

NLO 色素をドーブしたアクリロニトリル含有  
メチルメタクリレートコポリマー薄膜の二次非線形光学効果

(静大院・工)○玉木靖章、加藤崇紘、間瀬暢之、川田義正、田坂茂、杉田篤史

## 序

高分子非線形光学(NLO)材料は波長変換素子、光スイッチ等のオプトロニクス応用の観点から古くから研究されてきた。高分子 NLO 材料の構成は光との相互作用を担う分子超分極率の大きな NLO 色素分子とそれを保持するアモルファス性高分子で構成されるホスト-ゲスト型構造をとることが多い。高分子 NLO 材料は通常、そのままでは二次 NLO 活性を示さず、高電圧を印加して NLO 色素分子をポーリングして、分極配向して分極構造を誘起する必要がある。しかし、ポーリングでは $\sim$ kV/mm という高電圧を印加するためしばしば絶縁破壊を生じ、素子の大面積化、大体積化は困難である。

我々は以前の研究においてゲスト材料としてアモルファス性高分子強誘電体であるポリシアノフェニレンスルフィドを利用するとポーリングを行うことなく二次 NLO 活性を誘起することができることをについて紹介した【1】。この高分子は高分子鎖にシアノ基を有しており、ガラス転移温度( $T_g$ )より高温で高分子鎖のコンフォメーションが再配向する際に外部電場を印加することなく分極構造を自発的に形成することが特徴である。我々が無電界ポーリングと名付けたこの現象では表面エネルギー差による内部電場により高分子の双極子が配向分極することによるものと考えている。しかし、PCPS は結晶性が高いため、NLO 色素と複合化した際に高濃度に均一に分散できない点が問題である。本研究では有機ガラスとして用いられているポリメチルメタクリレートにシアノ基を導入することについて検討する。アクリロニトリル(AN)とメチルメタクリレート(MMA)を共重合したコポリマー(Poly-(AN-MMA)(Figure1))を合成し、NLO 色素と複合化した薄膜の二次 NLO 感受率について調査した。

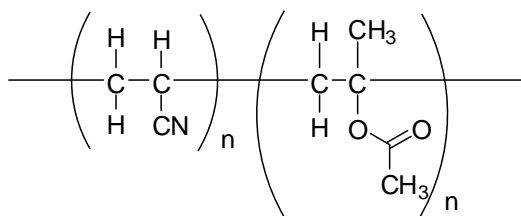


Figure1 Poly-(AN-MMA)の構造

## 実験

Poly-(AN-MMA)はスラリー法により重合した。高分子鎖中の構成比は AN:MMA=1:4 である。NLO 色素として汎用色素ディスパースレッド 1(DR1)を用いた。DR1 のドーブ率は 10wt%とした。DR1 をドーブした Poly-(AN-MMA)薄膜は膜厚が 2nm の金薄膜をコートされたガラス基板上にキャスト法によって作成した。ここで金薄膜は無電界ポーリングのために必要なものである。すなわち、薄膜は高い表面エネルギーの金と低い表面エネルギーの空気によって挟まれており、この表面エネルギー差による内部電場を無電界ポーリングのための駆動力として利用する。高分子膜の膜厚は溶液の濃度、回転数によって調整し 100~2000nm の間である。試料の二次非線形光学活性は SHG 法によって測定した。励起源はチタン-サファイア再生増幅器より発生する光パルス(波長 800nm, パルスエネルギー 0.5mJ, 繰り返し周波数 1kHz, パルス幅 50fs)である。励起光の偏光は $\lambda/2$ 板によって調整し、SH 光の偏光はグランテラプリズムによって分解した。SHG 光は色ガラスフィルターによって波長分解した後、光電子増倍管によって検出した。

結果・考察

Figure2 は温度変化率 3°C/min でアニーリングを行った過程での SHG 強度の温度依存性について示す。励起光の試料に対する入射角度は 45°、励起光の偏光は *p*-偏光、SHG 光は *p*-偏光の条件で測定した。ポリマーの膜厚は 440nm であった。Poly-(AN-MMA)の  $T_g$ は約 100°Cである。昇温過程では  $T_g$ を越えると急激に SHG 強度が上昇していることがわかる。これは高分子鎖の緩和により分極構造が自発的に形成されたと考えられる。また、降温過程では SHG 強度の減少が見られるが、初期状態よりも大きい SHG 強度が維持されていることがわかる。この結果は Poly-(AN-MMA)中でアニーリングするだけで、NLO 色素が配向し、SHG 活性を発現することを示すものである。

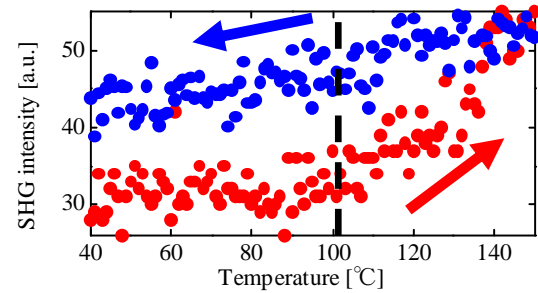


Figure2 SHG 強度の温度依存性

次に、SHG 光の強度を様々な励起光の偏光  $\gamma_p$  の条件で測定した結果について Figure3 に示す。*p*-偏光した SHG 光を検出し、膜厚 680nm の試料を用いた。励起光の偏光が  $\chi_p=0^\circ$  のとき最大値、 $\chi_p=45^\circ$  のときに最小値をとる。この SHG 強度の偏光依存性は梶川らの研究において LB 膜における SHG 光に対する励起光の偏光角度に対する依存性とよく類似する【2】。梶川らは NLO 色素が基板に対する法線に対して  $\Theta$  角度だけ傾いていると仮定し、式(1)、(2)によって平均分子傾き角度  $\Theta$  を決定している。本研究の実験結果も同様のモデルでよく再現することができた。

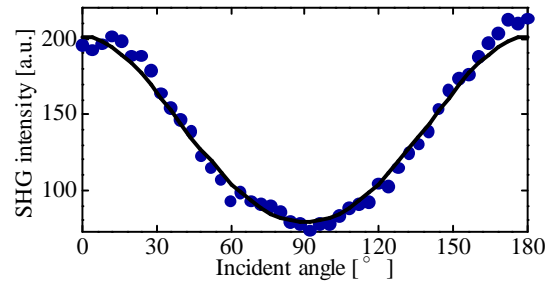


Figure3 SHG 強度の励起光偏光依存性

$$I_{SH}(\gamma_p, 0^\circ) = K \left| \cos^2 \gamma_p (A\chi_{zzz,eff} - B\chi_{izi,eff}) + (C \cos^2 \gamma_p + D \sin^2 \gamma_p) \chi_{zii,eff} \right|^2 \quad (1)$$

$$\tan^2 \Theta = \frac{2}{\chi_{zii}} = \frac{2}{\left( \frac{\epsilon_m(\omega)}{\epsilon_2(\omega)} \right)^2 \left( \chi_{zzz} \right)} \quad (2)$$

Figure4 は傾き角度  $\Theta$  と SHG 強度の膜厚依存性を示す。SHG 強度は膜厚が 900nm 付近で最大となり、それ以上の膜厚では減少している。これに対して傾き角度  $\Theta$  はどのような膜厚でもあまり変化は見られなかった。このことから傾き角度は膜厚に依存せず、ほぼ一定であり、膜厚が 900nm 付近で最も長距離的な分極構造ができていると考えられる。また、膜厚 900nm 以上での SHG 強度の減少は位相整合により SHG 強度の減衰の影響も受けていると考えられる。

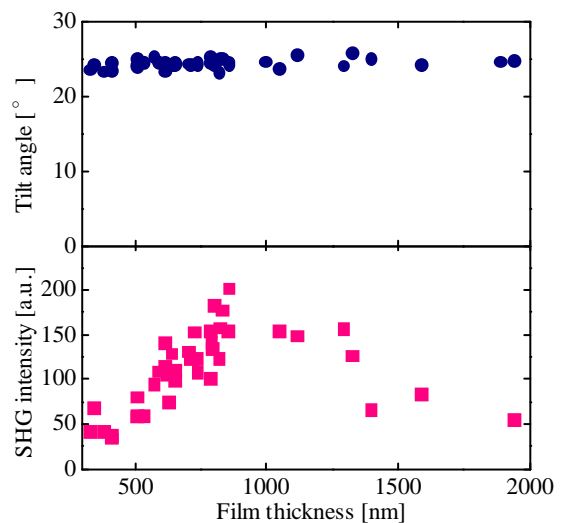


Figure4 SHG 強度と傾き角度の膜厚依存性

参考文献【1】 A.Sugita et al , Chem.Phys.Let , Vol.501 , pp.39 (2010) .

【2】 K.Kajikawa et al , Jpn.J.Appl.Phys Vol.30 , pp.1050 (1991) .