

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名	まえだ あきのり
学位の種類	前田 昭徳
学位記番号	博士 (工学)
学位授与年月日	博 乙 第 10 号
学位授与の要件	平成 13 年 9 月 18 日
論文題目	学位規程第 3 条第 4 項該当
論文審査委員	有機非線形光学薄膜の作製に関する基礎的研究
	(主査) 教授 小嶋 憲三 ¹ 教授 落合 鎮康 ¹
	教授 高橋 欣弘 ² 教授 内田 悦行 ³
	教授 水谷 照吉 ⁴

論文内容の要旨

有機非線形光学薄膜の作製に関する研究

本論文は、光コンピュータなどの演算素子に不可欠な非線形光学薄膜の作製と非線形光学特性に関する基礎的研究である。研究対象としているバナジルフタロシアン(VOPc)は、その非対称構造により分子単位では極性を有する。この有極性分子を一定方向に配列した薄膜ができれば、大きな非線形光学特性が期待できることに着目して研究を展開した。さらに、この非線形光学薄膜を光エレクトロニクス分野へ応用する知見を得ることを目的とした。

これまで、多くの有極性有機分子を用いた薄膜作製の研究では、分子の配列制御に成功した例はほとんどないが、本研究では分子線蒸着法を用いて、VOPc 分子を KBr 等

の結晶基板上にエピタキシー成長させる方法で、分子の配列制御と単結晶性薄膜の作製に成功した。

本論文は 7 章で構成されている。以下にその概要を述べる。

第 1 章は序論であり、有機薄膜の作製に関する従来の研究について概説し、本研究の目的および論文の概要について述べた。

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特性について、従来研究されている例をあげて説明し、高い非線形光学特性を発現させるための今後の展望について述べた。

第 3 章では通常真空蒸着法を用いて VOPc 薄膜を作製する場合における分子配向におよぼす基板の吸着水の影響について検討した。

VOPc 分子は疎水性を有するので、基板加熱により基板の吸着水の脱離を制御することで、VOPc 分子の配向制御が可能となることを X 線回折法とフーリエ変換赤外分光法を併用して解析するとともに、分子配向制御に関する予備的実験を行った。

第 4 章では、第 3 章で得られた結果をもとに、超高真空中で薄膜を作製するために、分子線エピタキシー法

1 : 愛知工業大学 電気工学科 (豊田市)
2 : 愛知工業大学 電子工学科 (豊田市)
3 : 愛知工業大学 情報通信工学科 (豊田市)
4 : 名古屋大学大学院 工学研究科 (名古屋市)

(MBE 法)を用いて検討した。基板上に蒸着される VOPc 薄膜は、基板の材質に依存して多様な結晶成長をするため、ガラス、雲母および KBr 基板上に薄膜を作製して結晶形態学的に検討した。VOPc 薄膜が、KBr 基板上でエピタキシー成長するための基板温度および蒸着時間などの詳細な蒸着条件を確立した。エピタキシー成長した VOPc 薄膜上に単結晶 ($1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}^3$) が析出することを見出し、より大型の単結晶を作製する条件を検討した。一方、雲母基板の上の VOPc 薄膜は三斜晶となり、基板温度が 100°C では相 I 型膜が形成されるが、 200°C 以上の高温では相 II 型に転移した膜が形成されることを明らかにした。

第 5 章では、蒸着基板の上の単結晶が熱処理により成長する機構について検討した。エピタキシー成長条件下で作製した薄膜を高温で熱処理すると、VOPc 分子が基板上をマイグレーションし、凝集することにより大きな単結晶に成長する。 200°C 、180 分の熱処理により、 $5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ 以上の単結晶が確認された。このエピタキシー単結晶膜の二次、三次非線形光学定数は、薄膜の二乗に比例する結果が得られており、より大きな単結晶を作製する必要性を指摘した。

二次非線形光学定数は、Y カット水晶の値より 20 倍高く、三次非線形光学定数も、これまで VOPc について報告されている値に比べ 3 倍高い値を得ている。エピタキシー法で作製された VOPc 単結晶膜が、高い非線形光学定数を有することは、光デバイスへ応用する上で極めて重要であることを指摘した。

第 6 章では、熱刺激電流法を用いてガラス基板の上の蒸着薄膜の相転移と、電界による薄膜分子の配向制御の可能性について論じた。

その結果、VOPc 分子の配向分極の脱分極電流ピークを示す温度から、VOPc 薄膜の相構造変化が -30°C で生じることを明らかにするとともに、 10^4V/cm 程度の低電界から、VOPc 薄膜の配向制御が可能であることを明らかにした。

第 7 章では、本研究を総括し、研究結果の工学的意義および今後の展開について述べた。

以上により、無機非線形光学材料をしのぐ工学非線形性を有する単結晶薄膜およびデバイス作製に重要な有機単結晶の成長機構を解明した。

論文審査結果の要旨

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が急速に進展している。その中でも、この技術の基礎となる非線形光学材料に関する進歩が著しい。

この論文は、光コンピュータなどの演算素子に不可欠な非線形光学薄膜の作製と非線形光学特性に関する基礎的研究について述べている。研究対象としているバナジルフタロシアニン (VOPc) は、その非対称構造により分子単位では極性を有するので、この有極性分子を一定方向に配列した薄膜が出来れば、大きな非線形光学特性が期待できることに着目して研究が展開されている。さらに、この非線形光学薄膜を光エレクトロニクス分野へ応用する知見を得ようとしている。これまで多くの有極性分子を用いた薄膜作製の研究では、分子の配列制御に成功した例はほとんどないが、この論文では分子線蒸着法を用いて、VOPc 分子を KBr 等のイオン結晶基板上にエピタキシー成長させる方法で、分子の配列制御と単結晶性薄膜の作製に成功している。

本論文は 7 章で構成されている。以下にその概要を述べる。

第 1 章は序論であり、有機薄膜の作製に関する従来の研究について概説し、本研究の目的および論文の概要について述べている。

第 2 章では有機非線形光学材料の二次および三次非線形光学特性について、従来研究されている例をあげて説明し、高い非線形光学特性を発現させるための、今後の展望について触れている。

第 3 章では通常の真空蒸着法 (抵抗過熱) を用いて、VOPc 薄膜を作製する場合における、分子配向に及ぼす基板の上の吸着水の影響に注目して検討している。VOPc 分子が疎水性を有することから、基板加熱により基板の上の吸着水の脱離を制御することにより、VOPc 分子の配向制御が可能であることを明らかにしている。

第 4 章では、第 3 章で得られた知見に基づいて、清浄な超高真空中で薄膜を作製するために分子線エピタキシ

一法 (MBE 法) を用いて検討している。基板の材質により、基板上に蒸着される VOPc 薄膜は多様な結晶成長をするので、ガラス、雲母および KBr 基板上に薄膜を作製して結晶形態学的に検討している。KBr 基板上では VOPc 薄膜がエピタキシー結晶膜となるための、基板温度および蒸着時間などの詳細な蒸着条件を確立している。さらに、エピタキシー成長した薄膜上に VOPc 単結晶 ($1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}^3$) が成長することを見出し、より大型の単結晶を作製する条件を検討している。

一方、雲母基板上的 VOPc 膜は三斜晶となり、基板温度が 100°C では相 I 型結晶膜が形成されるが、 200°C 以上の高温では相 II 型に転移した膜が形成されることを明らかにしている。

第 5 章では熱処理に伴う結晶の成長機構と非線形光学特性について論じている。

エピタキシー成長下で作製した薄膜を熱処理することによってさらに大きな単結晶が得られ、 $5 \times 5 \times 0.1 \mu\text{m}^3$ 以上のものが確認されている。このエピタキシー単結晶膜の二次、三次非線形光学定数は膜厚の二乗に比例する結果が得られている。得られた二次非線形光学定数は Y カット水晶の値より 20 倍高く、三次非線形光学定数も VOPc の報告例に比べて 3 倍高い値を得ている。このことは、VOPc 単結晶の光デバイスへの応用を考えた時非常に重要な値であるとともに、光デバイスへの応用におおいに可能性があることを指摘している。

第 6 章では熱刺激電流法を用いて蒸着薄膜の相転移と電界による薄膜分子の配向制御の可能性について論じている。その結果、VOPc 分子の配向分極の脱分極電流ピー

クを示す温度から、VOPc 薄膜の相構造変化が -30°C 付近で生じることについて、異なる基板温度で作製された VOPc 薄膜の UV-VIS スペクトルの解析から明らかにしている。この相構造変化の開始温度 (-30°C) から算出されるエネルギー値は、ファン・デル・ワールス結晶の結合エネルギーとして妥当な値であることを指摘している。さらに、電界ポーリングより 10^4V/cm 程度の低電界から VOPc 薄膜の配向制御が可能であることを明らかにしている。

第 7 章では本研究を総括し、研究結果の工学的意義および今後の展開について述べている。

以上より、本研究は無機非線形光学材料をしのぐ高い非線形光学特性を有する有機単結晶薄膜の作製手法を分子線エピタキシー法を用いて確立した。予測どおりエピタキシー結晶薄膜から大きな二次非線形光学定数が観測され、研究の目的を達成している。

従来、フタロシアニン類は適当な有機溶剤がないため、これまで単結晶作製が困難とされている。本論文で確認された高真空中で堆積したエピタキシー薄膜上に大きな単結晶が成長する現象は他に報告例がなく、単結晶作製の新手法となり得る可能性がある。単結晶単独の分析は今後待つとして、本法を用いれば極めて清浄で欠陥の少ない単結晶が期待できる。

光デバイス構築に重要な有機単結晶の作製法と、成長機構が解明されたこと、工学上極めて有意義な成果であり、博士論文として適格であると判定した。

(受理 平成14年 3月19日)