

審査の結果の要旨

氏名 山 舗 智 也

色素に代表される共役系有機材料は無機材料にはない特異な性質を示すものが多い。この特異な性質をエレクトロニクスやフォトニクス分野で応用する試みが活発である。こうした中、有機分子性結晶材料の薄膜結晶作製方法が盛んに研究されている。しかし、既存の研究は無機単結晶基板上へ有機薄膜を成長しようとするものであり、数 μm の厚みと $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 程度の面積をもつ大型のシングルドメイン単結晶エピタキシャル薄膜をターゲットとした研究報告はなく、分子性結晶の大型エピタキシャル薄膜の実現が望まれていた。本論文は、2次非線形光学活性を示すベンジリデンアニリン系有機非線形光学結晶同族体群の結晶構造相似性を利用し、大型シングルドメイン単結晶エピタキシャル薄膜の成長に初めて成功した成果についてまとめたものであり、8章と2つの補遺からなる。

第1章は、序論であり、有機エピタキシャル成長に関するこれまでの研究を、シングルドメイン領域拡大の観点から概観し、応用分野のひとつである非線形光学素子への適用について説明している。その上で、本研究の目的と論文の構成について述べている。

第2章は、これまで行われてきた有機エピタキシャル成長研究についてさらに詳細を検討し、有機エピタキシャル薄膜の大型シングルドメイン化の方針についてまとめている。**van der Waals**力を格子間結合力とする分子性結晶では、結晶形の一致と格子不整合の減少、成長厚み方向と成長層内の結合力異方性の導入、**van der Waals**力が有効に働く界面状態の実現の3点が重要であることを示し、大面積ヘテロエピタキシャル薄膜を実現する指針を整理した。

第3章は、本研究で取り扱った有機非線形光学材料、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) のヘテロエピタキシャル成長の可否を検討した結果である。MNBA、MNBA-Etの(010)面同士が格子不整合0.98%となるよい組み合わせであり、分子立体構造の相似性も高いという条件を満たすこと、さらに各(010)面では分子間水素結合による格子間結合が働くことから、ヘテロエピタキシャル成長に適していると結論している。また、光導波路素子への応用を考慮して、基板結晶として屈折率の小さなMNBA-Etを用いるべきであるとしている。

第4章は、ヘテロエピタキシャル成長の実現にあたり基板結晶となるMNBA-Et単結晶の成長を行った結果をまとめている。カラム精製および昇華精製によりMNBA-Etは高純度化(純度99.999%以上)され、加熱劣化を抑止できることを報告している。この原料を用いて、結晶成長の検討を行い、溶融引き上げ法ではX線ロックアップ測定の結果から(040)線で300s程度の半値幅の結晶が、溶媒蒸発法では(040)回折線で100s以下の半値幅をもつ(010)面を最大面とする板状結晶が得られることを実験的に明らかにしている。

第5章は、MNBA-Et 結晶上への MNBA 気相ヘテロエピタキシャル成長に関する結果をまとめている。溶媒蒸発法によって作製した MNBA-Et(010)基板上に、低真空 ($\sim 10^{-4}$ Pa 台) および超高真空 (10^{-6} Pa 台) 状態で MNBA を気相成長させたところ、いずれの真空度においても MNBA-Et 基板結晶の結晶軸にはぼ揃う、シングルドメインの MNBA ヘテロエピタキシャル成長が達成されることを報告している。また、 10^{-6} Pa 台の超高真空では、 10^{-4} Pa 台の真空度に比べてソース温度を 30°C 以上低い 160°C 付近で気相成長ができることから蒸着源低温化と成長速度の制御性が上がり、結晶性が向上することを示している。さらに、二段階法 (基板結晶への MNBA-Et ホモエピタキシャル成長とアニールの後 MNBA ヘテロエピタキシャル成長) を適用することにより基板結晶表面が平坦化し、MNBA ヘテロエピタキシャル成長膜の結晶性が格段に向上して厚さ $10\ \mu\text{m}$ 、面積 $10\times 10\ \text{mm}^2$ 以上の大型シングルドメイン単結晶ヘテロエピタキシャル薄膜が得られることを示している。

第6章では、ヘテロエピタキシャル成長膜の界面での緩和状態について顕微ラマン分光を中心に調べた結果について報告している。二段階法で作製したヘテロエピタキシャル膜では成長界面前後 $2\ \mu\text{m}$ 程度の非常に長い距離にわたって、格子定数の緩和が起こっていること、これによって転位を導入することなくシングルドメイン単結晶状態を維持したまま厚膜の成長が可能となっていることを示している。これは従来の無機エピタキシャル成長とはまったく異なる機構であり、比較的やわらかい有機分子性結晶特有の成長様式であろうと結論している。

第7章では、MNBA/MNBA-Et ヘテロエピタキシャル構造を用いてスラブ導波路構造を作製し、ヘテロエピタキシャル成長条件と光学性能の関連について検討した結果をまとめている。二段階法を用いて成長した結晶性の高いヘテロエピタキシャル膜では、導波損失の低減と電気光学性能の向上が見られることから本技術の応用の可能性を示している。

第8章は、本研究の総括である。

補遺は、本技術を実用的な光デバイスへ応用する際に不可欠なドライエッチングによる3次元導波路作製プロセスに関する検討と、MNBA の電気光学定数測定についてまとめたものである。

以上を要するに、本研究では、MNBA/MNBA-Et という有機分子性結晶同族体の組み合わせを用いることで、基板と成長層との格子不整合が比較的小さい条件を作りだし、超高真空下での二段階成長法の採用により、膜厚 $10\ \mu\text{m}$ 以上、面積 $10\times 10\ \text{mm}^2$ 以上のシングルドメインヘテロエピタキシャル膜の成長に初めて成功している。これは従来の有機ヘテロエピタキシャル成長の水準をはるかに凌駕するものである。今後の有機材料を用いた様々なデバイス開発にあたって大型単結晶薄膜の作製が可能であることを示したものであり、材料工学の発展への寄与が大きい。

よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。