

有機非線形光学薄膜の作製に関する
基礎的研究

前 田 昭 徳

目 次

第1章 序 論

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 薄膜作製法	2
1-2-2 有機薄膜の機能に関する研究	3
1-2-2-1 光機能	3
1-2-2-2 非線形光学効果	4
1-3 本研究の目的	9
1-4 本論文の概要	10
参考文献	12

第2章 有機非線形光学材料

2-1 有機二次非線形光学材料	14
2-1-1 緒 言	14
2-1-2 二次非線形光学効果	15
2-1-3 有機非線形光学材料の分子設計	16
2-1-4 有機低分子化合物	19
2-1-5 高分子系材料	20
2-2 三次非線形光学材料	24
2-2-1 緒 言	24
2-2-2 共役高分子	25

2-2-3	共役低分子化合物	27
2-2-4	今後の展望	28
	参考文献	30
第3章	真空蒸着法で作製されたバナジルフタロシアニン (VOPc)	
	薄膜の評価	
3-1	緒言	35
3-2	製膜法	35
3-3	基板のコンタミネーションによる VOPc 分子配向の検討	36
3-3-1	VOPc 薄膜の分子配向	36
3-3-1-1	X線回折 (XRD) 法による評価	36
3-3-1-2	フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法による評価	39
3-4	基板温度依存性	42
3-4-1	製膜条件	42
3-4-2	製膜条件による VOPc 薄膜の評価	42
3-4-2-1	X線回折 (XRD) 法による評価	42
3-4-2-2	フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法による評価	45
3-5	まとめ	47
	参考文献	48
第4章	分子線エピタキシー法により作製された VOPc 薄膜の評価	
4-1	緒言	49
4-2	薄膜作製条件	50

4-3	各種基板上に作製された VOPc 薄膜の評価	53
4-3-1	雲母基板上に作製された VOPc 薄膜	53
4-3-2	KBr 基板上に作製された VOPc 薄膜	57
4-4	まとめ	67
	参考文献	68

第5章 バナジルフタロシアニン単結晶の非線形光学定数の測定

5-1	緒言	70
5-2	試料および実験方法	70
5-3	実験結果および検討	73
5-3-1	作製された VOPc 薄膜の評価	73
5-3-2	VOPc 薄膜の SHG および THG 強度の測定	79
5-4	まとめ	84
	参考文献	85

第6章 分子線エピタキシー法により作製された VOPc 薄膜の

熱刺激電流

6-1	緒言	87
6-2	試料作製	87
6-3	実験方法	88
6-4	結果および考察	89
6-5	まとめ	95
	参考文献	95

第7章 総括

7-1 緒言 97

7-2 本研究より得られた知見 98

7-3 本研究の工学的意義 99

謝辞 101

本研究に関する業績 102

第1章 序 論

1-1 緒 言

有機材料は広く絶縁材料として利用されており、ポリエチレンなどはその代表的な材料である。近年、 π 電子を持つような有機材料の導電性が注目され、機能材料としての応用が期待され、実用化へ向けて活発に研究が行われている¹⁾。1987年に、高輝度・高効率の積層型有機発光素子が C.W.Tang²⁾らによって発表されて以来、蛍光を有する材料を適当に選べば、青から赤までの任意の発光が容易に得られるようになり、その一つの例として、フルカラーディスプレイ用デバイスとして注目されるようになった。

また、将来のオプトエレクトロニクスを考える上で、不可欠な光学的現象の一つに非線形光学効果がある。非線形光学材料の研究は、今まで無機材料を中心に行われてきた。しかし、無機非線形感受率を超える有機材料が B.F.Levine³⁾らによって発見されてからは、有機非線形光学材料の研究が活発に行われるようになってきた。有機化合物において、非線形分極に寄与するのは非局在 π 電子による電子分極であるため、無機材料のように格子振動などの影響を受けない高速応答の実現が可能である。実際、材料自身として、1ピコ秒の応答速度を示す光スイッチング現象が報告されている⁴⁾。

有機材料の中でも、特に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、耐光性、耐薬品性などの面に優れているため、注目され、活発な研究が行われている。フタロシアニン (Pc) は、1907年に A.Brown ら⁵⁾によって発見され、1934年には I.M.Linstead ら⁶⁾が Pc の合成に成功した。

Pc は、クロロフィルやヘミンの基本骨格であるポルフィリンに類似した安定な大環状 π 電子化合物である。青から緑色の顔料として生産されている。Pc の特徴として、その中心に 60 種類以上の金属が配位できることである。配位する金属によって、イオン結合型と共有結合型に分類することができる。イオン結合型としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属がある。一方、共有結合型としては、配位したとき安定な

金属 (Cu, Ni, Co, Zn, Al, Fe など) 錯体と不安定な金属 (Be, Mg, Mn, Sn など) 錯体がある。これは、Pc の中心半径 (0.135nm) に関係していると考えられており、共有結合半径が同じ金属は安定になる。構造は、金属の原子価が 3 価の場合はピラミッド型 5 配位構造をとり、4 価の場合には 6 配位 8 面体構造を、さらにランタノイド、アクチノイド系では 8 配位のサンドイッチ型をとる。また、もう一つの特徴は、同質異型を持つことである。これは結晶型によって分子の重なる距離や角度が変化するためであり、X 線回折パターン分析をすることによって区分する。

1-2 有機薄膜の作製に関する従来の研究

薄膜は通常、数百 nm 以下の膜のことを総称して言われ、中でも膜厚が 1 分子層、あるいは数分子層から成り立っている膜を超薄膜と呼んでいる⁷⁾。バルクから薄膜への研究の流れは、自然界に存在する材料から人工的に作り出す材料と言うことでもあり、薄膜の研究はこれらの領域を大きく広げるものでもある。したがって、ここでは本研究の内容と関連する事項についてまとめ、次に述べる。

1-2-1 薄膜作製法

有機薄膜の作製方法は、化学反応を伴うものと、物理的手段によるものの 2 つに大別される。前者は、プラズマ重合法のように架橋を伴う重合反応が生じ、もとの化合物の物性が変化する場合が多い。一方後者では、物理的成膜法のように分子自体に変化はないものの、分子集合体として新しい物性が発現する場合が多い。このような場合、分子自体の物性ととも分子の配列状態と高次構造が重要な役割を持つてくる。

有機薄膜作製法を別の視点から分類すると、液相からの成膜と気相からの成膜に区別される。前者では、比較的簡単な装置を使用して成膜することが出来る。しかし、代表的手段でもある Langmuir-Blodgett (LB 法) は積層構造も制御は可能であるが、面内の凝集制御⁷⁾は困難であると言われている。後者では、真空蒸着装置が必要となり大がかりなものとなってくる。ここでの積極的な制御法として、電場や磁場⁸⁾の導

入、蒸着重合^{9),10)}、ラビング¹¹⁾など、さまざまな手法が提案されている。ここに今回、薄膜作製に用いたドライプロセスの代表的な薄膜作製法を表 1-1 に示す。

表 1-1 ドライプロセスによる薄膜作製法

作製方法	作製法の特徴	真空度 (Pa)	構造制御性	備考
真空蒸着法	真空中で加熱蒸発させ基板上へ堆積	$\sim 10^{-4}$	エピタキシー成長 分子配向性	物理的 成膜法 
分子線エピタキシー法 (MBE)	超高真空中での分子線による成膜	$\sim 10^{-8}$	エピタキシー成長	
蒸着重合法	重合可能な官能基を有する 2 種の化合物を交互に蒸着、基板上で反応させ成膜	$10^{+2} \sim 10^0$	架橋構造	
イオン・プレーティング法 (IP)	蒸着した分子を不活性ガスのプラズマ中を通過させ拡散・重合を加速し成膜	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	多結晶	
クラスター・イオン・ビーム法 (ICB)	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、分子の拡散を増加させ成膜	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	結晶性	
化学気相成長法 (CVD)	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成膜	$10^{+2} \sim 10^0$	架橋構造	

1-2-2 有機薄膜の機能に関する研究

1-2-2-1 光機能

無機の半導体材料が光デバイスとして広く用いられているが、有機薄膜も光機能を利用したレジスト膜や電子写真感光体などの分野で利用されている。最近では、有機分子の多様性や分子設計が可能なことから、分子レベルでの機能を用い、かつ制御を行

うことで、新機能・高機能を示す有機薄膜や超薄膜の光デバイスへの応用が考えられている。それゆえに、有機薄膜における発光や光電変換、非線形光学効果、光反応、クロミズム、電気光学効果などの光機能が盛んに研究されている。これらの光機能に関する例を表 1-2 に示す。ここでは、本論文に関する非線形光学効果についてのみ簡単に述べる。

1-2-2-2 非線形光学効果

光記録素子、光論理素子、光回路素子などの材料として、非線形光学材料が注目されている。すでに LiNbO_3 などの無機材料は、半導体レーザの波長変換などに利用され、記録密度の向上に一役かっている。しかし有機材料では、非局在化した π 電子のために無機材料に比べて潜在的により大きく、かつ、より高速な非線形光学応答、より高い耐光損傷性が期待され、近年、活発に研究開発が展開されている。

光は 10^{15} KHz 程度の周波数を持つ電磁波であり、その振幅はマックスウエルの方程式で示される。よく知られているように、この方程式は、真空中では重ね合わせの原理が厳密に成り立つが、電磁波の性質は、その強度には一切依存しない。一方、物質が存在する場合には、物質と電磁波との相互作用によって、物質中に電氣的あるいは磁氣的分極が生ずる。しかし、磁気分極は一般に電気分極の 10^{-5} 倍以下であるため、通常は電気分極のみを考えればよい。電気分極 P は、光の電界によって電荷が変位することによって生じるから、電界を E としたとき、一般に次の式で書き表すことができる。

$$P = P_0 + \epsilon_0 E (\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E + \chi^{(3)} E^2 + \dots) \quad (1 \cdot 2 \cdot 1)$$

ここで、 P_0 は自発分極、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $\chi^{(1)}$ は線形感受率、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ はそれぞれ二次、三次の非線形感受率を表す。 P 、 E がベクトル量であるため、これらの感受率はそれぞれ 2、3、4 階のテンソルとなる。(1・2・1) 式の括弧内の量は無次元

の量であることから、二次、三次の非線形感受率は(電界)¹および(電界)²の次元を持つ。また、一般に非線形感受率は静電単位(esu)を用いて表される。

非線形光学効果が顕著に発現されるためには、通常きわめて大きな光強度が必要である。非線形光学効果への関心が、高強度のレーザが手軽に利用できるようになったこの10年ほどの間に急速に高まったのは、まさにこのことによる。現在の大出力Qスイッチパルスレーザでは、せん頭出力が10¹¹W/m²(電界強度にして10⁹V/m)に達するものもある。一方、非線形光学材料の二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$: ~10⁻⁸esu、三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$: 10⁻¹⁰esuか、あるいはより大きな値を持ち、非線形光学効果が、レーザを照射された材料の物理現象として、一分野を確立しつつある。

表 1-2 有機薄膜の光機能・応用例

機能	応用など	材料例
発光	エレクトロルミネッセンス (EL) カソードルミネッセンス (CL) 表示	E L チアジロピリジン キノリノール Al 錯体 ジスチリルベンゼン
光電変換	光導電性 光起電力 光センサ 太陽電池 電子写真感光体	P 形 メロシアニン スクアリリウム フタロシアニン誘導体 n 形 トリフェニルメタン ペリレン誘導体
非線形光学効果	第 2 高調波発生 (SHG) 第 3 高調波発生 (THG) 光制御 光双安定性	SHG 2-メチル-ニトロアニリン、 4-ニトロ-4'-N-オクタデシル アゾベンゼン、ヘミシアニン THG ポリジアセチレン フタロシアニン誘導体
光反応・クロミズム	フォトケミカルホールバーニング (PHB) レジスト 光メモリ フォトクロミズム (PC) サーモクロミズム (TC) エレクトロクロミズム (EC)	フタロシアニン誘導体 ポリメタクリル酸メチル アゾベンゼン スピロピラン ポリジアセチレン ポリチオフェン
電気光学効果	光スイッチ 光制御 光集束	n-アルキル-シアノビフェニル n-アルキル-フェニルシクロヘキサン n-アルコキシベンジリデン-アミノジアルキルシナメイト

非線形光学効果は電界の2乗、3乗などに比例した電気分極が生ずる現象であるが、より、一般的には、二つまたは三つの電界の積に比例した分極が生ずる現象と言い換えることもできる。それらの電界は、異なるレーザからのものでもよいし、電極によって印加される電界であってもよい。その組み合わせによって、光高調波の発生をはじめとして、さまざまな非線形光学効果が出現する。非線形光学効果の一例を表 1-3 に示す。

表 1-3 非線形光学効果とその応用 ^{11),12)}

次数	光学効果	周波数変化	応用
一次	屈折、散乱、吸収	$\omega \rightarrow \omega$	レンズ、光ファイバ
二次	第2高調波発生 光整流・混合	$\omega \rightarrow 2\omega$ $\omega_1, \omega_2 \rightarrow \omega_1 \pm \omega_2$	周波数逡倍 光素子、紫外レーザ
三次	第3高調波発生 光カー効果 自己収束効果	$\omega \rightarrow 3\omega$ $\omega \rightarrow \omega$ $\omega \rightarrow \omega$	周波数逡倍 光スイッチ ソリトン発生、パルス圧縮

非線形光学効果は、全ての物質に普遍的に生ずる現象であるが、素子、材料の観点からは、

- (1) 非線形感受率が大きく
- (2) 使用波長域で透明、かつ光に対して安定であり
- (3) 製膜性、加工性、成形性がよい

といった要求があり、特に、いかに大きな非線形感受率を実現するか、という観点から物質およびメカニズムの発掘が進められている。表 1-4 に三次非線形光学効果を示す材料の一例を示す。

表 1-4 三次非線形光学効果を示す材料¹³⁾

原理	材料	$\chi^{(3)}$ (esu)	応答速度 (s)
バンドフィリング	InSb, GaAs など	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-8}$
超格子励起子効果	量子井戸超格子	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-8}$
非線形局所分極	SiO ₂ ガラス	$\sim 10^{-15}$	$< 10^{-14}$
非線形分子分極	ポリジアセチレンなど	$\sim 10^{-11}$	$< 10^{-14}$
熱屈折率効果	ZnS, ZnSe など	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-1}$
非協力的分子配向	CS ₂ , ニトロベンゼン	$\sim 10^{-14}$	$\sim 10^{-12}$
協力的分子配向	液晶	$\sim 10^{-4}$	~ 1

メカニズムについても多くのバリエーションがあるが、それらを整理するための有効な視点の一つは、現象の素過程の空間的な広がりに着目することである。有機分子の非線形光学効果は、分子内に局在した電荷の移動によるきわめてローカルな現象であるのに対して、液晶の協力的分子配向効果¹⁴⁾は、光の平均電界強度によって屈折率が変化するもので、サブミクロンのスケールで生じる現象である。非線形光学効果の一般的な傾向として、素過程の空間スケールが大きいほど応答が遅くなるが、その反面、非線形感受率は増大する。

非線形感受率は、孤立分子については光電界による分子内の電子の非調和性を表し、特に π 電子を持つ有機分子では、その非局在性のために大きな値をとる。加えて、有機分子では、非線形光学効果に原子核の運動が根本的には関与しないために、フェムト秒オーダーのきわめて高速な応答性が期待できる。さらに、高強度のレーザに対しても損傷が起こりにくいといった特徴もあり、これらが相まって、非線形光学材料として、有機物質が注目される土台を形作っている。これらの分子の開発では、非線形感受率を大きくするために (1) 共役系をできるだけ延ばして電子を非局在化させ、二次非線形光学材料については、さらに、(2) 分子の極性を増すために電荷移動の置換

基を導入する。といった方策がとられている¹⁵⁾。

実際の巨視的系では、非線形光学効果は個々の分子の寄与が重ね合わさって発現されるため、結晶構造などの分子の凝集形態によって大きく変化する。二次の非線形性は、その対称性から対称中心を持つ系では、分子自体が大きな非線形性を持っていても、全体としては相殺されて巨視的には発現されない。例えば、パラニトロアニリン (p-NA) は分子の非線形分極率は、m-NA よりも大きいですが、結晶構造が反転対称性を持つために $\chi^{(2)}=0$ である。このため二次非線形光学材料に関しては、基本となる非線形分極率の大きな分子を開発することはもちろん、いかにして反転対称を持たない凝集状態を実現するかに工夫がこらされる必要がある。例えば、DIVA[2-(2,2 ジシアノビニル) アニソール]のように、分子に適切な置換基を導入して対称中心のない結晶性をとらせるという正攻法、ヘテロ形 LB 膜、電界分極高分子分散系、高分子液晶などの利用が試みられている。

これに対して、三次の非線形性は、対称性によらず常に発現するが、効率を考えると、やはり分子配列の最適化必要である。

波長変換素子への応用のためには、励起光と発光との位相をそろえる。いわば、位相整合が光の利用効率のうえで不可欠である。複屈折率の結晶では、結晶の方位を適当に調整することによって位相整合が可能である。しかし、最近では、低いパワーレーザーの波長変換を目指して有機非線形材料を用いた光導波路、光ファイバの研究開発が活発化してきており、このような形状において、位相整合条件をいかに達成するかが問題となっている。適当な方位を持たせるための結晶成長のコントロール、膜厚の制御とともに位相整合のゆるいモードの開発がこれらの重要課題である。

1-3 本研究の目的

近年、光学非線形薄膜の作製、評価および応用に関する研究は国の内外を問わず注目されているが、その研究はあまり活発には行われていないのが現状である。光学非線形薄膜は、分子配列および配向膜の作製が重要課題であり、超真空下でのエピタキシー成長法による薄膜作製が必要不可欠である。しかし、その研究報告はあまり多くはない^{14),15),16),17)}。

熱安定性に優れた有機非線形光学材料の一つであるバナジルフタロシアニン(VOPc)を用い、真空蒸着法および分子線エピタキシー法にて薄膜を作製する。これらの薄膜は、レーザ光による損傷、酸化による劣化、機械的強度劣化の研究により、劣化過程の解明とその改善策が達成されれば、光学および生化学などの分野において、小形、軽量、高機能化の目覚ましい発展が期待される。また、蒸着条件を選択することによって、大きな単結晶を作製し光スイッチング、光強度変調、光位相変調などの光の性質を制御することが可能になり、光コンピュータの各種素子の実現可能となる。そこで、VOPcを蒸着試料として、以下のように研究を進めた。

(1) 真空蒸着法によって作製されたバナジルフタロシアニン多層膜の分子配向、および結晶型の評価をX線回折(XRD)法、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)法にて行い、分子配向に及ぼす吸着水の影響と改善方法を検討する。

(2) 分子線エピタキシー(MBE)法により作製されたバナジルフタロシアニン薄膜の分子配向、結晶型の解析をXRD、紫外・可視吸収(UV・VIS)より得られるスペクトルから行い、非線形光学材料へ応用するための知見を得る。

(3) MBE法により作製されたVOPc薄膜の結晶成長および配列評価を走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)および反射高速電子線回折(RHEED)の観察から検討し、配列、配向性に優れた大きなエピタキシーVOPc単結晶の作製を試みる。

(4) MBE法により作製されたVOPc薄膜の二次、三次の非線形特性の評価をメーカ・フリッジ法により行い二次、三次の非線形光学定数、光学感受率を求める。

(5) MBE 法により作製された VOPc 薄膜の熱刺激電流 (TSC) を測定し、その結果より VOPc 薄膜の相構造変化 (相転移)、電界による薄膜分子の配向制御の可能性について検討する。

1-4 本論文の概要

第 1 章では、本論文の位置づけと目的を述べた。

第 2 章では、有機非線形材料の二次および三次非線形光学効果について、これまでの研究結果を概説した。また、今後の展望にも触れた。

第 3 章では、真空蒸着法で作製されたバナジルフタロシアニン薄膜の評価について述べた。

分子配向が基板および金属電極上での吸着水、酸化層および表面状態によって大きく影響を受ける。そこで二次、三次非線形光学特性へのその影響を検討した。この章では吸着水に着目した。その結果、VOPc 表面への吸着水により VOPc 分子が基板面に垂直配向した。吸着水の影響を減少させた VOPc 薄膜では、基板に分子が平行配向した。さらに、基板上的吸着水の低減により、相構造が相 I から相 II へ変化する相転移が見られた。このことから、基板上での吸着水の制御により VOPc 分子の配向を制御することが可能であることを示した。また、超高真空中で制御を行えば分子の配列および配向性の制御が可能であることを示した。

第 4 章では、分子線エピタキシー法により、ガラス基板、KBr 基板および雲母基板上に作製された VOPc 薄膜の形態評価について述べた。

基板の材質に依存して、基板上に作製された VOPc 薄膜は多様な結晶成長をする。この章では KBr、雲母基板上に二次非線形光学定数、三次光学感受率の大きい VOPc 単結晶を作製し、その形態、結晶評価および単結晶の大型化を基板温度、蒸着時間をそれぞれ変化させて検討した。その結果、KBr 基板上では、従来報告されているように基板温度 80°C で蒸着された VOPc 薄膜はエピタキシー成長した。しかし、同一基板温度でも蒸着時間が長くなると単斜晶の結晶成長となった。また、

基板温度が 80°C 以上でも蒸着時間を長くするとエピタキシー成長することを示した。

雲母基板上で作製された VOPc 薄膜は、基板温度を変化させて蒸着すると相転移することが分かった。

KBr 基板上に作製された VOPc 薄膜は、SEM 等による構造評価より大きさが $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ の単結晶になることが見積もられた。

第 5 章では、バナジルフタロシアニン単結晶の非線形光学定数の測定について述べている。KBr 基板上に分子線エピタキシー法により VOPc 薄膜を作製し、その形態、結晶評価を行うとともに大きな単結晶の作製を試み、その非線形光学性を検討した。その結果、(1) 基板温度 200°C、蒸着時間 180 分で作製された薄膜を 200°C で 120 分間熱処理することによりエピタキシー単結晶となり、かつ、単結晶の大きさが $5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ のものが得られた。(2) エピタキシー単結晶の SH 強度は入射ビームに対して角度依存性を示すが、単斜晶の SH 強度は角度依存性を示さなかった。このことから、単結晶の SH はバルクからではなく結晶表面から発生していることが示唆された。(3) エピタキシー単結晶の SH 強度は、Y カット水晶のコヒーレンス長と同程度であると仮定すると、Y カット水晶の SH 強度の約 20 倍の強度が得られた。(4) エピタキシー単結晶および単斜晶の TH 強度がともに膜厚の二乗に比例することを示した。(5) TH 強度から計算された $\chi^{(3)}$ 値は、今まで報告されている値 ($3 \times 10^{-10} \text{esu}$) の約 3 倍の値である $9.5 \times 10^{-9} \text{esu}$ になることが見積もられた。第 6 章では、ガラス基板上に分子線エピタキシー法により作製された VOPc 薄膜の熱刺激電流について述べた。

作製された薄膜を熱処理すると相転移をする。その相転移を熱刺激電流で観測することによって検討した。また、電界で試料をポーリングすることにより、VOPc 薄膜の配向制御の可能性についても検討した。その結果、(1) ガラス基板上で作製された VOPc 薄膜の相 I 構造が、基板温度 100°C、基板加熱時間 30 分で構造変化を起こし、VOPc 薄膜中の VOPc 分子が移動する。相 I の構造変化時にポーリング

電圧を印加すると、VOPc分子の双極子が配向する。(2) VOPc薄膜の相I構造変化とポーリング電圧に基づく配向分極のTSCから、緩和温度が -30°C であることが分かった。また、この時得られた緩和エネルギーは 0.021eV になる。この値はファン・デル・ワールス結晶の結合エネルギーとはほぼ等しい。

第7章は本論文の総括である。

参考文献

- 1) 鬼島靖典、浅井伸利、岸井典之、A.ハドソン、田村眞一郎：第56回応用物理学会学術講演会予稿集、1029 (1995)
- 2) C. W. Tang and S. A. VanStyke : Appl. Phys. Lett., **51**, 913(1987)
- 3) B. F. Levine, C. G. Bethea, C. d. Thurmond, R. T. Thurmond and J. L. Bernstein : J. Appl. Phys. **50**, 2523(1979)
- 4) 斎藤和裕 他：電総研ニュース **525**, 1(1993)
- 5) B. A. Tcherniac : J. Ann. Ber., **40**, 2709(1907)
- 6) I. M. Linstead and R. P. Lowe : J. Chem. Soc., 1016(1934)
- 7) 石田謙司 他：応用物理学会分子バイオエレクトロニクス分科会(M&BE)誌：**3**,247(1992)
- 8) K. D. Shinger, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz and M. L. Schilling : Appl. Phys. Lett., **53**, 1800(1988)
- 9) Y. Sakakibara, H. Matsuhata and T. Tani : Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L1688(1993)
- 10) Y. Sakakibara, H. Iijima, K. Thukagoshi and Y. Takahashi : Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L332(1993)
- 11) N. V. Tabiryan, A. V. Sukhov and B. Ya : ,Zeldovich, : Mol. Cryst. Liq. Cryst., **136**, 1(1986)

- 12) 雀部博之：パリテイ, **4**, 10(1989)
- 13) 久保寺憲一：応用物理, **59**, 155(1990)
- 14) 久保寺憲一, 小林秀紀：日本物理学会誌, **46**, 464(1991)
- 15) 竹添秀男：電子情報通信学会論文誌, **74**, 54(1991)
- 16) 斎藤省吾：電子材料, **29**, 22(1990)
- 17) 江草 俊, 源間信弘, 三浦 明, 東 実：電子情報通信学会技術報告, **EID-90**,
25(1990)

第 2 章 有機非線形光学材料

2-1 有機二次非線形光学材料

2-1-1 緒言

光ディスクの高機能化の鍵となる可視短波長域コヒーレント光源が強く望まれている。コンパクトな可視短波長域コヒーレント光源を実現するために、主に 2 つの研究が行われている。第 1 の方法は、II-VI 族化合物半導体の直接遷移を利用した半導体レーザの直接発振である。M. A. Gasse ら¹⁾は、液体窒素温度でのブルー光のレーザ発振に成功している。しかしながら、II-VI 族化合物半導体を用いた方法では常温での連続発振が困難であるため、非線形光学効果の 1 つである第 2 高調波発生 (Second Harmonic Generation : SHG) を用いる第 2 の方法が検討されている。

二次非線形光学材料としては、無機強誘電結晶である KTP, LiTaO₃ 等が用いられ、高い変換効率を示す半導体レーザのブルー-SHG 素子²⁾³⁾が報告されている。代表的な無機 SHG 材料を表 2-1 に示す。

表 2-1 無機二次非線形光学材料の代表例

物質	Cut-off (nm)	非線形光学定数(pm/V)
LiNbO ₃ (LN)	380	d ₃₁ = 4.8 d ₃₃ = 29.7
LiTaO ₃	—	d ₃₃ = 29.7
KNbO ₃	—	d ₃₁ = 12.9 d ₃₃ = 19.6
KTiOPO ₄ (KTP)	350	d _{eff} = 7.1
KD ₂ PO ₄	250	d ₁₄ = 0.4

一方、MNA(2-methyl-4-nitroaniline)をはじめとする有機化合物が、表 2-1 に示す無機材料をはるかにしのぐ非線形光学定数を示すことが J. P. Hermann²⁾らによって報告されて以来、有機材料が注目され、盛んに研究されるようになった。有機材料の利点は、

- (1) 非線形光学定数が大きい
- (2) 化学修飾による非線形光学定数の向上が可能
- (3) 低誘電率であるため、電気光学デバイスでの高速応答が可能
- (4) 光損傷しきい値が高い

などの特徴がある。有機材料の大きい非線形光学定数と低誘電率を利用することによってコンパクトな光波長変換素子、高速変換素子の作成が可能となる。しかしながら、有機材料は無機材料に比べ性能指数は非常に大きい、機械的強度、安定性などの問題から実際にデバイス化された例は多くない。

2-1-2 二次非線形光学効果

光が物質中に入射されると物質中に分極が生ずる。発生する分極は、第 1 章(1・2・1)式で示される。

$$P = P_0 + \epsilon_0 E (\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E + \chi^{(3)} E^2 + \dots) \quad (1 \cdot 2 \cdot 1)$$

非線形電気感受率は線形電気感受率に比べ非常に小さい。そのため、自然光などでは高次項の影響はほとんど観測されない。しかしながら、非常に強い電界を持つレーザー光が入射された場合、高次項の影響は無視できなくなり、(1・2・1) 式の第 2 項以降の高次項、つまり電界の 2 乗、3 乗に比例した非線形分極波が生じ、種々の興味深い現象が発現する。この現象を非線形光学効果という。その非線形光学効果は表 2-2 に示す。

(1・2・1) 式の第 2 項に関して、周波数 ω の光が入射されたときを考える。光の

電界を $\mathbf{E} \exp(i\omega t)$ とすると、

$$\mathbf{P}^{(2)} = \chi^{(2)} \mathbf{E} \exp(i\omega t) \mathbf{E} \exp(i\omega t) = \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 \exp(i\omega 2t) \quad (2 \cdot 1 \cdot 1)$$

したがって、 $\chi^{(2)}$ が 0 でなければ、 2ω 、すなわち入射光 ω の 2 倍の周波数（波長が半分）の光が生ずることになる。これが第 2 高調波発生（Second Harmonic Generation : SHG）と呼ばれる現象である。

表 2-2 二次非線形光学効果

電気感受率	入射場	出射場	光学効果	応用
$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	\mathbf{E}^ω	$\mathbf{E}^{2\omega}$	光第 2 高調波発生	周波数タブラー
$\chi^{(2)}(2\omega; \omega, 0)$	$\mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^0(\text{DC})$	\mathbf{E}^ω	Pockels 効果	光変調
$\chi^{(2)}(-\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2)$	$\mathbf{E}^{\omega_1}, \mathbf{E}^{\omega_2}$	$(\mathbf{E}^{\omega_1 + \omega_2})$	光和周波混合	波長変換
$\chi^{(2)}(-\omega_s - \omega_i; \omega_p, \omega_s)$	$\mathbf{E}^{\omega_p}, \mathbf{E}^{\omega_s}$	$\mathbf{E}^{\omega_s}, \mathbf{E}^{\omega_i + \omega_p - \omega_s}$	パラメトリック増幅	光増幅
			光差周波混合	波長変換
	\mathbf{E}^{ω_p}	$\mathbf{E}^{\omega_s}, \mathbf{E}^{\omega_i}$	パラメトリック発振	可変波長変換

2-1- 有機非線形光学材料の分子設計

物質に光が入射された際に生ずる分極は、バルクレベルにおいては (1・2・1) 式で与えられる。しかし、物質の分子に注目すると電子分極は次式のようにになる。

$$P = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE \quad (2 \cdot 1 \cdot 2)$$

ここで、 α : 線形分子分極率 (超分極率)、 β : 二次非線形分子分極率 (二次超分子分極率)、 γ : 三次非線形分子分極率 (三次超分子分極率) である。

(1・2・1) 式と同様に二次の非線形光学効果は (2・1・2) 式の第 2 項に依存しているために、二次の非線形光学定数が大きい有機材料を開発するためには、超分極率 β の大きい分子を設計する必要がある。分子軌道のうち基底状態と最も寄与の大きい励起状態の 2 準位のみを考えると β は次のように表される⁴⁾。

$$\beta = - \frac{e^3}{2h} \frac{(r_{gn})^2 \Delta r_{(n)}}{(\omega_{(ng)}^2 - \omega^2)(\omega_{(ng)}^2 - 4\omega^2)} \omega_{(ng)}^2 \quad (2 \cdot 1 \cdot 3)$$

ここで、 $\omega_{(ng)}$ は基底状態 g と励起状態 n 間のエネルギー差、 $r_{(gn)}$ は基底状態と励起状態間の遷移双極子モーメント、すなわち基底状態と励起状態間の波動関数の重なりを表している。また $\Delta r_{(n)}$ は、励起状態の永久双極子モーメント $r_{(nn)}$ と基底状態の永久双極子モーメント $r_{(gg)}$ との差を表している。 ω または 2ω が基底状態と励起状態のエネルギー差に近くなると共鳴効果が生じ、 β は急増する。しかしながら、基底状態と励起状態のエネルギー差はその材料の最大吸収波長であり、発生する SH 波、または入射する基本波が吸収されてしまうため、SHG 材料に共鳴効果を利用するには問題となる。チェレンコフ位相整合を用いると、発生した SH 波が導波層を伝搬しないため、吸収の問題を避けることが可能となる。(2・1・3) 式から非共鳴状態で超分子分極率 β を大きくするためには、次の点を考慮して分子設計を行えばよい。

- 1) 基底状態と励起状態のエネルギー差を小さくする。

すなわち、材料の吸収波長が長波長になるほど β は増大する。しかしながら、SH波が吸収されることはSHG材料としては不利になるため、 $\omega_{(ng)}$ を小さくするには限度がある。

2) 基底状態と励起状態の遷移双極子モーメント $r_{(gn)}$ を大きくする。

3) 基底状態と励起状態間の永久双極子モーメントの差 $\Delta r_{(n)}$ を大きくする。

1) と 2) を満たすために取られている手法は、共役鎖を長くする。ベンゼン環または共役鎖の π 電子系を挟み込む位置に強いアクセプタ、ドナーを導入することである。このような分子設計は β の増大をもたらすが、その半面 $\omega_{(ng)}$ が小さくなり、カットオフ波長の長波長化を招き、短波長用SHG材料として適さなくなってしまう。このように β の増大とカットオフ波長の短波長化は相反する関係になっているため、両者を満たすことは困難である。現在行われている分子設計法としては、1) 共役系を長くして、ドナー性、アクセプタ性を弱めた置換基を導入する。2) 基底状態の双極子モーメントを小さくし、励起状態の双極子モーメントが大きい化合物の探索等がある。

しかし、超分子分極率 β が大きくても、バルクレベルで分子配向が非中心対称構造を取らなければ、二次の非線形光学効果は発現しない。そのため、バルクレベルでの非中心対称構造となるように分子の配向を制御する必要があり、単結晶、高分子系、LB膜などが用いられている。有機材料は分子の集合体であり、バルクレベルの非線形性は各分子の非線形性をベクトル的に足し合わせ、計算することがかのであるが、結晶内分子の感じる電界は、周囲に存在する分子の影響があるために局所電界の補正を行うことが必要である。バルクレベルでの二次の非線形光学定数 d_{ijk} は、分子の超分子分極率 β_{ijk} を用いて表すと⁵⁾

$$d_{ijk} = N f_i^2 \omega f_j \omega f_k \omega \frac{1}{N_g} \sum_{ijk} \left(\sum_{n=1}^{N_g} \cos \theta_{Li} \cos \theta_{Lj} \cos \theta_{Lk} \right) \beta_{ijk} \quad (2 \cdot 1 \cdot 4)$$

ここで、 N は単位体積あたりの分子数、 N_g は結晶格子内での分子数、 I, J, K は結晶の誘電主軸、 i, j, k は分子座標軸、 $\theta_{Ii}, \theta_{Jj}, \theta_{Kk}$ はそれらのなす角である。 f^ω はローレンツ因子で、主屈折率 n_ω を用いて次式で表される。

$$f^\omega = \frac{1}{3} (n_\omega^2 + 2) \quad (2 \cdot 1 \cdot 5)$$

したがって、(2・1・4) 式より結晶中での分子の配向に注意を払わねば、いかに大きな β の分子を設計しても無駄になることがわかる。

2-1-4 有機低分子化合物

1 分子の β を大きくすることは可能であるが、通常、双極子モーメントも大きくなりバルクレベルにおいて、分子間相互作用で β が打ち消されるような構造を取りやすい。分子がバルクレベルで中心非対称構造を取らなければ二次の非線形性は生じないため、低分子化合物においては結晶が中心非対称となるよう以下の方法が行われている。

1) 立体障害置換基の導入

分子の対称性を崩すための立体障害置換基の導入は、 n -NA にメチル基を導入した MNA³⁾などで成功しているが、この手法は偶然性がともない効果的な方法とは言い難い。

2) キラリティの導入

鏡像対称性を持たない分子であるキラリティの導入は、MAP⁶⁾、NPP⁷⁾などで用いられている。キラリティを導入すると結晶系は必ず中心非対称構造となり、中心非対称構造の構築には非常に効果的である。しかしながら、キラリティの導入は単位体積あたりの非線形性が小さくなる可能性があり、また配向制御にも有効とは限らない。

3) 分子間水素結合の導入

水素結合の導入は、NPP⁷⁾、DN⁸⁾などで取り入れられている。水素結合は分子配向に強い影響を与える因子であり、ドナー・アクセプタ間に分子間水素結合をとらせ、中心非対称構造の構築に寄与している例は多い。そのためバルクレベルで中心非対称構造を取らせる手法としては効果的である。

バルク単結晶として用いる場合には、屈折率を用いた位相整合を行うので、 β を効率よく使用するためにはある最適なパッキング条件がある。J. Zyss ら⁹⁾は、配向ガスモデルを用いてこの問題について詳細な解析を行っている。

実際のデバイスへの応用を考えると、有機低分子化合物は結晶の品質を向上し、光学特性を無機材料なみに向上させ、熱の発生による屈折率変化を防がなければならない。結晶中に取り込まれている不純物は結晶の品質に大きな影響を与えている。不純物の除去に有効な1つの手段としてゾーンメルト精製法がある。また、光学研磨に必要な機械的強度や化学的安定性にも優れた材料を開発する必要がある。

2-1-5 高分子系材料

1) 高分子材料の特徴

有機低分子の場合、1分子あたりの超分子分極率 β が大きくなるように分子設計を行うことは可能である。しかしながら、マクロ的な二次非線形電気感受率 $\chi^{(2)}$ は結晶の構造により大きく変化し、対称中心を有する結晶では $\chi^{(2)}=0$ となってしまう。 β が大きくなるような分子設計を行った分子が結晶化する場合、どのような結晶系になるかを予測するのは現状では困難であり、確実に結晶系を中心非対称構造にする有効な手法も確立されていない。また、中心非対称構造であっても非線形光学定数テンソルの対角成分のみしか持たない結晶は、バルク位相整合を不可能にする。このようなことから、大きな β を持つ分子をポリマー中に分散、もしくは側鎖に化学的に結合させた高分子系非線形光学材料が注目されている。高分子材料の特徴は

(1) 加工性が容易であり、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) T_g (ガラス転移温度) 以上で外部電界を印加すると中心非対称構造をとる。

低分子の場合、バルクレベルで必ず中心非対称構造となる保障はないが、大部分の高分子材料はガラス転移点以上の温度で外部電界を印加することにより、双極子を配向させ中心非対称構造の構築が容易に可能である。

(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、非常に加工が困難で取り扱いにくい。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。

(4) 配向緩和が起こる。

熱的緩和により双極子が脱配向し、非線形光学定数が低下することが問題点となっている。

2) 電界による配向と配向緩和

T_g 以上の温度では、高分子はガラス状態からゴム状態に転移し、高分子中にドーブあるいは化学修飾された色素は自由に回転できるようになる。一次元状の色素においては、電界を印加すると色素は電界の方向に対し、平均的な $\langle \theta \rangle$ の角度をもって配向する。配向角 $\langle \theta \rangle$ がボルツマン分布に従うとすると、配向パラメータの3乗の平均値、 $\cos^3 \langle \theta \rangle$ は三次の Langevein 関数 $L_3(P)$ を用いて表すことが出来る。Z 軸を電界の印加方向にとると、(2・4・1) 式は次式のように書き直せる。

$$d_{zzz} = N f_z^2 \circ f_z \circ f_z \circ L_3(p) \beta_{zzz} \quad (2 \cdot 1 \cdot 6)$$

ここで、 $L_3(P)$ は次式で近似的に表せ、 P は次式で定義される。

$$L_3(p) = \frac{p}{5} - \frac{p^3}{105} \quad (2 \cdot 1 \cdot 7)$$

$$P = \frac{\omega(n^2 + 2) \mu E}{(n^2 + 2\omega) k T} \quad (2 \cdot 1 \cdot 8)$$

したがって、高分子系で非線形光学定数の大きな材料を得るためには、(2・1・6)式から以下の3点が考えられる。

- (1) β の大きい NLO 分子を導入する。
- (2) 単位体積あたりの NLO 活性な分子数を大きくする。
- (3) ダイポールモーメントまたは印加電圧を高くし、配向を大きくする。

高分子系材料の問題点の1つとして、色素の配向緩和がもたらす非線形光学定数の経時変化があげられる。電界処理によって配向させた双極子は、ガラス転移点以下でも熱振動により僅かながらも脱配向し、結果としては d 定数が徐々に低下する。配向緩和を防ぐためにフィジカルエージングや架橋系高分子材料の導入が行われている。

高分子材料は高分子に低分子を分散させたホスト・ゲスト系、高分子側鎖あるいは主鎖に NLO 基を化学結合した修飾系、架橋系に分類される。

3) 修飾系

高分子の側鎖あるいは主鎖に機能性色素を化学的に結合した修飾系高分子材料の研究がなされている。これらの系では、機能性色素を高濃度で導入できるため、大きな d 定数を示すものも多い。しかしながら、これらの系でも配向緩和が起こり、d 定数の低下が問題となっている。

ポリマー系材料の欠点は双極子の配向緩和による d 定数の低下、また屈折率の緩和による位相整合条件の変化が重大な問題となっている。T.Watanabe ら¹⁰⁾らは、双極子の電界配向による屈折率変化を利用することにより、モード分散位相整合薄膜を分極処理電圧によって変化させることが出来ることを報告している。

4) 架橋系

高分子材料の大きな問題である配向緩和を解決するのに研究されているのが架橋系である。例えば、2官能性エポキシ基を有する分子とニトロフェニレンジアミンを混合し、ポーリングしながら架橋を伴う重合反応を行うと、85℃で500時間経過後でもd定数の減少がほとんど無いと報告されている¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。双極子が架橋によって固定されることによりd定数の経時変化は減少している。しかしながら、架橋密度を上げると架橋点と架橋されていない部分の屈折率差が大きくなり、その結果として光散乱が大きくなってしまう。一方、架橋密度が低すぎるとゴムのようになってしまい、双極子の脱配向を防ぐことが困難となってしまふ。したがってこの系では、架橋点密度および架橋点間分子量を均一に制御することが非常に重要である。

5) MBE (molecular beam epitaxy) 膜

分子線蒸着 (MBD : molecular beam deposition) 法とは、超高真空(10^{-8} Pa 以上)中で蒸着物質を分子線として基板上に入射させて薄膜を形成するものである。この分子線蒸着法のうち、基板として結晶表面を用いて基板表面での分子のエピタキシー成長を優勢にしたものを分子線エピタキシー法 (molecular beam epitaxy) と呼んでいる。

この手法は、まずGaAsなどのIII-V族化合物半導体のエピタキシー成長膜の作製において、GaおよびAsという蒸気圧の異なる物質を別々の蒸発源から蒸発させ、温度を精密に制御した結晶表面で組成比を1:1になるように成長させることに用いられた。最近では、金属や絶縁体の成膜にも多く用いられている¹⁶⁾¹⁷⁾。

この技術を有機材料に応用した場合、無機系材料のMBEと区別するために、有機分子線エピタキシー (organic MBE) 法または有機分子線蒸着 (organic MBD) 法とよんでいる。蒸着および蒸着の原理は真空蒸着と同じであるが、真空度が 10^{-8} Pa以上と高いものをさしている。

フタロシアニンのOMBE薄膜の作製を発端として、分子層オーダの超薄膜で膜中の分子配向を制御した非線形材料などのデバイス構築の一環として精力的に研究が

進められている¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾。また、清浄な結晶表面における分子の吸着および相互作用の解析を目的とした研究も行われている²¹⁾²²⁾。

2-2 三次非線形光学材料

2-2-1 緒言

三次非線形光学材料についてはそれほど明確に分子設計指針が見出されているわけではない。しかし、三次の非線形光学効果では、二次の場合のように対称性の制限がないため、三次超分子分極率 γ を増大させることがバルクでの性能向上に結びつく。初期の研究では、長さが異なる環状および直鎖状飽和炭化水素と直鎖状不飽和炭化水素の γ についての報告が1970年代半ばになされ、特に不飽和炭化水素の γ が、共役二重結合数の増加にともない飛躍的に増加する傾向があることが実験、理論両面から明らかにされた。これを受けて、光学的に良質な単結晶として得ることが出来る共役高分子のポリジアセチレン(PDA)について三次非線形光学感受率 $\chi^{(3)}$ の測定が行われた。この報告以来、PDAをはじめ従来導電性材料として注目されてきた種々の共役高分子についても検討され、半導体を凌ぐ可能性を秘めた材料として注目されることになった。一方、ドナーやアクセプタを置換した π 共役色素や大環状 π 共役化合物の中には、バンドギャップやその吸収の振動子強度が共役高分子に匹敵するものがあり、実際、フタロシアニン誘導体等で大きな $\chi^{(3)}$ が報告されている。最近、材料の持つ $\chi^{(3)}$ の発現に必要な最小限の共役長の分子で材料を作るという観点から共役高分子と、いわゆる共役低分子の中間に位置するようなオリゴマー系における研究も盛んになってきている。

一般に、バルクでの三次非線形光学効果の大きさは $\chi^{(3)}$ 値で評価されるが、この値は同一化合物であっても、測定方法、測定波長、試料の形により大きく変わってくる。例えば、三次非線形光学特性の測定方法としてよく用いられている第三高調波発生(THG)と縮退四波混合(DFWM)では、後者のほうが $\chi^{(3)}$ が2~3桁大きくなる。また同一測定法でも、入射光あるいは出力光が化合物の吸収にかかる共鳴の場合と、そ

うでない非共鳴の場合では、前者のほうが1桁程度大きくなる。また、両者とも基準物質との相対強度比から $\chi^{(3)}$ 値を求めるが、基準物質の $\chi^{(3)}$ 値としてどの値を用いるかでも違いが出る。DFWM 法では、使用しているレーザのパルス幅が ns オーダの場合、熱による屈折率変化の寄与が大きく影響し、巨大な $\chi^{(3)}$ を示すことがある。また、散乱が少ない溶液における測定値をその化合物が 100% 存在している状態に外挿して得た値は、実際の素子の状態に近いと考えられる薄膜や結晶において行われた測定値に比べ、大きくなる傾向がある。したがって、 $\chi^{(3)}$ 値による性能の比較は、これらの相違を踏まえた上で行う必要がある。

2-2-2 共役高分子

(1) ポリジアセチレン (PDA)

1976 年に C. Sauteret ら²³⁾らによって初めて報告された PDA 単結晶の THG は主鎖方向に沿って偏向して観測され、この方向の $\chi^{(3)}$ の成分は、それに垂直な成分に比べても 2 桁も大きく、モノマー成分の 600 倍も大きな値であること、また、1.89 μm 光では THG が吸収ピークから 300 cm^{-1} 以内になるため、三光子共鳴効果がはっきりと現われ、 $\chi^{(3)}$ は 10^{-9}esu に近い値になることなどが明らかにされていた。PDA の超分極率は、M. L. Shand ら²⁴⁾によって有機溶媒に可溶性側鎖にウレタン基を有する nBCMU のポリマーの溶媒中での三光波混合 (TWM) により、比較的早い時期に求められている。

非線形光学研究で用いられている PDA は、1970 年代に合成・同定された周知のものが用いられてきたが、その後、PDA の主鎖における π 電子の非局在化が側鎖まで及ぶような化合物について進展がもたらされた。この種の最初の研究は、A. F. Garito ら²⁵⁾によるスチリル基が直結した DA に関するもので、液晶状態で重合して無定形のポリマーとしたものであった。H. Nakanishi ら²⁶⁾は主鎖—側鎖共役型 PDA を得るためのクリスタル・エンジニアリング (分子設計の画策に基づく設計・合成) を行い、その結果、多数の主鎖—側鎖共役型 PDA を合成することが可能とし、

一連のジフェニル PDA の結晶構造解析から、主鎖と側鎖の π 電子平面がなす二面角が小さくなるほど、すなわち、主鎖と側鎖の共役の度合がより大きくなるほど、エキシトン吸収が長波長へシフトし、非共鳴領域の $\chi^{(3)}$ 値も増大することが確認されている²⁷⁾。半面、芳香環直結型では、隣接する置換基同士の立体障害から二面角が 43° 以下になることは不可能であることから、隣接する置換基同士に立体障害の問題がなく、主鎖と側鎖に完全な共役が期待できる PDA を得るべく、アセチレンを置換基とする PDA の合成が試みられた²⁸⁾。これらの PDA の多くは、モノマーを蒸着またはスピコート法で薄膜にした後、固相重合させることにより微結晶からなる均質薄膜を容易に作製できる。このような試料について、メーカ・フリッジ法による THG 測定が行われた。H. Nakanishi ら²⁶⁾ の測定結果を表 2-2-6 に示す。

表 2-2-6 PDA の THG 法による $\chi^{(3)}$

PDA ^{b)}	二面角 (度)	λ_{\max} (nm)	$\chi^{(3) a)}$ (10^{-10} esu) 共鳴 ^{c)}	$\chi^{(3) a)}$ (10^{-10} esu) 近共鳴 ^{d)}
DCHS(S)	—	650	8.0	1.7
PTS(S)	—	610	7.6	1.1
PTS(P)	—	610	2.3	0.53
DFMP(P)	67	560	7.0	1.6
BTFP(P)	58	615	7.7	2.5
MADF(P)	44,56	640	8.0	4.6
4BCMU-4A(P)	0	700	2.4	
5BCMU-4A(P)	0	700	6.4	

a) 分子方向での値 b) 単結晶薄膜 (マイクロトームカッティング法によるもの)

P: 多結晶薄膜 c) THG がエキシトン吸収の極大に位置する場合の値

d) THG がエキシトン吸収の極大から 50nm 長波長側に位置する場合の値

吸収補正を正しく行えば、PTS ポリマーの単結晶薄膜の $\chi^{(3)}$ は C. Sauteret ら²³⁾ の値とよい一致を示した。これらのデータは幾何学的補正をして全て主鎖方向成分の値にしてあるが、微結晶集合体のデータは常に単結晶のそれより小さい。しかしながら、

興味深いことに、共鳴領域からはずれた場合の数値の減少度は単結晶試料よりも小さいことが判明した。同一測定条件（微結晶薄膜試料で、THG はそれぞれの試料のエキシトン吸収の極大から 50nm 長波長側に位置する近共鳴領域）のデータの比較から、BTFP は従来最高値を与えた PTS ポリマーの約 5 倍、MADF は約 1 桁大きな $\chi^{(3)}$ を有することが明らかになった。さらにテトライン誘導体(5BCM U-4A)のポリマーは、共鳴領域での測定で、 6.4×10^{-10} esu の値が得られている²⁹⁾。このポリマーの場合、側鎖置換基の大きさが MADF の数倍であることから共役系のみの実効的な $\chi^{(3)}$ は、微結晶薄膜でも 10^{-9} esu に達していると推定され、今後、単結晶薄膜試料による測定、置換基を小さくすること、さらなる共役系の拡張などが期待される。

2-2-3 共役低分子化合物

(1) 色素、電荷移動錯体

有機系材料の三次非線形光学特性の研究は、そもそも J. P. Hermann ら³⁰⁾³¹⁾によって 1973 年に報告された β -カロチンや、その他多数のトランス共役二重結合を持つ一連の低分子化合物の三次の超分子分極率 γ 、および非線形感受率の測定に始まっている。これが契機となって共役高分子の非線形光学材料への展開に進展してきた。一方低分子では、種々の芳香環を有する色素系での検討が主に行われてきた。

熱や光に対してきわめて安定な大環状 π 共役化合物であるフタロシアニン(Pc)の共鳴領域の $\chi^{(3)}$ は、中心金属とフッ素が配位したアルミニウムを有する化合物の場合、 10^{-11} esu オーダと共役高分子に近い値になると報告され³²⁾、その後中心金属や置換基が異なる種々の Pc についても $\chi^{(3)}$ の測定が行われた。その結果、二価の金属を中心にもつ平面的な構造の Pc に比べ、中心金属に配位子がついて、平面上の上下が非対称な構造になる Pc のほうが $\chi^{(3)}$ は大きくなることが明らかとなった^{33),34),35)}。

また、環周辺の置換基による会合状態の変化も $\chi^{(3)}$ を大きくすることが見出されている³⁶⁾。Pc 環を軸配位子で架橋したようなオリゴマーについての $\chi^{(3)}$ も測定されており、 10^{-7} esu というおおきな $\chi^{(3)}$ が報告されている³⁷⁾。環構造をさらに拡大した

ナフトロシアニン(Nc)系材料の共鳴域の $\chi^{(3)}$ 値は、最高で 8.6×10^{11} esu に達している³⁸⁾。

β が大きいことで知られている色素分子の三次用材料としての検討も行われている。ドナーとアクセプタを置換した共役分子 DEANST は 10^{12} esu オーダの $\chi^{(3)}$ を有し、ドナー部分をジエチルアミノ基とすることにより、溶媒への溶解度を増大させ、結晶成長やポリマー中への分散を容易に出来るようになった³⁹⁾。両端にドナーを置換した対称構造をもつ共役分子も大きな $\chi^{(3)}$ を有している⁴⁰⁾。また、初期の研究で見出されていた β -カロチンの類縁体も、最近ではポリアセチレンのオリゴマーとして再検討されてきており、THGの共鳴領域で $\chi^{(3)}$ 値が最高 10^{11} esu オーダに達している⁴¹⁾。従来、有機超電導体として興味をもたれてきた電荷移動錯体も三次の非線形材料光学用材料の研究対象となっている。

(2) 色素-高分子複合体

低分子色素を高分子中に単純分散させることで、加工性のある材料とすることが出来る。しかし、高分子と色素の相溶性などの問題から、色素含有量が大きく、かつ光散乱のない材料とすることは難しい。そこで二次用材料と同様に、色素を側鎖に導入した高分子について検討がなされており、繰り返し単位に対しアゾ色素を17%側鎖に導入したポリマーの薄膜では、 $\chi^{(3)}$ は $10^{11} \sim 10^{10}$ esu オーダになることが報告されている^{42),43)}。また、イオン性高分子の対イオンとして色素を導入する方法も提案されている^{44),45)}。また、共役高分子のオリゴマーを高分子鎖中に組み込むことで、鋭い吸収を持ち、かつ二光子吸収からも逃げられうる複合体を得ようとする検討も行われており⁴⁶⁾、展開が注目される。

2-2-4 今後の展望

三次の非線形光学効果のうち、二次には同様の効果がなく応用展開上特に重要なものとしては、光強度のみに依存した超高速の屈折率変化、すなわち、非線形屈折率と

位相共役が挙げられる。これらの効果を中心に、光スイッチ、光フィルタ、光増幅素子、光論理素子、光（動的）メモリ、光交換器、画像伝送用位相補正素子、光ゲート素子など光のみで超高速駆動する数々の光素子の概念が既に提案されている。これらの素子の将来的ニーズ・位置づけは、光技術の取り入れに最も熱心な情報・通信産業部門では明らかにされている⁴⁷⁾。しかしながら、既に検討の歴史が長い無機ガラスや半導体材料部門においても、いずれの素子も実用化には程遠いのが現状である。したがって、これらの光素子をシステム化して初めて可能になる超高速・大容量の情報処理や光コンピュータは、21世紀での基礎研究段階にあるといえる。その原因は既存の三次材料の非共鳴領域における性能がなお不十分なことにある。すなわち、素子特性の実験には大型のハイパワーレーザを必要とし、このことは、軽薄短小を追求してきた現在の情報処理システムのイメージとは相入れないものがある。また、ハイパワーレーザ下では材料にごく僅かでも吸収が存在すると、緩和時間の長い熱過程が付随して起こり、これが光素子の高速応答性を無意味にしてしまうことも致命的である。実際に4BCMUポリマーのスピンコート膜を用いた導波路実験で、多光子過程による熱効果が光効果を上回ることが指摘されている⁴⁸⁾。

この問題を解決するには、多光子過程を含めて全く光の吸収がない材料、または純粋な光・電子非線形過程の感受率が、光・熱線形過程の感受率を無視できる程度に十分大きな材料が求められる。ちなみに、上記の実験に用いられた4BCMUポリマーのTHGによる $\chi^{(3)}$ は共鳴領域で 10^{12} esuオーダーであり、3桁以上の向上が必要と指摘された。PTSポリマーの単結晶は、 $\chi^{(3)}$ が前述の値よりはほぼ3桁大きい上に、吸収と導波損失も4BCMUポリマーのスピンコート膜より小さいことが報告されている⁴⁹⁾が、同様の実験結果は不明である。

$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ は $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ より1桁は大きく、デバイスサイドで求める性能指数の対象は前者であるのに、現在までの測定値は後者の方が多いことが報告されている⁵⁰⁾。デバイスとして用いるためには、非共鳴領域での $\chi^{(3)}$ が 10^7 esu程度必要であると言われており⁵¹⁾、現状よりなお2~3桁以上の性能向上が要求され

ている。目標性能へ向かってのさらなる $\chi^{(3)}$ の高揚の手掛かりとして既に指摘されていることは、従来のままでも共鳴領域を支障なく用いることが可能になれば1桁は高揚されるが、これとは別に、非線形応答に係る遷移をより鋭く、強くすることで1桁以上⁵²⁾、SBACのように吸収に現われない隠れた遷移を活用することで1桁⁵³⁾、オクラテトラエンのように励起状態の非線形光学過程を用いて十数倍⁵⁴⁾、配向度を高めることで数倍、会合体で見出されたように分子間相互作用を活用して1桁⁵⁵⁾、複合体にしてローカルフィールドを活用して2桁⁵⁶⁾、次元制御や共同現象で数桁⁵⁷⁾、そして距離が稼げれば数桁の高揚などが上げられる。このためには、既知化合物についても、直すべきことが多く、また上記のような因子を活用できる新規な分子種の探索・合成、加えて独創的な試みなど、今後ますますの努力が重要である。さらに、デバイスサイドでも共鳴領域の特性を用いた場合に不可避とされた熱効果を避けるための思索、検討も始まっており、今後の展開が興味あるところである。また、解析的研究^{58),59)}は今後ますます重要性が増してくるものと思われる。

参考文献

- 1) M. A. Hasse, J. M. Qiu, J. M. Depuydt, and H. Cheng : Appl. Phys. Lett., **59**, 1272(1991)
- 2) J. P. Hermann, D. Ricard, and J. Ducuing : Appl. Phys. Lett., **23**, 178(1973)
- 3) G. F. Lipscomb, A. F. Garito and R. S. Narang : J. Chem. Phys. Lett., **23**, 178(1972)
- 4) 清水剛夫, 吉野勝美, 松永 孜 : 「分子機能性材料と素子開発」 67, エヌ・ティー・エス(1994)
- 5) 梅垣真祐 : 「有機非線形材料・有機エレクトロニクス技術シリーズ 2」 56, ぶんしん出版(1990)
- 6) J. Loudier, and R. Hierie : J. Appl. Phys., **48**, 2699(1977)

- 7) J. Zyss, J. F. Nicoud, and M. Coquillay : J. Chem. Phys., **81**, 4160(1984)
- 8) J. C. Baumert, R. J. Twieg, G. C. Bjoklund, J. A. Logan, and C. W. Dirk :
Appl.Phys.Lett., **51**, 1484(1987)
- 9) J. Zyss, and J. L. Oudar : Phys. Rev., **A26**, 2016(1982)
- 10) T. Watanabe, and S. Miyata : Proc. SPIE., **2025**, 429(1993)
- 11) M. Eich, B. Reck, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and G. C. Bjoklund : J. Appl. Phys.,
56, 3241(1989)
- 12) D. Jungbauer, B. Reck, R. Twieg, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and J. D.
Swalen : Appl. Phys. Lett., **56**, 2610(1990)
- 13) D. Jungbauer, I. Teraoka, D. Y. Yoon, B. Reck, J. D. Swalen, and R. Twieg : J.
Appl. Phys., **69**, 8011(1991)
- 14) J. Park, T. J. Marks, J. Yang, and G. K. Wong : Chem. of Mater., **2**, 229(1990)
- 15) B. K. Mandel, Y. M. Chem, J. Y. Lee, J. Kumar, and S. Tripathy : Appl. Phys.
Lett., **58**, 2459(1991)
- 16) 稲岡紀子生, 八瀬清志 : 「真空で分子を並べる—有機蒸着膜—」表面薄膜分子設計シリーズ 6, 日本表面科学会誌, 共立出版(1989)
- 17) 吉田貞史 : 「薄膜」応用物理工学選書 3, 培風館(1990)
- 18) T. Watanabe, A. Kagami, H. Yamamoto, A. Kidoguchi, A. Hayashi, A. Sato,
and S. Miyata : Polym. Prep., Japan, **32**, 88(1991)
- 19) H. Hara, H. Saiki, and A. Koma : Surf. Sci., **268**, 387(1992)
- 20) T. Morioka, H. Tada, and A. Koma : J. Appl. Phys., **73**, 2207(1993)
- 21) 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクスエレクトロニクス分科会会誌
(Molecular Electronics and Bioelectronics), **3**, 4(1991)
- 22) 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクスエレクトロニクス分科会会誌
(Molecular Electronics and Bioelectronics), **4**, 1(1991)
- 23) C. Sauteret, J. P. Herman, R. Frey, F. Pradere, J. Ducuing, R. H. Baughman,

- R. R. Chance : Phys. Rev. Lett., **36**, 956(1976)
- 24) M. L. Shand, and R. R. Cance : J. Chem. Phys., **69**, 4482(1978)
- 25) A.F. Garito, C. C. Teng, K. Y. Wong, and O. Zammani'Khamiri : Mol. Cryst.Liq. Cryst., **106**, 219(1984)
- 26) H. Nakanishi, H. Matsuda, S. Okada, and M. Kato : " Frontiers of Macromolecular Science, " T. Saegusa, T. Hhigashimura, and A. Abe Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 463(1989)
- 27) M. Ohsugi, M. Masaki, H. Matsuda, S. Takaragi, and H. Nakanishi : Mol. Cryst. Liq. Cryst., **183**, 81(1990)
- 28) S. Okada, K. Hayamizu, H. Matsuda, A. Masaki, and H. Nakanishi : Bull. Chem. Soc. Jpn., **64**, 857(1991)
- 29) S. Okada, K. Hayamizu, T. Doi, K. Hayamizu, A. Masaki, N. Minami, and H. Nakanishi : " Organic Materials for Non-linear Optics III " , G. J. Ashwell, and D. Bloor Ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 225(1993)
- 30) J. P. Hermann, D. Ricard, and J. Ducuing : Appl. Phys. Lett., **23**, 1789(197)
- 31) J. P. Hermann, and J. Ducuing : J. Appl. Phys., **45**, 5100(1974)
- 32) Z. Z. Ho, C. Y. Ju, and W. M. Hetherinbton III : J. Appl. Phys., **62**, 716(1987)
- 33) T. Wada, S. Yamada, Y. Matsuoka, C. H. Grossman, K. Shigehara, H. Sasabe, A. Yamada, and A. F. Garito : Nonlineare Optics of Organics and Semiconductors, " T. Kobayashi Ed., Springer Proc. Phys., **36**, 292(1989)
- 34) S. Fang, H. Tada, and S. Mashuko : Appl. Phys. Lett., **69**, L702(1996)
- 35)前田昭徳, 奥村典弘, 古橋秀夫, 吉川俊夫, 内田悦行, 小嶋憲三, 大橋朝夫, 落合鎮康, 家田正之, 水谷照吉 : 電子情報通信学会論文誌, **J82-C-I**, 203(1999)
- 36) H. Matsuda, S. Okada, A. Masaki, H. Nakanishi, Y. Suda, K. Shigehara, and A. Yamada : Pro. SPIE, **1337**, 105(1991)
- 37) A. Grund, A. Kaltbeitzel, A. Mathy, R. Schwarz, C. Bubeck, P. Vermehren,

- and M. Hanack : J. Phys. Chem., **96**, 7450(1992)
- 38) H. S. Nalwa, A. Kakkuta, and A. Mukoh : J. Phys. Chem., **97**, 1097(1993)
- 39) 栗原, 戒能 : 第 50 回応用物理学会学術講演会予稿集, 987(1989)
- 40) T. Kurihara, N. Oba, Y. Mori, S. Tomaru, and T. Kaino : J. Appl. Phys., **70**, 17(1991)
- 41) A. Esser, H. Fisch, K. H. Hass, E. Hadicke, J. Paust, W. Schrof, and A. Ticktin : " Organic Materials for Non-linear Optics III ", G. J. Ashwell, and D. Bloor Ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 213(1993)
- 42) M. Amano, T. Kaino, and S. Matsumoto : Chem. Phys. Lett., **170**, 515(1990)
- 43) T. Kaino, T. Kurihara, and S. Tomaru : Nonlinear Opt., **4**, 319(1993)
- 44) H. Matsuda, S. Okada, T. Nishiyama, H. Nakanishi, and M. Kato : " Nonlinear Optics of Organic and Semiconductors ", T. Kobayashi Ed., Springer Proc. Phys., **36**, 188(1989)
- 45) S. Matsumoto, K. Kubodera, T. Kurihara, and T. Kaino : Opt. Commun., **76**, 147(1990)
- 46) C. W. Spangler, T. J. Hall, K. O. Havelka, D. W. Polis, L. S. Sapochak, and L. R. Dalton : Proc. SPIE, **1337**, 125(1990)
- 47) 須藤昭一 : 固体物理, **24**, 983(1989)
- 48) W. Krug, E. Miao, M. Beranek, K. Rochford, R. Zanoni, and G. Stiegman : Proc. SPIE, **1216**, 226(1990)
- 49) W. Krug, E. Miao, M. Derstine, and J. Valera : J. Opt. Soc. Am. **B6**, 726(1989)
- 50) J. S. Meth, H. Vanherzeele, S. A. Jenekhe, M. F. Roberts, A. K. Agrawal, and C. J. Yang : Proc. SPIE, **1560**, 13(1991)
- 51) 中西八郎 : 「非線形光学のための有機材料」 日本化学会編, 季刊化学総説, **15**, 145(1992)
- 52) T. Yoshimura : Opt. Commun., **70**, 535(1989)

- 53) T. Mori, T. Kurihara, T. Kaino, and S. Tomaru : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **247**, 53,(1992)
- 54) J. R. Heflin, Q. L. Zhou, K. Y. Wong, O. Zamani-Khamiri, and A. F. Garito : *Proc. SPIE*, **1337**, 186(1990)
- 55) H. Tomiyama, H. Matsuda, S. Okada, and H. Nakanishi : " *Nonlinear Optics : Fundamentals, Materials and Devices* ", S. Miyata Ed., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 305(1992)
- 56) M. Kuzyk, M. P. Andrews, U. C. Pack, and C. W. Dirk : *Proc. SPIE*, **1560**, 44(1991)
- 57) 廣嶋透也, 花村栄一 : *固体物理*, **24**, 839(1989)
- 58) Y. Morimoto, Y. Tokura, H. Tachibana, Y. Kawabata, and R. D. Miller : *Phys. Rev.* **B43**, 14746(1991)
- 59) C. Q. Xu, T. Kondo, H. Sakakura, K. Kumata, Y. Takahashi, and R. Ito : *Solid State Commun.*, **79**, 245(1991)

第3章 真空蒸着法で作製されたバナジルフタロシアニン(VOPc)薄膜

の評価

3-1 緒言

バナジルフタロシアニン(VOPc)分子はピラミッド型5配位構造をとるため、分子内に双極子モーメントを持っている。したがって、基板上での分子配向を制御することによって良好な二次、三次の非線形光学特性が期待できる。そこで、この非線形光学特性を電子デバイス等に用いようとするとき、基板および金属電極上でのVOPc分子の分子配向、結晶型等について検討する必要がある。一般に、分子配向の相互作用によって制御され、とりわけ基板材料、基板温度および蒸着速度に強い影響を受けることが知られている。また、VOPc薄膜の分子配向が、吸着水、酸化層および基板の表面状態などによっても影響され、2,3の研究者^{1),2)}によってガラス、雲母、アルカリハライド結晶およびグラファイトなどの基板上におけるVOPc薄膜の配向状態についての報告がなされている。ここでは、ガラス基板上に金属蒸着膜を形成し、その金属薄膜上にVOPc蒸着膜を作製した。そのとき、同一下地金属において吸着水の影響および基板温度依存性について分子配列、結晶型の観点からの検討を行った。

3-2 製膜方法

原材料として山陽色素(株)製の粉末状バナジルフタロシアニン(VOPc)を用いた。使用したVOPcの分子構造を図3-2-1に示す。分子の径が1.4nm、高さ(b軸)が0.20nmのシャトルコック型の形状をしている³⁾。

基板には30mm x 30mm x 1mmのパイレックスガラスを使用し、中性洗剤で洗浄した後、蒸留水(純水)およびメチルアルコールを用い超音波洗浄したものを低圧水銀灯の紫外線照射下で加熱乾燥を行った。パイレックス基板に真空中(10^{-4} Pa)、抵抗加

熱法により金(Au)を蒸着し、その上に 340°C(10min.)

で予備加熱後、蒸着温度 380°Cで水晶振動子により膜厚が 330nm 一定となるように VOPc を真空蒸着した。蒸着速度は 0.08nm/s、そのときの基板温度は 25°C一定とした。

電極上の吸着水の影響が、VOPc 薄膜の分子配列にどのような影響を与えるかを検討するために、VOPc を真空蒸着する条件を次のように設定し試料を作成した。パイレックス基板上に Au を蒸着後、

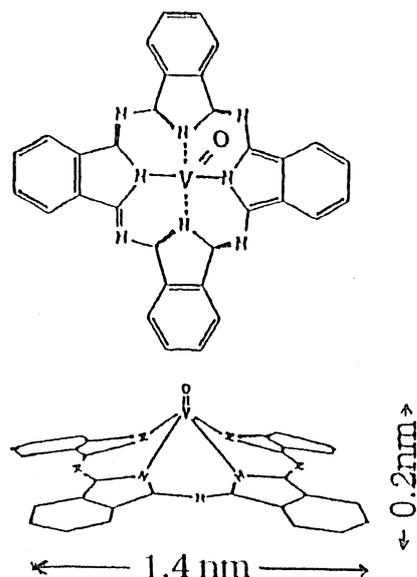


図 3-2-1 VOPc の分子構造

- (1) 大気中に暴露して、すぐ VOPc を真空蒸着(As depo.)
- (2) 平均湿度 60%の大気中に 10 日間保管後、VOPc を真空蒸着
- (3) 平均湿度 60%の大気中に 20 日間保管後、VOPc を真空蒸着
- (4) 平均湿度 95%以上の多湿容器中に 10 日間保管後、VOPc を真空蒸着
- (5) 平均湿度 95%以上の多湿容器中に 20 日間保管後、VOPc を真空蒸着
- (6) 大気中に暴露せず VOPc を真空蒸着(In situ : 基板温度 25°C)
- (7) 大気中に暴露せず VOPc を真空蒸着(In situ : 基板温度 100°C)

3-3 基板のコンタミネーションによる VOPc 分子配向の検討

3-3-1 Au 基板上に蒸着された VOPc 薄膜の分子配向

3-3-1-1 X線回折(XRD)法による評価

図 3-3-1 に、先に示した条件で真空蒸着された試料の XRD 結果を示す。図中の数字は、ピーク回折角および回折角に対応した格子面間隔を示している。

下部電極金属 Au の表面状態により回折ピークに大きな変化が認められた。

As depo. で蒸着された試料(1)において回折ピークは、回折角 2θ : 12.7°、25.6° お

よび 28.6° (格子面間隔 : 0.696、0.348 および 0.312nm) に認められる。一方、多湿容器中に保管された試料(5)において、これらの回折ピークは減少し、新たに $2\theta : 7.4^\circ$ (1.169nm) に大きな回折ピークが認められた。この傾向は大気に暴露する時間が長く、かつ湿度が高いときほど顕著である。 $2\theta : 7.4^\circ$ の回折ピークは VOPc 分子面が基板に対して垂直配向、 $2\theta : 28.6^\circ$ の回折ピークは VOPc 分子面が基板に対して平行配向することを示すことが知られている。このことから、大気中および多湿容器中に長時間保管された場合、VOPc の径が 1.4nm であることより $\phi = \cos^{-1}(1.16/1.4) = 3.34^\circ$ が得られ、VOPc 分子面は基板面の法線方向に対して 33.4° で傾き、大気中に暴露される時間が短い場合には $\phi = \cos^{-1}(0.321/1.4) = 77.1^\circ$ が得られ、VOPc 分子面は基板面の法線方向に対し 77.1° の傾きをもって配向していると考えられる。このように大気暴露時間に依存して VOPc 分子の配向が変化することが分かった。さらに、大気中保管の試料より多湿容器保管の試料の方が回折ピークの増減の経時変化が顕著に観測されていることから、吸着水が VOPc 分子の配向に大きな影響を与えていることが判明した。吸着水が多くなるにつれ、VOPc 分子面と基板面の法線方向に対する角度が小さくなる (垂直配向) のは VOPc 分子の疎水性が配向を律速しているためと考えられる。

また、まったく大気に触れることなく連続蒸着 (In situ) された試料(7)と試料(1)、試料(6)の比較を図 3-3-2 に示す。 $2\theta : 25.6^\circ$ 、 28.6° の 2 つの回折ピークが、基板温度を変化させることによって 1 つの回折ピーク $2\theta : 27.1^\circ$ に変化することが確認された。 $2\theta : 27.1^\circ$ に対応する格子面間隔は、0.329nm で、このような回折ピークは、KBr のような極性基板上でしか確認されていない¹⁾。すなわち、下地電極金属 Au を蒸着して、大気に触れることなく (In situ) VOPc を蒸着し、かつ基板温度を高くすることによって、基板に対して VOPc 分子をより平行に配向させることが可能であることを示唆しているものと思われる。

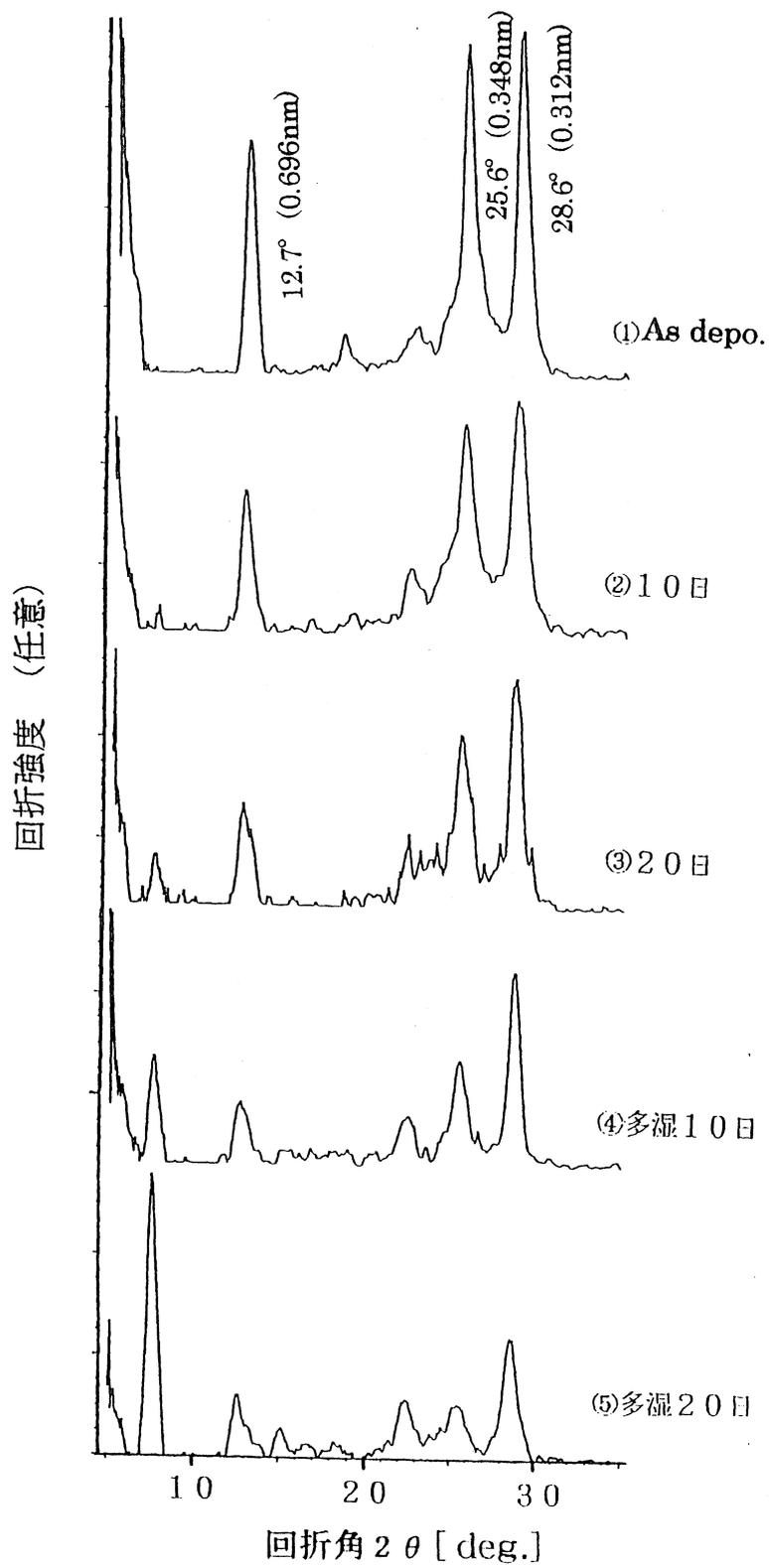


図 3-3-1 各種条件下で真空蒸着された試料の XRD スペクトル

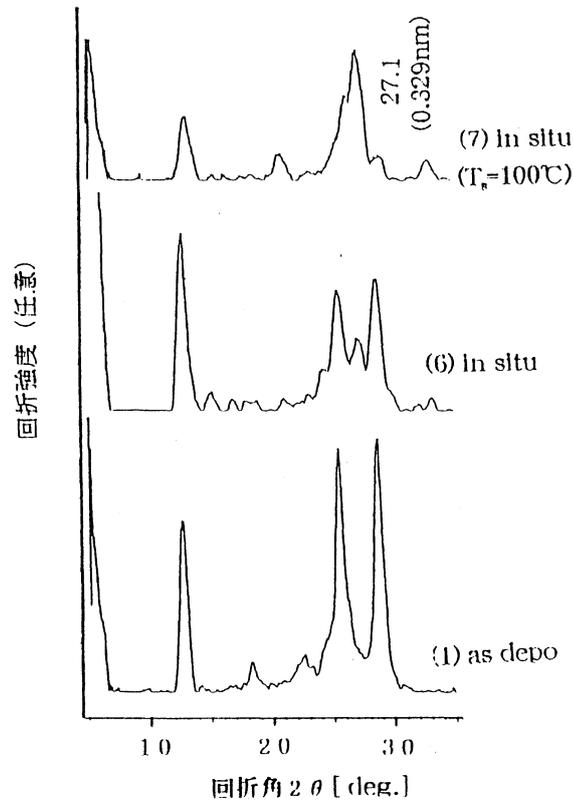


図 3-3-2 In situ 試料(6)、(7)と As depo.試料(1)の XRD スペクトル

3-3-1-2 フーリエ変換赤外分光 (FT-IR)法による評価

RAS(Reflection Absorption Spectroscopy) は偏光反射法などといわれ、特に金属基板上の有機薄膜のスペクトル測定に優れている。図 3-3-3 に示すように、透明な媒質 (空気)、厚さ d の薄膜試料、基板 (金属など) の三相からなる系を考える。これに光が入射すると、反射光は薄膜/媒質および薄膜/基板の界面で次々に反射されて検出器へ入射する。入射光としては、光の電界ベクトルの振動方向が入射面に対して、垂直な直線偏光と平行な直線偏光を考える。前者を垂直偏光、または s (senkrecht) 偏光といい、後者を平行偏光、または p (parallel) 偏光という。RAS では平行偏光を試料に入射する。平行偏光を用いると基板表面に垂直に振動する強い電界が形成されるからである。図 3-3-4 に示すように、金属基板の上に垂直偏光を入射した場合、光の位相変化は入射角によってあまり変化せずほぼ 180 度となり、基板表面では入射光と反射光とが打ち消し合っ光の強度はきわめて小さいものとなる。一方、 p 偏光が入射すると、入射角がゼロ度から大きくなるにつれて位相差は 0 から増大し、入射角が

90 度に近づくとつれ急激に変化し、最終的には位相差は 180 度となる。図に示されたのは位相差 90 度となる時で、このとき金属基板上の電界の振幅は強くなり、かつ基板に垂直に形成される。このため基板に垂直な方向の双極子の変化としか相互作用が起きないことになる。したがて、RAS では金属基板表面に垂直な双極子モーメントを持つ分子振動のみが検出されることになる。

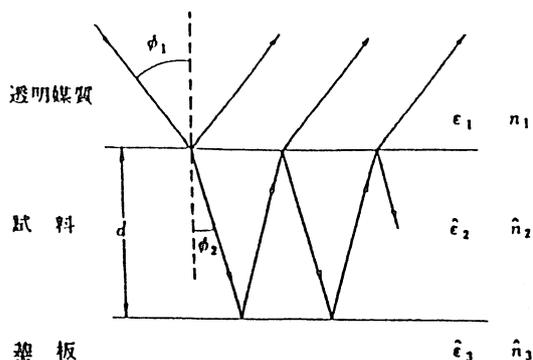


図 3-3-3 三相系での反射

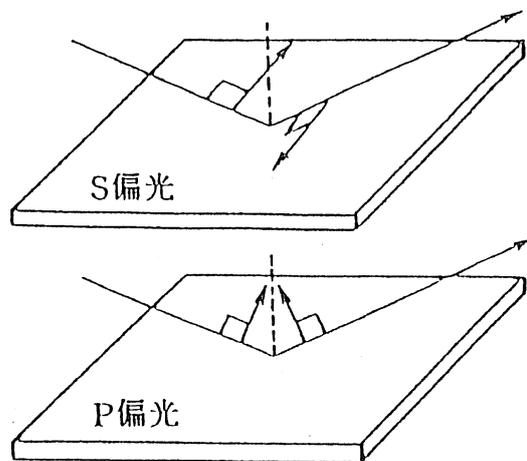


図 3-3-4 金属表面における入射光と反射光の干渉

図 3-3-5 に、先に示した作成条件で得られた薄膜の FT-IR (RAS) 結果を示す。図中の 2 つの吸収モード、すなわち、VOPc 分子面が基板に対して平行配向を示すベンゼン環の C-H 面外変角振動を示す波数 737cm^{-1} と垂直配向を示すベンゼン環の C-H 面内変角振動を示す波数 1080cm^{-1} に着目した。蒸着条件(1)、(2)、(3)では、下地金属(Au)を大気に暴露する時間が長くなるにしたがい、面内変角振動を示すピーク強度が増加し、垂直配向を示す割合が増加していることを示唆している。この結果は、X 線回折結果と良い一致を示していることが分かる。しかし、X 線回折結果より得られたように、垂直配向の増加に伴い平行配向が減少する現象は認められなかった。このことは、作製された薄膜の分子配向と結晶性とは必ずしも一致しないためと考えられる。

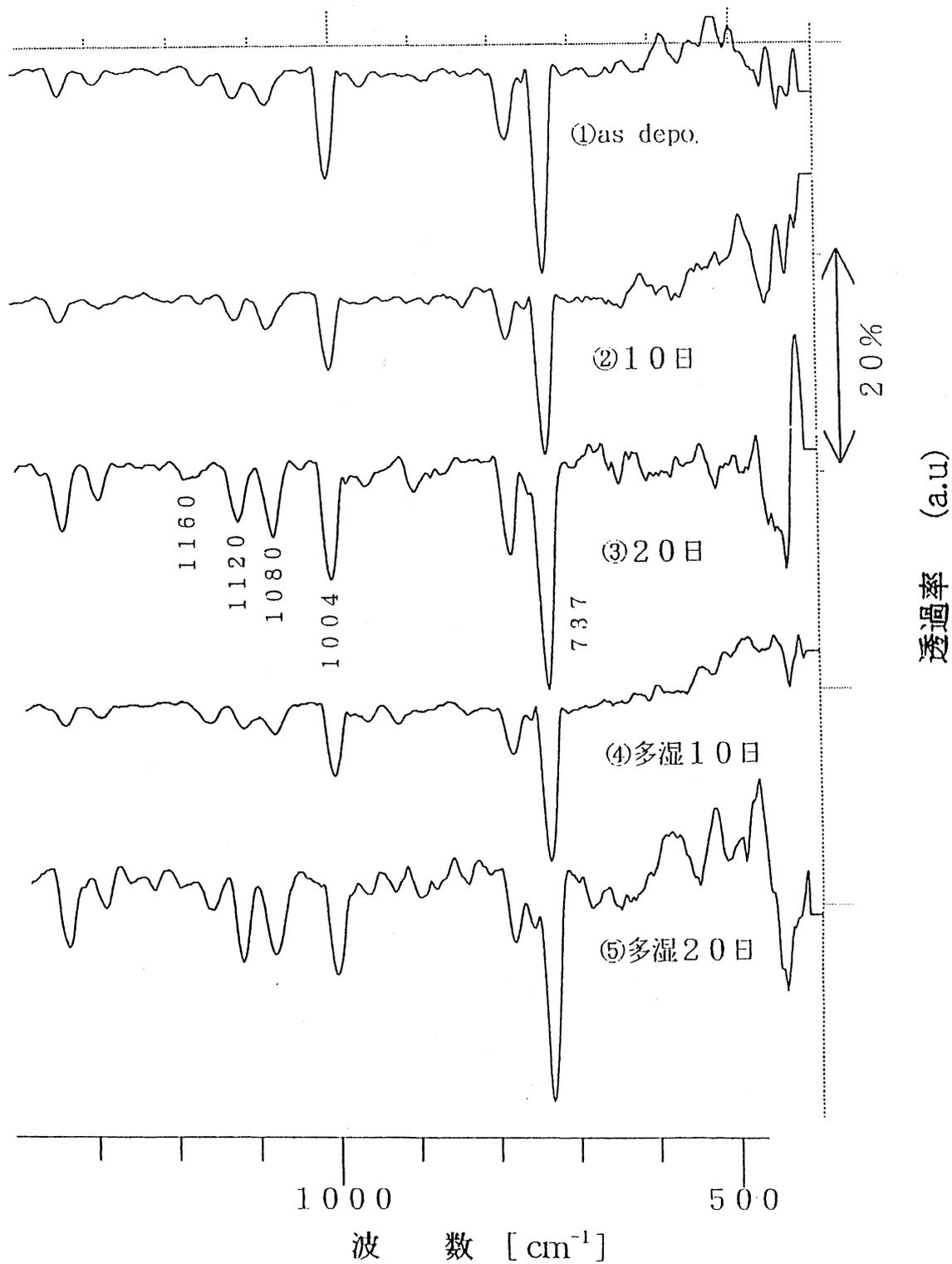


図 3-3-5 各種条件下で真空蒸着された試料の FT-IR(RAS)スペクトル

3-4 基板温度依存性

3-4-1 製膜条件

基板には3-2で使用したものと同様な手順で洗浄したパイレックスガラスを用いた。また、3-3で述べたように吸着水等の影響を考慮し、Au蒸着に続いてVOPcの製膜はIn situで行った。

の蒸着条件は 10^{-4} Pa程度の真空中にて、蒸着開始温度 380°C 、蒸着速度を水晶振動子によって 0.07nm/s 一定として蒸着した。このような条件の下、基板温度依存性を検討するため、基板温度を0、25、50、100および 150°C と変化させて蒸着膜を作製した。そのVOPc薄膜の作製条件を表3-4-1に示す。このとき得られた各試料の膜厚は、各試料番号に対し、(1) : 165nm 、(2) : 153nm 、(3) : 147nm 、(4) : 142nm 、(5) : 172nm であった。

表 3-4-1 各種試料と基板温度

試料番号	基板温度(T_s : $^{\circ}\text{C}$)	蒸着温度(T_d : $^{\circ}\text{C}$)
(1)	0	$380\sim$
(2)	25	$380\sim$
(3)	50	$380\sim$
(4)	100	$380\sim$
(5)	150	$380\sim$

3-4-2 製膜条件によるVOPc薄膜の評価

3-4-2-1 X線回折(XRD)法による評価

図3-4-1に各種基板温度で作製されたVOPc薄膜のXRD結果を示す。また、図中にはピークの回折角とそれに対応する格子面間隔を示した。

低角度より 7.4 、 27.3 、 28.4 および 32.8° にそれぞれ回折ピークが観測された。

基板温度（以下 T_s とする）が室温（ 25°C ）以下である 0°C で作製された試料（試料 1）では、明確な回折ピークは認められず、 $2\theta : 26^\circ$ に僅かにピークらしきものが認められる程度である。このことは、 T_s が 0°C で作製された VOPc 薄膜がアモルファス状態であるためと考えられる。

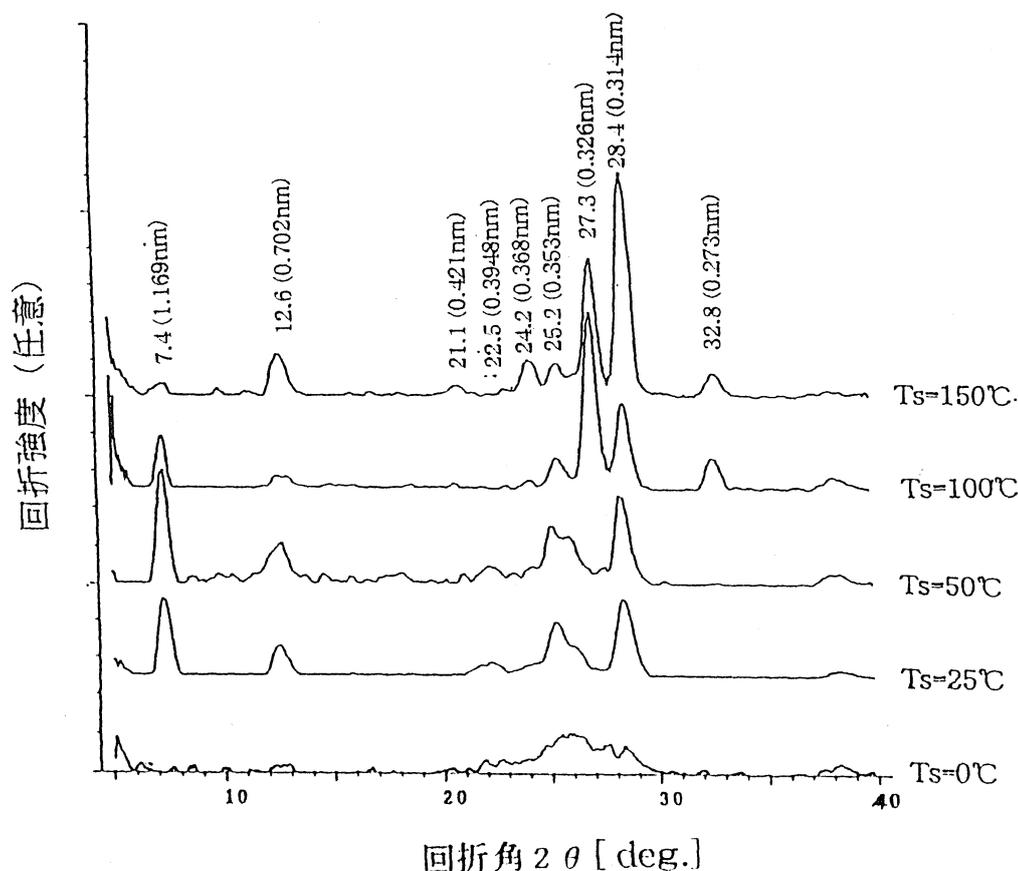


図 3-4-1 各種基板温度で作製された VOPc 薄膜の XRD スペクトル

T_s が 25°C と 50°C で作製された試料では、 $2\theta : 7.4^\circ$ および 28.4° の回折角に顕著な回折ピークが認められ、 T_s の増大に伴って大きくなる傾向がみられる。しかし、 T_s がより高温（ 100 、 150°C ）になると、 $2\theta : 27.3$ および 32.8° の回折角に新しく回折ピークが出現し、 $2\theta : 7.4^\circ$ における回折ピークは減少する結果が得られた。3-3-1-1 で検討したように、 $2\theta : 28.4^\circ$ における回折ピークは、VOPc 分子面が基板の法線方向に対して $\phi = \cos^{-1}(0.314/1.4) = 77^\circ$ の角度で配向し、 $2\theta : 27.3^\circ$ にお

る回折ピークは、VOPc 分子面が基板の法線方向に対して $\phi = \cos^{-1} (0.326/1.4) = 76.5^\circ$ の角度で配向していることを示している。このように作製された VOPc 薄膜の分子配向は、作成時の基板温度を変化させることによって変化することが確認された。図 3-4-1 で見られる回折ピークの回折角と回折強度の基板温度依存性を図 3-4-2 に示す。膜厚が異なるため、単位膜厚当たり (0.1nm) の回折強度で示した。図より $2\theta : 7.4^\circ$ の回折強度は、 $T_s : 50^\circ\text{C}$ で最大を示し、基板温度の上昇にともない減少し、 $2\theta : 27.3^\circ$ の回折強度は基板温度の上昇にともない増大し、 $T_s : 100^\circ\text{C}$ で最大となり $T_s : 100^\circ\text{C}$ で減少した。一方、 $2\theta : 28.4^\circ$ における回折強度は $T_s : 150^\circ\text{C}$ で大きく現われる結果となった。これらのことより、基板温度が高くなると、作製された VOPc 薄膜の分子面は基板に対して垂直配向を示す成分が減少し、平行配向成分が増大することが分かった。また、基板に対し平行配向を示す回折角 $2\theta : 27.3^\circ$ と 28.4° を比較するとき、前述の結果より考えて $2\theta : 27.3^\circ$ の方がより平行配向を示すことが分かる。その結果、基板温度を 100°C にして VOPc を蒸着した試料が、基板に対して VOPc 平面分子が最も平行配向した膜である結果となった。また、基板温度が 150°C で作製された試料において $2\theta : 27.3^\circ$ の回折強度が減少する。しかしながら、 $2\theta : 27.3^\circ$ と 28.4° の総回折強度が増加しているため、面内偏角振動と面外偏角振動が増加していることが考えられる。このことは、VOPc 分子が基板上でマイグレーションしながら凝集され結晶を形成し、基板温度が高温であれば形成される結晶系に変化が生じたことを示唆する。よって $T_s : 100^\circ\text{C}$ 、 150°C の VOPc 薄膜では異なった結晶形態になったと考えられる。

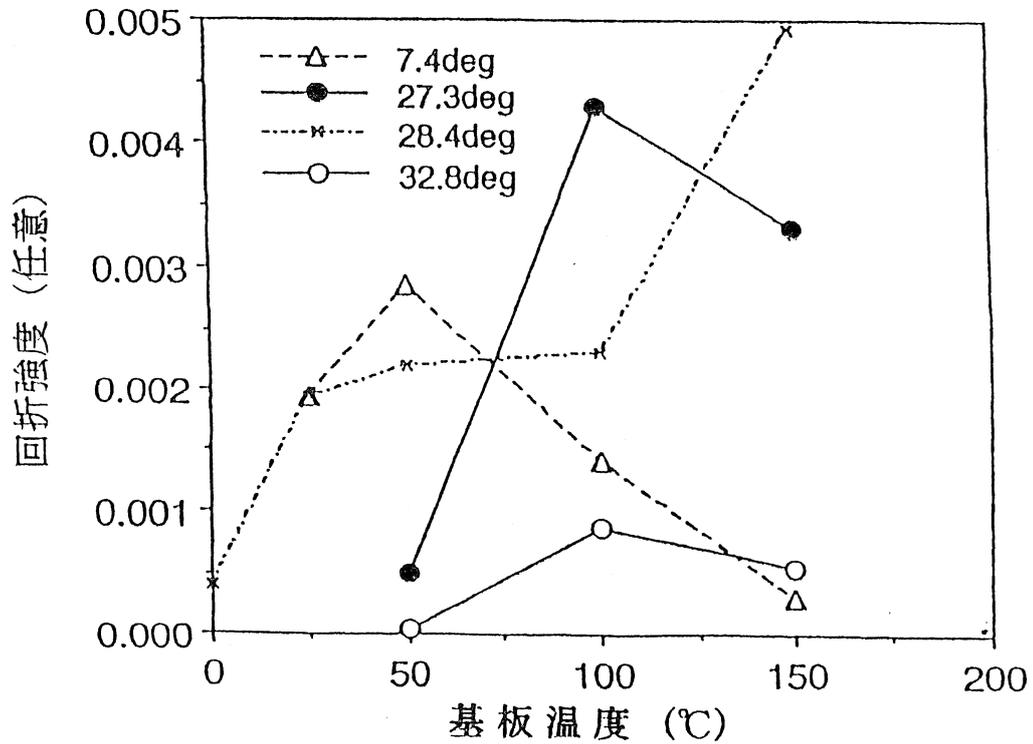


図 3-4-2 回折ピークの回折角と単位厚さ当りの回折強度の基板温度依存性

3-4-2-2 フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法による VOPc 薄膜の評価

図 3-4-3 に種々の基板温度で作製された VOPc 薄膜の FT-IR 結果を示す。

FT-IR (RAS) は基板に対する垂直成分の振動モードが検出される。前章と同様に VOPc 分子面の基板に対する平行配向度を表す面外モード 737cm^{-1} と VOPc 分子面の基板に対する垂直配向度を表す面内モード 1080cm^{-1} の比を求め、各種基板温度で蒸着された VOPc 薄膜の基板温度に対する分子配向を検討した。

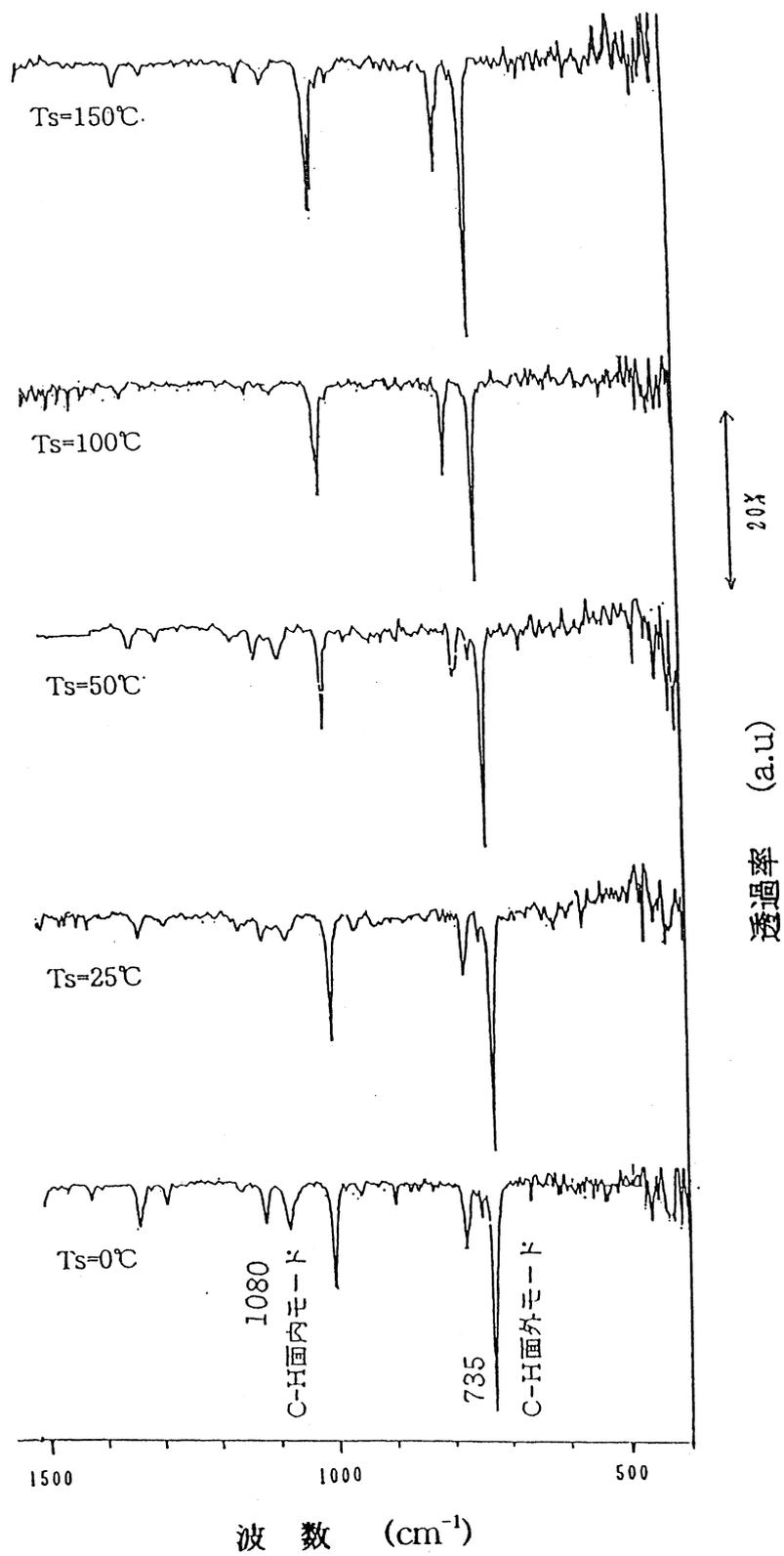


図 3-4-3 各種基板温度で作製された VOPc 薄膜の FT-IR スペクトル

面内モードを基準として面外モードとの比を表 3-4-2 に示す。

表 3-4-2 モード比

基板温度 Ts (°C)	面内モード：面外モード (1080 cm ⁻¹ : 737 cm ⁻¹)
0	1 : 6.41
25	1 : 10.17
50	1 : 12.85
100	1 : 17.12
150	1 : 14.40

表 3-4-2 より、基板に対して垂直配向度を表す面内モードを基準としたとき、基板温度が高くなるにつれて、基板に対して平行配向成分が増加し、Ts : 100°Cでその割合が最大となり、それ以上の基板温度では平行配向成分が減少する結果が得られた。これは、XRD 観測結果と良い一致が見られ、基板温度が 100°Cで作製された試料が最も VOPc 平面分子が基板に対して平行配向した膜であることを示した。

3-6 まとめ

VOPcのような有機材料を機能性材料として電子デバイス等に用いようとするとき、金属電極を介する必要がある。さらに、有機分子を金属基板上に分子レベルで結晶、配列を制御することが非常に重要である。

(1) 基板の表面状態を検討した結果より、吸着水が VOPc 分子の配向を決めている要因の 1 つであることが分かった。この吸着水によって、基板が大気中および多湿中に長時間暴露されているほど、VOPc 分子が基板面に対し平行配向から垂直配向へと変化する。これは、VOPc が疎水性であることに起因する。このように基板の表面状態を変化させることによって VOPc 分子の配向を制御することが可能であることが分

かった。

(2) 基板温度依存性より、基板温度の上昇にともなって VOPc 分子の配向が垂直から平行へと変化することが分かった。

以上のように、真空蒸着法によって VOPc 薄膜を作製しようとするとき、基板温度の制御、基板の表面状態を制御することによって目的とする VOPc 薄膜を作製できることが分かった。また、超高真空中で基板温度の制御を的確に行えば、より吸着水の影響を取り除くことができ、分子の配列および配向性の制御がさらに効果的であると思われる。

参考文献

- 1) H. Tada, K. Saiki, and A. Koma : Jpn. Appl. Phys., **30**, 2B,L306(1991)
- 2) H. Hoshi, and Y. Mauyama : J. Appl. Phys., **69**, 3034(1991)
- 3) H. Tada, K. Saiki, and A. Koma : J.Appl.Phys., **34**, 3869(1995)

第4章 分子線エピタキシー法により作製された VOPc 薄膜の評価

4-1 緒言

バナジルフタロシアニン(VOPc)薄膜は光スイッチ、増幅、変調、記憶等の光素子への応用が可能である。近年、VOPc 薄膜が分子線エピタキシー(MBE)法によってアルカリハライド、ガラス基板上に作製され、2、3 の研究者によって研究されている。例えば、MBE 法でガラス基板上に作製された VOPc 薄膜は、100°C以上の温度で熱処理することにより、相 I から相 II (三斜晶) に相転移することが報告されている¹⁾。また、KBr(100)基板上に作製された VOPc 薄膜は 3 x 3 R45° タイプの平方格子を形成し²⁾、NaCl(100)基板上に作製された AlPcCl (クロロアルミナムフロシアニン) 薄膜は三斜晶結晶相を形成し、その相は $\sqrt{13} \times \sqrt{13} \pm R11^\circ$ を持つ二軸配向された三斜晶相であることが報告されている²⁾。さらに、KCl 基板上に作製された AlPcCl 薄膜は $\sqrt{10} \times \sqrt{10} \pm R27^\circ$ 、KBr 基板上に作製された AlPcCl 薄膜は、 $\sqrt{10} \times \sqrt{10} \pm R27^\circ$ の二軸配向三斜晶相を形成することが見出された。Hoshi ら³⁾ VOPc/KI では 3 x 3 R45° の一軸配向三斜晶相を、VOPc/KCl では $\sqrt{10} \times \sqrt{10} \pm R27^\circ$ の二軸配向三斜晶相を形成すること、さらに、UV・VIS スペクトルの解析から、KRr(100)面上にエピタキシー成長させた VOPc 薄膜の膜厚依存性を検討し、その結果、膜厚が 64nm を境にして構造的に異なること (VOPc 薄膜の膜厚が 64nm 以下ではエピタキシー成長、64nm 以上ではエピタキシー成長しない) を指摘した。

エピタキシー成長した薄膜は、二次高調波を発生することが報告されている⁴⁾。それゆえ、非対称電荷分布を有する分子の薄膜をエピタキシー成長させることが二次高調波発生に重要な役割を持つてくる。他方、真空蒸着法でガラス基板上に作製された VOPc 薄膜を熱処理すると、薄膜の吸収スペクトルは長波長側へシフトし、薄膜は相転移する。相転移した薄膜の三次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ ⁵⁾ が熱処理前に比べ 2~5 倍増大することが報告され、このときの薄膜構造は三斜晶相を形成している¹⁾。

基板の材質によって基板上に作製された VOPc 薄膜は多様な結晶成長をする。これまで、アルカリハライド系の基板を用いて VOPc 薄膜が作製されたとき、基板温度が 80°C以下に限定されている。基板温度が 80°C以上で作製された VOPc 薄膜の形態評価については行われていないのが現状である。

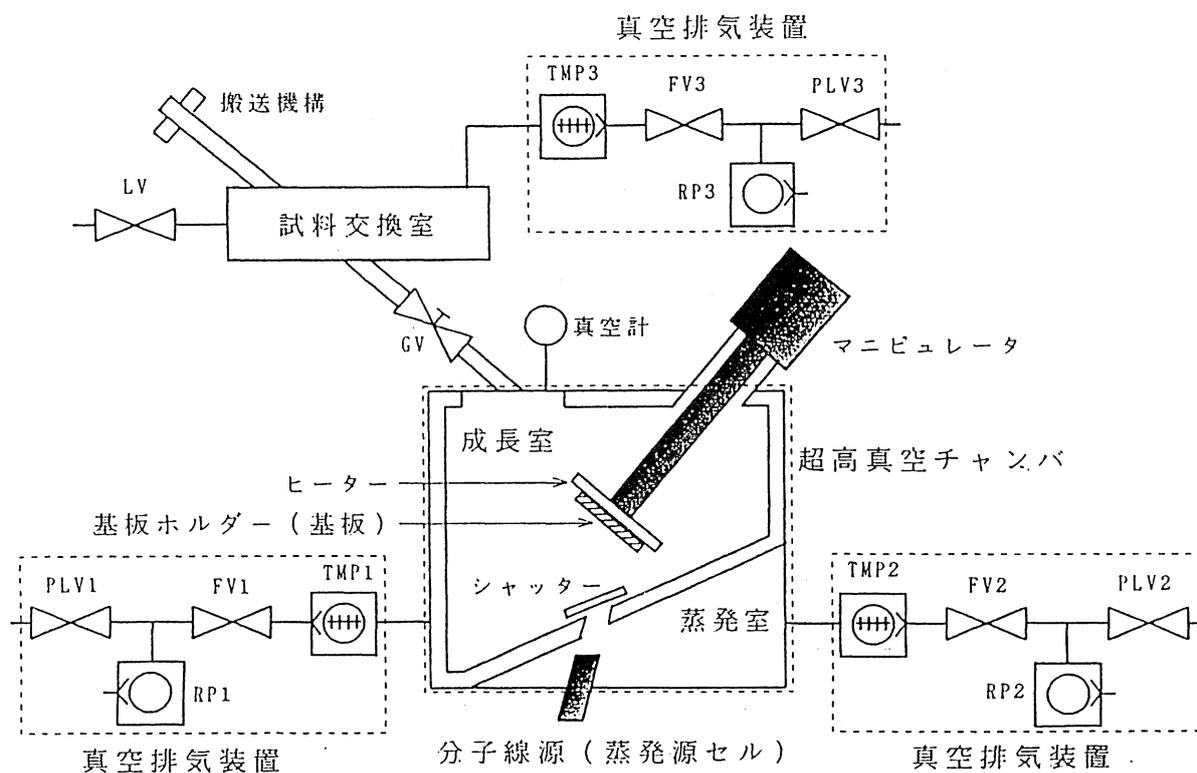
雲母基板、ガラス基板上に作製された VOPc 薄膜は相 I、相 II 構造を有し、相 II 構造は相 I 構造に比べ 2～5 倍の三次非線形光学定数を示すことが報告されている。しかし、単結晶の大型化についての報告はない。よって、MBE 法により二次、三次非線形光学定数の大きい VOPc 単結晶を KBr 基板、雲母基板上に作製し、その形態、結晶評価および単結晶の大型化を検討した。結晶構造の評価は X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AMF) によって行い、結晶形態評価は紫外・可視吸収スペクトル (UV・VIS)、FT-IR スペクトルを用いて行った。

4-2 薄膜作製条件

原材料として、EASTMAN KODAK 社製のバナジルニロシアニン (VOPc) を用いた。試料作製は分子線エピタキシー (MBE) 法で行った。

島津製作所(株)製 SLC-29(特)型 MBE 装置の概略図を図 4-2-1 に示す。真空度は 10^{-8} Pa 程度である。試料はクヌーセン・セルに挿入し、真空中で予備加熱温度 300°C で 2 時間予備加熱して、吸着水や低温揮発物を除去した。基板として使用する雲母、KBr は、使用直前に 10 x 10 x 0.5mm に劈開し、基板ホルダーに固定し、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を 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た。真空中 150°C で 1 時間予備加熱を行った。それぞれの基板への蒸着条件を表 4-2-2 および表 4-2-3 に示す。ここに T_e : 蒸着源温度、 T_s : 基板温度、 t : 蒸着時間、 d : 膜厚である。膜厚は UV・VIS スペクトルの吸光度より見積もった。試料が多いので特徴をまとめて表に示した。また、膜厚(d)も表に合わせて示した。試料 1～3 : 雲母基板、試料 2G : ガラス基板、試料 4～15 : KBr

基板と基板の種類を変えた。また、試料 4~15 において基板温度を次のように変化させた。試料 4~6 : 80°C、試料 7~9 : 150°C、試料 10~12 : 200°C、試料 13~15 : 250°C である。



RP1~3 : 油回転式ポンプ、TM1~3 : ターボポンプ、FV1~3 : フォアバルブ
 PLV1~3 : ポンプリークバルブ、LV : リークバルブ、CV : ゲートバルブ

図 4-2-1 分子線エピタキシー装置の模式図

表 4-2-1 雲母基板上的各試料の蒸着条件と膜厚

試料	Te (°C)	Ts (°C)	t (min.)	d (nm)
1	300	100	60	20
2	300	200	90	—
3	300	300	240	—

表 4-2-2 ガラス基板上的試料の蒸着条件と膜厚

試料	Te (°C)	Ts (°C)	t (min.)	d (nm)
2-G	300	200	190	—

表 4-2-3 KBr 基板上的各試料の蒸着条件と膜厚

試料	Te (°C)	Ts (°C)	t (min.)	d (nm)
4	300	80	10	15
5	300	80	60	40
6	300	80	120	80
7	300	150	10	10
8	300	150	60	35
9	300	150	120	80
10	300	200	10	10
11	300	200	60	35
12	300	200	120	65
13	300	250	10	10
14	300	250	60	35
15	300	250	120	60

4-3 各種基板の上に作製された VOPc 薄膜の評価

4-3-1 雲母基板の上に作製された VOPc 薄膜

図 4-3-1 に雲母基板の上に作製された VOPc 薄膜 (試料 1) の SEM 像を示す。

VOPc 薄膜は微結晶よりなる連続膜を形成していることが認められる。

図 4-3-2 は雲母基板の上に作製された各試料の UV・VIS スペクトルを示す。

C. H. Griffiths ら⁹⁾によれば、基板温度 100°C のガラス基板の上に作製された VOPc 薄膜の UV・VIS スペクトルには、薄膜中の相 I に関する吸収ピークを示す波長は 680nm と 725nm、相 II に関する吸収ピークを示す波長は 815nm であると報告している。今回、雲母基板の上に作製された試料 1 の VOPc 薄膜の吸収ピークを示す波長は 680nm、740nm および 810nm であり、C. H. Griffiths らの報告と比較的良好一致を示すことから、680nm と 740nm の吸収ピークは VOPc 薄膜中の相 I に、810nm の吸収ピークは相 II に対応する吸収ピークであることを示唆しているものと思われる。さらに、相 II は雲母基板の上に堆積された VOPc 薄膜中の三斜晶構造を示すものでもある。

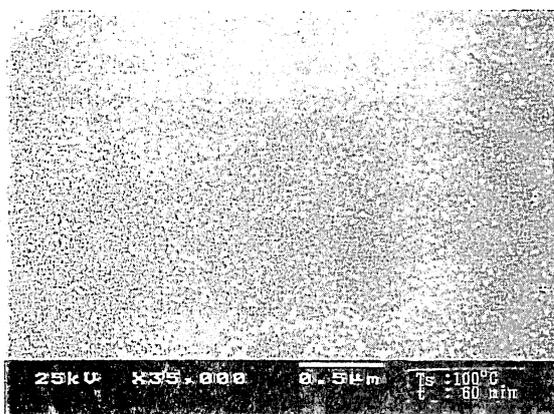


図 4-3-1 雲母基板の上に作製された試料 1 の SEM 像

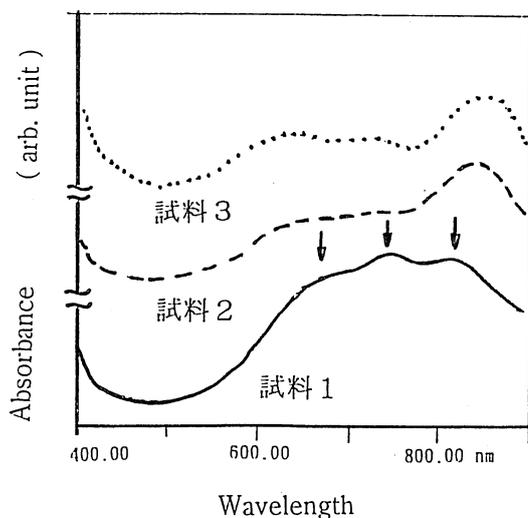


図 4-3-2 雲母基板の上に作製された各試料の UV・VIS スペクトル

雲母基板の上に堆積された VOPc 薄膜の相 I、相 II の構造を図 4-3-3 に示す⁹⁾。

図 4-3-4 は XRD 装置で測定された試料 1、2 および 3 の XRD スペクトルを示す。

2θ : 7.5、8.83、17.68 および 26.85° に回折ピークが認められた。

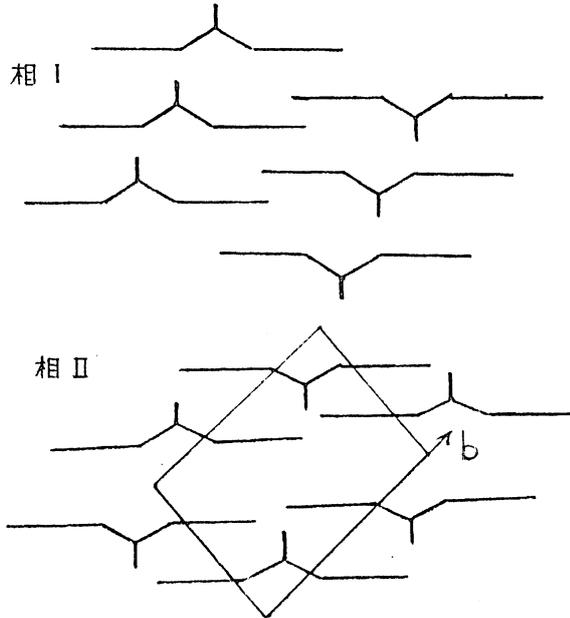


図 4-3-3 雲母基板上的 VOPc 薄膜の相構造

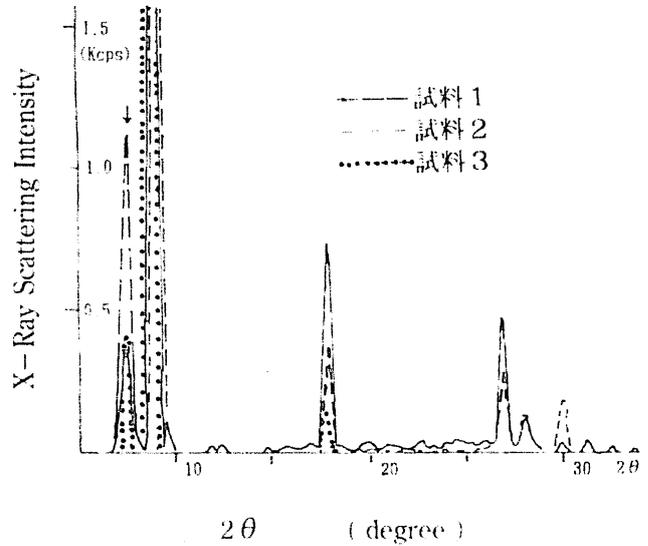


図 4-3-4 試料 1,2 および 3 の XRD スペクトル

雲母単独の XRD スペクトルには 2θ : 8.83、17.68 および 26.85° に回折ピークが存在するが、 2θ : 7.5° に出現する回折ピークは雲母単独の XRD スペクトルには認められない。したがって、 2θ : 7.5° (格子面間隔 : 1.16nm) に出現する回折ピークは雲母基板の上に堆積された VOPc 薄膜に関係した回折ピークであると考えられる。これは相 I、相 II が b 軸方向に 1.2nm の間隔で雲母基板の上に堆積することを意味している。試料 1 の UV・VIS スペクトルにおいて、680nm と 740nm の波長領域で吸収ピークが観測されたこと、C. H. Griffiths らによれば、基板温度が室温のガラス基板の上に作製された VOPc 薄膜中の分子が相 I の状態では、ガラス基板に対して平行配向することを示していることから、雲母基板上的 VOPc 薄膜中の相 I では、VOPc 分子が 1.2nm の間隔で基板に対して平行配向していることを示唆している。他方、相 II の状態では、VOPc 分子が三斜晶構造をとることが指摘されており、VOPc 単結晶の三

斜晶では $a : 1.203\text{nm}$ 、 $b : 1.257\text{nm}$ 、 $c : 0.890\text{nm}$ 、 $\alpha : 96.04^\circ$ 、 $\beta : 94.80^\circ$ 、 $\gamma : 68.20^\circ$ を持っている¹⁰⁾。これは図 4-3-5 に示す VOPc 粉末の XRD パターンと比較することにより、 $2\theta : 7.5^\circ$ の回折ピークは雲母基板上的 VOPc 結晶の(010)面からの回折ピークに帰属させることができる。したがって VOPc 単結晶の三斜晶の $b : 1.2571\text{nm}$ と比較的良い一致を示す。それゆえ、雲母基板上的 VOPc 薄膜中の相 II 状態では、VOPc 分子が基板に対して 1.2nm の間隔で存在し、相 I に比べ相 II の格子の分子密度が異なること、さらに VOPc 分子が雲母基板に対して平行配向していることが示唆された。

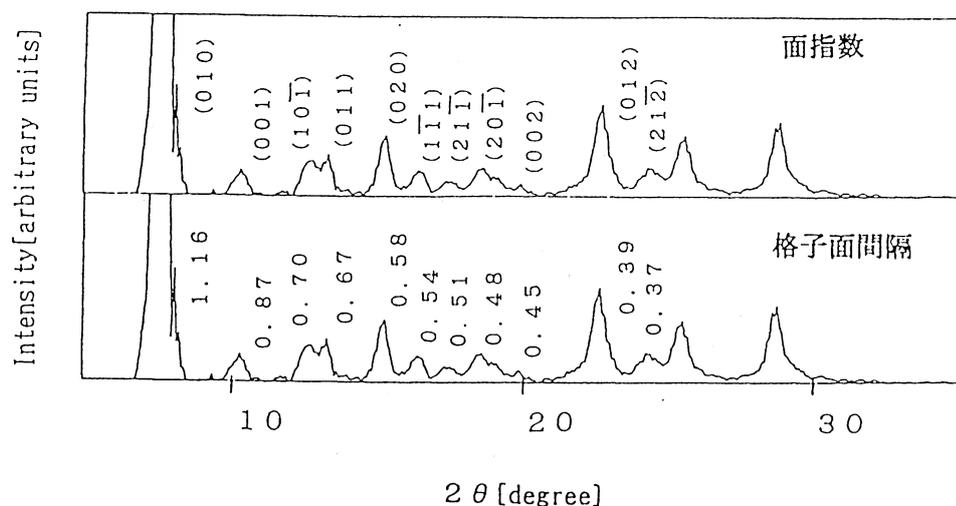


図 4-3-5 VOPc 粉末の XRD スペクトル

図 4-3-6 に試料 2 の SEM 像を示す。試料 1 と異なりニードルタイプの結晶が観測され、これらニードルタイプの結晶は三軸配向を示すことが観測される。図 4-3-2 における試料 2 中の UV・VIS スペクトルは Q バンド領域の吸収ピークが 810nm から 850nm へシフトしていることを示す。また、図 4-3-4 中の試料 2 の $2\theta : 7.5^\circ$ における回折ピークが試料 1 の回折ピークより大きいこと、さらに、ニードルタイプの結晶が試料 1 の結晶より成長していることを考えあわせると、試料 2 が試料 1 の吸収ピークに比べ長波長側へシフトすることは、格子のパッキング密度(三斜晶)が増加することに起因している可能性がある。

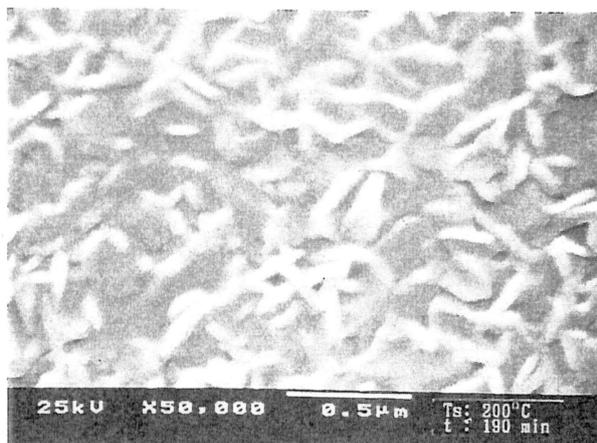


図 4-3-6 雲母基板の上に作製された
試料 2 の SEM 像

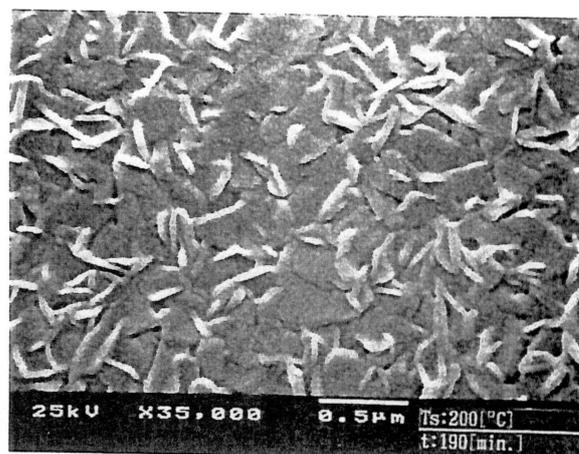


図 4-3-7 ガラス基板の上に作製された
試料 2-G の SEM 像

図 4-3-7 にガラス基板の上に作製された VOPc 薄膜の SEM 像を示す。図 4-3-6 と図 4-3-7 の SEM 像の比較より、同じ蒸着条件でもガラス基板の上に作成された VOPc 単結晶より雲母基板の上に作製された VOPc 単結晶のほうが大きく、かつ、配向性に優れていることが分かる。これは、雲母基板の上の大きな VOPc 単結晶から大きな三次非線形光学強度を生ずることを示唆しているものと思われる。

図 4-3-8 に試料 3 の SEM 像を示す。試料 2-G、試料 2 に比べ多くのニードルタイプの結晶が観測される。図 4-3-2 中の試料 3 における UV・VIS スペクトルは Q バンド帯における吸収ピークの波長は 850nm を示す。これは、ニードルタイプの結晶が試料 2 と同じ構造を持つことを意味している。図 4-3-4 中の XRD スペクトルより $2\theta : 7.5^\circ$ における試料 3 の回折ピーク強度が、試料 2 の回折ピーク強度より小さいことを示す。これは、雲母基板の上での単結晶は、試料 2 に比べ試料 3 の方が結晶成長していることから考えて、 $2\theta : 7.5^\circ$ における回折ピークの強度は増大することが考えられる。しかし、試料 2 と試料 3 の XRD スペクトルを測定する際に試料の測定場所を変えるだけで $2\theta : 7.5^\circ$ における回折ピークの強度は増減する。このことは、雲母基板の上に作製された VOPc 単結晶の密度が均一でないことを物語っている。この不均一性が $2\theta : 7.5^\circ$ における回折ピーク強度が試料 2 に比べ試料 3 で小さくなった原因であることが考えられる。

以上の結果から、雲母基板に作製された VOPc 薄膜の基板温度と蒸着時間を変えることにより、Ts : 100°C、t : 60 分で作製された VOPc 薄膜は相 I が支配的な微結晶よりなる不連続膜を形成し、Ts : 200°C、

t : 190 分で作製された VOPc 薄膜では、相 II が支配的な単

結晶よりなる不連続膜を形成する。Ts : 300°C、t : 240 で作製された VOPc 薄膜は Ts : 200°C、t : 190 分で作製された VOPc 単結晶より成長が促進される。これらは、三次非線形光学強度が非線形光学材料の膜厚の二乗に比例することを考慮すると、図 4-3-6 と図 4-3-7 の比較から VOPc/ガラスの組み合わせに比べ、VOPc/雲母の組み合わせで作製された VOPc 薄膜の方が配向性に優れ、かつ大きな単結晶が得られることから、大きな三次非線形光学強度を持つことが期待される。

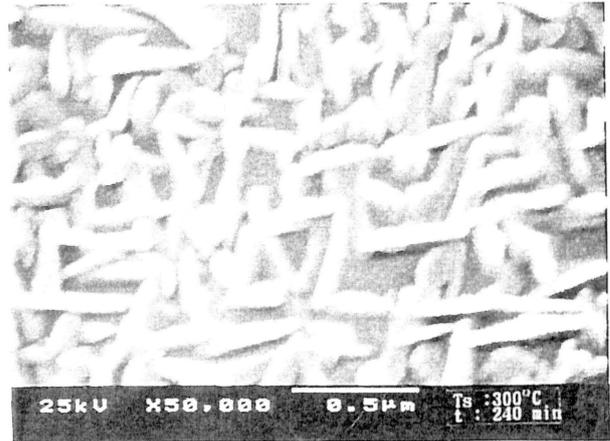


図 4-3-8 雲母基板に作製された
試料 3 の SEM 像

4-3-2 KBr 基板に作製された VOPc 薄膜

図 4-3-9 に VOPc 粉末 (A)、KBr 単独 (V)、試料 4 (D) の XRD スペクトルを合わせて示す。KBr 単独 (V) および試料 4 (D) の XRD スペクトルには $2\theta : 27^\circ$ (格子面間隔 : 0.33nm) に回折ピークが見られる。この回折ピークは VOPc 粉末 (A) の XRD スペクトルには認められない。さらに、試料 4 (D) の回折強度が KBr 単独 (V) の回折強度に比べ強く現われている。このことは、KBr 基板上(001 面)に作製された VOPc 薄膜中の VOPc 分子が 0.33nm の間隔で C 軸方向に堆積していることを意味している。また、Tada ら²⁾ や Hoshi ら³⁾ の報告と VOPc 分子の径等を考慮に入れて考えると、KBr 基板に作製された VOPc 薄膜中の分子が KBr 基板に対して平行配していることが考えられる。一方、試料 5~12 の XRD スペクトルも、試料 4 の XRD

スペクトルと同様な回折パターンが観測された。

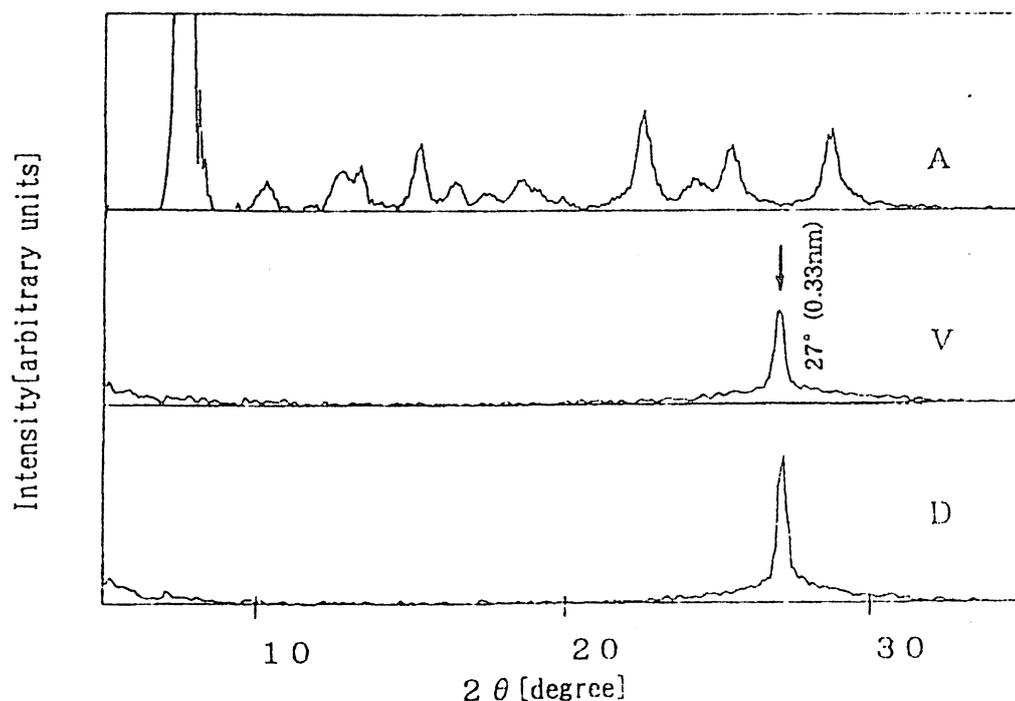


図 4-3-9 VOPc 粉末 (A)、KBr 単独 (V)、試料 4 (D) の XRD スペクトル

これらのことから、KBr 基板の上に作製された VOPc 単結晶中の VOPc 分子は基板に対して平行配向していることが示唆された。

図 4-3-10 に試料 4 の SEM 像を示す。薄膜が微結晶よりなり、かつ、連続膜であることを示す。

作製された VOPc 薄膜の VOPc 分子が基板に平行配向することを FT-IR スペクトルより確かめた。試料 5、8、11、14 の FT-IR スペクトルを図 4-3-11 に示す。FT-IR スペクトルは試料に対して赤外線ビームが垂直に入射するように配置 (透過法) して測定を行った。そのため、基板に平行な方向の分子振動のみが観測されることになる。VOPc 分子の V-O の伸縮振動が 1000cm^{-1} に存在する。しかし、図 4-3-11 に示すように、いずれの条件で作製された試料の FT-IR スペクトルにも 1000cm^{-1} の波数において吸収ピークは観測されていない。このことは、VOPc 分子が基板に対して平行配向していることを意味するものである。

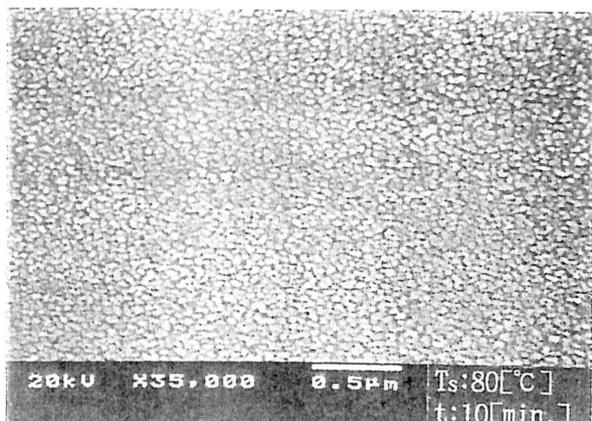


図 4-3-10 KBr 基板の上に作製された試料 4 の SEM 像

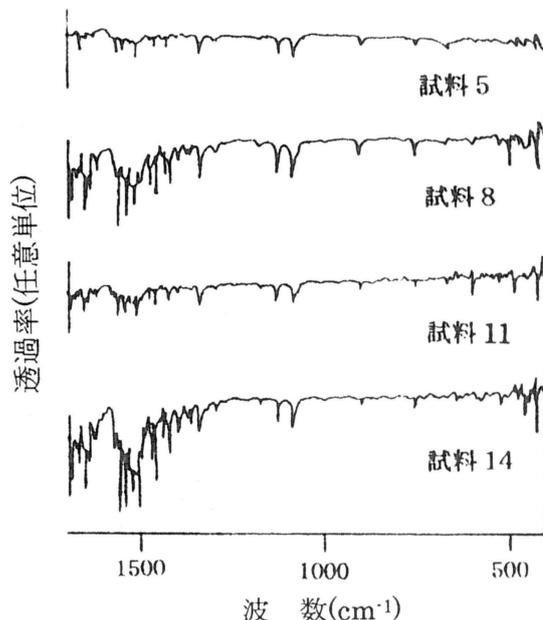


図 4-3-11 KBr 基板の上に作製された試料 5、8、11、14 の FT-IR スペクトル

図 4-3-12 に基板温度 80°C で作製された試料 4、5、6 の UV・VIS スペクトルを示す。Hoshi ら⁴⁾によると、エピタキシー成長した薄膜の UV・VIS スペクトルは 810nm の波長で最大の吸収ピークを示す。このことと試料 4 が 810nm に吸収ピークを持つことから、試料 4 はエピタキシー成長した薄膜であることが理解できる。エピタキシー成長した単一平方格子(3 x 3 R45°)を図 4-3-13¹¹⁾示す。

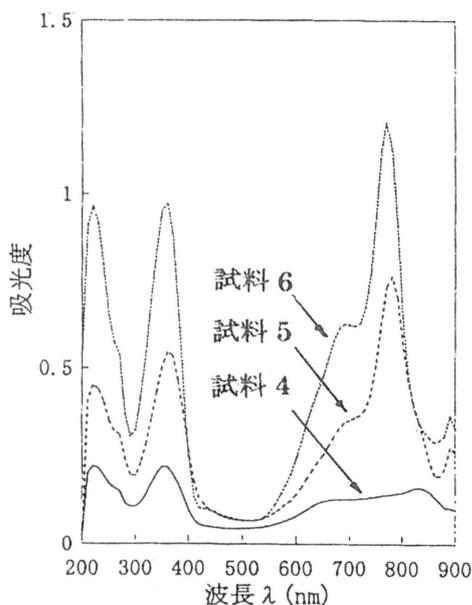


図 4-3-12 KBr 基板の上に作製された試料 4,5,6 の UV・VIS スペクトル (Ts:80°C)

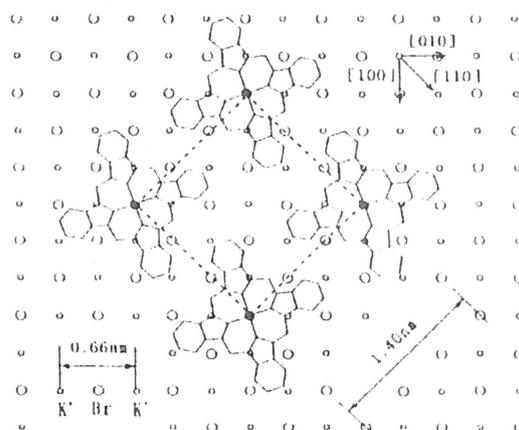


図 4-3-13 KBr 基板の上に堆積された単一平方格子(3 x 3 R45°)

試料 5 の UV・VIS スペクトルは Q バンド帯領域において 810nm 付近の吸収が減少し、780nm 付近に吸収の最大を示す。このことは、Hoshi ら⁴⁾の報告を考慮して、試料 5 の結晶成長がエピタキシー成長からバルク単斜晶の成長へと変化したことが示唆される。このことは、蒸着時間の増加に伴い膜厚（蒸着量）が増加したために、薄膜表面の VOPc 分子と KBr 基板との相互作用が小さくなったことに起因するミスフィットのためと考えられる。Ashida ら¹²⁾の提唱している単斜晶構造のモデル図を図 4-3-14 に示す。

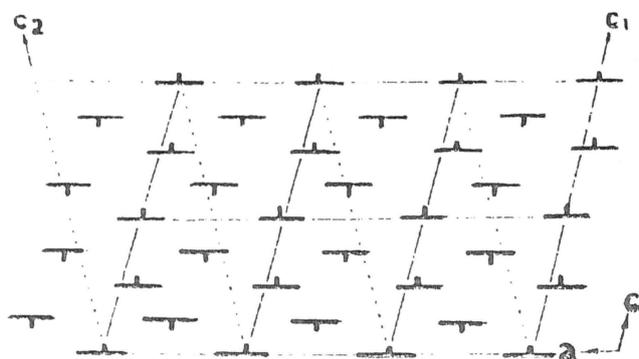


図 4-3-14 単斜晶構造のモデル図

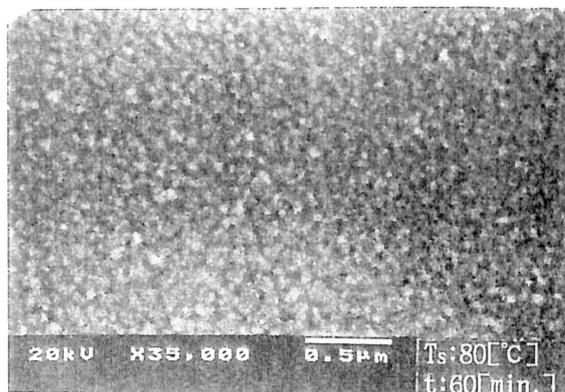


図 4-3-15 KBr 基板上に作製された試料 5 の SEM 像

図 4-3-15 に試料 5 の SEM 像を示す。この像より膜の微結晶（グレイン）が成長し、不連続性膜であることが分かる。微結晶が試料 4 に比べて大きくなっている。これは長時間蒸着することによって、基板上的 VOPc 分子が分子間力によって結晶成長を促進しているためと考えられる。

試料 6 の SEM 像を図 4-3-16 に示す。試料 5 の SEM 像と比較すると微結晶がさらに成長していることが分かる。図 4-3-12 より、試料 5 と試料 6 の UV・VIS スペ

クトルが同一パターンを示していることから、試料 6 も試料 5 と同様に単斜晶が支配的であることを示している。

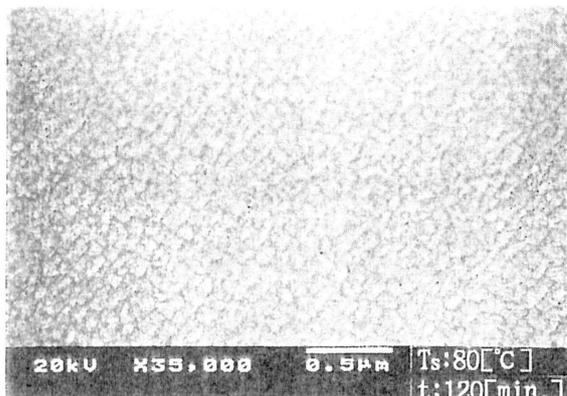


図 4-3-16 KBr 基板上に作製された
試料 6 の SEM 像

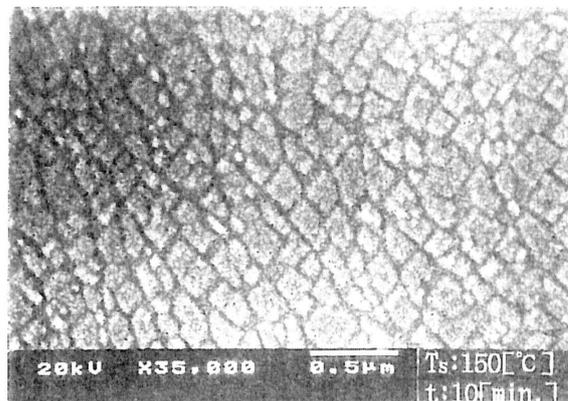


図 4-3-17 KBr 基板上に作製された
試料 7 の SEM 像

図 4-3-17 に試料 7 の SEM 像を示す。基板温度を 150°C と高くしたため、基板温度が 80°C で作製された試料で見られる単結晶よりも結晶自体は成長し、不連続膜を形成していて配向には規則性が認められなかった。

基板温度 150°C で作製された試料 7、8、9 の UV・VIS スペクトルを図 4-3-18 に示す。試料 7 の UV・VIS スペクトルには 780nm の波長で吸収ピーク、810nm の波長で吸収の肩が見られる。このことは、試料 7 の結晶が単斜晶とエピタキシー成長した結晶で形成されていることを示唆するものである。すなわち、KBr 基板上に VOPc 分子の初期堆積過程がクーロン力に依存し、結晶の成長にともない基板のクーロン力が弱まり、分子間力と熱エネルギーの相互作用によって分子が堆積し、基板と分子間でミスフィットが生ずるため単斜晶の結晶形態を取るものと考えられる。

図 4-3-19 に試料 8 の SEM 像を、試料 9 の SEM 像を図 4-3-20 にそれぞれ示す。試料 8 の SEM 像からは、各結晶が 0.2 μm 平方に成長し、かつ、一軸に配列していることが確認できる。

試料 7 に比べ蒸着時間が長いことから、結晶境界が明確に現われ、結晶形状が $3 \times 3 R45^\circ$ のエピタキシー成長していることを示唆している。また、図 4-3-18 より、試料 8 の UV・VIS スペクトルにおいて、780nm の波長で吸収ピーク、810nm の波長に肩を示しており、吸収のピークと肩の比が試料 7 の 1.6 倍に増加している。長時間蒸着による分子移動により、単斜晶が一部エピタキシー成長したためと考えられる。

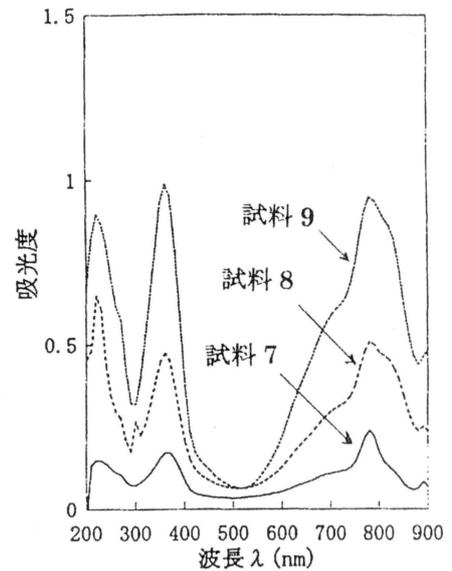


図 4-3-18 KBr 基板の上に作製された試料 7,8,9 の UV・VIS スペクトル (Ts: : 150°C)

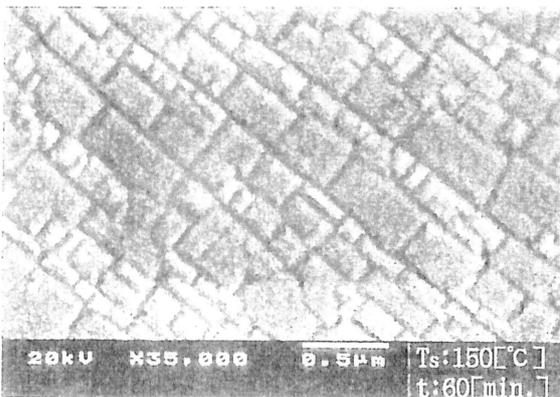


図 4-3-19 KBr 基板の上に作製された試料 8 の SEM 像

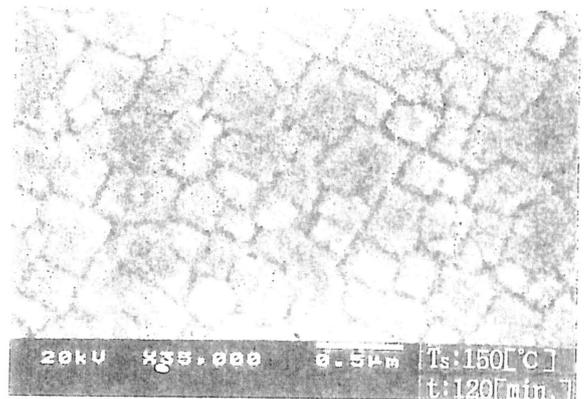


図 4-3-20 KBr 基板の上に作製された試料 9 の SEM 像

図 4-3-20 に試料 9 の SEM 像を示す。SEM 像からは $0.5 \mu m$ 平方程度の結晶が形成され、一軸配列に乱れが観測される。この配列の乱れは、さらに蒸着時間を長くしたため、結晶の基板方向への成長が境界によって乱されるためと考えられる。

試料 9 の UV・VIS スペクトルにおける吸収ピークと肩の比が試料 8 と同程度であることから、結晶成長は試料 8 と同様な過程であると考えられる。

図 4-3-21 に試料 10 の SEM 像を示す。図より $0.2\mu\text{m}$ 平方程度の種結晶が離散的に存在し、配列には規則性は認められない。基板温度が 200°C と高温であることから、基板上の分子移動が早いために種結晶（アイランドクリスタル）の成長が離散的に生ずるものと考えられる。

図 4-3-22 には基板温度 200°C で作製された試料 10、11 および 12 の UV・VIS スペクトルを示す。試料 10 の吸収は 810nm の波長において支配的であり、種結晶がエピタキシー成長していることを示すものと考えられる。

試料 11 の SEM 像を図 4-3-23 に、AFM 像を図 4-3-24 にそれぞれ示す。試料 11 の SEM 像より、単結晶の大きさが $1 \times 1 \times 0.1\mu\text{m}^3$ に成長し、

$3 \times 3 \times \text{R}45^\circ$ タイプの結晶形状を示す。

また、UV・VIS スペクトルから 810nm の波長で吸収が支配的であり、かつ、

分子移動に伴い基板と分子のミスフィットがなくなり、試料 11 の単結晶がエピタキシー成長をしていることを示している。また、膜厚は AFM 像より見積もられた。

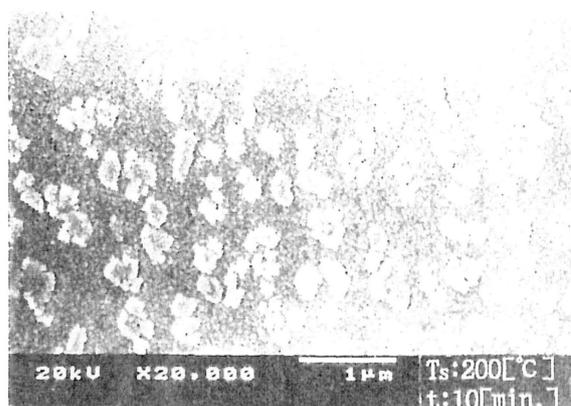


図 4-3-21 KBr 基板上に作製された試料 10 の SEM 像

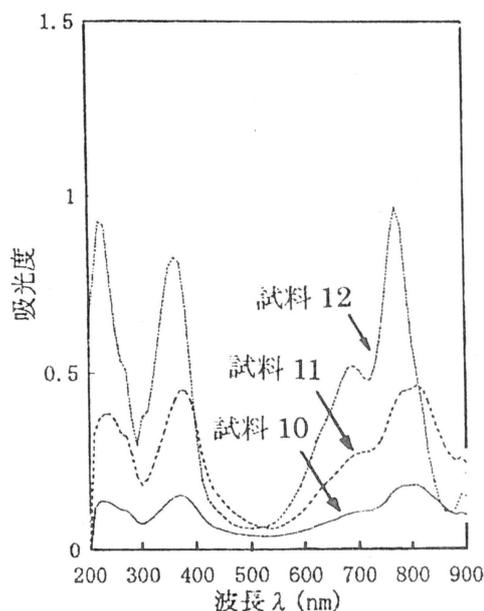


図 4-3-22 KBr 基板上に作製された試料 10,11,12 の UV・VIS スペクトル

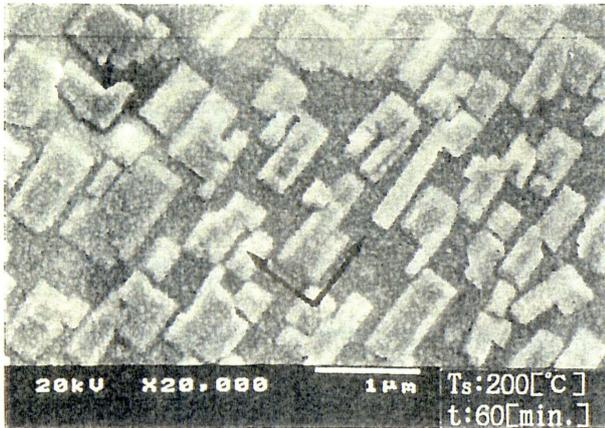


図 4-3-23 KBr 基板の上に作製された
試料 11 の SEM 像

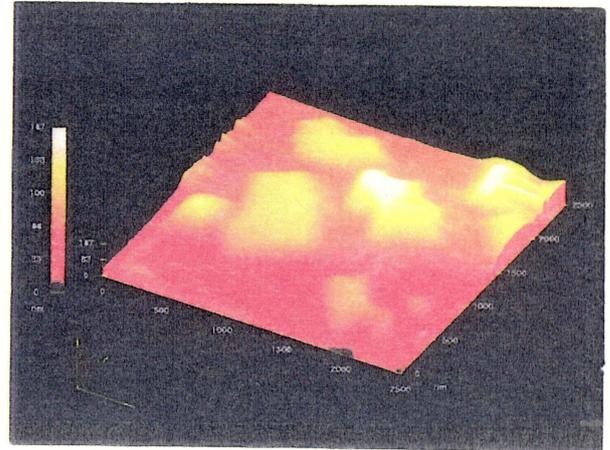


図 4-3-24 KBr 基板の上に作製された
試料 11 の AMF 像

試料 12 の SEM 像を図 4-3-25 に示す。図から明らかなように、結晶と結晶間境界より構成された膜の形状が見られる。試料 12 の UV・VIS スペクトルから分かるように、810 nm の波長での吸収が消え、780nm の波長における吸収が支配的である。このことは、蒸着時間が 120 分と長いことから、試料 11 に比べ結晶の基板方向への成長が促進され、単結晶と単結晶の結晶間境界で単結晶の成長が抑制される。そのため、単結晶が歪を受けることが考えられ、これが基板と分子の

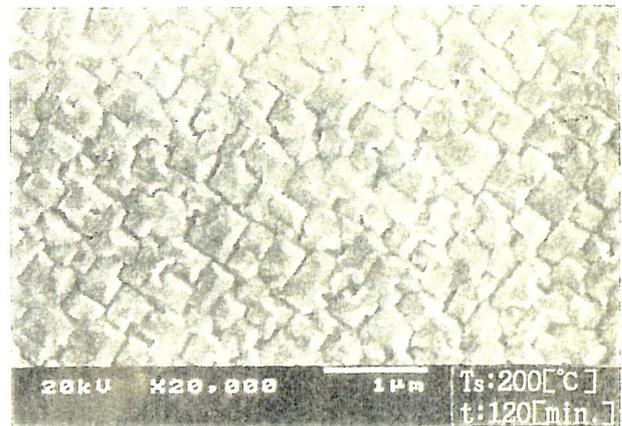


図 4-3-25 KBr 基板の上に作製された
試料 12 の SEM 像

ミスフィットを生ずる原因となり、780nmの波長における吸収が支配的となって単斜晶の結晶成長を生ずると考えられる。

図 4-3-26 は試料 13 の SEM 像を示す。図より、結晶は $1\mu\text{m}$ 平方の大きさまでに成長し、かつ、単結晶が離散的に存在していることが認められる。これは、試料 12 に比べさらに基板温度が高くなっているために基板上の分子移動が容易で、単結晶が $1\mu\text{m}$ 平方の大きさに成長した要因となっていると考えられる。

図 4-3-27 に基板温度 250°C で作製された試料 13、14、15 の UV・VIS スペクトルを示す。図より分かることは、試料 13 からは、810nm の波長での吸収が支配的であることが分かる。短時間蒸着であれば、基板温度が 250°C でもエピタキシー成長させることが可能であることを示している。

図 4-3-28 および図 4-3-29 に、試料 14 および試料 15 の SEM 像をそれぞれ示す。

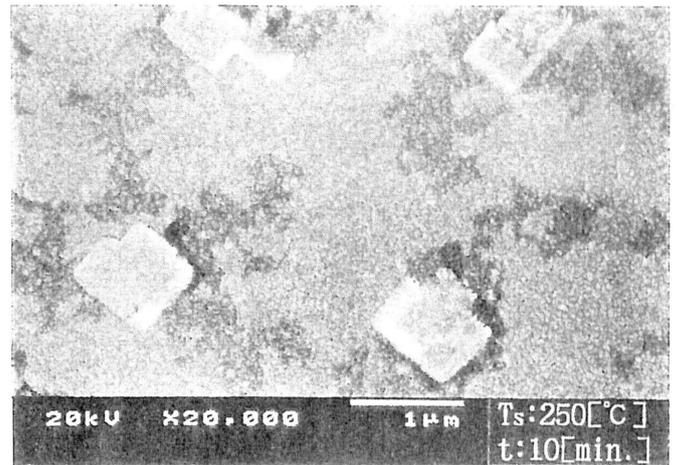


図 4-3-26 KBr 基板上に作製された試料 13 の SEM 像

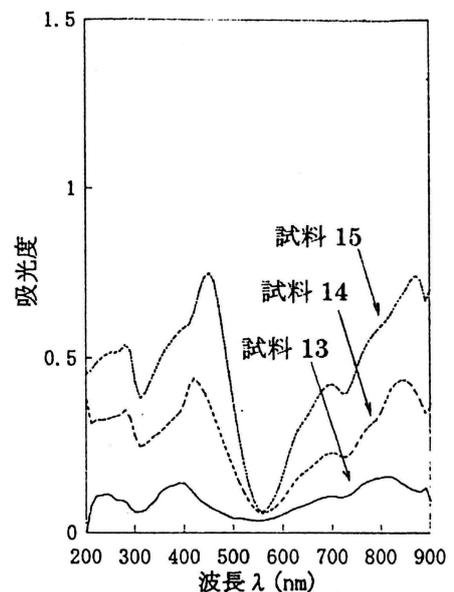


図 4-3-27 KBr 基板上に作製された試料 13,14,15 の UV・VIS スペクトル

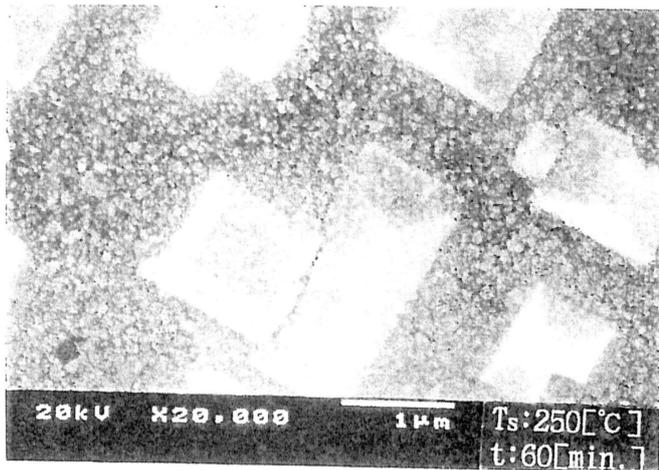


図 4-3-28 KBr 基板上に作製された
試料 14 の SEM 像

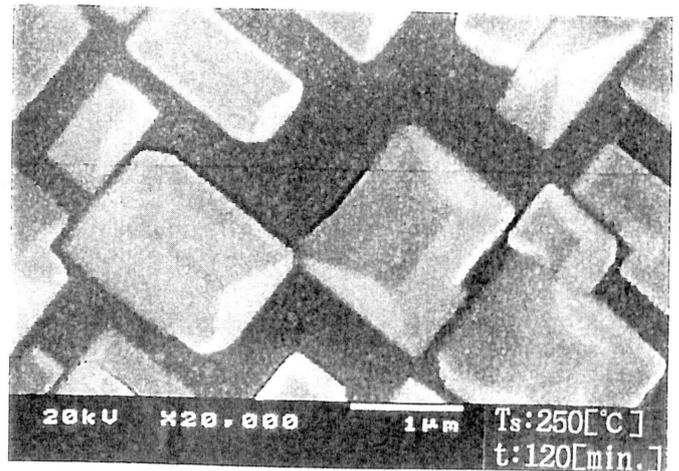


図 4-3-29 KBr 基板上に作製された
試料 15 の SEM 像

試料 14 の SEM 像からは単結晶がルーフライクな形状を示し、単結晶のタイプは $3 \times 3 R45^\circ$ であり、そのサイズは $2 \times 1 \times 0.5 \mu m^3$ の大きさであることが見積もられた。また、試料 14 の UV・VIS スペクトルから 780nm の波長における吸収ピークが消え、830nm の波長におけるピークを示す。このことは、分子の重なりが少しでも変化すると、吸収ピークが長波長側にシフトすることが知られていること、B バンド帯の波長における吸収ピークが結果として長波長側にシフトしていることから考えて、エピタキシー成長が 250°C という高温基板の影響を受けて乱されたためと、相転移が考えられる。

試料 15 の SEM 像より、単結晶がルーフライクな形状を、その結晶のタイプは $3 \times 3 R45^\circ$ を示している。この結晶サイズは $1.2 \times 1.2 \times 0.25 \mu m^3$ の大きさであることが見積もられた。また、その UV・VIS スペクトルから、860nm の波長で吸収ピークが見られ、上記の考えを基にして考えると、エピタキシー成長がやや乱されている可能性と、相転移が考えられる。XRD、UV・VIS スペクトル等の結果から、分子が基板に 0.33nm の間隔で堆積していること、結晶形状は $3 \times 3 R45^\circ$ タイプであることから、相転移に基づく吸収ピークのシフトが考えられる。

これまで考察してきた VOPc 薄膜の結晶構造における基板温度と蒸着時間に対し

る結晶構造の変化を図 4-3-30 にまとめて示した。

基板温度(T_s)が 80°C 、蒸着時間 (t) が 10 分で VOPc 薄膜はエピタキシー成長し、蒸着時間が長いときは単斜晶構造で成長する。一方、 T_s が 150°C 、 t が 10 分では準エピタキシー成長、 t が 60、120 分では基板温度による分子運動により、基板と分子のミスフィットが小さくなりエピタキシー成長に近づいてくる。 T_s が 200°C 、 t が 10、60 分ではエピタキシー成長、 t が 120 分では基板の温度による基板上的分子移動によって基板面と分子のミスフィットが生ずる。そのため、VOPc 薄膜は単斜晶構造に成長する。 T_s が 250°C 、 t が 10 分でエピタキシー成長、 t が 60、120 分では基板の温度による分子移動が原因で基板面と分子のミスフィットが生じ、VOPc 単結晶の相転移が生ずることが示唆された。変化図ではエピタキシー成長以外は全て歪層成長として示した。

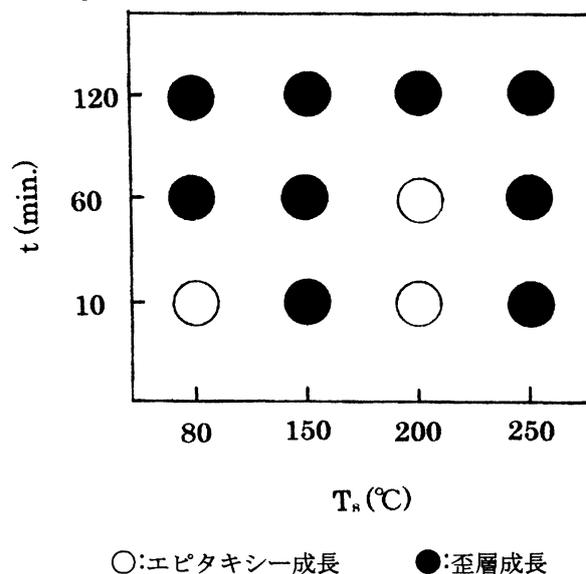


図 4-3-30 VOPc 薄膜の基板温度と蒸着時間に対する結晶構造

4-5 まとめ

本研究は光学応用への基礎的研究として取り組んだ。非線形光学材料において、レーザー光入力に対する出力の二次、三次高調波発生が膜厚の二乗に比例することから、大きな VOPc 単結晶を作製することが重要になってくる。そこで、分子線エピタキシー(MBE)装置によって二次、三次非線形光学定数の大きな VOPc 単結晶を KBr 基板、雲母基板上に作製した。その作製された薄膜の形態、結晶評価を検討した。熱安定性に優れた VOPc 薄膜の結晶評価を XRD、SEM および AMF で行い、結晶形態の評価を UV・VIS スペクトル、FT-IR スペクトルより行った。その結果、以下のようなこ

とがわかった。

(1) 雲母基板上に作製された VOPc 薄膜は、基板温度を変化させると相転移することが分かった。すなわち、基板温度が 100°C のとき相 I 構造を、基板温度が 200°C、300°C のとき相 II 構造を形成した。

(2) KBr 基板上に、基板温度 80°C、蒸着時間 10 分で作製された VOPc 薄膜はエピタキシー成長し、同一基板温度でも蒸着時間が長く (60、120 分) になると、単斜晶の結晶成長をすることが分かった。また、基板温度が高く (200°C) ても蒸着時間が 60 分のときは、エピタキシー成長した。すなわち、今までに報告されている基板温度 80°C 以下の条件でなくてもエピタキシー成長することが分かった。このことは、基板温度が高いために基板上の VOPc 分子が蒸着中に移動し、エピタキシー成長された結晶を形成することを意味する。

(3) XRD、AMF、SEM による VOPc 薄膜の構造評価より、大きさが $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ のエピタキシー VOPc 単結晶を得た。

参考文献

- 1) M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, A. F. Garito, and H. Sasabe : Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 8B, L1486(1991)
- 2) H. Tada, K. Saiki, and A. Koma : Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 8B, L30(1991)
- 3) H. Hoshi, and Y. Maruyama : J. Appl. Phys., **69**, 5, 3049(1991)
- 4) H. Hoshi, K. Hamamoto, T. Yamada, K. Kohama, and Y. Maruyama : Jpn. J. Appl. Phys., **33**, L1555(1994)
- 5) 高分子学会高分子表面研究会 : 「高分子表面技術」, 日刊工業新聞社(1990)
- 6) 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)
- 7) S. Ino : Jpn. J. Appl. Phys., **16**, 891(1977)
- 8) C. H. Griffiths, M. S. Walker, and P. Goldstein : Mol. Cryst. Liq. Cryst., **33**, 149(1976)

- 9) 雀部博之 : 「有機フォトニクス」 アグネス承風社(1995)
- 10) F. Ziolo, and C. H. Griffiths : J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2000(1980)
- 11) T. Morioka, H. Tada, and A. Koma : J. Appl. Phys., **73**, 2207(1993)
- 12) Y. Ueda, H. Yamaguchi, and M. Ashida : Proc. 2nd Int. Symp. Chemistry of Function Days, **2**, 2258(1992)

第5章 バナジルフタロシアニン単結晶の非線形光学定数

5-1 緒言

光コンピュータおよび生化学等の分野において、近年、超薄膜化技術の進歩によって、小型化、軽量化および高機能化の目覚ましい発展が期待されている。そのなかで、分子線エピタキシー装置によって作製される非線形光学材料は、電気光学効果の応用面で光スイッチング、光強度変調、光位相変調などの光の性質を制御することが可能であり、次世代の光技術を支える中核材料として重要な役割を果たすことが期待されている。

最近、優れた非線形光学特性を持った有機材料が見出されるようになった。その中でも、二次の非線形性における有機材料の機能は、理論的にも実験的にも他の材料をはるかに凌ぐことが明らかにされ、注目を引くようになっている。二次の非線形性の発現には、分子が中心対称を欠くような集合状態を形成することが必要不可欠である。したがって、分子設計のみならず分子配列の設計も行う必要がある。

MBE法によって作製された非線形光学材料は、レーザの波長を1/2、1/3に変える光-光変換、また、電界によって屈折率が変化する電気光学効果などの機能を有している。このような機能を用いると、赤外線レーザを可視光化することができ、新しいタイプのテレビやディスプレイ装置が可能になる。一方、電気光学効果の応用面では、光スイッチング、光強度変調、光位相変調などの光の性質を制御することが可能になり、光コンピュータのLSIを作成することが可能となってくる。そのためにも、基板上に作製されるVOPc薄膜中の単結晶は大型化する必要がある。

本研究では、MBE法により二次、三次非線形光学定数の大きいVOPcを用い、KBr基板上にVOPc薄膜を作製し、その形態、結晶評価および大きな単結晶の作製と、その非線形性をRHEED、XRD、SEMおよびUV・VISスペクトルの結果より検討した。また、単結晶の非線形光学特性をメーカ・フリンジ法によって検討した。

5-2 試料および実験方法

試料としては第 4 章で用いた VOPc と同様のものであり、その分子構造は第 3 章、図 3-2-1 に示してある。

VOPc は蒸着源セル内で蒸着前処理として 10^{-8} Pa 程度の真空中で予備加熱温度 300°C 、予備加熱時間 2 時間で予備加熱を行った。使用した KBr 基板は使用直前に $10 \times 10 \times 0.5\text{mm}^3$ の大きさにへき開し、基板装着箇所に着し、真空中 150°C で予備加熱を 1 時間行った。VOPc 薄膜の作製にあたり蒸着源温度を 300°C とし、表 5-2-1 に示す蒸着条件で分子線エピタキシー (MBE) 装置により行った。基板温度は第 4 章で、作製された薄膜が、最もエピタキシー成長するという結果が得られていることから 200°C とした。

表 5-2-1 KBr 基板上に作製された各試料の蒸着条件

	基板温度 ($^{\circ}\text{C}$)	蒸着時間 (分)	熱処理時間(分)
試料 1	200	60	0
試料 2	200	60	60
試料 3	200	60	120
試料 4	200	60	180
試料 5	200	120	0
試料 6	200	120	60
試料 7	200	180	60
試料 8	200	180	120
試料 9	200	240	180

試料は MBE 装置で蒸着され、真空中で徐冷された後、熱処理されたものを測定試料とした。熱処理温度は 200°C 一定とし、熱処理時間はそれぞれ所定の時間

真空中で行った。なお、膜厚は UV・VIS 吸収スペクトルの B バンド帯：380nm の吸収ピークより見積もられた¹⁾。そのとき得られた各試料の膜厚は、試料 1、2、3：35nm、試料 4：30nm、試料 5：70nm、試料 6：65nm、試料 7、8：100nm、試料 9：125nm であった。また、非線形光学定数を測定するには、図 5-2-1 に示す装置によって行った。Nd・YAG レーザは出力：455mJ、波長：1,064nm、パルス幅：5nm、繰り返し周波数：10Hz を使用した。入射光を平面波近似するため、焦点パラメータが 3.39nm になるように焦点距離が 150mm の集光レンズを用いた。なお、試料への入射エネルギーを減衰させるために ND フィルタを使用した。

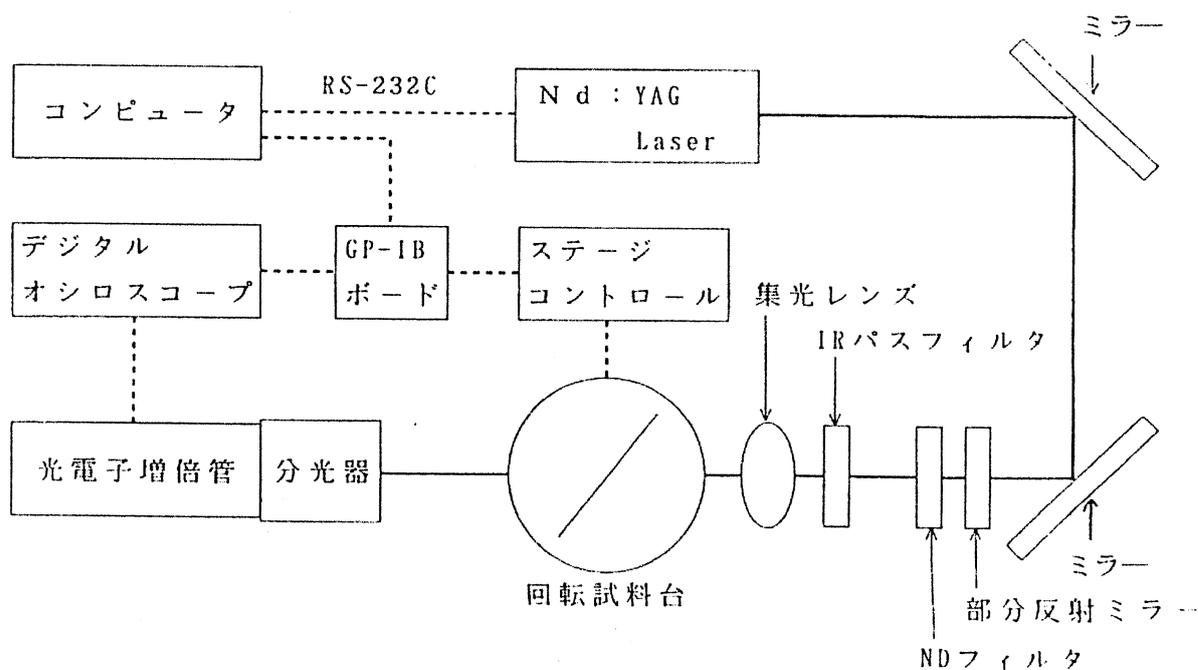


図 5-2-1 回転式メーカ・フリンジ法による測定装置

5-3 実験結果および検討

5-3-1 作製された VOPc 薄膜の評価

5-2 で示した作製法によって得られた VOPc 薄膜、試料 1 の SEM 像を図 5-3-1 に、図 5-3-2 に試料 1 の AMF 像を示す。

また、試料 1、2、3 および 4 の UV・VIS スペクトルを図 5-3-3 に示した。

SEM 像、AMF 像より見積もられた単結晶の大きさは、 $0.45 \times 0.65 \times 0.035 \mu\text{m}^3$ に成長し、長方形の単結晶を示しているのが分かる。これは、正方形の単結晶が寄り集まり、長方形の単結晶に成長した可能性を示唆しているものと思われる²⁾。

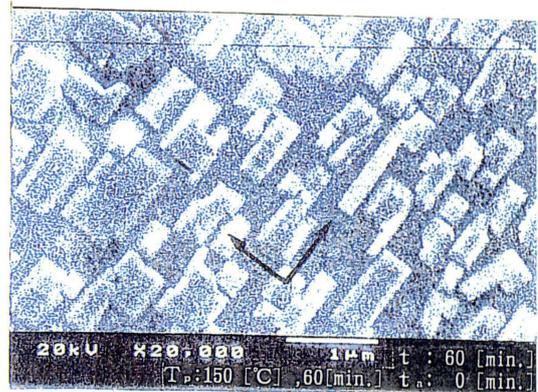


図 5-3-1 試料 1 の SEM 像

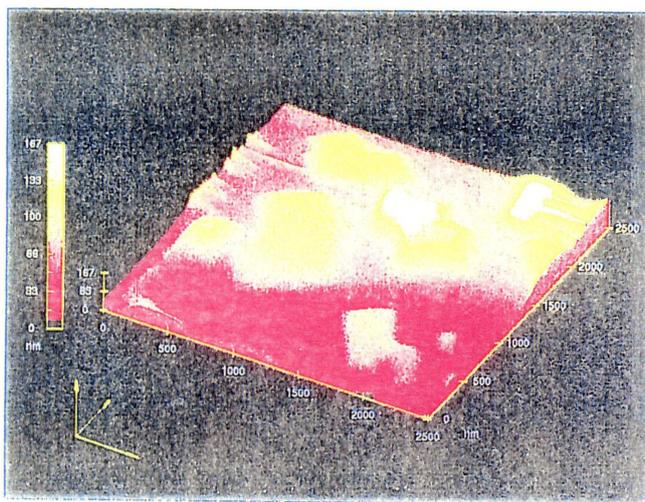


図 5-3-2 試料 1 の AMF 像

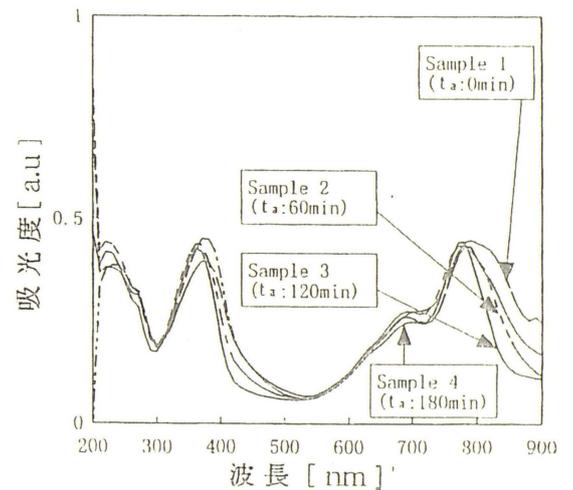


図 5-3-3 試料 1,2,3,4 の UV・VIS スペクトル

図 5-3-3 において試料 1 の吸収スペクトルで Q バンド帯の波長領域で 780nm と 810nm に吸収ピークが認められる。また、図 5-3-4 に示す試料 1 の RHEED パター

ン[基板の(100)方向に入射]の輝線の
間隔(1mm)から、a 軸方向の分子の
配列を計算すると、a 軸の格子間隔
が 1.4nm となりエピタキシー成長
の格子間隔と一致する。このことか
ら、試料 1 の単結晶がエピタキシー
成長していることを示している。

これは、分子移動に伴い KBr 基板と
分子のミスフィットがなくなったた
めと思われる。

試料 2 の SEM 像を図 5-3-5 に、
RHEED パターンを図 5-3-6 に示す。
SEM 像から単結晶の大きさは試料 1

に比べ小さくなり、一軸配向に乱れが認められる。図 5-3-3 中の UV・VIS スペクトルにおいて、試料 2 の Q バンド帯領域 780nm の吸収ピークが支配的であることから、単結晶が単斜晶相に変化したことを示している。また、図 5-3-6 の RHEED パターンにおける輝線の間隔より得られる分子の径が、エピタキシー成長の配列に比べ僅かに長くなっている。これらのことから、試料 2 の単結晶中で熱処理により分子の堆積にミスフィットが生じていることを示唆するものである。

試料 3 の SEM 像を図 5-3-7 に、RHEED パターンを図 5-3-8 に示す。SEM 像から、単結晶の大きさは試料 1 と同程度であるが、単結晶の密度が試料 1 に比べより高密度になっていることが観察される。

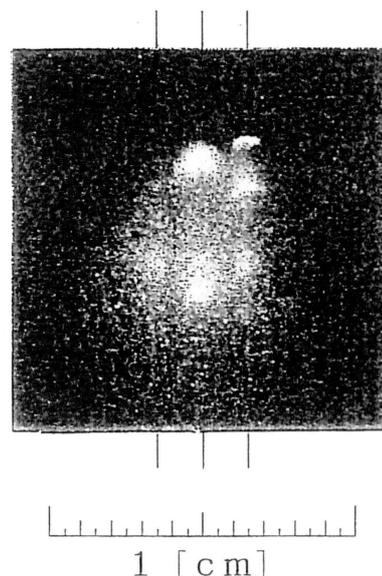


図 5-3-4 試料 1 の RHEED パターン

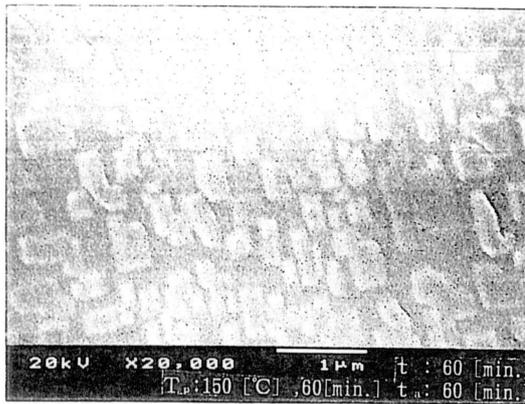


図 5-3-5 試料 2 の SEM 像

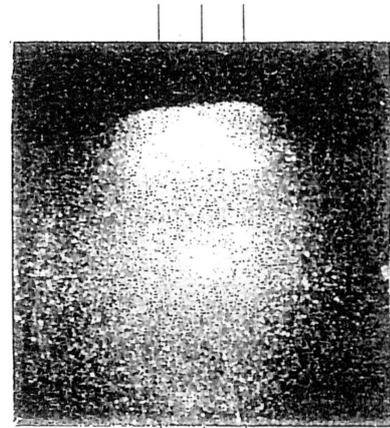


図 5-3-6 試料 2 の RHEED パターン

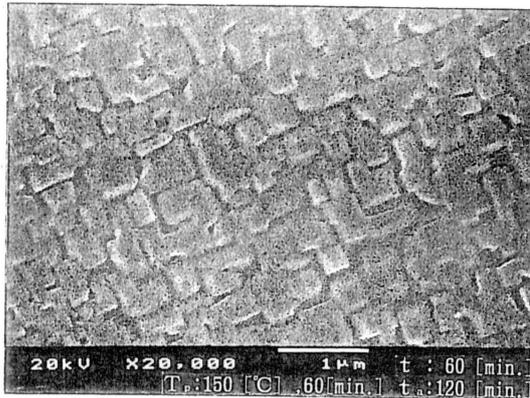


図 5-3-7 試料 3 の SEM 像

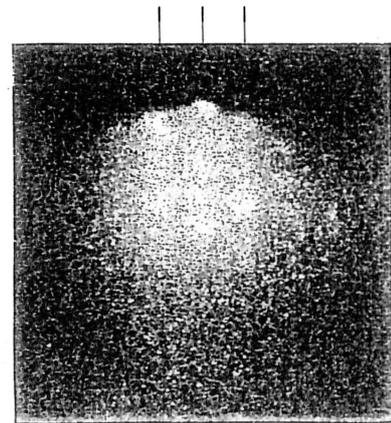


図 5-3-8 試料 3 の RHEED パターン

図 5-3-3 中の試料 3 の UV・VIS スペクトルから、Q バンド帯領域の 780nm の吸収ピークが支配的であること、RHEED パターンの輝線より得られる a 軸の格子間隔が、エピタキシー成長の格子間隔より長くなっていることから考えて、試料 3 の単結晶が試料 2 と同様、単斜晶相より構成されていることを示している。

試料 4 の SEM 像を図 5-3-9 に、RHEED パターンを図 5-3-10 にそれぞれ示す。SEM 像から、試料 4 の単結晶の大きさについては、観測の範囲内で最大 $1 \times 1 \times 0.03 \mu\text{m}^3$ の単結晶が基板上に見られる。試料 4 の UV・VIS スペクトルからは、Q バンド帯領域の 780nm の吸収ピークが支配的であり、また、RHEED パターンからも試

料 2 と同様なことが示され、単結晶が単斜晶相によって構成されていることが示唆された。



図 5-3-9 試料 4 の SEM 像

図 5-3-11 に試料 5 の SEM 像を示す。図より単結晶が高密度で基板上に存在している様子がわかる。また、結晶の界面で結晶の成長が妨げられていることが分かる。

図 5-3-12 に試料 5、6、7 および 8 の UV・VIS スペクトルを示す。試料 5 の UV・VIS スペクトルから Q バンド帯領域で 780nm の吸収ピークが支配的である。これは、

SEM 像に見られるように結晶境界で成長が抑制され、結晶内部にひずみが生じ、結晶が単斜晶に成長したことが考えられる。

図 5-3-13 図、5-3-14 に試料 6 の SEM 像、RHEED パターンをそれぞれ示す。SEM 像より、試料 6 の単結晶の厚さが、試料 1 の厚さに比べ、約 2 倍程度の単結晶に成長しているのが分かる。図 5-3-12 に示した試料 6 の UV・VIS スペクトルから、Q バンド帯領域で 970nm に吸収ピーク、810nm に 970nm の吸収ピークと同程度の

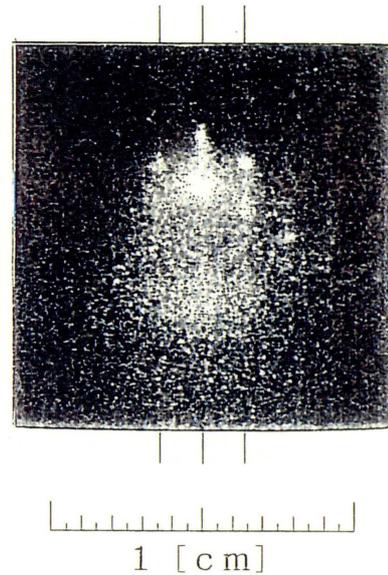


図 5-3-10 試料 4 の RHEED パターン

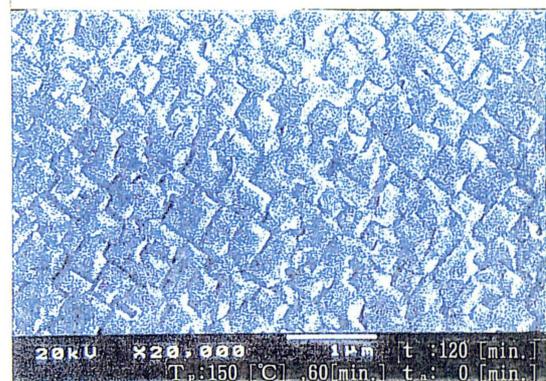


図 5-3-11 試料 5 の SEM 像

肩が存在する。これは、試料6の VOPc 薄膜がエピタキシー成長をしていることを意味している。Hoshi ら¹⁾が KBr(100)基板上にエピタキシー成長させた VOPc 薄膜の膜厚依存性の結果より、約 64nm 以上の膜厚ではエピタキシー成長しないことを報告している。しかし、今回作製された試料6の VOPc 薄膜は 65 nm の厚さでエピタキシー成長していることが示された。

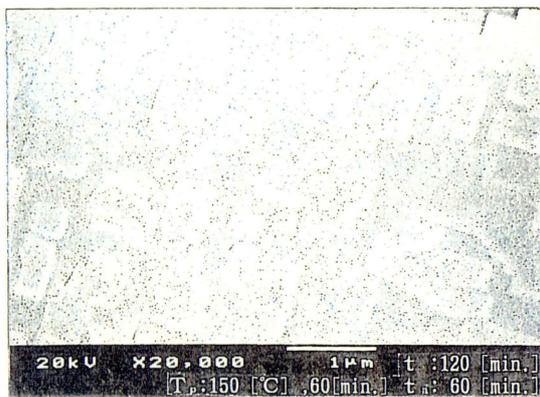


図 5-3-13 試料6の SEM 像

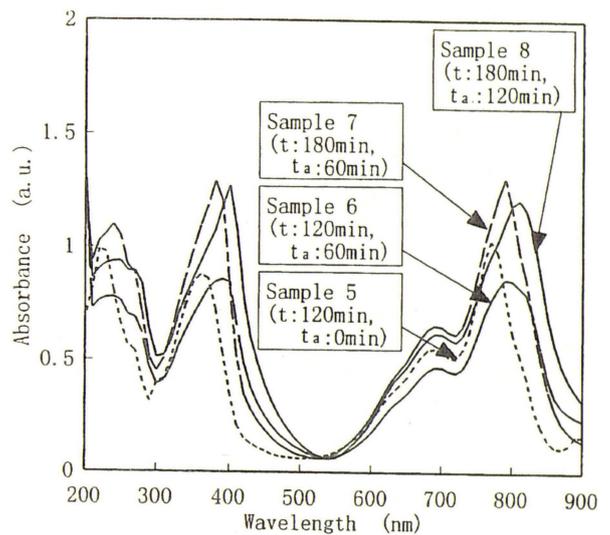


図 5-3-12 試料 5,6,7 および 8 の UV・VIS スペクトル

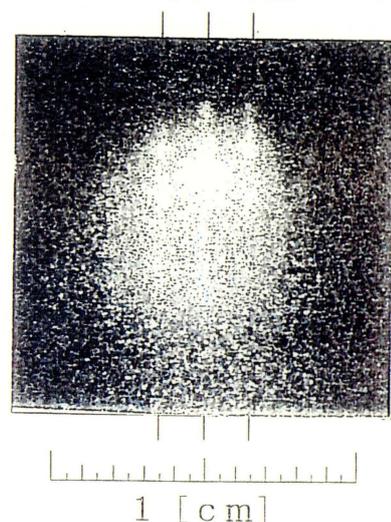


図 5-3-14 試料6の RHEED パターン

このことは、KBr 基板上に作製された VOPc 薄膜の作製条件において、今まで用いられていなかった高温(200°C)基板への蒸着、作製された単結晶を高温(200°C)で熱処理を行った結果である。すなわち、このような条件のもとでは基板上的 VOPc 単結晶内部の VOPc 分子が移動し、VOPc 単結晶内部でのミスフィットが解消されたためと考えられる。このことが膜厚 65nm である試料6の VOPc 薄膜がエピタキシー成長した原因と思われる。また、図 5-3-14 に示された試料6の RHEED パターンの輝線が

ら求められた面間隔から Tada ら⁴⁾の報告と同様な $3 \times 3R45^\circ$ タイプの平方格子の面間隔に一致した。

試料 7 の SEM 像を図 5-3-15 に示す。蒸着時間が 180 分と他の試料に比べ長いいため、1 時間の熱処理を行ってもミスフィットが解消されてなく、単結晶がルーブリック形状を示したものと思われる。図 5-3-12 中の試料 7 の吸収スペクトルから 780nm の波長域に吸収ピークを示すことから、この単結晶が単斜晶相よりなっていることを示している。

図 5-3-16 に試料 7 の RHEED パターンを示す。パターンの輝線の間隔より求めた a 軸方向の分子配列を計算した結果、エピタキシー成長を示す分子の径に比べ長くなる。これはミスフィットにより分子間隔が長くなったためと考えられる。

図 5-3-17 に試料 8 の SEM 像を示す。

単結晶が $5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ に成長していることを示す。このように大きな VOPc 単結晶が成長した過程については、蒸着後、熱処理をすることにより、熱処理中に基板上の VOPc 微結晶がマイグレーションして集まり、単結晶が成長、次に複数の成長した VOPc 単結晶が合併して大きな単結晶に成長したものと考えられる。図 5-3-12 に示す試料 8 の吸収スペクトルにおいて 810nm の波長域に吸収ピークを示す

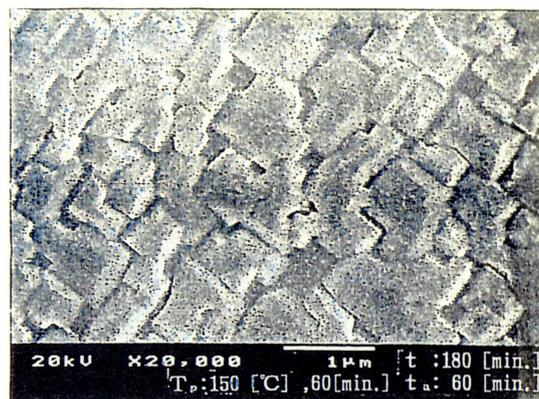


図 5-3-15 試料 7 の SEM 像

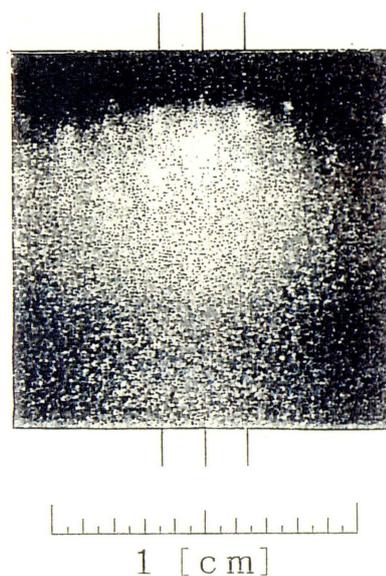


図 5-3-16 試料 7 の RHEED パターン

こと、および 5-3-18 に示す試料 8 の RHEED パターンの輝線の間隔から計算された面間隔が平方格子の面間隔と一致することから試料 8 の単結晶がエピタキシー成長していることを示す。試料 8 のエピタキシー成長過程については、試料 6 と同様な成長過程であると考えることが出来る。

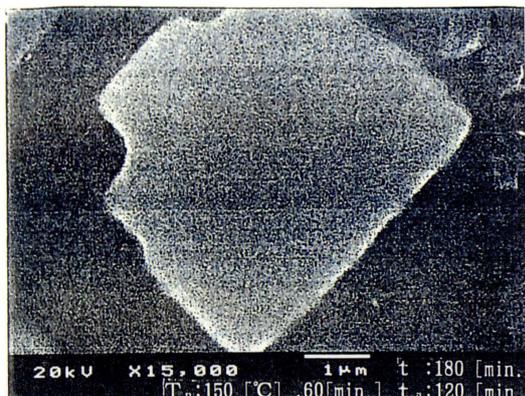


図 5-3-17 試料 8 の SEM 像

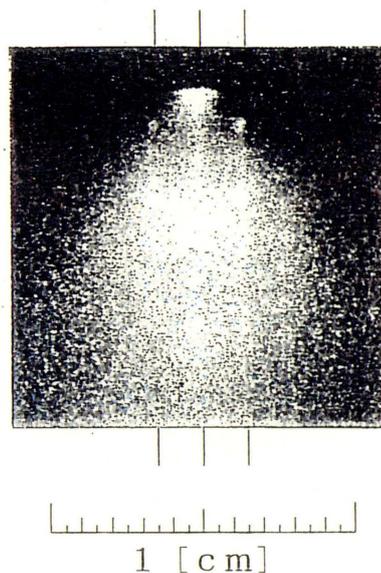


図 5-3-18 試料 8 の RHEED パターン

試料 9 の SEM 像を図 5-3-19 に示す。図からは単結晶が合併し、連続膜に近い形状になっていることを示している。これは作製された VOPc 薄膜を熱処理することによって単結晶が合併し連続膜に近い形状を示すと考えられる。

図 5-3-20 に示す UV・VIS スペクトルから Q バンド帯領域の 790nm に主吸収ピークが存在していることから、薄膜がエピタキシー薄膜に近い準エピタキシー薄膜構造を有することが考えられる。また、試料 9 の膜厚は UV・VIS スペクトルから 0.125 μm と見積もられた。

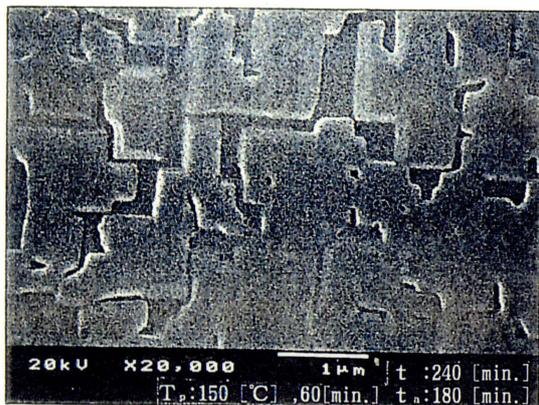


図 5-3-19 試料 9 の SEM 像

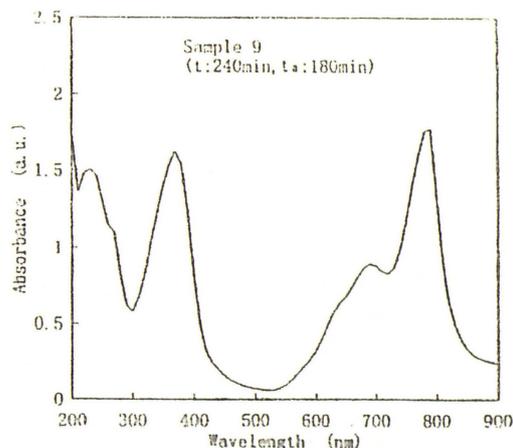


図 5-3-20 試料 9 の UV・VIS スペクトル

5-3-2 VOPc 薄膜の SHG および THG の測定

図 5-3-21 に試料 6 および 7 についてメーカ・フリンジ法によって、P 偏光された

レーザ光入射による P 偏光の二次

高調波強度の入射角依存性を示

す。今までの結果から、試料 6

はエピタキシー単結晶を、試料 7

が単斜晶を示す。試料 6 のエピタ

キシー単結晶は、結晶中の VOPc

分子が分極軸を KBr(100)基板上

の法線方向に揃って配向している³⁾

こと、結晶が 4mm 対称である⁴⁾

ことから、非線形光学定数 d_{33} 、 d_{31}

が二次高調波へ関与していると考えられる⁵⁾。

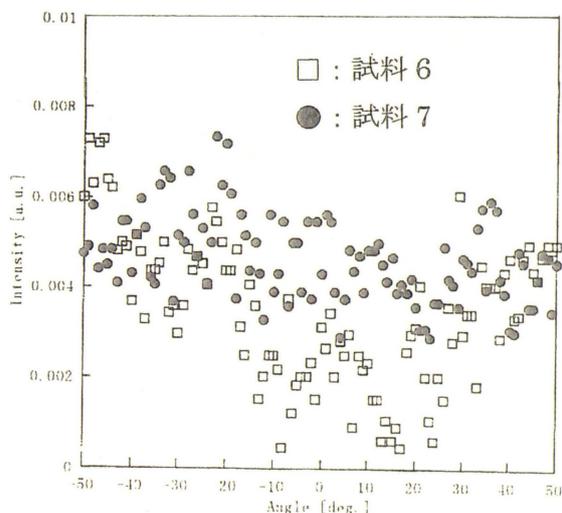


図 5-3-21 試料 6,7 の SHG

単斜晶の SH 強度が入射角依存性を示さないことから、SH の発生が単結晶のバルクではなく、単結晶表面から発生していることが示唆される。試料 7 の単斜晶の関与する d 成分については、VOPc 単結晶の表面近傍で面内配向が存在しなければ SH 光は発生しない。実験事実として SH 光が検出されていることから、表面近傍に乱れが存在し、面内配向が VOPc 単斜晶の表面近傍に存在するためと考えざるを

得ない。図 5-3-21 に示すように SH 強度が角度依存性を示さないことより考えて、面内配向にも乱れが存在するため、非線形光学定数を決定することが出来ない^{6),7)}。エピタキシー単結晶の SH 強度が入射角依存性を示すことから、SH の発生がエピタキシー単結晶の表面だけでなく、エピタキシー単結晶のバルクから発生していることが示唆された。エピタキシー単結晶と単斜晶の結晶構造の違いを考えると、エピタキシー単結晶のバルクと、単斜晶の表面で、SH が主に発生することが理解される。言い換えれば、MNA 単斜晶、エピタキシーVOPc 単結晶が有極性の分子配置（非中心対称性⁷⁾）をとるのに

比べ^{3),8)}、VOPc 単斜晶が無極性の分子配置^{1),9)}中心対称性^{4),9)}をとる。このことは、VOPc 単斜晶がバルクで二次高調波を発生しないと考えられる。したがって、図 5-3-21 に示す試料 7 の VOPc 単斜晶の表面近傍に起因していること、および面内配向が VOPc 単斜晶の表面近傍に存在していることから、VOPc 単斜晶の SH 強度が表面近傍で発生する

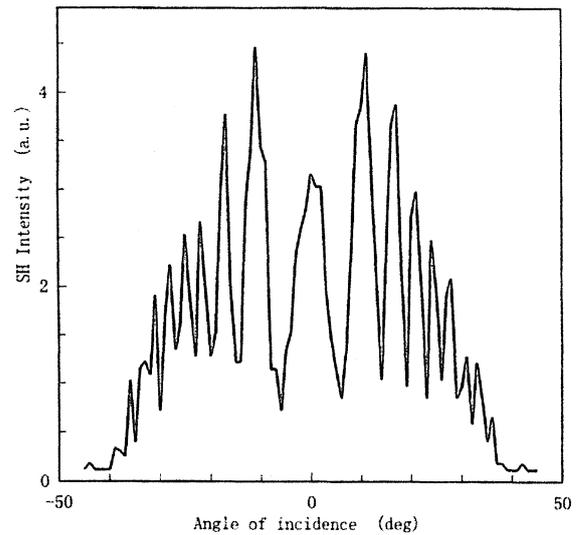


図 5-3-22 Y カット水晶の SHG

ことが分かる⁷⁾。しかしながら、SH 強度が角度依存性を示していない。このことは、面内配向にも乱れが生じたことを示唆する。エピタキシー単結晶と Y カット水晶の SH 強度を比較するために、P 偏光の入射レーザ光による入射角に対する Y カット水晶の SH 強度を測定し、その結果を図 5-3-22 に示す。

作製された VOPc 薄膜をレーザ光線の集光レンズの焦点位置にセットすると、試料が損傷を受けるので、ND フィルタでレーザ光強度を調整し、微調整を焦点位置から試料を離すことによって SH 強度を測定した。Y カット水晶については、Y カット水晶を試料の位置に置くと、TH 強度が検出できないため、Y カット水晶をレ

一ザ光線の集光レンズの焦点位置にセットすることにより測定した。それゆえ試料と Y カット水晶では、集光レンズからの配置距離が異なるため、測定条件を同一にする必要がある。そのため、次式によって位置補正をし、計算を行った。

$$R = \frac{A_2^2 I_m(2\omega)}{A_1^2 I_r(2\omega)} \quad (5 \cdot 3 \cdot 1)$$

ただし、R : Y カット水晶と試料の強度比、 $I_r(2\omega) = 4 / A_1$: 集光レンズの焦点にセットされた Y カット水晶の SH 強度、 $I_m(2\omega) = 0.006 / A_2$: 測定された試料の SH 強度、 $A_1 = 52 \mu\text{m}^2$: 集光レンズの焦点に入射するビームの面積、 $A_2 = 7.14 \times 10^5 \mu\text{m}^2$: 試料に入射するビームの面積をそれぞれ示す。

図 5-3-22 に示す Y カット水晶の SH 強度と VOPc 試料の SH 強度を比較すると、エピタキシー単結晶の SH 強度が Y カット水晶の SH 強度に比べ約 20 倍高い値となった。

図 5-3-23 に試料 6 (エピタキシー薄膜)、7 (単斜晶薄膜) および 9 (準エピタキシー薄膜) の P 偏光の入射レーザー光による、入射角に対する TH 強度を示す。

各試料の膜厚と TH 強度の比から、TH 強度が試料の二乗に比例している結果が得られた。これは、単斜晶がエピタキシー単結晶と同程度の分子パッキング密度を有していることが考えられる。準エピタキシー成長よりなる単結晶 (試料 9) とエピタキシー単結晶 (試料 6) の TH 強度より、 $\chi^{(3)}$ を計算した。 $\chi^{(3)}$ の計算式¹⁰⁾を次式に示す。

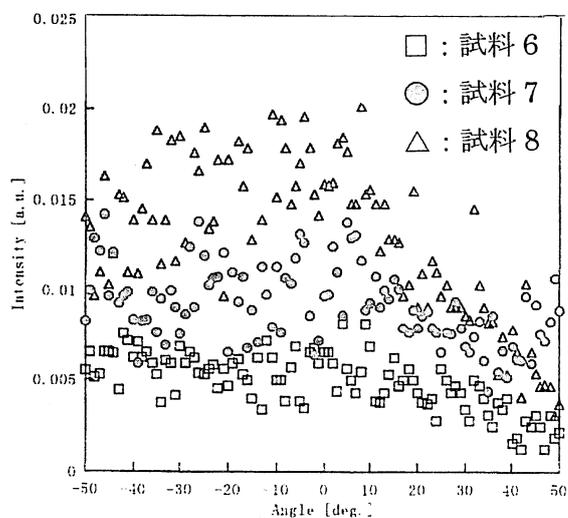


図 5-3-23 試料 6、7 および 9 の THG
□ : 試料 6、● : 試料 7、△ : 試料 9)

$$|\chi^{(3)}| = 12 \frac{I_c}{\lambda_\omega} |\chi_r^{(3)}| \left(\frac{I_\omega(3\omega)}{I_r(3\omega)} \right)^{1/2} \quad AB \quad (5 \cdot 3 \cdot 2)$$

ここで $\chi_r^{(3)}$: 熔融石英の非線形光学定数、 $I_\omega(3\omega)$: 試料の TH 強度、 $I_r(3\omega)$: 熔融石英の TH 強度、 $I_c = 14 \mu\text{m}$: 熔融石英の波長、 λ_ω : 基本の波長をそれぞれ示す。

A、B は次式で表される。

$$A = \left| \frac{\tilde{n}_{3\omega} + 1}{n_{3\omega}^r + 1} \right| \left| \left(\frac{n_\omega + 1^3}{n_\omega^r + 1} \right) \right| \quad (5 \cdot 3 \cdot 3)$$

$$B = \left(\frac{(n_\omega - n_{3\omega})^2 + (k_{3\omega})^2}{\{1 - \exp(-l\alpha/2)\}^2 + (\Delta\Psi)^2 \exp(-l\alpha/2)} \right)^{1/2} \quad (5 \cdot 3 \cdot 4)$$

ここで、 α : THG 周波数における試料の吸収係数、 n_ω 、 $n_{3\omega}$: 基本波と高周波における試料の屈折率、 n_ω^r 、 $n_{3\omega}^r$: 基本波と高周波における熔融石英の屈折率、 $n_{3\omega}$: $\tilde{n}_{3\omega}$ の実数部、 $k_{3\omega}$: $\tilde{n}_{3\omega}$ の虚数部、 $\Delta\Psi$: 試料内部の高周波と基本波間の相ミスマッチをそれぞれ示す。また、 $\Delta\Psi$ については次式で表せられる。

$$\Delta\Psi = 6\pi (n_\omega - \tilde{n}_{3\omega}) \frac{l}{\lambda_\omega} \quad (5 \cdot 3 \cdot 5)$$

図 5-3-24 に示された熔融石英の TH 強度の入射角依存性から $I_r(3\omega)$ を求めた。

TH 強度測定において、試料と熔融石英では集光レンズからの配置距離が異なるため測定条件を同一条件にするため、 $\chi^{(3)}$ の計算式に位置補正項を導入し計算を行った。その計算式を次式に示す。

$$|\chi^{(3)}| = 12 \frac{A_2^{3/2}}{A_1^{3/2}} \frac{I_c}{\lambda_\omega} |\chi_r^{(3)}| \left(\frac{I_\omega(3\omega)}{I_r(3\omega)} \right)^{1/2} \quad \text{AB} \quad (5 \cdot 3 \cdot 6)$$

ただし、 $I_\omega(3\omega)=0.02/A_2$: 試料の TH 強度、 $I_r(3\omega)=2.4/A_1$: 熔融石英の TH 強度、 $A_1=52 \mu\text{m}^2$: 熔融石英に入射するビームの面積、 $A_2=7.14 \times 10^5 \mu\text{m}^2$: 試料に入射するビームの面積をそれぞれ示す。

計算された試料 6、試料 9 の $\chi^{(3)}$

値は約 $9.5 \times 10^{-10}\text{esu}$ となった。

試料 9 と試料 6 の $\chi^{(3)}$ 値が同程

度の大きさになった。これは、

図 5-3-20 に示す試料 9 の UV・VIS スペクトルにおいて Q バン

ド帯領域の 790nm に吸収の主

ピークを示すことから、試料 9

の薄膜がエピタキシー単結晶に近い準エピタキシー構造^{11),12)}を有するためと考えら

れる。試料 6、試料 9 で計算より得られた $\chi^{(3)}$ 値は S. Fang ($2.87 \times 10^{-10}\text{esu}$)¹⁰⁾に

よって報告された VOPc 単結晶の $\chi^{(3)}$ 値の約 3 倍になった。この値は VOPc 単結晶の

光デバイスへの応用を考えたとき、今回得られた結果は非常に重要なものである。

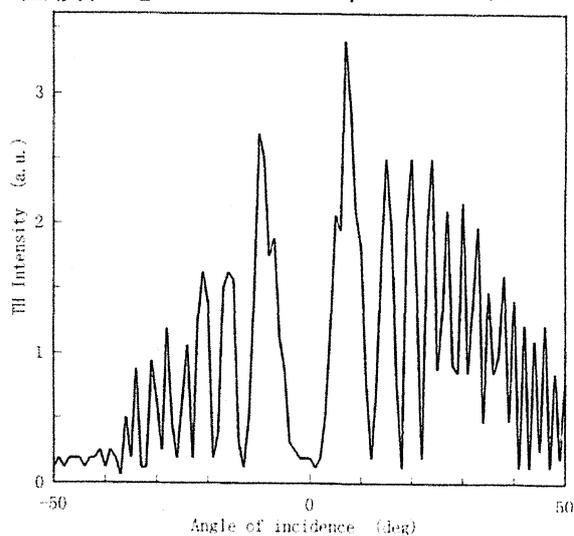


図 5-3-24 熔融石英の THG

5-4 まとめ

以上のことから、VOPc 薄膜を光デバイスへの応用を考えたとき、次のような重要な結果が得られた。

- (1) KBr 基板の上に、基板温度 200°C、蒸着時間 180 分で蒸着された VOPc 薄膜を、200°C、120 分熱処理することによってエピタキシー単結晶になり、かつ、単結晶の大きさが $5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ のものが得られた。
- (2) エピタキシー単結晶の SH 強度は、入射ビームに対する角度依存性を示すが、単斜晶の SH はバルクからではなく、結晶の表面から発生していることが示唆された。
- (3) エピタキシー単結晶の SH 強度は、Y カット水晶の SH 強度の約 20 倍高い値が得られた。
- (4) エピタキシー単結晶および単斜晶の TH 強度がともに試料の二乗に比例することを示した。このことから単斜晶がエピタキシー単結晶と同程度の分子パッキング密度であることが示唆された。
- (5) エピタキシー単結晶 (試料 6)、準エピタキシー成長の単結晶 (試料 9) の TH 強度から計算された $\chi^{(3)}$ 値は S. Fang らによって報告された VOPc 単結晶の約 3 倍の $\chi^{(3)}$ 値が得られた。光デバイスへの応用を考える際、この結果は非常に重要な値である。

参考文献

- 1) H. Hoshi, K. Hamamoto, T. Yamada, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Fang, K. Kohama, and Y. Maruyama : Jpn. Appl. Phys., 33, L1555(1994)
- 2) 田辺義一, 海藤 彰, 八瀬清志, 上野勝彦, 奥本 肇, 南 信次, 野副 尚一, 近藤 寛, 湯村森雄, 柳下 宏 編 : 「有機分子線蒸着等による超薄膜に関する調査研究」, No.2, 235 (1994)

- 3) H. Tada, K. Ashiki, and A. Koma : Jpn. J.Appl.Phys., 30, No.2B, L306(1991)
- 4) S. V. Popov, Y. P. Svirko, and N. I. Zheludev : “Susceptibility Tensors for NonlinearOptics ” Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, (1995)
- 5) H. Hoshi, N. Nakamura, and Y. Maruyama : J. Appl. Phys., 70, 7244(1991)
- 6) J. Zyss : “MolecularNonlinearOptics” Ed. J. Zyss, 201, Academic Press. INC, London(1994)
- 7) 中西八郎, 小林孝喜, 中村新男, 稲垣真祐 編 「新・有機非線形光学材料 I 」シーエムシー, 95(1991)
- 8) 大塚保治, 佐々木啓介 編 : 「非線形有機光学材料、光エレクトロニクスと先端技術」 411, シーエムシー,(1987)
- 9) 雀部博之 「有機ホトニクス」 アグネス承風社, 98(1995)
- 10) S. Fang, H. Tada, and S. Mashuko : Appl. Phys. Lett., 69, L767(1996)
- 11) T.Morioka,H.Tada, and A. Koma : Appl. Phys., 73, 2207(1993)
- 12) F. F. S. S.R. Forret, Y. Q. Shi, and W. H. Steier : Appl. Phya. Lett., 56, No.7(1990)

第6章 分子線エピタキシー法により作製された VOPc 薄膜の

熱刺激電流

6-1 緒言

非線形光学材料は次世代の光技術、すなわち光シャッター、光変調器および光 IC などを支える重要な中核材料としての役割を果たすことが期待されている。そこで大きな非線形光学定数を持った薄膜を得るため、分子配向の優れた薄膜を作成する必要がある。分子配向については前章までに検討してきた。作製された VOPc 薄膜を熱処理すると、薄膜は相転移するが、ここでは VOPc 薄膜の熱刺激電流(TSC)を測定し、相転移温度を検討するとともに電界ポーリングによる VOPc 薄膜の配向制御の可能性について検討する。

6-2 試料作製

試料作製については、薄膜の結晶構造の違いによる検討を行うために真空蒸着法 (10^{-4} Pa) と分子線エピタキシー(MBE)法 (10^{-8} Pa) を用い、2 種類の試料を作成した。

蒸着材料としては、バナジルニロシアニン(VOPc)の粉末を用いた。VOPc の分子構造は第 3 章、図 3-2-1 に示した通りである。

真空蒸着法および MBE 法によって作製された VOPc 薄膜の作製条件を表 6-1 に示す。

基板としてマイクロカバーガラス(厚さ : 0.1mm)を使用した。

表 6-1 VOPc 薄膜の作製条件

	MBE 法	真空蒸着法
真空度 (Pa)	10^{-8}	10^{-4}
基板の熱処理温度 (熱処理時間)	150°C (60 min.)	80°C (60 min.)
基板温度	80°C	90°C
蒸着源温度	300°C	380°C
蒸着時間	30 min.	60 min.

熱刺激電流を測定するための試料と電極の構成を図 6-1 に示す。

ガラス基板上に表 6-1 に示した蒸着条件で VOPc 薄膜を作製して試料とした。その試料のガラス基板の下部および VOPc 薄膜の上部に電極として金 (Au) を真空蒸着し、Au/VOPc/ガラス/Au のサンドイッチ構造で実験を行った。

6-3 実験方法

熱刺激電流の測定は低真空中 (10^{-2} Pa) で行った。まず、温度調節器にて試料をポーリング温度 (T_p) に保ち、図 6-1 中のスイッチ (S) を 1 側にして、ポーリング電圧 (V_p) を所定の時間 (t_p) 印加する。その後、電圧を印加した状態で -100°C まで液体窒素で冷却、この冷却温度でスイッチを 2 側にして電圧を取り除き電極間に電流計を通して短絡、短絡電流が安定した後、温度調節器で昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 100°C まで昇温する。その際に観測される短絡電流が熱刺激電流 (TSC) である。なお、 T_p : 100°C 、 V_p : 600V 、 t_p : 30 分とした。また電流測定には振動容量型電圧電流計 (TAKEDA TR-8401) を使用した。

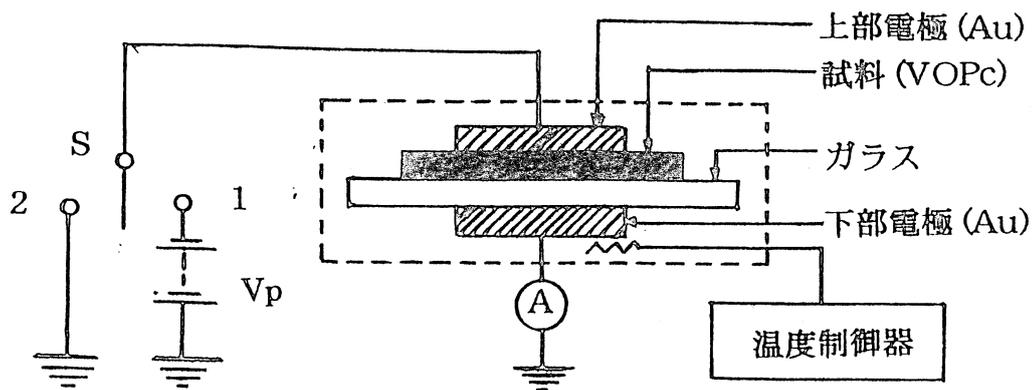


図 6-1 試料と電極の構成図

6-4 結果および考察

図 6-2 に観測された TSC 波形を示す。図中 ×印はガラス単独、●印は真空蒸着法で作成された VOPc/ガラス (以下 V-VOPc/ガラスとする)、○印は MBE 法で作製された VOPc/ガラス (以下 M-VOPc/ガラスとする) を表す。

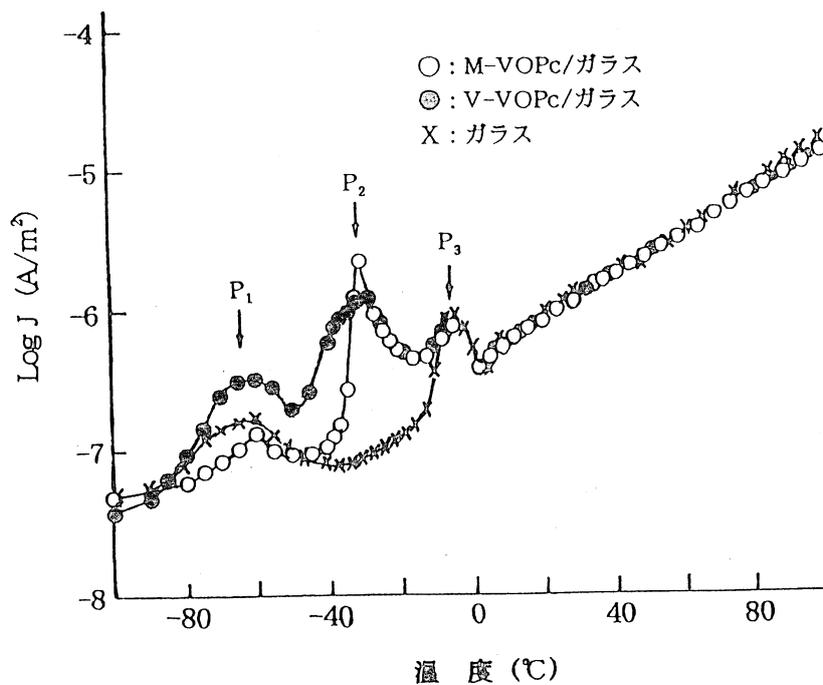


図 6-2 各試料の TSC 波形

(○ : M-VOPc/ガラス、● : V-VOPc/ガラス、× : ガラス)

図 6-2 からわかるように、低温側より -60°C 付近に P_1 、 -30°C 付近に P_2 、および -5°C 付近に P_3 ピークが観測された。 P_1 および P_3 ピークはガラス単独の TSC に存在していることから、ガラス中に存在するイオンの遷移による分極に基づく脱分極のピークであると考えられる。

一方、V-VOPc/ガラスと M-VOPc/ガラスの TSC 波形の P_1 および P_3 ピークはガラス単独の TSC 波形のピーク温度と一致することから、ガラス単独の TSC ピークと同じ起源によるものと思われる。

V-VOPc/ガラスと M-VOPc/ガラスの TSC 波形において、ガラス単独の TSC 波形には存在しない P_2 ピークが存在している。したがって P_2 ピークが VOPc 分子に起因したピークであることが考えられる。しかし、V-VOPc/ガラスの TSC (●) のピークは、M-VOPc/ガラスの TSC (○) に比べてブロードなピークを示す。このことは、V-VOPc と M-VOPc の配向を反映していると考えられる。

M-VOPc/ガラスの P_2 ピークは単一緩和時間に近い形状を示すが、一方、M-VOPc/ガラスの P_2 ピークは緩和時間が分布していることを示唆している。

そこで、M-VOPc/ガラスの P_2 ピークについて検討する。VOPc 薄膜は、熱処理によって図 6-3 (a)に示す相 I から図 6-3 (b)に示す相 II に相転移することが報告されている^{1), 2), 3)}。図に示すように相 I は VOPc 分子面が平行に重なり、隣接分子が 180° 回転した構造を有している。一方、熱処理により新たに出現した相 II については、近接分子が互いに滑りあった構造で、無極性の三斜晶相を構成することが報告されている²⁾。そこで、今回 MBE 法によって、蒸着源温度が 300°C 、基板温度 80°C の条件でガラス基板上に作製された VOPc 薄膜について検討するため、図 6-4 に VOPc 薄膜とガラス単独の XRD スペクトル結果を示す。ガラス単独の XRD スペクトルには、 $2\theta : 21^{\circ}$ 付近にブロードな回折ピークが 1 つ存在するだけである。一方、ガラス基板上に作製された VOPc 薄膜の XRD スペクトルには $2\theta : 21^{\circ}$ 付近のブロードな回折ピークの他に、 $2\theta : 7.5^{\circ}$ に回折ピークが見られる。 $2\theta : 21^{\circ}$ 付近のブロードな回折ピークは、ガラスに起因したピークである。 $2\theta : 7.5^{\circ}$ の回折ピークについては、

面間隔は約 1.2nm であることから、VOPc 分子がガラス基板面に約 1.2nm の間隔で、分子の b 軸方向に堆積していることを示している。すなわち、相 I では VOPc 分子がガラス基板上で約 1.2nm の間隔で分子の b 軸方向に配向していることを示唆している。このことは、VOPc 薄膜中の分子がフリーボリュームに比べて大きいこと、また相転移が相 I の面間隔に起因することを示唆している。

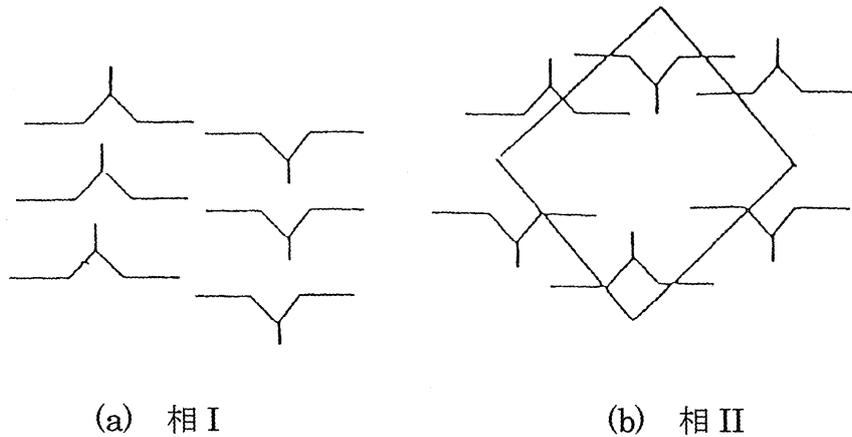


図 6-3 ガラス基板上的 VOPc 分子モデル

真空蒸着法により、基板温度が室温で石英基板上に作製された VOPc 薄膜の相形態が、基板温度 100°C で 1 時間保たれたとき、相 I から一部相 II へ、100°C で 4 時間保たれたとき、相 I から相 II へ転移することが報告されている⁴⁾。図 6-3-(a)および (b)から、相 I から相 II への転移

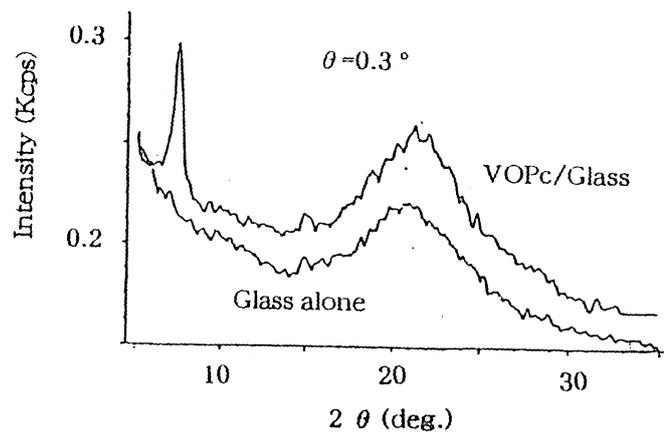


図 6-4 VOPc 薄膜とガラスの XRD スペクトル

は、隣接分子間の滑りによって生じると考えられる。基板温度が 100°C の条件下では、相転移が遅い速度で進行することが示唆される。言い換えれば、基板温度が 100°C であっても、基板上に堆積された VOPc 分子が移動可能であることを意味しているもの

と思われる。このことから、今回の実験条件で VOPc 分子がポーリングによって移動可能である可能性がある。基板温度 100°C、加熱時間 30 分、ポーリング電圧 600V でポーリングすると、この条件では、VOPc 分子が VOPc 薄膜中で移動可能であることから、VOPc 分子がポーリングにより分極されると考えられる。

しかし、P₂ ピークの起源が界面分極の可能性もある。そこで、VOPc 薄膜の導電率測定を行った。そのためには導電率測定用試料を作製した。ガラス基板上に二対の楕円形状のマスクを組み合わせ、金を真空蒸着して電極を作製した。そのときの電極間隔は 150nm であった。この電極を施したガラス基板上に VOPc を基板温度 100°C で真空蒸着して導電率測定用試料とした。この試料の電流-電圧特性から VOPc 薄膜の導電率 (σ_1) としては $2 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ が得られた。一方、ガラスの導電率 (σ_2) は 10^{-16} S/m 以下の値を有している。これら両者の導電率を比較すると 7 桁以上の差がある。このことから P₂ ピークの起源は界面分極の脱分極によるピークではないと結論づけられる。

それゆえ、ポーリング時の VOPc 薄膜を構成する VOPc 分子に起因する配向分極について検討する。

ガラスと VOPc 薄膜の分担電圧について検討する。電圧を印加した初期では、VOPc/ガラスが容量分圧されていることを考慮し、ガラスの屈折率⁵⁾から得られた比誘電率 2.0、熔融石英基板に真空蒸着法で作製された VOPc 薄膜の屈折率⁴⁾から得られた 5.7 を用いて VOPc/ガラスの各層の分担電圧を求めた。VOPc 薄膜の膜厚が 100nm、ガラス基板の厚さが 0.1mm であることから、印加電圧 600V の時 VOPc 薄膜の分担電圧は 0.21V になり、これを電界に換算すると 2MV/m になる。この電界はポーリング電界としては、低電界が印加されたことになる。

VOPc の双極子モーメントを R. F. Ziolo³⁾の報告による計算式から計算すると双極子モーメントは $6.9 \times 10^{-29} \text{ (C} \cdot \text{m)}$ と見積もられた。

VOPc 薄膜中の VOPc 分子がポーリングによってガラス基板上に平行配向すると仮定して、ポーリングすることによって分極する分極電荷量を求めると $5.6 \times 10^{-6} \text{ (C)}$

となった。また、この電荷量が実際に TSC に関与した分極電荷は TSC 波形から 1.2×10^{-8} (C) となり、両者間には 2 桁の差がある。このことは、VOPc 分子の双極子モーメントは大きい、ポーリング電界が低いために、ポーリングした時、VOPc 分子が膜内を僅かしか移動できず相 I の構造変化が僅かで、ポーリング電界に伴う VOPc 分子の移動が微量の配向分極しか生じなかったためと考えられる。

電圧を印加したまま VOPc 薄膜を窒素雰囲気中で 100°C から -100°C まで急冷して分極を凍結させると薄膜中の相状態と分極はそのまま凍結される。その後試料間を電流計で短絡し昇温すると、相 I の構造変化が生ずる温度領域で脱分極が生じ、TSC が観測される。

図 6-2 にみられるように M-VOPC/ガラスにおける TSC のピークは、約 -30°C 付近にあることから、この温度領域で構造変化が生じているものと思われる。そこで構造変化を生ずる温度領域を確認するために、ITO 基板上に真空蒸着法で VOPc 薄膜を作製し、薄膜の UV・VIS スペクトルの基板温度依存性について検討した。その結果を図 6-5 に示す。ITO 薄膜は多結晶で、結晶の格子定数が約 0.1nm である微結晶で構成されている⁶⁾。そのために、ITO 基板については、単結晶に比べ配向性が悪く、VOPc 分子と ITO 薄膜の微結晶とのミスフィットが大きいことが示唆された。このことは、ITO 薄膜の表面へ飛来する VOPc 分子が、ガラス基板面へ飛来する VOPc 分子の振る舞いと同様な振る舞いをすることを意味している。そこで、ITO 基板面とガラス基板面に真空蒸着法で VOPc 薄膜を作製し、両者の吸収スペクトルを比較検討した。図 6-6 で基板温度(T_s)が -190°C 、 -60°C の試料の吸収スペクトルにおいて、 670 、 730nm の吸収が支配的であるが、 T_s が 0 、 20 および 100°C の試料においては 670 、 730nm の吸収が減少し、 840nm の吸収が増大する結果が得られた。

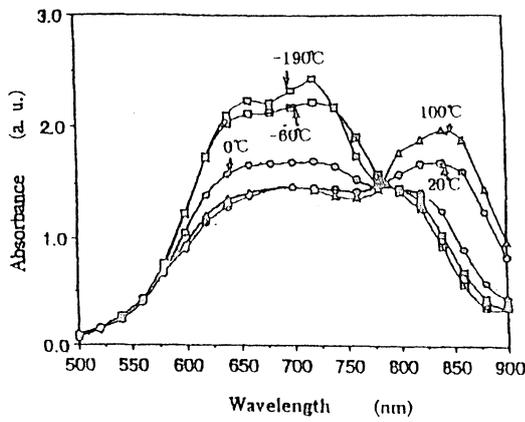


図 6-5 各種基板温度で ITO 基板の上に作製された VOPc 薄膜の UV・VIS スペクトル

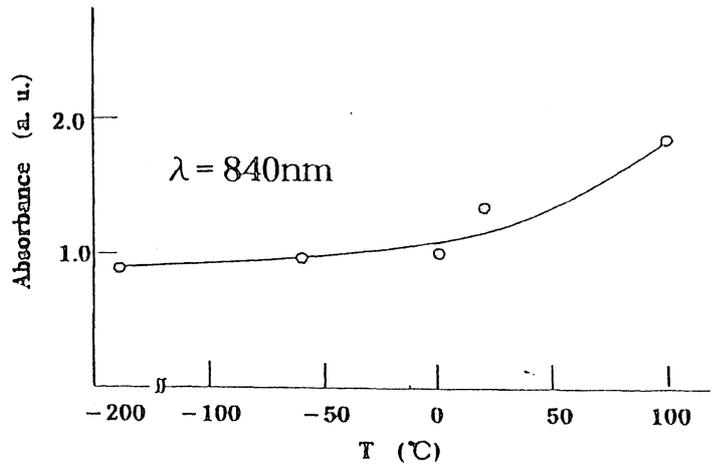


図 6-6 VOPc 薄膜の 840nm における吸収ピークの基板温度依存性

図 6-5 に見られる 840nm における吸収量を基板温度に対してプロットしたものを図 6-6 に示す。図より構造変化を生ずる温度域が -30°C 付近であることが分かる。

真空蒸着法によって T_s が 0、25、50、100 および 150°C でガラス基板上に作製された VOPc 薄膜の UV・VIS スペクトルを図 6-7 に示す。

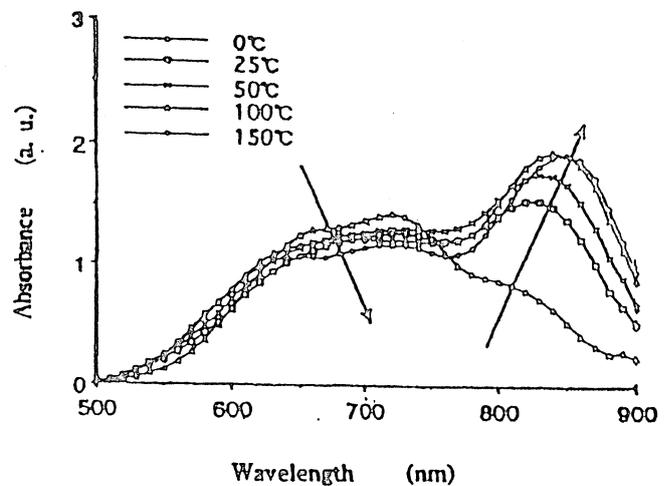


図 6-7 真空蒸着法で各種基板温度で作製された VOPc 薄膜の UV・VIS スペクトル

基板温度による変化は、ITO 基板の上に作製された VOPc 薄膜の UV・VIS スペクトルの基板温度による変化とよく似た傾向を示す。さらに MBE 法でガラス基板上に作製された VOPc 薄膜の UV・VIS スペクトルを図 6-8 に示す。このスペクトルと真空蒸着法にて T_s が 100°C でガラス基板上に作製された VOPc 薄膜の UV・VIS スペクトルとが類似の傾向を示している。以上のことより真空蒸着法と MBE 法でそれぞれガラス基板上に作製された VOPc 薄膜が -30°C 付近の温度領域で構造変化を起こす可

能性を示唆するものである。

これは、真空蒸着法と MBE

法で作製されたガラス基板

上の VOPc 薄膜中の VOPc

分子がファン・デル・ワー

ルス力のみが分子間に作用

する力であることを考慮し

た時、 -30°C という温度は

妥当な構造変化温度である

うと考えられる。

また、脱分極温度 (-30°C)

から、ファン・デル・ワール

ス結晶の結合エネルギーを求

めると約 0.021eV と見積もられた。この値は犬石⁷⁾から求めた他のファン・デル・ワ

ールス結晶の結合エネルギーと比較的良好一致をすることからも妥当な値であると考え

えられる。

6-5 まとめ

ガラス基板上に真空蒸着法、MBE 法で各々 VOPc 薄膜を作製し、熱刺激電流を測定し、相構造変化との検討を行った。その結果、

- (1) ガラス基板上に作製された VOPc 薄膜の相 I が、基板温度 100°C 、基板加熱時間 30 分で構造変化を起こし、VOPc 薄膜中の VOPc 分子が移動する。VOPc 薄膜の相 I が構造変化を起こす時にポーリング電圧を印加すると、VOPc 分子の双極子は配向分極を生ずる。
- (2) VOPc 薄膜の相 I から相 II への構造変化とポーリング電圧に基づく配向分極の TSC から、緩和温度が -30°C であることが分かった。このことは、薄膜の UV・

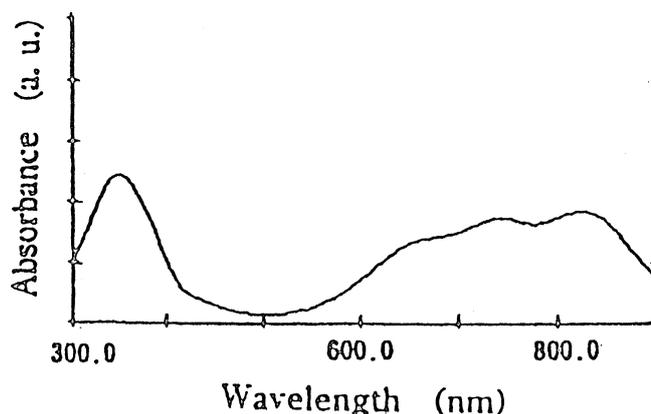


図 6-8 MBE 法でガラス基板上に作製された VOPc 薄膜の UV・VIS スペクトル
($T_s : 80^{\circ}\text{C}$)

VIS スペクトル (840nm における吸収) の吸収量の基板温度依存性からも確かめられた。なお、緩和エネルギーを評価するとは 0.021eV となり、相 I がファン・デル・ワールス結晶であることを考慮すると時妥当な値である。

参考文献

- 1) 雀部博之 編：「有機フォトニクス」98、アグネス承風社 (1995)
- 2) C. H. Griffiths, M. S. Walker, and O. Goldestein : Mol. Cryst., Liq. Cryst., **33**, 149(1979)
- 3) R. F. Zilo, C. H. Griffiths, and J. M. Troup : J. C. S. Dalton Trans. 2300(1980)
- 4) M. Hosoda, T. Wda, A. Yamada, A. F. Garito, and H. Sasabe : Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L 1486(1991)
- 5) 飯田修一, 大野和郎, 熊谷寛夫, 沢田正三：「物理学定数表」, 117, 朝倉書店 (1976)
- 6) Reports Res. Lab/ Asahi Glass Co., 44, 19(1994)
- 7) 犬石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之：「誘電体現象論」, 39, 電気学会 (1992)

第7章 総括

7-1 緒言

次世代の産業技術の中核として期待されている光エレクトロニクス技術の研究・開発の進展が目覚ましい。特に近年、その技術の基礎となる非線形光学材料の進歩が著しい。非線形光学材料のこの機能を利用して、光シャッター、光変調器、光 IC、光メモリーなどのデバイスへの応用が試みられている。

近年、優れた非線形光学特性を持つ有機材料が見出されるようになり、二次の非線形性において有機材料の機能は理論的にも実験的にも無機材料をしのぐことが明らかにされ注目を引くようになっている。

本論分は、二次非線形定数の大きなバナジルフロシアニウム(VOPc)を用い、分子線エピタキシー(MBE)装置によって光学非線形薄膜の作製と物理・化学的評価および電気特性の研究を行ったものである。

各章の特徴をまとめる。

第1章は本研究の序章であり、有機薄膜の作製方法、機能について、今まで積み重ねられてきた知見をまとめ、この中における本研究の目的および概要を示したものである。

第2章では本論分の基になる有機非線形光学材料の二次および三次非線形光学効果について述べた。

第3章では従来の薄膜作製方法である真空蒸着法(抵抗過熱)で薄膜作製条件、薄膜作成時における基板表面のコンタミネーションの影響について述べてある。ここでは、薄膜作製時に配向および結晶型が基板温度、基板上的吸着水によって変化することを示し、薄膜や素子作製上の重要な知見が得られた。

第4章は二次、三次非線形光学定数の大きい VOPc 単結晶を雲母および KBr 基板上に作製し、その形態、結晶評価および単結晶の大型化について基板温度、蒸着時間を

それぞれ変化させて検討した。雲母基板上で VOPc 薄膜は基板温度の変化に伴い相転移し、100°Cで相 I を形成、VOPc 分子面が基板に対して平行配向する。200°C、300°Cで相 II を形成し三斜晶構造を取ることを示した。一方、KBr 基板上で作製された VOPc 薄膜は、基板温度が 80°C以下でないとエピタキシー成長しないと報告されている基板温度以上でも、ある条件下でエピタキシー成長することを示した。また、エピタキシー成長した VOPc 薄膜中で大きさが $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ の単結晶の作製に成功した。第 5 章は KBr 基板上に VOPc 薄膜を作製し、その形態、結晶評価および大きな単結晶の作製とその非線形光学特性を検討した。その結果 (1) 基板温度 200°C、蒸着時間 180 分で作製された薄膜を 200°Cで 120 分熱処理をすることによりエピタキシー単結晶が得られ、かつ $5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ の大きなものが得られた。(2) エピタキシー単結晶の SH 強度は入射ビームに対する角度依存性を示し、Y カット水晶の約 20 倍の値が得られた。しかし、単斜晶の SH 強度については入射ビームに対する角度依存性を示さなかった。(3) TH 強度から計算された $\chi^{(3)}$ の値は $9.5 \times 10^{-10}\text{esu}$ となり、今まで報告されている値 $2.87 \times 10^{-10}\text{esu}$ の約 3 倍の値が得られた。

第 6 章では、MBE 法によって作製された VOPc 薄膜を熱処理すると相転移が生じ、その相転移温度を熱刺激電流の測定から検討するとともに、電界ポーリングによる薄膜の配向制御の可能性について検討した。その結果、ガラス基板上に作製された VOPc 薄膜の相 I が基板温度 100°C、加熱時間 30 分で構造変化を起こし、このとき、電界ポーリングで VOPc 分子の双極子が配向分極することを示した。また、相転移温度は脱分極電流のピーク温度より -30°C であることを明らかにした。

7-2 本研究から得られた知見

真空蒸着法と MBE 法で作製された薄膜の結晶および配向性を UV・VIS スペクトル、X 線回折装置より検討した。その結果、基板の吸着水を除去するためには、高真空でかつ基板温度を高温にして作製する必要性が生じた。また、作製される薄膜は、種々の基板によって配向性に違いが生ずる。本研究の目的に合った薄膜を作製するた

めに雲母、KBr 基板を用いた。雲母基板上的 VOPc 薄膜は、基板温度の変化に対して相転移することが分かった。一方、KBr 基板上的 VOPc 薄膜は、基板温度、蒸着時間を選択することによってエピタキシー成長することが分かった。また、同一基板温度でも蒸着時間を長くすると単斜晶の結晶成長をすることが分かった。

KBr 基板に作製された VOPc 薄膜の非線形光学定数を測定した。その結果、エピタキシー単結晶の SH 強度は Y カット水晶における SH 強度の約 20 倍の値を得た。また TH 強度も、今まで報告されている VOPc 単結晶の約 3 倍の値が得られた。

熱刺激電流(TSC)のピーク現象を VOPc 薄膜の相転移現象と合わせて検討した。相転移する際に電圧を印加すると、VOPc 分子の双極子が配向する。この配向分極の脱分極電流が TSC である。TSC のピークの生ずる温度から薄膜の相構造変化は -30°C 付近と考えられる。このことは、UV・VIS スペクトルの吸収ピークの基板温度依存性からも支持された。また、相構造変化を起こす温度において電界でポーリングすると VOPc 薄膜の配向制御も可能であることが判明した。

7-3 本研究の工学的意義

金属フロシアンニンに代表される有機非線形光学材料の薄膜を作製する際には、薄膜の結晶性や分子配列の制御、結晶をいかに大型化するかが非常に重要になってくる。有機薄膜結晶の成長を促進する要因として、基板の種類、基板温度、基板表面状態、蒸着速度、蒸着時間などがあげられる。

本研究では、エピタキシー単結晶を作製するための試みとして、基板に雲母、KBr を使用、基板温度を変化させたり、作製された VOPc 薄膜を熱処理するなど、良質薄膜の作製条件を検討してきた。本研究によって得られた成果の工学的意義について以下にまとめる。

(1) KBr 基板を使用、その基板温度(T_s)を変化させたとき、[T_s : 80°C 、蒸着時間(t): 10 分][T_s : 150°C 、 t : 10 分][T_s : 200°C 、 t : 10 分、60 分][T_s : 250°C 、 t : 10 分] の条件のもとで VOPc 薄膜はエピタキシー成長することを示した。。このように基板

温度が高くても蒸着時間を短時間に限定すれば、基板上的 VOPc 分子が移動し、基板面と分子のミスフィットが小さくなりエピタキシー成長した薄膜が得られることを示した。また、上記の基板温度で蒸着時間を長時間とすると、基板面と分子のミスフィットが生じ、VOPc 薄膜は単斜晶構造で成長する。エピタキシー成長した薄膜は二次高調波を発生することから、基板温度と蒸着時間をうまく組み合わせることによってエピタキシー成長した薄膜を作製できる手法は、非線形光学材料作製技術としておおいに利用できるものと思われる。

(2) 非線形光学材料へのレーザ光入力に対する出力の二次、三次高調波強度の位相整合条件が成り立つとすると、二次、三次高調波強度が膜厚の二乗に比例することが知られていることから、エピタキシー成長した VOPc 単結晶を作製することが重要である。このことから、今回、KBr 基板上に作製されたエピタキシー VOPc 単結晶のサイズとして、 $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ の大きさのものが得られ、さらに、 $T_s : 200^\circ\text{C}$ 、 $T : 180$ 分で作製された薄膜を熱処理(熱処理温度 $T_a : 200^\circ\text{C}$ 、熱処理温度 $t_a : 120$ 分)を行うことにより、 $5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ の大きさのものが得られた。これらの結果から、さらに大きな二次、三次非線形光学定数を持つ単結晶が得られることが期待できる。

(3) 本研究で得られた VOPc 単結晶の二次高調波強度比は Y カット水晶の強度に比べ約 20 倍高く、また、三次高調波強度から計算された $\chi^{(3)}$ 値は、今まで報告されている値 ($2.9 \times 10^{-10}\text{esu}$) の約 3 倍の値 ($9.5 \times 10^{-10}\text{esu}$) が得られた。

以上のように、本研究を通して得られた知見は、非線形光学定数の大きなエピタキシー VOPc 単結晶薄膜の作製、非線形光学デバイスの開発、に成功すれば、高速で小形な光コンピュータの実現におおいに貢献するものである。 今後は、これらの研究をさらに発展させ、次世代技術として注目されている光エレクトロニクス分野の一層の発展に役立てたい。

謝 辞

本研究の遂行ならびに論文の作成に当たって、終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました愛知工業大学工学部電気工学科 工学博士小嶋憲三教授に深くお礼申し上げます。

本論文をまとめるに当たって、有益なご教示をいただきました愛知工業大学工学部電気工学科 工学博士落合鎮康教授、工学部電子工学科 工学博士高橋欣弘教授、工学部情報通信工学科 工学博士内田悦行教授、名古屋大学大学院工学研究科電気工学専攻 工学博士水谷照吉教授に心よりお礼申し上げます。

さらに、本研究をまとめるにあたり、ご厚情あふれるご鞭撻とご支援を賜った愛知工業大学 後藤 淳学長に謝意を表し、心からお礼を申し上げます。

終わりに、研究を進めるにあたって、日ごろ示唆に富む助言と有益なご討論をいただきました愛知工業大学工学部電気工学科 工学博士大橋朝夫教授をはじめ非線形光学研究グループの諸氏に心から厚くお礼申し上げます。

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
筆頭著書			
I 学術論文			
1. 分子線エピタキシー法で KBr、雲母基板上に作製したバナジルフタロシアニン単結晶の評価	電気学会論文誌 A,118 巻, 5 号,pp.467-478,1998.5	前田 昭徳 古橋 秀夫 吉川 俊夫 内田 悦行 小嶋 憲三 大橋 朝夫 落合 鎮康 家田 正之 水谷 照吉	4
2. 分子線エピタキシー法でガラス基板上に作製されたバナジルフタロシアニン薄膜の相構造変化に伴う熱刺激電流	日本真空協会誌,真空,41, 6 号,pp.569-573,1998.6	前田 昭徳 川上 誠 朱 留存 古橋 秀夫 吉川 俊夫 落合 鎮康 内田 悦行 小嶋 憲三 大橋 朝夫 家田 正之 水谷 照吉	6
3. MBE 法により KBr 基板上に作製されたバナジルフタロシアニン単結晶とその SHG と THG	電子情報通信学会論文誌, C-I,Vol.J82-C-I,No.1 Pp.195-204,1999.4	前田 昭徳 奥村 典弘 古橋 秀夫 吉川 俊夫 内田 悦行 小嶋 憲三 大橋 朝夫 落合 鎮康 家田 正之 水谷 照吉	5

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. Third-harmonic generation and growth mechanism of vanadyl-phthalocyanine single crystals prepared on KBr substrate by molecular beam epitaxy	Journal of Crystal Growth, 201-202, pp.1070-1073, 1994.4	A.Maeda N.Okumura H.Furuhashi T.Yoshikawa Y.Uchida K.Kojima A.Ohashi S.Ochiai M.Ieda T.Mizutani	5
II その他			
1. Morphologies of Vanadyl-Phthalocyanine Thin Film Produced with Variety of Substrate Temperatures by The MBE Method	Australasia Pacific Forum on Intelligent Processing and Manufacturing of Mterials, Vol.12, pp.1480-1485a, 1997.9	A.Maeda L.C.Zhu H.Furuhashi T.Yoshikawa A.Ohashi K.Kojima Y.Uchida S.Ochiai M.Ieda T.Mizutani	4
2. Vanadyl-Phthalocyanine Thin Film Produced on a KBr Substrate by MBE	3rd Pacific Basin Lighting Congress, No.B1-05-p, Lux Pacifica, pp.B19-B24, 1997.10 Nagoya, JAPAN	A.Maeda H.Takeda H.Furuhashi T.Yoshikawa A.Ohashi K.Kojima Y.Uchida 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
3. TSC Study of Phase Transition of Vanadyl-Phthalocyanine Thin Film Produced on Glass by Molecular Beam Epitaxy Technique	Conference on Electrical Insuration and Dielectrical Phenomena, SEIDP, No.P2A-10, IEEE Annual Report, Vol.1, pp. 76-79, 1997.10 Minneapolis, Minnesota, USA	A.Maeda L.C.Zhu H.Furuhashi T.Yoshikawa A.Ohashi K.Kojima Y.Uchida S.Ochiai M.Ieda T.Mizutani	6
4. Second Harmonic Generation of Vanadyl-Phthalocyanine Single Crystal Prepared on KBr Substrate By Molecular Beam Epitaxy	Fourth Special Symposium on Advanced Materials, SSAM-4, No. SE04, Advanced Materials-4, pp.187-190, 1998.5 Nagoya, JAPAN	A.Maeda N.Okumura H.Nakano H.Furuhashi T.Yoshikawa Y.Uchida K.Kojima A.Ohashi S.Ochiai M.Ieda T.Mizutani	5
4. Second and Third Harmonic Generations of Vanadyl-Phthalocyanine Single Crystal Prepared on KBr Substrate by Molecular Beam Epitaxy	Nonlinear Optics , TuC4, pp.171-173, 1998.8 Kauai, HAWAII	A.Maeda N.Okumura H.Furuhashi T.Yoshikawa Y.Uchida K.Kojima A.Ohashi S.Ochiai M.Ieda T.Mizutani	5

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
6. Characterization of Vanadyl-Phthalocyanine Single Crystal Prepared on KBr Substrate by Molecular Beam Epitaxy	14 th Internationaional Vacuum Congress , EM,Pwe.27, p.92,1998.8 Birmingham, UK	A.Maeda N.Okumura H.Furuhashi T.Yoshikawa Y.Uchida K.Kojima A.Ohashi S.Ochiai M.Ieda T.Mizutani	5
7. Third Harmonic Generation and Growth Mechanism of Vanadyl-Phthalocyanine Single Crystal Prepared on KBr Substrate by Molecular Beam Epitaxy	Tenth International Conference on Molecular Beam Epitaxy, PW7.2, pp. 619-620, 1998.9 Canmes, FRANCE	A.Maeda N.Okumura H.Furuhashi T.Yoshikawa Y.Uchida K.Kojima A.Ohashi S.Ochiai M.Ieda T.Mizutani	5
共著者			
I. 学術論文			
1. バナジルフタロシアニン蒸着膜の作製と構造評価	日本真空協会誌, 真空, Vol.38, pp.28-30, 1995.3	長田 桂宣 加藤 徹 前田 昭徳 落合 鎮康 大橋 朝夫 小嶋 憲三 内田 悦行 家田 正之	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
2. Second and Third Harmonic Generations of Soluble Vanadyl-Phthalocyanine Doped in Polymer Films	Optics and Optoelectronics, Vol. 2, pp. 936-941, 1998	H.Nakano A.Maeda H.Furuhashi T.Yoshikawa Y.Uchida K.Kojima A.Ohashi S.Ochiai M.Ieda T.Mizutani	5
II. その他			
1. Molecular Morphology and Electrical Conduction of Evaporated Vanadyl-Phthalocyanine Thin Films	The 1994 International Conference on Solid State Devices and Materials, pp.571-575,1994 Yokohama, JAPAN	K.Kojioma T.Kojima A.Maeda S.Ochiai Y.Uchida A.Ohashi M.Ieda	4
2. Structural Characterization of Evaporated Vanadyl-Phthalocyanine Thin Films	13 th International Vacuum Congress and 9 th International Conference on Solid Surface, p.144, 1995 Yokohama, JAPAN	Y.Osada A.Ohashi H.Furuhashi A.Maeda S.Ochiai K.Kojima Y.Uchida M.Ieda	4

本研究に関する論文

論文題目	公表の方法及び時期	著者	章
3. Structures of Evaporated Vanadyl-Phthalocyanine Thin Films on Mica Substrate by MBE	International Symposium on Ultra Materials for Picotransfer, p. 157, 1995.3 Makuhari, Chiba, JAPAN	H.Furuhashi Y.Uchida S.Ochiai K.Kojima A.Ohashi A.Maeda M.Ieda	4