

氏名	小林 弘明 こばやし ひろあき
学位授与	博士 (工学)
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学位論文題目	非線形光学高分子材料を利用した 導波路素子化プロセスの最適化
指導教官	東北大学教授 寶澤 光紀
論文審査委員	主査 東北大学教授 寶澤光紀 東北大学教授 鈴木 睦 東北大学教授 戒能 俊邦

論文内容要旨

第1章 序論

光デバイスの中で重要なもののひとつとして波長変換素子がある。これはレーザー光の波長を短波長にシフトすることで微細加工や記録媒体への高密度化に応用されるだけでなく、通信分野では波長の多重化によるチャンネル間の接続・切換に対して用いられる。このような光デバイスの材料として、高い非線形光学特性、高速応答性などの優れた性質を持つだけでなく生産コスト・加工性という実用化の面でも有望な有機材料、特に高分子材料が近年注目され、非線形光学の主役として期待されている。波長変換のうち、

入射光の半分の波長の光が放射される第二次高調波発生

(Second Harmonic Generation : SHG) には材料にマクロレベルで反転対称性を持たないようにする、つまり非線形光学分子の配向操作が必要となる。高分子材料では電場印加時にガラス転移温度まで加熱することで分子を配向させる方法 (Thermal assisted electrical poling : TAEP 法) と適当な波長の光を照射することにより光異性化 (Fig.1) を起させて分子を配向させる方法 (Photoassisted electrical poling : PAEP 法) がある。

高出力の SHG を発生させるためには、全反射を利用して効率よく入射光を伝搬させることのできる光導波路が必要であり、さらに入射光と SHG との位相のずれを補正できるような機能 (位相整合) をデバイスに持たせる必要である。

最近、TAPE 法により擬似位相整合の機能を有するチャンネル型導波路デバイスを作製する方法の一つとして Fig. 2 に示すレーザー加熱ポーリングプロセスが提案された。この方法は、一方向に移動するステージ上に展開された高分子薄膜にレーザー光を照射しガラス転移温度以上まで局所加熱すると同時に印加する電場の方向を周期反転させること

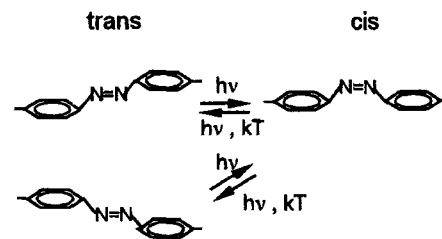


Fig.1 光異性化

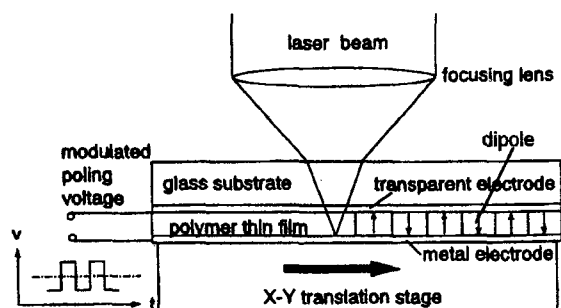


Fig.2 レーザー加熱ポーリング

で薄膜内に分極反転構造を有する導波路を作製する方法であり、有機の結晶成長や Langmuir-Blodgett 膜の作製など高度な技術を要求することない簡便かつ極めて有効なプロセスである。しかし、熱拡散により一方向に配向された双極子がすぐに凍結されず、電場の反転に伴い逆方向に再配向するため導波路のドメイン形状が矩形の周期構造にならない問題点がある。このような状態で使用すると、SHG 同士がコヒーレント長の整数倍ごとに干渉し弱め合うため、デバイスとしての機能を発現できなくなる。従って導波路内の分極構造を制御することはデバイスの実用化に向けて必要不可欠である。レーザー加熱ポーリングプロセスにより作製した導波路の分極構造はレーザー加熱による高分子薄膜内の伝熱過程と電場印加に伴う非線形光学分子の配向過程により支配されるので、まずこれらの過程を正確に把握することは重要である。

本研究では、レーザー加熱ポーリングプロセスの最適設計指針の構築に必要な知見と方策を得ることを目的とし、まず、本プロセスにおける伝熱過程を把握する上で重要な熱物性値である高分子薄膜の熱拡散率と分子の配向過程を支配する回転拡散係数の測定を行った。つぎに本プロセスの数理モデルを構築し、導波路内の分極構造に及ぼす操作因子の影響を理論的に検討した。さらに、光異性化に伴う分子配向(PAEP 法)を利用した同様の導波路作製プロセスを対象とした数理モデル化を行い導波路内の分極構造に及ぼす操作因子の影響を検討するとともに、実用化の可能性を探った。本研究のように非線形光学高分子薄膜への導波路作製プロセスを対象とし、その高効率化、最適化といった視点から系統的に捉えた研究はほとんどなく、高分子材料を利用した実用レベルでの素子化に向かい本研究は極めて重要な意義を持つと考える。

第2章 非線形光学高分子薄膜の熱物性測定

第2章では、レーザー加熱ポーリングプロセスにおける伝熱過程を把握する上で重要な熱物性値である非線形光学高分子薄膜の熱拡散率および比熱を光音響法と示差走査熱量計(DSC)でそれぞれ測定した。また電場印加時の非線形光学分子の配向過程を支配する回転拡散係数はメーカーフリンジ測定系を利用し測定した。いずれも対象とする非線形光学高分子はアゾベンゼン系色素 DR1 を PMMA の側鎖に化学修飾した DR1-MMA である。

その結果、Fig. 3 および Fig. 4 に示すように薄膜の熱拡散率は膜厚、色素結合量および電場印加による分子配向の影響をほとんど受けず、約 $6.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ となった。

DR1-MMA の比熱は、Fig. 5 の様に色素結合量(11.5 mol%と 14.8 mol%)によってガラス転移温度が異なるため比熱のピーク温度はシフトするが、絶対値は測定温度範囲においてほぼ同じである。また同程度の数平均分子量をもつ poly(methyl methacrylate)(PMMA)との比較を行ったところ、DR1-MMA の方が低い値となるのが分かった。

Fig. 6 は 14.8 mol% DR1-MMA の回転拡散係数の温度依存性を測定した結果であり、活性化エネルギーは 121.7 kJ/mol となった。

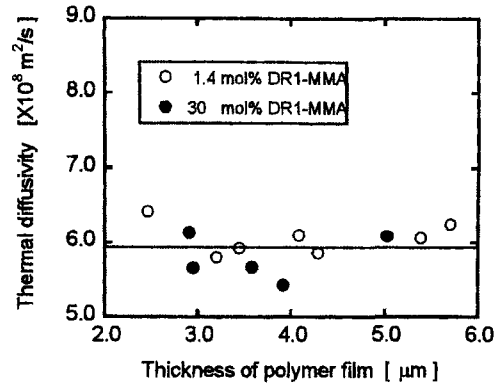


Fig. 3 熱拡散率に及ぼす膜厚、色素結合量の影響

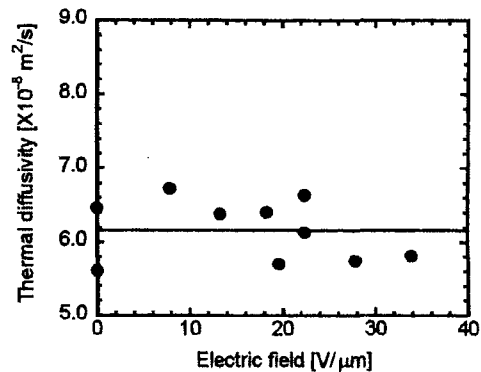


Fig. 4 熱拡散率に及ぼす電場強度の影響

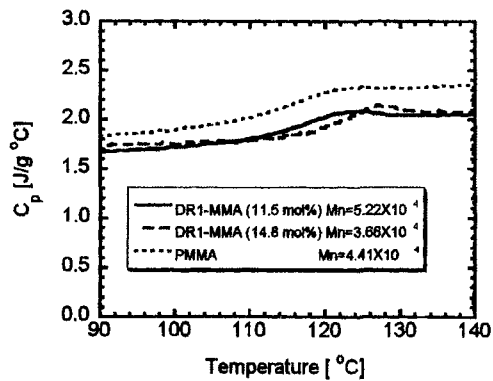


Fig. 5 DR1-MMA の比熱

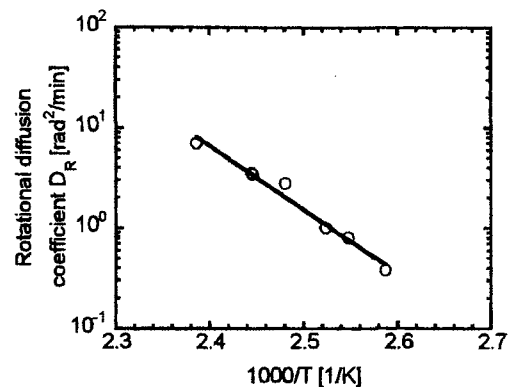


Fig. 6 回転拡散係数の温度依存性

第3章 Thermal assisted electrical poling を利用した導波路素子化プロセスの最適化

第3章では高分子薄膜内に波長変換用光導波路を作製する方法としてレーザー加熱ポーリングプロセスを対象とし、プロセスの数値モデル化を行うとともに、第2章で求めた熱物性値を利用し、導波路内の分極構造に及ぼす操作因子の影響を理論的に検討し、最適操作指針を探索した。

その結果、高分子薄膜の膜厚方向の配向状態を一様にするためには、膜厚方向に均一な加熱を可能とするような吸収係数を示す波長のレーザー光を選択すること、また導波路内の分極構造を矩形状にするには Fig.7 に示すようにレーザー径を分極反転構造の半周期(6 μm)よりも小さく集光する必要があることが分かった。さらに様々な操作因子(レーザー出力・レーザー径・ステージの移動速度)について検討した結果、レーザー加熱プロセスの時定数 t_m と分子の回転拡散の時定数 $1/D_R$ の比が1以上になる条件を選択することで、分子の配向度をその電場強度における最大値とすることができることが分かった(Fig. 8)。

第4章 Photoassisted electrical poling を利用した導波路素子化プロセスの最適化

第4章では、光異性化に伴う分子配向(PAEP法)を利用した高分子薄膜への波長変換用光導波路作製プロセスを対象とし、プロセスの数値モデルを構築するとともに、導波路内の分極構造に及ぼす操作因子の影響を理論的に検討し、最適操作指針を探索した。

その結果、高分子薄膜の膜厚方向の分極状態を一様にするためには、TAEP法同様に光学厚さが比較的小さい波長のレーザーを光異性化の励起光源として選択すること、また導波路内の分極構造を矩形状にするにはレーザー径を分極反転構造の半周期(6 μm)よりも小さく集光する必要があることが分かった。さらに様々な操作因子(レーザー光強度・レーザー径・ステージの移動速度)について検討したところ、照射時間すなわちプロセスの時定数(d_{laser}/u)と光異性化反応の時定数 $1/(I_{p,av} \phi_{TC} \sigma_T D^* \tau^*)$ の比が2以上で配向度が最大値となることが分かった(Fig. 9)。

第5章 総括

本論文は、非線形光学高分子薄膜内に波長変換用の光導波路を作製するプロセスを対象とし、導波路内の分極構造に及ぼす操作因子の影響を数値解析により検討し、プロセスの最適操作指針の探索を行った。また、解析に必要な熱物性値の測定も同時に行った。本研究の結果は実用化に向けた波長変換用導波路素子化プロセスの最適操作指針の探索にあたり有用な知見を与えることができると考える。

[Nomenclature] C_p : heat capacity, d_{laser} : laser diameter, D_R, D : Rotational diffusion coefficient, I_p : laser intensity, t_m : characteristic time constant, u : moving speed of stage θ : polar angle between poling electric field and molecular dipole, ϕ : quantum yield, σ : average cross section
 [subscripts] *av*: average, *C*: cis state, *max*: maximum *T*: trans state [superscript] *: intermediate state

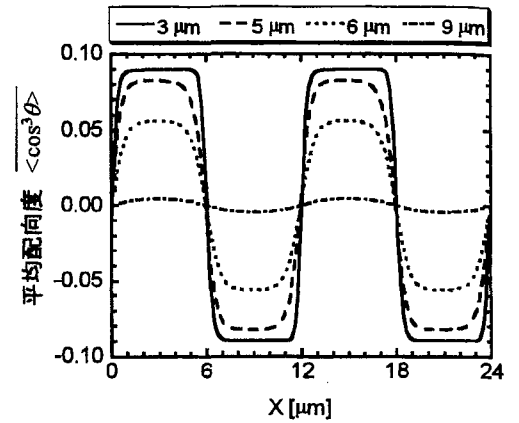


Fig.7 配向度に及ぼすレーザー径の影響

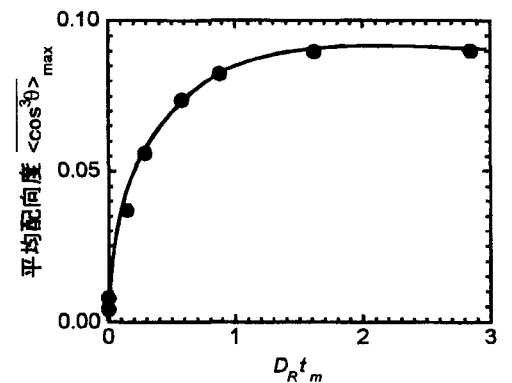


Fig. 8 平均配向度 $\langle \cos^3 \theta \rangle_{\text{max}}$ と $D_R t_m$ との関係

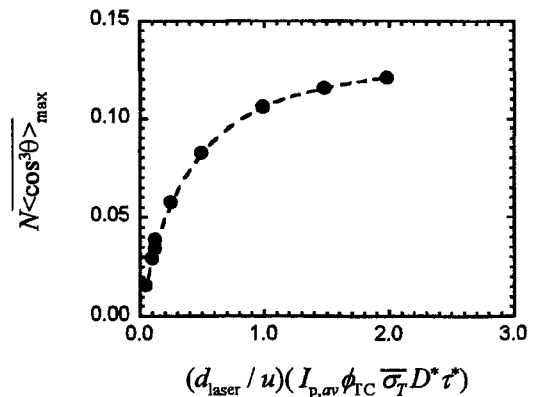


Fig. 9 平均配向度 $N \langle \cos^3 \theta \rangle_{\text{max}}$ と $(d_{\text{laser}}/u)(I_{p,av} \phi_{TC} \sigma_T D^* \tau^*)$ との関係

論文審査結果の要旨

光デバイスの中で重要なものの一つに非線形光学効果を利用したレーザー光の波長変換素子があるが、その実用化の上で有機材料が注目されている。本研究は、非線形光学高分子材料を用いた導波路の素子化プロセスの最適な設計指針について、Thermal assisted electrical poling (TAEP) 法と Photoassisted electrical poling (PAEP) 法を対象とし検討を行ったもので、全編5章よりなる。

第1章は緒言であり、本研究の意義と目的について述べている。

第2章は素子化プロセスにおける速度過程の把握のために必要な熱物性値である高分子薄膜の熱拡散率および比熱を光音響法と示差走査熱量計で測定し、さらに電場印加時の非線形光学分子の配向過程を支配する回転拡散係数をメーカーフリンジ測定系で測定した結果について述べている。いずれも対象とする非線形光学高分子はDR1-MMAである。その結果、薄膜の熱拡散率は膜厚、色素結合量および電場印加による分子配向の影響を殆ど受けないことを明らかにし、回転拡散係数の活性化エネルギーを求めている。

第3章では、波長変換用光導波路素子化の方法として、TAEP法を対象とし、プロセスの数理モデル化を行うとともに、第2章で得られた熱物性値を利用して導波路内の分極構造に及ぼす操作因子の影響を理論的に検討し、最適操作指針を探索している。

その結果、高分子薄膜の分極構造を一様にするには、薄膜に対して光学厚さの小さい波長のレーザーを加熱光源として選択すること、また導波路内の分極構造を矩形状にするためには、レーザー径を分極反転構造の半周期よりも小さく集光する必要があることを明らかにしている。さらに、レーザー出力、ステージの移動速度については、レーザー加熱プロセスの時定数と回転拡散の時定数の比が1以上になる条件を選択することで、分子の配向度をその電界強度における極限值にできることを明らかにしている。また、配向度の増大には、電場強度を薄膜が絶縁破壊を起こさない程度にまで高くする必要のあることを示している。これらは、実用化の上で貴重な知見である。

第4章では、光異性化に伴う分子配向を利用し、高分子薄膜に波長変換用導波路素子を作製するPAEP法について、プロセスを数理モデル化し、3章と同様な検討を行っている。

その結果、膜厚方向の分極状態を一様にするためには、TAEP法の場合と同様に、レーザー光源を光学厚さの小さい波長にし、スポット径をドメインの半周期よりも小さくする必要のあることを明らかにしている。また、レーザー光強度、ステージ移動速度について光照射プロセスの時定数と光異性化反応の時定数の比を2以上にすると配向度を最大値にできることを示している。これらは初めての知見である。

第5章は総括であり、本論文で得られた成果をまとめている。

以上、要するに本論文は、非線形光学高分子材料を用いた導波路素子化プロセスの最適化の指針を明らかにしたもので、化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。