

## 光架橋性高分子を用いたポーリング薄膜における第 二次高調波発生

北, 孝平  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

江良, 正直  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

筒井, 哲夫  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

齋藤, 省吾  
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17284>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 14 (4), pp.365-371, 1993-03-01. 九州大学大学院総合理工学研究科  
バージョン :  
権利関係 :

## 光架橋性高分子を用いたポーリング薄膜における 第二次高調波発生

北 孝平\*\*・江 良 正 直\*  
筒 井 哲 夫\*・斎 藤 省 吾\*

(平成4年11月30日 受理)

### Second-Harmonic Generation in Poled Films of Photo-Crosslinkable Polymer-Dye System

Kouhei KITA, Masanao ERA, Tetsuo TSUTSUI and Shogo SAITO

Photo-crosslinkable polymer and dyes containing cinnamoyl groups were available for poled polymer films with stable second-order optical nonlinearity. We prepared poled polymer films using a photo-crosslinkable polymer polyvinylcinnamate (PVCN) and three AZO dyes: noncrosslinkable DR1, monocrosslinkable DR2, and bicrosslinkable AZO2. Dye doped PVCN polymer films were crosslinked by UV irradiation at 293K under poling field. In the crosslinked films, small and rapid decrease of second-order nonlinearity was observed in several minutes after poling field was removed. After the first small decrease, however, the crosslinked polymer films exhibited stable second-order optical nonlinearity compared with uncrosslinked films. Further, the stability of second-order optical nonlinearity depended on number of cinnamoyl groups of doped azo dye; the stability was enhanced with increasing number of cinnamoyl group.

#### 1. 緒 言

有機二次非線形光学材料は高い性能指数や高速応答性が発現可能であることから、LiNbO<sub>3</sub>などの無機材料を凌ぐ材料として期待されており、事実、高い性能を示す有望な材料もいくつか見いだされている<sup>1)</sup>。有機非線形光学材料において高い二次光非線形性を実現するためには、分子としての光線形性が大きい(高い分子超分極率 $\beta$ をもつ)分子を高度に非対称配向させることが必要である。電場配向薄膜(ポーリング薄膜)はこの非対称配向を容易に実現することが可能であることから、注目されている非線形光学(NLO)材料の一つである。

ポーリング薄膜は、分子超分極率の大きな色素を高分子に分散した薄膜あるいは色素分子を直接主鎖や側鎖に導入した高分子の薄膜に、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)以上の温度で高電界を印加し分子を強制的に非対称配向(ポーリング)させることにより作製される。ポーリ

ング薄膜は、容易に非対称配向を実現できるだけでなく成形加工性にも優れ導波路化が容易であることから高速広帯域、低電圧駆動の電気光学デバイス材料として、あるいは第二次高調波発生(SHG)による波長変換デバイスの材料として興味もたれている。しかしポーリング薄膜には、ガラス転移点以下でも電場除去後に分子の配向が緩和し、その光非線形性が徐々に低下するという問題点が存在する。実用材料としては80℃以上の温度でその光非線形性が安定に保たれることが求められており、この問題点を解決することが実用化への重要な課題である。そのために以下のような試みがなされている。

1) ガラス転移点の非常に高い高分子媒体にかさ高い色素分子を分散することにより、実用上問題にならない程度に配向緩和を遅くする<sup>2)-4)</sup>。

2) ポーリング時に、高分子媒体あるいは高分子ー色素間で架橋反応を行い配向を固定化する<sup>5)-9)</sup>。

1) の手法において、M. Staehein 等はポリイミド系の高分子材料を媒体として用いることにより、配向させた色素分子の緩和時間が80℃において1年以上に

\*材料開発工学専攻

\*\*材料開発工学修士課程

なることを示している<sup>3)</sup>。2) の手法においては, M. Eich 等がエポキシ系の高分子を用いた熱的架橋反応により<sup>5)</sup>, また B. K. Mandel 等が感光性のシナモイル基を有する材料を用いた光架橋反応により<sup>8),9)</sup>, 配向緩和を抑制あるいはほとんどなくすることに成功している。

我々は配向固定化だけでなく, パターンニング等のデバイス加工が容易になる面からも, ポーリング薄膜材料として光架橋性的高分子・色素材料が有用であると考えた。本研究では, 光架橋性反応を用いて配向を固定化する条件を確立するため, 光架橋性高分子としてポリビニルシナマート (PVCN) を, またゲスト化合物としてはそれぞれ異なる数のシナモイル基で置換したアゾ色素を使用することによって, 色素分子構造と電場除去後の配向緩和との関係について SHG の実験から検討を行った。本論文ではその結果について報告する。また, 光架橋時に色素の顕著な劣化が見られ, この劣化を抑えることが定量的な実験結果を得る上で必要であったので, このこともあわせて報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 光架橋性高分子及びアゾ色素の合成

本研究で用いた高分子及び色素の分子構造を Fig. 1 に, またアゾ色素 (AZO2) の合成経路を Fig. 2 に示す。光架橋性高分子としてはポリビニルシナマート (PVCN) を用い, 色素としては感光性置換基であるシナモイル基の数を変えた三種類のアゾ色素 (DR1, DR2, AZO2) を用いた。PVCN および DR1 はアルドリッチ社から購入したものをを用いた。DR2 は DR1 と

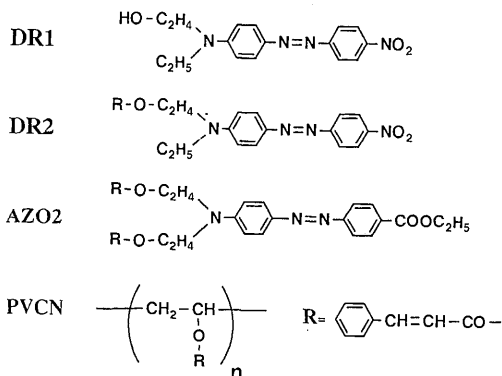


Fig. 1 Molecular structures of photo-crosslinkable polymer and azo dyes used in this work.

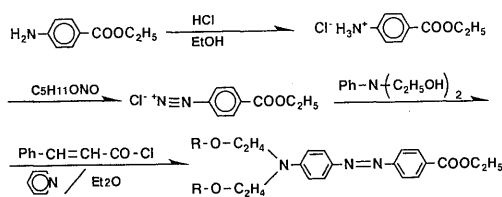


Fig. 2 Synthetic route of AZO2.

シナモイルクロリドとを反応させることにより合成した。AZO2 は N-フェニルジエタノールアミンと p-アミノ安息香酸エチルとをジアゾカップリングした後, さらにシナモイルクロリドと反応させることにより合成した。

### 2.2 測定系

試料としては, PVCN に対してアゾ色素を 10wt%

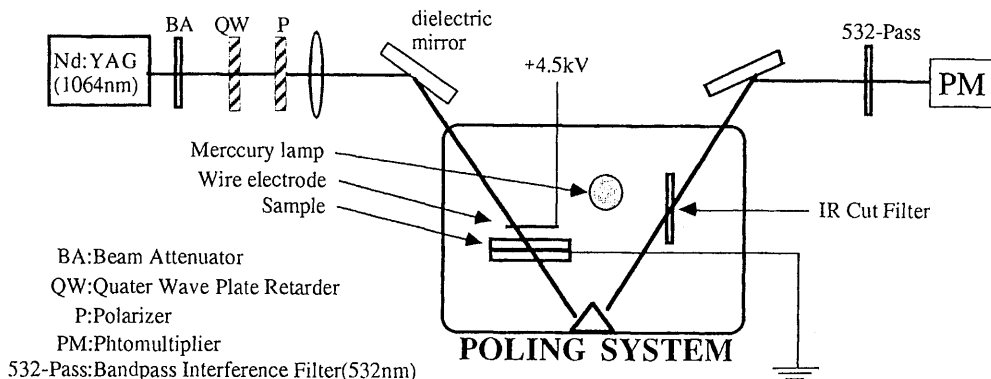


Fig. 3 Measuring apparatus for second-harmonic intensity.

加えたクロロホルム溶液から、ITO 基板上に膜厚  $2\mu\text{m}$  程度にスピコートした薄膜を用いた。作製された試料は、減圧下 (2torr)  $50^\circ\text{C}$  で数時間乾燥した後に測定に用いた。

ポーリングには、コロナポーリング法を用いた (Fig. 3)。ポーリング用上部電極としてはタングステンワイヤーを用い、下部電極としてはガラス基板上にコートされた ITO を用いた。電極間距離は  $1\text{cm}$  とし、上部電極に  $+4.5\text{kV}$  の直流電圧を印加することによりコロナ放電させポーリングを行った。また、光架橋用の光源としては  $100\text{W}$  の高圧水銀灯を用いた。

色素分子の電場配向及び配向緩和の挙動は、Nd: YAG レーザー ( $1064\text{nm}$ ) を試料に照射した際に観測される第二次高調波 ( $532\text{nm}$ ) の強度を測定することにより評価した。Fig. 3 に示すように、Nd: YAG レーザーのパルス光をポーリング装置に導入し、入射角  $45^\circ$  で試料に照射した。その際に発生する第二次高調波 (SH) を  $532\text{nm}$  の干渉フィルターで分光した後、光電子増倍管及びボックスカー積分器で検出した。これにより、色素分子のポーリング及び配向緩和を in situ で評価することが可能となった。

### 3. 光照射時及びポーリング時の色素劣化

本研究ではポーリング時に光架橋のために試料に高圧水銀灯からの光を照射するが、その際のポーリング電界及び光照射により色素の顕著な劣化が起こった。これを解決することが、定量的で再現性の良い実験結果を得るために重要であった。

まず光照射時の劣化について述べる。Fig. 4 a) は、AZO2 を  $10\text{wt}\%$  分散した薄膜における光照射前後の吸収スペクトルを示したものである。光照射前のスペクトルには、 $480\text{nm}$  付近と  $280\text{nm}$  付近に吸収が見られるが、これらはアゾベンゼン発色団及びシナモイル基の吸収にそれぞれ対応する。光照射後のスペクトルを見てみると、光照射によりシナモイル基の吸収が減少することから、シナモイル基が光反応 (光架橋) したことを確認できる。しかし、これとともにアゾベンゼン発色団に起因した吸収も減少している。これは明らかに光照射によりアゾ色素が劣化していることを示している。さらに照射を続けるとこの吸収は減少し続け、20分以上照射した場合には完全にアゾベンゼン発色団の吸収は観測されなくなった。高圧水銀灯は紫外領域だけでなく、アゾベンゼン発色団の吸収が

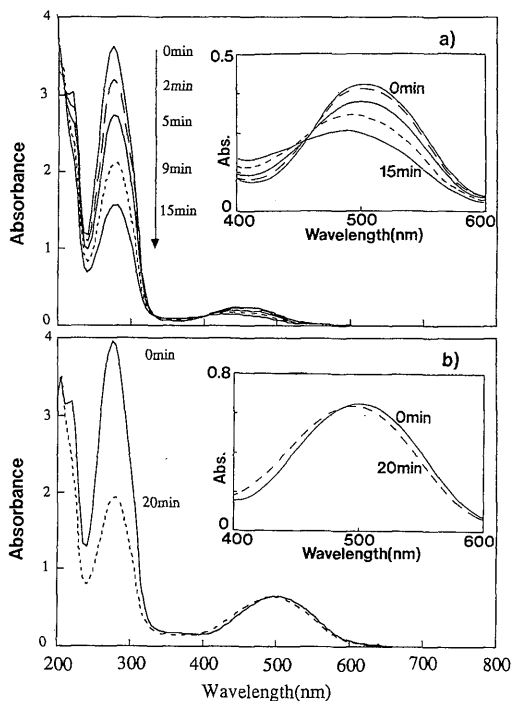


Fig. 4 Absorption spectra of PVCN films doped with azo dye before and after UV irradiation: a) PVCN doped with  $10\text{wt}\%$  AZO2 and b) PVCN doped with  $10\text{wt}\%$  AZO2 and  $2\text{wt}\%$  p-nitroaniline. A mercury lamp ( $100\text{W}$ ) was used for UV source. In a), Light from the mercury lamp was irradiated directly to the PVCN film. In b), UV light around  $370\text{nm}$  which passed through a bandpass filter was irradiated to the PVCN film.

存在する可視域にも強い輝線を有する。この輝線によりアゾベンゼン発色団も励起され、その結果、副反応が誘発され劣化につながったものと考えた。そこで、アゾベンゼン発色団の吸収が非常に小さい  $370\text{nm}$  付近にシナモイル基の光反応に関する増感効果を持つ p-ニトロアニリンを光増感剤として用い、紫外光透過フィルター (UV-D33S) を用いて  $370\text{nm}$  付近の紫外線 (主に  $365\text{nm}$  の輝線) のみを試料に照射し、光架橋反応を起こすことを試みた。その結果が Fig. 4 b) である。Fig. 4 b) は PVCN に対して AZO2 を  $10\text{wt}\%$ 、さらに光増感剤として p-ニトロアニリンを  $2\text{wt}\%$  加えた薄膜試料に、 $370\text{nm}$  付近の紫外光を照射した前後の吸収スペクトルである。紫外光照射によりシナモイル基に起因した吸収が減少しており、p-ニトロア

ニリンの増感効果によりシナモイル基の吸収のない 370nm 付近の紫外光照射によっても光反応が進むことが確認された。これに対し、アゾベンゼン発色団に起因した吸収はほとんど減少しておらず、色素の劣化が抑えられていることがわかる。このように p-ニトロアニリンを光増感剤として用いることにより、照射による劣化を抑制できることがわかった。

以上のような光に対する劣化対策を施した試料を用いてポーリングを試みたが、光を照射しないときでもポーリング電界の印加により色素の劣化が起こった。

Fig. 5 の破線は、PVCN に対して AZO2 を 10wt%, p-ニトロアニリンを 2wt% 分散した薄膜試料を、ガラス転移点以上の 70℃ でポーリングした際の第二次高調波強度の時間依存性を示したものである。

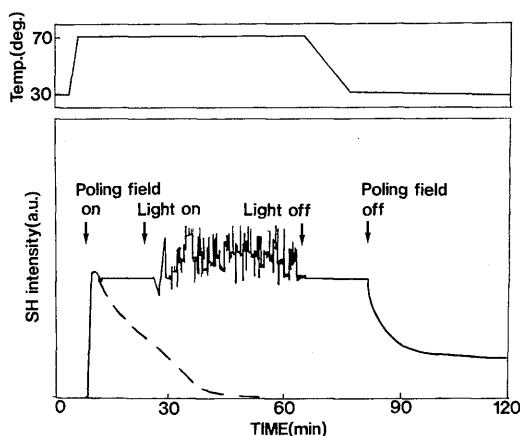


Fig. 5 Temporal profiles of second-harmonic intensity of PVCN film doped with AZO2 (10wt%) and p-nitroaniline (2wt%) as a photosensitizer during poling procedure (solid line; PVCN film covered with PMA thin film and broken line; PVCN film without PMA cover layer).

ポーリング電界を印加する前は第二次高調波は観測されないが、ポーリング電界を印加すると分子が非対称配向することに起因して、直ちに第二次高調波が観測された。しかし、この第二次高調波の強度はポーリング電界を印加し続けているにもかかわらず時間と共に減少していき、ついには観測されなくなった。この第二次高調波を示さなくなった試料を観察してみると、ポーリング電界が印加されていた領域のみアゾ色素特有の赤色が完全に脱色していた。このことは、ポーリ

ング電界印加により色素が劣化していることを示している。陽極からのコロナ放電の原因となる主なイオン種は  $H_3O^+$  であると言われているが<sup>10)</sup>、このイオン種と色素の反応が劣化の一つの原因と考えられる。またポーリングの際の試料温度はガラス転移点以上であり、イオン電流の流れ易い状態にある。そこへコロナ放電による高電界が印加され、 $H_3O^+$  等を主なキャリア源とする大きなイオン電流が流れて色素の電気的な分解を誘発した可能性も考えられる。実際にポーリング時に 10  $\mu A$  程度のかかなり大きな電流が試料内を流れていることを確認している。そこで我々はこの劣化を防ぐために、ガラス転移点の高い高分子の薄膜を保護層として試料上部に設けることを考えた (Fig. 6)。この

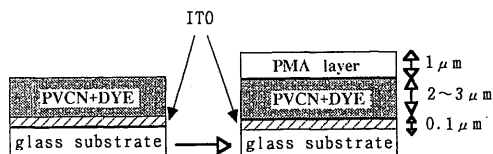


Fig. 6 Cross sections of samples used in this work.

保護層として用いられる高分子はガラス転移点が高いだけでなく、試料(色素薄膜)を溶解しない溶媒からスピコートできることが必要である。ここでは、ガラス転移点が 300℃ と高く、さらに水やアルコールに可溶性ポリメタクリル酸(PMA)を用いて保護層とした。この保護層を設けた試料でポーリングを行った結果が Fig. 5 に実線で示してある。ポーリング電界を印加すると第二次高調波が直ちに観測され、その強度はポーリング電界を印加し続けている限り減少せず、またポーリング電界を印加した状態で紫外光を照射しても第二次高調波強度はほとんど減少しなかった。以上のように、p-ニトロアニリンを光増感剤として用い、また、PMA 保護層を設けることにより色素の劣化が抑制され、定量的で再現性の良い実験結果が得られるようになった。

#### 4. 極性分子の配向緩和に対する光架橋の効果

Fig. 5 からわかるように、ポーリング電界を除去すると色素分子の配向が緩和し、ポーリング薄膜の光非線形性は時間とともに低くなっていく。ここでは、ポーリング電界除去後の色素分子の配向緩和に対する光架橋の効果を、Nd:YAG レーザーを照射した際の

第二次高調波強度を *in situ* で測定することにより評価した。ポーリングの温度は各試料のガラス転移点 (Table 1) 以上の 70°C とし、紫外光照射時間は 20 分とした。

**Table 1** Molecular hyperpolarizabilities ( $\beta$ ) of AZO dyes and glass transition temperature ( $T_g$ ) of PVCN films doped with AZO dyes (10wt%)

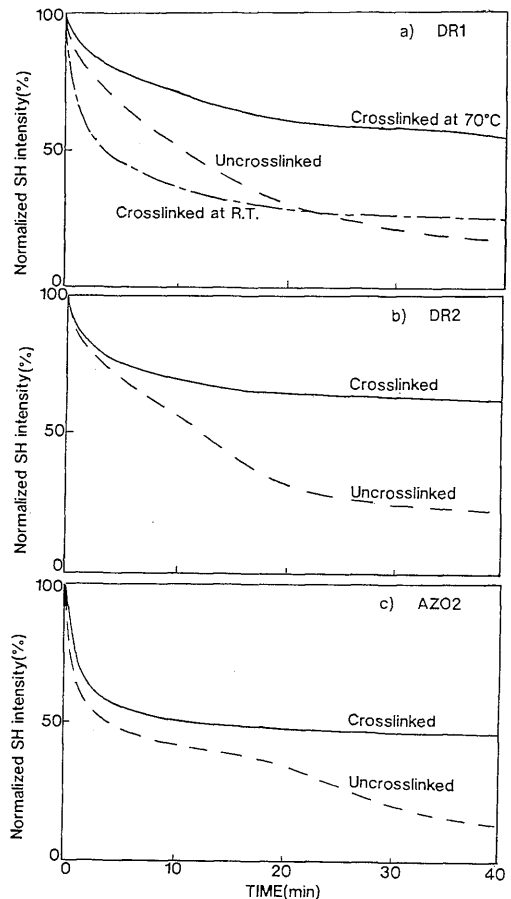
Compound	$\beta$ <sup>a)</sup> ( $10^{-30}$ esu)	$T_g$ (°C)
DR1	480	57
DR2	453	53
AZO2	166	45

a) The values of  $\beta$  were calculated according to the two-level model.

まず、高分子媒体のみが光架橋される PVCN に DR1 を分散した系の、ポーリング電界除去後の第二次高調波強度の時間依存性を Fig. 7 a) に示す。ここでは、Fig. 5 におけるポーリング電界除去直後の SH 強度を 100% として規格化して比較している。実線はポーリング・光架橋とも 70°C で行い室温 (28°C) で電界を除去したもの、一点鎖線は 70°C でポーリングを行い電界を印加したまま試料温度を室温まで下げた後に光照射を行い電界を除去したもの、破線は 70°C でポーリングし光照射を行わずに室温で電界を除去したものである。

70°C で光架橋したものの (実線) と光架橋しなかったもの (破線) を比較すると、70°C で光架橋したものは電界を除去して 40 分後も 50% 以上の SH 強度を維持しているが、光架橋をしなかったものは 20% 以下であり、光架橋により色素分子の配向緩和が抑制されていることがわかる。しかし、光架橋したものでも完全に配向が固定されたわけではなく徐々に SH 強度が減少しているのがわかる。これは光架橋が高分子間だけで起こり、色素がその架橋構造に取り込まれないためであると考えられる。

次に 70°C で光架橋したものの (実線) と室温で光架橋したものの (一点鎖線) とを比較すると、室温で光架橋をしたものの SH 強度は 20% 以下になっており、室温で光架橋をした場合、配向緩和の抑制に効果的でないことがわかる。これはガラス転移点以下の温度では高分子主鎖の運動が凍結されており、そのためシナモイル基の動きも抑制され光架橋反応が効率良く進行し



**Fig. 7** Temporal profiles of normalized second-harmonic intensity of PVCN films doped with azo dye after poling field was removed: a) DR1, b) DR2, and c) AZO2. Solid and broken lines show profiles of crosslinked and uncrosslinked films. Dashed-and-dotted line in a) shows a profile of PVCN film crosslinked at room temperature.

ないためと考えられる。光架橋反応を効率良く進め配向緩和の抑制を効果的に行うためには、ガラス転移点以上で紫外光照射をすることが重要である。

Fig. 7 b) および c) にシナモイル基を有するアゾ色素 DR2, AZO2 を分散した試料のポーリング電界除去後の SH 強度の時間依存性を示す。いずれの試料においても光架橋によって SH 強度の減少が抑えられており、配向緩和が抑制されたことが確認された。また光架橋をしたいずれの試料においても、電界除去直

後の約10分程度の間には急激なSH強度の減少がみられている。これは光架橋されなかった色素や、光架橋されても配向を固定しうるほど十分に小さい自由体積を有する環境になかった色素の配向が緩和しているためと考えられる。

光架橋した三種類の試料を比較したものを Fig. 8 に示す。DR1 の場合、光架橋により配向緩和は抑制されるものの、分子が高分子鎖に取り込まれていないため徐々にSH強度が減少し続け、配向は固定されなかった。これに対して、シナモイル基を有するDR2 や AZO2 を分散した試料では、電界除去直後には急激なSH強度の減少がみられるものの、30分以上

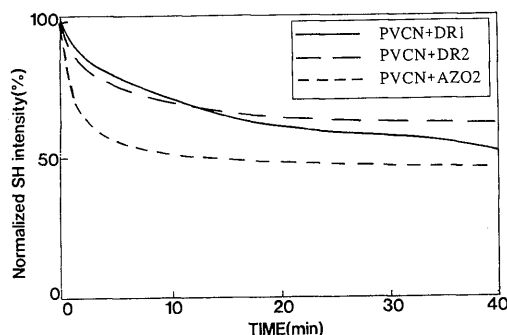


Fig. 8 Temporal profiles of normalized second-harmonic intensity of crosslinked PVCN films at room temperature after poling field was removed: solid line; DR1, broken line; DR2, and dashed-and-dotted line; AZO2.

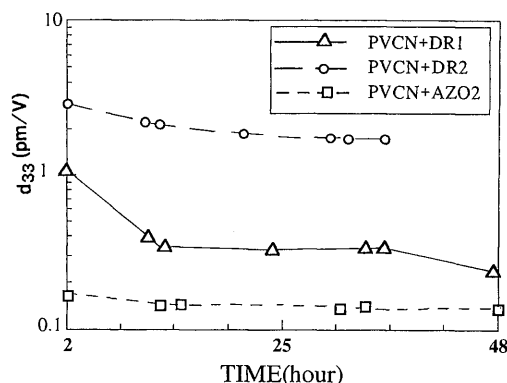


Fig. 9 Temporal behaviour of second-order nonlinear optical coefficient ( $d_{33}$ ) of poled photo-crosslinked PVCN films at room temperature: open triangle; DR1, open circle; DR2, and open rectangle; AZO2.

時間が経過するとほとんどSH強度の減少はみられなくなる。これは色素が高分子鎖に取り込まれ有効に配向が固定されたことを期待させる結果である。

そこでさらに長時間にわたり配向緩和の様子を調べた。その結果を Fig. 9 に示す。ここでは、メーカーフリンジ法により各試料の二次非線形光学定数  $d_{33}$  を測定し、ポーリング電場除去2時間後からの  $d_{33}$  値の時間依存性を示している。 $d_{33}$  と分子の平均的な配向角  $\theta$  及び分子超分極率  $\beta$  の間には  $d_{33} \sim \beta \langle \cos^3 \theta \rangle$  といった関係があり、分子の配向性が高いほど、また  $\beta$  の値が大きいほど、 $d_{33}$  の値は大きくなる。

まず DR1 を分散した試料を見てみると、Fig. 8 の結果と同様に時間と共に  $d_{33}$  の値は減少しており配向が緩和しているのがわかる。また DR2 を分散した試料においても、 $d_{33}$  の値がわずかではあるが減少しているのがわかる。短時間の観測では配向は固定されたように見えたが、長時間の観測ではかなりゆっくりではあるが配向が緩和していることが示された。これに対して AZO2 を分散した試料においては、その値は時間には依存せず一定であることがわかる。(  $d_{33}$  の絶対値が他の試料と比べ小さくなっているが、これは分子自身の分子超分極率  $\beta$  の値や双極子モーメントが他の二つの色素に比べて小さいためと考えられる。) 以上より、光架橋性の置換基を多く導入した色素ほど配向が固定され易いことが確認された。

## 5. ま と め

光架橋性高分子 PVCN を高分子媒体とし、三種のアゾ色素からポーリング膜を作成し、第二次高調波発生による配向緩和の評価から以下のことを明らかにした。

1) 照射時及びポーリング電界印加時に色素の劣化が認められたが、p-ニトロアニリンを光増感剤として用いること、及び PMA 薄膜を保護層として用いることによりその劣化を抑えることができた。

2) 光架橋反応により配向緩和を抑制することができた。また光架橋はガラス転移点以上の温度で行う方が、配向緩和の抑制に効果的であった。

3) 光架橋による配向緩和の抑制効果はシナモイル基を多く導入したアゾ色素においてより顕著であった。

今後、

- より  $\beta$  値の高い分子を用いる。

- より効果的に配向を固定化するための置換基の数や位置等の分子構造と配向緩和との関係についてさらに検討する。
- より配向を高めるためのポーリング条件を確立するなどの試料作製条件の最適化により、光架橋を利用して配向を十分に固定化し、しかも高い非線形光学定数を有する材料が得られるものと考えられる。

### 参 考 文 献

- 1) 水谷, 清水編, “非線形光学のための有機材料”, 日本化学会, 1992, p 56.
- 2) J. W. Wu, J. F. Valley, S. Ermer, E. S. Binkley, J. T. Kenney, G. F. Lipscomb, and R. Lytel, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 255 (1991).
- 3) M. Stahelin, D. M. Burland, M. Ebert, R. D. Miller, B. A. Smith, R. J. Twieg, W. Volksen, and C. A. Walsh, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1626 (1992).
- 4) O. Sugihara, S. Kunioka, Y. Nonaka, R. Aizawa, Y. Koike, T. Kinoshita, and K. Sasaki, *J. Appl. Phys.*, **70**, 7249 (1991).
- 5) M. Eich, B. Reck, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and G. C. Bjorklund, *J. Appl. Phys.*, **66**, 3241 (1989).
- 6) D. Jungbaner, B. Reck, R. Twieg, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and J. D. Swalen, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2610 (1990).
- 7) L. Yu, W. Chan, S. Dikshit, A. Bao, Y. Shi, and W. H. Steier, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1655 (1992).
- 8) B. K. Mandal, Y. M. Chen, J. Y. Lee, J. Kumar, and S. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2459 (1991).
- 9) B. K. Mandal, J. Y. Lee, X. F. Zhu, Y. M. Chen, E. Prakeenavincha, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Synthetic Metals.*, **41-43**, 3143 (1991).
- 10) R. B. Comizzoli, *J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. Tech.*, **134**, 424 (1987).