

## 論文の内容の要旨

論文題目 ベンジリデンアニリン系有機非線形光学結晶のヘテロエ  
ピタキシーとその導波路素子への応用

氏 名 山 舗 智 也

薄膜結晶成長技術の中でもエピタキシャル成長技術の進歩は著しい。特に、化合物半導体のヘテロエピタキシャル成長技術は半導体レーザーや高移動度トランジスターなどに応用され、半導体デバイスの高性能化・高機能化に貢献している。近年、エピタキシャル成長技術を有機結晶成長技術に展開しようとする研究が活発化し、様々な材料系で有機材料特有の挙動が報告されている。筆者らは、分子性結晶材料の中で2次非線形光学活性を有するベンジリデンアニリン系有機非線形光学材料の同族体間で有機ヘテロエピタキシャル成長を試み、シングルドメインのヘテロエピタキシャル構造を実現することを目的に研究した。

有機分子、特に分子性結晶材料のヘテロエピタキシャル成長は、フタロシアニン等の色素材料をシリコン単結晶などの無機単結晶基板上に真空蒸着させるような検討から始まり、様々な物質間での結晶成長が試みられてきた。多くの検討の結果、有機材料、特に2次元的な相互作用が強い一方で層間結合の弱い結晶材料は、基板結晶との格子不整合が大きい条件においても、基板結晶の格子情報の一部に影響を受けて、配向制御された薄膜結晶成長することが報告されている。しかしながら、コヒーレント成長は厚み方向に数分子程度でありシングルドメインの単結晶薄膜を得るには至っていない。有機結晶材料のヘテロエピタキシーにおいて、シングルドメイン化したヘテロエピタキシャル構造は得られておらず、有機結晶材料のデバイス応用や新規物性研究に大きな障害となっている。

筆者らは、まず、*van der Waals* 力を駆動力とするエピタキシーの特徴が、共有結合性ヘテロエピタキシャル成長と比べ、基板と成長物質間の結合力が成長物質の面内結合力に比べて相対的に小さい時、*Stranski-Krastanov* 様式の核生成を伴いながらエピタキシャル成長する点にあることを示した。微弱とはいえ内在する歪みを緩和するためには、歪み成長により発生する内部応力を如何に緩和し良好な単結晶膜として得るかが重要であり、シン

グルドメインのヘテロエピタキシャル構造を得るための要件として、格子不整合の低減と構成分子の立体構造相似性、成長面内と層間の結合力差の制御、界面の平坦性・結晶性の向上が必要であるとの仮説を立てた。

こうした要件に適する構造を示す分子性結晶材料について検討を重ね、2次非線形光学活性を有する極性分子ベンジリデンアニリン系材料に注目した。シングルドメインのヘテロエピタキシャル結晶層を得るためには、構造的に相似性の高いことが期待される同族体を利用することがよいと考えた。特に4'-ニトロベンジリデン-3-アセトアミノ-4-メトキシアニリン (MNBA) とその同族体である、4'-ニトロベンジリデン-3-エチルカルボニルアミノ-4-メトキシアニリン (MNBA-Et) は、結晶構造解析の結果から、同じ単斜晶系に属し、格子定数も近いことがわかった。相互の格子不整合は(010)面で0.98%と最小となり、分子の立体的な構造整合性も(010)面で最も近くなることが明らかとなった。さらに、MNBA、MNBA-Etの(010)面には、分子の極性がそろった軸と分子間水素結合による格子間結合があるため、(010)面内での結合力が大きく、この面では、面状の核生成が期待されると考えた。

そこで、MNBA-Etバルク単結晶を溶融法及び溶媒蒸発法により作製し、ヘテロエピタキシー用基板結晶とし、基板結晶面を加工して、MNBAヘテロエピタキシャル成長を行う一連の過程を実施した。

MNBA-Etバルク単結晶作製においては、カラム精製と昇華精製を組み合わせることで、有機溶媒中での変性や加熱による劣化を達成した。純度の高いMNBA-Et原料を用いて、溶融引き上げ法及び溶液からの溶媒蒸発法を用いて結晶成長を試みた。溶融引き上げ法ではX線ロックンクカーブによる半値幅測定から(040)面が300s程度と不十分な結晶性にとどまったが、ジクロロメタンを溶媒とした溶媒蒸発法では(010)面が最大面積を取る板状結晶として成長し、結晶性は(040)面で100s以下にすることができた。

研磨により平坦化を試みたMNBA-Et基板結晶の(010)面を用いてMNBAヘテロエピタキシャル成長を行ったところシングルドメイン化したMNBA単結晶ヘテロエピタキシャル成長ができた。超高真空状態での成長検討を行ったところ、 $10^{-8}$ Torr台の超高真空雰囲気ではMNBAの昇華性があらわれることを利用して、MNBAソース温度の低減による劣化防止と成長速度の制御が可能となることがわかった。加えて、MNBA-Etホモエピタキシャル成長を加える2段階法を取り入れることで界面での格子不整合を緩和することが可能となり、5  $\mu$ m以上のMNBAヘテロエピタキシャル成長が可能となった。

MNBA/MNBA-Etヘテロエピタキシャル構造をラマン分光法により分析した。その結果、MNBA-Etホモエピタキシャル成長層を介した構造では、明確な結合手を持たないvan der Waals力を生かして、転位を発生することなく連続的な格子変形が起こしていること、その際には、基板結晶であるMNBA-Et、成長層であるMNBAの双方ともに界面付近で格子変形を起こしており、その距離は厚み方向にヘテロエピタキシャル成長界面をはさんで前後1  $\mu$ m以上に及ぶことがわかった。この結果は、X線回折によって得られたMNBA、

MNBA-Et の b 軸格子長の分析結果と合致しており、格子不整合を長距離の歪み緩和をおこすことで、MNBA は最終的にバルク結晶と同じ状態で成長を続けることができると説明される。明確な成長臨界膜厚を持たず、最後にはヘテロエピタキシャル成長膜の格子定数がバルク時のそれにまで変化するという現象は、共有結合性ヘテロエピタキシーでは見られない現象であり注目される。

一方、AFM を用いた MNBA ヘテロエピタキシャル成長膜の観察の結果、MNBA ヘテロエピタキシャル成長膜の表面は結晶構造を反映して、最表層でも格子定数とほぼ同じ単位で分子が配列していることがわかった。また厚み方向には、MNBA-Et との格子不整合の影響を受けずに、重なった 2 分子が成長単位となって気相成長していると推定された。

一連の検討により得られた MNBA/MNBA-Et ヘテロエピタキシャル構造を利用してスラブ型導波路を作製し、2 段階法の適用により導波損失が 3dB/cm 以下に低減されること、また見た目の電気光学定数が、160pm/V 程度まで上昇し、分子性結晶のヘテロエピタキシャル成長の有効性を示すことができた。

これまで、van der Waals 力を結合力とする有機薄膜成長の研究の多くは格子不整合の極めて大きい Si などの無機結晶と有機材料との間で行われてきた。これに対して、本研究では、同族体分子性結晶間でのエピタキシーという、真の意味で van der Waals 力を格子間結合力に使用した結晶成長を取り扱った点に特徴がある。格子を形成する分子間力は、無機結晶で多くみられる共有結合力に比べれば極めて弱い、ラマン分光結果から明らかとなったように、MNBA-Et ホモエピタキシャル成長層を介することで、MNBA と MNBA-Et 間の格子不整合が完全に緩和される上、MNBA 層の結晶性も向上するという結果は、分子性結晶の結晶構造制御という観点でも非常に興味深い結果であるといえる。Van der Waals 力があたかも化合物半導体ヘテロエピタキシャル成長の共有結合力のように振る舞うヘテロエピタキシャル成長は、優れた電気物性・光物性を有する有機材料の結晶制御に広く応用される可能性を持つ。