電気光学ポリマーを用いたテラヘルツ波マイクロセンサープローブの開発

代表研究者	梶		貴	博	情報通信研究機構 未来 ICT 研究所 主任研究員
共同研究者	伊	都	将	司	大阪大学 大学院基礎工学研究科 准教授

1 はじめに

高度センシング・高度データ利活用に基づく次世代の安心・安全な社会の実現に向けて、非接触・非侵襲 での物質センシング技術の開発が求められている。テラヘルツ波(0.1~10 THz)は、電波と光波の中間の周 波数をもつ電磁波であり、物質に対する適度な透過性を有するとともに、その周波数領域には物質に固有の 指紋スペクトルが存在することから、化学、工業、医療、セキュリティー等の分野におけるセンシング応用 が期待されている。特に、高い空間分解能を有するテラヘルツセンシングが実現できれば、微小領域におけ る材料組成の解析や製品基板の検査、微小異物の検出が可能になり、新たなセンシング方法、検査方法とし ての利用拡大が期待される。しかしながら、従来のテラヘルツ分光システムや微小領域のテラヘルツ測定を 可能にするテラヘルツマイクロ検出プローブでは、非線形光学材料として InGaAs や GaAs 等が用いられてお り、測定可能なテラヘルツ帯域が4 THz 程度以下に制限されるという課題があった。テラヘルツセンシング における物質識別の精度の向上のためには、できるだけ広帯域のテラヘルツ領域において指紋スペクトルに 含まれる多くの吸収ピークを検出できることが重要であり、測定可能なテラヘルツ帯域の拡大ならびに微小 試料の分析を可能にするための高感度な検出の実現が望まれている。

高効率かつ広帯域なテラヘルツ波の発生・検出を実現するため、我々は2次非線形光学材料である電気光 学ポリマーに着目している。電気光学ポリマーは、1990年代後半以降にワシントン大学のDaltonらにより 高性能な電気光学色素の基本構造が報告されて以来、光変調器などでの利用を目指して研究開発が進められ てきた[1-3]。電気光学ポリマーは、大きな電気光学係数(r₃₃>~100 pm/V)を有することから、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。電気光学ポリマーのテラヘルツ波検出についての性能指数 FOM (*n*²r:電気光学係数(r)と屈折率(n)を考慮)は、無機非線形光学材料であるニオブ酸リチウム(LiNb0₃、 FOM:290)やヒ化ガリウム(GaAs、FOM:75)、テルル化亜鉛(ZnTe、FOM:41)などと比較して大きい(FOM:400 以上)。また、無機非線形光学結晶材料では、格子振動の影響によりテラヘルツ波が吸収されるため、帯域が 2-4 THz 程度以下に制限されるが、アモルファス材料である電気光学ポリマーは、テラヘルツ帯の広範囲に 渡って吸収係数が小さく[4]、0.1-10 THz 以上の超広帯域テラヘルツ波の発生・検出が可能であるという特 徴をもつ。加えて、電気光学ポリマーは、テラヘルツ領域と光領域での屈折率の差が非常に小さいため[4]、 テラヘルツ波と光波の間の位相整合の達成が容易であることも大きな利点である。一方、DAST に代表される 有機非線形光学結晶についても、高効率(FOM:570)かつ超広帯域のテラヘルツ波発生・検出材料として期待 されるが、有機結晶材料は微細加工や量産化の面で課題を有することが多い。電気光学ポリマーは成膜性や 微細加工性に優れており、デバイス作製や量産化においても利点を有する。

電気光学ポリマーが2次非線形光学材料として性能を発揮するには、電気光学ポリマー中に含まれる電気 光学色素を電場によって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。しかしながら、従来の デバイス作製プロセスでは、デバイス構造を作製後にポーリングを行うことから、デバイス中にポーリング 電極や導電性のクラッドを有する必要があった。しかし、これらの導電性のクラッドやポーリング電極によ るテラヘルツ波の吸収損失が高効率なテラヘルツデバイスを実現する上で大きな課題となっていた。我々は、 これまでの研究で、予めポーリングを行った電気光学ポリマー膜をテラヘルツ波低吸収損失材料基板上へ積 層する独自のプロセス技術を開発しており[5]、テラヘルツ波の吸収損失を抑制したデバイス作製に成功して いる。特に、シクロオレフィンポリマークラッドと電気光学ポリマーフラブ導波路からなるテラヘルツ波発 生デバイスからのテラヘルツ波発生[5]や電気光学ポリマー膜を用いた広帯域テラヘルツ波の検出[6]につい て報告している。

本研究では、高空間分解能かつ超広帯域のテラヘルツセンシング技術の実現を目指し、電気光学ポリマー を用いた(1)導波路型、(2)金アンテナ型のテラヘルツ波検出プローブの試作・検討を行った。以下では、 (1)導波路型および(2)金アンテナ型デバイスについての結果を述べる。

2 研究内容

2-1 導波路型テラヘルツ波検出デバイス

本研究で試作・検討を行った(1) 導波路型と(2) 金アンテナ型のデバイスのうち、(1) 導波路型のデ バイスは、テラヘルツ電場およびプローブ光と電気光学ポリマーの相互作用距離を大きくすることが期待で きるが、微細な光導波路へのプローブ光のカップリングには高い位置合わせ精度が必要であるととともに、 テラヘルツ波の伝搬と高空間分解能を達成するためには金属・金属テラヘルツ波導波路構造等が必要であり、 デバイスの実装、製造プロセスが複雑になるという課題がある。本研究では、電気光学効果に基づく電気光 学サンプリング法によるテラヘルツ波検出プローブの開発を目指しているが、これまでの電気光学サンプリ ングによるテラヘルツ波検出では非線形光学媒質としてバルクの非線形光学結晶が主に用いられてきた[7]。 そこで、導波路型デバイスでの電気光学サンプリングによるテラヘルツ波検出が可能かについて検証を行っ た。

図 1 (a) に試作した電気光学ポリマースラブ導波路型テラヘルツ波検出デバイスの模式図を示している。 本研究では、波長 800 nm のパルスレーザーをプローブ光として用いた電気光学サンプリングを目指している ことから、波長 800 nm において吸収係数が小さい電気光学ポリマーを用いてデバイスの試作を行った。予め ポーリングを行った電気光学ポリマー膜をテラヘルツ波の吸収損失が少ないシクロオレフィンポリマー基板 上へ転写し[5]、さらにもう一枚のシクロオレフィンポリマー基板を接合後、ダイシングを行うことで長さ 0.25 mm のデバイスを得た。透過型エリプソメトリー法[8]により測定した転写前の電気光学ポリマーの電気 光学係数は波長 976 nm において 33 pm/V であった。図 1 (b) に試作したデバイスの断面顕微鏡画像を示し ている。ダイシング後もシクロオレフィンポリマー基板と電気光学ポリマーが剥離することなく密着してい ることが確認された。図2(a) にデバイスの評価光学系の模式図を示している。通常の電気光学サンプリン グの光学系では、穴開き放物面鏡およびレンズを用いることでテラヘルツ波とプローブ光を非線形光学結晶 上に集光する。一方、導波路型デバイスを用いる場合、導波路サイズがマイクロメートルオーダーと小さい ためにこの方法を用いることができない。そこで、導波路デバイスへのプローブ光の導入とテラヘルツ波の 集光を可能にするため、長作動距離かつ高開口数の対物レンズと、放物面鏡、ITO 基板を用いた光学系を構 築した。ITO 基板はテラヘルツ波を反射するとともに、プローブ光を透過する。図2(b)にプローブ光を導 入した電気光学ポリマースラブ導波路デバイスの近赤外透過顕微鏡画像を示している。長さ 0.25 mmのスラ ブ導波路デバイスを波長 800 nm プローブ光が透過する様子が観察された。図3に厚さ1 mm の ZnTe 結晶およ び電気光学ポリマースラブ導波路デバイスを用いた電気光学サンプリングにより取得した信号の時間波形を 示している。テラヘルツ波は、波長1.55μmのファイバーレーザーをDAST結晶に照射することで発生させた。 ZnTe 結晶を用いた場合、テラヘルツ波の波形を確認できたが、電気光学ポリマースラブ導波路デバイスを用 いた場合、波形を分離できなかった。この原因として、電気光学ポリマースラブ導波路デバイスを用いた場 合のノイズレベルが、ZnTe 結晶を用いた場合のノイズレベルと比較して数倍以上大きいことが考えられる。 電気光学サンプリング法は、テラヘルツ電場による非線形光学媒質の屈折率変化を、水平および垂直方向の



図 1 試作した電気光学ポリマースラブ導波路型テラヘルツ波検出デバイスの(a) 模式図、(b) 断面顕微鏡画像



図 2 (a) 電気光学ポリマースラブ導波路型テラヘルツ波検出デバイスの評価光学 系、(b) プローブ光を導入した電気光学ポリマースラブ導波路型テラヘルツ波検出デ バイスの断面近赤外顕微鏡画像



図3 電気光学ポリマースラブ導波路型テラヘルツ波検出デバイスおよび ZnTe 結晶を用いた電気光学サンプリングにより得られたテラヘルツ波信号の時間 波形

偏光強度の微小な差として非常に高感度に検出する方法であるため、導波路へのプローブ光の結合部分にお けるごくわずかな機械的な振動に起因する光学的なずれがノイズとして検出されうる。構築した光学系では 現状以上の振動への対策は難しく、ノイズの原因となる機械的な振動に起因する光学的なずれを抑制するた めには、空間光学系の代わりにファイバー光学系を適用するなどの対策が必要と考えられる。

2-2 金アンテナ型テラヘルツ波検出プローブ

(2)金アンテナ型のデバイスは、金アンテナ構造により電気光学ポリマー部分へテラヘルツ電場を集中 する効果が期待されるが、薄膜デバイスであるためプローブ光と電気光学ポリマーの相互作用距離が小さい という課題がある。また、導波路デバイスでは、シングルモード設計にすると導波路サイズが小さくなり、 プローブ光のカップリングにおいて、上述のように機械的な振動が問題となるが、薄膜デバイスでは、プロ ーブ光の集光スポットサイズに柔軟性があり、機械的な振動の影響を受けにくくなると考えらえる。

本研究で試作した金アンテナ型のテラヘルツ波マイクロ検出プローブの構造を図 4 (a)に示している。金 アンテナ型の検出プローブは、テラヘルツ波低吸収損失材料基板上の電気光学ポリマー膜と金アンテナ構造 から構成される。先端部とギャップ部の金構造の距離はそれぞれ 5 μm、3.5 μm とした。マクロメートルオ ーダーサイズのアンテナ構造の先端の開口部に入射されたテラヘルツ電場が電気光学ポリマーを間に有する 金ギャップ部分に伝搬し、テラヘルツ電場により誘起される電気光学ポリマーの屈折率変化により、金ギャ ップ部分に集光されたプローブ光の偏光状態が変化することでテラヘルツ信号が検出される。図4(b, c)に 有限要素法による電磁場シミュレーションの結果を示している。金ギャップ部分において x 軸方向の電場強 度が増大することが確認され、金ギャップ部分において電気光学ポリマーを横方向にポーリングしたデバイ スとすることで、効率的な電気光学効果を得られると期待できる。図5にデバイス評価光学系の模式図と構 築した光学系を示している。デバイスの金ギャップ部分に集光されたプローブ光は、シクロオレフィンポリ マー基板端面で全反射され、検出光学系へ伝えられるように設計されている。より高強度のテラヘルツ波を 発生するため、テラヘルツ波の発生には光伝導アンテナを用い、ポンプ光とプローブ光には波長 800 nm のフ エムト秒チタンサファイアレーザーを用いた。図6に試作したデバイスの断面模式図と顕微鏡画像を示して いる。厚さ2mmのシクロオレフィンポリマー基板上に電気光学ポリマーを塗布し、フォトリソグラフィーと ウエットエッチングにより金構造を作製、UV 硬化樹脂で被覆後、ダイシングを行うことでデバイスを得た。 ダイシング後もシクロオレフィンポリマー基板と電気光学ポリマー層、金構造、UV 硬化樹脂の間で剥離は見 られず、デバイス構造の試作に成功した。一方、図6に示す横方向ポーリングのデバイスは、ポーリング後 の電気光学係数の測定が容易でないことに加え、高効率なポーリングの達成が難しいという課題がある。特 に、金を電極として用いた場合、ポーリング時の印加電圧を大きくできず、ポーリング効率が低くなる傾向 にある。高効率なポーリングを行うための電極材料の選定が今後の課題である。一方で、ポーリングを行っ た電気光学ポリマー膜を転写することで作製する縦方向ポーリングのデバイスは、高効率なポーリングの達 成と電気光学係数の測定が可能であるという利点があるが、この場合、プローブ光をデバイス面に対して斜 めに入射する必要があるため、z 軸方向の電気光学効果を最大限に利用できないことに加え、デバイス評価 の際の位置合わせが複雑になるという課題がある。これらの課題を踏まえたデバイス開発を進めることが今 後重要である。



図 4 金アンテナ型テラヘルツ波マイクロ検出プローブの (a) 模式図、 (b, c) 電磁場シミュレーションの結果



図 5 金アンテナ型テラヘルツ波マイクロ検出プローブの評価光学系の(a)模式図、 (b)構築した光学系



図 6 金アンテナ型テラヘルツ波マイクロ検出プローブの(a) 断面模式図、(b) 試作 したデバイスの顕微鏡画像

3 まとめ

本研究では、高空間分解能かつ超広帯域のテラヘルツセンシング技術の実現を目指し、電気光学ポリマー を用いた(1)導波路型および(2)金アンテナ型のテラヘルツ波検出プローブの試作・検討を行った。(1) について、スラブ導波路型のテラヘルツ波検出デバイスを試作し、デバイス評価光学系の構築と評価を行っ た。その結果、プローブ光の光導波路へのカップリングにおいて機械的な振動がノイズの原因となりうるこ とを示した。(2)について、横方向ポーリングの金アンテナ型テラヘルツ波検出プローブを試作するととも に、デバイス評価光学系の構築を行った。電気光学ポリマーの効率的なポーリングとデバイス評価光学系に おける位置合わせを可能にするためのデバイス構造について検討を行った。

【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. 110(1), 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. 139(2-3), 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. 35(12), 2194–2200 (2013).

[4] 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.55(3S2), 03DC11 (2016).

[5] T. Kaji, Y. Tominari, T. Yamada, S. Saito, I. Morohashi, A. Otomo, "Terahertz-wave generation devices using electro-optic polymer slab waveguides and cyclo-olefin polymer clads," Opt. Express, 26, 30466–30475 (2018).

[6] T. Yamada, T. Kaji, C. Yamada, A. Otomo, "Terahertz wave detection by the Stark effect in nonlinear optical polymers," Jpn. J. Appl. Phys, 58, 040901 (2019).

[7] Y.-S. Lee, "Principles of Terahertz Science and Technology" (Springer US, 2008).

[8] T. Yamada and A. Otomo, "Transmission ellipsometric method without an aperture for simple and reliable evaluation of electro-optic properties," Opt. Express 21(24), 29240–29248 (2013).

題名	掲載誌・学会名等	発表年月
有機 EO ポリマーを用いたテラヘルツ波マ イクロ検出プローブの試作と評価系の構築	第 67 回応用物理学会春季学術講演会	2020 年 3 月 (講演予稿集発行に よる発表扱い)

〈発表資料〉