

バナジルフタロシアニン薄膜の形態と  
非線形光学特性に関する研究

中野寛之

# 目次

第1章 序論	1
1-1 緒言	1
1-2 有機薄膜の作製に関する従来の研究	2
1-2-1 薄膜作製技術	2
1-2-2 有機薄膜の成長	3
1-2-2-1 薄膜成長過程	3
1-2-2-2 蒸着による結晶成長過程	4
1-2-3 非線形光学効果	5
1-3 本研究の目的	5
1-4 本論文の概要	6
参考文献	
第2章 本研究で用いた実験材料	8
2-1 フタロシアニン類	8
2-1-1 フタロシアニン	8
2-1-2 ターシャリブチルバナジルフタロシアニン ((t-Bu) <sub>n</sub> VOPc)の合成	11
2-2 アルカリハライド基板	12
2-3 高分子系材料	16
2-3-1 ポリメタクリル酸メチル (PMMA)	16
2-3-2 ポリカーボネート (PC)	18
2-3-3 ポリイミド (PI)	21
参考文献	
第3章 本研究で用いた薄膜作製法及び有機薄膜評価法	24
3-1 ホスト-ゲスト膜作製法	24
3-2 分子線エピタキシー (MBE) 法	25
3-3 有機ガス処理法	28
3-4 可視・紫外光電分光光度計	29
3-5 走査型電子顕微鏡 (SEM)	31
3-6 メーカ・フリンジ測定装置	32
3-7 原子間力顕微鏡 (AFM)	33
3-8 エリプソメータ (偏光分光計)	36
参考文献	
第4章 ホスト-ゲスト非線形光学薄膜の評価	40
4-1 緒言	40

4-2	コロナ帯電処理法、熱処理法および有機ガス処理法の配向改善効果	41
4-3	PMMA-(t-Bu) <sub>4</sub> VOPc膜とPMMA-(t-Bu) <sub>1.45</sub> VOPc膜の比較検討	45
4-4	PMMA-(t-Bu) <sub>1.45</sub> VOPc膜の膜厚依存性	49
4-5	PMMA-(t-Bu) <sub>1.45</sub> VOPc膜の有機ガス処理時間依存性	52
4-6	PMMA-(t-Bu) <sub>1.45</sub> VOPc膜とPC-(t-Bu) <sub>1.45</sub> VOPc膜の比較検討	57
参考文献		

## 第5章 分子線エピタキシー(MBE)法により作製された VOPc蒸着膜の評価 6 2

5-1	緒言	62
5-2	有機ガス処理されたVOPc蒸着膜の評価	64
5-2-1	有機ガス処理されたVOPc蒸着膜の相転移	64
5-2-2	ガラス基板上に作製されたVOPc蒸着膜との比較検討	75
5-2-3	有機ガス処理されたVOPc膜の表面観察	79
5-3	Anneal処理されたVOPc蒸着膜の評価	84
5-3-1	KBr基板上におけるVOPc薄膜の初期堆積機構	84
5-3-2	異なる基板上に形成されたVOPc結晶の形態	90
5-3-3	Anneal処理による大形VOPc単結晶の作製	96
5-3-4	Anneal処理法と有機ガス処理法の比較検討	103
5-4	ポリイミド基板上に作製されたVOPc蒸着膜の評価	107
5-4-1	異なる基板温度で作製したVOPc/PI膜の相構造	107
5-4-2	コロナ帯電処理したPI基板上に作製されたVOPc膜の評価	110

参考文献

## 第6章 総括 1 1 5

6-1	緒言	115
6-2	本研究により得られた知見及び課題	115
6-3	本研究の工学的意義	117
6-4	本研究における今後の展望	118

参考文献

## 謝辞 1 2 0

## 本研究に関する業績 1 2 1

# 第1章 序論

## 1-1 緒言

非線形光学材料は、レーザの強電界下で2次以上の非線形応答性を示す材料であり、現象的には周波数変換、発振、スイッチングなど、数多くの光学効果をもたらすことから、将来の“光コンピュータ”の基幹材料として期待されている。これまで、無機強誘電体系材料を中心に研究開発がなされてきたが、有機材料に、従来の無機結晶に比べ幾多の有望性（より大きな非線形光学感受率、より高速の応答、より低いスイッチングしきい値、分子設計の多様性など）が明確にされて<sup>1)</sup>以来、有機非線形光学材料分野に有機化学者や高分子化学者、さらには物理学者らからの関心が集まっている。

有機非線形光学材料の中でも、とりわけ「色素」と呼ばれる一群の化合物が注目を集めている。色素は長い共役 $\pi$ 電子系から構成されており、また多くの場合、分子内電荷移動構造をとるので、興味ある電子的、光学的挙動が期待できる。特にバナジルフタロシアニン (VOPc) などのフタロシアニン系化合物は合成が比較的容易であり、耐熱性、耐光劣化性、耐候性、耐薬品性などの使用特性の面で優れている<sup>2)</sup>ため、実用化に耐え得る有機材料として活発に研究が行われている。フタロシアニン (Pc) は、1907年に A. Brown らによって発見され、1934年には I. M. Listead ら<sup>3)</sup>が Pc の合成に成功した。

光コンピュータの実現には、これら有機非線形光学材料を薄膜化する技術が必要不可欠である。有機薄膜化技術は、ウェットプロセスとドライプロセスとに大別できる。ウェットプロセスによって作製される薄膜の一つにホスト-ゲスト膜がある。ホスト-ゲスト膜とは、ホストポリマー（高分子）中に非線形光学材料（ゲスト分子）を分散させた樹脂分散系の膜の一種で、高い非線形光学感受率をもつと同時に、高分子の特徴（高い力学的強度や柔軟性など）を併せ持つことから、光導波路などへの応用が期待されている。また、ドライプロセスによって作製される薄膜の代表的なものでは真空蒸着膜が挙げられる。特に、超高真空中で蒸着を行う分子線エピタキシー (MBE) 法は、近年注目され、活発な研究が行われている。真空蒸着膜は、膜厚をナノオーダーで制御できることや高純度な膜を得られることから、光メモリや波長変換素子への応用が期待されている。

## 1-2 有機薄膜の作製に関する従来の研究

### 1-2-1 薄膜作製技術

有機薄膜作製法は、溶媒に溶解させた分子を液相から製膜するウェットプロセスによるものと、真空中で蒸発・昇華した分子を気相から製膜するドライプロセスによるものに大別される。ウェットプロセスによる製膜では比較的簡単な装置が使われるがドライプロセスによる製膜では真空装置が必要になり、大掛かりとなる。次に、薄膜作製法の代表的な方法<sup>4)</sup>をまとめる。

#### (1) ウェットプロセスによる薄膜作製法

- ・キャスト法  
溶液を基板上に塗布する方法。
- ・スピコート法  
有機溶媒に溶解した分子を高速回転させた基板上に滴下し、薄膜化する方法。
- ・ラングミュア-ブロッジェト (LB) 法  
水面に展開した両親媒性分子の単分子膜を固体表面に転写する方法。
- ・化学吸着・化学結合法  
トリメチルシリル基及び水酸基を有する化合物を固体表面に化学吸着させ単分子膜とし、その後、重合などにより層間に共有結合を導入する方法。
- ・電極重合法  
電極表面に電解により重合膜を析出させる方法。

#### (2) ドライプロセスによる薄膜作製法

- ・分子線エピタキシー (MBE) 法  
超高真空 ( $\sim 10^{-8}$  Pa) において分子線により製膜する方法。一般的には、エピタキシーを利用して薄膜中の分子の配列、配向制御を行う。
- ・真空蒸着 (PVD) 法  
抵抗加熱により蒸発・昇華させた分子を真空中 ( $\sim 10^{-4}$  Pa) で製膜する方法。
- ・蒸着重合法  
重合反応の可能な官能基を有する二種の化合物を交互に蒸発・昇華させ、基板上で反応させることにより重合膜とする方法。
- ・イオン・プレーティング (IP) 法  
抵抗加熱により蒸着した分子を不活性ガスのプラズマ中を通過させ、基板表面での拡散・重合を加速する方法。
- ・クラスターイオンビーム (ICB) 法  
蒸発した分子をクラスター化し、電子ビームにより電荷を与えて加速し、基板表面での分子の拡散を増加させる方法。
- ・化学気相成長 (CVD) 法  
気化した分子を輸送し、熱勾配を設けた固体表面に凝縮させる方法。

## 1-2-2 有機薄膜の成長

### 1-2-2-1 薄膜成長過程

薄膜成長過程の理論的取り扱いには Volmer、Weber ら以来多くの人によって展開され、種々の理論やモデルが提唱されているが、現在においてもまだ完成には至っていない。ここでは、代表的な3つのモデル<sup>5)</sup>についてまとめる。

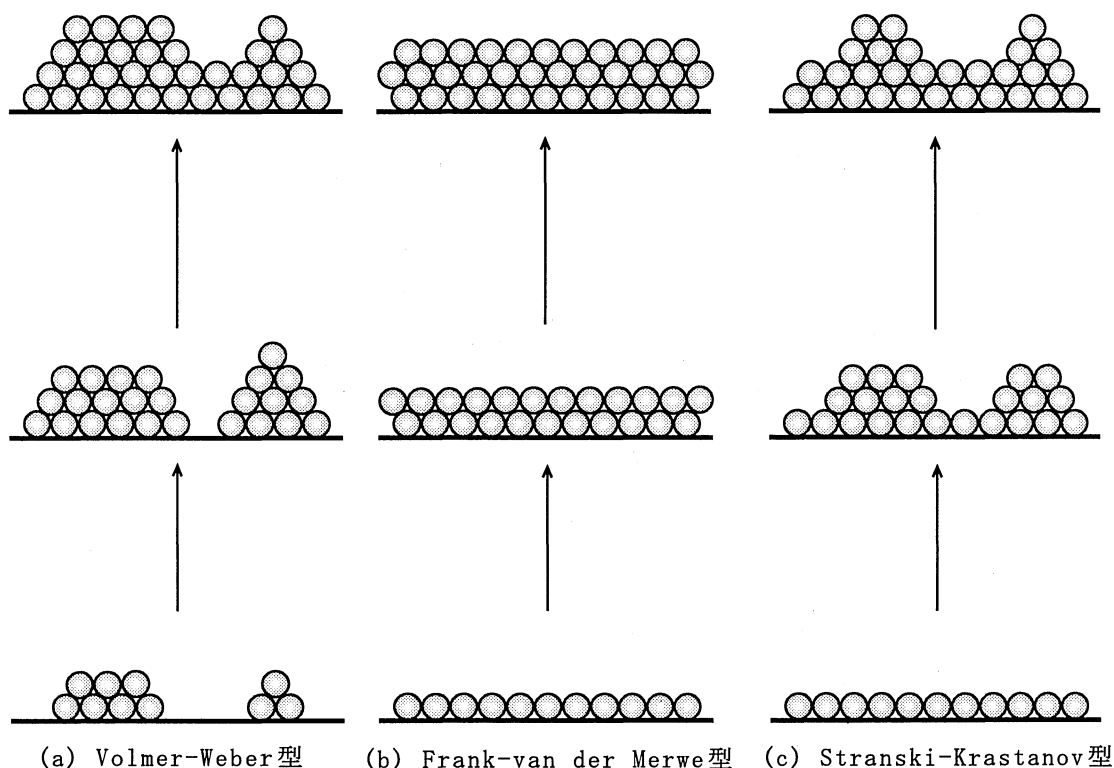


図 1-1 薄膜成長過程モデル

図 1-1 (a)は Volmer-Weber 型と呼ばれるもので、基板上で複数個の分子が凝集して核 (nucleus) をつくり、飛来分子が次々に核に集まって核が 3 次元的に成長する。そして、蒸着とともに核が成長、さらに合体することで薄膜を形成していく。蒸着膜の多くはこの様式で薄膜が形成される。蒸着分子と基板表面間より蒸着分子どうしの相互作用が強い場合にこの成長モデルをとる。図 1-1 (b)は Frank-van der Merwe 型と呼ばれるもので、飛来分子が基板表面を一様に覆い (2 次元成長)、単分子層を逐次形成し成長する。金属や半導体の場合にこのような単層成長 (monolayer overgrowth) となる。この成長モデルは基板と蒸着分子間の相互作用が強い場合に起こりやすい。図 1-1 (c)は Stranski-Krastanov 型と呼ばれるもので、まず、層状 (単層あるいは数層) に薄膜が成長した後、この上に 3 次元核が生成して成長する。このモデルは Volmer-Weber 型と Frank-van der Merwe 型の複合型といえる。

## 1-2-2-2 蒸着による結晶成長過程

蒸着による結晶成長過程についても、薄膜の成長過程と同様に多くの議論が行われているが、未だ解明には至っていない。ここでは Y. Tanabe らによって提案されているモデル<sup>6)</sup> (図1-2) をもとにして説明する。

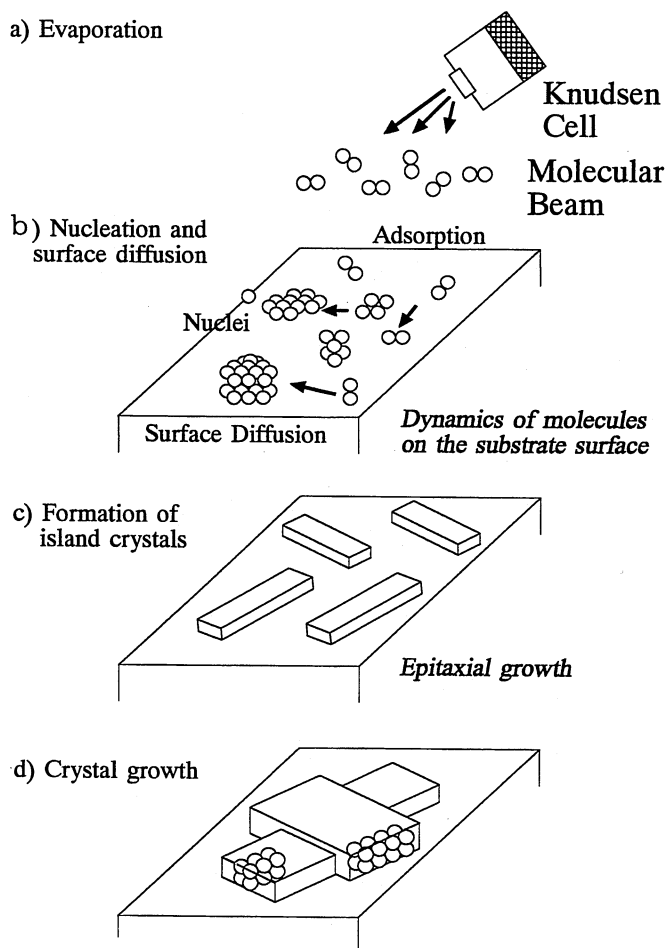


図1-2 蒸着による結晶成長モデル<sup>6)</sup>

蒸着による結晶成長は、まず、蒸発源から飛来した分子が基板上で表面拡散をする。その拡散分子は単独でいる間は不安定であり、ある滞留時間の後再蒸発する。しかし、表面拡散中に他の分子と衝突し、結合すると、蒸着分子と基板との結合エネルギーが増し、再蒸発しにくくなる。それにより分子が凝集して結晶核 (critical nucleus) を形成する。そこへ更に、蒸着源から飛来した分子が次々に核へ集合→結合していくことで3次元的に結晶が成長していく。

### 1-2-3 非線形光学効果

非線形光学効果とは、レーザのような強い光を媒質中に入射した際、光の電界の2乗、3乗という高次の項に比例する分極成分が発生することにより生じる光学現象<sup>7)</sup>のことである。非線形光学効果の枠組みは、通常、非線形光学感受率により与えられる。光の周波数が媒質の共鳴周波数と十分に異なる場合には、媒質の分極  $P$  は光電界  $E$  により

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} EE + \epsilon_0 \chi^{(3)} EEE + \dots \quad (1.1)$$

あるいは、

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + 2dEE + 4\chi^{(3)} EEE + \dots \quad (1.2)$$

のように記述される。ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $\chi^{(1)}$  は線形感受率、 $\chi^{(n)}$  ( $n \geq 2$ ) は非線形感受率、 $d$  は2次の非線形応答を表す  $d$  係数である。上式の右辺第1項目は線形応答に対応し、この場合には媒質の屈折率  $n$  と  $\chi^{(1)}$  との間には  $n^2 = 1 + \chi^{(1)}$  の関係がある。典型的な光学材料の  $\chi^{(1)}$  は1のオーダーなので  $n$  は同様に1のオーダーとなる。一方、上式の右辺第2項以下は媒質の非線形応答を表し、特に  $\chi^{(2)}$  (あるいは  $d$ ) と  $\chi^{(3)}$  により特徴づけられる非線形応答は多くの興味ある非線形光学現象を生み出す。

2次の非線形光学効果<sup>7)</sup>を挙げると、第2高調波発生(周波数通倍)や和・差周波数発生、あるいはパラメトリック増幅・発振などがあり、これらはレーザ光の波長変換に応用されている。また、媒質の屈折率が電界に比例して変化するポッケルス(Pockels)効果(線形電気光学効果)は、光変調器や光偏光器などへ応用されている。一方、3次の非線形光学効果<sup>7)</sup>では、第3次高調波発生、誘導ラマン(Raman)散乱、誘導ブリュアン(Brillouin)散乱、光カー(kerr)効果、位相共役波発生、自己収束効果などの現象があり、これらは波長変換、超高速光変調・光スイッチング、光双安定素子、位相共役鏡などへ応用されている。

### 1-3 本研究の目的

金属フタロシアニンの光・電子機能<sup>2)</sup>は、分子相互の空間的配置により、著しい変化をする。逆に言えば、分子の配列を最適化することで、より高次の機能が発現する可能性を秘めている。したがって、金属フタロシアニン系材料を用いた光コンピュータの実現には分子レベルで空間配列を制御しながら、分子集合体を形成していく技術の確立が極めて重要となる。

本研究の目的は、有機非線形光学材料(VOPcおよび(t-Bu)nVOPc)の配列を制御する手法の確立にある。

ホストゲスト膜は、高い非線形光学感受率を示すが、その実用化に大きな障害となっているのが配向緩和による経時劣化(非線形光学感受率の低下や使用温度範囲の限定など)である。本研究では、これを克服するために従来盛んに研究されてきたポーリン



グ法や熱処理法によって配向を制御するのではなく、有機ガスによって配向を制御する方法を研究した。具体的には、ホストポリマーにポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ゲスト色素にターシャリブチルバナジルフタロシアニン ((t-Bu)nVOPc) を用いて作製した PMMA-(t-Bu)nVOPc ホスト-ゲスト非線形光学薄膜に有機ガス処理を行い、それに伴うゲスト色素の配向改善や膜の非線形光学特性について検討する。

VOPc 蒸着膜を光エレクトロニクス素子へ応用するためには、エピタキシー成長膜のような光学的に優れた分子配列を有する膜の作製が重要である。しかし、製膜途中にミスフィットが発生することから、その作製は容易ではない。そこで本研究では、VOPc 蒸着膜を有機ガスで処理をするという蒸着膜に対してはこれまで用いられなかった手法によって、エピタキシー成長させた VOPc 膜の作製を試みた。

また一方、VOPc を単結晶化させることができればその応用範囲が格段に広がる。しかし、VOPc は昇華性を持つことや有機溶剤に対して難溶性であることから、融液や溶液からの結晶成長が困難である。これまでの当研究室による研究によって、KBr 基板上に真空蒸着した VOPc 薄膜を Anneal 処理することで VOPc 単結晶が得られること<sup>8)</sup>がわかっている。そこで本研究では、蒸着条件や Anneal 処理条件を工夫することで、より大きな VOPc 単結晶の作製を目指した。

これまでにアルカリハライド基板上や金属基板上の有機薄膜を研究した報告<sup>1), 6), 8)</sup>はあるが、高分子基板上に有機薄膜を作製し研究した例<sup>9)</sup>は少ない。そこで本研究では、高分子材料の中でも耐熱性、耐光劣化性、耐薬品性に優れているポリイミド (PI) フィルム上に VOPc 蒸着膜を作製し、その膜構造や非線形光学特性について検討を行った。

## 1-4 本論文の概要

本論文は全6章から構成されており、第1章では、本論文の位置づけとして目的を述べた。また、従来の薄膜作製技術や非線形光学効果について概観した。第2章では、本研究で用いた実験材料について、その特徴や特性を概説した。第3章では、本研究に用いた薄膜作製法と有機薄膜評価法について、その装置と測定理論を概説した。第4章では、ホスト-ゲスト非線形光学薄膜の評価について述べた。具体的には、PMMA-(t-Bu)nVOPc 膜に有機ガス処理を施し、それに伴うゲスト色素の配向の変化や非線形光学特性について検討した。第5章では、分子線エピタキシー法により作製された VOPc 蒸着膜の評価について述べた。具体的には、KBr 基板上に作製した VOPc 蒸着膜に対する有機ガス処理効果、Anneal 処理による大形 VOPc 単結晶の作製、ポリイミド基板上に作製した VOPc 蒸着膜の相構造について検討した。そして第6章は、本論文の総括である。

## 参考文献

- 1) 中西八郎, 他: 新・有機非線形光学材料 I, シーエムシー (1991)

- 2) 田中正夫, 他: フタロシアニン, ぶんしん出版 (1991)
- 3) I. M. Linstead et al.: *J. Chem. Soc.*, 1016 (1934)
- 4) 加藤政雄, 他: 有機非線形光学材料, シーエムシー (1985)
- 5) 吉田貞史: 薄膜, 培風館 (1990)
- 6) Y. Tanabe et al.: 物質工学工業技術研究所報告, **2**, 2, 243 (1994)
- 7) 富田康生, 他: 速解 光サイエンス事典, オプトロニクス社, 232 (1998)
- 8) A. Maeda et al.: *J. Cryst. Growth*, 201/202, 1073 (1999)
- 9) 相馬崇宏, 他: 電学論, **121- C**, No. 7, 1171 (2001)

## 第2章 本研究で用いた実験材料

### 2-1 フタロシアニン類

#### 2-1-1 フタロシアニン

フタロシアニン (Phthalocyanine : Pc) は図 2-1 (a) に示す無金属フタロシアニン ( $H_2Pc$ ) と図 2-1 (b) に示す  $H_2Pc$  の二個の水素原子を金属イオンで置換した金属フタロシアニン (MPc) からなり、図 2-1 (c) に示すポルフィリン (Porphyrin) 類の基本骨格であるポルフィンの構造に類似している。そして、フタロシアニン系化合物は合成が比較的容易であり、耐熱性、耐光劣化性、耐候性、耐薬品性などの使用特性の面で優れているため、電子材料や触媒として実用化に耐え得る有機材料として活発に研究が行われている。例えば電子写真感光体のように、重要な有機材料として実用化されているものもある。

有機分子の場合、結晶化条件によっていくつかの異なる結晶系をとることが知られている。フタロシアニンにおいては、最安定型といわれる  $\beta$  型、準安定型といわれる  $\alpha$  型に加え、その中間にも多くの準安定状態の結晶型が存在する。

また、MPc の光学的吸収スペクトル (電子スペクトル) には二つの特徴的な吸収バンドがあり、一般に波長 : 300~400nm 付近を B-バンド<sup>1)</sup> と呼び、600~800nm 付近を Q-バンド<sup>2)</sup> と呼ぶ。Q-バンド領域の光学的吸収は  $\pi-\pi^*$  遷移に起因する吸収<sup>1)</sup> であり、分子の配向、パッキング等の局所構造に強く依存する。MPc の電子状態に対する中心金属原子の影響は小さいが、分子パッキングに対して大きな影響を及ぼす。したがって、Q-バンドは熱的あるいは溶媒処理に伴う相転移のプロブとして多くの研究がなされている。

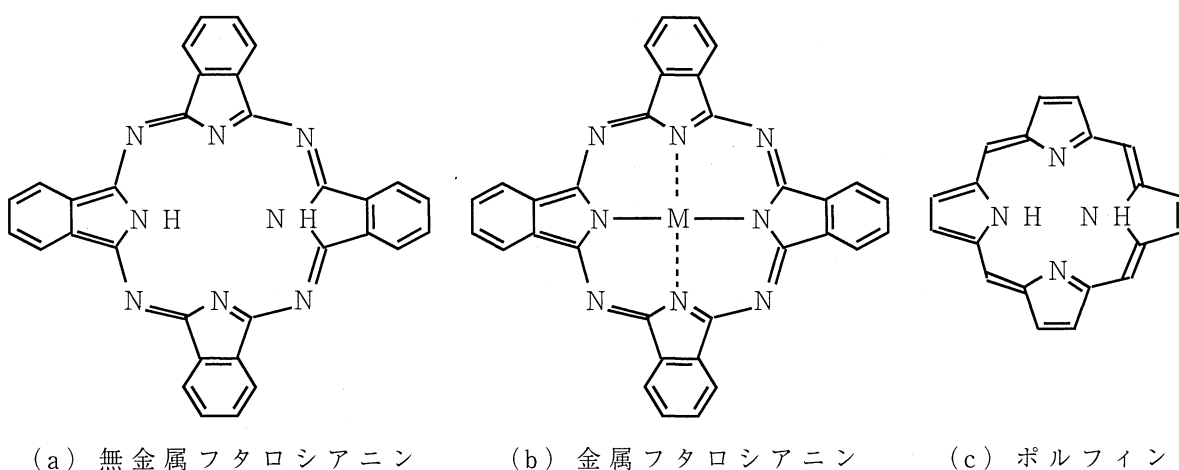


図 2-1 (a)・(b) フタロシアニン分子、(c) ポルフィン分子の化学構造

次にMPcの代表的な配位構造を文献<sup>2)</sup>から図2-2にまとめる。(a)はH<sub>2</sub>やアルカリ金属Pcの構造である。(b)が最も一般的な2価金属Pcの構造であり、平面4配位構造となっている。ただし他の配位子の存在により(c)や(d)の構造に変化する場合もある<sup>3),4)</sup>。(c)は3価金属MPcやTiOPcなどの構造である。中心金属はフタロシアニン骨格の平面から浮き上がっており、ピラミッド5配位構造となっている。(d)はSnやSi等4価金属MPcの一般的構造である。ランタニド金属やアクチニド金属のMPcは(e)に示すサンドイッチ型8配位構造をとる。

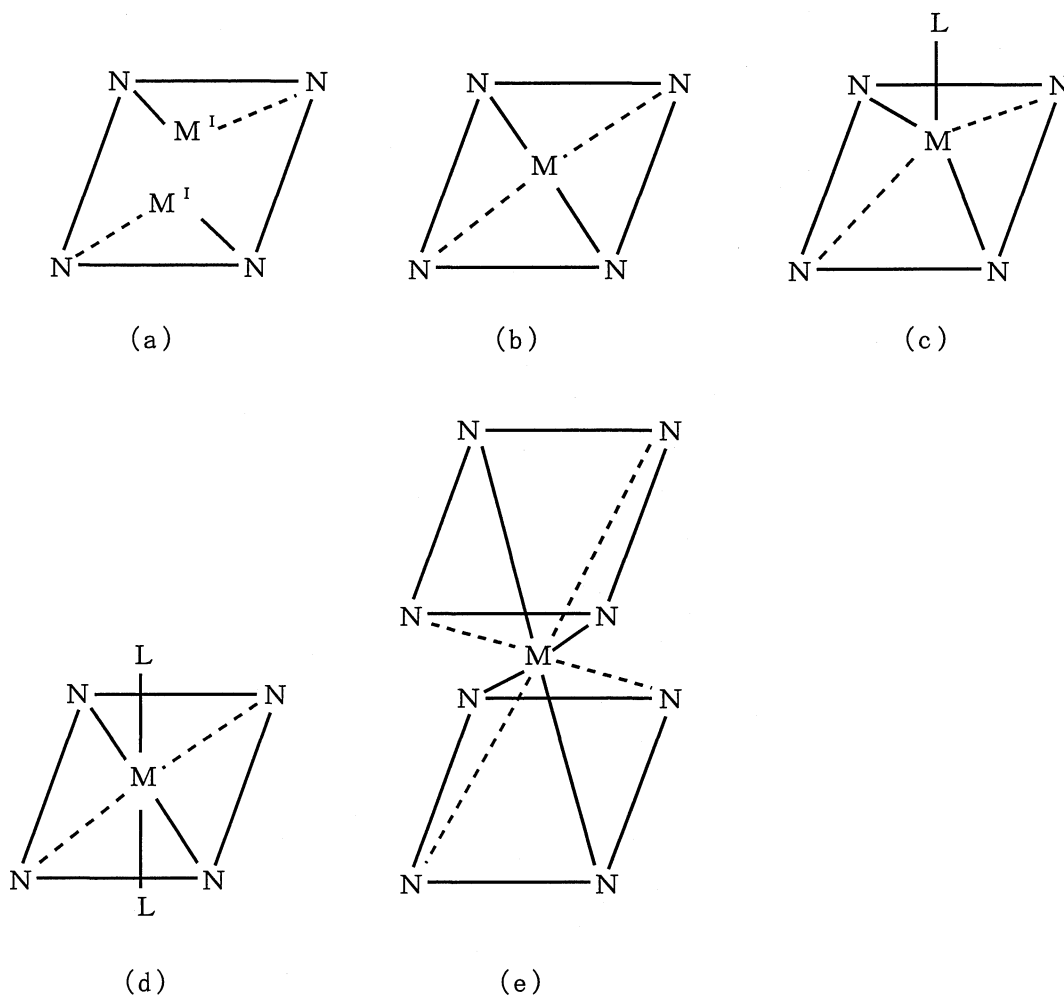


図2-2 フタロシアニン化合物の代表的配位構造

本研究で用いたバナジルフタロシアニン分子(VOPc)の分子構造図を図2-3に示す。VOPcは図2-2(c)で示したように中心金属がフタロシアニン骨格の平面から浮き上がっているピラミッド5配位構造を有し、電荷移動準位の形成に大きく寄与する<sup>5)</sup>と指摘されている。

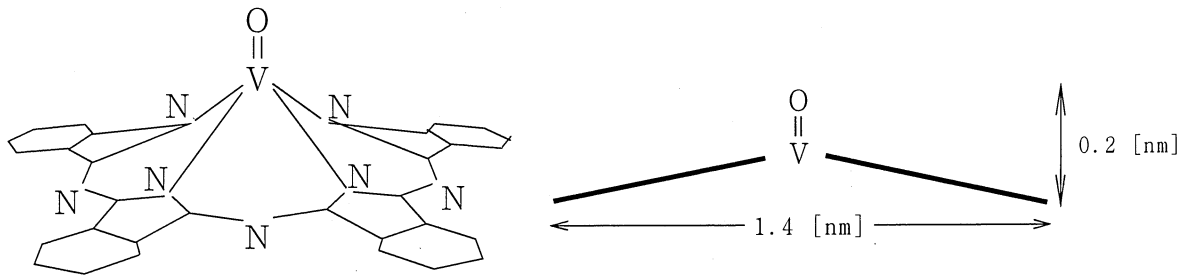


図 2-3 バナジルフタロシアニン分子の構造構成図

また、VOPcは疎水性のため、有機溶媒等に溶解しない。そこで、ホスト-ゲスト薄膜の製膜においては、VOPcにブチル基を置換し、親水性を持たせたターシャリブチルバナジルフタロシアニン ((t-Bu)nVOPc) を用いた。(t-Bu)nVOPcの分子構造図を図 2-4 に示す。

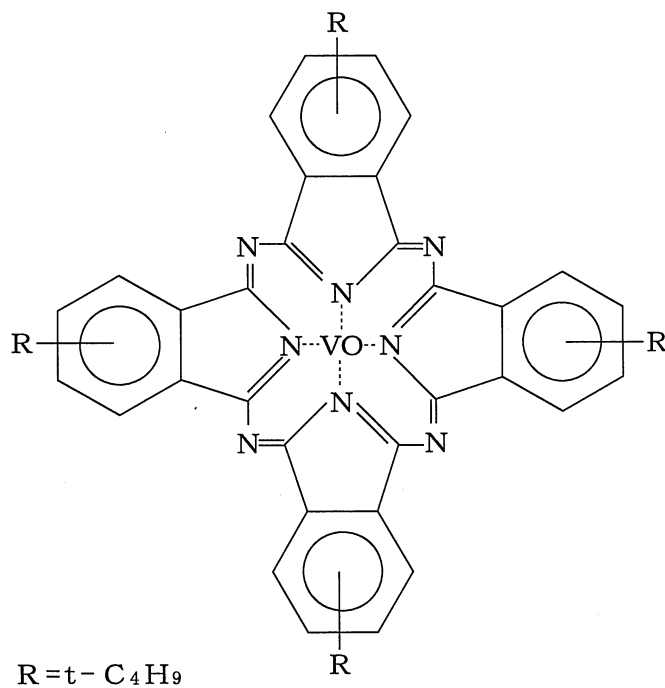


図 2-4 ターシャリブチルバナジルフタロシアニン ((t-Bu)nVOPc) の分子構造図

## 2-1-2 ターシャリブチルバナジルフタロシアニン ((t-Bu)<sub>n</sub>VOPc) の合成

本研究では、Lawの文献<sup>6)</sup>を参考に以下の手順で合成を行った。

### (t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPcの合成

#### 1) 反応と洗浄

tert-butylphthalonitrile (m.w. : 184.24) 184mg (1.0mmol)、Phthalonitrile (m.w. : 128.13) 768mg (6.0mmol)、Vanadium trichloride (m.w. : 157.30) 1179mg (7.5mmol) を秤量し、めのう乳鉢で混合し、すり合わせ蓋付き試験管にいれ、240~260°C油浴中で約2時間加熱する。反応物は発熱、発泡しながら融解ついで固化する。

放冷後内容物を取り出し粉碎し、5%の塩酸中に投入して加熱沸騰させ、冷却後、濾過し、次いで、5%のNaOH水溶液で同様に加熱洗浄し濾過する。濾過後、蒸留水中に投入して攪拌(スターラー)、ガラスフィルターで濾過する。洗浄液が中性(pH試験紙)になるまでガラスフィルター上で蒸留水で洗浄を繰り返す。100°Cで真空乾燥し秤量する。

#### 2) 抽出

非置換体(n=0)は溶解性が低いため、目的物を抽出して分離する。

上記乾燥物をジクロロメタン25ccに加え、スターラーで攪拌し、ガラスフィルターで濾過する。目的物は濾液に含まれる。

溶液をビーカーに入れて室温で蒸発乾固する。

#### 3) クロマトグラフィ分離

クロマトグラフ用酸化アルミニウム60gをクロロホルムに懸濁させ、懸濁液を内径約2cmのコック付きのクロマト管に注入して、高さ約18cmのクロマトカラム(クロマト柱)を形成した。

上記精製物を約10mlのクロロホルムに溶解して、クロマトカラムに注いで、吸収層を形成させ、ついで、クロロホルムを滴下して展開(流下)させた。

濃青色のフラクション(溶液部分)を取り分け、クロロホルムを蒸発乾固し、更に真空乾燥して濃青色の粉末((t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc)を得た。

以上、1)~3)工程によって(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPcを0.1g得た。なお、(t-Bu)<sub>4</sub>VOPcの場合も同様の方法で合成した。

また、(t-Bu)<sub>n</sub>VOPcにおけるnの値は、VOPcに置換されたt-ブチル基の数を示す。つまり、n=4ならVOPcの周辺にあるベンゼピロール環の4つすべてにt-ブチル基が置換しているものを指す。但し、n=4以外の場合は、置換されたt-ブチル基の平均的な割合を示す。例えばn=1.45というのは、VOPc試料全体ではVOPc分子に1つだけ置換されている分子、2つ置換されている分子、3つ置換されている分子、4つすべて置換されている分子の混合物となっているが、その中でt-ブチル基が1つだけ置換されている分子の割合が多いものを指す。

## 2-2 アルカリハライド基板

アルカリハライド基板上に蒸着した有機薄膜の研究は、1966年の芦田によるフタロシアニンのアルカリハライド及び雲母のへき開面上での配向成長の研究<sup>7)</sup>が端緒である。芦田は、アルカリハライド基板上に真空蒸着したフタロシアニンが薄膜結晶を形成し、製膜時の条件によって、分子面が基板表面に平行または垂直に配向するとともに、基板表面のアニオンの直上に中心金属が配位し、かつアザポルフィリン環の窒素原子がそれぞれカチオンの上に鎮座することを薄膜の電子回折パターンの解析から決定した(図2-5)。その後、京都大学化学研究所植田、小林研究所において、フタロシアニン分子の高分解能電子顕微鏡による直視を含めて、精力的な研究<sup>8),9)</sup>が行われている。

アルカリハライド基板上でエピタキシー成長した金属フタロシアニンは図2-6～図2-10および表2-1に示すような分子配置をとる<sup>10)</sup>とされている。これらは、基板表面の格子周期と一致して有機結晶が成長することから「格子整合型」(A(3×3), B( $\sqrt{10} \times \sqrt{10}$ -R $\pm 18.4^\circ$ )及びC( $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ -R33.7°)タイプ)と呼ばれており、有機薄膜中の分子は単結晶状態での格子間隔とは数%伸縮した構造をとる。その伸縮が、アルカリハライド基板と有機分子結晶間における「格子間隔の歪(ミスフィット)」を軽減している<sup>10)</sup>と考えられている。

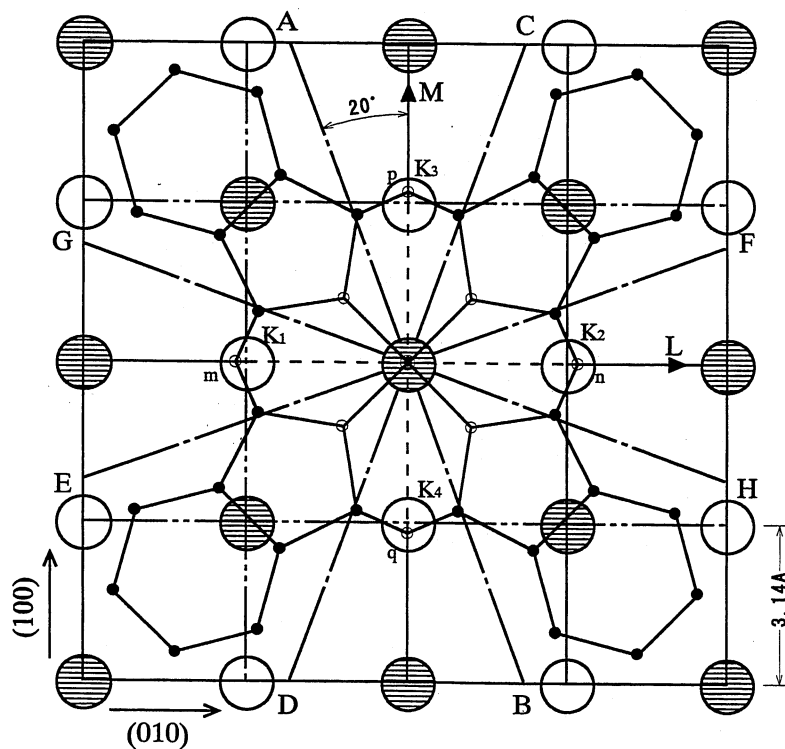


図2-5 電子線回折パターンによって決定されたKCl(001)表面上の金属フタロシアニンの分子配向<sup>10)</sup>

表 2-1 アルカリハライド上における金属フタロシアニンの分子配置<sup>10)</sup>

	PbPc	VOPc	AlPcCl	VONc	CuPc
RbI 0.73				B 1.64	
KI 0.71			A 1.50	B 1.58	
KBr 0.66	A(+B') 1.40	A 1.40	B 1.48	B* 1.48	$\alpha$ -type
KCl 0.63	B 1.41	B 1.41	B 1.41	C** 1.60	$\alpha$ -type
NaCl 0.56	B 1.26	B 1.26	C 1.43		$\alpha$ -type

A, B, C: Type of crystal lattice and

the lower figure is the length of a edge of unit cell (nm).

Prime (') means that the crystal lattice is of mcommensurate.

\* : When the substrate is heated, the lattice changes to C-type.

\*\* : Unclear whether commensurate or incommensurate.

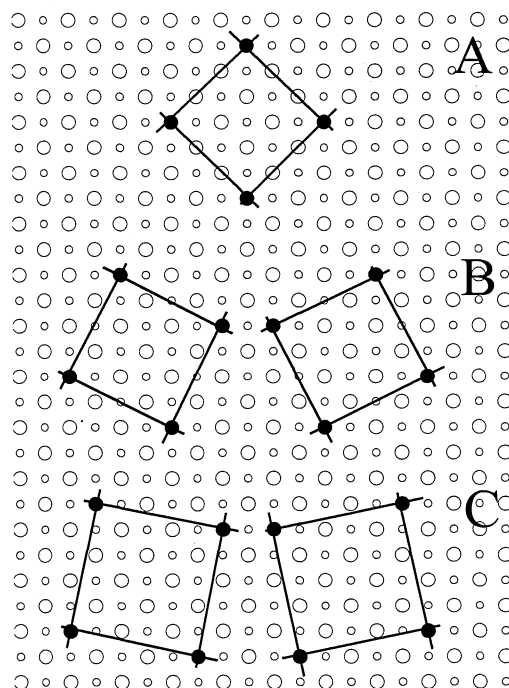


図 2-6 アルカリハライド表面上の分子配置<sup>10)</sup>

$$\left[ \begin{array}{l} \text{A: } 3 \times 3 \\ \text{B: } \sqrt{10} \times \sqrt{10} - R \pm 18.4^\circ \\ \text{C: } \sqrt{13} \times \sqrt{13} - R \pm 33.7^\circ \end{array} \right]$$



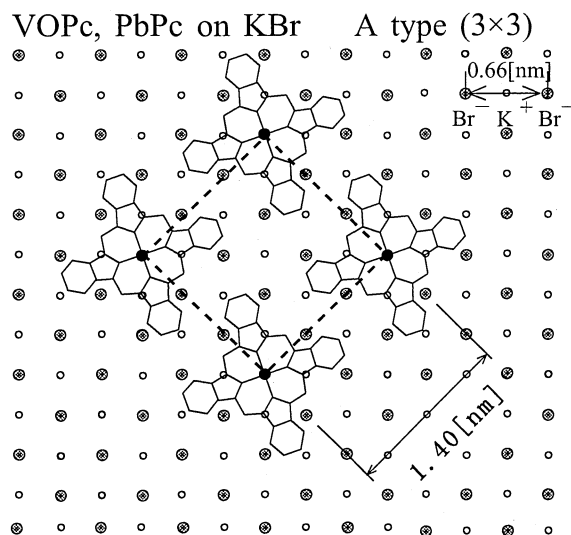


図 2-7 KBr上におけるVOPcとPbPcの分子配置<sup>10)</sup>

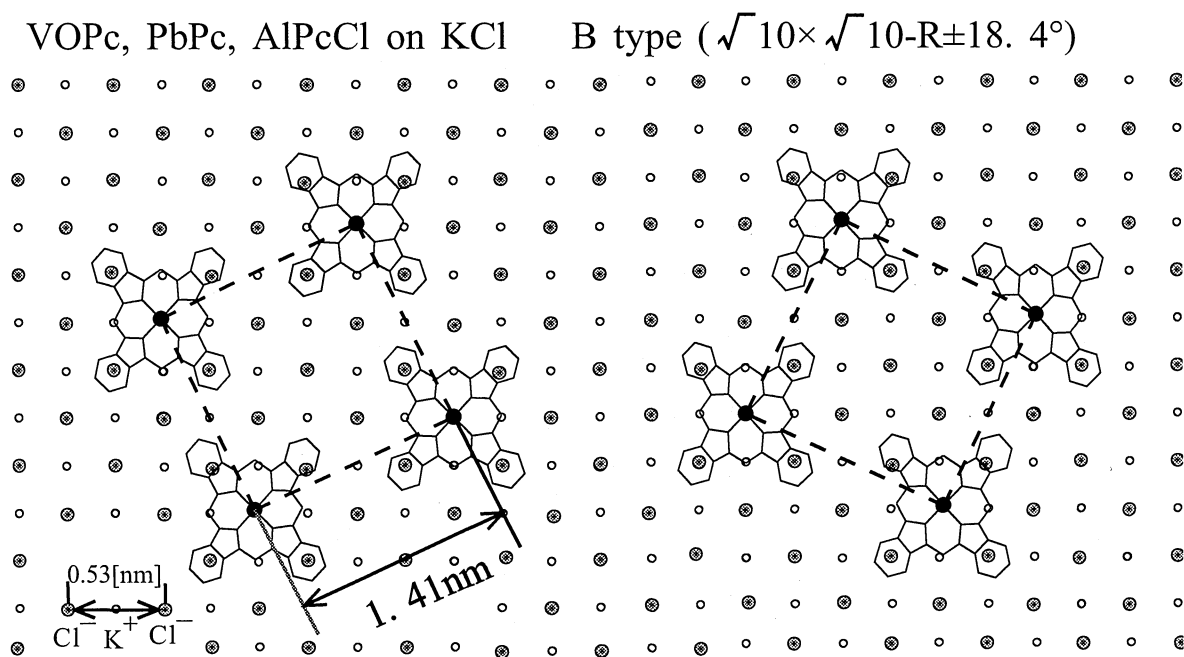


図 2-8 KCl上におけるVOPc, PbPc, AlPcClの分子配置<sup>10)</sup>

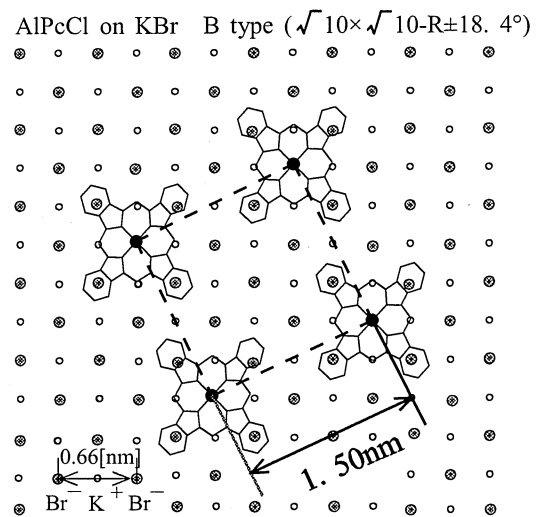
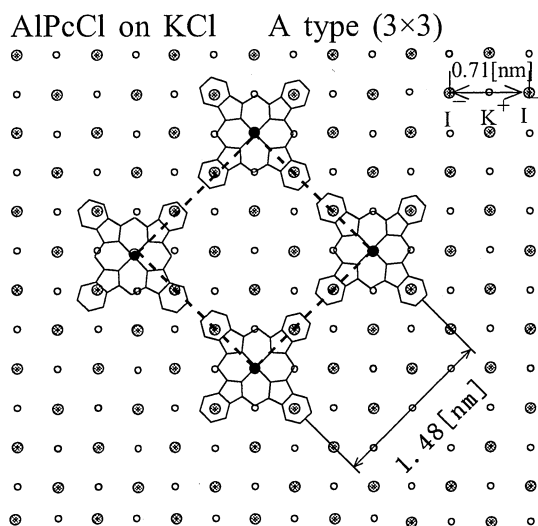


図 2 - 9 KClとKBr上におけるAlPcClの分子配置<sup>10)</sup>

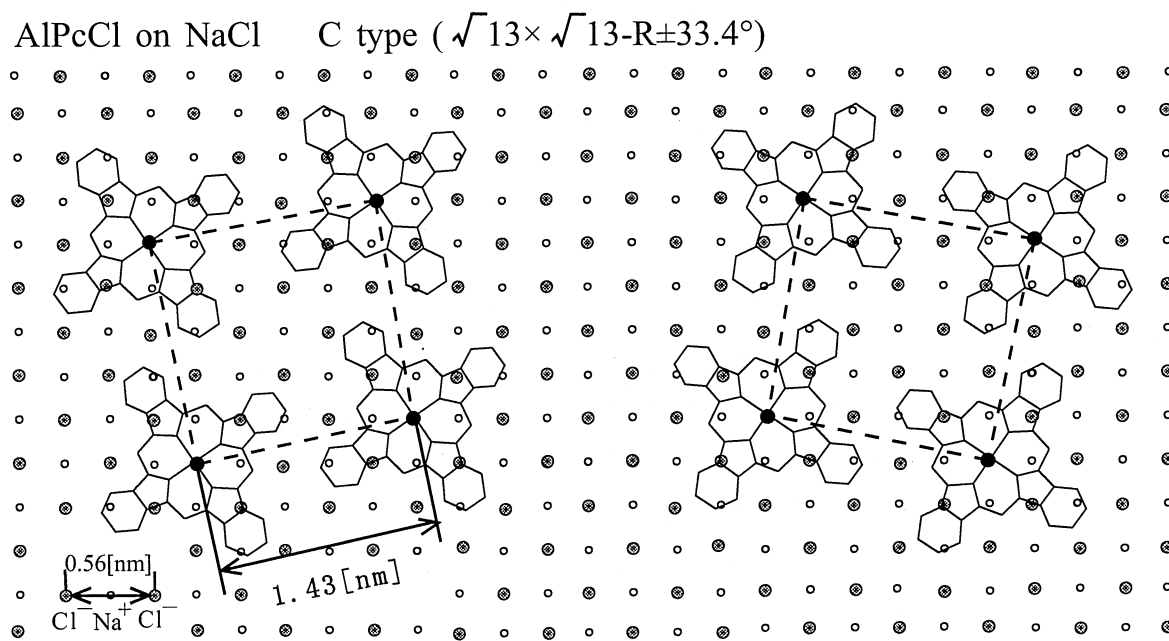


図 2 - 10 NaCl上におけるAlPcClの分子配置<sup>10)</sup>

## 2-3 高分子系材料

### 2-3-1 ポリメタクリル酸メチル(PMMA)

本研究では、ホストゲスト膜のホストポリマー材料の一つとしてポリメタクリル酸メチル (PMMA) を使用した。ここでは、文献<sup>11)</sup>よりポリメタクリル酸メチルの諸特性を一般的なポリマーの諸性質と交えてまとめる。

ポリメタクリル酸メチルの分子構造図を図2-11に示す。ポリメタクリル酸メチルの主鎖は一重結合によって鎖状につながっている炭素の連続である。図2-12に示すように炭素原子は正四面体の中心に位し、結合手はその隅に向かっている。炭素-炭素の距離は1.54Åであり、その原子価角は110°をなしている。(図2-13参照。)この関係を保つかぎり炭素-炭素結合のまわりの回転は自由であるから、一重結合で結ばれた炭素鎖は可撓性の細い糸と考えることができる。

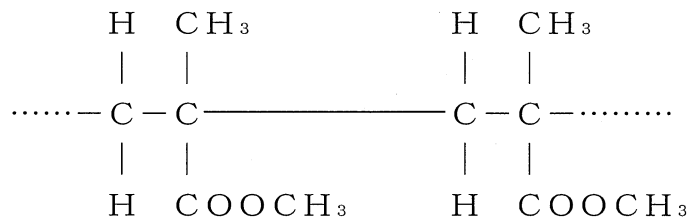


図2-11 ポリメタクリル酸メチル(PMMA)の分子構造図

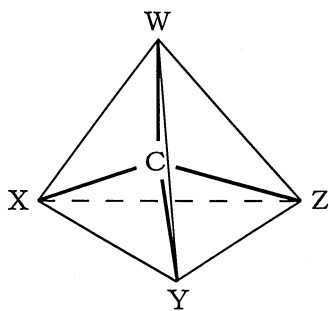


図2-12 正四面体の中心に位置する炭素原子とその結合手(W、X、Y、Zは置換基を示す)

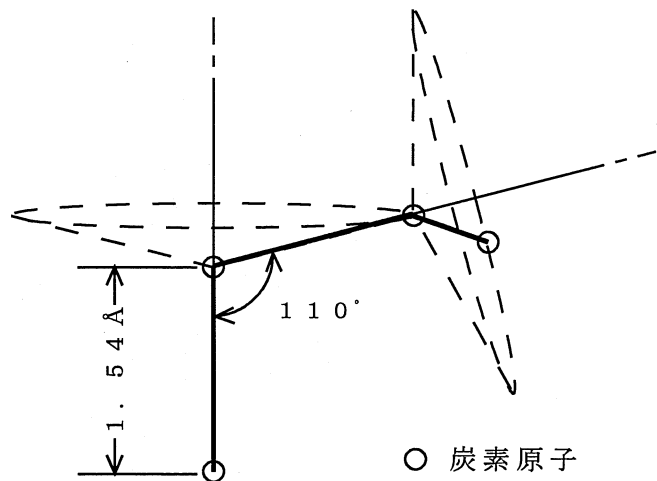


図2-13 可撓性の糸状をなす一重結合炭素鎖

ポリマーがガラス状の固体からゴム状の弾性体に移る温度をガラス転移温度 (glass transition temperature) もしくはガラス温度 (glass temperature) という。ガラス転移温度がどのようなメカニズムにより決定されるかについては、まだはっきりしたことが解明されていないが、ポリマーを形成している長鎖状分子の性質から見ると、

- (I) 骨格鎖の硬さ
- (II) 分子間の凝集力
- (III) 分子間のすべりやすさ
- (IV) 分子の重合度

が、ガラス転移温度の決定に対して大きな役割を演ずると考えられている。ここでいう骨格鎖の硬さとは、骨格鎖を形成している炭素原子が回転しやすいか、しにくいかということである。たとえばポリメタクリル酸メチルのように骨格鎖の炭素原子には一つおきに  $-CH_3$  と  $-COOCH_3$  なる側基がついているが、ポリエチレンの場合にはすべての炭素

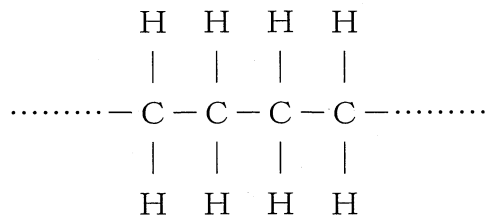


図 2-14 ポリエチレンの分子構造図

に水素のみしかついていない。骨格鎖中の隣り合う炭素がたがいに回転する場合、一つの炭素上の側基と、もう一つの炭素上の側基が重なり合ったり、互い違いになったりする。重なり合う場合には側基どうしの反発力が働くので、互い違いになっているときよりもポテンシャルエネルギーが高くなる。すなわち、互い違いになっている状態から重ね合わさった状態にさせるには、ある程度の力を必要とするということになる。そしてそれらの側基の大きさが大きいほどその力は大きくなる。ポリメタクリル酸メチルとポリエチレンの場合を比較すれば、前者の側基  $-CH_3$  や  $-COOCH_3$  は後者の  $-H$  に比べてずっと大きい。したがって骨格鎖の炭素の回転は、ポリメタクリル酸メチルの場合に比べて著しく困難となる。このように分子中の原子の配置により分子の運動性の障害を生ずる現象を立体障害 (steric hindrance) と称する。ポリメタクリル酸メチルは、この立体障害が大きいので骨格鎖の運動性が小さく、硬い骨格鎖をもつ。この硬い骨格鎖をもつ分子に運動性をもたせるには、その分子に高いエネルギーを持たせる必要がある。すなわち高温にする必要があるわけで、これが硬い骨格鎖をもつ長鎖分子のガラス転移温度が、やわらかい骨格鎖をもつ分子のそれより高くなる理由である。

骨格鎖が運動するためには骨格鎖自体の運動のしやすさだけでなく、それを取りまいている周囲の分子との変位も必要となる。そこで長鎖分子相互間の引力すなわち凝集力が大きいほど、運動性が悪くなりガラス転移温度が高くなるが、それは主として分子間

力の性質、たとえば極性基の存在による永久双極子による引力の大小、無極性基の動的  
双極子による引力の大小などによってきまる。とくにポリメタクリル酸などの場合には、  
水素結合が起こり高いガラス転移温度を示すようになる。

重合度の影響としては次のようなことが考えられる。

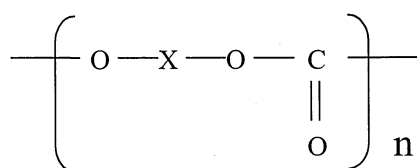
長鎖状分子の炭素の運動はその両どなりの炭素の運動を引き起こさねばならない。そ  
してポリメタクリル酸メチルのような硬い分子においては、その影響は数10個の炭素を  
含む範囲にまでおよぶ。そしてこれが鎖状分子の運動の単位、すなわちセグメントと考  
えられるが、分子の末端に近い炭素の運動は一端が自由になっているので、その運動は  
かなり自由になる。このことは、分子の末端の部分と接している長鎖分子の運動も楽に  
することになる。そこで長鎖状分子の末端の数が多いポリマー、すなわち、数平均重合  
度の低いポリマーほどガラス転移温度が低くなるという現象が現れる。しかしこの効果  
は重合度が高くなるほど小さくなり、プラスチックとして使用される市販のアクリル樹  
脂程度の重合度のものには、その重合度の差による影響はさほど大きくないことに注意  
する必要がある。

また、ポリマーのガラス転移温度は、水や可塑剤、その他の低分子化合物の効果によ  
って分子間の引力が弱まったり、すべりがよくなったりすることでも低下する。

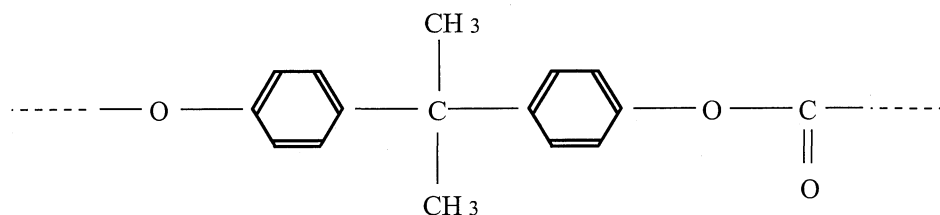
### 2-3-2 ポリカーボネート (PC)

本研究では、ホストポリマー材料の一つとしてポリカーボネートを使用した。ここで  
は、文献<sup>12)</sup>よりポリカーボネートの諸特性についてまとめる。

ポリカーボネート (Polycarbonate : PC) は構造単位中に炭酸エステル系構造を持つ高分  
子化合物



の総称である。種類は非常に多く、Xにより脂肪族、芳香族、脂肪族芳香族PCに分類さ  
れる。脂肪族PCは融点が低く実用性に乏しい。現在工業的に生産されているPCはビス  
フェノールタイプの芳香族PCであり次式で表されるものである。



ポリカーボネートは有極性基、ジオキシ基の鎖を持つ分子構造のため、分子間力が非

常に強く力学的特性と耐熱性のよい非晶性熱可塑性プラスチックである。ポリカーボネートの特徴を挙げると、

- (1) 力学的強度が優れ、特にクリープ特性が良いグループに属している。
- (2) 衝撃強度が他のプラスチックよりずばぬけて優れている。
- (3) 広い温度範囲(-170~130°C)で力学的特性、電気的特性が安定している。
- (4) 電気絶縁性、高周波特性が優れているグループに属している。
- (5) 透明でかつ自消性である。
- (6) 寸法安定性が優れている。
- (7) ガラス繊維(GF)などによる力学的複合効果が大きい。

比較的高度に結晶化したポリカーボネートは、高温で長時間処理をするか溶液からきわめて徐々に溶媒を蒸発させた場合に得られる。とくに後者の場合は容易に結晶化させることができる。Hermans-Weidinger方式に類似した方法で結晶化度を概算することができるが、ポリカーボネートの場合は結晶性の良否によってその結晶化度は0.3~0.7の値となり他の高分子と比較した場合、通常使用される状態では結晶化度は著しく低い値をとる。良く配向し結晶化したフィルムでは溶解性は低下し合成は数倍に高まっている。結晶の密度と巨視的な密度との差はポリアミドやセルローズより大きく、ポリカーボネートの分子は非晶域中での充填度が低いと推定される。

このようにポリカーボネートは分子が極めてかさばった構造を持ち、分子間の相互作用が強く剛性の大きいことから、高い熱変形温度と優れた物理的性質を示す。

ポリカーボネートは加熱することで結晶化が進むが低温域ではなかなか進行せず170°C以下の温度で熱処理すれば硬化現象を示すが、比容の変化から観測しうるほどの結晶生成は認めにくい。しかし最近電子顕微鏡、示差熱分析、比重測定など、各種測定が行われ、少なくとも局部的に充填密度の高い領域(結晶までは発展していないが、かなり高い配列を有するものと考えられる)が生成していることが指摘されている(図2-15)。一般にはこの二次構造は限られた部分に存在し、全域にわたることがないのでポリカーボネートは常態化では非晶性と考えてよい。

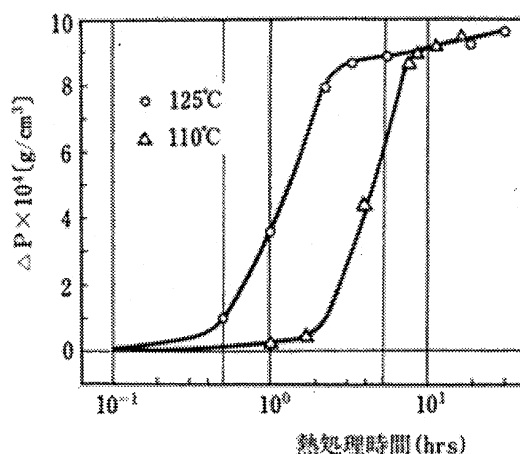


図2-15 熱処理による密度の変化

また二次転移点以下の熱処理によって完全な結晶形態に成長はしてはいないが、高分子鎖がある秩序を持った状態を呈するという観測も行われているので、結晶化開始温度を170℃と限定するのは危険である。

熱処理に比較して結晶化に与える溶媒効果はきわめて大きく簡単に結晶化した試料をうることができる。溶媒の種類やその蒸発速度などによって結晶化状態も異なり、クロホルム溶液から生成させた球晶は比較的小さなものであるが常に完全に近い状態で得られ、メチレンクロライド溶液から生成した球晶はフィルム面にその頭部を突き出した肉眼でも観察できるほどのものが得られている。

ポリカーボネートのガラス転移点( $T_g$ )は、屈折率の変曲点から求めると141~149℃である(図2-16)。その他、膨張係数、比熱、示差熱分析、粘弾性などの測定によって求められたガラス転移点は、130~155℃の範囲に入る。またガラス転移点は更に詳細に調べると分子量によって変化する。ポリカーボネートのガラス転移点の分子量による極限值は154℃とされている(図2-17)。ガラス転移点は圧力依存性を有していることも知られているが、ポリカーボネートの場合、

$$d T_g / d p = 0.044^{\circ}\text{C} / \text{atm}$$

である。

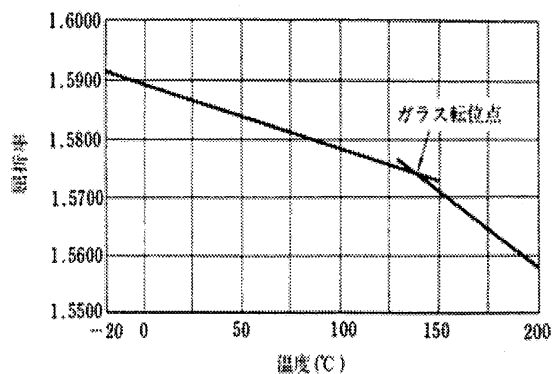


図2-16 ポリカーボネートの屈折率の温度特性

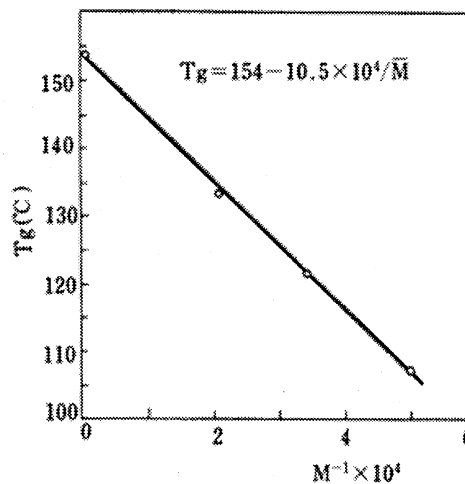


図2-17  $T_g$ (ガラス転移点)とM(分子量)の関係

ガラス転移点は主鎖の運動に連動するものであるから化学構造の変化により当然影響される。一般にポリマーの脂肪族部分の置換効果は次のような傾向をもつ。

- (I) 脂肪族鎖の長さが増加すると $T_g$ は低下する。
- (II) 中心炭素に芳香族核を導入すると $T_g$ は上昇する。
- (III) 中心炭素を脂肪族環で置換すると $T_g$ は上昇する。

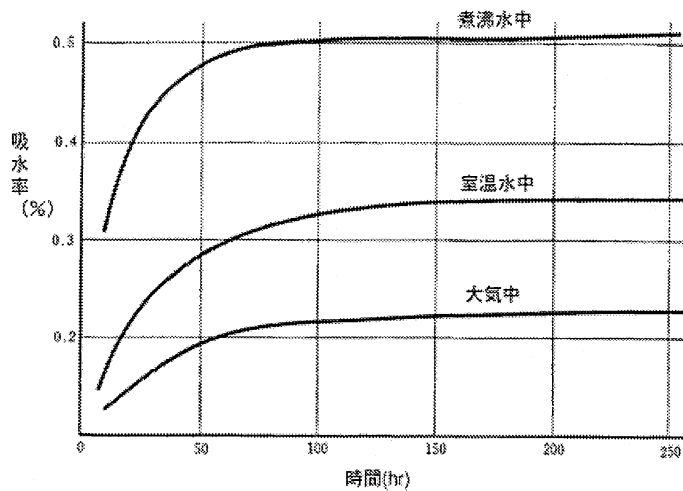


図 2 - 1 8 PCの吸水曲線

ポリカーボネートの吸水率は非常に小さく、従ってそれによる寸法変化も、きわめて小さい。

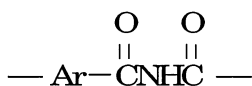
光学特性としての基本は透明性であり、そのためには非晶構造を有することが必須である。透明ポリマーの代表的工業材料であるPMMAやPCは非晶性であり、無機ガラスに匹敵する透明性を有する<sup>2)</sup>。PCは、現状ではPMMAよりも伝送損失が大きいものの、耐熱性、吸湿性、機械的強度特性などの点からはPMMAよりも優れた材料と言える。特にポリマー中への水分の吸収は、いくつかの特定波長域に分子振動吸収による伝送損失の増大をもたらすためPCの低吸湿性は光学材料としての大きな利点である(図2-18)。

### 2-3-3 ポリイミド (PI)

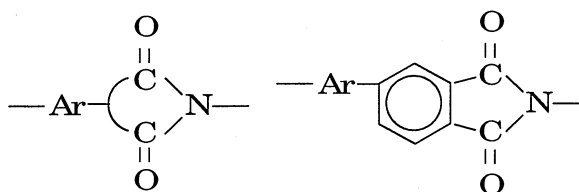
本研究では、VOPc蒸着膜の基板材料の一つとしてポリイミドフィルムを使用した。ここでは、文献<sup>13),14)</sup>よりポリイミドの諸特性についてまとめる。

ポリイミドとはイミド結合をもつポリマーの総称である。このうち、イミド結合を主結合としてもつポリマー、すなわち、直鎖状イミドポリマーについては、合成が困難であり有用性がない。一方、環状イミド構造をもつポリマー、とくに五員環状イミドポリマーは数多く知られており、有用性の高い材料である。それゆえ、一般的にポリイミド(広義)といえは後者の環状イミドポリマーを指す。





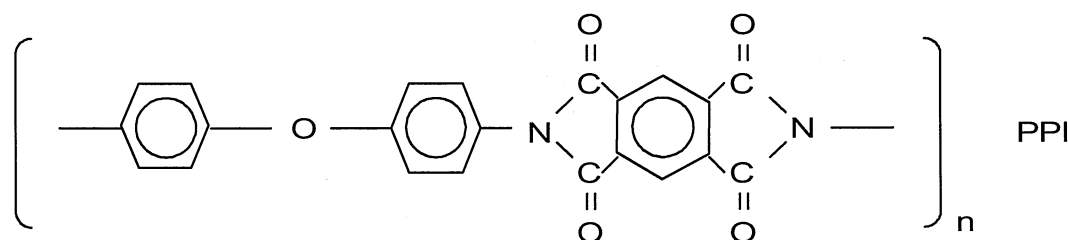
直鎖状イミドポリマー



環状イミドポリマー

また、ポリイミド（広義）には、芳香族テトラカルボン酸などを出発原料とし重縮合によって得られる縮合型ポリイミドのほか、ビスマレイミドなどから重付加によって得られる付加型ポリイミドが含まれる。このうち、前者の縮合型ポリイミドがもっともよく知られており、一般的にポリイミド（広義）といえばこの縮合型ポリイミドを指す。後者の付加型ポリイミドは実質的に付加硬化型ポリイミドであり、耐熱性熱硬化性樹脂として知られている。

ポリイミドの代表格は、1960年代の初めにアメリカのDuPont社によって実用化されたピロメリト酸由来の芳香族ポリイミドPPIであり、これは今なお耐熱性の点で最高位にある高耐熱性プラスチックである。これをはじめとて、ポリイミドの一群は高耐熱性プラスチックとして重要な役割を果たしている。



PPIをはじめとするいくつかのポリイミドは、剛直な主鎖構造をもつことで有機溶媒に不溶でありかつ不融であるため有機溶媒に溶解しているポリアミド酸の段階（ポリイミドの前駆重合体という）でフィルムや塗膜などに形成加工し、その後環状脱水反応を行わせてポリイミドに転化する方法が採用されている。

芳香族ポリイミドは、構成単位中に複数のイミド環や芳香族環をもっているため剛直性であり、極性が高く分子間力も大きいため、高い融点および高いガラス転移点をもっている。もちろんポリイミドは、ピロメリトイミド環のような部分はしご状構造からなり単結合鎖が相対的に少ないため、熱分解開始温度が高く化学的にも安定である。

ポリイミドの中でもっとも重要なものはピロメリトイミド環からなるポリイミドPPIである。DuPont社のフィルム「Kapton」と成形品「Vespel」が著名である。これはガラス転移点が410°Cの高耐熱性のポリマーであり、材料として400°Cの高温から液体窒

素 (-195°C) のごく低温度間でのきわめて広範囲の温度領域で安定した機械的、電氣的性質を示し、難熱性、耐放射線性、摺動特性などの点でも優れている。

これらの一群のポリイミドはフィルム、成形品、塗料、接着剤などの製品形態で、高度の耐熱性を必要とするあらゆる分野で使用されている。ポリイミドは電気・電子分野では、機器類の小型、高性能、多機能、高信頼性のために必須の材料であり、また、精密機器、原子力機器、航空・宇宙分野の電装品や機械部品などに広く使用されている。

またポリイミドを含む高分子材料は、低分子有機材料に比べ機械的強度、高融点、成形性の点で優れており、レーザ光などを光源とする光学材料への研究もなされている。数多くの高分子材料の非線形光学特性が報告されているが、ポリジアセチレン系材料やポリアセチレンなど導電性高分子が注目されている。ポリジアセチレンは3次の非線形効果が大きな材料であるが、高分子の主鎖-側鎖共役系の重合、あるいは直流電圧印加によるポーリングによって2次の非線形効果も得られている。

本研究では、東レ・DuPont製のKaptonフィルム（厚さ：25  $\mu$  m、強度：340MPa、熱収縮率：0.2%、吸水率：2.9%、体積抵抗率： $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$ ）を使用した。

## 参考文献

- 1) 雀部博之: 有機フォトニクス, アグネ承風社 (1995)
- 2) 田中正夫, 他: フタロシアニン, ぶんしん出版 (1991)
- 3) T.Kobayashi et al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2095 (1971)
- 4) M.Fischer et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2622 (1971)
- 5) 柳秀一, 他: 第56回応用物理学会予稿集, 28-p-R-9 (1995)
- 6) Kock-ye Law: *Jnorg. Chem.*, **24**, 1778 (1985)
- 7) M. Ashida: *ibid*, **39**, 2632 (1966)
- 8) N. Uyeda et al.: *Chem. Scr.*, **14**, 47 (1978- 79)
- 9) T. Kobayashi: *Crystals. Organic Crystals I. Characterization*, N. Karl Ed., Springer-Verlag, New York (1991)
- 10) Y. Tanabe et al.: 物質工学工業技術研究所報告, **2**, 2, 249- 256 (1994)
- 11) 浅見: アクリル樹脂(プラスチック材料講座⑫), 日刊工業新聞社 (1970)
- 12) 松金幹夫, 他: ポリカーボネート樹脂(プラスチック材料講座⑤), 日刊工業新聞社 (1976)
- 13) 今井淑夫, 他: 高分子構造材料の化学, 朝倉書店 (1998)
- 14) 岩本光生, 他: 有機超薄膜エレクトロニクス, 培風館 (1993)

# 第3章 本研究で用いた薄膜作製法および有機薄膜 評価法

## 3-1 ホスト-ゲスト膜作製法

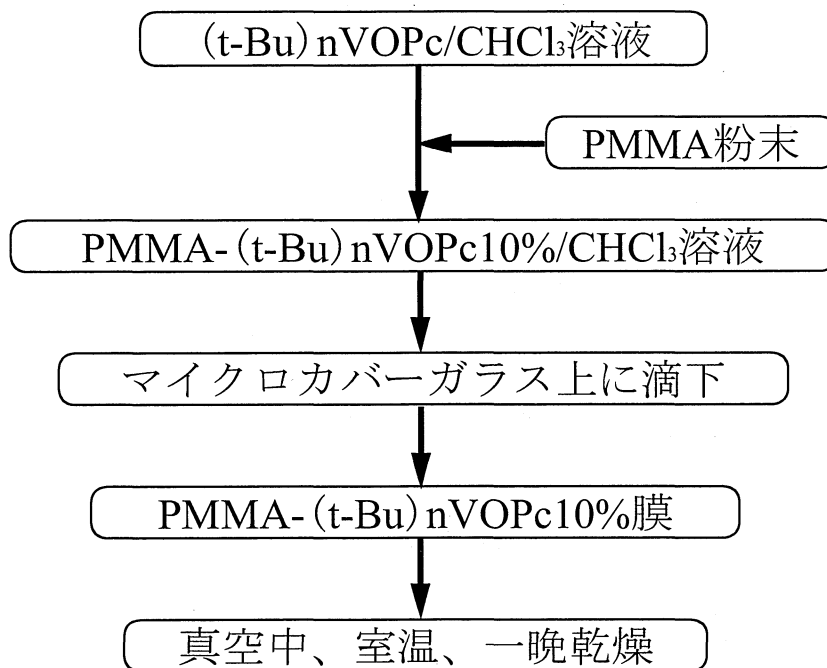
本研究では、ゲスト分子材料としてターシャリブチルバナジルフタロシアニン ((t-Bu)nVOPc)、ホスト分子材料としてポリメタクリル酸メチル (PMMA) (EASTMAN KODAK COMPANY製) もしくはポリカーボネート (PC) (三菱ガス化学株式会社製、ユーピロンFE-2000) を用いた。試料の作製は、キャスト法<sup>1)</sup> (滴下法) を用いて行った。

キャスト法とは、ポリマーの溶液からポリマーフィルムを製膜する手法の一種であり、ポリマー溶液を水平に置かれたガラス板、金属板、テフロン板上などに流し、あるいは底の平らなシャーレに入れ、溶媒を蒸発させた後これを板からはぎとり、フィルムとする方法である。溶媒の選定には、ポリマーや有機分子と反応せず、これらをよく溶かし、沸点があまり高くなく、また蒸発速度があまり速すぎないものを選ぶ。出発溶液の濃度はその粘度に依存するが、普通5~10%である。溶液は十分均一なものをつくり、不要成分が混じっているときはガラスフィルターなどで濾過してからガラス板上へ流延する。ポリマーが溶けにくいときは、溶液を加熱しながら攪拌する。溶媒の蒸発は、アセトン、クロロホルム (CHCl<sub>3</sub>)、ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) などの揮発性溶媒を用いたときには、室温のまま放置して行えるが、ジメチルホルムアミド (DMF) などの不揮発性溶媒を使わざるを得ないときには、熱風乾燥器中あるいはヒーターで加熱しながら行うことが必要である。一方、ジクロロメタンなどの低沸点溶媒では、溶媒の蒸発速度が速すぎて気泡が内部に残ったりフィルムができないことがある。これを防ぐには、溶液の入った底の平らなシャーレをアルミ箔で覆い、これにピンホールを数ヶ所開けて、蒸発速度をコントロールする方法もある。

ここで、本実験で行った製膜のながれを述べる。

有機溶剤を用いて樹脂分散系の膜を調製する場合、用いる有機溶剤の種類や蒸発速度によっては、ポリマーが溶解しないことやポリマー中におけるゲスト分子の分散性が悪くなるおそれがあるため、その選定には注意が必要である。そのため、選抜した数種類の有機溶剤を用いて製膜の予備実験を行った。有機溶剤はPMMAの溶解度パラメータ ( $\delta = 9.0 \sim 9.5$ ) に近い値のもの (クロロホルム:  $\delta = 9.1$ 、クロロベンゼン:  $\delta = 9.6$ 、1, 2-ジクロロエタン:  $\delta = 9.7$  など) を中心に選抜した。その結果、本研究ではクロロホルム (CHCl<sub>3</sub>) を用いることとした。

製膜の手順 (図 3-1) をPMMA-(t-Bu)nVOPc10%膜を例に挙げて説明する。まず、(t-Bu)nVOPcをクロロホルム (CHCl<sub>3</sub>) に加えて溶液とする。次に、(t-Bu)nVOPcの重量比が10%となるようにPMMAを加える。こうして作製されたPMMA-(t-Bu)nVOPc10%溶液を水平に置かれたマイクロカバーガラス上に滴下し、製膜する。最後に、膜中に残留溶剤が残らないよう試料をデシケータ (真空容器) へ入れ、室温で一晩乾燥させる。



例 PMMA-(t-Bu)nVOPc10%膜

図3-1 製膜の手順

### 3-2 分子線エピタキシー(MBE)法

分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy : MBE) 法<sup>2)</sup> (特にエピタキシーに限定しない場合には分子線蒸着法 (Molecular Beam Deposition : MBD)、有機物質を用いる場合には有機分子線蒸着法 (Organic Molecular Beam Deposition : OMBD) などと呼ぶこともある。) とは真空蒸着法の一つである。超高真空中 ( $\sim 10^{-8}$  Pa) で蒸着するつぼを加熱して、結晶の構成元素を蒸発させる。その出てくる蒸気を分子線の形で加熱されている基板に当てることによって、基板上に単結晶薄膜を成長させる方法である。現在半導体デバイスプロセスで一般的に用いられている液相成長法、化学分解を利用した気相成長法などに比べて新しい結晶成長法である。しかし最近では、分子線エピタキシーならびにその周辺技術の向上とともに、液相成長法で作った結晶と同程度、あるいはそれ以上の品位の結晶が得られるようになった。さらに、従来の結晶成長法では得られない膜厚の制御性の良さなどのため、新しい電子デバイスあるいは新材料の実現が期待できる。

分子線エピタキシー装置は基本的には成長条件を厳密に定義した超高真空蒸着装置であり、超高真空チャンバ、真空排気装置、分子線源、加熱できる基板ホルダーから成る。

分子線エピタキシー装置（島津製作所（株）製・SLC-29（特）型）の構成図を図3-2に示す。

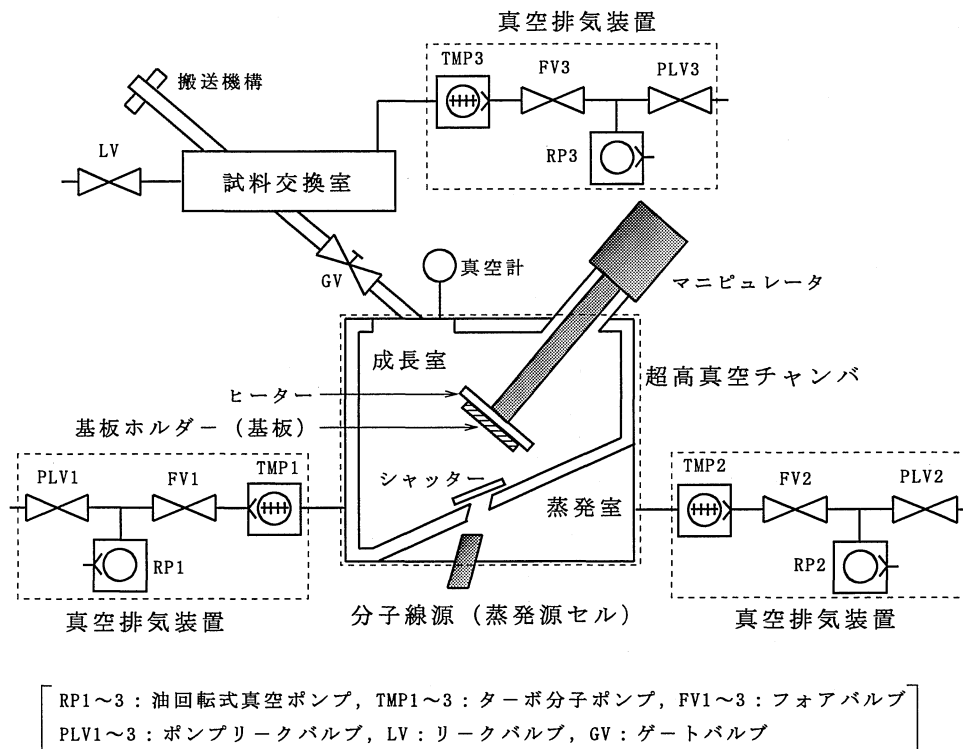


図3-2 分子線エピタキシー装置の構成図

基板の取り付けは基板を基板ホルダーにビスで固定し、窒素パージされた試料交換室に入れた後、ターボ分子ポンプで試料交換室内圧力 $10^{-4}$ Pa以下にし、ゲートバルブを開き、搬送機構を用いて成長室に挿入し、マニピュレータ操作により基板ホルダー加熱ステージに取り付ける。また、超高真空チャンバ本体は、超高真空中での結晶成長を可能にするため、液体窒素シュラウドにより成長室と蒸発室に分離され、蒸発分子ビームは、シュラウド仕切り部の穴を通過して成長室の基板上に到達する。そして、周りで反射した分子や基板から再蒸発した分子が基板上に再び戻らないので、基板表面には常に新しいビームのみが到達する。

液相成長法や化学成長法に対する分子線エピタキシー法の特徴を文献<sup>3)</sup>よりまとめると、

- (1) 結晶成長部と成長物質の供給部が分離しているため、両者を独立して監視し制御することができる。すなわち、シャッターの開閉により分子線の供給の開始、停止を瞬時に行うことができ、膜厚を精密に制御したり、成長方向に組成やドーピング濃度を任意に変化させることができる。

- (2) 成長速度を毎秒数Å程度に遅くできるため、1/10秒程度の速度のシャッターの開閉で分子層オーダの膜厚、組成、ドーピングの制御が可能である。また、成長温度が他の方法と比べて低く、熱拡散が抑えられるため、分子層オーダの急峻な組成、ドーピング濃度のプロファイルを作ることができる。
- (3) 成長界面と分子線供給源が離れているため、途中にマスクを入れたり、電子線や光の照射などの操作により、面上に二次元的パターンをもつ結晶成長が可能である。
- (4) 成長が他の結晶成長法のように熱平衡に近い状態で行われるのではなく、非平衡状態で行われるため、従来の方法では成長が困難であった非平衡物質を成長させることができる可能性を持つ。
- (5) 成長表面が真空中に露出しているため、基板や成長層の結晶性や組成を成長直前または成長中に「その場観察」（電子線回折、オージェ分光分析など）できる。

そして、分子線エピタキシーの特徴と現状での問題点<sup>4)</sup>を表3-1に示す。

表3-1 MBE技術の特徴と現状での問題点<sup>4)</sup>

MBE技術の特徴	現状での問題点
超高真空下でのドライプロセスである。	成長中にCOなど不純物ガスが発生。
低温成長である。	高温成長ほど良好な膜質が得られる。
成長速度を遅くすることが可能。	成長時間がかかり、量産的でない。
分子レベルで平坦な膜が得られる。	表面欠損密度が大きい。
組成や濃度の制御が良い。	分子線強度モニタの安定性が良くない。
成長表面が真空中に露出しているため、電子線回折やオージェ分光分析などのその場観察が可能である。	観察装置の劣化及び不純物ガス発生をもたらす。
熱的非平衡状態での成長である。	トラップ濃度が高い。
大面積一様なエピタキシー膜が得られる。	分子線の指向性を調節する方法が未開発である。

### 3-3 有機ガス処理法

本研究での有機ガス処理 (Organic Gases Treatment) 法とは、密封したチャンバ一内に有機溶剤を入れ、試料をその溶剤の飽和蒸気に曝す手法である。この処理を施すことによってホスト-ゲスト非線形光学膜や有機蒸着膜の配向改善が期待できる。手頃な有機ガス処理装置は市販されていないことから、本研究では図3-3のような装置を自作した。

有機ガス処理の手順を述べる。まず、基板を基板ホルダーに固定し、有機溶剤を入れた容器の上にセットする。容器をヒーターの上に置き、フッ素樹脂素材のテフロンパッキンをはさみ排気口を開けたまま金属チャンバーの蓋をビスで固定する。ヒーターを加熱させ、チャンバー内を所定の温度で一定にする。その後、排気口を閉じる。(チャンバー内を有機ガスで満たした後に排気口を閉めることにより、他のガス(空気など)による影響をなくす。) その状態で、所定の時間経過後、基板をチャンバーから取り出す。最後に、基板をデシケータ(真空容器)にいれ、一晩乾燥させる。

また、厳密な温度調節を必要としない場合(室温で処理する時など)は、温度調節装置を組み込んでいないガラス製のチャンバーを用いて上記と同様な処理を行った。温度管理については、エアコンディショナーによって部屋の温度を管理することで処理温度の調節を行った。

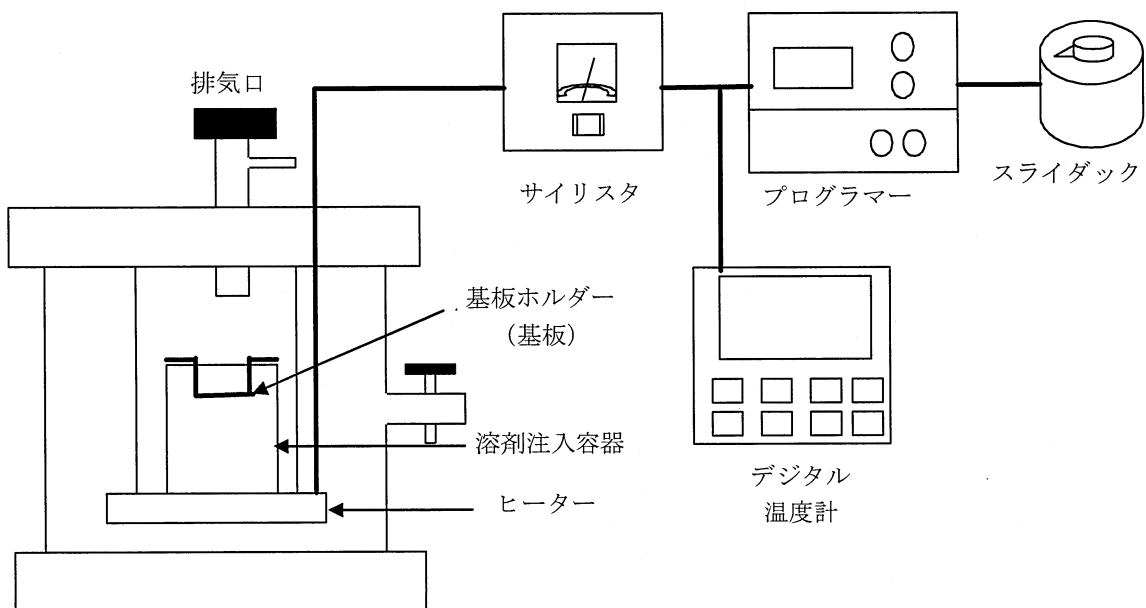


図3-3 有機ガス処理装置の構成図

### 3-4 可視・紫外光電分光光度計

物質による可視・紫外光線の吸収は、その分子の基底状態にある電子が光エネルギー ( $E=h\nu$ ) を吸収して励起状態に遷移 (電子遷移) することによって起こる。その吸収の強さは波長によって異なり、吸収スペクトル (吸収曲線) は物質に特有のものである。これによって物質を分析することを可視・紫外吸収スペクトル法 (VIS・UVスペクトル法) といい、測定には可視・紫外光電分光光度計 (本研究では、島津製作所 (株) 製 UV-2200とUV-1200を使用した。) が用いられる。

可視・紫外吸収スペクトルでは次のようなことが理解、確認できる。

①同定ができる

試料のスペクトルを予想される物質のスペクトルと比較して同定したり、不純物などの存在が推定できる。

②定量分析ができる

吸収の強さは物質の濃度に精度よく比例するので、高精度の定量分析ができる。したがって、同一の溶液中のいくつかの成分を分離分析したり、またこれによって反応速度や平衡定数の測定を行うこともできる。

③電子状態がわかる

一般に分子はそれぞれ特徴のあるスペクトル (吸収の位置、吸収強度、及びスペクトルの形) を示すものが多い。スペクトルの特徴から、分子の電子状態や立体構造が推論できる。

図3-4に可視・紫外光電分光光度計の構成図を示す。

強度  $I_0$  の単色光が物質層を透過して強度  $I$  になったとき、物質層の吸収の強度は次の値で示される<sup>9)</sup>。

$$I / I_0 = t \text{ (透過度)}$$

$$100 t = \%T \text{ (透過率)}$$

$$-\log t = A \text{ (吸光度(Absorbance))}$$

測定には、可視・紫外光電分光光度計が用いられている。装置は一般に次の5つの要素からなる。

①光源

タングステンランプ (350~2500nm, 可視部用) および重水素ランプ (190~400nm, 紫外部用) がセットされていて、波長に応じ切り替えて使用する。

②モノクロメーター

回折格子 (1mmあたり1000本以上の溝を刻んだガラス) によって分光し、これを回転することによって任意の単色光をスリットから取り出せる。スリット幅が狭いほど波長範囲の狭い光が得られて分解能がよくなるが、光のエネルギーが減少し検出が困難になる。

③試料室

シングルビーム方式は分光した単色光をそのまま吸収セル (本実験では測定試料とな



る有機薄膜がこれに当たる。)に透過させる。単純な機構のため精度が良く、特定波長の吸収を測定して定量分析を行うのに適している。

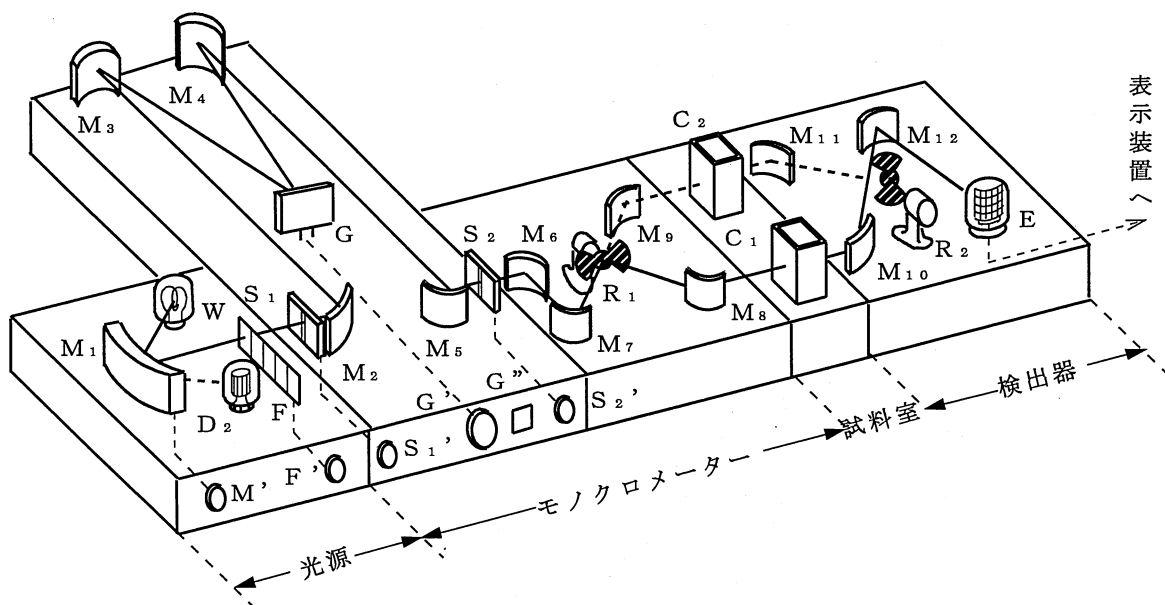
ダブルビーム方式は分光した単色光をセクター鏡で時間的に二分し、これらを測定試料用セル(本実験では、有機薄膜がこれに当たる。)と対称セル(本実験では、基板単体や空気がこれにあたる。)に交互に透過させ、透過度の差から試料の吸収を求める方式である。この場合、ビームの焦点を正確にセル中の一点に結ばせることができる機種では、透過する部分が微小領域ですむため、内容積2 mlほどの試料セルを用いての微量測定が可能である。

#### ④検出器

検出には光電子増倍管が一般に用いられ、光量に応じ  $1\mu$  秒以下の速い応答速度で光電流を発生する。これを増倍して表示装置に入力する。

#### ⑤表示装置

電流表示方式と電位差表示方式がある。



W: 光源(可視部用), D<sub>2</sub>: 光源(紫外部用), M<sub>1</sub>~M<sub>12</sub>: 反射鏡, F: フィルター, S<sub>1</sub>~S<sub>2</sub>: スリット  
G: 回折格子, R<sub>1</sub>~R<sub>2</sub>: セクター鏡, C<sub>1</sub>: 試料セル, C<sub>2</sub>: Referenceセル, E: 光電子増倍管

図3-4 可視・紫外光電分光光度計の構成図

### 3-5 走査型電子顕微鏡(SEM)

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy : SEM) <sup>6),7)</sup>は30kV程度に加速された電子線を数個の電子レンズにより100Å程度の細い電子線にし、これを走査させて試料表面に入射、これにより生ずる二次電子や反射電子を検出器 (普通はシンチレータと二次電子増倍管) で検出し、ブラウン管の蛍光面上に表示して試料表面の形状に関する情報を得る重要な表面分析装置であり、光学顕微鏡よりはるかに分解能が高く10万倍程度に拡大した像が得られる。しかし、二次電子像を得るためには二次電子の量を増やし、かつ分解能やコントラストをより高くしなければならない。このため、レンズ系の改良で電子線を極力細く絞り、電子放出量の多い新電子線源の開発、二次電子の倍増、外乱 (振動、磁界) の除去、対物レンズ中に試料を置く (インレンズ) などの工夫がなされている。図3-5にSEMの構成図を示す。

一般に希望するSEM像を得るには、試料の導電性が良いこと、電子線損傷がないこと、真空中での変形が少ないことなどが好ましい。この点において、高分子材料は一般に導電性が悪いため直接観察することが難しく、試料表面に薄く金属をコーティングするなどの操作を行うのが通常である。

薄膜の評価では作製した薄膜表面の形態 (モフォロジ) や断面を見ることにより膜厚や膜の構造 (単結晶など) などを調べることに利用されている。

本研究では、走査型電子顕微鏡 (JEOL製, JSM-5200) を使用した。

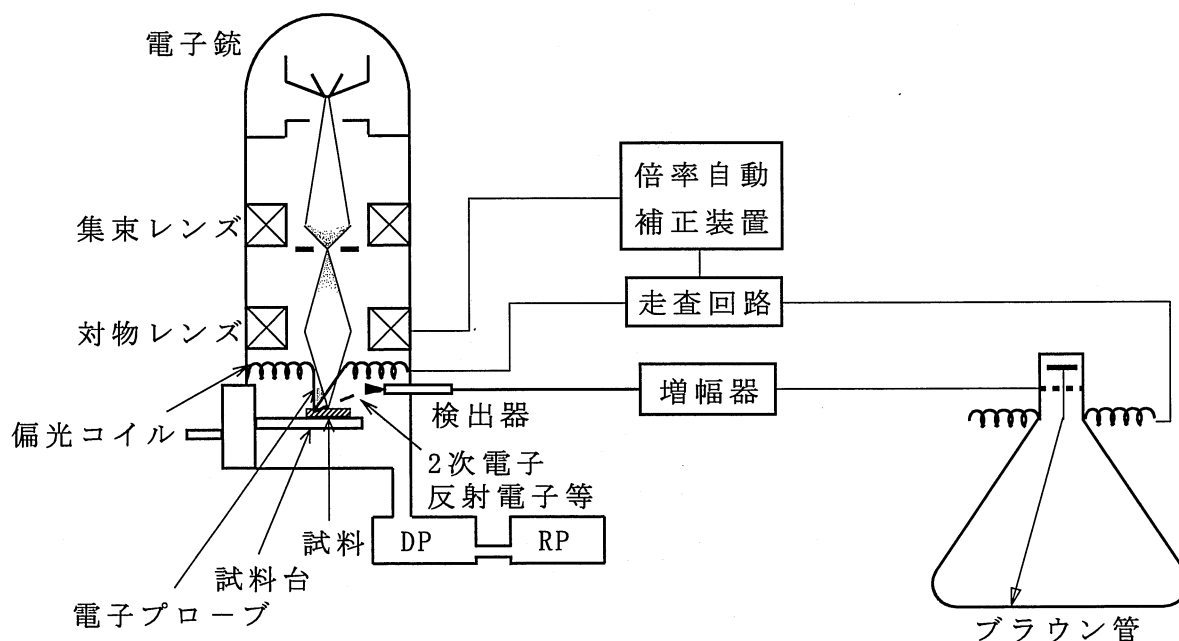


図3-5 SEMの構成図

### 3-6 メーカー・フリッジ測定装置

第2次高調波（SH）強度に寄与する2次非線形光学感受率 $\chi^{(2)}$ の正確な測定には、結晶からメーカー・フリッジを測定する方法<sup>9)</sup>が用いられる。これは位相整合の可否にかかわらず $\chi^{(2)}$ の測定が可能である利点をもつ。また、メーカー・フリッジ法は、基準物質に対する3次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ の精密測定法としても有効であると考えられている。メーカー・フリッジ法<sup>9)</sup>は光吸収により引き起こされる熱効果などの非線形性が混入しない等の長所を有するが、基準物質の $\chi^{(3)}$ 値が正確に決定されている必要があり、また、光源のレーザのモード、試料の形状、試料の周りの雰囲気の影響等の考えられる誤差要因について明らかにしておくことも重要である。本研究で用いたメーカー・フリッジ装置（図3-6）および測定方法について述べる。

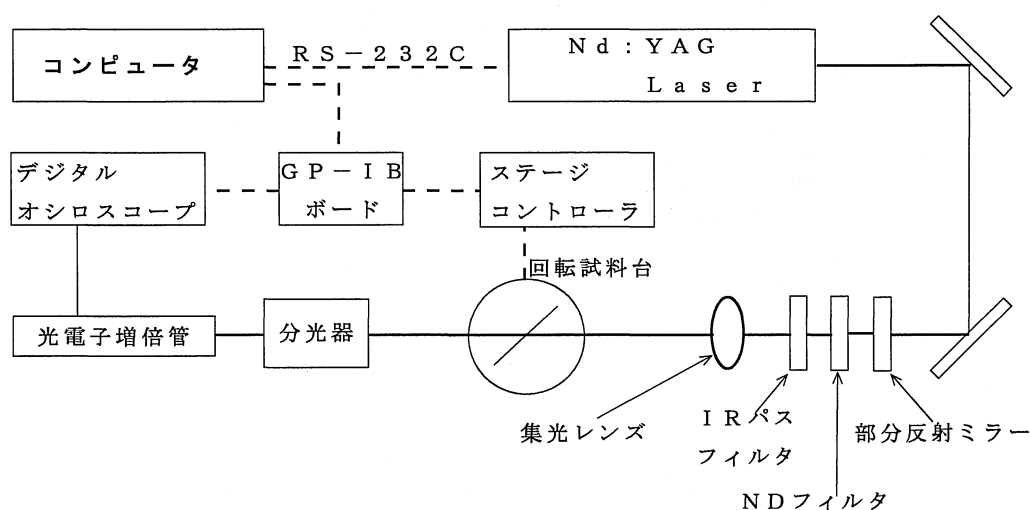


図3-6 回転式メーカー・フリッジ法による測定装置の構成図

Nd:YAGレーザー（波長：1064nm、パルス幅：5ns、繰り返し周波数：5Hz、出力：455mJ）から出力された光を、まず部分反射ミラーに透過させ、光に含まれる参照光をカットする。次に、ND（Neutral Density）フィルタによって光の強度を下げる。さらに、波長1064nm付近の赤外光のみを透過させるIRパスフィルタによって1064nm以外の高調波成分を除去する。最後に、集光レンズ（焦点距離150mm）をつかって集光させた光を試料に入射させる。（試料が損傷する（燃える）場合には、試料を焦点位置より遠ざけた位置に置き、光を入射させる。）試料によって発生した第3次高調波（基本波の1/3の波長の光。本実験では、波長355nmの光。）強度の検出については、まず、分光器によって第3次高調波以外の高調波成分をカットする。次に、第3次高調波の強度を光電子増倍管によって電圧に変換する。その信号をオシロスコープに取り込み、その波形のピークの平均をコンピュータに入力する。これを各入射角度ごとに行い測定した。

入射角度の変更は、基板を回転させる（1° 間隔）ことで行い、範囲は-50° ~50°（基板表面と光の進行方向が直交する時を0° とした。）までとした。第2次高調波（基本波の1/2の波長の光。本実験では、波長532nmの光。）の強度を測定する場合も同様な方法で行った。

試料と入射光との関係を図3-7に示す。Z軸は入射光の方向で試料の損傷を防ぐため、基板側から入射する。X軸は試料の回転軸であり、偏光状態は（X, Y）座標によって表される。Na: YAGレーザーからはP偏光の光が出射され、試料にS偏光を入射させる場合には水晶（ $\lambda/2$ ）波長板を透過させる。（水晶（ $\lambda/2$ ）波長板は、部分反射ミラーとNDフィルタの間にセットする。）

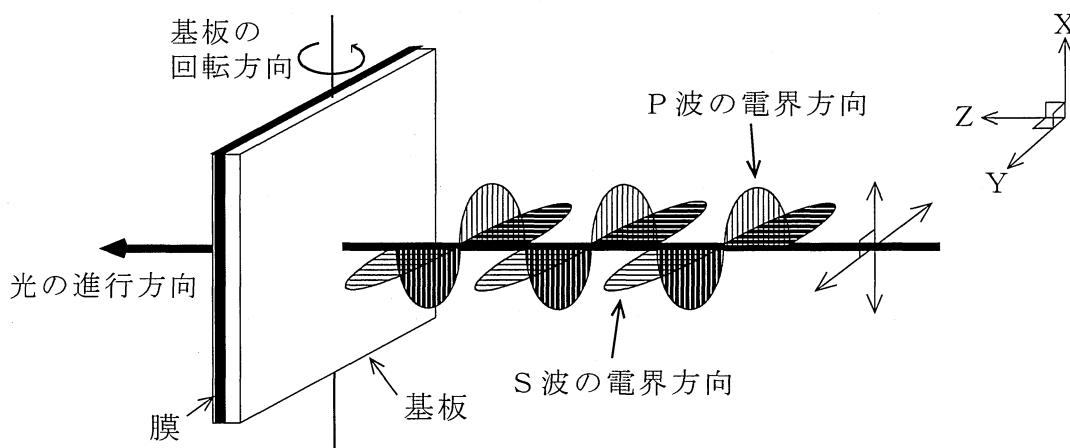


図3-7 試料と入射光との関係

### 3-7 原子間力顕微鏡（AFM）

鋭く尖らせた探針を固体表面に近づけてゆくと、探針先端と固体表面の原子同士の相互作用によって、初めは引力が、ある距離以下では斥力が働く。この力を利用して試料表面の微細構造を観察する装置が原子間力顕微鏡<sup>10)</sup>（Atomic Force Microscope: AFM）である。本研究で用いた、原子間力顕微鏡NV2000（OLYMPUS ProMarketing（株）製）の構成図を図3-8に示す。試料はピエゾ効果を利用した微動素子上に固定されている。一方、探針（R=10nm程度）は柔らかいカンチレバーの非固定端に取り付けられており、探針を表面形状にトレースさせるサーボ回路、カンチレバー変位を0.1nm以上の精度で検出する変位センサ、圧電体でできており表面凹凸を三次元化する三次元チューブ型アクチュエータ、0.1nm以上の精度でアクチュエータを駆動する駆動回路から構成される。

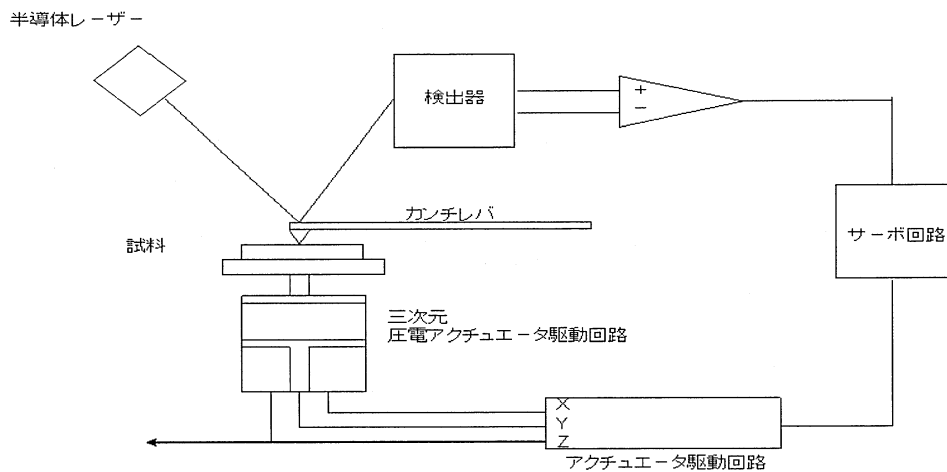


図 3 - 8 AFMの構成図

カンチレバーを試料に0.1nm以内まで近づけていくと、試料とカンチレバーとの間にnNオーダーの力（この力は原子間相互作用による斥力などによるものと考えられており、カンチレバーと試料間の距離に対して敏感に変化する）が働き、レバーがたわむ。このたわみを変位センサでモニターし、たわみ（すなわち原子間力）が一定となるように試料を走査すると、探針は試料の表面をトレースすることになる。走査しているときの試料の動きはアクチュエータに加えた電圧の変化から求めることができる。さらにX-Y平面でラスタスキャンすることにより、試料の表面形状を三次元測定し、表示するという装置である。

針先で試料表面をなぞりながら形状を知るという点において、AFMは触針式の表面粗さ計（Stylus Profilometer：SP）とよく似ている。斥力動作型のAFMでは、SPと同様、触針先端が試料のファンデルワールス半径にふれあっている。しかし、試料に与える力においてSPとAFMの間には決定的な違いがある。すなわち、SPは通常 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{N}$ （1~10mgw）もの力を必要とするのに対し、AFMは $10^{-9} \text{N}$ （0.1 $\mu\text{gw}$ ）程度の力で動作する。このため、有機物のような柔らかい試料でも、表面の変形を極力抑えて観察する事が可能である。

最大の特徴としては、ファンデルワールス力を利用することにより、導電性試料はもとより絶縁性試料などを原子分解能で表面変形を極力抑えて測定できることにあり、他の特徴として、大気中・溶液中・真空中と測定環境を選ばず高分解能で測定でき、接触圧が非常に小さいために試料に損傷を与えない等があげられる。

AFMでは、試料の状態に応じたいくつかの測定モードが開発されている。以下に、代表的な3つの測定モードについて述べる。

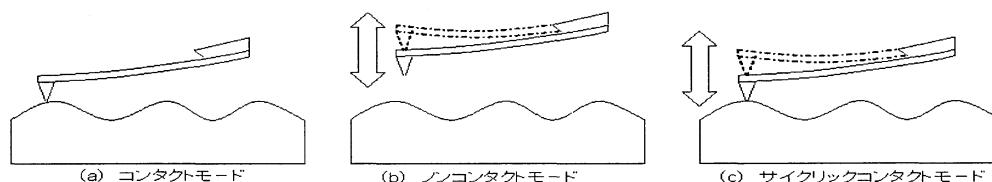


図3-9 AFMの測定モード

測定モードの概念図を図3-9に示す。図3-9(a)のコンタクトモードは、探針を試料表面に $10^{-8}$ N以下の力で押し付けて、探針-試料間の斥力を検出する。最も一般的な測定モードである。高い分解能が得られる反面、探針または試料に損傷を与える危険があるため、柔らかい試料の測定には不向きといえる。

図3-9(b)のノンコンタクトモードは試料と探針を50nm程度離して、探針試料間の引力を検出する。引力は斥力ほど距離依存性が大きくないため、引力によるカンチレバーの自然なたわみを利用したのでは十分な感度が得られない。このためAC検出方式を用いる。AC検出方式とは、カンチレバーをその共振周波数付近で振動させ試料に接近させると、外力（引力）により振幅が変化することを利用して、すなわち、この振幅の変化量を検出してそれが一定になるように試料表面を走査すると、試料表面の凹凸像を得ることができる。探針が試料表面から離れているため、コンタクトモードに比べて横分解能は劣るが、生体のような柔らかい試料の測定に有効である。

カンチレバーを振動させた状態で探針をより試料に接近させていくと、ついには探針が吸着水分層、さらには試料表面に間欠的に接触し、カンチレバーの振幅は急激に減少する。この変化量をとらえて、試料表面を走査するモードをサイクリックコンタクト(cyclic-contact)モード(図3-9(c))という。ノンコンタクトモードとの違いは、引力による振幅の減少を利用するか、試料表面との接触による振幅の減少を用いるかである。サイクリックコンタクトモードでは試料と探針は接触するほどに近接しているため、コンタクトモードに近い分解能が得られる。また探針と試料の接触が間欠的であるため、試料に与えるダメージが少ないことから利用価値の高いモードである。本実験では、このサイクリックコンタクトモードを用いて測定を行っている。

### 3-8 エリプソメータ（偏光分光計）

本実験では、試料の膜厚を測定する方法の一つとしてエリプソメータ（（株）溝尻光学工業所製、DVA-FL）を用いた。次に、エリプソメータ（偏光解析法）の原理について述べる。

偏光解析法（ellipsometry）<sup>11)~13)</sup>は、反射の際の偏光状態の変化を測定し、光学定数や膜厚を求める方法である。1889年、Drudeによって始められた技術である。光が試料表面で反射される際には一般に振幅の変化と位相の跳びが生じるが、これらの変化は光のp成分とs成分とで異なる。従って、試料面に直線偏光を入射させると、その反射光は一般には楕円偏光となる。偏光解析法ではこの反射楕円偏光の偏光状態を測定し、試料面の複素振幅反射率比 $R_p/R_s$ を求め、それより試料面の光学定数や膜厚を決定する。

45°直線偏光を試料表面に入射する場合を考える。このとき、pおよびs偏光成分の振幅は等しいから、pおよびs偏光に対する複素反射率を、

$$R_p = r_p \exp(i\delta_p) \quad \dots (3.1)$$

$$R_s = r_s \exp(i\delta_s) \quad \dots (3.2)$$

とすれば、反射光は、

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \frac{r_p}{r_s} \exp\{i(\delta_p - \delta_s)\} = \tan\psi \exp(i\Delta) \quad \dots (3.3)$$

で与えられる楕円偏光となる。ここで、 $\tan\Psi = r_p/r_s$ を振幅反射率比、 $\Delta = \delta_p - \delta_s$ を位相差と呼ぶ。偏光解析法はこの $(\Psi, \Delta)$ を測定して、試料の屈折率や膜厚を求める方法である。また、 $(\Psi, \Delta)$ を測定する装置を偏光分光計（ellipsometer）と呼ぶ。偏光分光計は一般に図3-10のように、偏光子（polarizer）P、補償板（compensator）C、検光子（analyzer）Aより成る。偏光子にコリメートされた単色光を入射し、検光子からの出射光の強度を検出する。

偏光子や検光子は複屈折性の方解石あるいは水晶のプリズム（グラン・トムソンプリズムやニコル・プリズムなど）が用いられる。補償板には進相軸と遅相軸の位相差が可変なバビネ・ソレイユ補償板と $\delta = \pi/2 = (2\pi/\lambda)(\lambda/4)$ に固定された1/4波長板とがある。一般に、偏光子P、補償板C、検光子Aの方位角あるいは位相差を調整して、検光子からの出射光の強度がゼロ、すなわち消光する条件を見つけ、このときのP、C、Aの方位角や位相差から、 $\Psi, \Delta$ を求める。

また、このような偏光状態の変調を使わない方法として、回転検光子法がある。偏光子を45°方位に設定し、検光子を回転して通過後の強度を測定し、強度をフーリエ解析することにより、 $\Psi, \Delta$ を求める方法である。回転検光子法のほうが測定時間が短く、プロセス関係では広く普及しているが、初期調整が適切に行われていないか、または、

それが狂うと測定値に系統誤差が含まれる場合もあるので、自動光軸調整を含め、どのような対策が取られた製品であるか十分吟味する必要がある。測定値に系統誤差が含まれているかどうかを簡単にチェックする方法は、入射角をなるべく大きく変えて測定し、測定された  $n$ 、 $d$  が一致していれば、信頼のおける値と考えてよい。

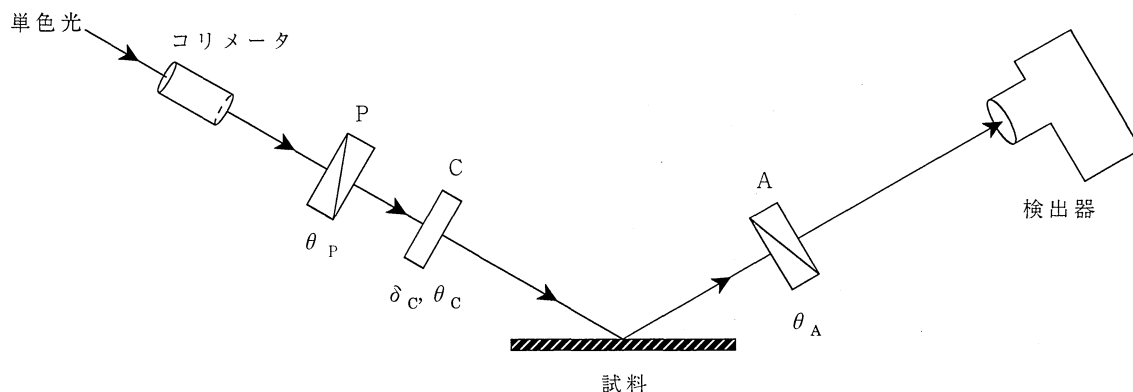


図 3-10 偏光分光計の構成  
(P: 偏光子, C: 補償板あるいは位相板, A: 検光子)

ここで、回転検光子法についてももう少し具体的に述べる。

今、光を平面波の電界ベクトル  $E$  で考える。光の進行方向を  $Z$  軸とする光のベクトルは、

$$E_x = \alpha_x \cos(\omega t + \Delta) \quad \dots (3.4)$$

$$E_y = \alpha_y \cos(\omega t) \quad \dots (3.5)$$

と表される。ただし、 $\omega$  は角振動数 ( $=2\pi\nu$ ) で、 $\Delta$  は  $x$  方向の  $y$  方向に対する相対位相差である。また、

$$\text{振幅比} = \frac{\alpha_x}{\alpha_y} \equiv \tan \psi \quad \dots (3.6)$$

とすると、

$$E_x = \tan \psi \cos(\omega t + \Delta) \quad \dots (3.7)$$

$$E_y = \cos(\omega t) \quad \dots (3.8)$$



となる。

この光は、一般に $\Delta$ が0 or  $\pi$ でないため楕円偏光となり、この光がある角度(=  $\alpha$ )の検光子(偏光プリズム)に入り、出てくる電界ベクトルは、

$$E_{\alpha} = E_x \cos \alpha + E_y \sin \alpha \quad \dots (3. 9)$$

で表され、光強度としては、

$$\langle 4E^2 \rangle = 2 \tan^2 \psi \cos^2 \alpha + 2 \sin^2 \alpha + 2 \tan \psi \cos \Delta \sin 2\alpha \quad \dots (3. 10)$$

$$I = (1 + \tan^2 \psi) + (\tan^2 \psi - 1) \cos 2\alpha + 2 \tan \psi \cos \Delta \sin 2\alpha \quad \dots (3. 11)$$

と表すことができる。一般のフーリエ級数を考えると、

$$I = a_0 + a_1 \cos 2\alpha + b_1 \sin 2\alpha \quad \dots (3. 12)$$

と表せることから、

$$a_0 = 1 + \tan^2 \psi = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I(i) \quad \dots (3. 13)$$

$$a_1 = \tan^2 \psi - 1 = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n I(i) \cos 2\alpha_i \quad \dots (3. 14)$$

$$b_1 = 2 \tan \psi \cos \Delta = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n I(i) \sin 2\alpha_i \quad \dots (3. 15)$$

$$\tan \psi = \sqrt{\frac{a_0 + a_1}{a_0 - a_1}} \quad \dots (3. 16)$$

$$\cos \Delta = \frac{b_1}{\sqrt{a_0^2 - a_1^2}} \quad \dots (3. 17)$$

となり、この式から $\Delta$ 、 $\Psi$ が計算される。但し、 $n$ はデータ点数で、 $\alpha_1$ は一周期で、 $0 \sim 180^\circ$ の角度で $I(i)$ はその時の光強度となる。したがって、検光子の角度とその光強度がわかるなら、どのような偏光状態であるかが解析できる。

## 参考文献

- 1) 社団法人日本化学会: 基本操作Ⅱ(実験化学講座2), 丸善 (1990)
- 2) 高橋清: 分子線エピタキシー技術, 工業調査会 (1984)
- 3) 富田康生, 他: 速解 光サイエンス事典, オプトロニクス社, 232 (1998)
- 4) 岡本紘: 応用物理5.1,1 58 (1982)
- 5) 泉美治, 他: 機器分析のてびき (1), 化学同人 (1980)
- 6) 北田正弘, 他: 薄膜材料光学, 海文堂出版 (1989)
- 7) 永谷隆: 最近の電子顕微鏡技術と材料開発, 日本金属学会, 43 (1988)
- 8) 久保寺憲一: 非線形光学材料の性能測定, 高分子学会誌, **39**, Nov. (1990)
- 9) 小林孝嘉, 他: 新・有機非線形光学材料Ⅱ, シーエムシー (1991)
- 10) 走査型プローブ顕微鏡システムセミナーノート, Digital Instruments社 (1993)
- 11) 山本正樹, 他: 光工学ハンドブック, 朝倉書店 (1986)
- 12) 矢嶋弘義, 他: 薄膜・光デバイス, 東京大学出版会 (1994)
- 13) 金原粲, 他: 薄膜作製ハンドブック, 共立出版 (1991)

## 第4章 ホスト-ゲスト非線形光学薄膜の評価

### 4-1 緒言

ホスト-ゲスト非線形光学材料に代表される樹脂分散系は、他の非線形光学材料と比べ、以下の特徴<sup>1)</sup>をもつ。

①加工が容易であり、キャストイングやスピコートなどで簡単に薄膜化が可能。

実際に導波路デバイスを作製するのに加工性は非常に重要であり、またレジストなどによってパターンニングすることも可能である。

②ガラス転移温度： $T_g$ 以上で外部電界を印加すると非中心対称構造をとる。

低分子の場合、バルクレベルで必ず非中心対称構造となる保証はないが、大部分の高分子材料は外部電界を印加することにより、双極子を配向させ、非中心対称構造の構築が可能である。

③機械的強度が高い。

低分子材料はほとんどが分子性結晶であり、非常に脆く加工が困難であり、取り扱いにくい。高分子材料は力学的強度に優れ、また柔軟であるため取り扱いが容易である。

ホスト-ゲスト非線形光学材料の問題の一つとして、色素の配向緩和がもたらす非線形光学特性の経時変化が挙げられる。電界処理により配向させた双極子（色素）は、ガラス転移点以下でも熱振動によりわずかながらも脱配向し、結果として非線形光学感受率が徐々に低下する。

この章では、従来の電界による処理ではなく、有機ガスを使った手法<sup>2)</sup>によってゲスト分子を配向させる研究を行った。それによって、ゲスト分子（色素）の配向緩和を克服し、かつ大きな非線形光学感受率をもったホスト-ゲスト非線形光学膜の作製を目指す。膜の非線形光学特性をメーカ・フリンジ法によって評価した。また、ホスト中におけるゲスト分子の分散性については膜のVIS/UVスペクトルから検討した。

## 4-2 コロナ帯電処理法、熱処理法および有機ガス処理法の 配向改善効果

### ねらい

ホスト-ゲスト系において、一般的にコロナ帯電処理法やアニール処理法がよく用いられ、配向緩和などの問題はあるが、それらの手法が配向改善に効果があることはよく知られている。

そこで本実験では、PMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc10%膜にコロナ帯電処理や熱処理を行った場合の配向改善効果をVIS/UVスペクトルにより検証し、有機ガス処理法<sup>3)</sup>との比較検討を行った。

### 実験方法および条件

キャスト法によりPMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc10%膜（試料1～3）を作製した。

試料1にコロナ帯電処理を施した。帯電には、針-平板電極を用い、針-平板間の距離を2cmに配置し、針の曲率半径を250 μmに研磨した。試料を針直下の平板上に配し、試料の温度をヒーターによって120°Cに保った。大気中で直流電圧を+8kV印加し、針-平板電極間にコロナ放電を発生させた。この条件下で電圧を30分印加し、試料を帯電させた。帯電後すぐに試料を冷風に当て冷した。

試料2には、熱処理を施した。熱処理は、試料を真空中で60分間、200°Cに保つことで行った。

試料3には、有機ガス処理を施した。有機ガス処理は、密封したチャンバー内（大気圧）に有機溶剤を入れ、試料をその溶剤の飽和蒸気（約0.1atm）に曝すことで行った。処理条件は、処理時間：25時間、処理温度：室温（24°C）とした。有機ガス処理に用いる有機溶剤については、溶剤の種類や分子構造、含まれる炭素の数、溶解度パラメータなど複雑な要因が絡むことから、その系に最適なものをあらかじめ選択することは難しく、その選定には経験的なものが大きいとされる。しかし、当研究室ではこれまでの研究によって、PMMA-(t-Bu)<sub>n</sub>VOPc系に対しては1, 2-ジクロロエタン（分子式：C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>、溶解度パラメータ：9.7）が有効であるとの知見<sup>9)</sup>を持つことから、本研究においても有機ガス処理に用いる有機溶剤として1, 2-ジクロロエタンを選定した。

### 実験結果および検討

図4-1に、コロナ帯電処理前後における試料1のVIS/UVスペクトルを示す。処理前、処理後とも波長領域：640～710nm付近で吸収ピークが確認される。この吸収ピークは、(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc分子が凝集体を形成し、それらがPMMA中に分散していること<sup>1),3)</sup>を示しており、ゲスト分子の配向がアモルファス状態であることを示唆する。ホスト-ゲスト系をホストポリマーのガラス転移温度以上（PMMAのガラス転移温度は約115°C）で帯電処理した場合、僅かだがゲスト分子が分極するため、一時的にゲスト

分子の配向が変化する。それに伴い、光の吸収スペクトルも何らかの変化を示すことが一般的に考えられる。しかし、本実験では図4-1に示すように、コロナ帯電処理を施しても、VIS/UVスペクトルに変化は見られなかった。このことは、(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc分子が配向（分極）しなかったことを示す。この原因として、(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPcの導電率<sup>3)</sup>がPMMAよりも高いため、膜中の(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc凝集体に電界がかかりにくいことが考えられる。また、全体的に吸光度が僅かに減少しているが、これはコロナ帯電処理する際の加熱によって、(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc分子がPMMAから僅かに脱離したためであり、ゲスト分子配向の変化によるものとは考えにくい。

図4-2に、熱処理前後における試料2のVIS/UVスペクトルを示す。熱処理をしてもVIS/UVスペクトルに変化はみられず、処理前、処理後とも同じ波長：610～710 nm付近でピークが確認される。これは、コロナ帯電処理と同様、試料のゲスト分子が配向しなかったことを示唆する。

図4-3に有機ガス処理前後における試料3のVIS/UVスペクトルを示す。有機ガス処理後のVIS/UVスペクトルをみると、640～710nm付近の吸収ピークが減少し、820nm付近に新たなピークが出現しており、コロナ帯電処理や熱処理の場合とは異なり、光の吸収ピークに大きな変化が確認される。このことは、VOPc蒸着膜の結晶構造がいわゆる相IIの状態である場合、820nmに吸収ピークを示す<sup>3)</sup>ことから考えると、アモルファスな状態であった(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc分子の幾つかは、有機ガスにより合併し相IIの構造を有する微結晶へ転移したことを示唆する。（相IIの構造については、5章2節1項を参照。）但し、厳密には(t-Bu)<sub>n</sub>VOPcの場合はVOPcとは異なりt-Bu基の立体障害があるため、VOPcの相構造と全く同一とはいえず、相構造に歪みや欠陥が生じている可能性が考えられる。しかし、本論文では便宜上、相IIの構造を有する微結晶であるとして取り扱っていくことにする。また試料3においては、有機ガス処理によって微結晶化した(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPcが時間の経過によってアモルファスな状態へ戻ってしまわないか（経時性）を検証するために、1ヶ月経過した後に再度VIS/UVスペクトル測定を行った。しかし、VIS/UVスペクトルに変化（緩和）は認められなかった。このことから、有機ガス処理による結晶化の効果は非可逆的であることがわかった。さらに、熱安定性についても検証を行うため、有機ガス処理後の試料3に対して熱処理（処理温度：200℃）を施し、再度VIS/UVスペクトル測定を行った。しかし、これについてもVIS/UVスペクトルに変化（緩和）はみられなかった。

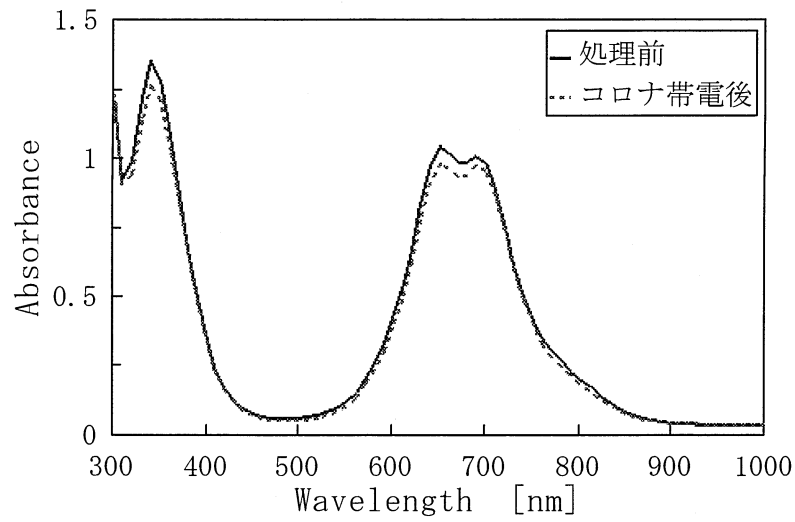


図4-1 試料1のVIS/UVスペクトル (コロナ帯電処理前後)

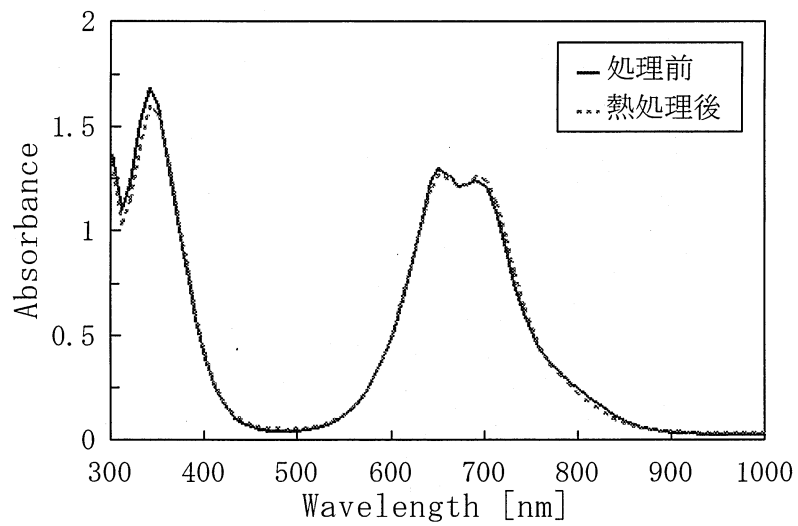


図4-2 試料2のVIS/UVスペクトル (熱処理前後)

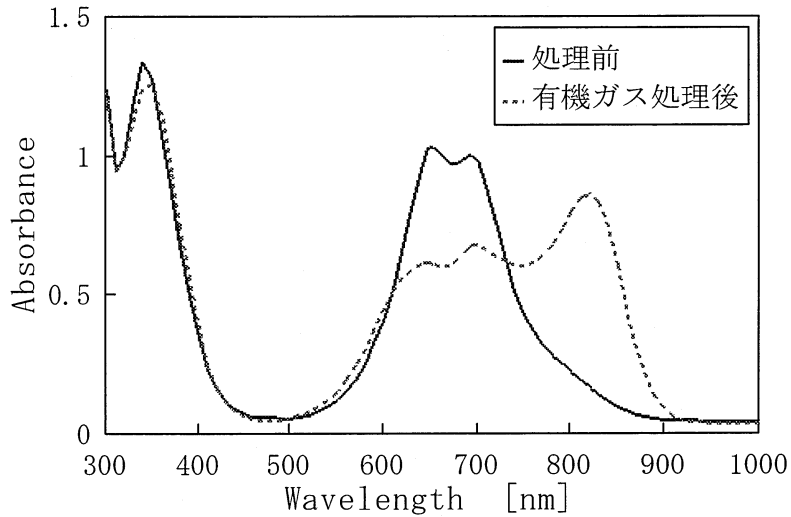


図 4 - 3 試料 3 の VIS/UV スペクトル (有機ガス処理前後)

まとめ

PMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc膜に対してコロナ帯電処理や熱処理を施しても (t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPcの配向・結晶状態は変化しなかったが、有機ガス処理を施した場合には (t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPcがホスト中で微結晶化するという興味深い結果が得られた。

ここで、コロナ帯電法と有機ガス処理法の比較を表 4 - 1 にまとめる。

表 4 - 1 コロナ帯電法と有機ガス処理法の比較

	コロナ帯電法	有機ガス処理法
経時性	× 時間とともに緩和する。	◎ ほとんど緩和しない。
熱安定性	× ガラス転移温度以下でしか使用できない。	◎ 高温中 (200°C) でも安定。
安全性	△ 高電圧をかけるため危険。	○ 有機ガスの取り扱いには注意が必要。
装置の手軽さ	△ 高電圧を発生させる装置等が必要。	○ 有機ガスを密閉できる容器があれば良い。
経費 (コスト)	△	○

### 4-3 PMMA-(t-Bu)<sub>4</sub>VOPc膜とPMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc膜の 比較検討

#### ねらい

VOPc単独では疎水性をもつため、材料を有機溶剤で溶かしてから製膜するようなホスト-ゲスト系の場合にはVOPcにブチル基などを置換して親水性をもたせる必要がある。しかし、VOPcにブチル基などを置換すると、親水性を得られる代わりに分子一個の大きさが大きくなるため、高分子中でのVOPcの挙動が制限されたり、分子の配列に影響を及ぼす可能性が考えられる。

そこで本実験では、ゲスト分子の大きさが違う2種類の試料（膜）を作製し、有機ガス処理に対する反応の違いをVIS/UVスペクトル及びメーカフリンジ法を用いて検討した。

#### 実験方法および条件

試料4としてPMMA-(t-Bu)<sub>4</sub>VOPc10%膜、試料5としてPMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc10%膜を作製した。両試料に有機ガス処理を施した。有機ガス処理条件を表4-2に示す。膜厚は両試料とも5 $\mu$ m（マイクロメータにより計測。）である。

表4-2 試料4、5の有機ガス処理条件

試料番号	4	5
ゲスト分子	(t-Bu) <sub>4</sub> VOPc	(t-Bu) <sub>1.45</sub> VOPc
ホストポリマー	PMMA	
有機ガス処理時間：t <sub>v</sub>	25hrs	
有機ガス処理温度：T <sub>v</sub>	室温（24℃）	
使用した有機溶剤	1, 2-ジクロロエタン	

#### 実験結果および検討

図4-4、図4-6に試料4、5のVIS/UVスペクトルを示す。両試料とも、処理前ではQバンド帯領域の波長640~710nm付近にブロードな吸収ピークを持つ。これは、非結晶なゲスト凝集体がPMMA中で均一分散していることを示す。すなわち、アモルファスな状態である。次に、有機ガス処理後をみると、試料4では波長780nm付近の吸収



が増加している。試料5では、その吸収が更に増加して、820nm付近に新たな吸収ピークとして出現している。両試料のVIS/UVスペクトルの変化を比較すると、明らかに試料4の変化が小さい。このことは、試料4が試料5よりも微結晶化したゲスト分子の数が少ないことを示唆する。また、微結晶化したゲスト分子が少なかったということは、転移した微結晶のサイズも小さいと推測できる。

図4-5、図4-7に両試料のTH強度の測定結果を示す。入射角度 $0^\circ$ 付近を比較すると、両試料とも有機ガス処理後にTH強度の増加が確認されるが、試料4の方がTH強度の増加が少なかった。VIS/UVスペクトル測定結果と併せて考察すると、TH強度の増加はゲスト分子の微結晶化に起因しているといえる。また、TH強度の増加量が試料4の方が少なかったことは、試料5に比べ微結晶化しにくかったことを示すものと考えられる。(TH強度の結果が $0^\circ$ で対称とならない理由については、試料のばらつきや測定誤差が考えられるが明確な原因については現在検討中である。)

これらの原因は、 $(t\text{-Bu})_4\text{VOPc}$ の方が $(t\text{-Bu})_{1.45}\text{VOPc}$ よりも分子一つの大きさが大きいことに起因する。すなわち、 $(t\text{-Bu})_4\text{VOPc}$ の方が $(t\text{-Bu})_{1.45}\text{VOPc}$ よりも $t$ -ブチル基の置換数が多く立体障害が大きいので分子が結晶構造をとりにくいと考えられる。ここで、分子の大きさを分子量から比較してみると、 $(t\text{-Bu})_4\text{VOPc}$ が分子量：803、 $(t\text{-Bu})_{1.45}\text{VOPc}$ が分子量：635、VOPc単独では分子量：579となる。よって、 $(t\text{-Bu})_4\text{VOPc}$ の大きさは $(t\text{-Bu})_{1.45}\text{VOPc}$ に対して約1.26倍、VOPcに対しては約1.38倍にもなる。

## まとめ

PMMA- $(t\text{-Bu})_n\text{VOPc}$ 系の $(t\text{-Bu})_n\text{VOPc}$ が有機ガスにより微結晶へ転移する場合、側鎖( $t$ -ブチル基)の立体障害が強く影響することを示した。この結果から、PMMA-VOPc系のVOPcゲスト分子に置換する側鎖は親水性が得られ、その上、立体障害が小さいものが望ましいといえる。

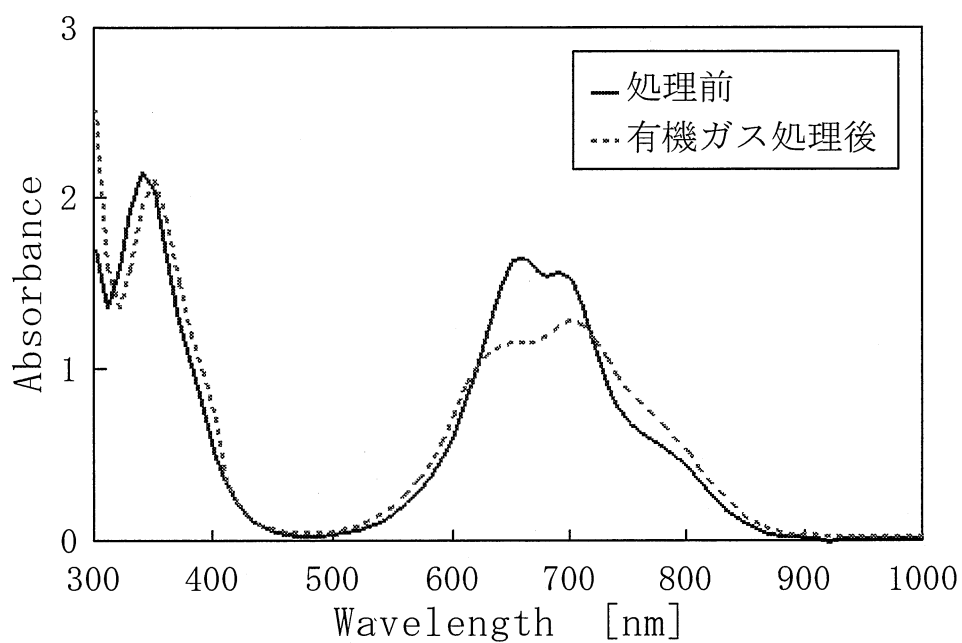


図 4 - 4 試料 4 : PMMA-(t-Bu)<sub>4</sub>VOPc の VIS/UV スペクトル

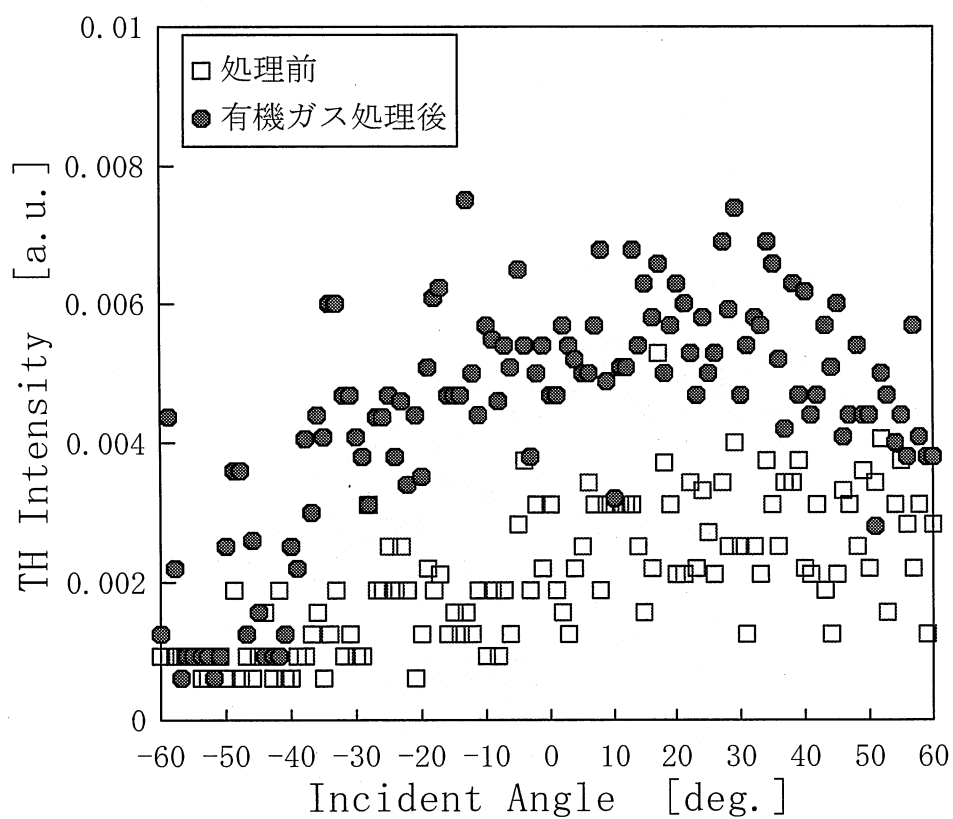


図 4 - 5 試料 4 の TH 強度測定結果 (入射角度依存性・入射光 P 波)

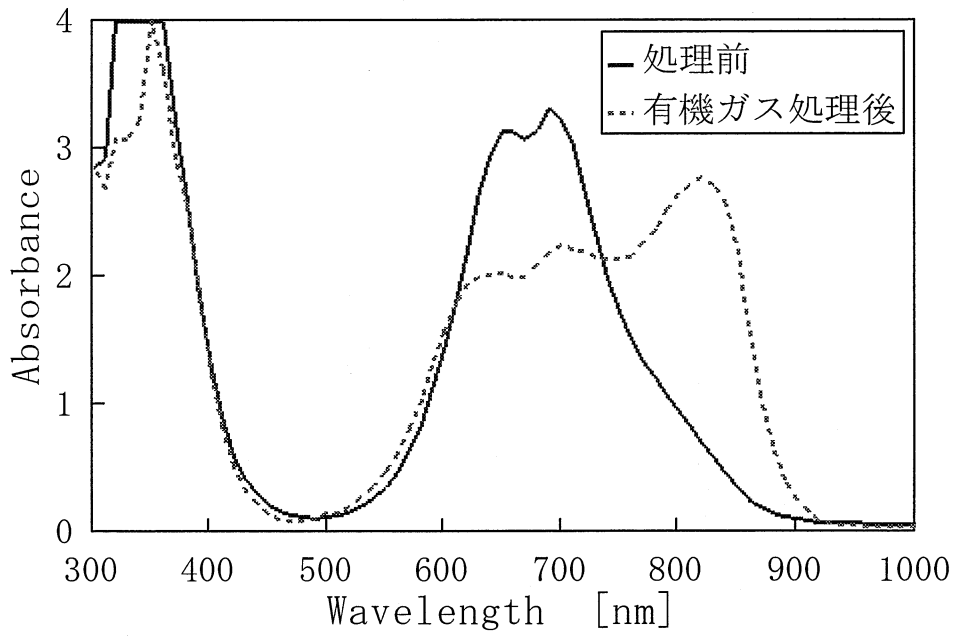


図 4-6 試料 5 : PMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc の VIS/UV スペクトル

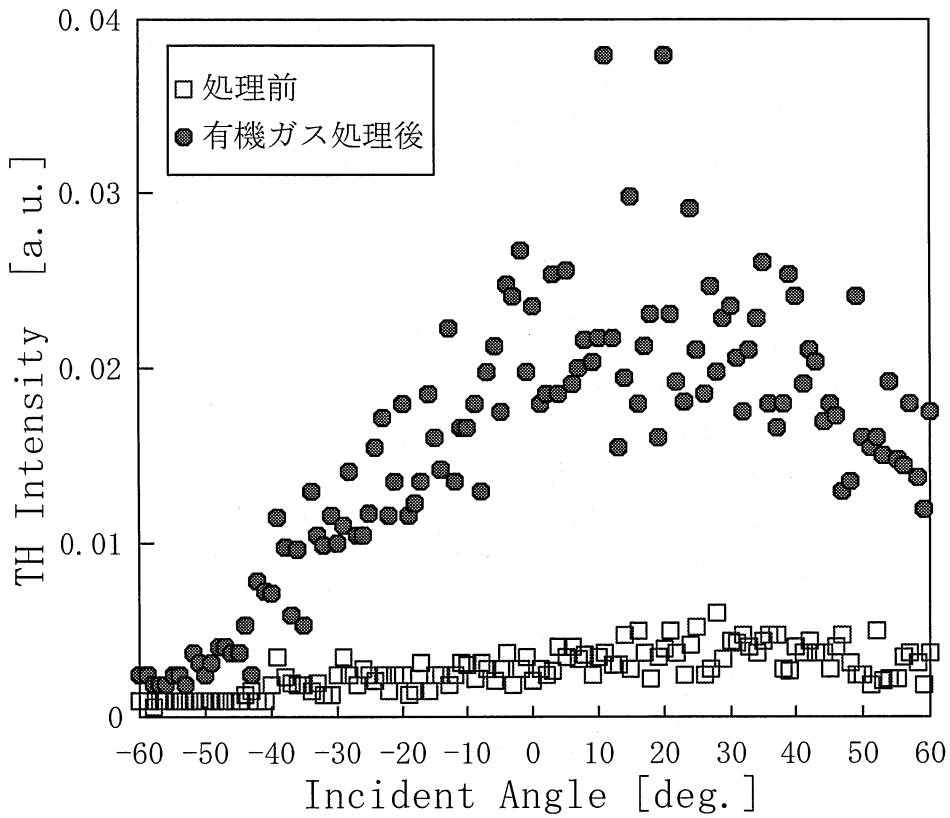


図 4-7 試料 5 の TH 強度測定結果 (入射角度依存性・入射光 P 波)

## 4-4 PMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc膜の膜厚依存性

### ねらい

TH強度を大きくすることだけを考えるならば、単純に膜厚を厚くしていけばより大きなTH強度を得られると推測できる。

そこで本実験では、PMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc膜の膜厚依存性について検討する。

### 実験方法および条件

膜厚の異なるPMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc10%膜（試料6, 5, 7）を用意した。膜厚は、それぞれ試料6 : 3  $\mu\text{m}$ 、試料5 : 5  $\mu\text{m}$ 、試料7 : 10  $\mu\text{m}$ である。有機ガス処理条件は、どの試料も処理時間 : 25 時間、処理温度 : 24  $^{\circ}\text{C}$ 、有機ガスとして用いた溶剤 : 1,2-ジクロロエタンとした。

### 実験結果及び検討

試料6, 5, 7のVIS/UVスペクトルを図4-8~図4-10に示す。図4-8、図4-9をみると、有機ガス処理を施したことにより、波長640~710nm付近の吸収ピークが820nm付近へシフトしている。これは、アモルファスな状態であったゲスト分子の幾つかが合併し、微結晶（相II）へ転移したことを示す。

図4-11に試料6, 5, 7のTH強度の測定結果（膜厚依存性）を示す。実験前の段階では、膜厚の増加に伴いTH強度も増加していくと推測されたが、実験結果をみると、膜厚増加に伴うTH強度の増加はみられず、どの試料も同程度（最大で約0.035 [a.u.]）のTH強度（[a.u.]は任意単位。メーカフリンジ測定における強度とは、出力光を光電子増倍管によって電圧[V]に変換した値である。）を示している。これは、PMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc膜が発生したTHを再び吸収してしまうことが原因と考えられる。メーカ・フリンジ装置で使用しているYAGレーザは波長が1064nmでありTHはその波長の1/3倍の波であるから、発生するTHの波長は約355nmとなる。そこで、もう一度VIS/UVスペクトルをみてみると、PMMA-(t-Bu)<sub>n</sub>VOPc膜は発生するTHと同じ波長の355nm付近にも光の吸収をもっていることがわかる。つまり、この吸収が発生したTHを再び吸収してしまうのである。では、なぜ発生したすべてのTHが吸収されずに、どの試料も一定量の出力が検出されるのかだが、これは、膜中で発生したTHがすべて吸収される（減衰する）までに、ある一定の距離（膜厚）が必要であるからである。つまり、ある時点で発生したTHがすべて吸収されてしまう距離（膜厚）をLとおくと、検出側の膜表面からその距離Lよりも前の点で発生したTHは膜を透過する間にすべて吸収されてしまうが、距離Lよりも後の点で発生したTHは吸収されずに出力することができる。したがって、距離L以前をいくら厚くしても無駄であり、結局はその距離分しかTHは出力されないの、膜厚が異なっても同程度の出力となってしまう。

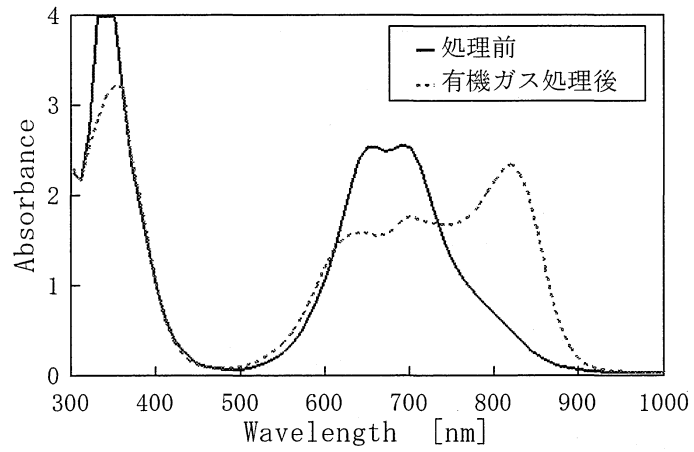


図 4 - 8 試料 6 (膜厚 : 3 μ m) のVIS/UVスペクトル

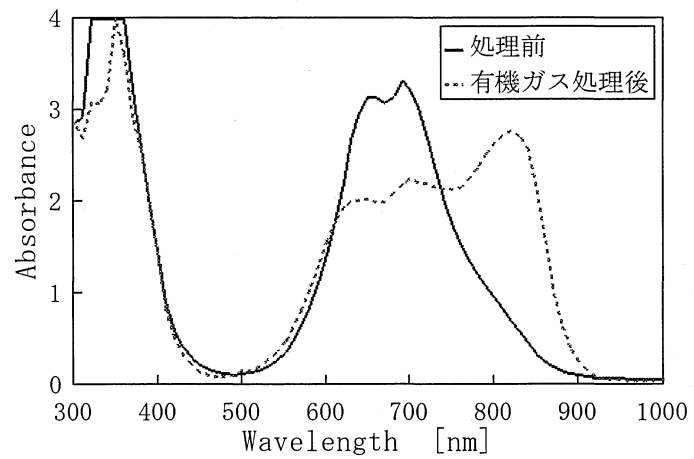


図 4 - 9 試料 5 (膜厚 : 5 μ m) のVIS/UVスペクトル

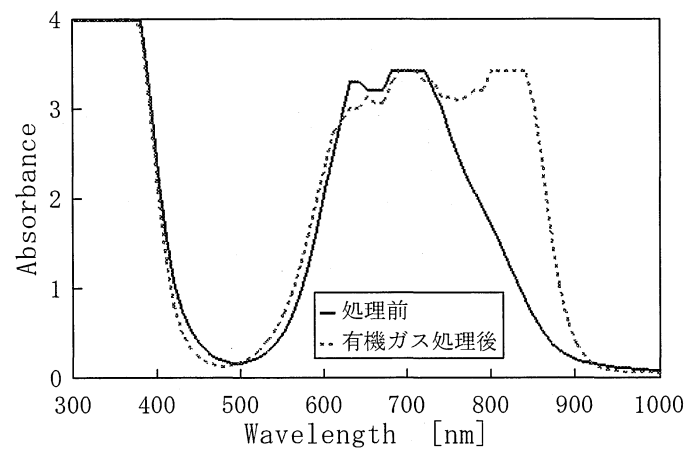


図 4 - 1 0 試料 7 (膜厚 : 10 μ m) のVIS/UVスペクトル

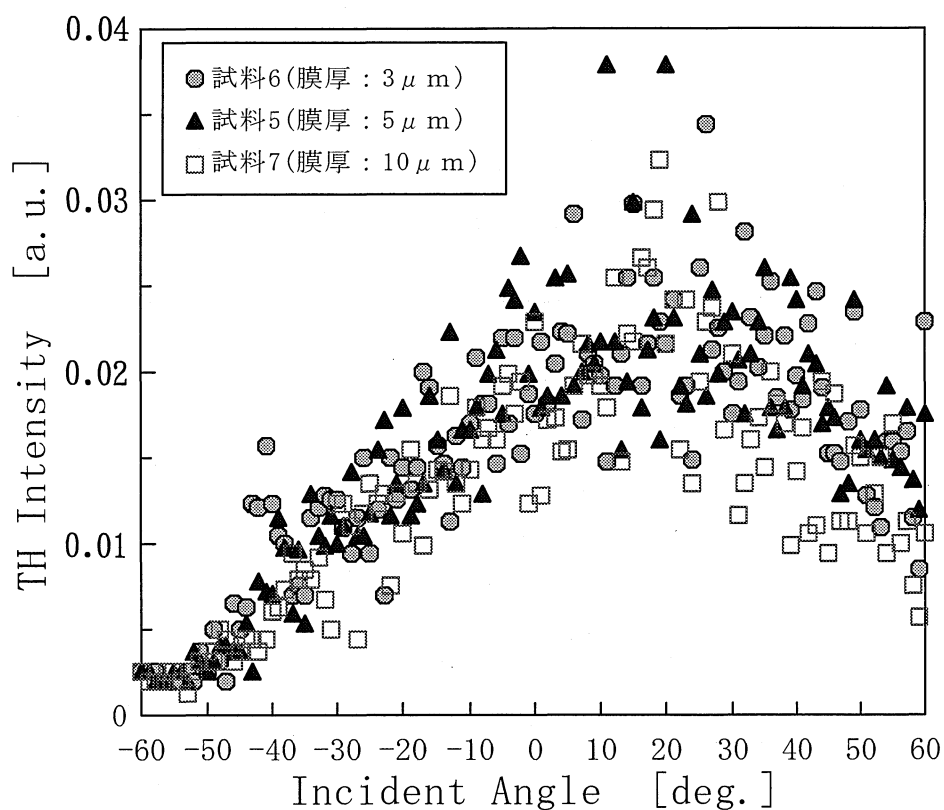


図4-1-1 試料6、5、7のTH測定結果（膜厚依存性）

### まとめ

膜厚を厚くしても、膜の吸収があるためにTH強度が増加しないことを示した。この解決策の一つとしては、試料に入射するレーザーの波長を変えることが有効である。具体的には、PMMA-(t-Bu)nVOPc膜はVIS/UVスペクトルからわかるように波長500nm付近における光の吸収がほとんどないことから、発生するTHがこの波長付近となるようなレーザー源、つまり約1500nmの波長をもつレーザー源が有効であると考えられる。

## 4-5 PMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc膜の有機ガス処理時間依存性

### ねらい

4章3節、4章4節では、PMMA-(t-Bu)<sub>n</sub>VOPc膜を有機ガスで処理すると、ホスト中で分散していたゲスト分子が微結晶化し、それに伴い、3次の非線形光学特性が向上することを示した。

そこで本実験では、PMMA-(t-Bu)<sub>n</sub>VOPc膜の有機ガス処理時間依存性を測定することにより、ホスト中のゲスト分子が微結晶を形成する過程を検討した。

### 実験方法および条件

試料8としてPMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc10%膜（膜厚：8μm）を作製した。有機ガス処理条件は、処理時間：0, 1, 5, 25時間（有機ガス処理時間依存性）、処理温度：室温（24℃）、有機ガスとして用いた溶剤：1, 2-ジクロロエタンとした。

### 実験結果及び検討

図4-12に試料8のVIS/UVスペクトル、図4-13に試料8のTH強度の測定結果を示す。まず、有機ガス処理前におけるVIS/UVスペクトルをみると、波長640~710nm付近のピークしか確認されず、TH強度測定においてもTHがほとんど発生していない。このことから、有機ガス処理前におけるゲスト分子の状態については、分子間の相互作用により(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc分子が凝集体を形成し、その凝集体がPMMA中で均一分散している状態であるといえる。

次に、有機ガス処理を1時間したときのVIS/UVスペクトルをみると、波長810nm付近に新たなショルダが出現している。また、TH強度もそれに伴い増加しており、最大で約0.015a.u.となっている。これらは、処理時間：5時間や25時間と比べ値が小さいことから、1時間処理をした時のゲスト分子の状態は、凝集体から微結晶へ成長する初期段階であり、多くの凝集体と小さな微結晶が入り混じった状態であることを示唆する。

5時間処理したときのVIS/UVスペクトルをみると、1時間処理した時点ではショルダであったものが、更に吸収が増加して波長820nm付近で新たな吸収ピークとなって出現している。またそれに伴い、波長640~710nm付近にあるブロードなピークが減少している。TH強度も最大で約0.028[a.u.]となり、1時間処理に比べ約2倍の大きさとなっている。処理時間：25時間後をみると、波長640~710nm付近の吸収ピークは減少しているが、820nm付近の新たな吸収ピークは飽和してきている。TH強度も5時間処理の場合と同程度である。これらの結果は、PMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc10%膜に有機ガス処理を長時間続けても、ホスト中の(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc分子がある一定の大きさまでしか微結晶化しないことを示唆する。（ここで、参考として(t-Bu)<sub>n</sub>VOPc分子が微結晶へ成長する過程をモデル図化（図4-14）した。）(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc分子がある一定の大きさまでしか微結晶化しない原因は、有機ガスによるポリマーの膨潤によってPMMAの立体障害が減

少するといえども (t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc分子は気体のように飛び回れるわけではなく、PMMA中で (t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc分子が動ける範囲には限界があるためと考えている。また、もう一つの原因としては、(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPcがブチル基を1つ置換されたものから4つ置換されたものまでの混成物であることが挙げられる。結晶工学的に言えば、置換数が違う分子同士は全く別のものであり、互いに結晶構造を形成することはほとんどない。また、同じ分子式（同じ置換数）のものでも、置換される場所に違い（つまり異性体）があれば、それによっても結晶は形成されにくい。したがって、本研究によって結晶化した (t-Bu)<sub>n</sub>VOPcは、置換数と置換配置が同じもの同士が集まって構成されていると推測でき、このことがすべてのゲスト分子が結晶化することを妨げている原因と考えられる。

ここで、さらに (t-Bu)<sub>n</sub>VOPcが微結晶化する機構について検討を重ねる。

微結晶化の過程は、まず、有機ガスの処理によりホストであるPMMAが膨潤し、立体障害が減少する。それにより、ゲスト分子である (t-Bu)<sub>n</sub>VOPcがPMMA中で動けるようになることから微結晶が成長する。しかし、これだけでは (t-Bu)<sub>n</sub>VOPcが微結晶化する理由として不十分である。なぜなら、膨潤作用だけで (t-Bu)<sub>n</sub>VOPc分子が微結晶化するというならば、熱処理を施した場合においても (t-Bu)<sub>n</sub>VOPc分子が微結晶へ転移しても不思議ではない。しかし、実際には熱処理だけでは微結晶化しない。そのことから、微結晶化が起きるもう一つの要因として、有機ガスと (t-Bu)<sub>n</sub>VOPcとの間になにか直接的な反応が起きていると考えられる。そこで、カバーガラス上に (t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc/CHCl<sub>3</sub>溶液を展開し、(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc膜を作製した。（但し、作製した (t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc膜の見た目は、均一な分散膜ではなく、膜の所々に (t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPcが凝集した不均一な膜であった。）その膜に対してPMMA-(t-Bu)<sub>n</sub>VOPc膜と同様の有機ガス処理を施したところ、試料8ほどではないが、VIS/UVスペクトル（図4-15）より (t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc分子の微結晶化が確認された。この直接的な反応機構について、いまだ十分な知見は得られていないが、銅フタロシアニン（CuPc）をキシレンに分散させて加熱したところ10～数10 μm程度の大きさの微結晶が得られたという本実験に類似した報告<sup>3)</sup>があり、その著者らによれば、微結晶への転移は溶解→再析出の機構ではなく、集合→結合的な機構によるものではないかとされている。しかし残念ながら、この文献においてもそれ以上詳しい見解は述べられておらず、この件に関しては今後もさらに検討を重ねていく必要があるといえる。

## まとめ

有機ガス処理に伴って、(t-Bu)<sub>n</sub>VOPc分子が微結晶化し、TH強度が増加することを示した。また、有機ガス処理による結晶成長の過程および結晶化の機構について検討した。



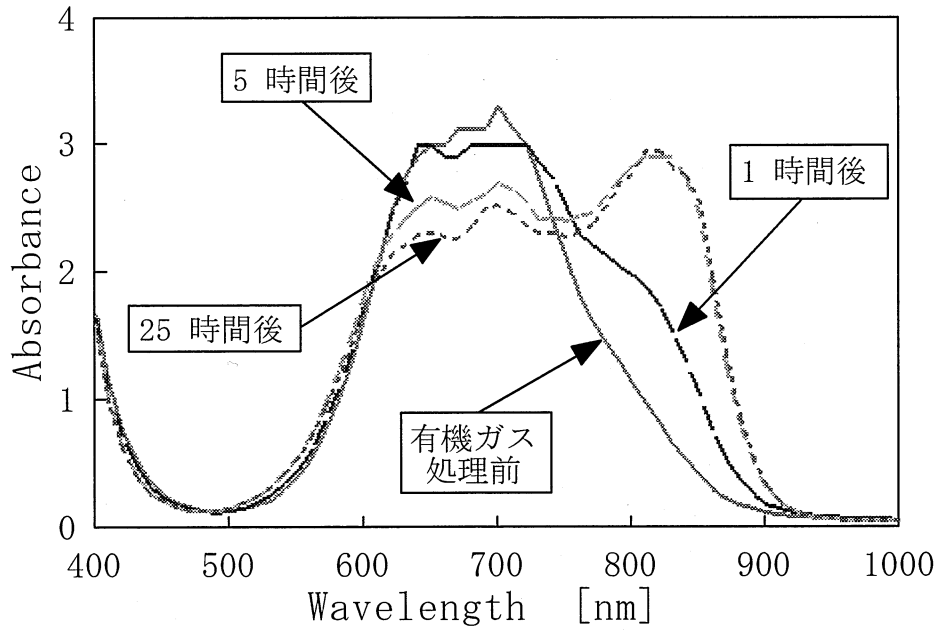


図4-12 試料8 : PMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPcのVIS/UVスペクトル  
(有機ガス処理時間依存性)

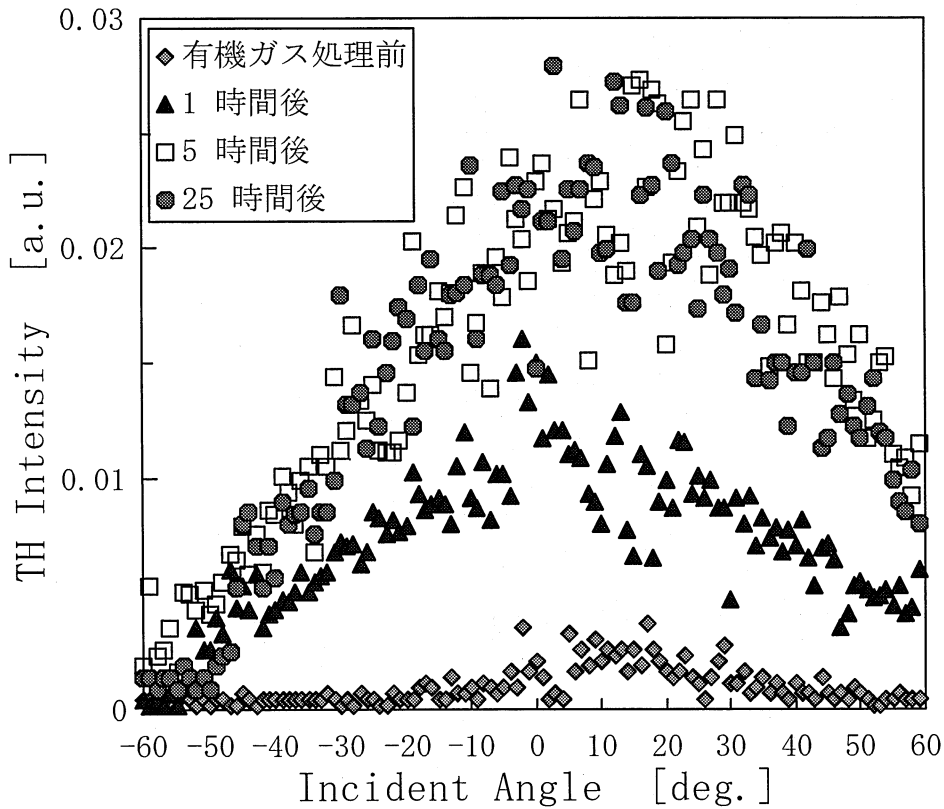


図4-13 試料8のTH測定結果  
(入射光P波・有機ガス処理時間依存性)

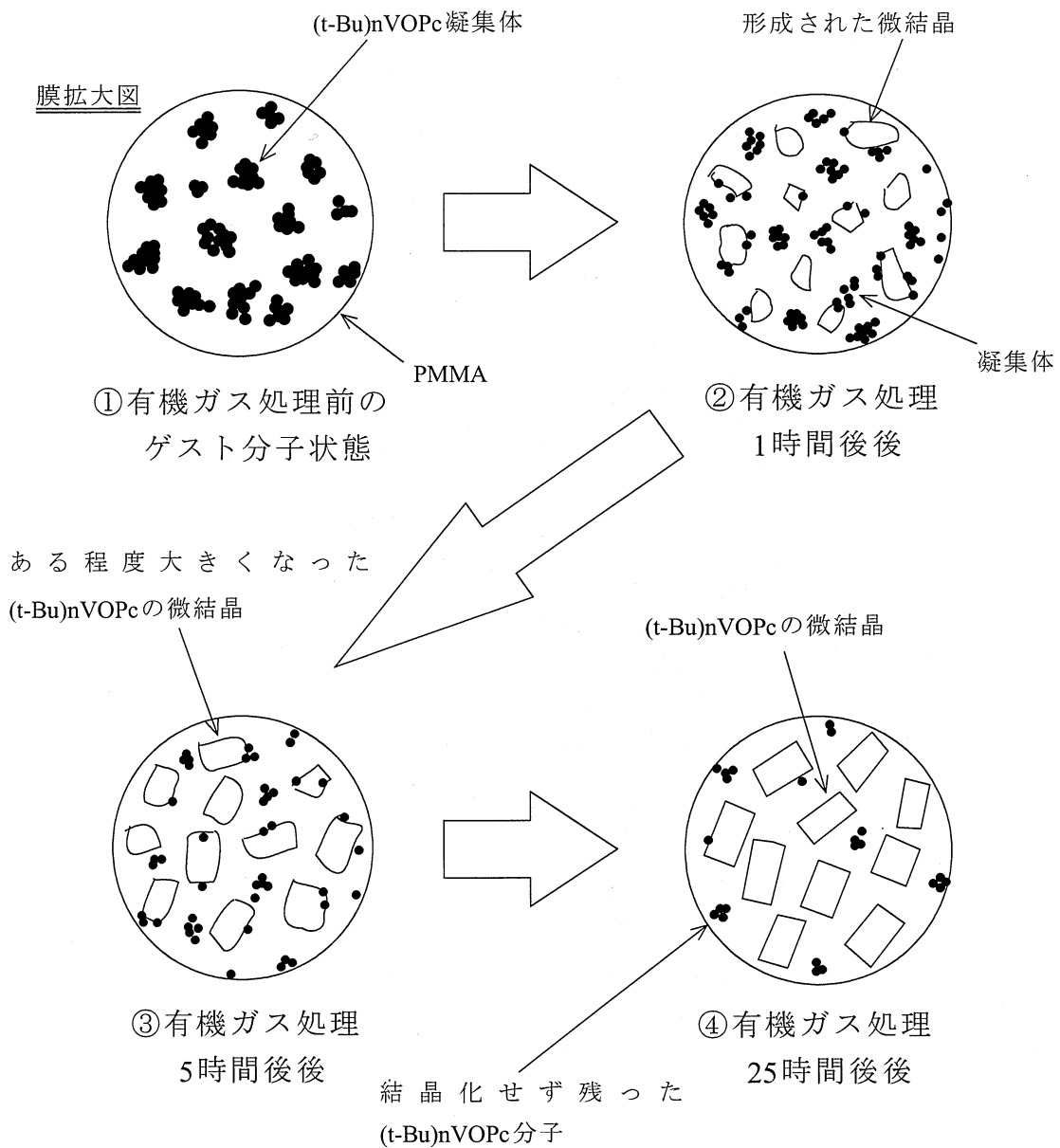


図4-14 有機ガス処理による(t-Bu)nVOPc分子の微結晶化モデル

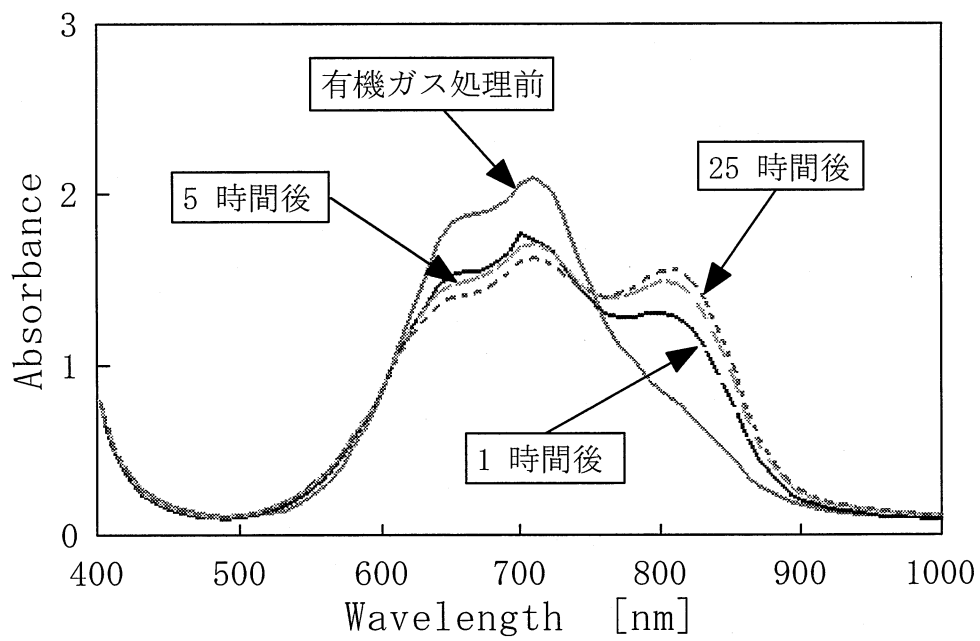


図 4 - 1 5 カバーガラス上に作製された (t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc膜の VIS/UVスペクトル

## 4-6 PMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc膜とPC-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc膜の比較検討

### ねらい

ホスト-ゲスト非線形光学薄膜の場合、ホストポリマーとゲスト分子の組み合わせ、さらにそれを溶かす有機溶媒の組み合わせなどによってその性能が大きく左右される。

ポリカーボネート (PC) は、PMMAよりも伝送損失が大きいものの、耐熱性、吸湿性、機械的強度特性などの点においてはPMMAよりも優れた材料と言える。特にポリマー中への水分吸収は、いくつかの特定波長域に分子振動吸収による伝送損失の増大をもたらすことから、PCの低吸湿性は光導波路材料として大きな利点となる。そこでこの節では、ホストポリマーにPCを用いた膜を作製し、ここまで主に用いてきたPMMAとの比較検討を行った。

### 実験方法および試料作製条件

PMMA-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc10%膜 (試料9) とPC-(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc10%膜 (試料10) をキャスト法によって作製し、両試料に有機ガス処理を施した。有機ガス処理条件を表4-3に示す。膜厚は両試料とも1 $\mu$ mである。試料の評価には、VIS/UVスペクトルとメーカ・フリンジ法によるTH強度の測定結果を用いた。

表4-3 試料9、10の有機ガス処理条件

試料番号	9	10
ホストポリマー	PMMA	PC
ゲスト分子	(t-Bu) <sub>1.45</sub> VOPc	
有機ガス処理時間 : t <sub>v</sub>	25hrs	
有機ガス処理温度 : T <sub>v</sub>	室温 (24 °C)	
使用した有機溶剤	1, 2-ジクロロエタン	

### 実験結果および考察

図4-16に試料9のVIS/UVスペクトル、図4-17に試料9のTH強度測定結果を示す。まず、有機ガス処理前におけるVIS/UVスペクトルをみると、波長：640~710nm付近にブロードなピークが確認できる。TH強度測定においては、THがほとんど検出されていない。このことから、有機ガス処理前におけるゲスト分子の状態については、分

子間力により (t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPc分子が凝集体を形成し、その凝集体がPMMA中で均一分散している状態であるといえる。次に有機ガス処理後をみると、有機ガスを施したことにより波長640～710nmのピークが820nm付近へシフトしている。さらにVIS/UVスペクトルの820nm付近のピークの増加に伴ってTHの発生が増加していることが分かる。これは製膜時ではアモルファスな状態であったゲスト分子が集合、さらに合併し、微結晶(相Ⅱ)へ転移したことを示唆している。

図4-18に試料10のVIS/UVスペクトル、図4-19に試料10のTH強度測定結果を示す。試料9のVIS/UVスペクトルと同様に有機ガス処理を施すと処理前の640～710nm付近のピークは減少し、820nm付近に新たなピークが出現するが試料9に比べピークの変化が小さくなっている。次に、TH強度の測定結果をみると、有機ガス処理後のTH強度は増加しているが、これも試料9に比べ小さな値となっている。これらは、PCの方がゲスト分子の微結晶化が起きにくいことを意味する。

有機ガス処理によってポリマーを膨潤させるとポリマーのフリーボリューム(空乏)が増加し、ゲスト分子の凝集体がポリマー中を動きやすくなる。これによってゲスト分子は微結晶へ転移しやすくなる。PMMAは長い側鎖を持つため屈曲性が高く、また分子間相互作用が弱く結晶化しにくいので、膨潤によって大きなフリーボリュームができる。それに対して、主鎖にベンゼン環を持つPCは有機溶剤処理により結晶化しやすい性質をもっている<sup>9)</sup>ため、試料に有機ガス処理を施すとゲスト分子の結晶化が促進すると同時にPCの結晶化も促進されてしまう。このため、膨潤によってできるPCのフリーボリュームはPMMAの場合よりも少なくなってしまう。このことが原因で、PCをホストポリマーに用いた場合のゲスト分子は結晶化しにくかったと考えられる。また、PCの方がフリーボリュームが少ない要因は、ポリマーの結晶化度の差ではなく、含有水分量の違いによるものとも考えられるが、PCはPMMAよりも吸湿性が低く、含有水分量も少ないことから、その影響は考えにくい。

## まとめ

ホストポリマーにPCを用いた膜に1, 2-ジクロロエタンで有機ガス処理を施すと、ゲスト分子が微結晶化すると同時にPCの結晶化も進むためポリマーのフリーボリュームが減少し、ゲスト分子が微結晶(相Ⅱ)へ転移しにくいことを示した。

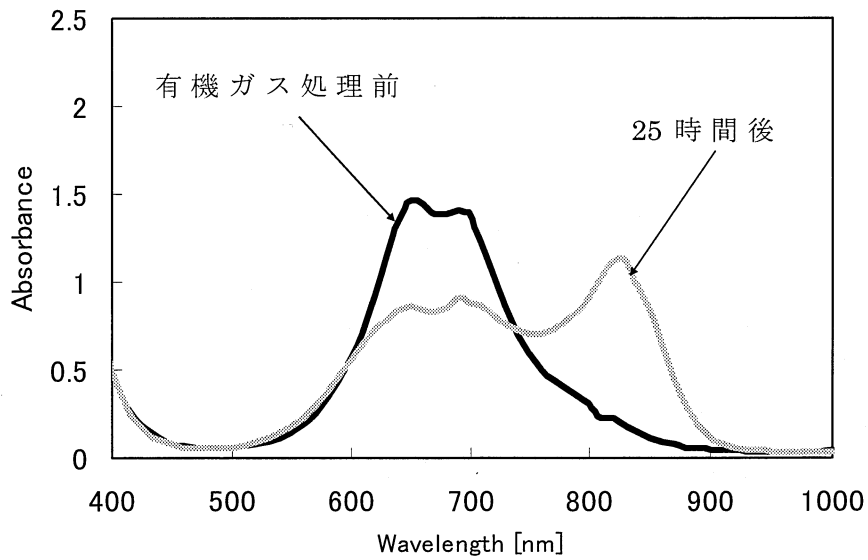


図4-16 試料9のVIS/UVスペクトル

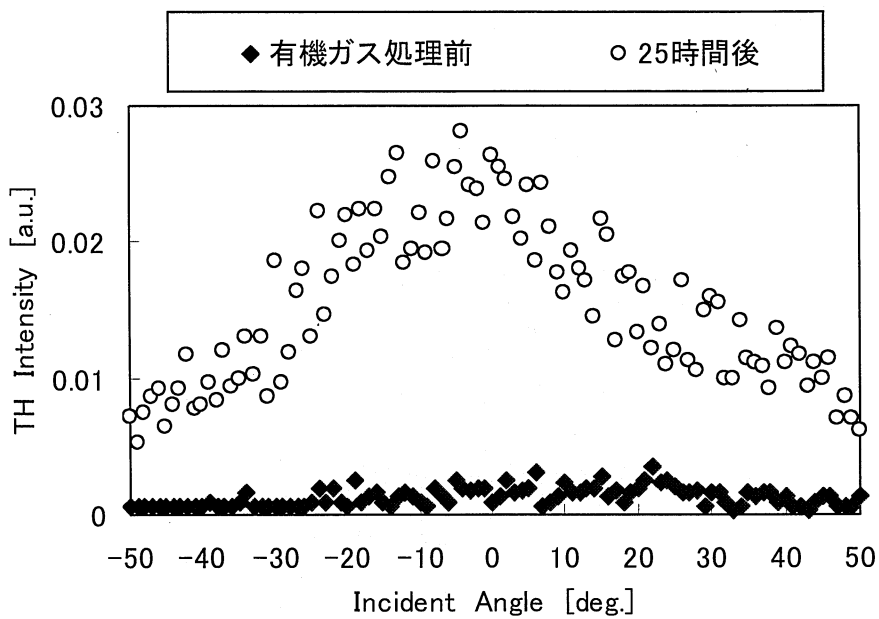


図4-17 試料9のTH強度測定結果  
(入射角依存性・入射光P波)

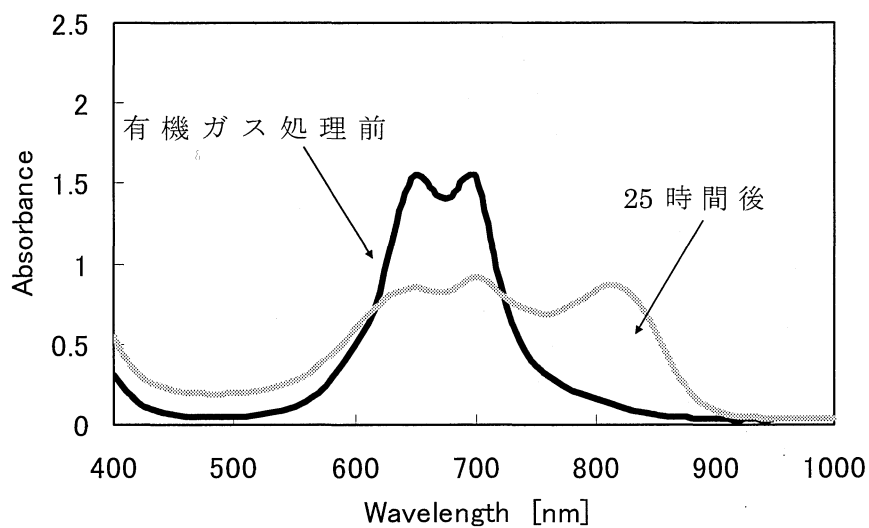


図4-18 試料10のVIS/UVスペクトル

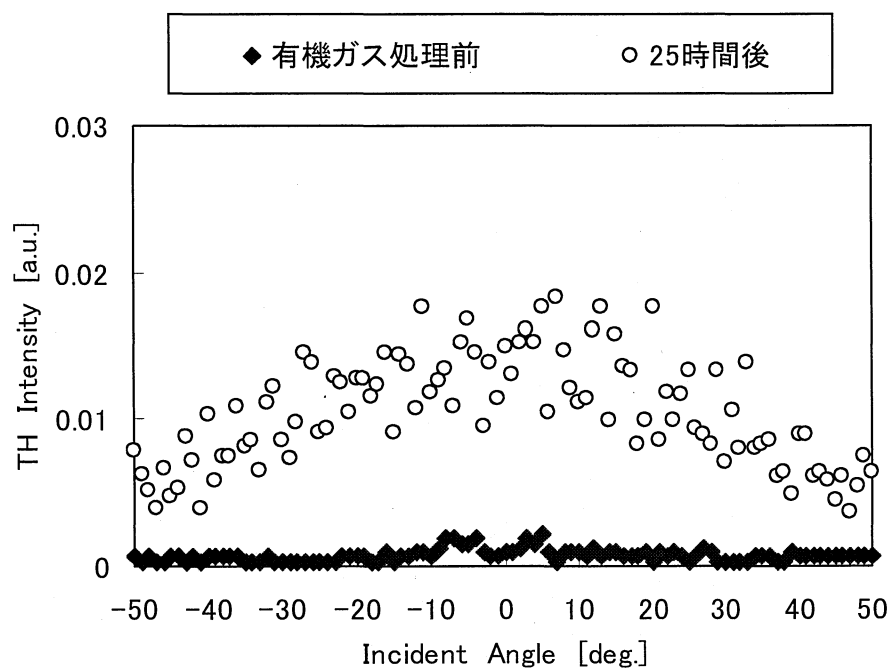


図4-19 試料10のTH強度測定結果  
(入射角依存性・入射光P波)

## 参考文献

- 1) 雀部博之: 有機フォトニクス, アグネ承風社 (1995)
- 2) M. Hosoda et al.: *Mol. Cryst.*, **3**, 183-191 (1992)
- 3) 田中正夫, 他: フタロシアニン, ぶんしん出版 (1991)
- 4) 瀧洋一郎: 修士論文, 愛知工業大学 (2002)
- 5) C. H. Griffiths et al.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , **33**, 149 (1976)
- 6) 松金幹夫, 他: ポリカーボネート樹脂(プラスチック材料講座⑤), 日刊工業新聞社 (1976)



# 第5章 分子線エピタキシー(MBE)法により作製された VOPc蒸着膜の評価

## 5-1 緒言

この章では、VOPc蒸着膜の作製法や結晶構造、非線形光学特性などについて述べる。特に、光エレクトロニクス素子への応用を考慮した場合、エピタキシー構造をもったVOPc膜の作製が重要なことから、その作製法に重点をおいて研究を行った。

エピタキシー (epitaxy) とは、一つの物質が他の物質上で特定の方位関係を持って結晶成長することを指す。また、二つの物質が同物質の場合にはホモエピタキシー (homoepitaxy)、異なる物質の場合にはヘテロエピタキシー (heteroepitaxy) と呼ぶ。文献<sup>1)</sup>よりエピタキシー成長を成長方法から分類したものを表5-1にまとめる。

表5-1 成長方法からみたエピタキシーの分類

成長方法		内容	特徴	
固相成長 (Solid-Phase Epitaxy)		単結晶上に非晶質を熱処理することによって単結晶を得る方法	低温成長	
液相成長 (Liquid-Phase Epitaxy)		成長させる材料を過飽和に含んだ溶液中に基板を浸漬して単結晶を成長させる方法	化合物の成長容易 高品質	
気相成長 (Vapor-Phase Epitaxy)	物理的方法 (PVD)	蒸着	成長させるべき材料を真空中で蒸発させて対向する基板上に単結晶を成長させる方法	簡単
		分子線 エピタキシー (MBE) , 有機分子線蒸着 (OMBD)	成長させるべき材料を超高真空中で分子線状にして対向する基板上に単結晶を成長させる方法	低温 超薄膜
	化学的方法 (CVD)	熱分解法	成長させるべき材料の化合物を高温中で熱分解させる方法	量産向き
		不均等化反応	成長させるべき材料のハロゲン化合物間の反応を利用する方法	高純度
		還元法	成長させるべき材料の化合物を主としてH <sub>2</sub> で還元して単結晶を得る方法	量産向き 高純度

物質をエピタキシー成長させるためには、基板と膜物質の組み合わせ（結晶形、格子定数、結晶面方位）、基板の状態（基板温度、表面の洗浄さ、吸着など）、蒸着速度などの様々な要因が絡むことから、他の結晶成長（相Ⅰや相Ⅱなど）とくらべると容易とはいえない。なかでも物質をエピタキシー成長させる時に大きな障害となるのが基板格子とのミスフィット（lattice misfit）である。ミスフィットとは、核発生から結晶へと成長していくときに、結晶表面を構成する分子（あるいは原子）の並び位置（格子定数）と膜物質を構成する分子（あるいは原子）との並び位置に違いが生じることを指す。ミスフィットが大きくなると次第に基板表面と分子結晶との軸が一致しなくなり、最終的には、エピタキシーの周期性が崩壊する。ミスフィットを  $f$ 、基板と膜物質の格子定数をそれぞれ  $a_{0s}$ 、 $a_{0f}$  とすれば、

$$f = \frac{a_{0f} - a_{0s}}{a_{0s}} \quad \dots (5.1)$$

で定義<sup>2)</sup>される。最近まで、ミスフィットが小さいほどエピタキシーが起こりやすい<sup>2)</sup>と考えられていた。しかし、ミスフィットのかなり大きな組み合わせでもエピタキシーを生ずるもの<sup>3)</sup>が見出されており、ミスフィットの大きさとエピタキシーの発生は必ずしも明らかではない。ただ、ミスフィットが大きい場合、基板と膜との界面に応力が生じたり、転移が発生するため、歪みや欠損のない良好なヘテロエピタキシーを形成するためにはミスフィットが小さいことが重要である。本論文では、VOPcに近い格子定数を持つ臭化カリウム (KBr) を主な基板材料として選定した。また、比較対称としてアルカリハライド系の塩化ナトリウム (NaCl)、アモルファス材料の石英ガラスやポリイミド (PI) なども用いて実験を行った。

VOPc膜の結晶構造の解析には可視・紫外吸収スペクトル (VIS/UVスペクトル)、表面形態の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) と原子間力顕微鏡 (AFM)、膜の非線形光学特性の測定にはメーカ・フリンジ法を用いた。

## 5-2 有機ガス処理されたVOPc蒸着膜の評価

### 5-2-1 有機ガス処理されたVOPc蒸着膜の相転移

#### ねらい

これまでVOPcのエピタキシー成長膜作製法として分子線エピタキシー (MBE) 法に注目し、実験を行ってきた。しかし、実際にMBE装置を用いてKBr基板上にVOPcをエピタキシー成長させたところ、ミスフィットが原因で、ある一定の厚さまでしかエピタキシー成長させることができない<sup>4),5)</sup>ということがわかってきた。

そのため、製膜時に生じてしまう試料のミスフィットを解消し、VOPcを厚膜でエピタキシー成長させる方法を模索した。その一つとして、Anneal処理法がある。これは、試料を製膜後に真空中で熱処理する手法である。実際に、この手法がVOPc蒸着膜のミスフィット解消に効果があることも報告している<sup>6)</sup>。しかし、この手法を用いてもミスフィットを完全に解消することは難しく、また再加熱によって膜が再蒸発してしまうなどの欠点もあり、必ずしも最良の方法とはいえない。

そこで、その他にもミスフィット解消する方法がないか検討した。その結果、第4章のホストゲスト非線形光学膜に用いた「有機ガス処理法」がVOPc蒸着膜に対しても応用できないか試みた。

#### 実験方法および条件

分子線エピタキシー (MBE) 法により試料 1-1 を製膜した。蒸着材料としてバナジルフタロシアニン (VOPc)、基板材料として臭化カリウム (KBr) を用いた。KBr基板は、使用直前にKBrの角柱から大気中で劈開したもの (10×10mm) を使用した。また、基板クリーニングを目的として、KBr基板を真空中で60分間予備加熱した。VOPcの蒸着時間は240分とした。こうして作製された試料 1-1 に対して有機ガス処理を施した。有機ガス処理は、密封したチャンバー内 (大気圧) に有機溶剤 (1, 2-ジクロロエタン) を入れ、試料をその溶剤の飽和蒸気 (約0.1atm) に曝すことで行った。試料 1-1 の蒸着条件および有機ガス処理条件を表 5-2 に示す。試料の膜厚は96nm (有機ガス処理後にエリプソメータを用いて計測。) である。

可視・紫外吸収スペクトル (VIS/UVスペクトル) によりVOPc膜の構造変化、メーカ・フリンジ法により第2次高調波 (SH) 及び第3次高調波 (TH) の測定とその結果をもとにVOPc膜の配向性と非線形光学特性について検討を行った。

#### 実験結果及び考察

図 5-1 に試料 1-1 のVIS/UVスペクトルを示す。有機ガス処理前では、Qバンド帯領域の波長780nm付近に吸収ピークを示す。これは、製膜されたVOPc膜が擬似エピタキシー成長した構造であることを示唆する。擬似エピタキシーとは、エピタキシーが

図5-2(a)のようなVOPc分子の中心が臭素の軸と一致して配向するのに対し、図5-2(b)中の点線で囲んだ部分のように、VOPc分子の中心と臭素の軸が僅かにずれて配向してしまったものを指す<sup>5)</sup>。この結果、擬似エピタキシーは図5-3(a)のようにエピタキシーよりも僅かに膨らんだ構造<sup>7)</sup>と解析されている。VIS/UVスペクトルの測定では、このような配向の違いがエネルギー準位の違いとして現れるため、VOPc膜が擬似エピタキシーの構造を有している場合には780nm、エピタキシー：810nm、相I：680と740nm、相II：820nmの波長領域にVIS/UVスペクトルの吸収ピークが出現する<sup>8),9)</sup>。そこで、図5-1の有機ガス処理後をみると、処理前での波長780nm付近のピークが、波長810nm付近へピークシフトしている。このことは、試料が擬似エピタキシー成長からエピタキシー成長へ相転移したことを示唆する。つまりこれは、製膜時に生じた膜中のミスフィットが有機ガス処理により解消されたことを意味する。

ここで、有機ガス処理による相転移について考察する。

石英ガラス基板上に蒸着されたVOPc膜を100°Cで熱処理するとVOPcの結晶構造が変化することが報告<sup>10)</sup>されている(図5-4)。この場合、熱処理によりVOPcの結晶構造はVOPc分子の面が平行に重なり合った構造(Cofacial packing)を有する相I(Phase I)と称される状態<sup>10)</sup>(格子定数<sup>11)</sup>:  $a = 1343.1 \pm 0.7 \text{ pm}$ ,  $b = 1325.8 \pm 0.3 \text{ pm}$ ,  $c = 1390.5 \pm 0.4 \text{ pm}$ )から近接分子同士が互いに滑り合った構造(Slipped-stack arrangement)を有する相II(Phase II)と称されている状態<sup>10)</sup>(格子定数<sup>11)</sup>:  $a = 1202.7 \pm 0.6 \text{ pm}$ ,  $b = 1257.1 \pm 0.8 \text{ pm}$ ,  $c = 869.0 \pm 0.5 \text{ pm}$ )へ相転移する(図5-5)。この現象をアレニウス(S. A. Arrhenius)の式から展開されるポテンシャルエネルギーと化学反応速度の関係を図式的に示した反応プロファイル<sup>12)</sup>(図5-6)を用いて説明すると、熱処理により反応物(相IのVOPc膜)へ活性化エネルギーよりも大きな熱エネルギーが与えられるとVOPc分子が活性化される。それにより、隣接するVOPc分子同士が滑り込み合い、相Iの状態からエネルギー準位的に安定な状態である相IIへの相転移が起きると説明できる。しかし、今回の有機ガス処理による相転移の場合では、室温で処理を行っていることから、分子が活性化するほどの熱エネルギーが与えられるとは考えにくい。そこで、この場合は有機ガスの効果によりVOPcの活性化エネルギー自体が減少するのではないかと考えている。つまり、有機ガスが触媒の効果を果たすことにより活性化エネルギーが低減され、室温程度の熱エネルギーでも分子が活性化するようになる。これにより、不安定な擬似エピタキシーの構造から、擬似エピタキシーよりもエネルギー的に安定なエピタキシーへと転移する。しかし、現段階では、活性化エネルギーが低減する機構について明確なことはわかっていない。同じ金属フタロシアニンである銅フタロシアニン(CuPc)の場合において、相Iから相IIへの転移に対する活性化エネルギーがトルエン中では14.0Kcal/molであるのに対し、ベンゼン中では11.6Kcal/molとなり、溶媒の種類によって活性化エネルギーが変化すると報告<sup>13)</sup>があることから、VOPcの場合についてもCuPcと同様に溶媒の種類によって活性化エネルギーが変化する可能性が高いと推察している。そこで今後、活性化エネルギーが低減する機構を解明するために、溶媒の種類を変えて実験を行っていく必要があると考えている。

表 5 - 2 試料 1 1 の蒸着条件および有機ガス条件

基板予備加熱温度 : $P_h$	150°C
基板予備加熱時間 : $P_t$	60 min.
蒸着時真空度	$10^{-7}$ Pa台
蒸着時基板温度 : $T_s$	200°C
蒸発源温度 : $T_e$	300°C
蒸着時間 : $t$	240 min.
有機ガス処理時間 : $t_v$	25 hrs
有機ガス処理温度 : $T_v$	室温 (24°C)
使用有機ガス	1,2-Dichloroethane

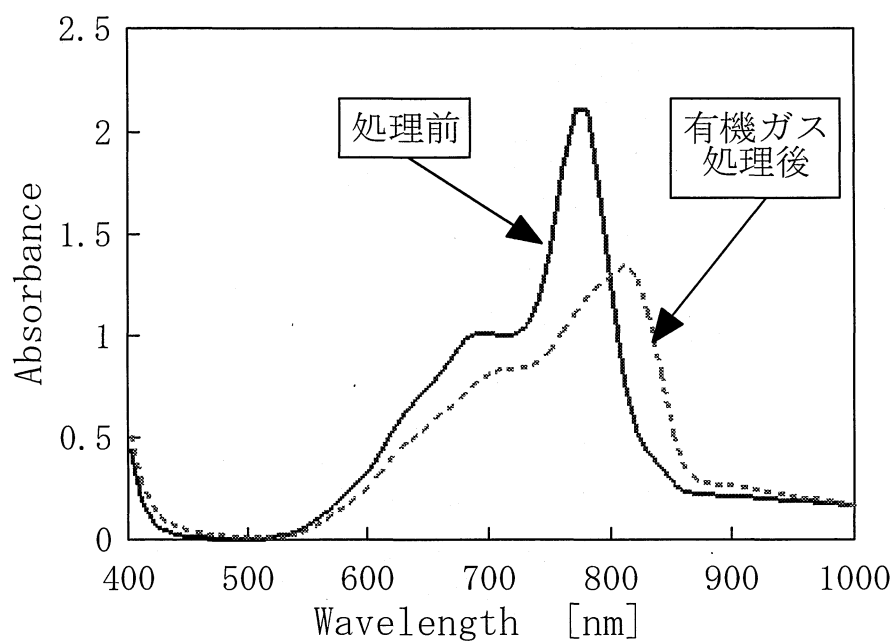


図 5 - 1 試料 1 1 のVIS/UVスペクトル (有機ガス処理前後)

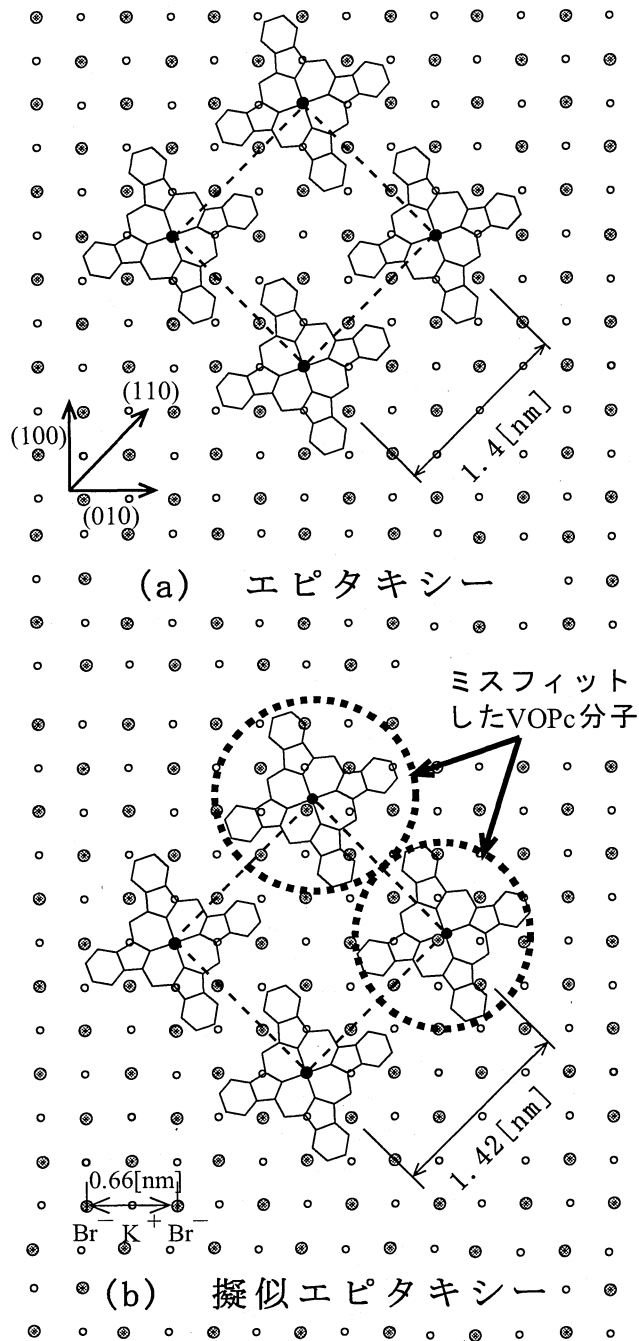


図5-2 KBr基板上におけるVOPc分子の格子モデル

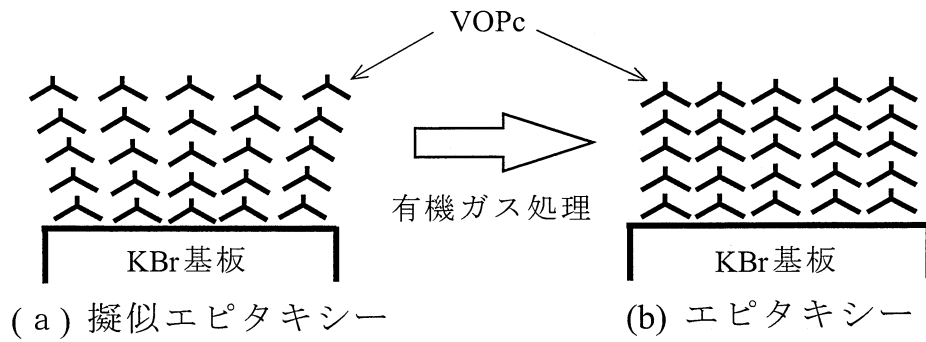


図5-3 有機ガス処理によるVOPc膜の相転移モデル

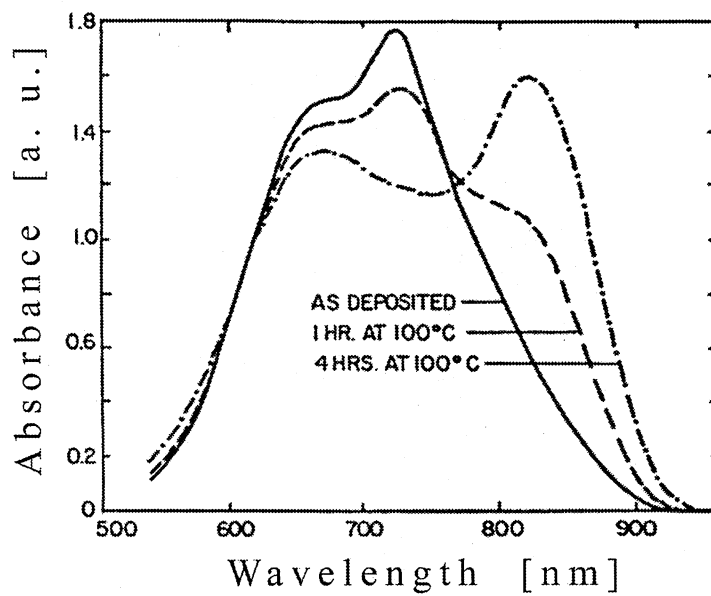


図5-4 熱処理前後のVOPc/石英ガラス膜のVIS/UVスペクトル<sup>10)</sup>

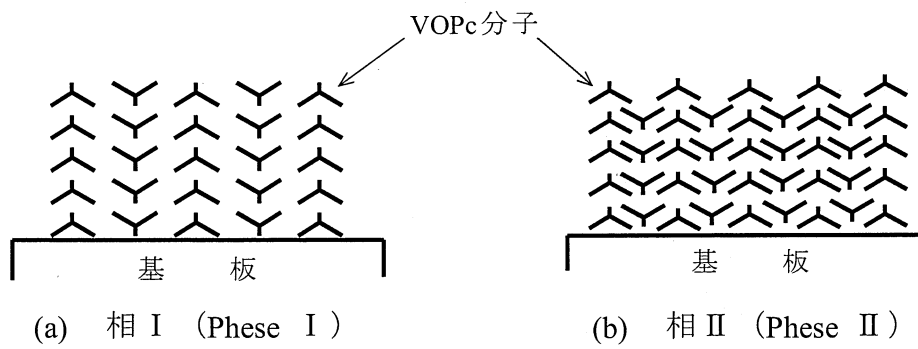


図5-5 VOPcの結晶構造(相I、相II)<sup>10)</sup>

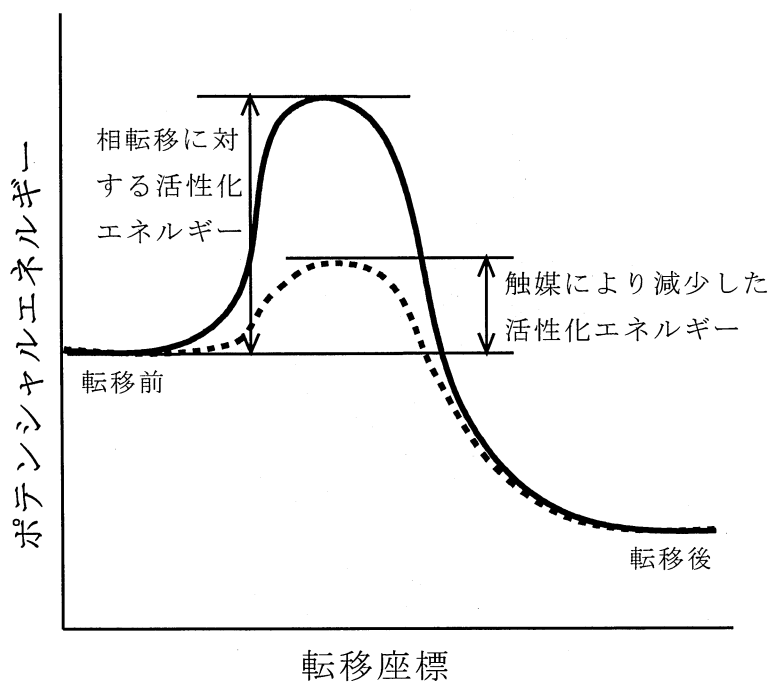


図5-6 反応プロファイル



次に、試料 1 1 の第 2, 3 次高調波の測定結果について述べる。

SHが発生するためには、膜中の分子がバルクレベルで非中心対称構造を有している必要<sup>14)</sup>がある。(逆に言えば、中心対称構造を有している場合、SHはほとんど発生しない。) VOPcにおける非中心対称構造というのは、すなわちエピタキシー構造を指す。(相 I、相 II は中心対称構造。) 従って、SHが発生することは、膜がエピタキシー構造を有していることを示唆している。また、SH発生 of 要因は、バルクレベルで非中心対称構造をとっている分子がレーザの強電界によって偏歪され、分極するために引き起こされる<sup>14)</sup>と考えられている。ここで、VOPc分子がエピタキシー構造をとり、基板に対して平行に配向していると仮定すると、本研究におけるSH測定では、S波(電界の向きはY軸方向)を入射した場合、入射角0°では層と層の隙間方向に電界がかかり分子がほとんど偏歪されないためSHは発生しにくい、基板を回転させることによって徐々に層と層の間(面間隔)を押し広げる方向に電界がかかるようになると、分子が偏歪されるようになりSHが発生しやすくなる。このため、S波を入射させた時のSH強度のパターンは、入射角が高角度もしくは低角度になるにつれてSH強度が大きくなるという谷型の角度依存性が現れると予測できる。しかし、P波(電界の向きはX軸方向)を入射した場合、基板を回転させても常に層と層の隙間方向にしか電界がかからないのでSHは発生しにくいと予測できる。(レーザの電界方向と試料の回転方向の関係については図3-7を参照。) これらのことを踏まえて図5-7と図5-8をみると、P波を入射した場合にはSHはほとんど出力されておらず、S波を入射した場合には±45°付近を最大とした角度依存性が現れている。したがって、この結果は試料11がエピタキシー構造を有しており、なおかつVOPc分子が基板に対して平行配向していることを示唆しているといえる。また、図5-8では有機ガス処理後にSH強度が増加している。このことは、VOPcの構造が擬似エピタキシーからエピタキシーの状態へ転移したことを示唆するものと考えている。これは上述のVIS/UVスペクトルによる考察を支持するものである。

図5-9、図5-10に有機ガス処理前後における第3次高調波(TH)強度の測定結果を示す。P波およびS波入射時共に、0°付近を最大とした角度依存性を持ち、処理前に比べ処理後のTH強度が増加している。これは、有機ガス処理により本試料の3次非線形光学特性が改善されたことを示す。ここで、P波入射時における、有機ガス処理後の3次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ を見積もる。3次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ の計算式<sup>15)</sup>は次式である。

$$|\chi^{(3)}| = 12 \frac{1c}{\lambda \omega} |\chi_r^{(3)}| \left( \frac{\text{Im}(3\omega)}{\text{Ir}(3\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} \text{AB} \dots (5.1)$$

しかし本実験では、試料11と $\chi^{(3)}$ 値の基準試料となる熔融石英とで測定位置(集光レンズからの距離)が異なることから、式(5.1)に位置補正項<sup>16), 17)</sup>を導入して測定条件を同一にする必要がある。式(5.1)に位置補正項を導入した式<sup>16), 17)</sup>を次に示す。

$$|\chi^{(3)}| = 12 \frac{A_2^{\frac{3}{2}}}{A_1^{\frac{3}{2}}} \frac{l_c}{\lambda_\omega} |\chi_r^{(3)}| \left( \frac{I_m(3\omega)}{I_r(3\omega)} \right)^{\frac{1}{2}} AB \quad \dots (5.2)$$

- $A_1$  : 集光レンズの焦点に入射するビームの面積  
 $A_2$  : 試料に入射するビームの面積  
 $\lambda_\omega$  : 基本波の波長  
 $l_c$  : 熔融石英のコヒーレンス長  
 $\chi_r^{(3)}$  : 熔融石英の3次非線形光学感受率  
 $I_r(3\omega)$  : 熔融石英のTH強度の最大値  
 $I_m(3\omega)$  : 試料のTH強度の最大値

二、A、Bは次式で表される。

$$A = \left| \frac{n_{3\omega}^{\sim} + 1}{n_{3\omega}^r + 1} \left( \frac{n_\omega + 1}{n_\omega^r + 1} \right)^3 \right| \quad \text{ただし、} \quad n_{3\omega}^{\sim} = n_{3\omega} + j \cdot k_{3\omega} \quad \dots (5.3)$$

$$B = \left\{ \frac{(n_\omega - n_{3\omega})^2 + (k_{3\omega})^2}{[1 - \exp(-\alpha d / 2)]^2 + (\Delta\Psi)^2 \exp(-\alpha d / 2)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots (5.4)$$

ただし、 $\Delta\Psi = 6\pi(n_\omega - n_{3\omega}^{\sim})d / \lambda_\omega$

- $n_{3\omega}^r$  : 熔融石英の高調波における屈折率  
 $n_\omega^r$  : 熔融石英の基本波における屈折率  
 $n_\omega$  : 測定試料の基本波における屈折率  
 $n_{3\omega}$  : 測定試料の高調波における屈折率 (実部)  
 $k_{3\omega}$  : 測定試料の高調波における屈折率 (虚部)  
 $\alpha$  : 測定試料の吸収係数  
 $d$  : 測定試料の膜厚

各項の具体的な数値は文献<sup>15),17)</sup>および本装置の仕様より、

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{3\omega}^r = 1.50 \\ n_{\omega}^r = 1.49 \\ n_{\omega} = 2.82 \\ n_{3\omega} = 2.86 \\ k_{3\omega} = 1.27 \\ \alpha = 1.27 \times 10^7 \\ A_1 = 52 \mu\text{m}^2 \\ A_2 = 7.14 \times 10^5 \mu\text{m}^2 \\ \lambda_{\omega} = 1064\text{nm} \\ l_c = 6 \mu\text{m} \\ \chi_r^{(3)} = 1 \times 10^{-14} \text{esu} \end{array} \right.$$

である。また、熔融石英のTH強度の最大値 $I_r(3\omega)$ は本装置による測定結果<sup>18)</sup>から $I_r(3\omega) = 1.8\text{a.u.}$ 、試料のTH強度の最大値 $I_m(3\omega)$ は図5-9における入射角度 $0^\circ$ のときのTH強度から $I_m(3\omega) = 0.017\text{a.u.}$ 、測定試料の膜厚 $d$ は試料11の膜厚から $d = 96\text{nm}$ とした。これらの値を式(5.2)～(5.4)に代入した結果、3次非線形光学感受率は $\chi^{(3)} = 7 \times 10^9 \text{esu}$ となった。この $\chi^{(3)}$ 値は、Fang等<sup>15)</sup>によって報告されたVOPc単結晶の $\chi^{(3)}$ 値( $2.87 \times 10^{-10} \text{esu}$ )の約24倍となる。

## まとめ

KBr基板上に作製したVOPc蒸着膜に有機ガス処理を施した結果、

- (1) 製膜時に生じたミスフィットが解消され、VOPc膜の分子構造が擬似エピタキシーからエピタキシーへ転移することを示した。
- (2) 有機ガス処理による相転移に伴い、VOPc膜の非線形光学特性が改善することを示した。

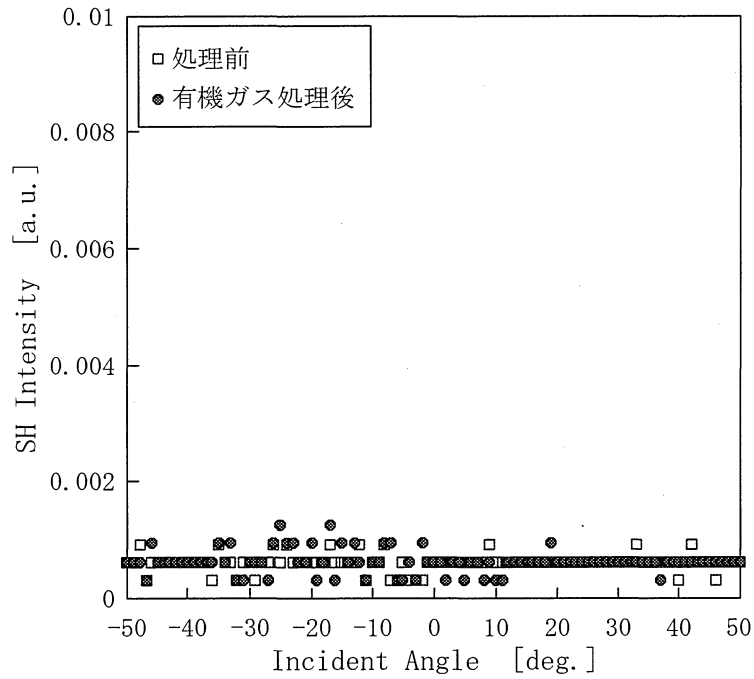


図5-7 試料11のSH測定結果  
(入射角度依存性・入射光P波)

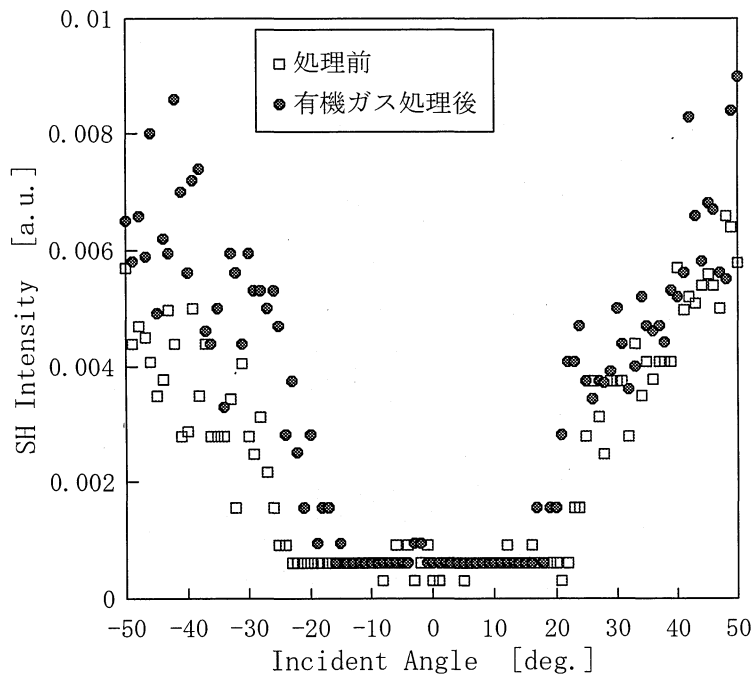


図5-8 試料11のSH測定結果  
(入射角度依存性・入射光S波)

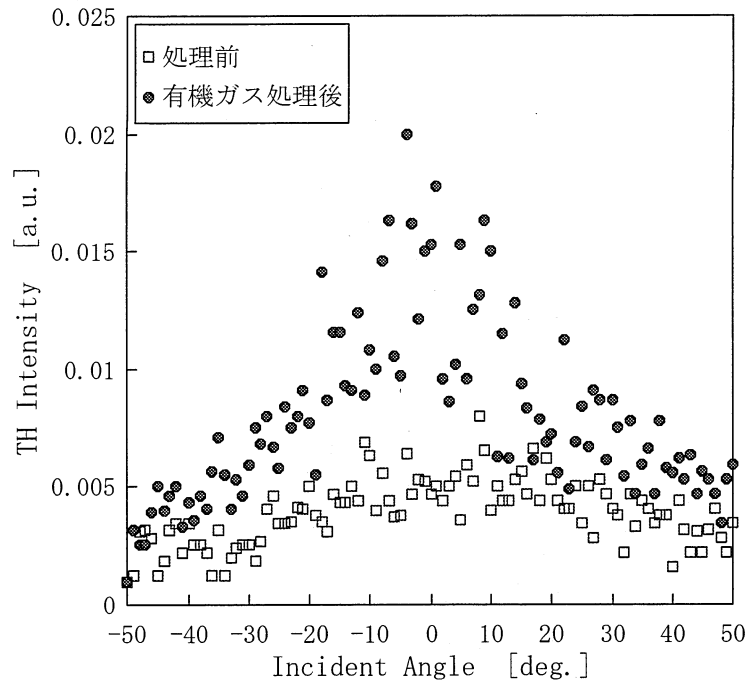


図 5 - 9 試料 1 1 の TH 測定結果  
(入射角度依存性・入射光 P 波)

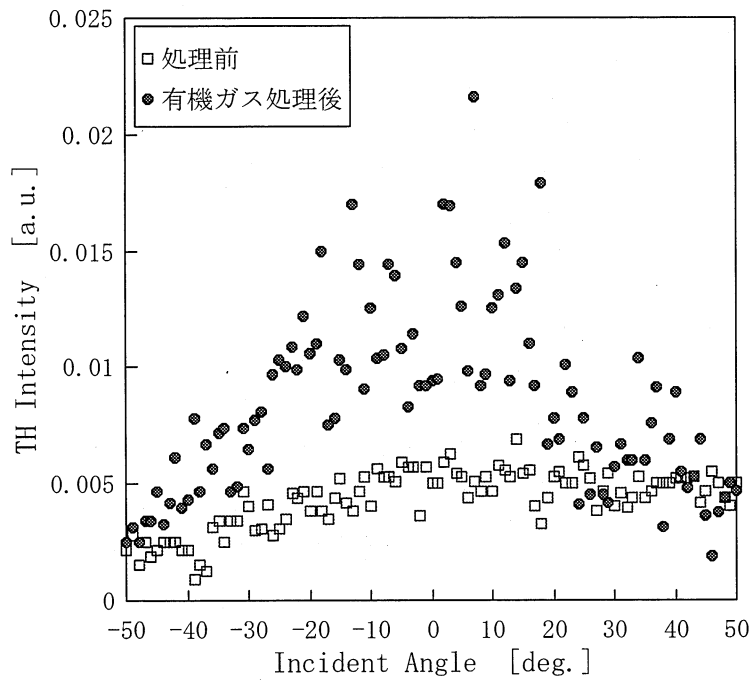


図 5 - 1 0 試料 1 1 の TH 測定結果  
(入射角度依存性・入射光 S 波)

## 5-2-2 ガラス基板上に作製されたVOPc蒸着膜との比較検討

### ねらい

臭化カリウム (KBr) 基板上に作製したバナジルフタロシアニン (VOPc) 膜を有機ガスで処理すると、膜の相構造が擬似エピタキシーからエピタキシーへ転移することを5章2節1項で述べた。その中でこのような相転移が起きる機構について少し触れたが、いまだ不明な点が多い。そこで、石英ガラス基板上に作製したVOPc/石英ガラス膜とVOPc/KBr膜との比較実験を行うことにより、有機ガス処理によるVOPc膜の相転移機構を分子配列の観点から検討した。

### 実験方法および条件

分子線エピタキシー装置を用いて、石英ガラス基板上にVOPc膜(試料12)を製膜した。石英ガラス基板は、試料11と同様、蒸着前に真空中で予備加熱を行った。試料12の蒸着条件および有機ガス処理条件を表5-3に示す。膜厚は25nm(エリプソメータにより計測。)であった。

### 実験結果および考察

図5-11に試料12のVIS/UVスペクトルを示す。有機ガス処理前では、波長740nm付近に吸収ピーク、680nm付近にショルダーを示す。これは有機ガス処理前におけるVOPc膜の構造が相Iの状態であることを示唆する。有機ガス処理後では、処理前での波長740nmと680nmの吸収が減少し、波長820nm付近の吸収が増加する。しかしこれは、相Iからエピタキシーへの相転移途中を示すのではなく、相IIへの相転移途中を示すものであると考えている。なぜなら、相Iはエピタキシーへ転移するよりも相IIへ転移する方が容易であるからである。相Iからエピタキシーへの転移を考えた場合、相Iは隣接するVOPc分子同士が反転した構造をとっていることから、エピタキシーへ転移するためには逆さに配向したVOPc分子がすべて180°反転しなければならない。そのためには、大きな活性化エネルギーを必要とすることが容易に推測できる。それに対して、相Iから相IIへの転移では、VOPc分子は反転する必要はなく、隣接するVOPc分子同士が互いに滑り込み合うだけで相II(安定型)となることができる。このことから、相Iの状態で作製されたVOPc膜は、有機ガス処理により相IIへ転移すると推測できる。また、石英ガラス基板上に蒸着されたVOPc膜を熱処理したときの実験結果<sup>10)</sup>(図5-4参照。)はこの考察を支持するものと考えている。

図5-12に、試料12のTH強度測定結果を示す。有機ガス処理後のTH強度が若干増加している。しかし、相IIの方が相Iに比し2~4倍のTH強度を持つとの報告<sup>14)</sup>がある。それを考慮すると、今回の実験結果ではTH強度の増加の割合が少ないといえる。これは、処理前の相状態が相Iが支配的な相状態であるが、相II成分も含んでいることが要因であると考えている。

表 5 - 3 試料 1 2 の蒸着条件および有機ガス処理条件

基板予備加熱温度 : $P_h$	150°C
基板予備加熱時間 : $P_t$	60min.
蒸着時真空度	$10^{-7}$ Pa台
蒸着時基板温度 : $T_s$	200°C
蒸発源温度 : $T_e$	300°C
蒸着時間 : $t$	30min.
有機ガス処理時間 : $t_v$	25hrs
有機ガス処理温度 : $T_v$	室温 (24°C)
使用有機ガス	1,2-Dichloroethane

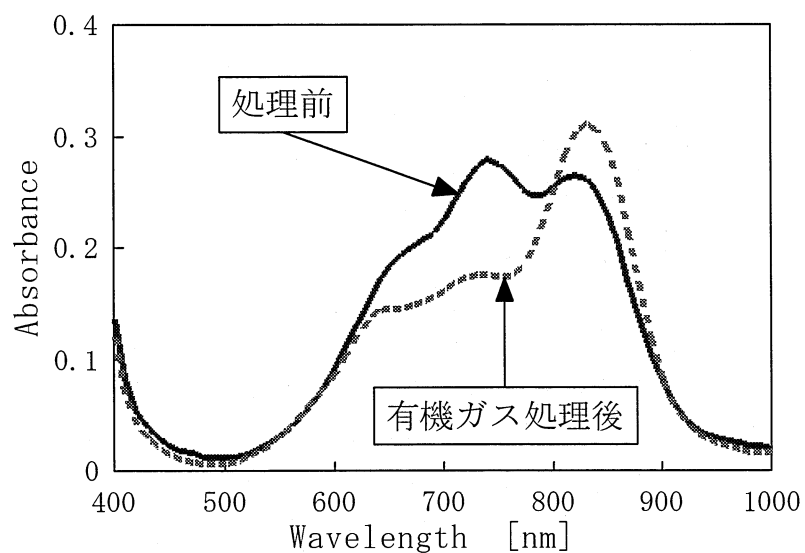


図 5 - 1 1 試料 1 2 の VIS/UV スペクトル (有機ガス処理前後)

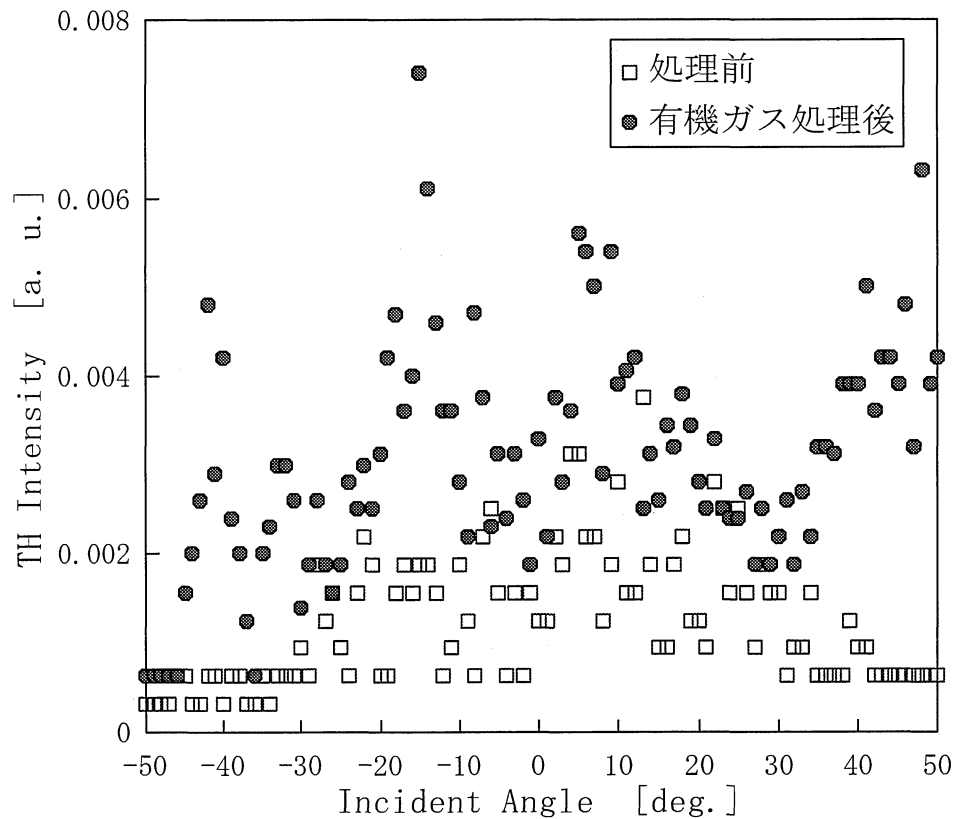


図5-12 試料12のTH強度  
(入射角度依存性・入射光P波)

ここでKBr基板を用いた時のように、基板表面のクーロン力によりVOPc分子がすべて上向きに配向した膜について考える。物質は、常に不安定なエネルギー状態から安定なエネルギー状態へ移ろうとする。擬似エピタキシーであったものは少しでも安定な状態であるエピタキシーへ移ろうとする。しかしここで、エネルギー的にみれば僅かにエピタキシーよりも相IIの方が安定であるから、当然、エピタキシーから相IIへの転移も考えられる。しかし、実験結果では擬似エピタキシーであったものはエピタキシーへ転移するが、相IIへは転移していない。KBr基板上に作製されたVOPc膜を熱処理した場合も同様な結果となっている<sup>7)</sup>。この原因は、相Iからエピタキシーへの相転移同様、エピタキシーから相IIへ転移する場合にもVOPc分子が $180^\circ$ 反転する必要があることにある。従って、この場合も大きな活性化エネルギーが必要となることが予想される。ここで、仮にエピタキシーから相IIへの転移が誘発されるほどの活性化エネルギーを与えたとしても、VOPcは昇華性材料であり、類似の構造をもつTiO-Pcの昇華エネルギーが $53\text{kcal/mol}$ <sup>19)</sup>であることから推察すると、VOPcは転移する以前に昇華してしまうと考えられる。このようなことから、エピタキシーから相IIへの相転移は困難なものであると



いえる。このことは逆に、完全にエピタキシー成長した膜でなくともKBr基板などを用いてVOPc分子が上向きに配向した膜（擬似エピタキシー膜）であれば、製膜後の有機ガス処理や熱処理により、VOPc膜を相IIへ転移させることなくミスフィットだけを解消して完全にエピタキシー成長したVOPc膜の作製が可能であることを示唆する。

## まとめ

石英ガラス基板との比較検討から、

- （１）どんな相構造からでもエピタキシー構造へ転移するのではなく、転移後の相構造は処理前における膜の相構造に大きく依存していることを示した。
- （２）VOPc膜を有機ガス処理法を用いてエピタキシー成長させるためには、KBr基板を用いることが重要な要件であることを示唆した。

### 5-2-3 有機ガス処理されたVOPc膜の表面観察

#### ねらい

有機ガス処理によるのミスフィット解消機構をさらに詳しく調べるため、ここでは膜の表面形態に着目した。

#### 実験方法および条件

分子線エピタキシー (MBE) 装置を用いてKBr基板の上にVOPc膜 (試料 1 3) を製膜した。KBr基板は、使用直前に大気中で劈開し、基板表面のクリーニングのために予備加熱を真空中で60分行った。試料 1 3 の蒸着条件を表 5-4 に示す。試料の膜厚は195nm (エリプソメータを用いて計測。) である。作製された試料 1 3 を a ~ c に分割 (各サイズが5×5mmになるように切断。) して有機ガス処理を施した。処理時間をそれぞれ a : 未処理、b : 25時間、c : 75時間とした。また、ここでは試料が比較的厚いことや有機溶剤を加熱した方がより効果的であるという実験結果<sup>20)</sup>から、有機ガス処理温度を75°Cとした。有機ガス処理条件を表 5-5 に示す。

膜の表面形態の観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM) と原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

表 5-4 試料 1 3 の蒸着条件

基板予備加熱温度 : $P_h$	150°C
基板予備加熱時間 : $P_t$	60min.
蒸着時真空度	$10^{-7}$ Pa台
蒸着時基板温度 : $T_s$	200°C
蒸発源温度 : $T_e$	320°C
蒸着時間 : $t$	300min.

表 5-5 試料 1 3 の有機ガス処理条件

試料	13- a	13- b	13- c
使用有機ガス	1, 2- Dichloroethane		
処理温度 : $T_v$	75°C		
チャンバー内圧力 : $V_c$	1. 8atm (密閉)		
処理時間 : $t_v$	0	25hrs	75hrs

## 実験結果および検討

図5-13に試料13-aのSEM像を示す。図5-13をみると、膜表面にひび割れのような溝が走っているのが観察される。試料13-aでは、このようなひび割れがいくつか観察された。これは製膜時に発生したミスフィットが原因である。しかし、ミスフィットが原因であるといっても、分子の配向が一つや二つずれたところでこのような大きな溝はできないであろう。このような溝ができる原因は、基板の段差によるところが大きいと考えている。KBr基板を劈開しても、目には見えない段差は生じてしまう。その段差のところでミスフィットが起りやすいことは想像に難くない。したがって、その段差に沿ってミスフィットが起きた場合、このような線状（溝）のひび割れが生じてしまう。また、今回のようなひび割れが観察できたもう一つの要因としては、これまでの実験で作製したものよりも膜厚が厚いことが挙げられる。薄い膜では表面がひび割れるほどの影響は出ない（もちろん、内部ではミスフィットが生じているが。）が、今回のように膜厚が厚くなってくると、その影響が無視できなくなり、このような溝（欠陥）として観察されたものと考えられる。図5-14、図5-15に試料13-b、13-cのSEM像を示す。試料13-aでみられたような溝が小さくなっていることが観察される。これは、有機ガスによって膜内部のミスフィットが解消されつつあることを示唆している。さらに試料13-cのSEM像では、溝が観察されなくなった。このことは、有機ガスが膜内部のミスフィットを解消し、膜を平滑化する効果があることを示唆するものである。

図5-16～図5-18に試料13のAFM像を示す。AFM像からも有機ガス処理によって膜表面の溝が小さくなり、平滑化していく様子が見てとれる。これは、SEM像による観察結果を支持している。

## まとめ

SEM像およびAFM像による膜表面の観察から、有機ガス処理によるミスフィット解消効果を視覚的に観測できた。

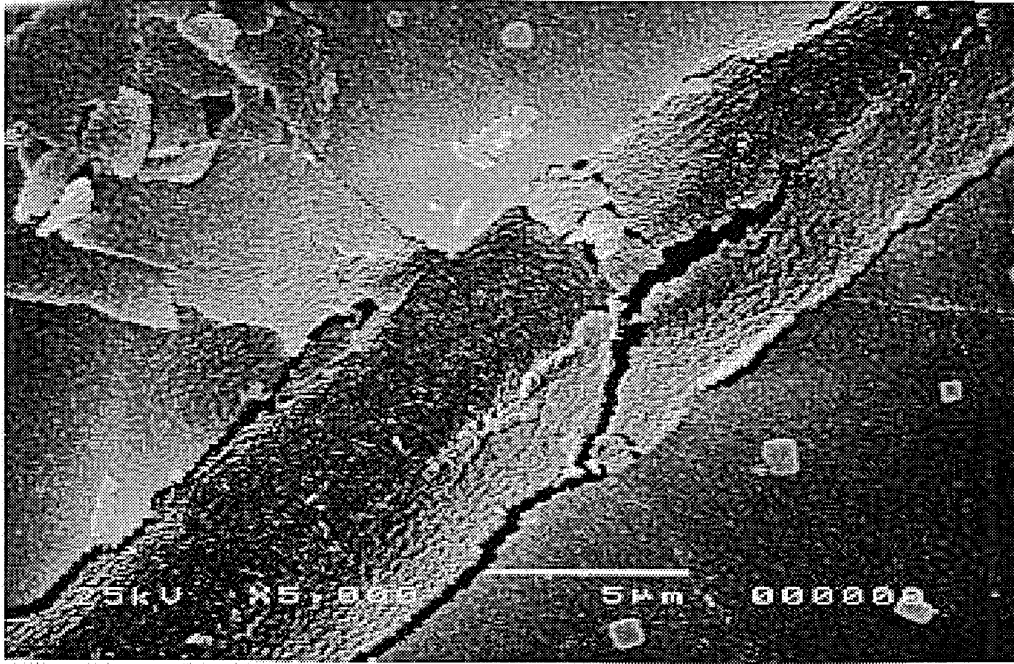


図5-13 試料13-aのSEM像 (倍率: 5000倍)

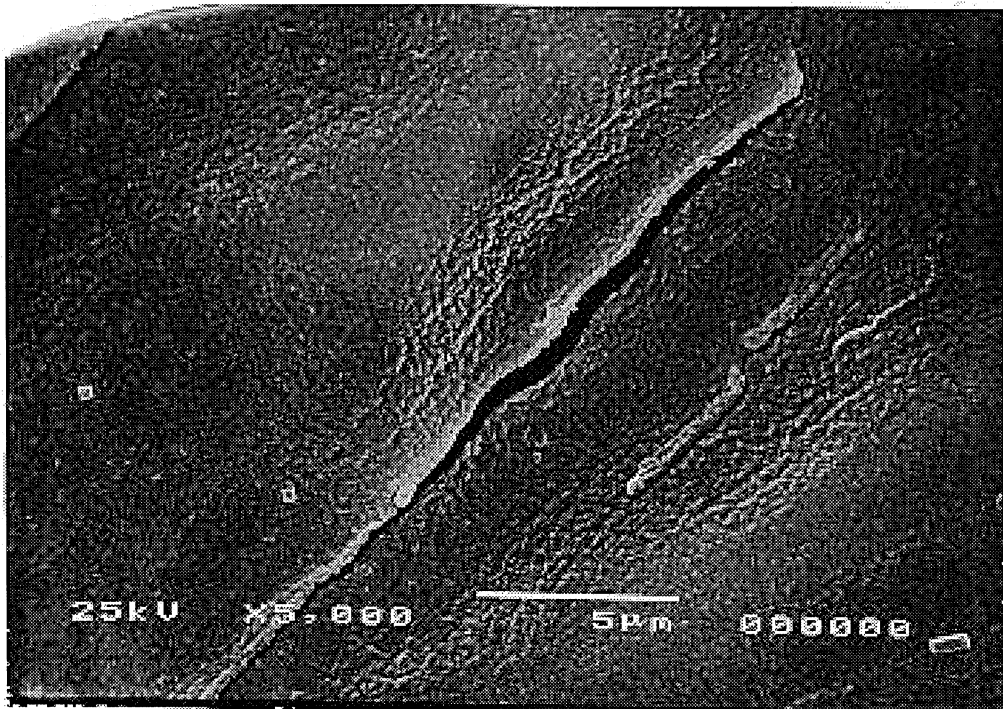


図5-14 試料13-bのSEM像 (倍率: 5000倍)

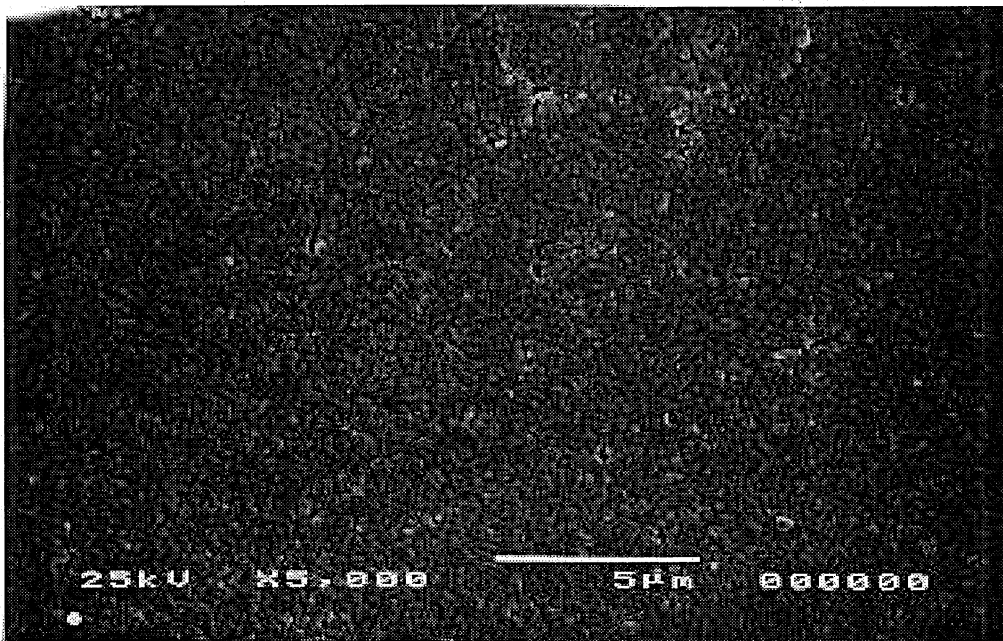


図5-15 試料13-cのSEM像 (倍率: 5000倍)

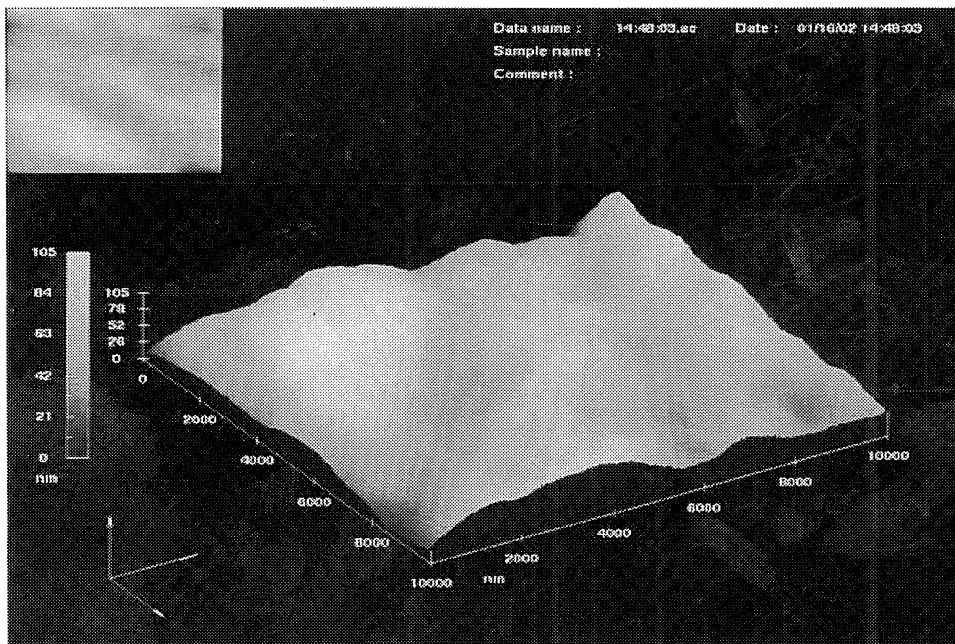


図5-16 試料13-aのAFM像

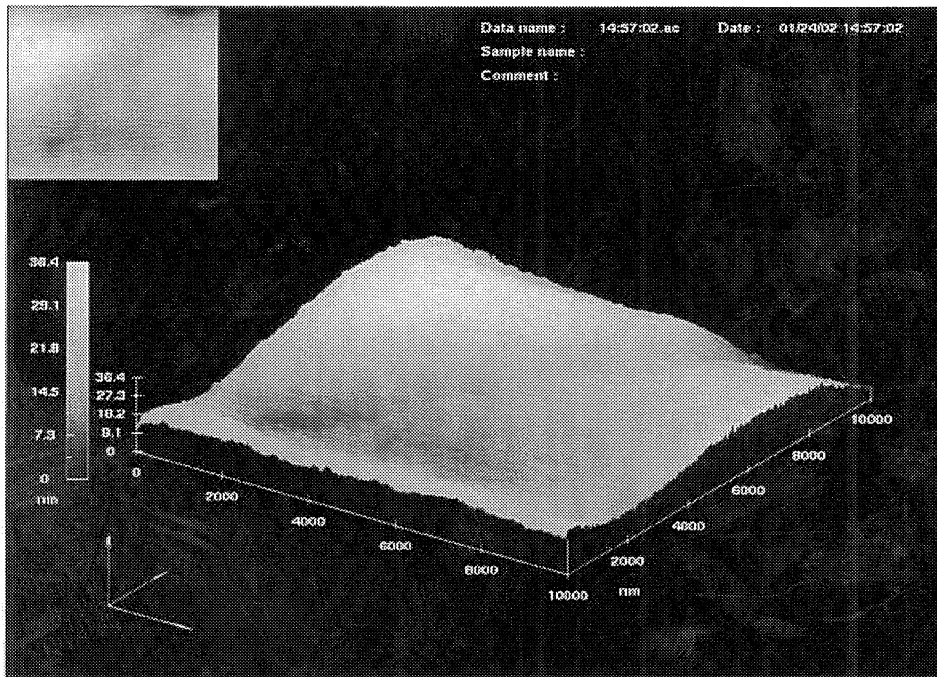


図 5 - 1 7    試料 1 3 - b の AFM 像

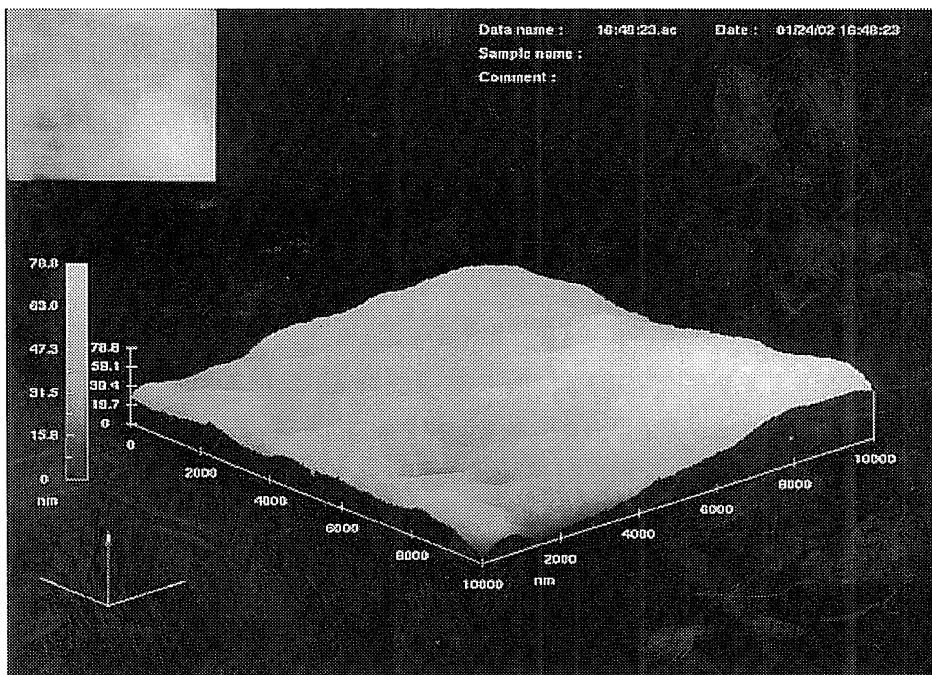


図 5 - 1 8    試料 1 3 - c の AFM 像

## 5-3 Anneal処理されたVOPc蒸着膜の評価

### 5-3-1 KBr基板上におけるVOPc薄膜の初期堆積機構

#### ねらい

真空中における薄膜の初期堆積機構を知ることは、今後、有機非線形光学薄膜の実用化を目指す上で重要な知見となりうる。真空中における薄膜成長の理論的取り扱いにはVolmer、Weberら以来多くの人によって展開され、種々の理論やモデル<sup>2)</sup>が提唱された。薄膜の成長過程は、薄膜分子同士の凝集力、薄膜分子と基板との相互間力、基板温度などによって決まるため、薄膜がどのモデルにならって成長するかは、使用する薄膜や基板の材料ごとに検討が必要である。そこで、VOPc分子が臭化カリウム (KBr) 基板上においてどのような過程で薄膜成長するかを調べた。

#### 実験方法および条件

蒸着材料としてバナジルフタロシアニン (VOPc) 分子を用いた。基板材料には臭化カリウム (KBr) を用いた。KBr基板は使用直前に大気中で劈開したものを用意し、真空中で60分予備加熱を行った。蒸着には分子線エピタキシー (MBE) 装置を用いた。試料14～16の蒸着条件を表5-6に示す。試料の平均膜厚は、可視・紫外吸収 (VIS/UV) スペクトルのVOPcの膜厚に依存するBバンド帯領域 (300～400nm) の吸収ピークから見積もった<sup>4)</sup>ところ、試料14：約4nm、試料15：約24nm、試料16：約70nmであった。

作製した試料の表面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) および原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。

表5-6 試料14～16の作製条件

試料番号	14	15	16
基板予備加熱温度： $T_p$	150°C		
基板予備加熱時間： $t_p$	60min.		
蒸着時真空度	$10^{-7}$ Pa台		
蒸着時基板温度： $T_s$	150°C		
蒸発源温度： $T_e$	300°C		
蒸着時間： $t$	1min.	10min.	60min.

## 実験結果および検討

薄膜形成の初期段階について、図1-1に示すような3つの古典的モデルが提唱されている。(第1章2節2項の1「薄膜成長過程」を参照。)この3つのモデルの中で、KBr基板の上にVOPc分子を蒸着した場合、どのモデルにならって薄膜が成長するのかを検討していく。

試料14(蒸着時間 $t$ :1min.)のSEM像を図5-19、AFM像を図5-20に示す。この二つの像から、試料14の膜表面は平滑であり、連続膜を形成していることがわかる。次に、試料15(蒸着時間 $t$ :10min.)のSEM像を図5-21、AFM像を図5-22に示す。試料15の膜表面は微結晶によって形成されていることがわかる。試料16(蒸着時間 $t$ :60min.)のSEM像を図5-23、AFM像を図5-24に示す。試料16の膜表面は、試料15の膜表面を形成している微結晶よりも大きな微結晶によって形成されていることがわかる。これら試料14~16のSEMおよびAFMの測定結果から、KBr基板におけるVOPc薄膜の成長過程は、まず、層状に薄膜が成長(2次元成長)し、その後、3次的に成長していくStranski-Krastanov型であることが判明した。KBr基板におけるVOPc薄膜の初期成長がこのような過程をとる理由は、KBr基板表面のクーロン力が強く関与しているためと考えている。もう少し具体的にいうと、KBr基板表面近傍では、VOPc分子同士の凝集力よりも基板のクーロン力の方が大きく、KBr基板がVOPc分子を引きつける力が強い。このため、VOPc分子は層状に堆積していく。しかし、VOPc膜の膜厚が厚くなっていくと、KBr基板表面からのクーロン力の影響が徐々に小さくなっていく。その結果、基板表面近傍ではクーロン力の相互作用より小さかったVOPc分子同士の凝集力が相対的に大きくなる。それによって、VOPc分子は核を生成できるようになり、その後、その核が3次的に成長していくことで薄膜が形成していくのである。(図5-25参照。)

## まとめ

SEM像とAFM像によるVOPc薄膜の表面観察の結果から、KBr基板におけるVOPc薄膜の初期堆積機構が、まず層状に薄膜が成長(2次元成長)し、その後、3次的に成長していくStranski-Krastanov型であることを示唆した。

このテーマについては、今後、さらに研究を進めていくことで、基板-VOPc分子の相互間力とVOPc分子同士の凝集力の具体的な値(関係)、核の発生タイミングや発生機構、ミスフィットが発生する確率などの検討を行っていきたい。



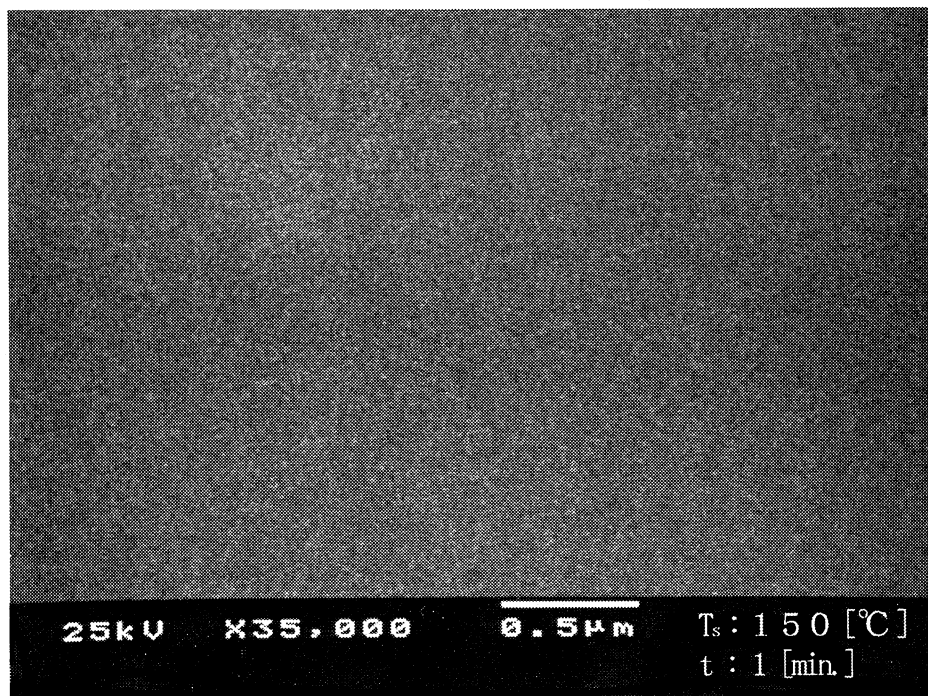


図5-19 試料14のSEM像

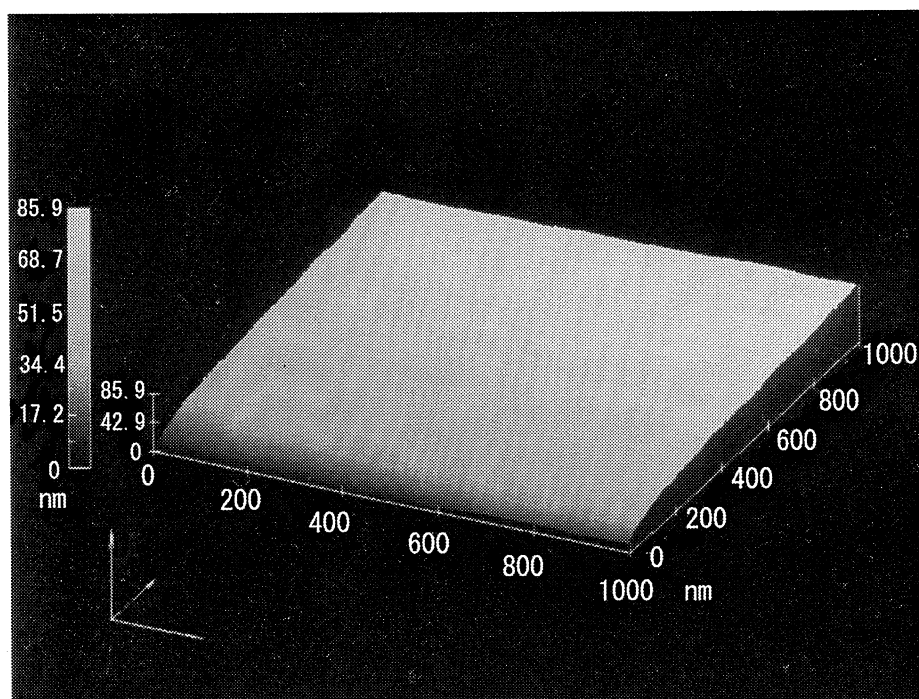


図5-20 試料14のAFM像

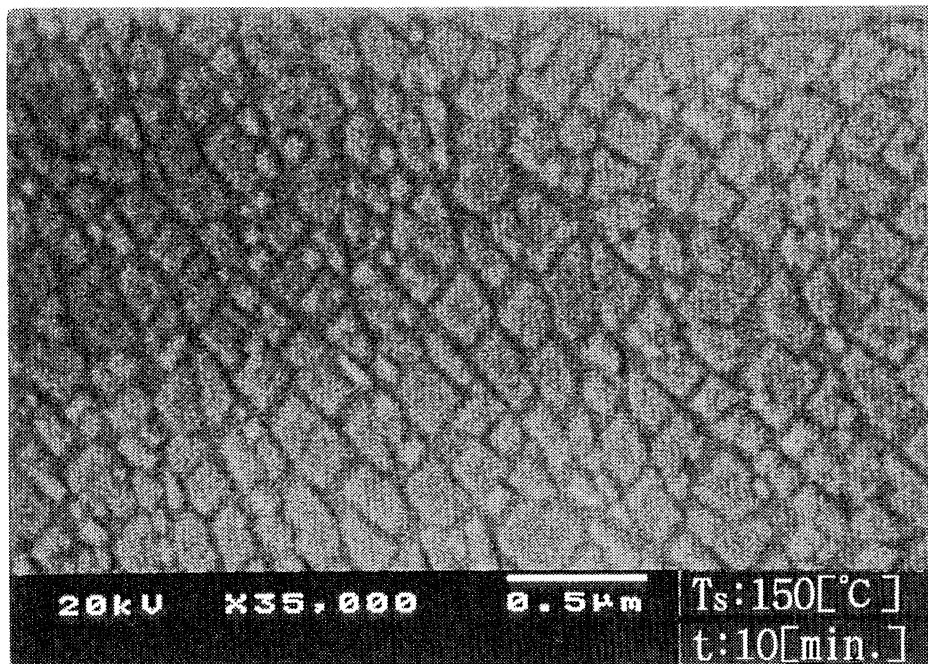


図 5 - 2 1 試料 1 5 のSEM像

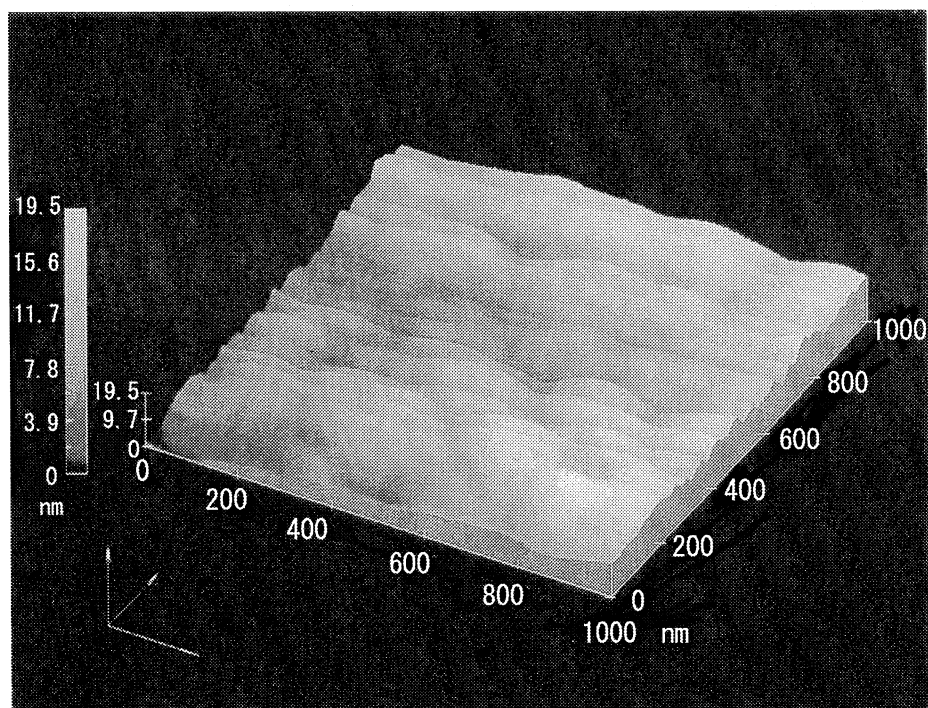


図 5 - 2 2 試料 1 5 のAFM像

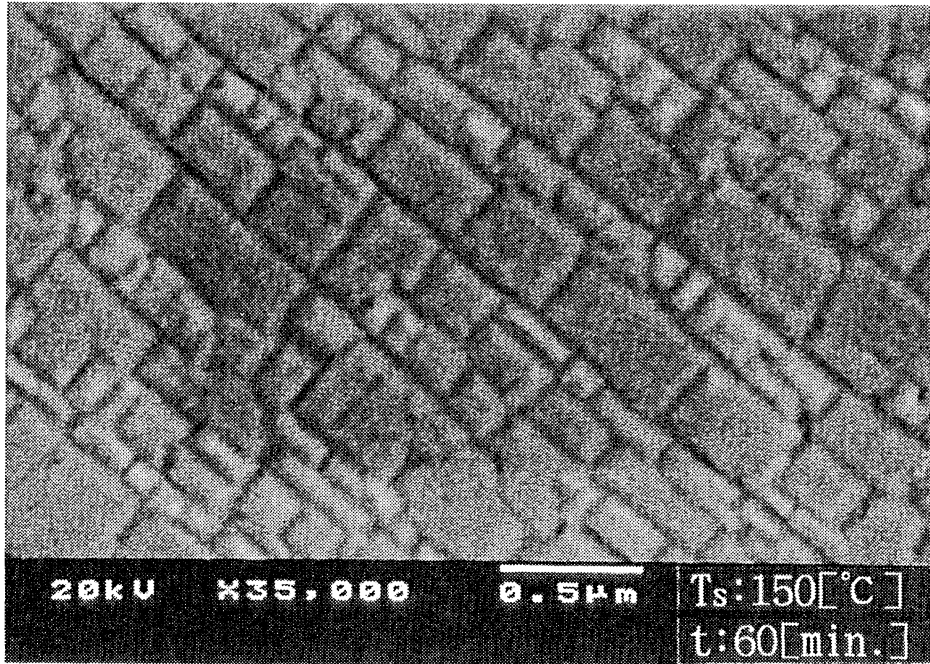


図5-23 試料16のSEM像

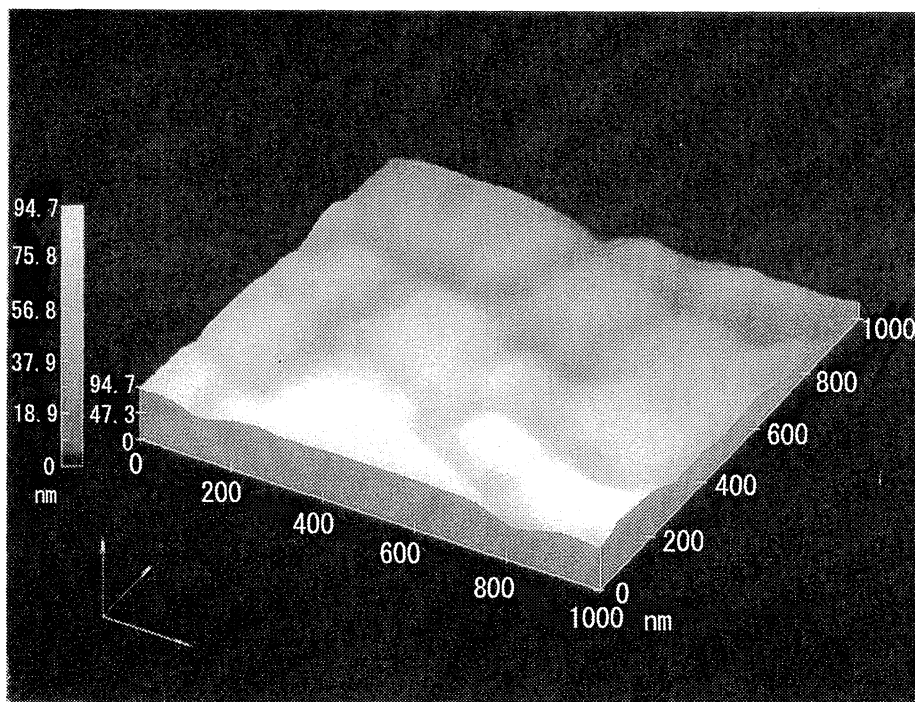
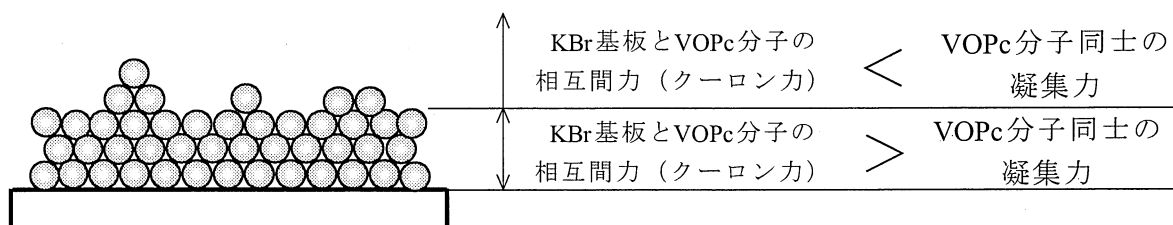


図5-24 試料16のAFM像



※ 基板がVOPc分子を引きつける力（クーロン力）とVOPc分子同士が引き合って凝集する力との力関係が重要。

図5-25 KBr基板のクーロン力の影響

## 5-3-2 異なる基板上に形成されたVOPc結晶の形態

### ねらい

VOPc蒸着膜を真空中で熱処理するとVOPcが結晶化する。そこで、基板の特性によってVOPcの結晶成長に違いが生じるのかを調べることにした。今回は、KBrとKBrと同じアルカリハライド系であるNaCl、アモルファス材料の代表格ともいえる石英ガラスを基板材料として選定し、比較検討を行った。

### 実験方法および条件

各基板上にVOPc膜を作製し、Anneal処理を行った。製膜には、分子線エピタキシー(MBE)装置を用いた。基板にKBrを用いたものを試料17、NaClを用いたものを試料18、石英ガラスを用いたものを試料19とした。各基板とも基板表面のクリーニングのために真空中で予備加熱を150°C、60分を行った。Anneal処理は、試料製膜後、同MBEチャンバー内(真空中)において引き続き行った。試料の蒸着条件およびAnneal処理条件を表5-7に示す。

VIS/UVスペクトル測定、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて膜の評価および表面形態の観察を行った。

表5-7 試料17~18の蒸着条件及びAnneal処理条件

試料番号	17	18	19
基板	KBr	NaCl	石英ガラス
蒸着時基板温度 : $T_s$	200°C		
蒸発源温度 : $T_e$	300°C		
蒸着時真空度	$10^{-7}$ Pa台		
蒸着時間 : $t_i$	240min.		
Anneal処理時間 : $t_a$	240min.		
Anneal処理温度 : $T_a$	200°C		

### 実験結果および考察

図5-26~図5-28に各試料のVIS/UVスペクトルを示す。試料17と18は波長：780nm付近に吸収ピークをもつことから擬似エピタキシー構造が支配的な膜であることが推察される。試料19は、波長：830nm付近に吸収ピークをもつことから相III構

造<sup>10)</sup>が支配的な膜であることが推察される。相Ⅲと呼ばれるスタッキング構造について、現状においても十分な知見は得られていないが、正方晶系に属し、相Ⅰや相Ⅱよりも高いパッキング密度を持つと報告<sup>10)</sup>されている。

次に、各試料のSEM像を図5-29～図5-31に示す。基板としてKBrを用いた試料17(図5-29)では、膜上に長方形のVOPc単結晶( $8.3 \times 3.5 \mu\text{m}^2$ )が観察される。一方、基板としてNaClを用いた試料18(図5-30)では、針状結晶(ここでは、長さ $1 \mu\text{m}$ 程度の細長い結晶を指す。)によって膜の表面が形成されていることがわかる。また、石英ガラスを基板に用いた試料19(図5-31)では、単結晶や針状結晶といったものは確認されず、平滑な膜表面となっている。

これらSEM像の結果から、基板の種類によってVOPcの結晶形態に違いが生じることがわかった。これは、各基板上で配置されるVOPcの単位格子の違いが影響していると考えられる。KBr基板上におけるVOPcの単位格子は1軸配向<sup>3)</sup>であり、図5-32のような $3 \times 3$ の形をとる。VOPc単結晶はこの配向に習う形で成長したと推察できる。それに対して、図5-33のようにNaCl基板の場合は2軸配向<sup>3)</sup>であり、VOPc分子は2つの方向性をもって配向する。実際に、試料18(図5-30)でも2つの方向性をもって針状結晶が形成されているように観察される。また、図5-31の石英ガラス基板の場合、大きな単結晶や針状結晶は確認できなかったが、これは石英ガラスがアモルファス材料であり方向性をもたないため、結晶の成長方向がランダムとなってしまったことが原因と推測される。

## まとめ

VOPc膜にAnneal処理を施すと、KBr基板では単結晶、NaCl基板では針状結晶が形成され、石英ガラス基板ではVOPcが結晶化しにくいことがわかった。この結果から、VOPc単結晶の作製に重点をおいた場合には、KBr基板を用いることが有用であるといえる。また、結晶を形成させず、均質な膜を作りたい場合などにはアモルファス材料が適していることから、今後は用途に応じた基板の選定が重要といえる。

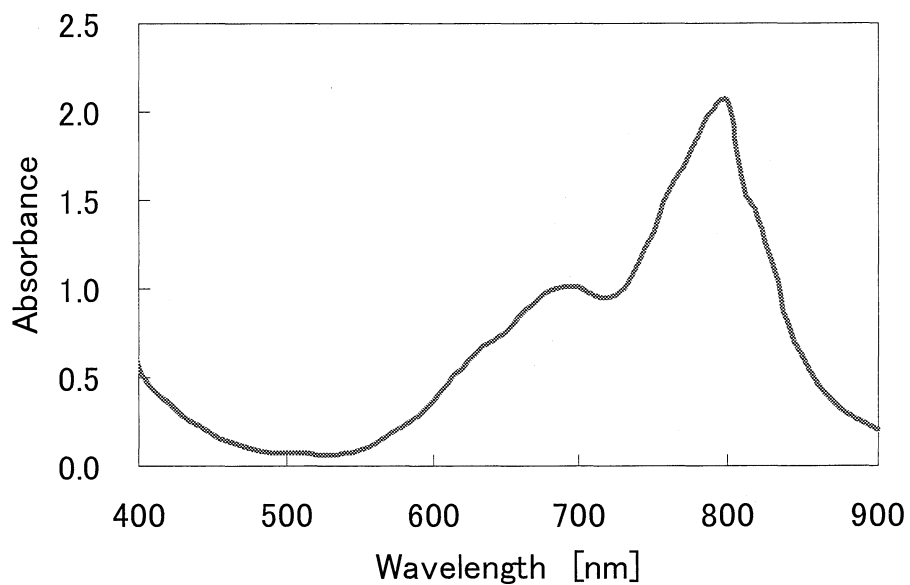


図 5 - 2 6 試料 1 7 の VIS/UV スペクトル

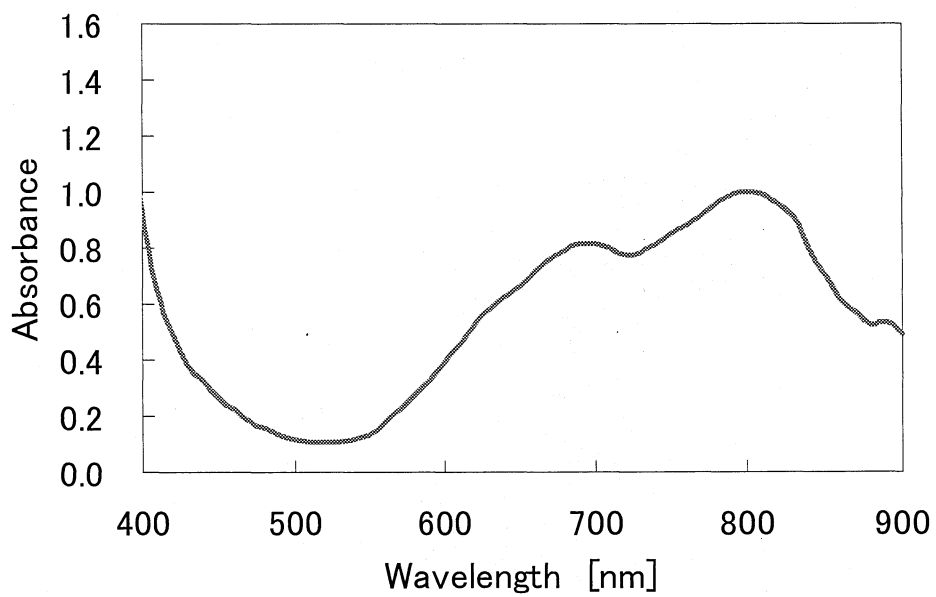


図 5 - 2 7 試料 1 8 の VIS/UV スペクトル

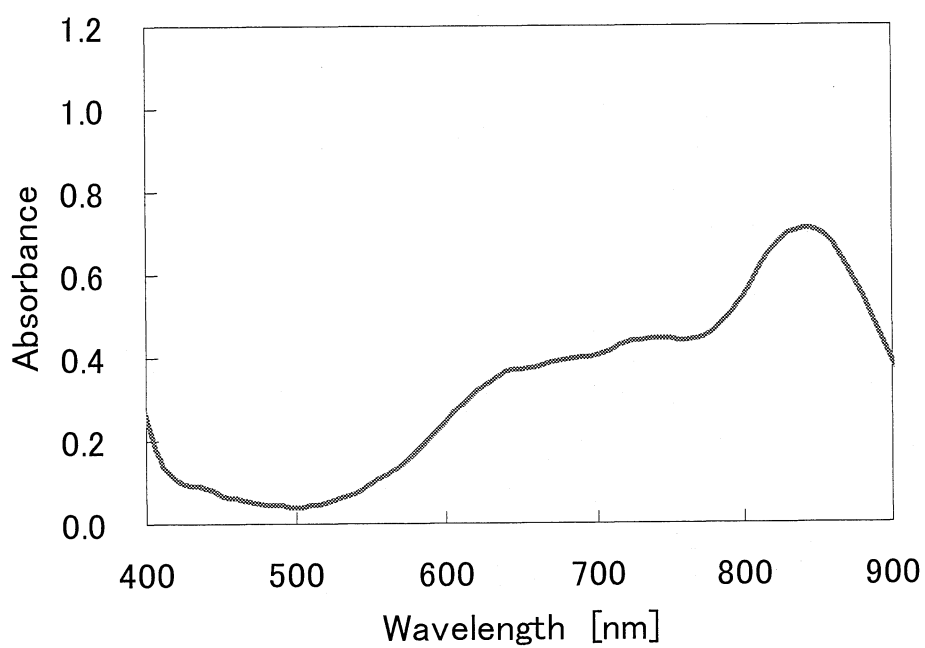


図5-28 試料19のVIS/UVスペクトル

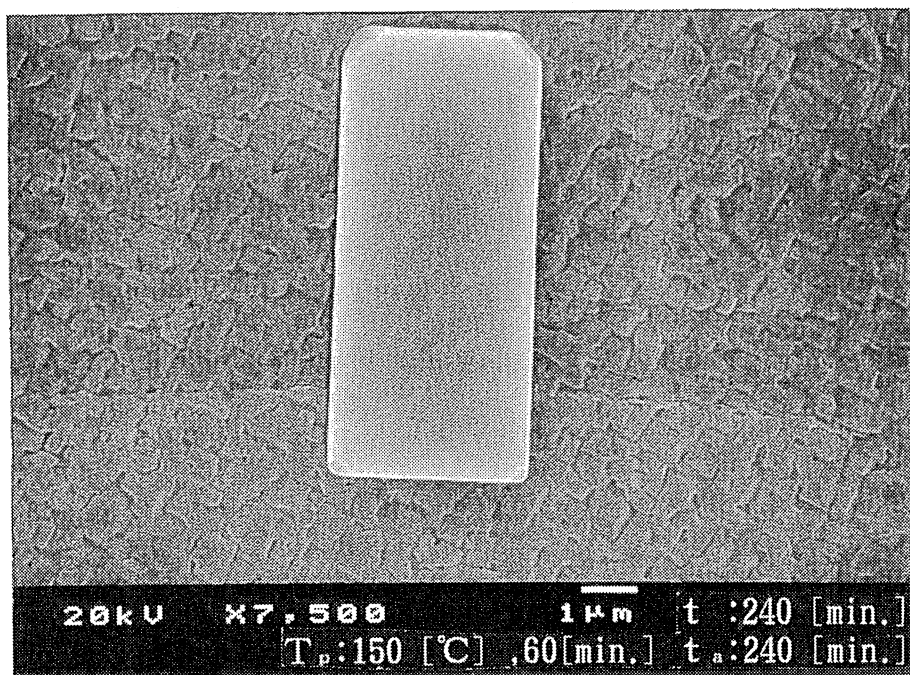


図5-29 試料17のSEM像





図 5 - 3 0 試料 1 8 のSEM像

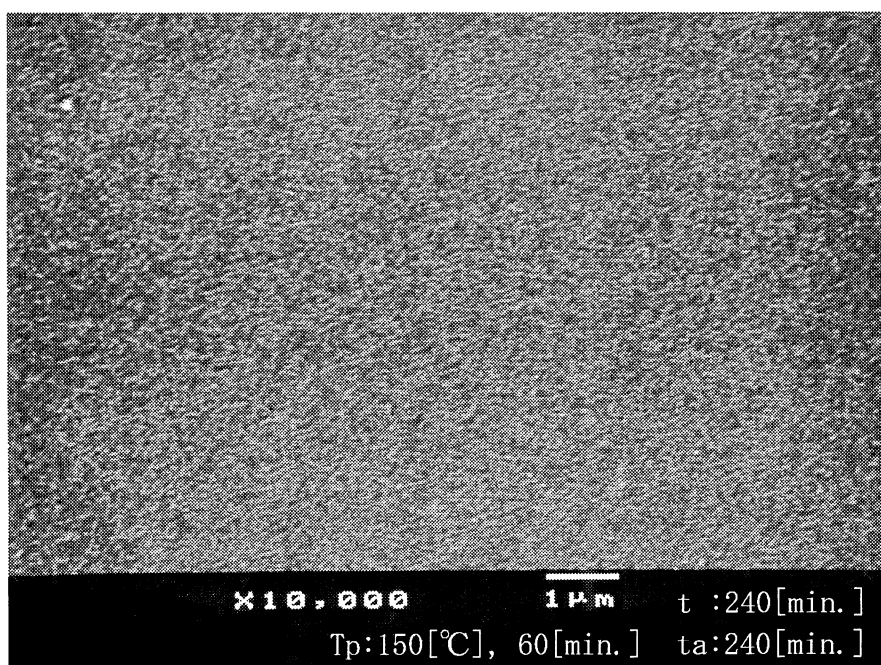


図 5 - 3 1 試料 1 9 のSEM像

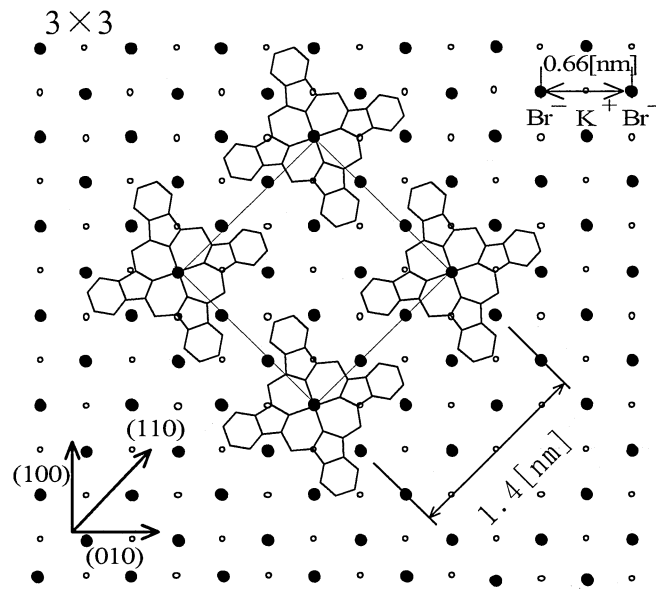


図 5 - 3 2 KBr 基板上における VOPc の格子モデル<sup>3)</sup>

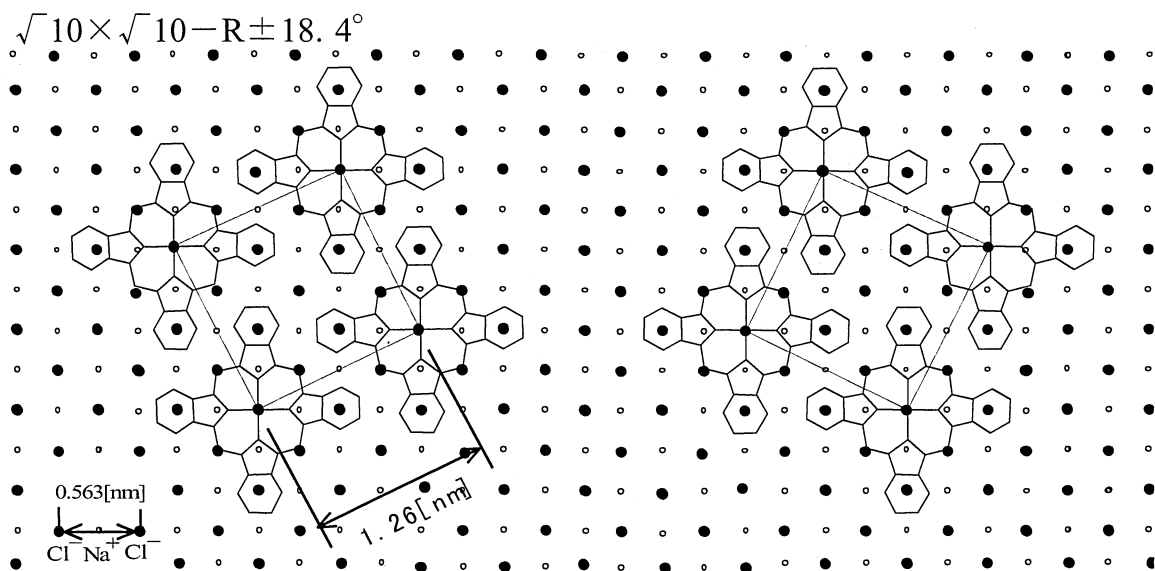


図 5 - 3 3 NaCl 基板上における VOPc の格子モデル<sup>3)</sup>

### 5-3-3 Anneal処理による大形VOPc単結晶の作製

#### ねらい

VOPcを光エレクトロニクス素子へ応用するためには、エピタキシー成長膜のような光学的に優れた分子配列を有する膜を作製することが重要である一方、VOPcを単結晶化させることができればその応用範囲が格段に広がる。しかし、VOPcは昇華性を持つことや有機溶剤に対して難溶性であることから、融液や溶液からの結晶成長が困難である。前田らの研究<sup>9)</sup>によって、KBr基板上に真空蒸着したVOPc薄膜をAnneal処理することによってVOPc単結晶が得られることがわかっている。そこで本研究では、より大きなVOPc単結晶が得られるAnneal処理条件を見つけるべく実験を行った。

#### 実験方法および条件

蒸着材料としてバナジルフタロシアニン (VOPc) 分子を用いた。基板材料には臭化カリウム (KBr) を用いた。KBr基板は使用直前に大気中で劈開したものを用意し、更に真空中で60分予備加熱を行った。蒸着には分子線エピタキシー (MBE) 装置を用いた。KBr基板上にVOPcを蒸着しただけのものを試料20、VOPcを蒸着後、同チャンバー内 (真空中) において引き続き試料に対してAnneal処理を行ったものを試料21、蒸着とAnneal処理を繰り返し行ったものを試料22とし、それぞれ蒸着とAnneal処理の時間と回数が異なった3つの試料を作製した。その他の試料の蒸着条件は表5-8に示す。試料の平均膜厚は、可視・紫外吸収 (VIS/UV) スペクトル (図5-34) においてVOPcの膜厚に依存するBバンド帯領域 (300~400nm) の吸収ピークから見積もった<sup>4)</sup>ところ、試料20 : 約140nm、試料21 : 約155nm、試料22 : 約170nmであった。

VOPc単結晶の評価には、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

表5-8 試料20~21の蒸着条件及びAnneal処理条件

試料番号	20	21	22
蒸着時基板温度 : $T_s$	200°C		
蒸発源温度 : $T_e$	300°C		
蒸着時真空度	$10^{-7}$ Pa台		
蒸着時間 (1回目) : $t_1$	240min.	240min.	120min.
Anneal処理時間 (1回目) : $t_{a1}$	0	300min.	120min.
蒸着時間 (2回目) : $t_2$	0	0	120min.
Anneal処理時間 (2回目) : $t_{a2}$	0	0	180min.
Anneal処理温度 : $T_a$	—	200°C	

## 実験結果及び検討

図5-35に試料20のSEM像を示す。Anneal処理をしていないVOPc膜は島状結晶 (Island Crystal) によって構成されていることがわかる。(ここでは便宜上、 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 以下のVOPc結晶を島状結晶もしくは微結晶と呼び、それに対して $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 以上で四角形の結晶を単結晶と呼ぶこととし、大きさによってVOPc結晶の表現を区別する。)

図5-36に試料21のSEM像を示す。Anneal処理によって試料の所々にVOPc単結晶が形成されたことがわかる。試料21の中で最も大きく成長した単結晶の大きさは $5.7 \times 5.7 \times 0.155 \mu\text{m}^3$ であった(図5-36(b))。

ここで、Anneal処理によって単結晶が形成される理由を検討する。蒸着による結晶成長過程については、第1章2節の図1-2のようなモデル<sup>3)</sup>が提案されている。本実験のKBr基板上におけるVOPc単結晶の成長の場合も概ねこのようなプロセスによって形成されると考えられる。しかし、今回の場合は蒸着終了後のAnneal処理、言い換えれば、基板への蒸着分子供給を停止した後のAnneal処理によってVOPcの結晶が成長している点が図1-2のモデルと異なる。すなわち、核や微結晶の形成後、そこに飛来してくる分子が無い状態にも関わらず結晶が成長しているのである。ではなぜ、結晶成長するのかだが、この点については、VOPc分子の平均滞留時間(VOPc分子がKBr基板上に飛来後、基板上で留まっていられる時間)に関係があると考えている。以前、KBr基板上におけるVOPc分子の平均滞留時間を見積もった<sup>22)</sup>ところ、34hrs(基板温度 $200^\circ\text{C}$ 時)という長い時間であった。このことは、蒸発源からのVOPc分子の供給が無くなった後でも、それまでに基板上に飛来したVOPc分子が長時間基板表面に滞留し続けて、表面拡散することを示唆する。このことから、今回のように蒸着後引き続き $200^\circ\text{C}$ でAnneal処理を行った場合には、表面拡散している分子がAnneal処理中に核や微結晶に衝突し、それによって結晶成長が促進したのではないかと考えられる。(図5-37参照。)また、Anneal処理を行わなかった場合、蒸着以後の結晶成長が起きないのは、滞留している分子が表面拡散できる程の熱エネルギーを基板から得ることができないためである。

結晶成長プロセスは更に複雑なプロセスによって成り立っているもので、これほど単純ではないことに注意が必要であるが、概ねこのような結晶成長プロセスであるとする、Anneal処理時間を延ばせば延ばすほど、単結晶が大きく成長するのではないかと推測できる。しかし、当研究室でのこれまでの実験結果<sup>9)</sup>より、Anneal処理時間を延ばすだけでは一定の大きさまでしか成長しないことがわかっている。本研究では、表面拡散分子が単結晶に取り込まれることによって減少することがこの原因ではないかと考えた。そこで、減少した表面拡散分子を単結晶へ強制的に供給してやることで、更に大きく、早く単結晶を形成させることができないか試みた。その方法として、まず1回目の蒸着とAnneal処理( $t_1: 120\text{min.}$ ,  $t_{a1}: 120\text{min.}$ )によってある程度単結晶を成長させた後、VOPc分子気体を単結晶へ供給してやるために2回目の蒸着( $t_2: 120\text{min.}$ )を行った。さらに、2回目の蒸着時だけでは単結晶に取り込まれなかったVOPc分子凝集体などを確実に結晶成長させてやるために、もう一度Anneal処理( $t_{a2}: 180\text{min.}$ )を行った。その結果を図5-38に示す。これをみると、単結晶同士が合併して、更に大きな結晶へと成長したことがわかる。合計の蒸着時間とAnneal処理時間が同じである試料21と比較す

ると、結晶の大きさが飛躍的に大きくなっていることがわかる。また、同じ時間で結晶サイズが大きくなっているということから、結晶の成長スピードも飛躍的に早くなっているといえる。更に、当研究室がこれまでに報告した中で最も大きな単結晶<sup>9)</sup>（サイズは $13 \times 8 \times 0.15 \mu\text{m}^3$ で蒸着後に1回だけAnneal処理を行う手法によって作製された）と比較しても、その大きさの違いは明確であった。以上のことから、VOPcの蒸着とAnneal処理を繰り返すことによって、より大きなVOPc結晶をより早く得られることがわかった。これにより、今後、更に条件を改善していくことでより大きな結晶の作製が期待できる。ただし、現段階では結晶表面にVOPcの凝集体らしきものが観察されることや結晶のエッジがシャープでないところなどが問題点として挙げられる。また、この手法においては核の発生場所や確率が非常に重要となってくることから、今後はその点に注意しつつ実験を行い、改善していく必要があるといえる。

### まとめ

蒸着とAnneal処理を繰り返し行うことによって、VOPc単結晶をより大きく早く成長させることができた。

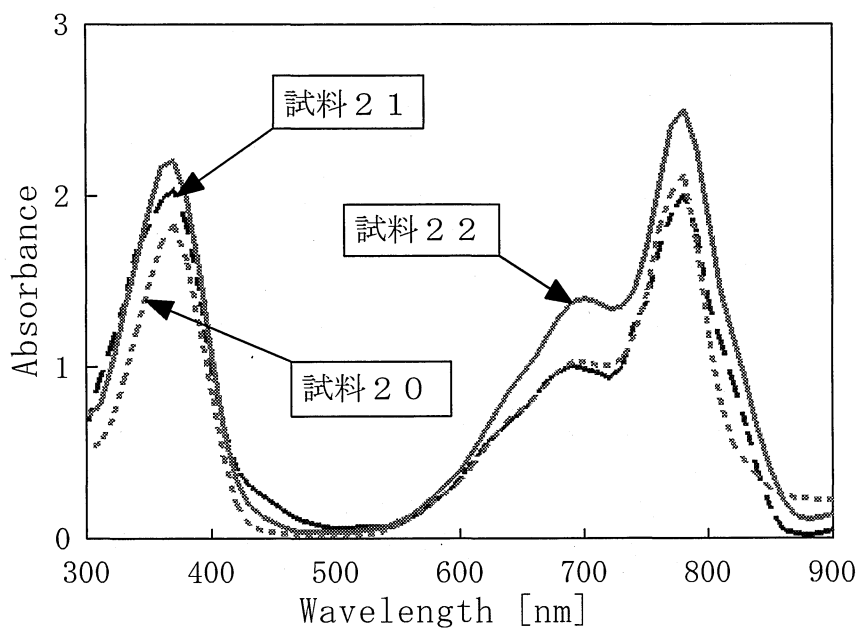
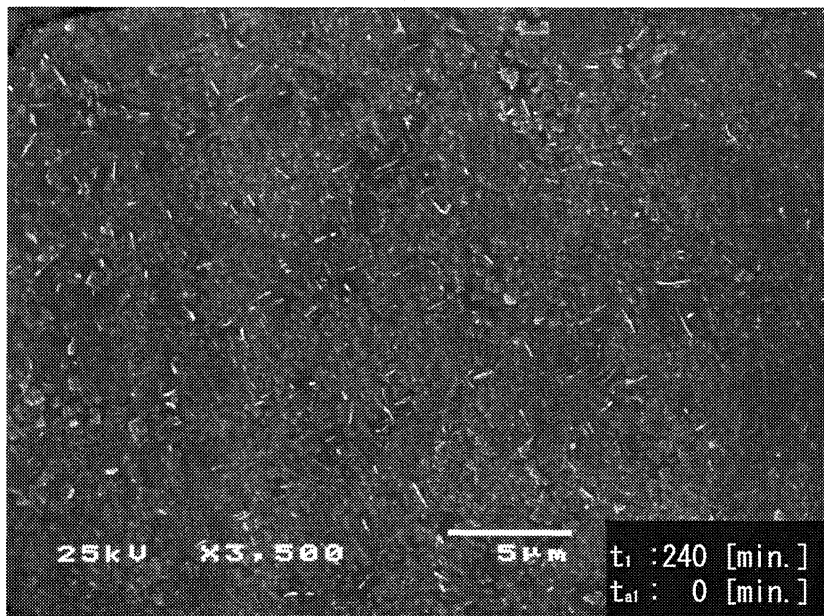
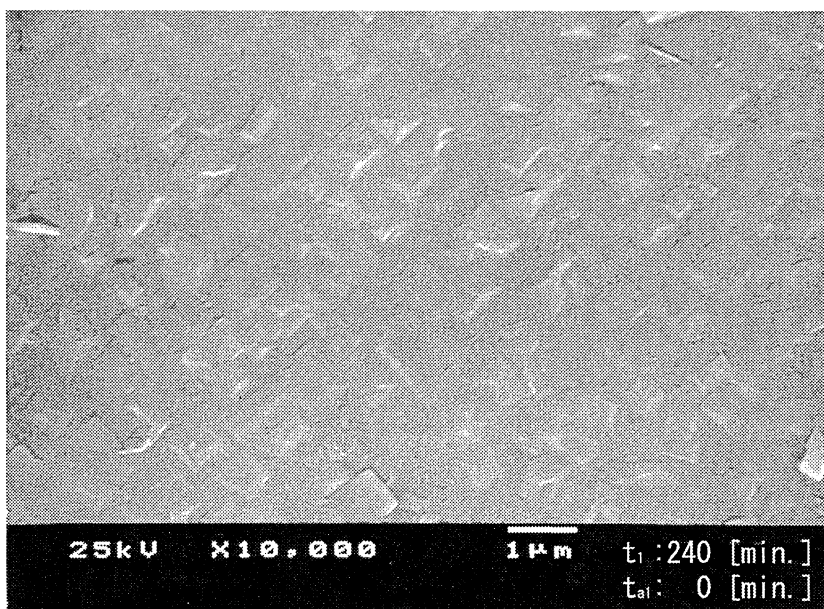


図 5 - 3 4 試料 2 0 ~ 2 2 の VIS/UV スペクトル

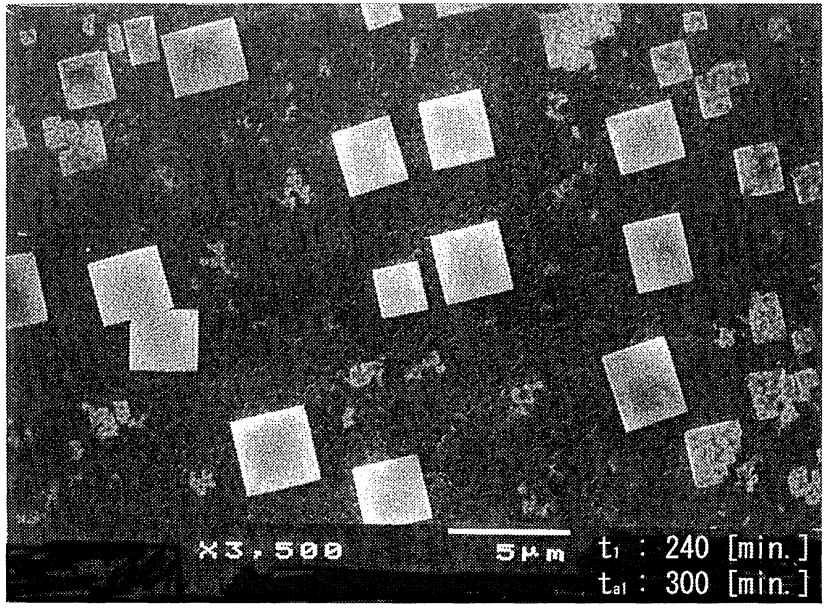


(a)

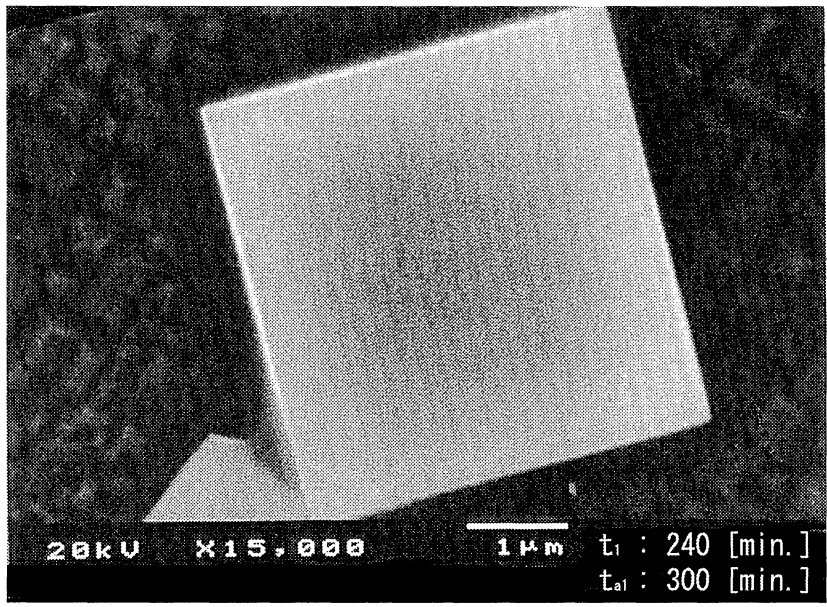


(b)

図 5 - 3 5 試料 2 0 のSEM像



(a)



(b)

図5-36 試料21のSEM像

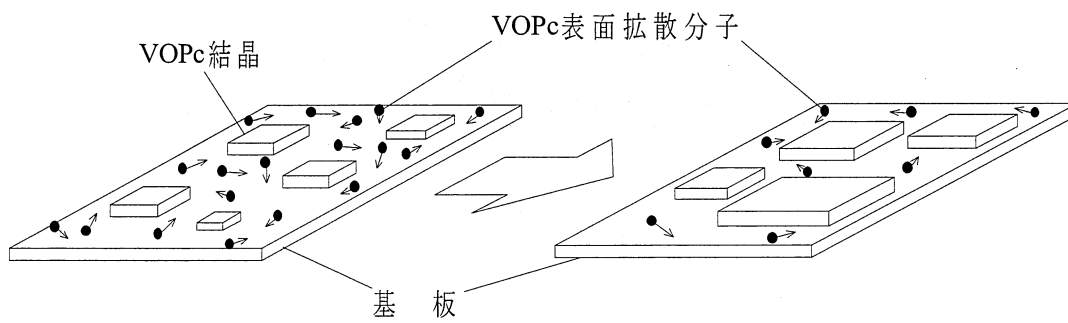
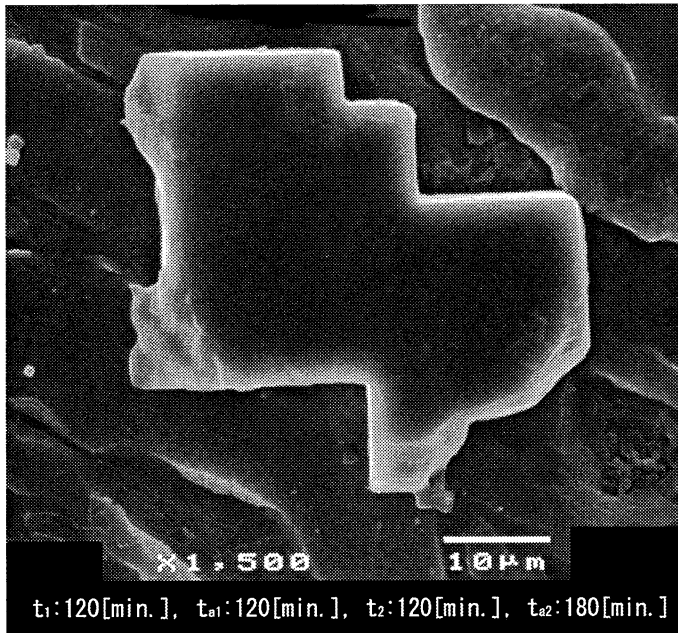
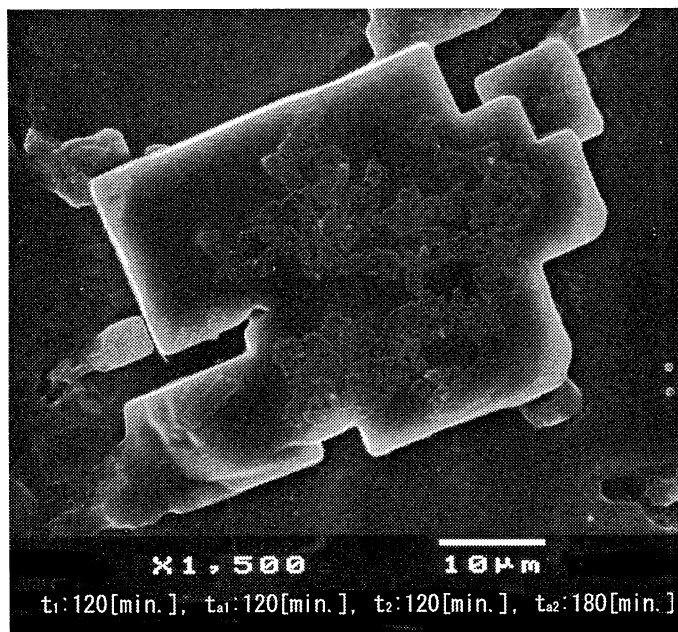


図5-37 表面拡散分子による結晶成長モデル





(a)



(b)

図5-38 試料22のSEM像

## 5-3-4 Anneal処理法と有機ガス処理法の比較検討

### ねらい

これまでにVOPc蒸着膜の配向改善法として、有機ガス処理やAnneal処理が有効であることを述べてきた。しかし、どちらか一方が秀でているわけではなく、どちらも一長一短の特徴をもつ。そこで、この節では、両手法の特徴をまとめてみた。

### 実験方法および条件

非線形光学材料にバナジルフタロシアニン(VOPc)、基板材料に臭化カリウム(KBr)を用いた。KBr基板は使用直前に大気中で劈開したものを用意し、更に真空中で200℃、60分予備加熱を行った。試料23～25の3つ試料を分子線エピタキシー(MBE)装置を用いて製膜した。製膜後、試料24にはAnneal処理、試料25には有機ガス処理を施した。膜厚は、試料23：約140nm、試料24：約140nm、試料25：約96nmである。(エリプソメータにより計測。)

試料の評価にはVIS/UVスペクトル測定及び第3次高調(TH)波測定(メーカ・フリンジ法)を用いた。

表5-9 試料作製条件および各処理条件

試料番号		23	24	25
蒸着条件	蒸着時真空度	10 <sup>-7</sup> Pa台		
	基板温度 : T <sub>s</sub>	200℃		
	蒸発源温度 : T <sub>e</sub>	300℃		
	蒸着時間 : t	240min.		
Anneal 処理条件	処理時真空度	—	10 <sup>-7</sup> Pa台	—
	処理温度 : T <sub>a</sub>	—	200℃	—
	処理時間 : t <sub>a</sub>	—	240min.	—
有機ガス 処理条件	処理温度 : T <sub>v</sub>	—	—	室温 (24℃)
	処理時間 : t <sub>v</sub>	—	—	25hrs
	使用有機ガス	—	—	1, 2- Dichloroethane

## 実験結果および検討

図5-39に、試料23～25のVIS/UVスペクトルを示す。試料23は、波長780nmに吸収ピークをもつことから、擬似エピタキシー成長した膜であることを示唆する。Anneal処理を施した試料24は、波長780nmに吸収ピークをもち、波長810nmにシヨルダをもつことから、擬似エピタキシー成長とエピタキシー成長が混在した膜であることを示唆する。有機ガス処理を施した試料25は、波長810nmに吸収ピークをもつことから、エピタキシー成長した膜であることを示唆する。これらの結果は、Anneal処理または有機ガス処理したことによって膜の配向が改善したことを示す。図5-40に試料23～25のTH強度測定結果を示す。どの試料も、0deg. 付近を最大とした角度依存性を示す。また、TH強度の値が試料23では最大で約0.006a.u.であるのに対して、試料24では約0.012a.u.、試料25では約0.018a.u.となり、TH強度の増加がみられる。このことは、Anneal処理または有機ガス処理による膜の配向改善に伴い、3次非線形光学特性が向上したことを示す。

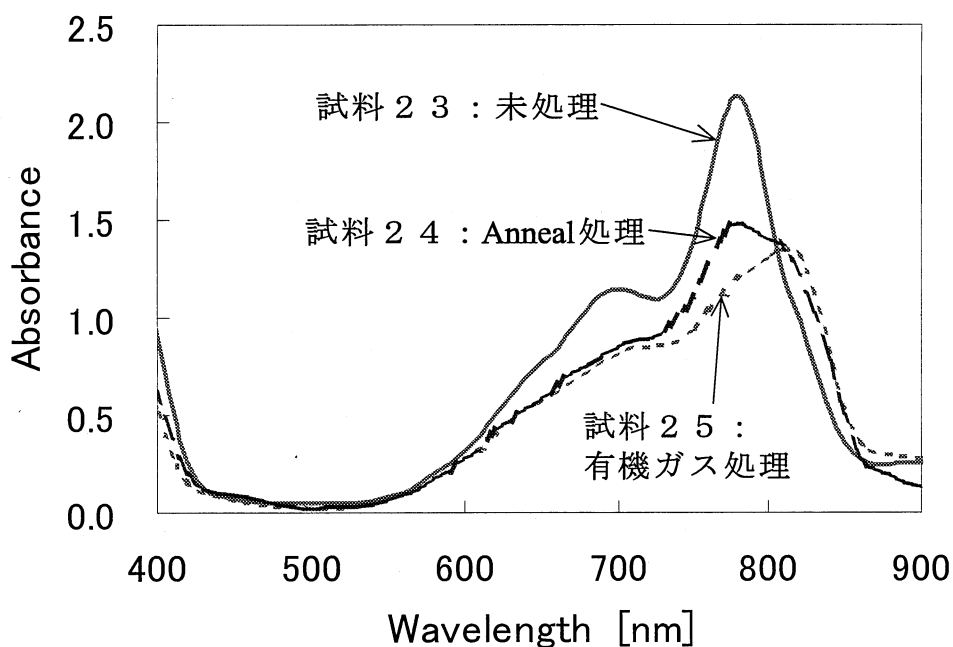


図5-39 試料23～25のVIS/UVスペクトル

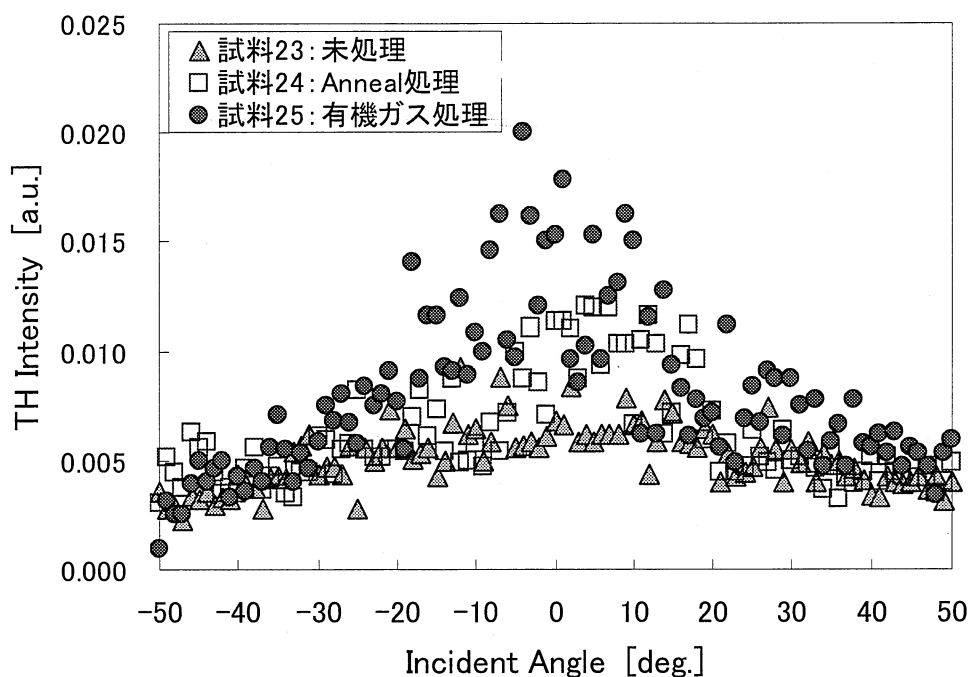


図5-40 試料23～25のTH強度（入射光：P波）

今回の実験では有機ガス処理の方が配向改善効果が大きいという結果となったが、両手法とも装置や処理条件の改良により更に効果が高まる可能性を秘めている。

Anneal処理法は、これまで述べてきたようにVOPcの結晶化を促進することから単結晶を得たい場合などに有効である。また、その結晶も高真空中で形成されるため不純物の少ない高品質なものが得られる特徴を持つ。しかし、高真空中での正確な温度制御が必要であり、そのための装置（設備）も大掛かりなものになってしまう。

有機ガス処理法は、大気中での処理が可能であり、なおかつ温度も低温（室温程度）で行うことができるという特徴をもつ。また、実験装置も有機ガス処理法では密封できる容器があれば足ることから、Anneal処理用の真空チャンバーよりも手軽であるといえる。更に、装置の手軽さに付随して実験準備にかかる時間も短くてすむ。このようなことから、有機ガス処理法はAnneal処理法よりも容易な手法であるといえる。しかし、処理に使用した有機溶剤が不純物として膜（結晶）中に残る可能性がある。また、毒性の強い溶剤を使用する場合には、その取り扱いに十分な注意が必要である。以上、述べたことを表5-10にまとめた。

表 5 - 1 0 Anneal処理法と有機ガス処理法の比較

	Anneal処理法	有機ガス処理法
長 所	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 高真空中で加熱するため高品質。</li> <li>・ 単結晶作製に有利。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 大気中、低温(室温)での処理が可能。</li> </ul>
短 所	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 高真空中での正確な温度制御が必要。</li> <li>・ 装置が大掛かりになりやすい。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 有機溶剤が不純物として膜中に残る可能性がある。</li> <li>・ 有機溶剤の取り扱いに注意が必要。</li> </ul>

### まとめ

Anneal処理または有機ガス処理によりVOPc/KBr膜の配向が改善され、3次非線形光学特性も向上することを示した。また、両手法の特徴をまとめた。今後は、各々の手法における最適な処理条件の検討を行っていきたい。

## 5-4 ポリイミド基板上に作製されたVOPc蒸着膜の評価

### 5-4-1 異なる基板温度で作製したVOPc/PI膜の相構造

#### ねらい

高分子材料であるポリイミド (PI) などは、それ単体でも非線形光学特性を示すことから有機非線形光学薄膜をつくる上での基板材料として興味深い。しかし、現在のところ高分子基板上に作製された有機非線形光学薄膜を研究した例<sup>23)</sup>は少ない。そこで本研究では、高分子材料の中でも耐熱性、耐光劣化性、耐薬品性に優れているPIフィルム上にVOPc蒸着膜を作製し、その相構造について検討を行った。

#### 実験方法および条件

蒸着材料として、バナジルフタロシアニン (VOPc) を用いた。基板材料として、東レ・デュポン製のポリイミド(PI)フィルム[Kapton, 膜厚: 25  $\mu$ m, サイズ: 約20×20mm<sup>2</sup>]を用いた。本実験では、吸湿を防ぐために使用直前まで真空容器内で保管されたPIフィルムを用意し、さらに基板表面のクリーニングおよび水分除去を目的に真空中で予備加熱を行った。有機分子線蒸着(OMBD)装置を用いてPI基板上にVOPc薄膜(試料26、27)を製膜した。試料の作製条件を表5-11に示す。試料の膜厚は、試料26: 112nm、試料27: 108nmである。(エリプソメータにより測定。)

試料の評価にはVIS/UVスペクトル測定及び第3次高調(TH)波測定(メーカ・フリンジ法)を用いた。

表5-11 試料26、27の作製条件

試料番号	26	27
基板予備加熱温度: $T_p$	300°C	
基板予備加熱時間: $t_p$	60min.	
蒸着時真空度	10 <sup>-7</sup> Pa台	
蒸着時基板温度: $T_s$	25°C	150°C
蒸発源温度: $T_e$	300°C	
蒸着時間: $t$	120min.	

## 実験結果および検討

試料 2 6、2 7 の VIS/UV スペクトルを図 5 - 4 1 に示す。試料 2 6 は波長：740nm 付近に吸収ピーク、680nm 付近にショルダーを示し、さらに 820nm 付近にも吸収ピークを示すことから、相 I と相 II が混在して堆積している膜であることを示唆する。それに対して、試料 2 7 は波長：840nm 付近に吸収ピークを示している。830nm に吸収ピークをもつ場合には相 III であるといえるが、それよりも長波長側に吸収ピークをもつ場合の配向状態については、現段階でも十分な知見は得られていない。しかし、以前、当研究室より 840nm に吸収ピークをもつ Au や PC 基板上的 VOPc 薄膜は、VOPc 分子が斜立配向（基板面に対して VOPc 分子が平行ではなく傾きをもって配向）している状態であると報告<sup>24),25)</sup>しており、今回の場合も VOPc 分子が斜立配向している可能性が高い。このことから、840nm に吸収ピークを持つ試料 2 7 は、VOPc 分子が斜立配向していると推察する。

次に試料 2 6、2 7 の TH 強度を比較する。メーカーフリッジ法による TH 測定では、VOPc 薄膜と PI 基板の TH 強度を同時に検出してしまうことから、VOPc 薄膜の 3 次非線形光学特性を検討する前に PI フィルム単独の TH 強度を検討する必要がある。そこで、PI フィルム単独の TH 強度を測定したが、試料 2 6、2 7 の測定条件内では PI フィルム単独の TH は検出されなかった。試料 2 6、2 7 の TH 強度の入射角依存性を図 5 - 4 2 に示す。試料 2 7 の TH 強度の最大値が試料 2 6 よりも大きくなっている。これまでの実験からいえば、TH 強度はパッキング密度 (packing density) の高い方が大きく出る傾向にあるので、この結果は、パッキング密度の差によるものと考えられる。VIS/UV スペクトルのエネルギー準位からみれば、試料 2 7 の方が長波長側に吸収ピークをもっているため試料 2 6 よりも安定であるといえる。エネルギー準位的に安定であるということは、試料 2 7 の方がパッキング密度が高いことを示唆しており、これは試料 2 7 の方が TH 強度が大きいという結果を支持するものとなっている。

## まとめ

PI 基板の上に作製した VOPc 蒸着膜の VIS/UV スペクトルおよび TH 強度測定結果から、蒸着時基板温度によって異なる相構造をもつことを示した。また、蒸着時基板温度：25°C では相 I と相 II の混在膜、150°C では斜立配向することを示唆した。

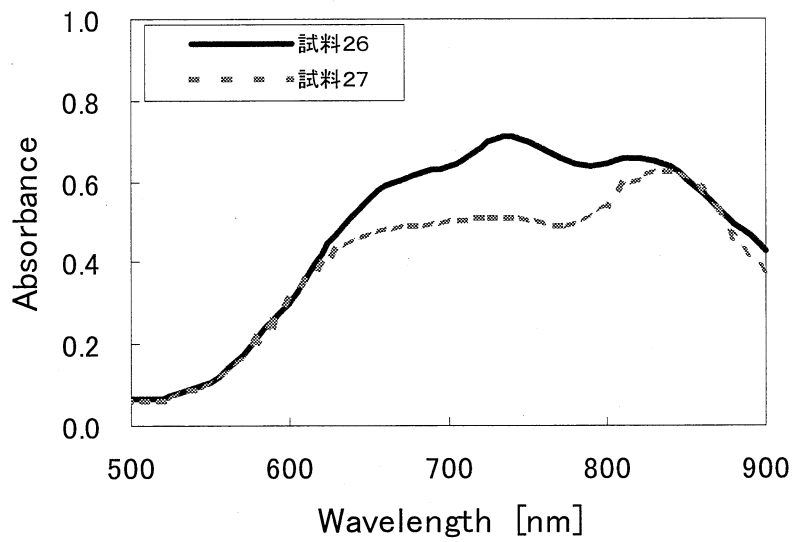


図 5 - 4 1 試料 2 6、2 7 のVIS/UVスペクトル

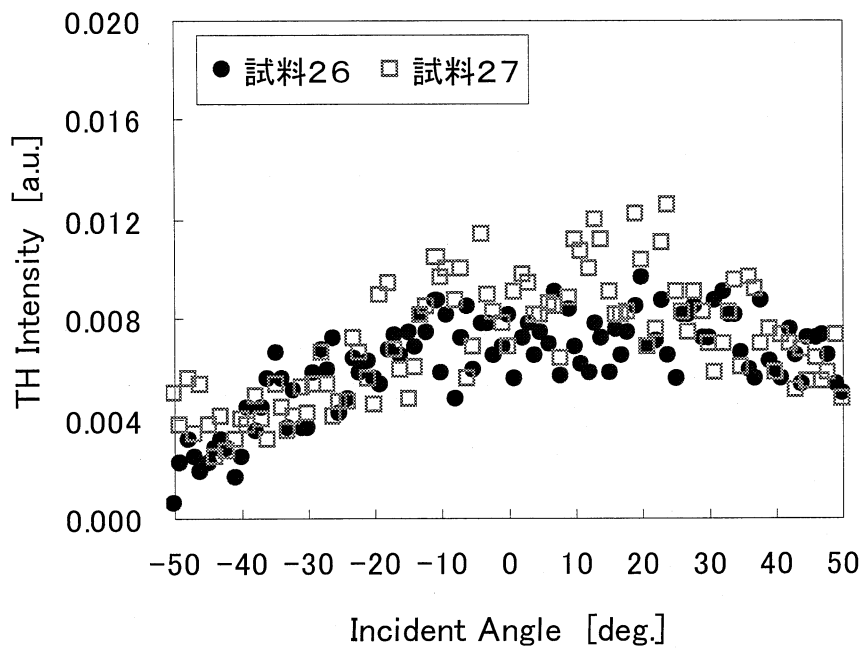


図 5 - 4 2 試料 2 6、2 7 のTH強度  
(入射角度依存性・入射光P波)



## 5-4-2 コロナ帯電処理したPI基板上に作製されたVOPc膜の評価

### ねらい

PI基板は、表面にアルカリハライド系のようなクーロン力が存在しないことから、VOPcとの相互間力（基板吸着力）が弱い。そこで、基板の吸着力を高めることを目的として、蒸着前のPI基板にコロナ帯電処理を施した。ここでは、コロナ帯電処理されたPI基板がVOPc膜に与える効果を検討した。

### 実験方法および条件

蒸着材料として、バナジルフタロシアニン（VOPc）を用いた。基板材料として、東レ・デュポン製のポリイミド（PI）フィルム[Kapton 25  $\mu\text{m}$ ]を用いた。PI基板をコロナ帯電処理した後、有機分子線蒸着（OMBD）装置を用いて試料28を製膜した。試料の作製条件を表5-12に示す。PI基板の帯電には、針-平板電極を用いた。針-平板間の距離を2cmに配置し、針の曲率半径を250  $\mu\text{m}$ に研磨した。PI基板を針直下の平板上に配し、大気中（室温）で直流電圧を+8kV印加し、針-平板電極間にコロナ放電を発生させた。この条件下で電圧を30分印加し、PI基板表面を帯電させた。試料の膜厚は116nmである。（エリプソメータにより測定。）また本研究では、比較試料として試料27を用意した。

試料の評価にはVIS/UVスペクトル測定及び第3次高調（TH）波測定（メーカ・フリンジ法）を用いた。

表5-12 試料27、28の作製条件

試料番号	27	28
基板予備加熱温度： $T_p$	300°C	
基板予備加熱時間： $t_p$	60min.	
蒸着時真空度	10 <sup>-7</sup> Pa台	
蒸着時基板温度： $T_s$	150°C	
蒸発源温度： $T_e$	300°C	
蒸着時間： $t$	120min.	
コロナ帯電処理	なし	あり

## 実験結果および検討

試料 2 7、2 8 のVIS/UVスペクトルを図 5 - 4 3 に示す。試料 2 8 では、試料 2 7 に比べ680nm及び740nm付近の吸収成分が減少し、840nm付近の吸収が増加していることがわかる。最大吸収ピークは試料 2 7 よりも5nm長波長側にシフトした845nmとなっており、試料 2 8 のパッキング密度が高くなったことを示唆している。これはコロナ帯電による帯電効果で基板表面の吸着力が増加したことが要因である。

次に、試料 2 7、2 8 のTH強度を比較する。メーカーフリンジ装置が帯電されたPI基板単独によるTH強度を検出する恐れがあることから、まず、コロナ放電により帯電したPI基板単独のTH強度を測定した。その結果、帯電したPI基板単独でもTH強度は検出されなかった。試料 2 7、2 8 のTH強度測定結果を図 5 - 4 4 に示す。試料 2 7 に比べ試料 2 8 のTH強度が増大している。これはコロナ帯電処理によって基板表面上に帯電した電荷が基板上に堆積したVOPc分子と相互作用を生じ、VOPc膜中のパッキング密度が増大したことを示唆する。ここで、試料 2 8 の3次非線形光学感受率 ( $\chi^{(3)}$ ) を見積もる。 $\chi^{(3)}$  の計算に必要な各項の具体的な数値は文献<sup>15),17)</sup> および本装置の仕様より、

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{3\omega}^r = 1.50 \\ n_{\omega}^r = 1.49 \\ n_{\omega} = 2.52 \\ n_{3\omega} = 1.80 \\ k_{3\omega} = 0.37 \\ \alpha = 1.3 \times 10^7 \\ A_1 = 52 \mu\text{m}^2 \\ A_2 = 8.21 \times 10^5 \mu\text{m}^2 \\ \lambda_{\omega} = 1064\text{nm} \\ l_c = 6 \mu\text{m} \\ \chi_r^{(3)} = 1 \times 10^{-14} \text{esu} \end{array} \right.$$

である。また、熔融石英のTH強度の最大値 $I_r(3\omega)$  は本装置による測定結果<sup>18)</sup> から  $I_r(3\omega) = 1.8\text{a.u.}$ 、試料のTH強度の最大値 $I_m(3\omega)$  は試料 2 8 のTH強度の最大値 (図 5 - 4 4) から  $I_m(3\omega) = 0.0155\text{a.u.}$ 、測定試料の膜厚 $d$  は試料 2 8 の膜厚から  $d = 116\text{nm}$  とした。これらの値を式 (5. 2) ~ (5. 4) に代入した結果、3次非線形光学感受率は  $\chi^{(3)} = 3 \times 10^9 \text{esu}$  となった。この値は、屈折率1.45のSiO<sub>2</sub>ガラスの  $\chi^{(3)}$  ( $2.8 \times 10^{-14} \text{esu}$ )<sup>26)</sup> と比べると約 $10^5$ 倍の大きさである。また、KBr基板上でエピタキシー成長したVOPc薄膜の  $\chi^{(3)}$  ( $7 \times 10^9 \text{esu}$ ) (5章2節1項参照。)と比較しても同オーダーの大きさである。これは、KBr基板とは異なり、基板表面にクーロン力を持たず、格子定数も一致しないアモルファスなPI基板でも、コロナ帯電処理を施すことでKBr基板を用いたものと同程度もしくはそれ以上の  $\chi^{(3)}$  を持つVOPc薄膜の作製が可能であることを示唆している。

## まとめ

コロナ帯電処理したPI基板上にVOPc薄膜を作製すると、処理しなかったものに比べ膜中のパッキング密度が高くなる。また、その膜の3次非線形光学特性が向上することを示した。

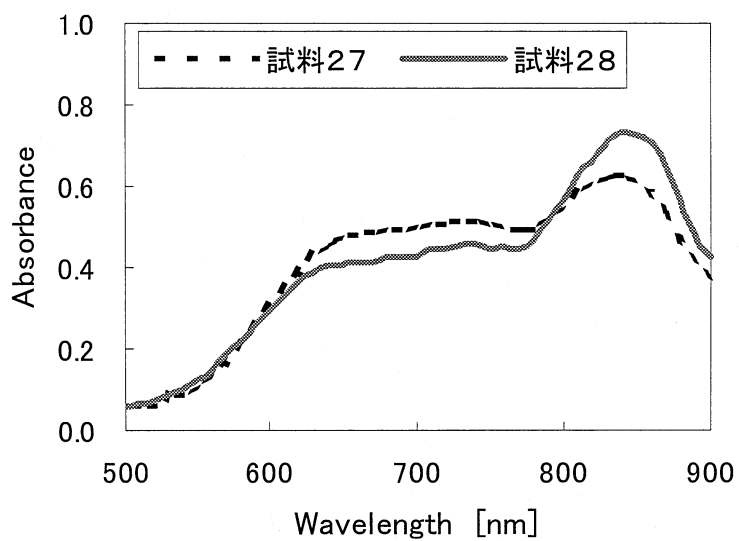


図 5-4-3 試料 27、28 のVIS/UVスペクトル

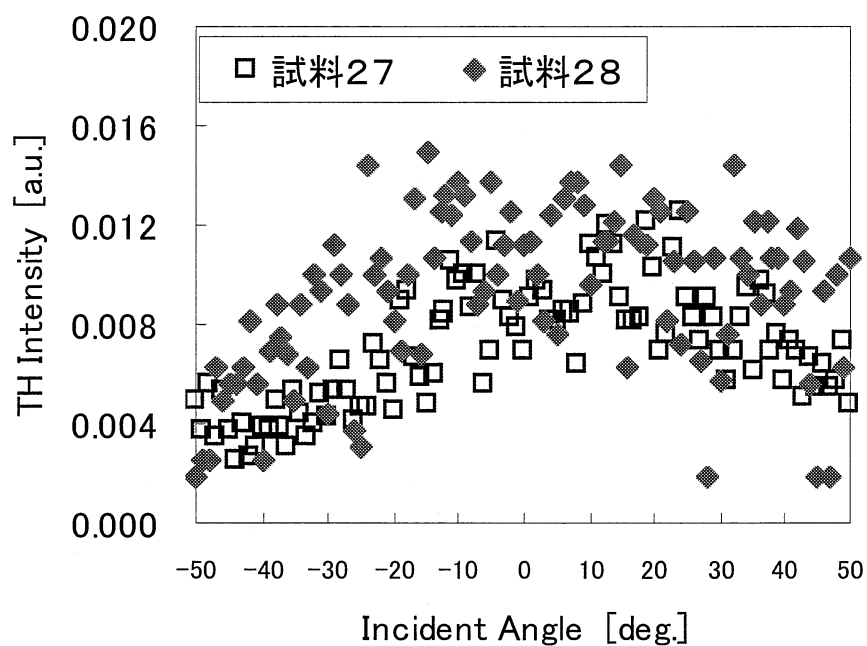


図5-44 試料27、28のTH強度  
(入射角度依存性・入射光P波)

#### 参考文献

- 1) 有馬靖二, 他: 光・薄膜技術マニュアル, オプトロニクス社 (1988)
- 2) 吉田貞史: 薄膜, 培風館 (1990)
- 3) Y. Tanabe et al.: 物質工学工業技術研究所報告, **2**, 2, 249- 256 (1994)
- 4) H. Hoshi et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L1555 (1994)
- 5) 奥村典弘: 修士論文, 愛知工業大学 (1999)
- 6) A. Maeda et al.: *J. Cryst. Growth*, 201/202, 1073 (1999)
- 7) 奥村典弘, 他: 第39回真空に関する連合講演会プロシーディングス, **42**, No.3, 183 (1999)
- 8) T. Morioka et al.: *J. Appl. Phys.*, **73**, 2207 (1993)
- 9) M. Hosoda et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 1486 (1991)
- 10) C. H. Griffiths et al.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **33**, 149 (1976)
- 11) Wolfgang Hiller et al.: *Zeitschrift für Kristallographie*, **159**, 173 (1982)
- 12) 伊澤康司, 他: 教養の化学—物質と材料の基本—, 共立出版 (1990)

- 13) N. Uyeda et al.: *J. Electronmicroscopy*, **4**, 36 (1956)
- 14) 雀部博之: 有機フォトニクス, アグネ承風社 (1995)
- 15) S. Fang, et al: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, L767 (1996)
- 16) 前田昭徳: 博士論文, 愛知工業大学 (2001)
- 17) 前田昭徳: 電子情報通信学会論文誌, **J82- C- I**, No. 4, 195 (1999)
- 18) 伊藤純: 修士論文, 愛知工業大学 (2000)
- 19) Kiyoshi Yase et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 636 (1995)
- 20) 設楽俊孝: 修士論文, 愛知工業大学 (2002)
- 21) 伊藤慎也: 修士論文, 愛知工業大学 (2000)
- 22) 落合鎮康, 他: 平成12年電気学会全国大会講演論文集[2], 2- 097 (2000)
- 23) 相馬崇宏, 他: 電学論, **121- C**, No. 7, 1171 (2001)
- 24) 金永龍, 他: 平成14年春季第49回応用物理学関係連合講演会予稿集[3], 28a- P4- 13 (2002)
- 25) 高村淳, 他: 平成14年春季第49回応用物理学関係連合講演会予稿集[3], 28a- P4- 17 (2002)
- 26) 中西八郎, 他: 新・有機非線形光学材料 I, シーエムシー (1991)

## 第6章 総括

### 6-1 緒言

コンピュータ技術の驚異的な進歩にともなって、我々の生活は大量の電子情報の処理や通信で支えられるようになった。扱われる情報量の増加はとどまるところを知らず、その要求を満たすため、より高速大容量の情報処理・伝送するシステムが求められている。そのためのキーは光技術が握っている。エレクトロニクス（電子）により信号を処理する場合、処理速度が10Gbit/sに達する付近から飽和傾向が現れ始める。それ以上の100~1000Gbit/sの速度を達成するには一つ一つの信号を1ピコ秒以下のスピードで処理する必要があり、そのためには光を用いた処理技術が必要不可欠である。このような超高速光情報処理を実現するためには、光で光を制御する純光コンピュータが必要であり、現在、様々な研究が進められている。以下に、本研究によって得られた知見、工学的な意義、そして本研究の今後の展望について述べる。

### 6-2 本研究により得られた知見及び課題

本論文では、ホスト-ゲスト非線形光学薄膜およびVOPc蒸着膜の配向制御や単結晶作製に関する研究を行った。

第4章では、有機ガスで処理されたPMMA-(t-Bu)<sub>n</sub>VOPc膜の配向や非線形光学特性をVIS/UVスペクトルと第3次高調波測定の結果（メーカ・フリンジ法）から検討した。その結果を以下にまとめる。

- 1) PMMA-(t-Bu)<sub>n</sub>VOPc膜を有機ガスで処理すると、ゲスト分子である(t-Bu)<sub>n</sub>VOPcが微結晶化し、それに伴い3次の非線形光学特性も向上することを示した。
- 2) PMMA-(t-Bu)<sub>n</sub>VOPc膜におけるゲスト分子の配列・配向改善には、帯電法や熱処理法よりも有機ガス処理法の方が有効であることを示した。
- 3) ゲスト分子の大きさにより有機ガス処理の効果が異なることを示した。本実験では、ゲスト分子に(t-Bu)<sub>4</sub>VOPcを用いるよりも、分子の大きさが小さい(t-Bu)<sub>1.45</sub>VOPcを用いた方が微結晶化しやすく、また、3次非線形光学特性の改善も大きいことを示した。
- 4) 膜厚を厚くしても、膜の吸収により3次非線形光学特性の向上には限界があることを示した。
- 5) 有機ガス処理により(t-Bu)<sub>n</sub>VOPcが微結晶化する過程とその機構を示した。

- 6) ホストポリマーにPCを用いるよりPMMAを用いた方が、有機ガスによる(t-Bu)nVOPcの配列・配向改善効果が高いことを示した。

本研究によって、PMMA-(t-Bu)nVOPc膜の基礎的な知見を得ることができた。今後の課題は、膜の3次非線形光学特性をさらに向上させることである。それには、より多くのゲスト分子を結晶化（配向）させることが重要である。

第5章では、MBE法により作製したVOPc蒸着膜を有機ガス処理によってミスフィットを解消する方法や同VOPc蒸着膜をAnneal処理によってVOPc単結晶を作製する方法などをVIS/UVスペクトル、高調波測定の結果（メーカ・フリンジ法）、SEM像、AFM像から検討した。その結果を以下にまとめる。

- 1) KBr基板上に作製したVOPc膜に有機ガス処理を施すと、製膜時に生じたミスフィットが解消され、VOPc膜の分子構造が擬似エピタキシーからエピタキシーへ相転移することを示した。
- 2) 有機ガス処理による相転移に伴い、VOPc膜の非線形光学特性が改善することを示した。
- 3) 石英ガラス基板との比較検討から、どんな相構造からでもエピタキシー構造へ転移するのではなく、転移後の相構造は処理前における膜の相構造に大きく依存していることを示した。また、VOPc膜を有機ガス処理法を用いてエピタキシー成長させるためには、KBr基板を用いることが重要な要件であることを示唆した。
- 4) SEM像およびAFM像による膜表面の観察から、有機ガス処理によるミスフィット解消効果を視覚的に観測した。
- 5) SEM像とAFM像によるVOPc薄膜の表面観察の結果から、KBr基板上におけるVOPc薄膜の初期堆積機構が、まず層状に薄膜が成長（2次元成長）し、その後、3次元的に成長していくStranski-Krastanov型であることを示唆した。
- 6) VOPc膜にAnneal処理を施すと、KBr基板では単結晶、NaCl基板では針状結晶が形成され、石英ガラス基板ではVOPcが結晶化しにくいことを示した。
- 7) 蒸着とAnneal処理を繰り返し行うことによって、VOPc単結晶をより大きく早く成長させることができることを示した。
- 8) Anneal処理または有機ガス処理によりVOPc/KBr膜の配向が改善され、3次非線形光学特性も向上することを示した。また、両手法の特徴をまとめた。

9) PI基板上に作製したVOPc蒸着膜のVIS/UVスペクトルおよびTH強度測定結果から、蒸着時基板温度によって異なる相構造をもつことを示した。また、蒸着時基板温度：25°Cでは相Iと相IIの混在膜、150°Cでは斜立配向することを示唆した。

10) コロナ帯電処理したPI基板上にVOPc薄膜を作製すると、処理しなかったものに比べ膜中のパッキング密度が高くなり、その膜の3次非線形光学特性も向上することを示した。

本研究では、有機ガスで処理をするというこれまで用いられなかった新しい手法によってVOPc蒸着膜のミスフィットを解消することに成功した。また、Anneal処理条件の工夫により、これまでに報告されていたものよりも大形のVOPc結晶の作製に成功した。さらに、高分子材料基板上でのVOPc分子の挙動が興味深いものであることを示した。

今後の課題は、より厚膜のエピタキシー成長膜の作製、より大形のVOPc単結晶の作製、高分子基板上におけるVOPc分子の挙動の早期解明などが挙げられる。本研究によって、それらを実現するための根本的な手法は確立できたと考える。今後は、その手法をさらに発展させ、実用化させいくことが必要である。

### 6-3 本研究の工学的意義

本研究では、光コンピュータの実現に向け、その基幹材料となる非線形光学材料の薄膜化とその諸特性について基礎的な研究を行った。得られた研究成果の工学的意義について以下に要約する。

1) ホスト-ゲスト非線形光学薄膜の多くは、帯電処理によって優れた非線形光学特性を示すようになるが、配向緩和による経時劣化が起きるので、その実用化が難しい。そこで、本研究では、帯電法ではなく、膜を有機ガスで処理するという手法をPMMA-(t-Bu)nVOPc膜に対して行った。その結果、有機ガス処理によってPMMA-(t-Bu)nVOPc膜の非線形光学特性を向上させることができた。この手法による非線形光学特性の向上はゲスト分子の微結晶化に起因するものなので経時劣化がほとんどなく、非線形光学膜の実用化に対して非常に有用であるといえる。

2) 有機非線形光学膜の内部に分子配列・配向の乱れ(歪み)があると、その膜の非線形光学効果を十分に引き出すことが出来ない。そこで本研究では、VOPc蒸着膜を有機ガスで処理するという蒸着膜に対してはこれまでに用いられなかった独自の手法によって膜内部の歪みを解消することを試みた。その結果、製膜時に生じた歪みを解消し、KBr基板上に作製したVOPc膜の構造を擬似エピタキ



シーからエピタキシーへと転移させることに成功した。今後、この手法がVOPc以外の有機蒸着膜に対しても有効なのか興味深い。

- 3) 光デバイスへの応用において、エピタキシー成長膜を作製することも重要かつ必要不可欠であるが、また一方では、VOPcを単結晶化させることができればその応用範囲が格段に広がる。これまでに、KBr基板上的VOPc蒸着膜にAnneal処理を施すとVOPc分子が単結晶化するという報告<sup>1)</sup>を当研究グループからしていたが、実用的な大きさの単結晶を得るまでには至っていなかった。そこで本研究では、蒸着とAnneal処理を繰り返し行うことによって、これまでに報告されたもの<sup>1)</sup>よりも大きくかつ早く単結晶を作製することができた。残念ながら、本論文では実用サイズ ( $1 \times 1 \times 0.001 \text{mm}^3$ ) の単結晶作製することが出来なかったが、それを実現する為の手法は確立できたと考える。
- 4) 高分子上に作製した有機薄膜についての研究<sup>2)</sup>はほとんど行われていない。そこで本研究では、ポリイミド(PI)フィルム上にVOPc蒸着膜を作製し、その膜構造について検討を行ったところ、PI上では蒸着時の基板温度の違いによってVOPc分子が異なる相構造を形成することや蒸着前にPI基板を帯電するだけでもVOPcの相構造に影響があることなど興味深い結果が得られた。

これらの研究の成果によって、高品質なエピタキシー膜や大形単結晶が作製できるようになれば、光コンピュータの各種素子を実現可能となるだけでなく、光学や医学などの分野においても小型化、軽量化、高機能化の目覚ましい発展が期待できる。

## 6-4 本研究における今後の展望

ここでは、各実験の現在の進行状況を本論文に掲載できなかった内容を交えながら簡単に紹介する。

現在、当研究室においてホスト-ゲスト非線形光学薄膜をつかった光スイッチング応答の実験を進めている。特に、有機ガス処理したPMMA-(t-Bu)nVOPc膜は光双安定性を示し、将来最も早く実用化が可能な膜として期待できる。

有機ガスによるVOPc蒸着膜のミスフィット解消については、現在、厚さ213nmまでエピタキシー成長したVOPc膜の作製に成功している。将来目指す光コンピュータには、光の導波にもVOPc膜を利用することを想定している。光を導波させるためには最低でもその光の波長分の厚さが必要であり、本研究で現在使用しているレーザの波長が $1.064 \mu\text{m}$ であることを考慮すると $1 \mu\text{m}$ 以上の厚さは必要だと考えている。その目標の厚さにはまだ達していないが、このまま研究を進めていけば早期の実現が期待できる。

繰り返しAnnealによるVOPc結晶の作製においては、繰り返し条件を細分化し、さらに長時間化することでより大きなVOPc結晶 (約 $100 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) を得ることに成功している。現在、次の段階として、VOPc結晶のみを取り出しレーザによる加工ができないか

検討中である。

高分子上にVOPc膜を作製する実験については、PI基板の他にポリカーボネート(PC)やポリエチレンテレフタレート(PET)など様々な材料を用いて精力的に研究を行っている。VOPc分子は基板によってもそれぞれ違う挙動を示しており大変興味深い。その解析には複雑かつ困難を要するが、高分子ゆえのメリットも多く、新しい基板材料として十分期待できるといえる。

#### 参考文献

- 1) A. Maeda et al.: *J. Cryst. Growth*, 201/202, 1073 (1999)
- 2) 相馬崇宏, 他: 電学論, **121- C**, No. 7, 1171 (2001)

## 謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始懇切なるご指導、ご鞭撻を賜りました愛知工業大学電気工学科 工学博士 落合鎮康教授に深く感謝いたします。

本論文をまとめるにあたり、査読していただきました愛知工業大学 電気工学科 工学博士 小嶋憲三教授、同電気工学科 工学博士 大橋朝夫教授、同情報通信工学科 工学博士 内田悦行教授に深くお礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、有益なご討論をいただきました非線形光学材料プロジェクトチームの愛知工業大学 電気工学科 工学博士 澤五郎教授、同電気工学科 工学博士 小嶋憲三教授、同電気工学科 工学博士 大橋朝夫教授、同情報通信工学科 工学博士 内田悦行教授、同電気工学科 工学博士 前田昭徳助教授、同情報通信工学科 工学博士 古橋秀夫助教授、同総合技術研究所 工学博士 吉川俊夫教授に深く感謝いたします。

本研究に有益なアドバイスをいただきました名古屋大学 大学院工学研究科電気工学科 工学博士 水谷照吉教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、様々なご支援、ご協力いただきました相馬崇宏先輩に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、ともに学び、研究に協力していただきました愛知工業大学 修士課程・平成13年度卒業生 設楽俊孝君、同卒業生 瀧洋一郎君、同卒業生 伊藤泰行君、同卒業生 小坂貴志君、同卒業生 酒井雄二君、同卒業生 田中芳知君、同卒業生 安藤智子さん、同卒業生 山田幸治君、愛知工業大学情報通信工学科・平成12年度卒業生 栗原まり子さん、愛知工業大学大学院生 加藤祐紀君、同大学院生 金永龍さん、同大学院生 高村淳君、同大学院生 山口哲弘君、同大学院生 内田三郎君、同大学院生 大矢竜義、同大学院生 小谷範幸君、同大学院生 蔣琴さん、同大学院生 田上君に心より感謝いたします。

また、本研究に協力していただきました平成12年度、平成13年度、平成14年度の落合研究室卒業研究生にお礼申し上げます。

そして、日頃から様々な形で御協力していただきました教職員ならびに学生の皆様に深く感謝いたします。

本研究に関する業績

論文題目	公表の方法及び時期	著者	章
<p>筆頭著書</p> <p>I 学術論文</p> <p>1. 有機ガス処理されたKBr基板上のバナジルフタロシアニン膜の相転移</p> <p>2. Preparation, Characterization, Growing Process and Nonlinear Optical Property of Large Vanadyl-Phthalocyanine Single Crystal.</p> <p>3. 有機ガスによるバナジルフタロシアニン(VOPc)膜の分子配向制御</p>	<p>真空, 43巻, 3号, pp. 365- 368, 2000</p> <p>The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers Trans. Electron, Vol. E83-C, No. 7, pp. 1114- 1118, 2000</p> <p>電気学会論文誌C, 121巻, 4号, pp. 728- 732, 2001</p>	<p>中野寛之 古橋秀夫 吉川俊夫 前田昭徳 内田悦行 小嶋憲三 大橋朝夫 落合鎮康 水谷照吉</p> <p>H. Nakano N. Okumura A. Maeda H. Furuhashi T. Yoshikawa Y. Uchida K. Kojima A. Ohashi S. Ochiai T. Mizutani</p> <p>中野寛之 古橋秀夫 吉川俊夫 前田昭徳 内田悦行 小嶋憲三 大橋朝夫 落合鎮康 水谷照吉</p>	<p>5</p> <p>5</p> <p>5</p>

本研究に関する業績

論文題目	公表の方法及び時期	著者	章
4 . Orientation of Vanadyl-Phthalocyanine Film Prepared by Molecular Beam Epitaxy and Treated in Organic Gas.	Proceedings of the Society of Photo- Optical Instrumentation Engineers, Vol. 4417, pp. 312- 318, 2001	H. Nakano M. Kurihara A. Maeda H. Furuhashi T. Yoshikawa Y. Uchida K. Kojima A. Ohashi S. Ochiai T. Mizutani	5
5 . ポリイミド基板上に堆積されたバナジルフタロシアニン薄膜の相構造とその非線形光学特性	電気学会論文誌C, 122巻, 2号, pp. 181- 186, 2002	中野寛之 酒井雄二 内田悦行 小嶋憲三 大橋朝夫 落合鎮康 水谷照吉	5
II 国際会議			
1 . Third Harmonic Generation of Soluble Vanadyl-Phtalocyanine Doped in Polymer Film.	1999 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vol. 1, pp. 54- 57, 1999 Texas, USA	H. Nakano A. Maeda H. Furuhashi T. Yoshikawa Y. Uchida K. Kojima A. Ohashi S. Ochiai M. Ieda T. Mizutani	4

本研究に関する業績

論文題目	公表の方法及び時期	著者	章
<p>2. Third Harmonic Generation of Vanadyl-Phthalocyanine Film Prepared on NaCl Substrate by Molecular Beam Epitaxy.</p>	<p>Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications, WB15-1, pp. 234- 236, 2000 Hawaii, USA</p>	<p>H. Nakano S. Ito A. Maeda H. Furuhashi T. Yoshikawa Y. Uchida K. Kojima A. Ohashi S. Ochiai T. Mizutani</p>	<p>5</p>
<p>3. Nonlinear Optical Properties and Morphologies of VOPc Thin Film Prepared on Polyimide Film.</p>	<p>2000IEEE/LEOS Summer Topical Meetings, ThD5.1 pp. 29- 30, 2000 FL, USA</p>	<p>H. Nakano J. Ito H. Furuhashi A. Maeda T. Yoshikawa Y. Uchida K. Kojima A. Ohashi S. Ochiai T. Mizutani</p>	<p>5</p>
<p>4. Preparation, Characterization, Growing Process and Nonlinear Optical Property of Large Vanadyl-Phthalocyanine Single Crystal.</p>	<p>International Symposium on Organic Molecular Electronics Proceedings, SIX- 2, pp. 99- 103, 2000 Nagoya, JAPAN</p>	<p>H. Nakano N. Okumura A. Maeda H. Furuhashi T. Yoshikawa Y. Uchida K. Kojima A. Ohashi S. Ochiai T. Mizutani</p>	<p>5</p>

本研究に関する業績

論文題目	公表の方法及び時期	著者	章
<p>5. Orientation of Vanadyl-Phthalocyanine Film Prepared by Molecular Beam Epitaxy and Treated in Organic Gas.</p>	<p>International Conference on Fiber Optics and Photonics, Vol. 2, pp. 497- 500, 2000 Calcutta, INDIA</p>	<p>H. Nakano M. Kurihara A. Maeda H. Furuhashi T. Yoshikawa Y. Uchida K. Kojima A. Ohashi S. Ochiai T. Mizutani</p>	<p>5</p>
<p>6. Effects of Corona Charging on Nonlinear Optical Property and Morphology of VOPc Thin Film Prepared on Polyimide Substrate by Molecular Beam Epitaxy.</p>	<p>2001 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 7A- 9, pp. 492- 495, 2001 Kitchener, ON, Canada</p>	<p>H. Nakano Y. Sakai H. Furuhashi T. Yoshikawa A. Maeda G. Sawa Y. Uchida A. Ohashi K. Kojima S. Ochiai T. Mizutani</p>	<p>5</p>
<p>Ⅲ その他 筆頭著者以外の学術論文：2件 口頭発表：18件</p>			