

2-1-2 有機 EO ポリマーを用いたテラヘルツ波発生・検出デバイスの研究開発

2-1-2 *Development of Terahertz Wave Generation/detection Devices Using Electro-optic Polymers*

梶 貴博 富成征弘 山田俊樹 大友 明

KAJI Takahiro, TOMINARI Yukihiko, YAMADA Toshiki, and OTOMO Akira

Beyond 5G 無線通信や高精度センシングの実現に向けてテラヘルツ波の利用が注目を集めている。我々は、高性能なテラヘルツ波発生・検出デバイスの実現を目指し、有機電気光学 (EO) ポリマーを用いたスラブ導波路型のテラヘルツ波発生デバイスや金パッチアンテナと EO ポリマー導波路からなるテラヘルツ波検出デバイスの研究開発を進めてきた。本稿では、これらデバイス作製のために開発したプロセス技術と試作したテラヘルツ波発生・検出デバイスの評価結果について解説する。

The use of terahertz waves is attracting attention for the realization of beyond 5G wireless communication and high-precision sensing. We have been developing slab waveguide type terahertz wave generation devices using organic electro-optic (EO) polymers and terahertz wave detection devices consisting of gold patch antennas and EO polymer waveguides, aiming at realization of high-performance terahertz wave generation and detection devices. In this paper, we will explain the process technology developed to fabricate these devices and the results of fabrication and evaluation of the terahertz wave generation/detection devices.

1 まえがき

Beyond 5G 無線通信や高精度センシングの実現に向けて、電波よりも周波数の高いテラヘルツ波 (0.1 ~ 10 THz) の利用が注目されている。非線形光学効果を用いたテラヘルツ波の発生・検出技術は、光信号とテラヘルツ信号の直接的な相互変換を実現するために利用できることから、将来の光通信とテラヘルツ無線通信が融合した通信システムにおいて重要な役割を果たすことが期待されるとともに、様々な光計測技術と組み合わせることで高精度な物質センシングや材料分析を実現できると期待される。一方、他の原理に基づくテラヘルツ波の発生・検出技術と同様に、現状でのテラヘルツ波の発生・検出の効率はデバイスを実用化する上で十分とは言えず、効率の向上が急務となっている。また、テラヘルツ無線通信における周波数領域の拡大は将来の超大容量無線通信を実現するうえで重要であることに加え、センシング利用においては、指紋スペクトル領域における多くの吸収ピークを検出できることが物質を識別するために重要であることから、より広帯域で利用できるデバイスの開発が求められて

いる。

我々は、高性能なテラヘルツ波の発生・検出デバイスの実現を目指し、2次非線形光学材料である有機電気光学 (EO) ポリマー [1]-[3] に着目して研究開発を進めてきた。EO ポリマーは、大きな電気光学係数を有するとともに ($r_{33} > \sim 100$ pm/V)、屈折率を考慮したテラヘルツ波の発生・検出の性能指数 (光差周波混合によるテラヘルツ波発生の性能指数: $n^6 r^2 / 16 n_{\text{THz}}$ 、電気光学効果によるテラヘルツ波検出の性能指数: $n^3 r$) [4] が、ニオブ酸リチウム (LiNbO₃) やテルル化亜鉛 (ZnTe)、DAST などの無機・有機非線形光学結晶と比較して大きくなり得ることから、高効率なテラヘルツ波の発生・検出材料として期待される。また、無機非線形光学結晶では、結晶格子振動によるテラヘルツ波の吸収損失のために使用可能なテラヘルツ帯域が制限されるのに対し、アモルファス材料である EO ポリマーは、テラヘルツ帯の広範囲において吸収係数が比較的小さく [5]、超広帯域 (0.1 ~ 10 THz 以上) のテラヘルツ波発生・検出に利用できる。さらに、非線形光学結晶を用いてテラヘルツ波発生・検出を行う場合、光領域とテラヘルツ領域で屈折率の差が大きいため、

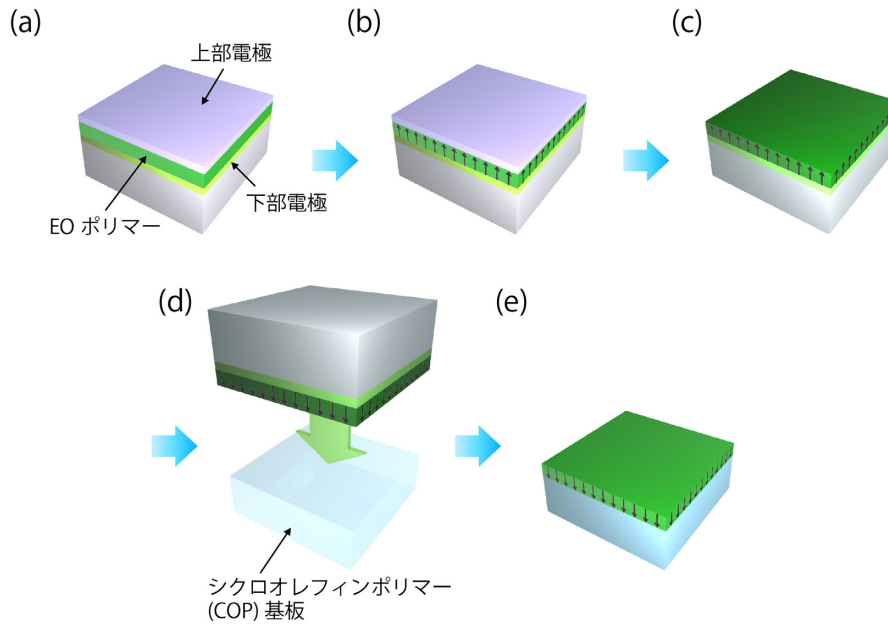


図1 転写法によるEOポリマーデバイスの作製プロセス

位相整合条件の達成のために様々な工夫が必要となるが、EOポリマーは光領域からテラヘルツ領域の広範囲にわたって屈折率の差が小さく [5]、位相整合条件の達成が容易であることも大きな特徴である。加えて、EOポリマーは、結晶性の非線形光学材料と比較して成膜性に優れるとともに、微細加工プロセスを用いた加工が容易であることから、量産化に向けたデバイス開発の面でも利点を有する。

このようにEOポリマーを用いることで高性能なテラヘルツ波発生・検出デバイスの実現が期待されるものの、テラヘルツデバイスを実際に作製するうえで、EO分子を配向させるポーリングと呼ばれるプロセスが必要であることがデバイスの作製を困難にしていた。そこで、我々はEOポリマーを用いたテラヘルツデバイスを実現するためのプロセス技術の開発を行うとともに、この技術を用いることで、テラヘルツ波発生デバイスの開発、テラヘルツ波検出デバイスの開発を進めた。本稿では、これらの内容について解説する。

2 EOポリマーを転写するプロセス技術の開発

EOポリマーが2次非線形光学効果を発揮するためには、EOポリマー中に含まれるEO分子を配向させるポーリングと呼ばれるプロセスが不可欠である。そのため、従来のEOポリマーを用いたデバイス作製プロセスでは、EOポリマー層と導電性のクラッド及びポーリング電極が配置されたデバイス構造を作製し、電極間に電圧を印加することでEOポリマーのポーリングが行われていた [6][7]。特に、EOポリマー部分に

効率的に電圧を印加するため、EOポリマーよりも導電率が高い、導電性のクラッドが必要であった。しかし、この導電性のクラッドがテラヘルツ波を非常によく吸収するという性質を持つため、この方法ではテラヘルツデバイスを作製することが困難であった。

そこで、我々は、あらかじめポーリングを行ったEOポリマー膜を材料基板上へ転写するという独自のプロセス技術の開発を行い、EOポリマーを用いたテラヘルツデバイスの作製を可能にした [8]。図1に転写法によるデバイス作製プロセスの概要を示している。まず、電極基板上にEOポリマー溶液を塗布し、熱アニール処理後、上部電極の形成を行った。その後、EOポリマーをガラス転移温度付近まで加熱した状態で電極間に電圧を印加することでポーリングを行った。さらに、上部電極を除去し、酸素プラズマ処理により表面を活性化後、シクロオレフィンポリマー (COP) 基板上へEOポリマー膜を転写した。COPは、テラヘルツ波の吸収損失が非常に小さい材料であるとともに [8]、導電率が非常に低いため、従来技術を用いたデバイス作製ではクラッド材料として用いることができなかったが、本開発技術を用いることでデバイスの作製が可能となった。

3 EOポリマースラブ導波路型テラヘルツ波発生デバイス

テラヘルツ波を利用した代表的な分光分析の手法として、時間遅延を与えたフェムト秒レーザーを用いてテラヘルツ波の時間波形を取得するテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS法) が挙げられる。特に、波長

1.55 μm 帯の小型エルビウムドープファイバーレーザーを光源とすることで、小型のテラヘルツ分光システムを実現できる。これまで、波長 1.55 μm 帯のポンプ光を用いたテラヘルツ波の発生では、光伝導アンテナ若しくは DAST などの有機非線形光学結晶が主に用いられてきた。しかし、前者は、発生帯域が 4 THz 程度以下に限られ、また後者は、広帯域での発生が可能であるが結晶格子振動に由来する吸収ピークにより 1.1 THz 付近などで効率が低下するという課題があった。一方、これまでの EO ポリマーを用いたテラヘルツ波発生装置の報告では、テラヘルツ波発生素子として EO ポリマー膜が用いられ、レーザー光源として大型の高強度フェムト秒チタンサファイアレーザーが用いられていた [9][10]。その理由として、EO ポリマーの膜を用いた場合、ポンプ光と EO ポリマーの相互作用距離を大きくすることができず、テラヘルツ波の発生効率を高めるためにポンプ光強度を大きくする必要があったためと考えられる。

我々は、波長 1.55 μm 帯の小型、低出力のフェムト秒ファイバーレーザーで使用できるテラヘルツ波発生装置の開発を目指し、ポンプ光と EO ポリマーの相互作用距離を大きくすることができる導波路型の EO ポリマーデバイスの作製を行った [8]。図 2 に作製したスラブ導波路型の EO ポリマーデバイスの模式図とデバイスの外観、デバイス断面の走査電子顕微鏡画像、使用した EO ポリマーの構造を示している。図 1 の転写法を用いることでテラヘルツ波の吸収損失が小さい COP 基板を用いたデバイスを作製した。透過型エリプソメトリー法 [11] により測定した波長 1.55 μm での EO ポリマーの電気光学係数は 46 pm/V であった。COP は密着性が低い材料として知られるが、ダイ

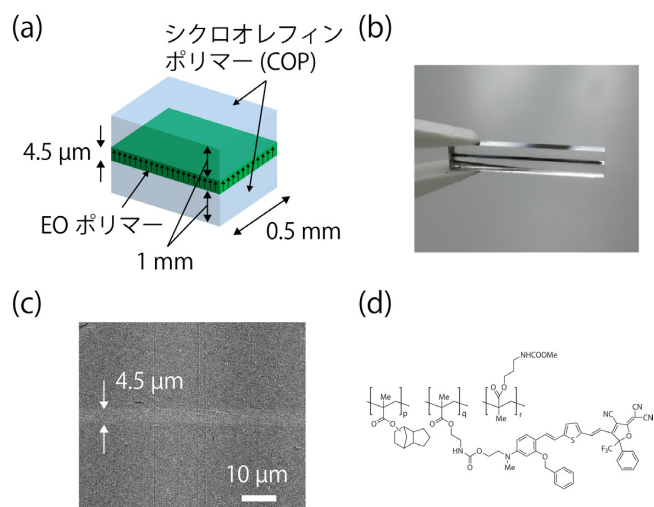


図 2 EO ポリマー導波路型テラヘルツ波発生装置の (a) 模式図、(b) 外観、(c) 断面走査電子顕微鏡画像、(d) デバイスに使用した EO ポリマーの構造

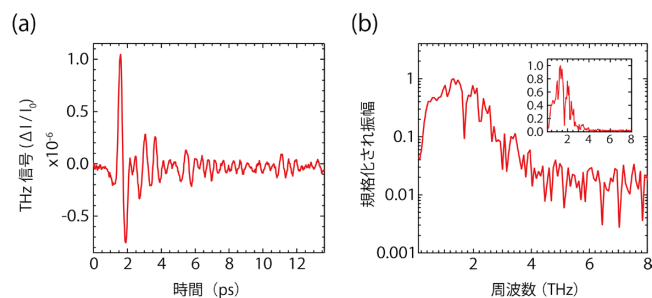


図 3 EO ポリマー導波路デバイスから発生したテラヘルツ波の (a) 時間波形、(b) フーリエ変換することで得られたスペクトル

シング後も EO ポリマーと COP の間で剥離は見られなかった。図 3 に THz-TDS 法により取得した EO ポリマー導波路デバイスから発生したテラヘルツ波の時間波形とフーリエ変換することで得られたスペクトルを示している。デバイスへのポンプ光の導入にはシリンドリカルレンズを用いるとともに、周期分極反転ニオブ酸リチウムを用いて 2 倍波に波長変換したプローブ光と厚さ 1 mm の ZnTe 結晶を用いた EO サンプルング法によりテラヘルツ波を検出した。本結果では、DAST などの有機非線形光学結晶を用いてテラヘルツ波発生を行った場合に見られる結晶格子振動に由来するスペクトルギャップは見られず、スペクトルギャップフリーのテラヘルツ波発生が可能であることが示された。一方、スペクトル帯域が 3 THz 程度以下に制限されたのは、検出系において、3 THz 以上のテラヘルツ領域で吸収を有する ZnTe を用いたことが原因として考えられ、広帯域の発生方法だけでなく検出方法についても開発を進めることが重要と言える。

4 金パッチアンテナと EO ポリマー導波路を用いたテラヘルツ波検出デバイス

Beyond 5 G 無線通信において、テラヘルツ波の信号波形を、光ファイバーを用いて伝送する光ファイバー無線の技術が重要になると予想される。その実現のため、テラヘルツ信号を光信号へ変換する装置の開発が求められている。EO ポリマーは、数百 GHz 以上の超高速動作が可能であることから、EO ポリマーを用いることで電気的な回路を介することなくテラヘルツ信号を光信号へ直接変換する装置を実現できると期待される。本研究では、金パッチアンテナと EO ポリマー導波路を用いた W バンド帯 (75 ~ 110 GHz) 電磁波検出装置の実現を目指して研究開発を行った。EO ポリマーは、大きな電気光学係数を有することに加えて、結晶性の非線形光学材料として比較して誘電率が小さいことから電磁波を受信するアンテナサイズを大きくすることができ [12]、高効率なテラヘル

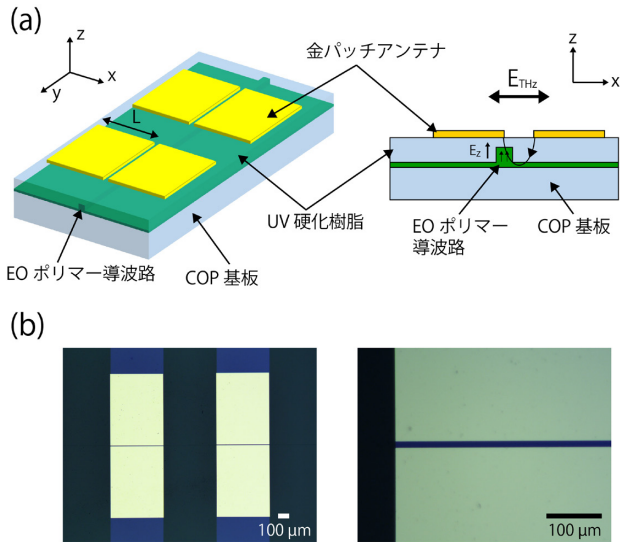


図4 金パッチアンテナとEOポリマー導波路を用いた電磁波検出デバイスの(a)模式図、(b)顕微鏡画像(片段)

ツ波検出デバイスを実現できると考えらえる。

図4に試作したデバイスの模式図と顕微鏡画像を示している。EOポリマー膜をCOP基板上へ転写し、導波路加工と上部クラッド形成後、ギャップ構造を有する金パッチアンテナを作製した。金パッチアンテナへの電磁波照射により、アンテナのギャップ付近で電場強度が増大し、電気光学効果によりEOポリマーの屈折率が変化することで、導波路中の光が変調される。実験では、90 GHzの電磁波をデバイスに照射し、導波路に導入した波長1.55 μmの連続発振レーザー光のスペクトルを測定した。その結果、スペクトルに光変調サイドバンドが観測され、電磁波照射による直接光変調の実証に成功した[13]。この結果は、EOポリマーデバイスがテラヘルツ信号を光信号へ直接変換するデバイスとして期待できることを示すものである。

5 まとめ

本稿では、我々が開発したEOポリマーを転写するプロセス技術について述べるとともに、試作したスラブ導波路型テラヘルツ波発生デバイスと、金パッチアンテナと導波路から成るテラヘルツ波検出デバイスの動作実証の結果について述べた。今後はプロセス技術とデバイス構造の更なる改良を進めることで、デバイスの高効率化と高周波化を目指し、デバイスの実用化に向けた研究開発を進めていく。

【参考文献】

- 1 L. R. Dalton, P. A. Sullivan, and D. H. Bale, "Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects," *Chem. Rev.*, vol.110, pp.25-55, 2010.
- 2 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.*, vol.139, pp.699-705, 2013.
- 3 T. Yamada, H. Miki, I. Aoki, and A. Otomo, "Effect of two methoxy groups bound to an amino-benzene donor unit for thienyl-di-vinylene bridged EO chromophores," *Opt. Mater.*, vol.35, pp.2194-2200, 2013.
- 4 L. R. Dalton, P. Günter, M. Jazbinsek, O.-P. Kwon, and P. A. Sullivan, "Organic Electro-Optics and Photonics," Cambridge University, 2015.
- 5 T. Yamada, T. Kaji, I. Aoki, C. Yamada, M. Mizuno, S. Saito, Y. Tominari, S. Tanaka, and A. Otomo, "Terahertz time domain and far-infrared spectroscopies of side-chain electro-optic polymers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.55, 03 DC11, 2016.
- 6 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.
- 7 Y. Hirano, Y. Motoyama, K. Tanaka, K. Machida, T. Yamada, A. Otomo, and H. Kikuchi, "Demonstration of an optical phased array using electro-optic polymer phase shifters," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.57, 03 EH09, 2018.
- 8 T. Kaji, Y. Tominari, T. Yamada, S. Saito, I. Morohashi, and A. Otomo, "Terahertz-wave generation devices using electro-optic polymer slab waveguides and cyclo-olefin polymer clads," *Opt. Express*, vol.26, pp.30466-30475, 2018.
- 9 X. Zheng, C. V. McLaughlin, P. Cunningham, and L. M. Hayden, "Organic broadband terahertz sources and sensors," *J. Nanoelectron Optoelectron.*, vol.2, pp.58-76, 2007.
- 10 C. V. McLaughlin, L. M. Hayden, B. Polishak, S. Huang, J. Luo, T.-D. Kim, and A. K.-Y. Jen, "Wideband 15 THz response using organic electro-optic polymer emitter-sensor pairs at telecommunication wavelengths," *Appl. Phys. Lett.*, vol.92, 151107, 2008.
- 11 T. Yamada and A. Otomo, "Transmission ellipsometric method without an aperture for simple and reliable evaluation of electro-optic properties," *Opt. Express*, vol.21, pp.29240-29248, 2013.
- 12 Y. N. Wijayanto, H. Murata, and Y. Okamura, "Electrooptic millimeter-wave-lightwave signal converters suspended to gap-embedded patch antennas on low-k dielectric materials," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol.19, pp.29240-29248, 2013.
- 13 T. Kaji, I. Morohashi, Y. Tominari, Y. Ogawa, N. Sekine, T. Yamada, and A. Otomo, "Fabrication of electro-optic polymer waveguide devices for continuous-wave terahertz detection," 44th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz waves (IRMMW-THz 2019), no.Fr-AM-4-6, Maison de la Chimie, Paris, France, Sept. 2019.



梶 貴博 (かじ たかひろ)
 未来 ICT 研究所
 フロンティア創造総合研究室
 主任研究員
 博士(工学)
 有機光デバイス、テラヘルツ計測



富成 征弘 (とみなり ゆきひろ)
 未来 ICT 研究所
 フロンティア創造総合研究室
 研究員
 博士(工学)
 有機デバイス、テラヘルツ、超伝導



山田俊樹 (やまだ としき)

未来 ICT 研究所
フロンティア創造総合研究室
主任研究員
博士 (工学)
有機材料光・電子物性、光・電子デバイス、
テラヘルツデバイス



大友 明 (おおとも あきら)

未来 ICT 研究所
フロンティア創造総合研究室
上席研究員
Ph.D.
非線形光学、集積光学デバイス、有機分子フォ
トニクス