

# 超高速光通信のための有機電気光学ポリマーデバイス

大友 明 山田俊樹 井上振一郎

光変調技術は光通信において情報伝送速度を決定する基幹技術であり、低電力で100 GHzを越える超高速変調を可能にする有機電気光学ポリマーが注目を集めている。ナノ ICT 研究室では、光通信技術の超高速化と省電力化に向けて、電気光学ポリマー材料の開発から変調器やスイッチ、光集積回路技術の研究を総合的に行っている。本稿では、飛躍的な進展を見せている有機電気光学ポリマーデバイスの研究について紹介する。

## 1 まえがき

高速光通信網は、今や社会インフラとして欠かせない存在となっており、光通信技術の発展は高速化と大容量化の研究開発の歴史である。電気光学 (Electro-Optic: EO) 変調器は電気信号を光信号に変換する光通信基盤技術のキーデバイスの1つである。EO 変調器の材料として現在は無機誘電体である  $\text{LiNbO}_3$  (LN) が広く用いられているが、有機 EO 材料は、無機材料に比べて大きな電気光学効果と変調周波数の高速化が期待できることから、光通信の黎明期である 1980 年代後半から 1990 年代前半にかけて、通信容量の拡大と高速化を目的に盛んに研究が進められた<sup>[1][2]</sup>。しかし、1990 年代半ばに波長多重 (WDM) による大容量化が実現したことにより高速変調が喫緊の課題ではなくなったことや、当時は理論的な期待ほどには高い電気光学効果を示す有機材料を得る見通しがたっていなかったことなどから、DAST などの一部の有機誘電体結晶の他は応用に至っていない。しかし、近年のインターネット動画配信の常態化やクラウドコンピューティングの普及により通信容量の更なる拡大の要求があり、また情報処理装置の高速化に於けるマルチコア化からメニーコア化の流れの中でチップ内光配線が必須の課題ともなっていることから、有機 EO 材料を用いた小型で低電力駆動の超高速光変調デバイスなどの研究開発が再び活性化している。本稿では、まず電気光学効果の発現原理に基づいた有機材料の優位性について考察した後に、進展めざましい最近の研究開発動向と NICT の研究成果を紹介し、最後に今後期待される応用展開についても展望する。

## 2 電気光学効果を用いた光変調

光通信技術の基本構成は、携帯電話やコンピュータ

などの端末で入力された電気信号を光信号に変換し、光ファイバーで伝送し、受信側で光信号から電気信号に変換し端末に出力するものである。光を変調する方法には、光源のレーザーを ON/OFF する直接変調と外部信号でレーザー光の振幅や位相、偏光などを変調する外部変調による方法がある。直接変調はシステム構成が簡便であるものの、注入されるキャリアの変動に伴う屈折率の変化により発振波長が変動するチャープニングの問題から、10 GHz 程度の変調が限界とされる。一方で電気光学効果を用いた外部変調は、チャープニングの問題が無く高速変調が可能であり、長距離伝送の光通信において広く用いられている。また、最近の大容量化の需要に応えるために、従来の光強度の ON/OFF による 2 値変調方式から、光の振幅や位相、偏光を多段に組み合わせた多値変調方式に移行しつつある。多値変調では光の位相を精密に制御することが重要であるが、電気光学効果による変調は線形性が高いことから多値変調に最も適している。電気光学変調器は、電気信号で物質の屈折率を変化させて透過光の位相や強度を変化させるものであり、液晶も有機電気光学材料の1つである。しかし液晶は、分子の回転が屈折率変化の起源であるために、屈折率変化は大きいものの変調帯域は kHz 程度と低く高速のデータ伝送には適さない。

### 2.1 電気光学効果

電気光学効果は、物質に電圧を印加したときに屈折率  $n$  が変化する現象であり、1 次の電気光学効果はポッケルス効果として知られ、2 次の非線形光学効果の一種である。電気光学効果による屈折率変化の度合いを表す物質の電気光学定数  $r$  は変調の印加電場を  $E$  として、

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

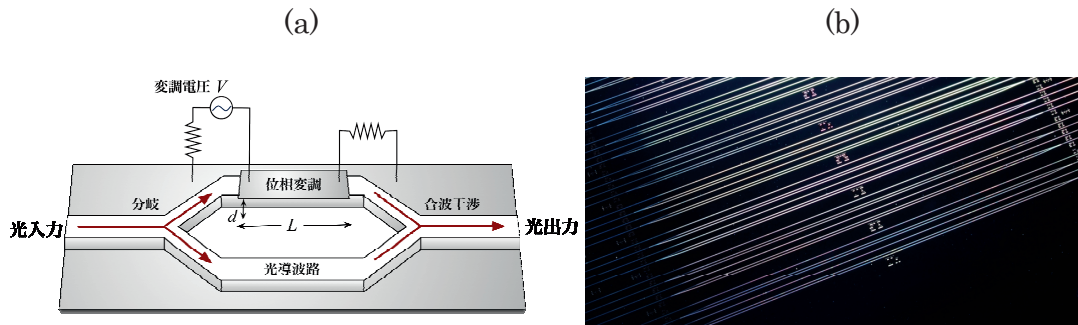


図1 (a) MZ型光強度変調器の模式図と (b) Siウェハ上に作製したMZ光導波路構造

により定義される<sup>[3]</sup>。このとき、電場  $E$  を印加したときの屈折率  $n(E)$  は、

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

と近似的に導かれる。式(2)から、実際の屈折率は、材料の電気光学定数  $r$  ではなく  $n^3 r$  に比例することがわかる。このため、材料性能を比較する際には性能指数 (FOM) として  $n^3 r$  が用いられている。ここで、LNの屈折率  $n$  と電気光学定数  $r$  は、通信波長帯ではそれぞれ 2.2, 32 pm/V であり、LNのFOMは340と求められる。LNに対して、電極間隔を 10  $\mu\text{m}$  とし 5 V の電圧を印加した場合の屈折率変化を見積もると、 $\Delta n = 8.5 \times 10^{-5}$  と液晶のそれと比べて2桁ほど小さい値である。

## 2.2 電気光学光変調における有機材料の優位性

高速の光変調には、駆動電圧と静電容量の低減を図るために導波路構造の変調器が用いられる。電極の長さを  $L$  とした場合の伝搬した光波の位相シフト量は、

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

と与えられる。光強度変調器では、図1に示すマッハ・ツェンダー (MZ) 干渉構造などを用いて、位相変調を強度変調に変換している。導波路型MZ干渉計では、Y分岐導波路により分波したのちアーム部を伝搬する光波の位相変調を行い、再び合波して干渉させることで強度変調に変換する。合波されるそれぞれのアーム部を伝搬した光波の位相差が  $\pi$  のときに、干渉により打ち消しあい出力光強度がゼロとなる。このときの電圧は半波長電圧  $V_\pi$  と呼ばれ、式(3)から次式が導かれる。

$$V_\pi = \frac{\lambda d}{n^3 r L} \quad (4)$$

式(4)において、変調器の電極長  $L$  以外は使用波長でほぼ確定し  $V_\pi$  と  $L$  はトレードオフの関係にあることから、材料性能を加味した変調器の性能指数としては半波長電圧と電極長との積

$$V_\pi L = \frac{\lambda d}{n^3 r} \quad (5)$$

を材料間の比較をする際の指標として用いる。実際の変調器では、両アームに逆方向の電圧をかけるプッシュプル型の構成とすることで変調電圧を半減させることができる。

光変調において変調器に一樣に電圧を印加した場合、光波が電極長だけ伝搬するのに有限の時間を要することから、その時間電圧を印加し続けなければならない。このことから、一樣電場による変調では変調周波数に限界があり、変調帯域は数 GHz 程度となる。光通信では 10 GHz 以上の変調が必要であるので実際の光変調器では、変調信号であるマイクロ波を電極上を伝搬させる進行波型の光変調器が用いられている。進行波型光変調器の変調帯域は次式で表される。

$$f_{3\text{dB}} = \frac{1.4}{\pi} \frac{c}{|n_{\text{eff}} - \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}| L} \quad (6)$$

ここで、 $n_{\text{eff}}$  は光波が導波路を伝搬する際の実効屈折率であり、 $\epsilon_{\text{eff}}$  はマイクロ波に対する変調器の実効的な誘電率である。この場合も電極長  $L$  との積

$$f_{3\text{dB}} L = \frac{1.4c}{\pi |n_{\text{eff}} - \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}|} \quad (7)$$

を材料性能を比較する指標として用いることにする。

表1に代表的な電気光学材料について電気光学定数と性能指数の比較を示す。現在光変調器に用いられているLNは、 $|n_{\text{eff}} - \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}|$  が大きいために変調帯域長は 10 GHz · cm 程度に限られてしまう。図2(a)に、誘電体の分極の種類と共鳴周波数の関係を示す。無機誘電体結晶の場合には格子振動に伴うイオン分極の影響でマイクロ波領域の誘電率が本質的に高くなるため、変調帯域の向上は見込めない。図2(b)に示す実際の屈折率分散(文献<sup>[4]</sup>に掲載の値を用いた)からも、結晶材料では  $|n_{\text{eff}} - \sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}|$  が大きくなるのがわかる。それでも最新のデバイス技術では、電極間に空気層を挟むなどの導波路構造の工夫により 40 GHz 程度まで高め

表 1 代表的な電気光学材料の特性比較

EO materials	$r$ (pm/V)	$n$	$\epsilon$	$n^3r$	$V_x L$ (V · cm)	$f_{\text{dB}} L$ (GHz · cm)
EO polymer	> 100	1.6 – 1.7	2.5 – 4	> 450	< 1	> 300
DAST	50	2.17	5.2	510	3	134
GaAs	1.5	3.37	13	64	1 – 5	56
LiNbO <sub>3</sub>	32	2.2	28	340	4.5	10

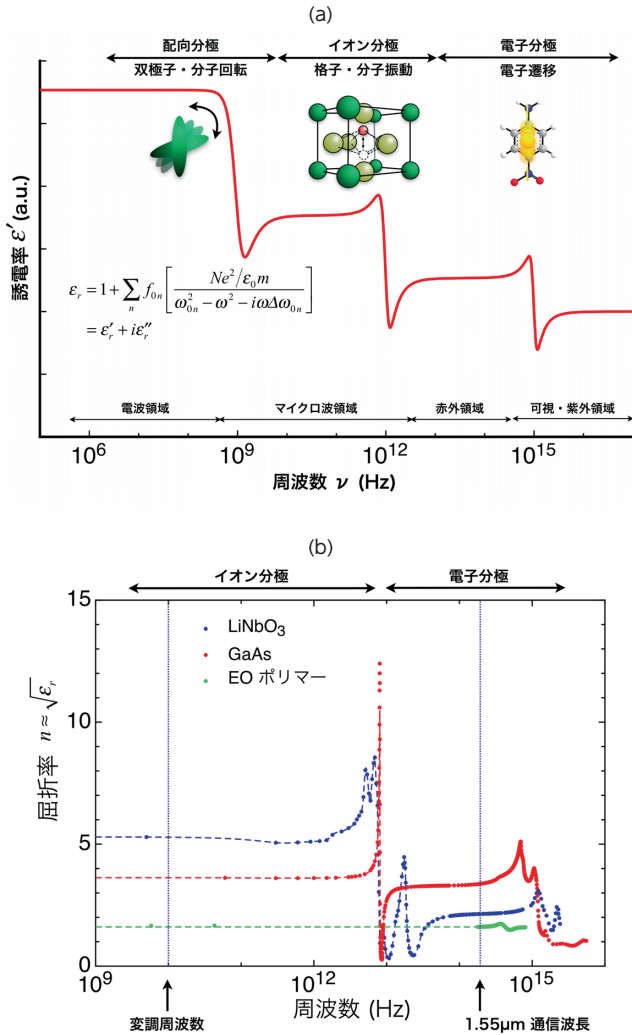


図 2 (a) 誘電体の分極の種類と (b) 代表的な電気光学材料の屈折率波長分散

られてはいるが、LN 変調器の高速化は限界に近づいている。GaAs 等の半導体材料は、性能指数  $n^3r$  が小さいものの屈折率が大きいことから光の閉じ込め効果が高く、また微細加工技術により電極間隔を小さくできることから、比較的小さな  $V_x L$  を実現できる。しかし、微小導波路とファイバーを結合するためのモード整合器が必要であり、変調帯域も LN よりは高いものの 100 GHz を超える高速変調技術には適用困難である。一方で有機材料は全ての性能指数が高く、100 GHz 以上の超高速変調を低電圧で駆動可能な優れた特性を有している。なかでも有機誘電体結晶の DAST<sup>[5]</sup> は、大きな性能指数により実用化の最有力候補として注目さ

れたが、変調器に必要な大きな高品質結晶を得ることが難しいことと、加工性の問題から変調器としての実用化には至っていない。しかし、DAST の大きな非線形光学効果を利用して THz 光発生などに応用されている。EO ポリマーは、近年大きな進展が見られ、LN を凌駕する電気光学性能を示す材料が報告されるようになった。EO ポリマーデバイスの実用化が見えてきたことで、更に大きな電気光学性能の実現を目指した研究が活性化してきている。有機分子では  $\pi$  電子の電子分極が光学応答の起源であることから、分子設計により共鳴周波数を調整して、使用する特定の通信波長で大きな効果が得られるようにデザインできるのが無機材料にはない有機材料の特徴の 1 つである。しかし全ての分子が電気光学効果を示す非反転対称性の結晶構造をとるわけではなく、特に大きな電気光学応答を示す分子では良好な結晶が得られない。このような分子は、ポリマーに混合するか側鎖として結合することで電気光学材料とすることができる。また、ポリマーは結晶材料に比べて加工性が良く、大面積基板への塗布や半導体素子とのハイブリッド化などにも適していることから、CPU チップ内光配線などの新規応用展開にも期待が寄せられている。

### 3 有機電気光学ポリマー

有機材料では構成する極性分子 (EO 色素) の電子分極が電気光学効果を担っており、マイクロ波領域の誘電率を上げる要因となるイオン分極の影響が小さいことから、有機材料全般に 100 GHz 以上の変調が可能である。このため、有機 EO ポリマーの開発においては、変調帯域に関して特段の考慮の必要はなく、変調器の低駆動電圧化に直結する大きな電気光学定数を得ることに集中することができる。有機材料の電気光学定数とそれを構成する EO 色素の超分極率  $\beta$  との関係は、

$$r = \frac{-2}{n^4} NF \langle \cos^3 \theta \rangle \beta \quad (8)$$

で表される。ここで、 $N$  は EO 色素の濃度、 $F$  はローレンツ・ローレンスの局所場補正係数であり屈折率  $n$  と誘電率  $\epsilon$  の関数である。  $\langle \cos^3 \theta \rangle$  は図 3 に示す分子配向の熱力学的平均で 0 から 1 までの値をとる。すなわち



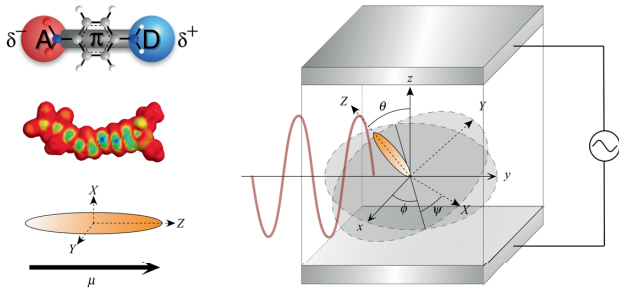


図3 EO色素分子の配向

有機材料において大きな電気光学効果を得るためには、大きな超分極率を持つ分子を高濃度で高配向に並べれば良い。

### 3.1 高機能有機EO分子の開発

有機材料中を光波が伝搬するとき光電場  $E$  により有機分子に電子分極が誘起されるが、そのときの2次の分極  $p^{(2)}$  は次式で表される。

$$p_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{JK} \beta_{iJK} E_J E_K \quad (9)$$

ここで、添字  $I, J, K$  は図3に示す分子軸  $X, Y, Z$  のいずれかに対応する。式(9)の一方の電場が静電場のときに電気光学効果により誘起される分極に相当する。超分極率  $\beta$  の大きなEO色素分子は棒状の形状をしており、図3に示すように分子の長軸を  $Z$  としたとき、 $\beta_{zzz} \equiv \beta_{33}$  が主要成分となる。2準位モデルにおいて電気光学応答に対する分子の超分極率は、

$$\beta_{33} = \frac{1}{3} \frac{\omega_{eg}^2 (3\omega_{eg}^2 - \omega^2)}{(\omega_{eg}^2 - \omega^2)^2} \beta_0 \quad (10)$$

$$\beta_0 = \frac{3}{2\epsilon_0 \hbar^2} \frac{\Delta\mu \cdot \mu_{eg}^2}{\omega_{eg}^2} \quad (11)$$

と表される。ここで、 $\omega_{eg}$  と  $\mu_{eg}$  はそれぞれ励起状態と基底状態間の遷移共鳴周波数と遷移双極子モーメントで、 $\Delta\mu$  は励起状態と基底状態の双極子モーメントの差である。式(11)から、大きな超分極率を得るためには極性の大きな分子構造とすることが最も基本的な指針となることがわかる。極性の大きな分子構造は、電子供与基(ドナー)と電子吸引基(アクセプター)を両端に持ち、それらを  $\pi$  共役構造で繋いだ D- $\pi$ -A 構造である。

1990年代前半までは、DANS や DR1 といった分子が代表的なもので、アクセプターとしてニトロ基、ドナーとしてアルキルアミノ基を用いたものが基本構造である。 $\pi$  共役骨格としては、スチルベンやアゾベン

ゼンが主流であった。しかしこれらを用いたポリマーでは、最大でも 10 pm/V 程度の電気光学定数を得るのが精一杯であった。 $\pi$  共役を延長し大きな効果を得ようと試みられたが、長鎖化により共鳴構造が寸断されるシステを形成しやすくなるため単純な長鎖化は実用的ではない。1990年代半ばまでは日米欧を中心に大きな超分極率を得る研究開発が盛んに行われてきたが、波長多重方式(WDM)の実用化によって、LN変調器を用いた2.5GHz程度の変調光波を多重化することで大容量通信が実現できるようになり、急速に高速化研究のモチベーションが減退するとともに有機EO色素の研究が縮小していった。期待ほどの高い超分極率が得られずに日欧ではほとんどの有機EO色素研究プロジェクトが終了してしまうが、米国ではワシントン大学を中心としたグループにより軍用航空機や宇宙開発向けの極限機能開発を目的に研究が継続された。その結果として、スチルチオフェンを  $\pi$  共役骨格としトリシアノフラン(TCF)をアクセプターとするEO色素、FTCが開発された<sup>[6]</sup>。FTCの超分極率 $\beta_0$ はDR1の7.8倍と飛躍的に向上した。

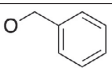
FTCにおける超分極率の増大は、TCFアクセプターの寄与によるところが大きい。アクセプターはニトロ基からジシアノビニル基(DCV)、トリシアノビニル基(TCV)と複数のシアノ基を用いたアクセプターにより超分極率が増大していたが、TCFはTCVの2倍強、ニトロ基の7倍の増強効果があることがアゾベンゼン系の色素により確認されている。その後TCFの一部をCF<sub>3</sub>やフェニル基等で置換した各種TCF誘導体が報告され<sup>[7]</sup>、超分極率 $\beta_0$ はFTCの2.7倍、DR1の21倍に達した。これらの色素の共鳴波長は700~800nmであり、通信波長帯に於ける超分極率 $\beta_{33}$ は式(10)に示す共鳴効果によりDR1の29倍以上となり、有機EO色素開発におけるブレイクスルーとなった。

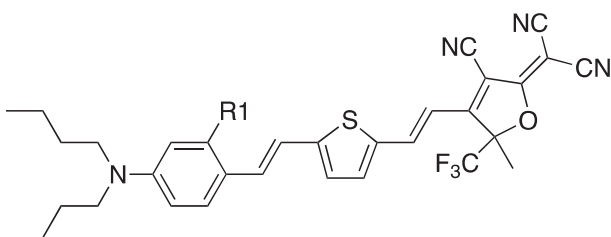
$\pi$  共役骨格は、アゾベンゼン、スチルベン、スチルチオフェンと超分極率 $\beta_0$ が増加する。計算化学による分子設計によりポリエチン系骨格が最も有効であることが示されており、FTCのチオフェン環をジエンで置換したCLD-1では、FTCに対して2倍程度の超分極率増大効果が確認されている<sup>[8]</sup>。

その一方で、これまで $\beta$ を飛躍的に高める有効なドナー構造は報告されていなかった。ドナー構造としては、ドナー側フェニル基の  $\pi$  共役骨格から見てパラ位にアミノ誘導体を結合する構造が一般的である。最近ビスメトキシフェニルアミンがアルキルアミノ基の2倍の増強効果を示すドナーとして報告されてはいるものの<sup>[9]</sup>、ポリマー化の際には通常ドナー端でポリマーと結合することから、実際にはポリマー化を考慮した

分子設計としなければならない制限がある。NICTでは、これまで新規なドナー構造の開発に取り組んできたところ、有効な超分極率増強効果を示すドナー構造を見出すことに成功した<sup>[10]</sup>。これまでは、電荷分離に最も有効であるフェニル基のパラ位のみにもドナー性のアルキルアミノ基等を置換し、オルト位への置換はあまり有効ではないと考えられていた。しかし、FTCのドナー側フェニル基のオルト位にメトキシ基を置換した分子は、顕著な増強効果を示すことがわかった。表2には置換オキシ基を結合したEO分子の超分極率の例を示す。新しいドナーの導入によりベースのEO分子に対して1.4倍の増強効果が確認できる。ニトロ基などをアクセプターとして用いた場合には、オルト位へのドナー置換はあまり有効ではないが、 $\pi$ 共役長が長く強いアクセプターにより電荷の偏りが大きいFTCの様な分子では、少し内側のオルト位でもドナー性の導入が電荷分離に効果的であると考えられる。そしてスチルベンやポリエンなど様々な $\pi$ 共役構造を持つEO分子に対して同様のドナー置換を行った結果、置換基による分子内の水素結合により $\pi$ 共役構造を安定化していることが<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから明らかとなった<sup>[11]</sup>。この構造安定化により共鳴周波数が低エネルギー側にシフトするとともに、吸収スペクトル幅が特に長波長側で狭くなることがわかった。このことは、共鳴効果による大きな電気光学効果を利用するのに有利である。このアルキルアミノベンゼンのドナー構造は、多くのEO色素分子に共通の構造であり、オルト位への置換オキシ基の付加効果は、大きな超分極率を示すEO色素ほど効果が高いことも特徴である。既に、CLD系色素に適用した場合にも、大きな効果があることを確認している。詳細は、本特集号「有機EO材料の開発と評価技術」を参照されたい。

表2 置換オキシドナーを含むEO分子の特性

R1	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\beta_0$ ( $10^{-30}$ esu)	$\beta_{33, 1.55\mu\text{m}}$ ( $10^{-30}$ esu)
H	776	761 (1)	1240 (1)
OCH <sub>3</sub>	814	1010 (1.33)	1740 (1.40)
	812	1010 (1.33)	1750 (1.41)



### 3.2 有機EOポリマーの電気光学特性

極性分子は一般に凝集体では双極子を打ち消すように反転対称性をとることが多く、非反転対称性を持つ結晶となることはまれである。反転対称性を持つ材料は電気光学効果を示さないため、超分極率 $\beta$ の大きなEO分子は凝集しないようにポリマーなどのホスト材料中に分散して用いるのが一般的である。しかし、ポリマー中に分散しただけでは極性分子はランダムな配向 ( $\langle \cos^3 \theta \rangle = 0$ ) 構造をとり結局反転対称となるため、EOポリマーでは電場配向 (ポーリング) 処理が不可欠である。ポーリングでは、ホストポリマーのガラス転移温度  $T_g$  まで昇温したのちに電圧を印加することで極性分子を配向させる ( $\langle \cos^3 \theta \rangle \neq 0$ )。そして電圧を印加したまま室温に戻すことで配向状態を凍結する。色素間の相互作用を無視したガスモデルの場合には配向係数はランジュバン関数で表され次式のようになる。

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = L_3 \left( \frac{\mu E_{\text{dir}}}{k_B T} \right) \approx \frac{\mu E_{\text{dir}}}{5 k_B T} \quad (12)$$

ここで、 $E_{\text{dir}}$  はポーリングで印加される局所配向場であり、EOポリマーの絶縁破壊限界に近い  $200 \text{ V}/\mu\text{m}$  までは式 (12) の近似が良く成り立つ。このとき配向度は最大でも  $15 \sim 20\%$  程度であり、ポーリングによる配向はあまり効果的ではなく、電気光学効果の増大にむけて配向方法の工夫に余地が残されている。有機誘電体結晶である DAST の電気光学効果を担う極性分子の超分極率 $\beta$ がそれほど大きくないにも係わらず DAST 結晶が大きな電気光学定数  $r$  を示すのは、濃度と配向度が高いからに他ならない。

EO分子をポリマーにドープし分散させたゲスト/ホストポリマーは、最も容易にEOポリマーを作製する方法である。ホストポリマーとしては、光学的に透明なポリメチルメタクリレート (PMMA) や非晶質ポリカーボネート (APC) が良く用いられている。しかし、EO分子の濃度が高くなると会合して反転対称性の会合体となるため高い電気光学効果を得ることができない。このためEO分子の濃度は  $20 \sim 30 \text{ wt}\%$  に制限され、これまでのFTCゲスト/ホストポリマーでは、 $40 \sim 50 \text{ pm}/\text{V}$  の  $r$  定数にとどまっている<sup>[12]</sup>。我々が開発したベンジルオキシ基をオルト位に結合したEO色素は超分極率を約1.4倍に増大させる効果を示したが、この色素をPMMAホストに  $20 \text{ wt}\%$  ドープしたゲスト/ホストポリマーでも、高い超分極率を反映して  $76 \text{ pm}/\text{V}$  と大きな  $r$  定数を示す。

色素の会合を抑制して色素濃度を高めるのに最も有効な方法は、ポリマー主鎖に側鎖としてEO色素を結合する、サイドチェーンポリマーである。サイドチェーンポリマーでは、一般にEO色素のドナー端で

## 2 有機ナノデバイス

エステル結合などにより主鎖と結合する。前述のオキシドナー EO 色素を poly (MMA-co-MOI) に結合し、図 4a のサイドチェーンポリマーを合成した。このポリマーでは、40 wt% まで色素濃度に比例して 100 pm/V 以上まで電気光学定数が増加した (図 4b)。

更に大きな電気光学効果を得るためには、高濃度化は既に限界に近いことから配向度の向上が残された課題となる。この EO 色素の超分極率が DR1 の約 40 倍あるにもかかわらず、電気光学定数は 10 倍程度にとどまっている。これは、これらの EO 色素の双極子モーメントが大きく高濃度では分子間相互作用のために反転対称性を取りやすくなることと導電率が高くなり十分に配向電場がかからなくなることが要因として考えられる。配向度向上のためには、分子間相互作用と電気伝導を抑制する分子構造の設計が重要になる。米国ワシントン大の Dalton と Jen らのグループは、2 種類の EO 色素を混合し、これらの色素間の分子間相互作用を利用することで大きな配向効果が得られることを報告しているが、この系のガラス転移温度は低く実用化には至っていない<sup>[13]</sup>。

### 3.3 有機 EO ポリマー光導波路作製

ポリマー電気光学変調器の構造は基本的に LN 変調器と同じであるが、対向電極構造にできることが利点である。対向電極構造では、電極の間隔を狭くでき電場の広がりも少ないことから、低い電圧で効果的に電場を印加できる。ポリマー光導波路の作製は、基板に電極/下部クラッド/EO ポリマー/上部クラッド/電極の積層構造を作製する。PMMA や APC 等のポリマーは、有機溶媒に可溶であるために、これらのポリマーの組み合わせでは積層構造を作製できない。このため、クラッドポリマーとして無溶媒の UV 硬化性ポリマーや水溶性のポリマーを使用する。しかし、これらのクラッドポリマーの導電率が 2 桁以上高いためにポーリング時に EO 層に高い電界がかからず、大きな電気光学効果が得られない。このため導波路構造で高い電気光学効果を得ることは難しく、超分極率の大き

な EO 分子を用いても LN 変調器の値を大きく超えることは難しかった。この問題に対してアリゾナ大の榎波らは、導電性の高いゾルゲルシリカ (SOG) 導波路と組み合わせることで、100% のポーリング効率を実現したと報告している<sup>[14]</sup>。しかし、SOG はポリマー上に成膜して上部クラッドとして用いることが困難なため、特殊なデバイス構造とする必要があり、また積層デバイスやフレキシブルデバイス、印刷技術による安価なデバイス製造などのポリマーデバイスの特徴を十分に活かさない。

我々は、成膜後にクロスリンク反応により硬化させて溶媒に不溶なポリマーとすることで積層を可能にする方法を採用し、オールポリマーの EO 光導波路デバイス作製を行っている。クロスリンク反応は、光散乱による伝搬ロスを増大させることが知られているが、我々はクロスリンク反応を、溶媒に不溶化するのに足りるだけの僅かな反応にとどめることで伝搬ロスの増加を抑制している。EO ポリマーの積層が可能になったことで、EO ポリマーをクラッドとしても使用することができ、クラッドとコアの導電率を同程度に調整可能になったことから、積層構造においても高い電気光学効果が得られている。

チャンネル導波路の作製には、反応性イオンエッチング (RIE) による加工を行う。図 5 にコアとクラッドの両方に EO ポリマーを用いた光導波路作製プロセスを示す。光導波路のコア層とクラッド層には、EO 色素含有量がそれぞれ 25 wt%、20 wt% の架橋性 EO サイドチェーンポリマーを用いた。下部クラッド層の上にコア層を積層した後、フォトレジストを塗布し導波路のパターンを作製した。架橋性 EO ポリマーは、熱処理後に溶媒に不溶となり、フォトレジストの溶媒や現像液にも耐性があることから、コアポリマーの上に直接フォトレジストを塗布しパターンニングできる。次に、RIE でフォトレジストがない部分のコア層を削り取り、図 5 に示すように断面を矩形に加工する。フォトレジストを剥離後に上部クラッドを塗布することによりチャンネル導波路が形成される。RIE の加工では、上述の EO ポリマーを直接削る方法の他にポリマーの充填性を活かして、クラッド層にトレンチ構造を加工した逆リッジ型の構造もオプションの 1 つである。最近では、シリコンフォトニクスへの応用展開としてシリコンスロット導波路の 100 nm 以下の隙間に EO ポリマーを充填して使用する試みも盛んである<sup>[15]</sup>。これまで、無機 EO 材料では他の構造との組み合わせが困難であり、単体で用いる外部変調器への応用に限られていた。しかし、EO ポリマーの加工性の良さや半導体デバイスとの整合性は、巨大 EO 効果とともに、ポリマー EO 変調器の応用分野を広げる大きな利点である<sup>[16][17]</sup>。

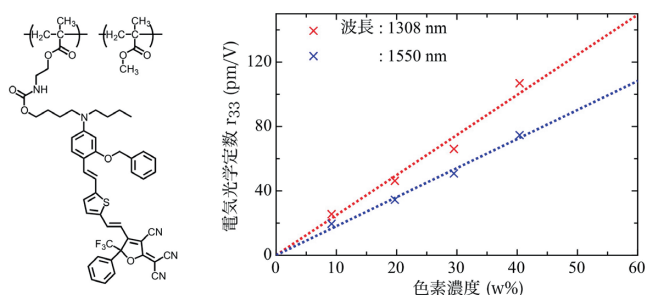


図 4 サイドチェーンポリマーの (a) 構造と (b) 電気光学定数の色素濃度依存



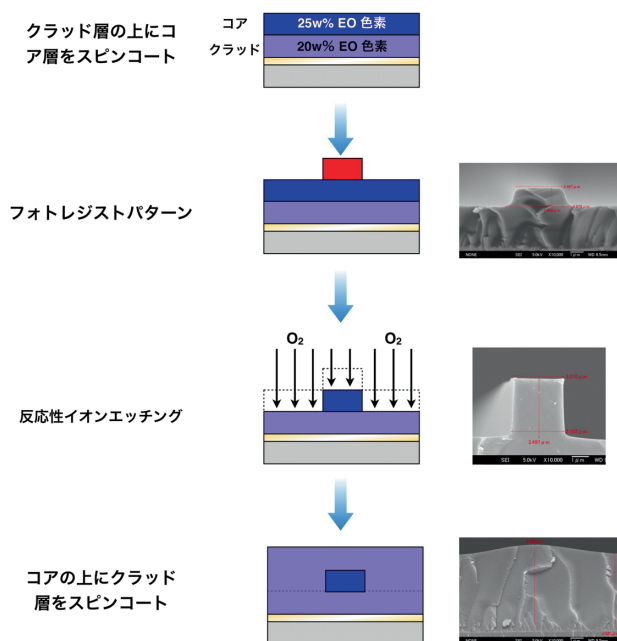


図5 オールEOポリマー光導波路構造の作製プロセス

## 4 今後の展望

架橋性の有機EOポリマーを用いたデバイス作製技術の特徴として注目すべきは、デバイスを多層化して集積化ができる点である。近年の光通信においては、単一コア・シングルモードの光ファイバーの伝送容量の限界から、マルチコア光ファイバーを用いた空間多重伝送技術の研究が進められている。空間多重伝送におけるスイッチングでは、同一平面上だけでなく縦方向にもスイッチする立体クロスコネクタの構成が、マルチコアファイバーとの接続整合性が高い。我々は、有機EOポリマーの高いEO効果と積層可能な易加工性に着目し、階層スイッチ構造によるマルチコアファイバーのクロスコネクタの研究開発を光ネットワーク研究所と連携して行っている。

有機材料は一般に耐光性が低いという印象を持たれている。確かに光吸収による酸化などで分解するものが多い。しかし、電気光学効果の場合には、光吸収係数の極めて小さい領域でを使用することから高い光安定性を有しており、そのことが有機材料の中でもEO材料の実用性が高いと注目される理由でもある。ポリマーEO変調器の特徴は、広帯域、低駆動電圧、小型・軽量、加工性に加え安価で放射線や電磁波等の影響が少ない<sup>[18]</sup>こともあげられる。小型・軽量は航空機や自動車内ネットワークなどで使用する場合には優位な特徴である。映像技術においても、ハイビジョンやスーパーハイビジョンの画像伝送では高速データ伝送が不可欠であり、有機ポリマーはこれを小型、軽量、低電力で可能にする。

他のネットワークに関連する問題として、データセンターでの消費電力の爆発的な増大の問題がある。データセンターでは大量のデータを扱うことからデータ通信の高速大容量化も求められており、この需要を満たしつつ消費電力を下げるためにデータ配線の光化が進められている。現在はボード間からボード内チップ間の配線の光化が進んでいおり、光変調器の小型化の研究が盛んになっている。また、小型の光変調器はCPUチップ内の光配線への応用も検討されている。近年のCPUの高速化は、クロック周波数の上昇が限界にきていることから、マルチコア化による並列処理の技法が主流になっている。将来は数百コアという単位のCPUが作られる時代になる。この際にボトルネックとなるのが電気配線による信号の遅延であり、この部分を光配線で置き換える研究も盛んである。チップ内の光配線では、シリコンを使った光回路が使われるが、シリコンはEO効果が非常に小さいために有機EO材料との組み合わせがソリューションの1つとして注目されている。NICTにおいても、有機EOポリマーとシリコンナノ構造とのハイブリッドによる、光制御デバイスの超小型化の研究を行っている。詳細は、本特集号「有機・無機ハイブリッドデバイス（光制御技術）」を参照されたい。

有機EOポリマーは、光制御以外でも大きな電気光学効果を利用して高効率のTHz光発生や高感度電界センサーなどへの応用も期待されている。今後、更に大きな電気光学効果を示すEOポリマー材料の開発とともに、耐久性やデバイス加工技術など実用化に向けた研究により超高速光変調器作製技術を確立し、情報通信技術における先進的なデバイスの実現を目指していく。

### 【参考文献】

- 1 D. S. Chemla and J. Zyss, eds. "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals," Vol. 1, Academic Press, Orlando, 1987.
- 2 J. Zyss, ed. "Molecular Nonlinear Optics, Materials, Physics and Devices," Academic Press, San Diego, 1994.
- 3 R. W. Boyd, "Nonlinear Optics," 3rd Ed., Academic Press p. 515, 2008.
- 4 E. D. Palik, ed., "Handbook of Optical Constants of Solids," Academic Press, pp. 434-443 (GaAs); pp. 699-702 (LiNbO<sub>3</sub>), 1985.
- 5 H. Nakanishi, H. Matsuda, S. Okada, and M. Kato, Mater. Res. Soc. Int. Mtg. Adv. Mater., Vol. 1, p. 97, 1989.
- 6 L. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, and M. Lee, "Polymeric Electro-optic Modulators: From Chromophore Design to Integration with Semiconductor Very Large Scale Integration Electronics and Silica Fiber Optics," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 38, pp. 8-3, 1999.
- 7 M. He, T. M. Leslie, and J. A. Sinicropi, "Synthesis of chromophores with extremely high electro-optic activity. 1. Thiophene-bridge-based chromophores," Chem. Mater., Vol. 14, pp. 4662-4668, 2002.
- 8 C. Zhang, L. R. Dalton, M.-C. Oh, H. Zhang, and W. H. Steier, "Low V<sub>π</sub> Electrooptic Modulators from CLD-1: Chromophore Design and

## 2 有機ナノデバイス

- Synthesis, Material Processing, and Characterization," Chem. Mater., Vol. 13, pp. 3043-3050, 2001.
- 9 Y.-J. Cheng, J. Luo, S. Hau, D. H. Bale, T.-D. Kim, Z. Shi, D. B. Lao, N. M. Tucker, Y. Tian, L. R. Dalton, P. J. Reid, and A. K.-Y. Jen, "Large electro-optic activity and enhanced thermal stability from diarylamino-phenyl-containing high-beta nonlinear optical chromophores," Chem. Mater., Vol. 19, pp. 1154-1163, 2007.
  - 10 X. 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., Vol. 51, pp. 5873-5876, 2010.
  - 11 T. Yamada, I. Aoki, H. Miki, C. Yamada, and A. Otomo, "Effect of methoxy or benzyloxy groups bound to an amino benzene donor unit for various nonlinear optical chromophores as studied by hyper-Rayleigh scattering," Mater. Chem. Phys. 2013 in press.
  - 12 Y. Liao, C. A. Anderson, P. A. Sullivan, A. J. P. Akelaitis, B. H. Robinson, and L. R. Dalton, "Electro-optical properties of polymers containing alternating nonlinear optical chromophores and bulky spacers," Chem. Mater., Vol. 18, pp. 1062-1067, 2006.
  - 13 T.-D. Kim, J. Luo, Y.-J. Cheng, Z. Shi, S. Hau, S.-H. Jang, X.-H. Zhou, Y. Tian, B. Polishak, S. Huang, H. Ma, L. R. Dalton, and A. K.-Y. Jen, "Binary chromophore systems in nonlinear optical dendrimers and polymers for large electrooptic activities," J. Phys. Chem. C, Vol. 112, pp. 8091-8098, 2008.
  - 14 Y. Enami, C. T. Derosé, 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, Vol. 1, pp. 180-185, 2007.
  - 15 T. Baehr-Jones, B. Penkov, J. Huang, P. Sullivan, J. Davies, J. Takayesu, J. Luo, T.-D. Kim, L. Dalton, A. Jen, M. Hochberg, and A. Scherer, "Nonlinear polymer-clad silicon slot waveguide modulator with a half wave voltage of 0.25 V," Appl. Phys. Lett., Vol. 92, p. 163303, 2008.
  - 16 J. Takayesu, M. Hochberg, T. Baehr-Jones, E. Chan, G. Wang, P. Sullivan, Y. Liao, J. Davies, L. Dalton, A. Scherer, and W. Krug, "A Hybrid Electrooptic Microring Resonator-Based  $1 \times 4 \times 1$  ROADM for Wafer Scale Optical Interconnects," J. Lightwave Tech., Vol. 27, p. 440, 2009.
  - 17 B.-J. Seo, S. Kim, B. Bortnik, H. Fetterman, D. Jin, and R. Dinu, "Optical Signal Processor Using Electro-Optic Polymer Waveguides," J. Lightwave Tech., Vol. 27, p. 3092, 2009.
  - 18 E. W. Taylor, F. D. Nash, F. Haas, A. A. Szep, R. J. Michalak, B. M. Flusche, P. R. Cook, T. A. McEwen, B. F. Mckeon, P. M. Payson, G. A. Brost, A. R. Pirich, C. Castaneda, B. Tsap, and H. R. Fetterman, "Radiation resistance of electro-optic polymer-based modulators", Appl. Phys. Lett., Vol. 86, p. 201122, 2005.



**山田俊樹** (やまだ としき)

未来 ICT 研究所ナノ ICT 研究室主任研究員  
博士 (工学)  
有機材料物性・光計測、ナノ材料



**井上振一郎** (いのうえ しんいちろう)

未来 ICT 研究所ナノ ICT 研究室主任研究員  
博士 (工学)  
光エレクトロニクス、ナノ微細加工、有機  
非線形光学、ナノフォトニックデバイス



**大友 明** (おおとも あきら)

未来 ICT 研究所ナノ ICT 研究室室長  
Ph. D.  
ナノフォトニクス、非線形光学