■ 解　説

有機非線形光学材料の素子応用
——光サンプリング・電気光学サンプリングなど——

戒　能　俊　邦

非線形光学材料の応用の一つに波長変換特性を活用した超高速光信号検出用光サンプリング(OS)，および電気光学効果を活用した超高速集積回路診断用電気光学サンプリング(EOS)がある．従来，これら超高速サンプリング素子としてKTPなど無機系非線形光学材料が検討されているが，大きな非線形光学効果を有する有機材料を用いることによって高感度OS，EOSの実現が期待できる．本論では実用的素子応用をねらいとする有機非線形光学材料として，分子結晶，イオン結晶，および電気光学高分子を取りあげ，情報の高感度，高速検出・処理素子への適用に向けた研究・開発状況，応用への課題，対応を紹介する．

Keywords : organic nonlinear optical materials, optical sampling, electro-optical sampling, molecular crystal, ionic crystal, electro-optic polymer

1. まえがき

高度情報社会における情報を高速，高感度，大容量に制御するためには光の使用が必須であり，非線形光学効果の活用がキーポイントとなる．信号伝達に関しては，光ファイバーの波長分散と光非線形性（光カー効果）がつりあうことで生じる，光波形が信号の伝送距離に無関係に安定に保たれる特殊なパルスを用いた超高速・長距離の光ソリトン通信の領域で非線形光学効果が検討されつつある．信号処理の領域では非線形光学素子はいまだ実用化されていないが，有機非線形光学材料は高効率性(高感度)，超高速性の特長を有し，大きな期待が寄せられている[1]．

情報の高速（広帯域）・高感度処理を実用レベルの素子として実現できる有機材料は，現在のところ2次非線形光学材料と考えてよい．2次材料に求められる重要な特性として高効率性のほか，素子化のための加工性，十分な光路長・均一性を有する構造の形成性，および2次高調波発生(SHG）などの波長変換応用に関しては材料への入射光 ω と発生光 2ω の位相が機能発現に必要な光路長にわたって一致する位相整合性などがある．

有機非線形光学材料として数多くの結晶材料，高分子材料が設計・合成されているが，現実に使われている材料はない．例えば富士フィルム社では3,5-ジメチル-1-(4-ニトロフェニル)ピラゾール，DMNPを中空ガラスファイバー中で結晶成長させ，チェレンコフ放射という位相整合手法を採用して青色レーザーを作製した[2]．高発光効率の光源として期待されたが実用化にはいたらなかった．これは非線形光学結晶の応用を高密度記録・記憶用の短波長光源と位置づけていたため，DMNP結晶の有する特性吸収(のすそ）の影響により，使用波長自体に基づく素子劣化につながったためである．

一般に有機材料は，π 電子共役分子の両末端にドナー基およびアクセプター基を配置することで光非線形性が向上するため，可視光域に大きな電子遷移吸収が存在し，青色領域など短波長で吸収のない材料開発が困難である．したがって，有機非線形光学材料の用途を長波長光域，すなわち光通信で用いられる1.55 μm，1.3 μm の波長帯で考えると，SHGや波長混合応用の場合でも，使用波長が650 nm以上となり，材料の吸収端から十分離れるため上記の問題を考慮せずにすむ．しかし，このような波長帯ではすでに優れた発光効率を有する光源が存在しており，有機非線形光学材料の用途をあえて光源応用とせず，情報処理素子への適用を考えると新たな展開が期待できる．

2. 分子結晶による情報検出……光サンプリング

将来の高度情報社会におけるテラビット光情報通信・信号処理システム実現のために，光信号の超高速化，高帯域化に対応しうる超高速光信号検出技術の重要性が高まっている．すなわち，光情報の大容量化に対応する技術として波長分割多重（WDM）とともに時分割多重（TDM）が有効であり，後者では電子素子の速度限界に近い数10～100 Gb/s 領域以上の超高速光信号を取り扱うシステムの必要性が出てくる．したがってこのようなシステム全体，あるいはこれを構成する光信号送・受信回路や光機能素子の性能を，周波数・時間領域で高速に評価する必要がある．光信号が正しい波形で送られているか否かを診断するためには，信号が遅い場合にはオシロスコープを用いればよいが，上記のように今後の情報通信で扱われる100ギガ以上の光

東北大学反応化学研究所　〒980-8577　仙台市青葉区片平2-1-1.
分類番号　6.2，6.7
Organic materials for nonlinear optical devices —— Applications for optical sampling and electro-optical sampling —— Toshikuni KAINO.
Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku University (2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577)

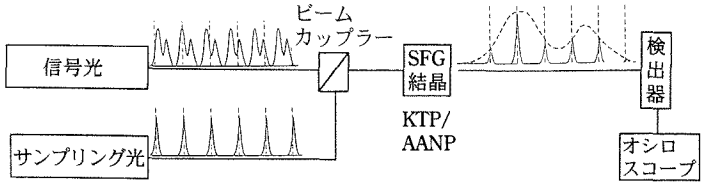

図1　光サンプリング技術の概略.

信号を観測するには新しい手法の開発が必要となる．すなわち，時間領域での光信号伝送特性評価技術，超高速光信号波形モニター技術として，フォトダイオードとサンプリングオシロスコープを組み合わせた従来技術では，時間分解能が30ピコ秒程度のため十分ではなく，受光系を高分解能にするとS/N低下の問題が生じる．ストリークカメラによる方法では，感度のよい短波長帯では1〜2ピコ秒レベルの分解能があるが，くり返し周波数についての制限，伝送特性評価のためのアイパターン測定が不可能，および装置の大型化・高価格化といった問題がある．

これら実時間の測定法に比べ相関法は高分解能性に特長があり，例えばSHG自己相関法は10フェムト秒レベルの測定を可能とする．しかし，必要最小入力パワーが大きい，アイパターンの測定が不可能，あるいは測定波形の仮定や位相変化の関数系の仮定が必要といった短所がある．自己相関技術に比べ和周波発生（SFG）相互相関を用いた光サンプリング（optical sampling：OS）法は，微弱光の測定も可能であり，サブピコ秒レベルの超短光パルス測定の有力な技術と考えられる[3]．すなわちOSでは，**図1**に示すように高速の信号光に合わせて参照光（サンプリング光）を非線形光学結晶に照射する．周波数f_0の超高速信号光とともに，f_0の信号光に対し$1/n$分周よりΔf小さい周波数$f_0/n-\Delta f$のサンプリング光をコリニアーに光学結晶に照射した場合，非線形光学効果によって生じる両者からの和周波光（SF光）の包絡線は，信号光の波形の時間軸をn倍拡大（低速化）した形となり，通常のオシロスコープでの観測が可能となる．SFGを用いると10フェムト秒レベルの超高速光信号の観測が実現できる．このためには2次の光非線形性，特にSFG特性に優れる超高速OS材料の開発が必要である．現在までにKTPなどの無機誘電体材料が検討されているが，有機非線形光学結晶を用いたOSが可能であればその光非線形性の大きさにかんがみ，OSシステム構成に必要な増幅器を削減できることから，システムの経済化達成にきわめて有用である．

アダマンチルアミノニトロピリジン（AANP）は2次の非線形光学定数d_{31}として80 pm/Vを有し，有機非線形光学結晶として最高レベルの性能を有するため，超高速OS材料として有力である．AANP結晶は**図2**に示す構造でありSHG位相整合角が明らかにされている．2次の結晶材料に求められる非反転対称性の実現のため，バルキーなアダマンチルアミノ基をドナーとし，また水素結合を活用している[4]．OS素子応用のためには位相整合方向に十分な光路長が求められ，サイズの大きい結晶作製が必要である．AANPは溶媒再結晶法では良質結晶が得られず，ブリッジマン法によって融液からの結晶作製が行われている．しかし，ブリッジマン法では位相整合方位へ成長制御した大型結晶作製は難しく，また結晶の切断・研磨に際しへき開（特定結晶成長面に平行して剝離）が生じやすいため，SFG結晶として用いる光路長に制限がある．

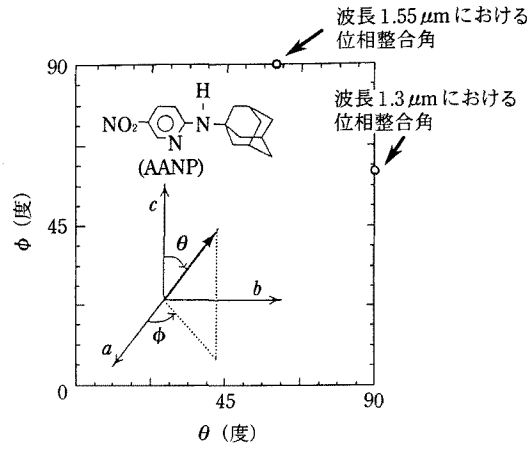

図2　AANPの化学構造とSHG位相整合角.

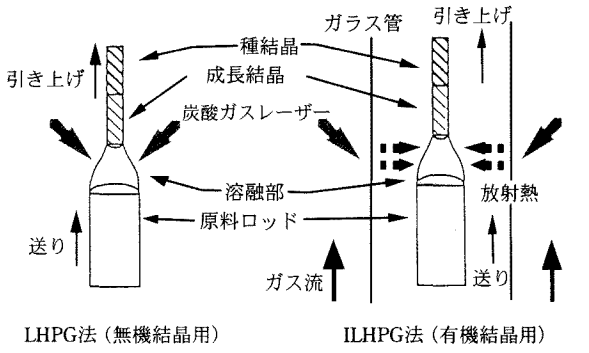

図3　レーザー溶融ペデスタル法の概略.

そこで有機結晶の新しい成長方位制御結晶作製手法として，無機結晶の作製に実績のあるレーザー溶融ペデスタル成長法（LHPG法と略記）を検討した[5]．LHPG法は熱源として炭酸ガスレーザーを用い，レンズ系に工夫を施し結晶に均一に熱がかかるようになっている．レーザーの熱でロッド状多結晶体（母材）の先端に溶融部を形成し，微小な種結晶を接触させ，種を引き上げる（同時に母材も押し上げる）ことにより，種結晶の方位と同一の方位に単結晶が成長する．しかし有機結晶は無機結晶に比べて融点がはるかに低いため，レーザー光照射による母材溶融部の温度が高すぎ，粘度が低下し結晶の引き上げができない．このため**図3**に示すように母材周囲にガラス管を介してレーザー光の焦点をガラス面とし，また不活性ガスを流すという間接加熱法（ILHPG法）を考案して結晶の引き上げを可能とした．種結晶方位の適切配置により，位相整合方位に十分な光路長を有するAANP結晶が作製できた[6]．1〜2 cm長の位相整合性結晶ロッドを用い，本結晶のOS素子への有用性を確認したところ，アイパターン測定の結果，波長1.3 μmにおいて従来検討されていた無機結晶KTPに比べ2桁以上高感度に超高速信号の検出が実現できた[7]．しかし通信応用に関して，さらに重要な1.5 μm帯では光路長の増大に伴って性能低下があり，期待されるOS性能が現れないことも明らかとなった．そこで，以下のようにAANP分子の同位体を活用してこの問題を解決し，波長特

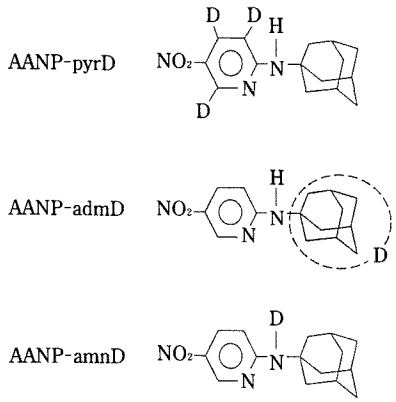

図4　AANPの3種の重水素置換体の化学構造.

性に関して優れたOS性能を有する装置の構築を可能とした[8].

AANPを波長1.5 μm帯でのOS用結晶として用いた場合，位相整合方位への光路長を増大することでSFG効率が低下するのは，1.5 μm帯に存在する赤外（IR）吸収の高調波(倍音)吸収の影響と判断した．そこで図4に示す3種の重水素置換体を合成し，IR吸収および近赤外吸収の測定を行った．あわせてILHPG法によって位相整合性の数mm長の結晶を作製し，得られた結晶からのSFG特性評価を行った．図4のピリジン部位の水素を重水素化したAANP-pyrD，アダマンチル基部位の水素を重水素化したAANP-admD，およびアミノ部位の水素を重水素化したAANP-amnDのIR吸収スペクトル変化をヌジョール法により測定し，AANPと比較した．1600 cm^{-1}付近のニトロ基のN-O結合に起因する吸収強度を基準に，1.55 μm帯吸収の原因と予想される3300 cm^{-1}付近の吸収強度を比較した．一方，ブリッジマン法によって重水素化体の結晶成長を行い，へき開結晶の近赤外吸収を測定した．この場合，AANP-pyrDは過冷却性のため現在のところ結晶成長はできていない．このIR吸収スペクトルの吸収強度比はAANPで1.09，AANP-pyrDで1.18，AANP-admDで1.13であったのに対して，AANP-amnDでは0.50であり，3300 cm^{-1}付近の吸収の低減が明らかであった．またAANP-amnDでは1.55 μm帯の吸収がほとんど観測されない．このように，アミノ部位水素が原因で1.55 μm帯でAANPのOS性能に制限があることが判明した．ブリッジマン法で得られたAANP-amnD結晶のX線構造解析の結果，AANPと同じ斜方晶，空間群$Pna2_1$，点群mm2であり，格子定数もすべてAANPとほぼ同一の値を有し，融点もAANPと同じ167°Cであった．へき開結晶を用いて測定したSHG強度の角度依存性から，AANP-amnDは1.39～1.60 μmでAANPと同等の位相整合性を有することが判明した．そこでILHPG法を用いてAANP-amnDの位相整合方位への結晶を成長させ，得られたロッド状結晶を用いてSHG特性評価を行った．SHG波長依存性の評価結果をAANPの場合とあわせ図5に示す．OS素子として1.5 μm帯ほぼ全域で高感度な高速波形測定が可能であることが明らかとなった．これは有機結晶の有する高い光非線形性と，性相整合方位への結晶成長技術の組合せによる高感度高速情報処理実現の初めての例である[8].

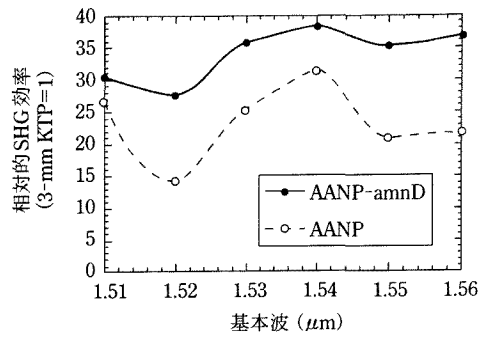

図5　AANPのSHG効率波長依存性.

3. イオン結晶による情報検出…… EOサンプリング

半導体集積回路（IC）が正しく動作しているかを診断するため，IC上を流れる電流の検出が必要である．光の場合と同様，電子回路が超高速化した場合にはオシロスコープによる検出は不可能となり，新しい検出手法の開発が必要である．ICの超高速電気信号測定技術として電気光学サンプリング（electro-optical sampling：EOS）法が検討されている[9]．最近の「応用物理」誌においてもEOSの研究開発状況が紹介されている[10]．EOSは，測定対象とするIC配線上の電流によって生じる電気力線が電気光学結晶に及ぼす電界による結晶の屈折率変化（電気光学効果，ポッケルス効果）を，光学的に検出する技術である．集積回路中の電気信号を間接的に測定し，回路の故障診断に適用できる点に特徴がある．

このようなサンプリング計測(用語)による超高速電気波形の観測のためには，一般的にサンプリングオシロスコープが用いられる．ここでは高速スイッチ機能を有するサンプリングヘッドを用い，f_0のくり返し周波数の被測定電気波形に対して$[f_0-\Delta f]$のくり返しでゲート信号を加え，被測定電気波形の瞬時電圧値に比例する出力信号を検出する．したがって，被測定波形とゲート信号は1測定ごとに$\Delta f/f_0$倍ずつずれるため，被測定波形は$1/\Delta f$時間かけて捜査されることになり，遅い応答特性のオシロスコープで高速電気波形を表示することが可能となる．しかしきわめて高速の被測定波形に対しては，サンプリングヘッドの帯域制約によってサンプリング測定は不可能となる．このために，超短光パルスと電気光学結晶を組み合わせた電気光学サンプリング技術が提案された．この技術で重要なことは，信号検出用サンプリング光としての高速レーザー光源の使用であり，モードロックレーザーからの超短光パルスが用いられる．高くり返しのレーザーの使用が必要であり，フェムト秒パルスを用いることによって，高い時間分解能を得ることが可能である．例えばくり返し周波数76 MHzのモードロックYLFレーザーのパルス圧縮により0.6 psの光パルスを発生させ，これをサンプリング光として超高速電子素子の特性評価が試みられている[11]．また高感度，高速検出の点から，当然のことながら電気光学定数の大きな材料の採用が望ましい．

このような電気・光情報の高感度検出に使用する有機結晶として最近，図6に示す有機イオン性結晶4-ジメチルアミノ-N-メチルスチルバゾリウム-トシレート（DAST）が

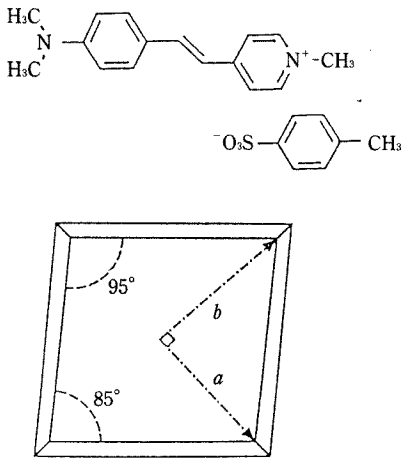

図6　DAST の化学構造と結晶形状（c 軸は紙面垂直方向）.

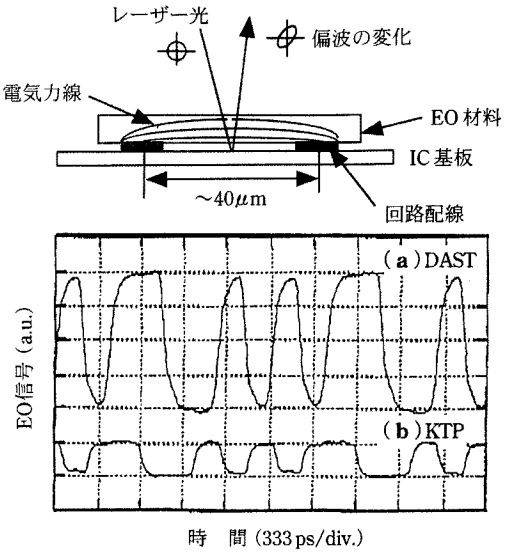

図7　電気光学サンプリングによる電界検出と測定結果.

注目されている．DAST は繊維高分子研究所（現物質工学工業技術研究所）および California Institute of Technology でほぼ同時期に開発され[12,13]，EO 定数（r 定数）160 pm/V を有するといわれる．これは無機結晶の値をほぼ1桁上回る．有機非線形光学結晶としてはまれな例であるが DAST は，スイス連邦工科大学，東北大学，大阪大学など多くの研究機関で各種素子動作の検討が行われつつある．

DAST の結晶成長はメタノールを溶媒とした再結晶法で行われる．溶媒中の水分の影響で，非線形不活性な含水結晶となることがあるため，結晶成長に注意が必要である．さらに結晶の大型化には温度勾配法を採用し，数週間の時間を要する．融点と分解温度の差が小さいため，溶融状態からの結晶成長はできない．DAST の結晶品質については結晶成長時間と結晶の X 線ロックインカーブにおける半値幅との関連が検討され，十分な時間をかけた場合には無機結晶に匹敵するシャープな半値幅と，高いビッカース硬度が実現できている[14]．

DAST の有する最大の r 定数はテンソル成分 r_{11} であるため，厚さ方向が c 軸で，a，b 面の薄片平板結晶の得やすい DAST では，IC 基板に平行な横電界を用いた EOS として取り扱いが容易である．EO 効果の性能指数は n^3r（n は屈折率）で表わせるため一般に屈折率の大きい無機結晶が有利であるが，DAST は電界センサーとして現在最も高感度である KTP に比べても約 10 倍の性能指数となる．再結晶法で得た DAST の平板結晶を研磨等を行わずに，図7に示すように誘電体ミラー上に形成した IC の模擬回路上に配置し，1.55 μm 半導体レーザー光照射によるミラーからの反射光を測定したところ，光学研磨を行った KTP と比較し 4 倍の感度で信号の検出ができている[15]．感度 4 倍は同じ S/N（信号/ノイズ比）を得るための時間が 1/16 に短縮されることに相当し，有機非線形光学結晶の有効性が明らかとなった．しかし期待された約 10 倍の性能指数が実現できておらず，その原因の一つに r 定数の波長依存性があげられる．最近の報告では波長 1.55 μm 帯では r 定数が 50 pm/V 前後と求められており[16]，これは吸収極大波長付近の r 定数の 1/3 の値である．このため吸収波長をさらに長波長化し，通信波長帯での r 定数増大をねらった材料開発が進められている．DAST の結晶はこのほか自由空間を伝搬するテラ Hz レベルの信号ビームをサブピコ秒で検出する EO サンプリング結晶として検討が行われ，有効性が確認されている[17]．

4.　電気光学高分子導波路素子

光の伝搬特性を電場で変調制御することにより，位相変化，方向性結合動作，モード変換，導波光の進路変換などが行える．このためには，導波路構造化によって光波を数 μm 断面の導波路中に閉じ込め，外部から印加する制御電場を狭い領域に集中させ，少ない電力で効率よく高速に導波光を制御する必要がある．このような電気光学（EO）素子として $LiNbO_3$ が知られているが，$LiNbO_3$ は処理しうる信号速度，あるいは印加電圧（半波長電圧，V_π）低減に限界がある．特に位相変調を行うにあたり，低誘電率材料を用いることで広帯域化が可能となるため，低誘電率で 2 次光非線形性が大きい電気光学高分子（EO 高分子）導波路の開発が望まれる．EO 高分子導波路の活用によって光変調素子の用途拡大をはかりうる．このような EO 高分子導波路，例えば光変調導波路に求められる特性として低電圧駆動性，広帯域性，DC ドリフト安定性，偏波無依存性があげられる．

EO 高分子導波路の V_π 低減のためには，光非線形色素を含有する高分子材料のガラス転移温度付近で高電圧を印加することによって双極子の方向をそろえ（分極処理），大きな EO 効果を発現させる必要がある．すなわちマトリックスとなる透明高分子の側鎖あるいは主鎖に大きな 2 次光非線形分子超感受率を有する色素を結合させ，この色素結合高分子の分極処理によって EO 高分子を作製する．非線形光学結晶では反転対称性の問題がつきまとうのに対して，EO 高分子では結合色素のドナー置換基・アクセプター置換基の改良，マトリックス高分子と高濃度に結合可能な置換基の付与といった分子設計によって，大きな光非線形性を発現させやすい点に特徴がある．代表的材料はアゾベンゼン色素を PMMA に結合させた化合物である．例えば，

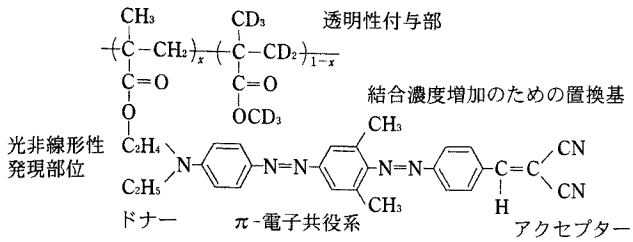

図8　EO 高分子 3RDCVXY の化学構造.

図8に示すような π 電子共役系を拡大したビスアゾベンゼン化合物(3RDCVXY)を PMMA に結合した場合，$LiNbO_3$ を上回る r 定数 40 pm/V が得られる[18]．

EO 高分子では特に導波路作製技術が高効率材料開発と等しく重要である．素子動作確認のためにスラブ導波路が用いられる場合もあるが，光情報処理をねらいとする光変調器や光スイッチを作製する場合，チャネル導波路化が必須である．光導波路の構成によっては新たな光非線形素子の作製も可能である．分極処理を行いながらアルゴンレーザーを照射することによってレーザー照射部を導波路となしうる．同時に分子配向性を向上させることが可能で，分極処理単独に比べ2倍の r 定数が得られる[19]．色素としてモノアゾベンゼン系の DR19 を用いているため r 定数は 17.5 pm/V にとどまり，25 mm 長の導波路特性として V_π が 8V であるが，本技術によって，Y 分岐路，マッハツェンダー型 (MZ) 光変調器，方向性結合器，位相変調器など多くの高分子導波路が作製されている．EO 高分子の導波路化技術としてオーソドックスな方法はレジストプロセスと反応性イオンエッチング (RIE) を組み合わせた技術であり，前述の 3RDCVXY 系 EO 高分子も酸素 RIE によってチャネル導波路光変調器が作製されている．分極処理による高分子中の非線形ユニットの配向が屈折率変化をもたらすことに着目してフォトマスクを用いて選択的に分極を行い，方向性結合器や MZ 光変調器が製作されている[20]．スピンコート薄膜をフォトマスクを介してフォトブリーチングする方法がスチルベン系非線形ユニットを結合した PMMA 薄膜に適用され，波長 1.3 μm において $V\pi$ が 10 V 以下の 2×2 方向性結合器，損失が 0.45 dB/cm，$V\pi$ が 4.6 V の MZ 干渉計，あるいは 3 dB カップラー，1×2 光スイッチが作製されている[21,22]．

素子構造の工夫による $V\pi$ 低減のために，MZ 光変調器の左右の導波路コアの分極方向を互いに逆方向としたプッシュプル構造の EO 高分子導波路変調器が作製されている[23]．この結果 $V\pi$ を通常の (同方向に分極する) MZ 光変調器に比較し 1/2 にすることが可能となる．

EO 高分子導波路を用いた光変調素子の広帯域化については，従来より米国で精力的に進められており，例えば進行波型電極とバイアス電極で構成される MZ 光変調器が作製されている[24]．マイクロ波の入力端子 K コネクターと進行波型電極の間に長さ 5 mm のテーパー型コプラナ導波路を設け，小さな結合損でマイクロ波が電極に伝送されるように工夫してある．この結果スチルベン系色素を結合した PMMA をフォトブリーチングによって導波路化し，3 dB 帯域として 40 GHz を得ている．波長 1.3 μm での V_π は 10 V，消光比 20 dB 以上であり，分極電圧を上げることで 6 V までの V_π 低減が可能である．また DR-19 というアゾ色素をポリウレタンに組み込んだ EO 高分子 (PUR-DR19) をコロナポーリングによって分極処理し，さらに架橋構造化したのち，RIE によって導波路化が行われている．この結果，0.633～1.8 μm の広い波長範囲にわたって 95 GHz の広帯域応答が可能な位相変調器が報告されている[25]．さらに内部キャビティ型の可変波長レーザーを用いたヘテロダイン方式の測定系を開発し，1.5 cm 長の MZ 光変調器を用いて 75～113.2 GHz までの広帯域性を確認している[26]．位相変調器における V_π は 14.5 V である．113 GHz はプローブの検出限界によるもので，光変調器の限界ではない．パッシブ導波路上に EO 導波路を構築したハイブリッド化が提案され，光源や受光器などに用いる半導体デバイスとの一体化により，高分子導波路の高帯域通信ネットワークへの導入も可能である．

DC ドリフトの問題についてクラッド材料の最適選定による対策が講じられている．クラッド材料として熱硬化性のフェノール樹脂を用い，V_π が波長 1.3 μm および 1.5 μm でおのおの 3.7 V および 4.8 V という MZ 光変調器が作製されている[27]．このクラッド材料は絶縁抵抗がコアポリマーよりも1桁小さい点に特徴がある．コアはスチルベン系色素 DANS/PMMA (50/50) 系のため最適化はなされてはいないが，このようにして作製された光変調器は DC ドリフトが小さい．分極処理に伴う散乱損失も 1 dB/cm 程度であり，この系での従来値 5 dB/cm に比べはるかに低い．

このような EO 高分子は分極電場オフの状態で EO 定数が比較的短時間に減衰することが多いため，ポリイミドなどのガラス転移温度の高いマトリックスポリマー，あるいは架橋ポリマーの採用が行われている．また，PUR-DR19 およびアミノスルフォン系色素を架橋性ポリウレタンに結合した EO 高分子 (LD-3) を用いた高分子導波路が作製されている[28]．これらの材料は EO 定数が 7～14 pm/V であるが，電場を印加しながら 130～200°C で熱架橋を行った結果，LD-3 は 100°C で 1,000 時間以上安定であった．RIE 法によって作製した導波路の損失は波長 1.3 μm で 0.8～1.5 dB/cm であり，DC バイアスに対する安定性も優れていた．

EO 効果を用いて高速デジタル光スイッチへの適用をねらった，偏波依存性のない EO 高分子光スイッチ導波路の作製に関する報告がある[29]．フォトブリーチング法で導波路を作製した場合は TE モードに対して偏波依存性が現れることが問題であったため RIE 法を採用し，TE, TM 両モードの伝搬が可能な導波路を設計，作製している．埋め込み導波路では分極処理によって複屈折性が生じ，TE, TM 両モードに対する光閉じ込め性に変化が生じるが，リブ型にしエッチング深さを制御し，分極電圧のかかり方を TE, TM 両モードに対しバランスをもたせて目的を達成している．

これらの EO 高分子は，上記の導波路型光変調素子のほか EOS への適用も検討されている．すなわち EO 高分子の薄膜形成容易性を生かし，ポリイミドフィルムを基板としてこの上にスピンコーティングした EO 高分子薄膜を分極処理する．この薄膜を所定の大きさに切り出し，先に述べた DAST 結晶と同様に超高速 IC 配線上に乗せ，回路電極から反射されるサンプリング光の変調信号を検出することによって，IC の計測・診断が可能となる．EO 高分子として 3RDCVXY 色素を側鎖に有する PMMA を用い，ポ

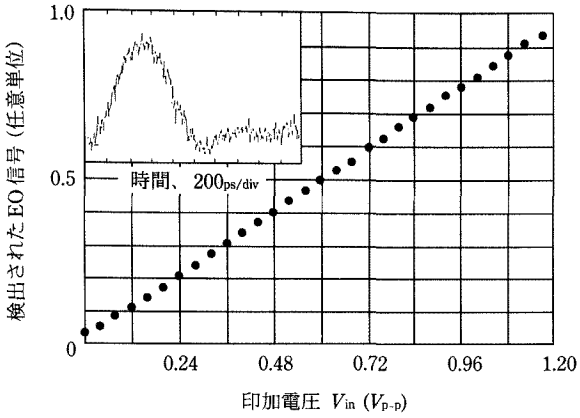

図9　EO高分子により検出された信号（挿入図は検出された波形）.

リイミドフィルム基板上で平行電極によって分極処理を行ったのち1×1 mmのサイズに切断し，10 GHz級のICチップに固定し，回路中の電流によって誘起される電圧を測定したところ，**図9**に示すように，実用的に10 mV_{p-p}の電圧信号の分解能があることが確認できた[30]．このときのr定数は20～25 pm/Vであり，ほぼ無機結晶の値に匹敵するが，EO高分子の有するポテンシャルが十分発揮されたものではない．この測定手法においては，EO高分子膜が30 μm前後の厚さを有することが望まれるが，厚膜では十分かつ均一に電界印加を行うことが難しく，本来の大きな電気光学効果が実現できていない．

5. む　す　び

高速，高感度の情報処理・検出にかかわる有機非線形光学材料について現状を概説した．上記の結晶材料の一部は，実用化素子として装置に組み込まれる日も近いと期待されている．EO高分子については，近年特に新しい素子構造の提案が増加しているが，紙面の都合で割愛した．他の総説を参照していただきたい[31]．

有機非線形光学材料の研究は，構造の多様性，分子設計による高効率材料実現の可能性から，これまで新規材料開発競争に終始してきた．しかし，多くの研究機関で共通的に取り扱われている無機材料に対抗して素子化を実現するためには，DASTの例のように材料系をしぼり込み，共通的，多面的に研究を進めるべき時期にきている．さもないと，有機非線形光学材料がポテンシャルとして有する高効率性，高速性は実用化の観点では期待はずれに終わる危険性が高い．

謝　辞

以上の内容は，おもに著者がNTT研究所在籍時期に行った研究を中心にまとめたものである．AANPを用いた光サンプリングに関しては横尾研究主任，高良研究主任，DASTを用いた電気光学サンプリングについては永妻主幹研究員，横尾研究主任，3RDCVXY側鎖高分子を用いた電気光学サンプリングについては永妻主幹研究員，天野主幹研究員などの方々と共同で行った．以上の方々はじめ関係各位に感謝いたします．

文　　献

1) D. S. Chemla and J. Zyss Ed.: *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (Academic Press, Orland 1987).
2) A. Uemiya, Y. Okazaki, K. Kamiyama and S. Umegaki: Appl. Phys. Lett. **59**, 1535 (1991).
3) 高良秀彦, 川西悟基, 山林由明, 猿渡正俊：電子情報通信学会論文誌 B-I, *J75-B-I*, 372 (1992).
4) S. Tomaru, S. Matsumoto, T. Kurihara, H. Suzuki, N. Ooba and T. Kaino: Appl. Phys. Lett. **58**, 2563 (1991).
5) M. M. Fejer, J. L. Nightingale, G. A. Magel and R. L. Byer: Rev. Sci. Instrum. **55**, 1791 (1984).
6) A. Yokoo, S. Tomaru, I. Yokohama, H. Itoh and T. Kaino: J. Cryst. Growth **156**, 279 (1995).
7) H. Takara, S. Kawanishi, A. Yokoo, S. Tomaru, T. Kitoh and M. Saruwatari: Electron. Lett. **32**, 2259 (1996).
8) A. Yokoo, I. Yokohama, H. Itoh and T. Kaino: *ICONO, IV, Chitose* (1998).
9) 神谷武志, 高橋　亮：応用物理 **61**, 30 (1992).
10) 板谷太郎, 中川　格：応用物理 **67**, 564 (1998). 他2件.
11) 杉山　直, 永田淑也：1990年電子情報通信学会秋季大会予稿, S-293, vol. 4-335 (1990).
12) K. Sakai, N. Yoshikawa, T. Ohmi, T. Koike, S. Umegaki, S. Okada, A. Masaki, H. Matsuda and H. Nakanishi: *SPIE, 1337*, 307 (1990).
13) J. W. Perry, S. R. Marder, K. J. Perry, T. Sleva, C. Kakymyshyn, K. R. Stewart and E. P. Boden: *SPIE 1560*, 302 (1991).
14) 安達宏昭, 高橋義典, 森　勇介, 佐々木孝友：第58回応用物理学会講演会予稿, 4A-ZR-6 (1997).
15) 永妻忠夫, 滝沢孝充, 横尾　篤, 戒能俊邦：1996年電子情報通信学会ソサエティ大会予稿, C-221 (1996).
16) R. Spreter, Ch. Boshsard, F. Pan and P. Gunter: Opt. Lett. **22**, 564 (1997).
17) Q. Wu and X.-C. Zhang: Appl. Phys. Lett. **67**, 3523 (1995).
18) Y. Shuto, M. Amano and T. Kaino: *SPIE 1560*,184 (1991).
19) A. Chen, V. Chuyanov, S. Garner, W. H. Steier, J. Chen, Y. Ra, S. S. H. Mao, L. Guo and L. R. Daltonl: *LEOS '97 WCC3*, (1997).
20) J. I. Thackara, G. F. Lipscomb, M. A. Stiller, A. J. Ticknor and R. Lytel: Appl. Phys. Lett., **52**, 1031 (1988).
21) A. McDonach, M. Copeland, G. R. Mohlmann, W. H. G. Horsthuis, M. B. J. Diemeer, F. M. M. Suyten, E. S. Trommel, P. van Daele, W. van Tomme, C. Duchet and P. Fabre: *SPIE 1177*, 67 (1989).
22) W. H. G. Horsthuis, M. M. Koerkamp, J-L. Heideman, H. W. Mertens and B. H. Hams: *SPIE 2025*, 516 (1993).
23) Y. Shi, W. Wang, J. H. Bechel W. H.Steier, L. Dalton and H. R. Fetterman: *1997 OSA Tech. Digest 14, FC3* (1997).
24) C. C. Teng: Appl. Phys. Lett. **60** 1538 (1992).
25) L. R. Dalton, L. P. U. Yu: M. Chen, L. S. Sapochak and C. Xu: Synthetic Met. **54**, 156 (1993).
26) H. R. Fetterman, B. Tsap, A. Chen, W. H. Steier, L. R. Dalton, W. Wang and Y. Shi: *LEOS '97 WCC2* (1997).
27) W.-Y. Hwang, H-M. Lee, M-C. Oh, H. Park, H. J. Lee, S. G. Han, J-H. Ahn and Y-H. Won: *1997 OSA Tech. Digest 14, ThE27* (1997).
28) A. W. Harper, M. He, F. Wang, J. Chen, J. Zhu, S. S. Sun, L. R. Dalton, A. Chen, S. M. Garner, A. Yacoubian, W. H. Steier, D. Chen and H. R. Fetterman: *1997 OSA Tech. Digest 14, FC4* (1997).
29) S.-S. Lee, S-Y. Shin: *1997 OSA Tech. Digest 14, ThE29* (1997).
30) T. Nagatsuma, M. Yaita, M. Shinagawa, M. Amano and Y. Shuto: Electron. Lett. **27**, 932 (1991).
31) 戒能俊邦：O plus E **186**, 98 (1995).

(1998年7月27日　受理)

用語の解説

サンプリング計測：同一のパルス列の信号が存在する場合，短いゲート時間をもった測定光（あるいはシャッター）を用い，ゲートのタイミングをパルスごとに微少幅変えながら信号強度を測定し，信号の波形を求める技術．したがって，信号検出器が非常に高い時間分解能を有していなくてもよく，測定した値を蓄えて，記録された値の包絡線から，もとの信号波形を拡大したパターンが観測できる（図1参照）．【文献】J. Harrman & B Wilhelmi（小林孝嘉訳）超短光パルスレーザー（共立出版，1991）