

博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

Hiroyuki Nakano

氏名	中野 寛之
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	博 甲 第 13 号
学位授与年月日	平成 15 年 2 月 25 日
学位授与の要件	学位規程第 3 条第 3 項該当
論文題目	バナジルフタロシアニン薄膜の形態と非線形光学特性に関する研究
論文審査	(主査) 教授 落合鎮康 ¹ 教授 大橋朝夫 ¹ 教授 小嶋憲三 ¹ 教授 内田悦行 ²

論文内容の要旨

バナジルフタロシアニン薄膜の形態と非線形光学特性に関する研究

近年、バナジルフタロシアニン(VOPc)をはじめとする有機非線形光学材料が無機材料よりも遙かに大きな非線形光学感受率を示すことから、純光コンピュータの基幹材料として期待されている。そこで本研究では、光コンピュータの実現に向け、バナジルフタロシアニン薄膜の作製法や諸特性について研究を行った。

具体的には、PMMA-(t-Bu)_nVOPc ホスト-ゲスト非線形光学薄膜を作製し、従来の電界による処理ではなく、有機ガスを使った手法によってゲスト分子を配向させる研究を行った。ホスト中におけるゲスト分子の配向状態と膜の非線形光学特性を可視・紫外吸収スペクトル(VIS/UV スペクトル)とメーカ・フリンジ法による高調波強度測定の結果から評価した。その結果、①PMMA-(t-Bu)_nVOPc 膜におけるゲスト分子の配列・配向改善には、帯電法や熱処理法よりも有機ガス処理法の方が有効であることを示した。②PMMA-(t-Bu)_nVOPc 膜を有機ガスで処理すると、ゲスト分子である(t-Bu)_nVOPc が微結晶化し、それに伴い 3 次の非線形光学特性も向上することが

わかった。③ゲスト分子に(t-Bu)₄VOPc を用いるよりも、分子の大きさが小さい(t-Bu)_{1,45}VOPc を用いた方が微結晶化しやすく、また、3 次非線形光学特性の改善も大きいことを示した。④膜自体の吸収により、膜厚を厚くしただけでは 3 次非線形光学特性の向上に限界があることがわかった。⑤ホストポリマーに PC を用いるより PMMA を用いた方が、有機ガスによる(t-Bu)_nVOPc の配列・配向改善効果が高いことがわかった。⑥有機ガス処理により(t-Bu)_nVOPc が微結晶化する過程とその機構について述べた。

また、分子線エピタキシー装置を用いて作製した VOPc 蒸着膜に対しても研究を行った。蒸着膜の場合、膜内にミスフィットによる欠陥が生じる場合があるが、それを本研究では、VOPc 蒸着膜を有機ガスで処理をするというこれまで用いられなかった手法によってミスフィットの解消を試みた。膜の評価には、VIS/UV スペクトル、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、メーカ・フリンジ法による高調波強度測定を用いた。その結果、①KBr 基板上に作製した VOPc 膜に有機ガス処理を施すことで、製膜時に生じたミスフィットが解消し、VOPc 膜の結晶構造を擬似エピタキシーからエピタキシーへ相転移させることに成功した。②有機ガス処理による相転移に伴い、VOPc 膜の非線形光学特性が改善することを示した。③転移後の相構造は、処理前における膜の相構造に強く依存していることがわかった。また、VOPc 膜を有機ガス処理法でエピタキシー成長させるため、KBr 基板を用いることが重要な要件

1 愛知工業大学 電気工学科 (豊田市)

2 愛知工業大学 情報通信工学科 (豊田市)

であることを示唆した。④SEM および AFM による膜表面の観察から、有機ガス処理によるミスフィット解消効果を視覚的に観測することができた。

一方、VOPc を単結晶化させることができればその応用範囲が格段に広がることから、Anneal 処理法による大形 VOPc 単結晶の作製も試みた。その結果、①VOPc 膜に Anneal 処理を施すと、KBr 基板では単結晶、NaCl 基板では針状結晶が形成され、石英ガラス基板では VOPc が結晶化しにくいことがわかった。②蒸着と Anneal 処理を繰り返し行うことによって、VOPc 単結晶をより大きく、より早く成長させることに成功した。

この他にも、KBr 基板上における VOPc 薄膜の初期堆積機構やポリマー基板上に作製した VOPc 蒸着膜の検討を行った。その結果、①SEM と AFM による表面観察の結果から、KBr 基板上における VOPc 薄膜の初期堆積機構が、まず層状に薄膜が成長（2次元成長）し、その後、3次元的に成長していく Stranski-Krastanov 型であることを示唆した。②VIS/UV スペクトル及び高調波強度測定結果から、PI 基板上に作製した VOPc 蒸着膜では、蒸着時基板温度によって異なる相構造をもつことがわかった。また、蒸着時基板温度：25℃では相 I と相 II の混在膜、150℃では斜立配向することを示唆した。

論文審査結果の要旨

本研究では、バナジルフタロシアニン(VOPc)をはじめとする有機非線形光学材料が無機材料に比し大きな非線形光学感受率を有することから、光スイッチング、光メモリ素子などの実現に向け、VOPc 薄膜の作製法や諸特性について研究を行った。

これまで、有機ガス処理されたホストゲスト (PMMA-(t-Bu)_nVOPc) 薄膜の配向改善の機構は十分明らかにされなかった。配向改善機構を詳細に検討し、その機構を明らかにした。また、60nm 以上の膜厚では、VOPc 薄膜がエピタキシー成長しないことが報告された。60nm 以上の膜厚の VOPc 薄膜を有機ガス処理によりエピタキシーへ転移させることに成功した。

本論文は6章で構成されている。以下にその概略を述べる。

第1章では、有機薄膜の作製に関する従来の研究、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、本研究で用いた実験材料の諸特性を記述し、本研究の実験材料とした理由を述べている。

第3章では、本研究で用いた薄膜作製法および有

機薄膜評価法を述べ、本研究へ採用した理由を述べた。

第4章では、PMMA-(t-Bu)_nVOPc ホストゲスト非線形光学薄膜を作製し、従来の電界による処理ではなく、有機ガスを使った手法によってゲスト分子を配向させる研究を行った。ホスト中におけるゲスト分子の配向状態と膜の非線形光学特性を可視・紫外吸収スペクトル (VIS/UV スペクトル) とメーカ・フリンジ法による高調波強度測定の結果から評価した。その結果、①PMMA-(t-Bu)_nVOPc 膜におけるゲスト分子の配列・配向改善には、帯電法や熱処理法よりも有機ガス処理法の方が有効であることを示した。②PMMA-(t-Bu)_nVOPc 膜を有機ガスで処理すると、ゲスト分子である (t-Bu)_nVOPc が微結晶化し、それに伴い3次の非線形光学特性も向上することを明らかにした。③ゲスト分子に (t-Bu)₄VOPc を用いるよりも、分子の大きさが小さい (t-Bu)_{1.46}VOPc を用いた方が微結晶化しやすく、また、3次非線形光学特性の改善も大きいことを示した。④膜自体の吸収により、膜厚を厚くしただけでは3次非線形光学特性の向上に限界があることを指摘した。⑤ホストポリマーに PC を用いるより PMMA を用いた方が、有機ガスによる (t-Bu)_nVOPc の配列・配向改善効果が高いことを示した。⑥有機ガス処理により (t-Bu)_nVOPc が微結晶化する過程とその機構について述べた。

第5章では、分子線エピタキシー装置を用いて作製した VOPc 蒸着膜に対しても研究を行った。蒸着膜の場合、膜内にミスフィットによる欠陥が生じる場合があるが、それを本研究では、VOPc 蒸着膜を有機ガスで処理をするというこれまで用いられなかった手法によってミスフィットの解消を試みた。膜の評価には、VIS/UV スペクトル、走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、メーカ・フリンジ法による高調波強度測定を用いた。その結果、①KBr 基板上に作製した VOPc 膜に有機ガス処理を施すことで、製膜時に生じたミスフィットが解消し、VOPc 膜の結晶構造を擬似エピタキシーからエピタキシーへ相転移させることに成功した。②有機ガス処理による相転移に伴い、VOPc 膜の非線形光学特性が改善することを示した。③転移後の相構造は、処理前における膜の相構造に強く依存していることを明らかにした。また、VOPc 膜が有機ガス処理によりエピタキシーへ成長されるためには、KBr 基板を用いることが重要な要件であることを示唆した。④SEM および AFM による膜表面の観察から、有機ガス処理によるミスフィット解消効果を視覚的に観測した。

一方、VOPc を単結晶化させることができればその

応用範囲が格段に広がることから、Anneal 処理法による大形 VOPc 単結晶の作製も試みた。その結果、① VOPc 膜に Anneal 処理を施すと、KBr 基板では単結晶、NaCl 基板では針状結晶が形成され、石英ガラス基板では VOPc が結晶化しにくいことを明らかにした。② 蒸着と Anneal 処理を繰り返すことにより、VOPc 単結晶をより大きく、より早く成長させることに成功した。

この他にも、KBr 基板上における VOPc 薄膜の初期堆積機構やポリマー基板上に作製した VOPc 蒸着膜の検討を行った。その結果、① SEM と AFM による表面観察の結果から、KBr 基板上における VOPc 薄膜の初期堆積機構が、まず層状に薄膜が成長（2 次元成長）し、その後、3 次元的に成長していく Stranski-Krastanov 型であることを示唆した。② VIS/UV スペクトル及び高調波強度測定結果から、PI 基板上に作製した VOPc 蒸着膜では、蒸着時基板温度によって異なる相構造をもつことを示した。また、蒸着時基板温度：25℃では相 I と相 II の混在膜、150℃では斜立配向することを示唆した。

以上より、本研究では、膜を有機ガスで処理する手法を PMMA-(t-Bu)nVOPc 膜に適用した。

その結果、有機ガス処理によって PMMA-(t-Bu)nVOPc 膜の非線形光学特性を向上、その機構を解明することに成功した。この手法による非線形光学特性の向上がゲスト分子の微結晶化に起因するため、経時劣化がほとんどなく、非線形光学膜の実用化へ非常に有用であることを明らかにした。

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

本研究で得られた知見が光デバイス（光スイッチング、光メモリ素子）構築に大きく貢献すること、本研究が工学上高い価値を有することを認める。以上のことから、博士論文として、合格であると判定した。

（受理 平成 15 年 3 月 19 日）