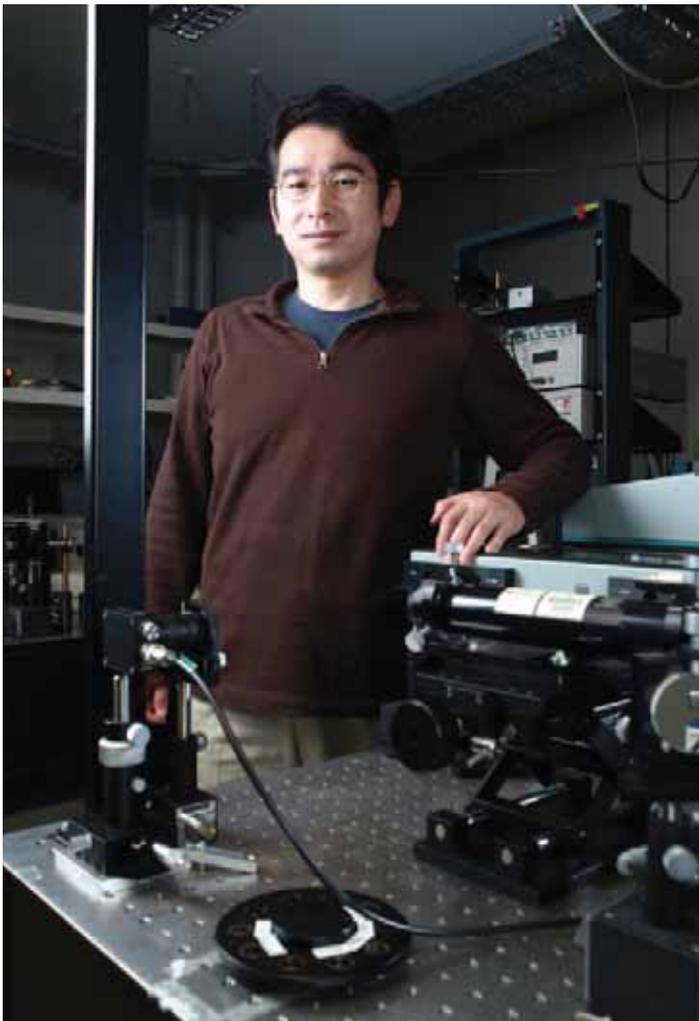


有機色素の EO 効果を向上させる分子設計法

## 有機 EO 色素の 設計と評価

光変調器の性能は EO 効果の大きさと変調帯域で決まります。有機色素分子の EO 効果を大きくするには、有機色素の分子レベルでの非線形感受率(超分極率)を上げることが必要です。どのような分子設計をすれば超分極率は上がるのか、有機色素の特性評価が大切になります。



### 光通信に欠かせないEO効果

電気光学(EO、Electric-Optic)効果とは、物質に電圧をかけたときに屈折率が変化する現象です。EO効果は、光通信のキーデバイスである電気信号を光信号に変換する光変調器や光スイッチの中で使われています。現在、EO効果をもつ物質として、主に無機物が使われていますが、私たちのグループでは、EO効果をもつポリマー(EOポリマー)の特性を向上させ、光変調器や光スイッチに応用するための研究をしています。

私たちが研究しているEOポリマーは、ポリマーの長い主鎖に、側鎖としてEO効果をもつ色素を結合させたものです(図1)。このようなEOポリマーは、そのままでは十分なEO効果を発揮することができま

ナノICT研究室  
主任研究員

## 山田 俊樹

Yamada Toshiki

博士(工学)

#### 学歴

1996年 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了

#### 略歴

1994年、日本学術振興会DC1研究員、1996年、科学技術振興事業団研究員(九州大学大学院)1999年、郵政省通信総合研究所(現NICT)研究官、2002年より主任研究員、2008年より東京工業大学大学院連携大学院准教授兼務。

#### 研究分野

有機材料物性、光計測、ナノテクノロジー

#### 近況

研究、家庭、休息などバランスをとりながら過ごしています。一昨年前にアキレス腱を切ったからは本格的な運動ができていないのがさみしいところです。

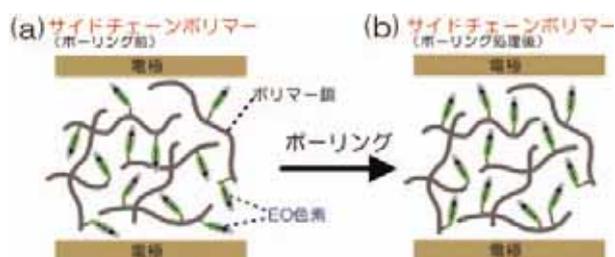


図1 有機EOポリマーの概要

せん。それは、EO色素の向きがばらばらだからです(図1(a))。EO色素の分子内には、電荷の偏りがあり、一方の端はプラスの電荷を、もう一方の端はマイナスの電荷を帯びています。これを「双極子」といい、図のように、マイナスからプラスに向かう矢印で表します。大きなEO効果を得るには、双極子の向きを図1(b)のように揃える必要があるのです。

そのために、ポーリングという処理をします。具体的にはポリマーの温度を上げてポリマー鎖が動きやすい状態にしておき、そこで比較的高い電圧をかけ、EO色素の双極子の方向を揃え、そのまま温度を下げてその配向(並び方)を凍結します。

大きなEO効果を得るためには、このほかに、単位体積中のEO色素の数を多くすることと、EO色素分子の超分極率(EO、分子1個の

効果に対応するもの)を大きくすることが必要です。EOデバイス作製の際には、この3つの要素はそれぞれ独立ではなく複雑に絡み合っていますが、ここではそのうちの1つであるEO色素分子の超分極率の測定とその分子設計について述べます。

### EO色素の分子設計

図2の試料(a)は代表的なEO色素分子であるDR1という分子です。このようにEO色素分子は、電子ド

ナーと呼ばれる電子を押し出す性質をもつ基、電子アクセプターと呼ばれる電子を引き付ける性質をもつ基、それをつなぐ共役系から構成され、非対称構造をとっています。

分子内の原子と原子が二重結合をつくるとき、1本目の結合をつくる電子(電子)はがっちり結びつくのに対して、2本目の結合をつくる電子(電子)は動きやすい性質をもっています。分子の光学的、電気的な機能の発現には、この電子の集団である共役系が重要な役割を担っており、EO色素の分子設計においても、共役系の長さや向きなどを考えることが重要となります。

試料(b)はワシントン大学のグループによって開発されたEO色素分子で、非常に大きな超分極率をもつことが特徴です。この分子の電子アクセプター部位の発見はEO色素開発の大きなブレークスルーとなりました。試料(c)はNICTで新規に設計・合成されたEO色素分子です。電子アクセプター部位と共役系部位の構造は(b)と同じですが、

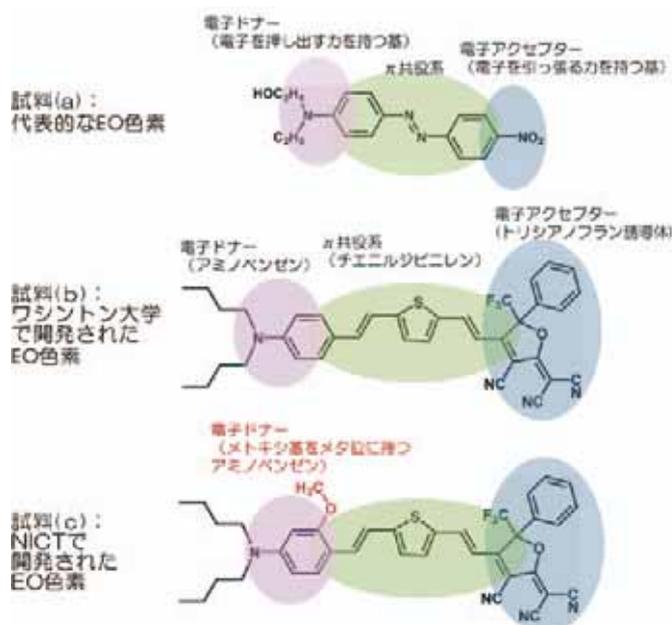


図2 本研究で用いたEO色素

電子ドナー部位の特定の場所(アミノベンゼンのメタ位)にメトキシ基(OCH<sub>3</sub>)が入った構造をもっています。

### EO分子の特性評価

これらのEO色素の超分極率の評価を行いました。

超分極率の評価はハイパーレーリ散乱(HRS)法を用います(図3)。この手法ではEO色素の溶液を準備し、パルスレーザーを当てたときに生じる光第2次高調波の散乱光(HRS光)を検出します。HRS光は溶液中のEO色素分子の時間的、空間的な配向ゆらぎから生じ、様々な方向に散乱されます。

HRS光強度は入射光強度の2乗や超分極率の2乗、濃度のそれぞれに比例します。したがって、超分極率が既知の分子(本実験では試料(a)のDR1)と測定したい試料分子のHRS光強度の比較から、試料分子の超分極率の値が求められます。この超分極率(HRS)は、波長1952nmの光を入射して、その

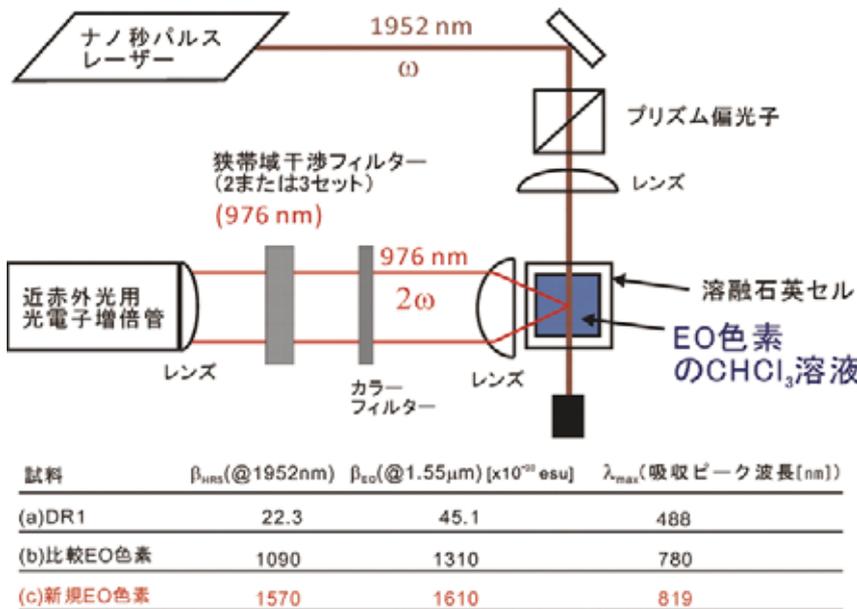


図3 ハイパーレーザ散乱 (HRS) 法の実験系と EO 色素に関する実験結果

半分の波長 (976nm) の HRS 光を観測した場合のもので、この値に適切なモデルを仮定して、光通信に使われる  $1.55\mu m$  の光についての値に換算したものを EO として評価しています。

図3下部に、試料(b)と試料(c)の HRS とその値から算出した EO の値を示しています。メトキシ基をもつ EO 色素(c) はもたない EO 色素(b) と比べて、EO の値が 1.2 ~ 1.3 倍程度大きくなりました。このように大きくなった原因として、図4のような分子内の弱い水素結合 (CH...O 型) が、分子のねじれを抑制し、共役系の構造的安定化に寄与し、実効的に共役系を長くしているのではないかと考えています。図2の化学構造式のみからは理解しづらいかもしれませんが、大きな有機分子はその自由度も大きく、その構造は置かれている環境の中で刻々変化していると考えられるのです。

図4のような分子内の弱い水素結合の存在は、核磁気共鳴分光法 ( $^1H$ -NMR) の実験結果からも示唆

されています(ここではデータを示しません)。また、試料(b)と試料(c)の吸収スペクトル(図5)では、メトキシ基をもつ(c)はもたない(b)と比べて、吸収ピークが低エネルギー側(長波長側)にシフトしています。さらに、吸収のバンドの幅も狭くなっており、特に低エネルギー側が急激に減衰しています。このことも分子内の弱い水素結合に起因しているものと考えています。

このような吸収スペクトルの特徴は、EO の値が大きいことと並んで、この色素を EO デバイスに利用する際の大きな利点となります。ここでは(c)を例として述べましたが、私たちはほかにも、長い共役系をもつさまざまな EO 色素に、メトキシ基を含むアルキルオキシ基<sup>1</sup>を導入しており、それらの EO 色素でも分子内の弱い水素結合の効果を確認しています。

このように、アルキルオキシ基をアミノベンゼンのメタ位に導入するという比較的単純な分子設計により、様々な側面で有用な EO 色素を開発

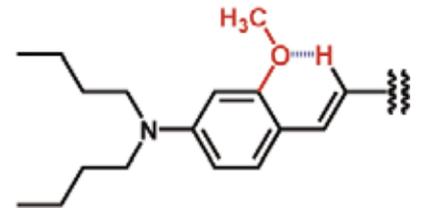


図4 分子内の弱い水素結合 (CH...O 型)

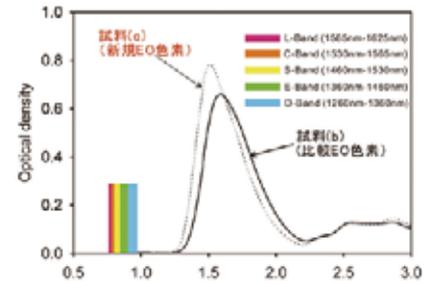


図5 吸収スペクトルの比較

することができました<sup>2</sup>。

#### 将来への期待

一般に有機材料を用いた光・電子デバイスでは、研究・開発段階において、基本性能が無機系のデバイスを上回るものは多くありません。そのような場合、フレキシビリティ、軽量、低コスト、低環境負荷などの他の利点を考えながら研究・開発を進めていく必要があります。

しかし、有機 EO ポリマーの場合は、性能指数が代表的な無機系 EO 材料であるニオブ酸リチウム ( $LiNbO_3$ ) を超えるものがすでに多数報告されています。新規 EO 色素の開発や配向制御を行うことによりさらなる性能指数の向上が期待されます。また、有機 EO ポリマーは変調帯域に関しても、 $LiNbO_3$  と比べて優れています。作製プロセス、耐熱性、寿命など改善・改良していかなければならない部分は多々あるものの有望であると考えられます。

<sup>1</sup> 化学式では (-OR) と表され、"R" の部分は「アルキル基」をもった物質

<sup>2</sup> Mater. Chem. Phys., accepted.