さらなる高精度化を進める必要がある。また、フォトニック結晶の利用技術として光導波型フォトニック結晶の作製について検討を開始する必要がある。そのため本研究では、より高い光機能の増強を狙ったフォトニック結晶応用の光学構造へ展開するため、シリコン系フォトニック構造を応用し、光導波路フォトニックデバイスに高分子を埋め込んだ、ハイブリッド型高分子デバイスについて検討を行った。

図6には、ハイブリッド型高分子光導波路として作製したスロット光導波路の電場強度分布を示している。光伝搬法によるシミュレーションでは、強い電場がスロット内部に発生していることが示され、スロット内に閉じこめられた光機能性高分子が光学特性の増幅効果を受けることが予想される。この予想を実証するために、シリコンを使ったスロット光導波路を作製し、光機能性高分子の非線形光学解析実験を行った。その結果、スロット内において2光子吸収によって誘起された蛍光が選択的に観察され、典型的な非線形励起一吸収挙動が観察された。また、スロット光導波路から発生する光学特性は光伝搬シミュレーションによって解析されたモード特性と一致する結果であった。

以上のスロット光導波路は、フォトニック結晶やリング共振器などの機能性光導波

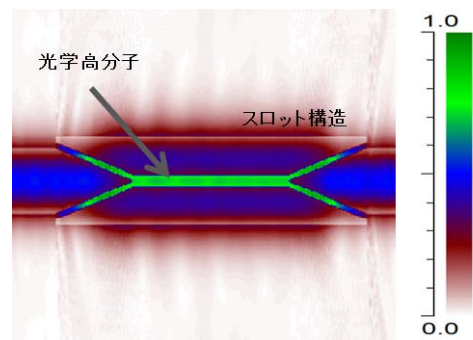


図6 シリコン系スロット光導波路に発生する電場増強特性を示す光シミュレーション結果。

路へ応用することが可能となる。図7にはその代表的な例を示しており、光機能性高

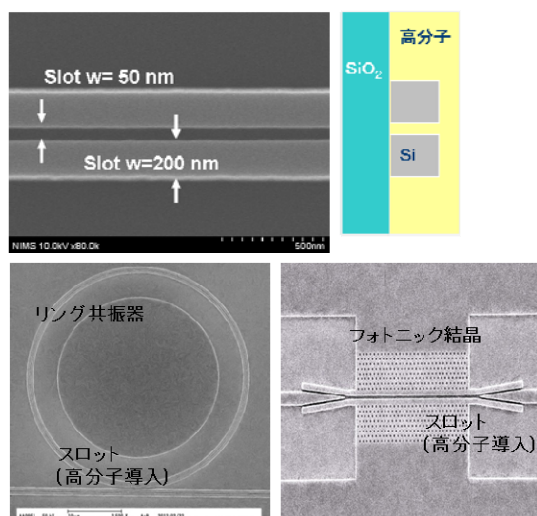


図7 シリコン系スロット構造の電子顕微鏡像(上)とスロットを応用したリング共振器(左下)とフォトニック結晶(右下)

分子を導入するスロット部分を組み込んだ光導波路デバイスを高精度に作製することに成功した。図にはスロットリング共振器部分に光機能性高分子を埋め込んだ光導波路の透過スペクトルを示している。リング共振器の共鳴波長に相当する周期的な共鳴スペクトルが得られた。シリコン系光導波路は屈折率が高く、強い光閉じこめを伴って光伝搬する。本実験において、共鳴ピークの発生は、スロット内に高分子材料を埋め込んでも、その屈折率効果は有効であることを示している。また、共鳴ピーク波長は、屈折率変化に対する感度が高く、本研究で合成した高い電気光学特性を持つ高分子で屈折率変調を加えると、光スイッチングデバイスへの応用を実現することができる。本研究では、高分子の屈折率変化に伴い 33pm の共鳴ピークシフトを見いだすことができ、スロット光導波路自体が持つシフト(2-3pm)よりも非常に大きな光学特性であることを明らかにした。

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 16 件)

- ①Y. Mori, K. Nakaya, X. Piao, K. Yamamoto, A. Otomo, and S. Yokoyama, Large Electro-Optic Activity and Enhanced Temporal Stability of Methacrylate-Based Crosslinking Hyperbranched Nonlinear Optical Polymer, *J. Polym. Sci. Part A*, **50**, pp. 1254-1260 (2012). (査読有)
- ②X. Piao, X. Zhang, S. Inoue, H. Miki, I.

Aoki, A. Otomo, and S. Yokoyama, Enhancement of Electro-optic Activity by a Simple Donor Strengthening Approach, *Org. Electron.*, **12**, pp. 1093-1097 (2011). (査読有)

- ③X. Piao, Z. Zhang, Y. Mori, M. Koishi, A. Nakaya, S. Inoue, I. Aoki, A. Otomo, and S. Yokoyama, Nonlinear Optical Side-chain Polymers Postfunctionalized with High- β Chromophores Exhibiting Large Electro-optic Property, *J. Polym. Sci. Part A*, **49**, pp. 47-54 (2011). (査読有)
- ④X. Zhang, I. Aoki, X. Piao, S. Inoue, H. Tazawa, S. Yokoyama, and A. Otomo, Effect of Modified Donor Units on Molecular Hyperpolarizability of Thienyl-Vinylene Nonlinear Optical Chromophores, *Tetrahedron Lett.*, **51**, pp. 5873-5876 (2010). (査読有)
- ⑤A. Inoue, S. Inoue, and S. Yokoyama, Enhanced Electro-optic Response of a Poled Polymer in a Reflection-type Microcavity, *Opt. Comm.*, **283**, pp. 2935-2938 (2010). (査読有)
- ⑥X. Xu, T. Yamada, and S. Yokoyama, Modification of Two-photon Excited Fluorescence from Quantum Dots on SiN Photonic Crystal, *Opt. Lett.*, **35**, pp. 309-311 (2010). (査読有)
- ⑦K. Sasaki, S. Inoue, K. Nishio, H. Masuda, A. Otomo, and S. Yokoyama, Polymer Micro-structure Embedded in Two-Dimensional Photonic Crystals, *Opt. Mater.*, **32**, pp. 543-546 (2010). (査読有)
- ⑧X. Xu, T. Yamada, and S. Yokoyama, Correlation between Antibunching and Blinking of Photoluminescence from a CdSe/ZnS Quantum Dot, *Eur. Phys. J.*, **55**, pp. 691-697 (2009). (査読有)
- ⑨S. Inoue and S. Yokoyama, Numerical Simulation of an Ultra-compact Electro-optic Modulator Based on Nanoscale Plasmon Metal Gap Waveguides, *Elec. Lett.*, **45**, pp. 1087-1088 (2009). (査読有)
- ⑩S. Inoue and S. Yokoyama, Nonlinear Optical Responses in Two-Dimensional Photonic Crystals, *Thin Solid Films*, **518**, pp. 470-472 (2009). (査読有)
- ⑪X. Piao, S. Inoue, S. Yokoyama, H. Miki, I. Aoki, A. Otomo, and H. Tazawa, Synthesis and Characterization of Binary Chromophore Polymers for Electro-optic Application, *Thin Solid Films*, **518**, pp. 481-484 (2009). (査読有)
- ⑫S. Inoue and S. Yokoyama, Enhancement of two-photon excited fluorescence in two-dimensional nonlinear optical polymer photonic crystal waveguide, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, pp. 111110-3 (2008). (査読有)

⑬S. Inoue, S. Yokoyama, and Y. Aoyagi, Direct determination of photonic band structure for waveguiding modes in two-dimensional photonic crystals, *Opt. Exp.*, **16**, pp. 2461-2468 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 58 件)

- ①横山士吉, 超高速光デバイスへの応用に向けた電気光学ポリマーの開発, 電子情報通信学会 第21回ポリマー光回路研究会, 電子情報通信学会 第21回ポリマー光回路研究会, 2011年10月20日, 福岡
- ②横山士吉, 超高速光通信用の高性能ポリマーとナノフォトニックデバイスへの応用, 日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会 C部会(有機エレクトロニクス) 第46回研究会, 2011年09月27日, 東京
- ③S. Yokoyama, I. Aoki, Y. Feng, Y. Mori, A. Otomo, and K. Yamamoto, Enhanced Molecular Hyperpolarizability of FTC-based Chromophore and EO Polymer Application, ICON012, 2011年09月09日, アイルランド
- ④S. Yokoyama, Hyperbranched Polymer for Electro-optic (EO) and Photonic Crystal Applications, SPIE, Photonic West, 2010/1/27, San Francisco, USA
- ⑤横山士吉, 低電力・超高速光変調器を目指した高効率電気光学ポリマーの開発, 日本化学会第90春年会, 2010年03月26日, 近畿大学
- ⑥S. Yokoyama, Electro-Optic (EO) Host-Guest Hyperbranched Polymer over 100 pm/V, IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and Synthesis, 2009/10/20, 上海, 中国
- ⑦横山士吉, 物質空間と π 電子共役系分子の機能, 日本化学会西日本大会, 2008年11月01日, 長崎
- ⑧横山士吉, 井上振一郎, 高分子微細加工による光アクティブ・フォトニック結晶, 日本化学会ATP, 2008年03月26日, 東京

[図書] (計 5 件)

- ①超高速変調のための電気光学ポリマーの開発, 横山士吉, 朴賢卿, 大友明, 「高分子」高分子学会, 5月号, (2010).
- ②フォトニック結晶, 横山士吉, 「有機半導体デバイス-基礎から最先端材料・デバイス-」オーム出版社 (2010).
- ③光エレクトロニクス機能, 横山士吉, 「ナノ空間材料の創製と応用」フロンティア出版, (2009).
- ④高分子微細加工による光アクティブ・フォトニック結晶, 井上振一郎, 横山士吉,

「化学工業」化学工業社, 11月号(2009).

- ⑤高分子非線形光学材料の飛躍的な復活, 横山士吉, 「化学」化学同人 5月号, (2008).

[産業財産権]

○出願状況 (計 6 件)

- ①名称: 高屈折率クラッド材料及び電気光学ポリマー光導波路
発明者: 横山士吉, 山本和広, 安井圭, 小澤雅昭, 大土井啓祐
権利者: 九州大学, 日産化学工業株式会社
種類: 特許権
番号: 特願 2011-177559
出願年月日: 平成 23 年 8 月 15 日
国内外の別: 国内
- ②名称: 2次非線形光学化合物及びそれを含む非線形光学素子
発明者: 大友明, 青木勲, 三木秀樹, 田澤英久, 横山士吉
権利者: 情報通信研究機構, 住友電工株式会社, 九州大学
種類: 特許権
番号: PCT/JP2010/064216
出願年月日: 平成 22 年 8 月 24 日
国内外の別: 国外
- ③名称: 2次非線形光学化合物及びそれを含む非線形光学素子
発明者: 大友明, 青木勲, 三木秀樹, 田澤英久, 横山士吉
権利者: 情報通信研究機構, 住友電工株式会社, 九州大学
種類: 特許権
番号: 特願 2010-104951
出願年月日: 平成 22 年 4 月 30 日
国内外の別: 国内
- ④名称: 2次非線形光学化合物及びそれを含む非線形光学素子
発明者: 大友明, 青木勲, 三木秀樹, 田澤英久, 横山士吉
権利者: 情報通信研究機構, 住友電工株式会社
種類: 特許権
番号: 特願 2009-192738
出願年月日: 平成 21 年 8 月 24 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/dv15/Yokoyama_Labo.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横山士吉 (YOKOYAMA SHIYOSHI)

九州大学先端物質化学研究所/教授

研究者番号: 00359100