



| | |
|--------------|---|
| Title | 機能性有機結晶の溶液成長と光・電子デバイス応用に関する研究 |
| Author(s) | 松川, 健 |
| Citation | 大阪大学, 2010, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/1083 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

機能性有機結晶の溶液成長と光・電子
デバイス応用に関する研究

2010年

松川 健

機能性有機結晶の溶液成長と光・電子
デバイス応用に関する研究

2010 年

松川 健

内容梗概

本論文は、東北大学大学院理学研究科化学専攻及び大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻において著者が実施した、有機非線形光学材料の開発とその溶液結晶成長、それらの結晶を用いたテラヘルツ (THz) 波発生評価、並びに、有機半導体材料の溶液結晶成長とその電気特性評価に関する研究成果をまとめたものである。以下の6章により構成されている。

第1章 序論

本章では、本論文に関する研究背景について概観し、本研究の意義と目的を明らかにした。

第2章 結晶成長

本章では、低分子系有機結晶について説明した後、その単結晶成長機構等を述べた。

第3章 有機非線形光学結晶からのテラヘルツ波発生

本章では、高出力・広帯域テラヘルツ (THz) 波発生のため、数種の有機イオン性材料の溶液結晶成長を行い、それら単結晶からの THz 波の発生を試みた。中でも、優れた有機二次非線形光学材料であり、THz 波発生素子として広く知られている 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST) の類縁体である 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium *p*-chlorobenzenesulfonate (DASC) について、バルク結晶化を試みた。プロトン性と非プロトン性の極性溶媒を混合した溶媒系を用いることにより、DASC のバルク結晶化に成功した。DASC 結晶は、DAST よりも THz 帯の透過特性は良好であることを明らかにし、DAST よりも高出力化が期待できるものであることが分かった。

第4章 新規有機非線形光学材料の開発

本章では、DAST 類縁体の新しい材料である bis[4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium] terephthalate (BDAS-TP) の有機合成及び結晶育成を試みた。材料合成において、不純物が少ない新合成法を開発した。メタノール溶媒から結晶成長を試み、BDAS-TP 単結晶を作製することに成功した。その結晶から発生した THz 波は、DAST から発生した THz 波と同程度の広帯域性が確認できた。BDAS-TP 結晶を用いることにより、イオン間由来の振動吸収を低周波側へシフトかつ吸収幅も狭くすることができた。

第5章 有機半導体結晶ルブレンの溶液成長

本章では、溶液徐冷成長法から有機半導体材料ルブレン単結晶育成を行い、その結晶を用いた電気特性評価を試みた。ルブレンは、芳香族系溶媒には高溶解し、アルコール系溶媒には難溶解であることを見出した。溶液相からルブレン単結晶を得ることに成功し、その結晶は気相法から得られたルブレン結晶と同程度のキャリア移動度を示すことを明らかにした。また、ルブレンの結晶構造は育成溶媒に依存し、従来の斜方晶系以外にも、三斜晶系の結晶多形が存在することを初めて見出した。

第6章 総括

本章では、本研究全体の総括を行い、結論とした。

目次

| | | |
|--------------|--------------------------------|-----------|
| 第 1 章 | 序論 | 1 |
| 1.1 | 研究背景 | 1 |
| 1.2 | 研究目的 | 3 |
| 1.3 | 本論文の構成 | 3 |
| | 参考文献 | 4 |
| 第 2 章 | 結晶成長 | 7 |
| 2.1 | 緒言 | 7 |
| 2.2 | 有機結晶 | 7 |
| 2.3 | 結晶多形 | 10 |
| 2.4 | 結晶成長の基礎 | 10 |
| 2.4.1 | 核形成 | 10 |
| 2.4.2 | 溶液からの結晶成長機構 | 12 |
| 2.4.3 | 溶液徐冷法 | 13 |
| | 参考文献 | 15 |
| 第 3 章 | 有機非線形光学結晶からのテラヘルツ波発生 | 17 |
| 3.1 | 緒言 | 17 |
| 3.2 | 非線形光学効果 | 17 |
| 3.3 | テラヘルツ波発生 | 18 |
| 3.4 | 有機非線形光学材料 | 20 |
| 3.4.1 | 有機二次非線形光学材料 | 20 |
| 3.4.2 | スチルバゾリウム誘導体 DAST | 20 |
| 3.4.3 | DAST 類縁体 DASC | 25 |
| 3.5 | DAST 及び DASC の有機合成 | 26 |
| 3.6 | 溶解度 | 28 |
| 3.6.1 | 溶媒和 | 28 |
| 3.6.2 | DAST と DASC の溶解度 | 28 |
| 3.6.3 | DAST 及び DASC における溶媒選択による溶解度変化 | 29 |
| 3.7 | 結晶育成方法 | 31 |
| 3.8 | 混合溶媒を用いた DAST と DASC の結晶育成 | 34 |
| 3.9 | DAST 単結晶及び DASC 単結晶からのテラヘルツ波発生 | 36 |
| 3.9.1 | テラヘルツ波発生 | 36 |
| 3.9.2 | バルク DASC 結晶からのテラヘルツ波発生 | 37 |
| 3.9.3 | DAST と DASC のテラヘルツ帯での透過特性 | 39 |

| | | |
|------------|---------------------------------|-----------|
| 3.9.4 | DASC 結晶を用いたテラヘルツ波ピーク周波数の振幅強度依存性 | 40 |
| 3.10 | その他の材料の結晶成長とテラヘルツ波発生 | 41 |
| 3.11 | まとめ | 44 |
| | 参考文献 | 45 |
| 第4章 | 新規有機非線形光学材料の開発 | 49 |
| 4.1 | 緒言 | 49 |
| 4.2 | 新規非線形光学材料 | 49 |
| 4.2.1 | 新規スチルバゾリウム誘導体 | 49 |
| 4.2.2 | BDAS-TP 及び BDAS2-TP の有機合成 | 50 |
| 4.3 | 粉末試料を用いたテラヘルツ帯の透過スペクトル | 51 |
| 4.4 | BDAS-TP の結晶成長 | 52 |
| 4.4.1 | BDAS-TP 結晶 | 52 |
| 4.4.2 | BDAS-TP 結晶からの THz 波発生 | 53 |
| 4.4.3 | BDAS-TP 単結晶のテラヘルツ帯透過スペクトル | 54 |
| 4.4.4 | 考察 | 55 |
| 4.5 | BDAS-TP の新合成法と結晶育成 | 55 |
| 4.5.1 | DAST を用いた新 BDAS-TP 合成法 | 55 |
| 4.5.2 | 新合成法から得られた BDAS-TP の結晶成長 | 56 |
| 4.5.3 | バルク BDAS-TP 結晶からのテラヘルツ波発生 | 57 |
| 4.6 | まとめ | 58 |
| | 参考文献 | 59 |
| 第5章 | 有機半導体結晶ルブレンの溶液成長 | 61 |
| 5.1 | 緒言 | 61 |
| 5.2 | 有機電界効果トランジスタ | 62 |
| 5.3 | 有機半導体材料ルブレン | 64 |
| 5.4 | 有機溶媒探索と溶解度 | 65 |
| 5.5 | ルブレン結晶成長 | 67 |
| 5.5.1 | ルブレン結晶育成の手順 | 67 |
| 5.5.2 | 各溶媒系から得られたルブレン結晶 | 68 |
| 5.6 | ルブレン結晶の評価 | 69 |
| 5.6.1 | 結晶内の溶媒取り込み調査 | 69 |
| 5.6.2 | 結晶表面観察 | 70 |
| 5.6.3 | キャリア移動度評価 | 71 |
| 5.7 | ルブレンの結晶多形 | 73 |
| 5.7.1 | 異なる形状の結晶の詳細な分類 | 73 |
| 5.7.2 | 三斜晶系ルブレン | 74 |

| | |
|-----------------------------|-----------|
| 5.7.3 多環芳香族系化合物の結晶多形..... | 75 |
| 5.7.4 斜方晶系と三斜晶系ルブレンの相違..... | 76 |
| 5.7.5 異なる移動度に対する考察..... | 78 |
| 5.8 まとめ | 79 |
| 参考文献 | 80 |
| | |
| 第6章 総括..... | 83 |
| | |
| 実験項..... | 85 |
| | |
| 謝辞..... | 87 |
| | |
| 研究業績..... | 91 |

略語表

- AFM: Atomic Force Microscope
BDAS-TP: Bis[4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium] terephthanate
BDAS2-TP: Bis[4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium](2) terephthanate
DASC: 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium *p*-chlorobenzenesulfonate
(1-methyl-4-{2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl}pyridinium *p*-chlorobenzenesulfonate)
DASI: 1-methyl-4-{2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl}pyridinium iodide
DAPT: 1-methyl-4-[4-(4-(dimethylamino)phenyl)-1,3-butadienyl]pyridinium iodide
DAST: 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate
(1-methyl-4-{2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl}pyridinium *p*-toluenesulfonate)
DAPEN: 1-ethyl-4-{4-[4-(dimethylamino)phenyl]-1,3-butadienyl}pyridinium
p-nitrobenzenesulfonate
DFG: Difference-Frequency Generation
EL: Electroluminescence
HOMO: Highest occupied molecular orbital
LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital
MC-*p*TS: Merocyanine *p*-toluenesulfonate
(1-methyl-4-{2-[4-hydroxyphenyl]ethenyl}pyridinium *p*-toluenesulfonate)
MONT: 1-methyl-4-[4-(4-methoxy-2-naphthyl)ethenyl]pyridinium *p*-toluenesulfonate
MOPT: 1-methyl-4-[4-(4-methoxyphenyl)-1,3-butadienyl]pyridinium *p*-toluenesulfonate
NMR: Nuclear Magnetic Resonance
OFET: Organic Field Effect Transistor
OPO: Optical Parametric Oscillation
OR: Optical Rectification
PVT: Physical Vapor Transport
SHG: Second-Harmonic Generation
THz: Terahertz
THz-TDS: Terahertz-Time Domain Spectroscopy

第1章

序論

1.1 研究背景

有機化合物（有機材料）で、非線形光学効果、電気伝導性、光導電性など各種の物性・機能の発現が認められるようになり、これらの研究が加速的に進展してきた。その機能性有機材料の現象は、有機物が持つ非局在化した π 電子に由来する。したがって、 π 電子系有機材料は、電場に対する高速応答性、大きな非線形光学効果などを有している。また、有機物は適切な分子設計などにより、目的とする有用な物性や機能の発現と制御を可能にする。そのため、 π 電子系機能性有機材料の創出とそれを用いた応用は重要な研究課題である。

機能性有機結晶を用いた応用の一つに光技術がある。この光技術の一つの非線形光学効果を利用することにより、光による光制御・電場制御や電気による光の位相・振幅の制御が可能となる。1960年にルビー結晶を媒体とした初のレーザー発振の成功を起源とし¹⁾、1961年に第二高調波発生を初めて観測してから²⁾、これ以降、波長変換などの応用を目的とし、多くの波長変換結晶の探索並びにレーザーの波長域を拡大するための研究がなされてきた。近年、非線形光学効果を利用したテラヘルツ (THz) 波発生が注目を浴び、これに伴い有機非線形光学結晶の開発が活発化している。THz波とは、周波数領域がテラ (10^{12}) ヘルツ帯で、周波数と波長が電波と光波の間に存在する電磁波である。周波数で 0.1-10 THz、波長で 3 mm-30 μm の領域を指す。参考までに、1 THz を他の物質質量で換算すると、1 THz (周波数) = 33.3 cm^{-1} (波数) = 4.2 meV (エネルギー) = 48 K (絶対温度) となる³⁾。この THz 波は、近年まで、未踏の電磁波と言われており、その対象が研究目的のみに留まっていた。THz 波は、電波と光波の間に存在することから、電波の持つ物質透過性と光波の持つ直進性を兼ね備えており、この特性を生かし多くの研究応用が進められてきている⁴⁻⁷⁾。一般に、共有結合性またはイオン性の無機材料は、原子・イオン間の化学結合に関わる電子が光によって励起されるため、励起された電子は主に結晶格子中の格子振動により緩和され、ピコ秒より高速の応答は困難である⁸⁾。一方、 π 電子を持ち、光非線形性を有する有機材料は、非局在化した π 電子が光応答に寄与するため、無機材料に比べ大幅な高速応答が可能である。電子分極は、分子の緩和現象の中でも最も早い現象緩和時間 10^{-14} 秒 (10 fs) オーダーであるため⁹⁾、有機材料では 30 fs という超高速緩和時間が観測されている¹⁰⁾。無機結晶ではこれほど早い応答時間は期待できず、ニオブ酸リチウム結晶でせいぜい 1 ns 程度である¹¹⁾。以上のように、有機非線形光学結晶は高い非線形性を有していることから、光素子・波長変換素子として集積化、高速化の点で大きな可能性を有しており、応用が期待されている。そこで、有機非線形光学材料の開発に焦点をあてた。有機非線形光学材料開発に関しては、1980年代から世界中が高い非線形性を有する材料探索を行われ、1989年に、現 多元物質科学研究所の中西八郎 東北大学名誉教授のグループは、一つのカチオンと一つアニオンからなるイオン性低分子有機材料である 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST) を開発した^{12,13)}。この DAST は、高い非線形性を有し¹⁴⁻¹⁸⁾、波長変換素子などに有用であり多くの応用がなされてきた^{19,20)}。近年では、DAST を波長変換光源として、非線形光学効果を利用した THz 波発生の報告がある¹⁹⁻³²⁾。今後より活性化する

と予想できる THz 波応用に、DAST より高効率で THz 波発生可能な新規有機非線形光学材料の開発が求められる。

一方、有機材料は、エレクトロニクス分野でも注目されている。エレクトロニクス分野では、無機材料であるシリコンを単結晶もしくは多結晶状態で用いたデバイスが一般に広く使われてきている。これと並行して、有機物をデバイスとして用いたエレクトロニクスの研究も独自に研究が進められてきた。有機物に電気を流すという挑戦から、1954年に井口・松永らにより、有機材料ペリレン（臭素との錯体）から導電性を発見したことにより「有機エレクトロニクス」の研究は芽を出した³³⁾。その後有機エレクトロニクスは、アセン系多環芳香族炭化水素化合物の一つであるアントラセン単結晶を用いてキャリア（電子と正孔）注入型電界発光が確認され³³⁾、有機 Electroluminescence (EL) の発明³⁴⁾、有機導電性高分子の開発³⁵⁾と進歩してきた。これには、有機エレクトロニクス材料自体が持つ電子もしくは正孔が光や外部印加電圧などで動くことにより機能を発現することに起因し、その性能を活かし多様な応用が試みられてきた。例えば、半導体性を用いた電気の流しやすさをコントロールできる「トランジスタ」、光導電性や光起電力性を用いた光によりキャリアを発生させ電気を流す「感光体・太陽電池」、発光性を用いた電気を流すことによりキャリアを発生させその再結合により発光させる「電界発光」などが挙げられる。また、これらの応用において有機材料は、①分子設計の多様性、②インクジェット技術などを用いることによる安価な製造プロセス、③分子間力 (π - π スタッキング) で結晶または薄膜を形成した際に得られるフレキシブルさなどの利点がある。有機エレクトロニクス分野の応用において、有機 EL の開発により有機エレクトロニクスの応用にもう一つの可能性が見出されてきた。それが半導体性を有する有機材料を用いて、電界を印加することによりトランジスタ性能を引き出す有機電界効果トランジスタ (Organic Field Effect Transistor : OFET) である。この OFET は、1980年代半ば、工藤ら³⁶⁾や肥塚ら³⁷⁾によって開発され、1997年に Jackson らによって、多環芳香族炭化水素化合物の一つであるペンタセン薄膜を用いることにより、キャリア移動度（電子や正孔の固体中での移動のしやすさ）がアモルファスシリコンの移動度 ($1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) に匹敵する $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示したことを報告した³⁸⁾。この OFET の研究は、シリコンなどを半導体層に用いた無機 FET とは方針が異なり、有機物の特性を活かした「曲がる・軽量」といったコンセプトで、無機 FET では達成困難な応用、例えば、フレキシブルディスプレイや電子ペーパーなどのフレキシブルデバイスに焦点を当てている。有機材料には、①電気伝導性を有する、②曲げられる、③曲げても電気特性が変化しない、④キャリア移動度に優れているといった点が要求される。OFET においては、半導体として用いるため、どのような固体状態にするかでシリコン同様電氣的性能は異なる。さらに材料によってもキャリア移動度に差異がある³⁹⁾。選択する材料は、高分子材料と低分子材料がある。高分子材料は、低分子材料と比較して高移動度の材料は報告されていない。一方、低分子材料は、多環芳香族炭化水素化合物、特に、ルブレンでは単結晶状態において高移動度が報告されている⁴⁰⁻⁴³⁾。そこで我々は有機半導体材料としてルブレンを候補材料と定めて、単結晶作製を検討することにした。

このように、光素子・波長変換素子として無機材料を上回る有機非線形光学材料とフレキシブルデバイスを目的とした有機半導体材料の結晶は、次世代の光・電気領域において需要が高まっている。本研究では、光応答する光学結晶、電気応答する半導体結晶のような機能性有機結晶の作製を行った。

1.2 研究目的

本研究で用いる低分子系有機機能性結晶は、ある程度の大きさや品質が求められる。有機物は一般的に単結晶成長が難しく、有機材料の高品質かつ大型化可能な結晶成長技術が求められる。

有機非線形光学結晶から高効率に THz 波を発生させるためには、分子自体に高い非線形性が求められ、結晶としてはその分子の非線形性を活用できる空間的配列をした単結晶が必要となる。大型・高品質の結晶を得るためには、融液状態からもしくは種結晶からの結晶化が望ましい。しかしながら、多くの有機材料は熱に弱いものが多く、融液状態で不安定もしくは分解してしまうものがほとんどであるため、多くの低分子系有機単結晶は、ほとんど溶液から育成されている。溶液相から新規有機非線形光学結晶作製のため、本研究では、有機非線形光学材料の開発とその溶液からの結晶化、THz 波発生特性を調査した。

一方、有機半導体材料ルブレンに関して、溶液成長法では、溶液徐冷速度により過飽和度を制御可能であり、気相法に比べ、良好な結晶性が期待できる。さらに、溶液からの結晶成長では、OFET 作製に対し、産業応用性が高い。しかしながら、一般に多環芳香族炭化水素化合物の有機半導体材料は、有機溶媒に対して低溶解性のものが多いため、溶液成長に困難を伴う。ルブレンに関しては、溶媒に対する溶解性や液相からの単結晶育成に関してほとんど報告がない。本研究において、溶液から高品質ルブレン単結晶を得るため、育成溶媒の探索を行い、溶液成長法を用いたルブレンの結晶育成及びその結晶を用いた電気特性評価を試みた。

以上のように、本研究では、光・電子デバイス応用に向けた優れた有機非線形光学結晶、並びに有機半導体結晶を得るために、溶液からの自然核成長法を試み、それらの結晶を用いた応用評価についても行った。

1.3 本論文の構成

本論文では、本文 6 章と実験項、謝辞、研究業績により構成されている。

第 1 章では、研究背景並びに研究目的を述べる。

第 2 章では、有機結晶及びその溶液相からの結晶成長について説明する。

第 3 章では、非線形光学効果及び非線形光学材料の基礎的知見について説明した後、THz 波発生について述べる。DAST 並びに DAST 類縁体の有機合成、結晶成長について述べる。また、DAST とその類縁体である 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium *p*-chlorobenzenesulfonate (DASC) について、バルク結晶化を試みる。さらに、DASC の THz 波発生、透過特性について述べる。また、様々な有機非線形光学結晶を THz 波光源として、フェムト秒レーザーを用いた光整流による THz 波発生評価についてまとめる。

第 4 章では、新規 DAST 類縁体材料 Bis[4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium] terephthanate (BDAS-TP) について、有機合成、結晶化と THz 波発生特性について述べる。

第 5 章では、有機半導体材料ルブレンについて、種々の有機溶媒に対する溶解性の調査、溶液からの結晶成長について述べる。また、様々な溶媒から得られた結晶を用いた電気特性評価についてまとめる。

第 6 章では、本研究全体の総括を行い、結論とする。

参考文献

- 1) T. H. Maiman: *Nature* **187** (1960) 493.
- 2) P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich: *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 118.
- 3) 倉田豊： テラヘルツ技術総覧, エヌジーティー (2007)
- 4) K. Kawase: *Optics and Photonics News* (2004) 34.
- 5) K. Kawase, Y. Ogawa, and Y. Watanabe: *Optics Express* **11** (2003) 2549.
- 6) A. G. Davies, A. D. Burnett, W. Fan, E. H. Linfield, and J. E. Cunningham: *Mater. Today* **11** (2008) 18.
- 7) M. Tonouchi: *Nat. Photonics* **1** (2007) 97.
- 8) P. Gunter: *Electro-Optic and Photorefractive Materials: Proceedings of the International School on Material Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin (1987).
- 9) レーザーハンドブック, レーザー学会編, オーム社 (1982) 163.
- 10) T. Hattori, and T. Kobayashi: *Chem. Phys. Lett.* **133** (1987) 230.
- 11) 渡辺修： 有機非線形光学材料, 豊田中央研究所 R&D レビュー **27** (1992) 3.
- 12) H. Nakanishi, H. Matsuda, S. Okada, M. Kato, in: M. Doyama, S. Somiya, and R. P. H. Chang (Eds.): *Materials Research Society International Meeting on Advanced Materials, Vol. 1*, Materials Research Society, Pittsburgh, 1989, p. 97.
- 13) S. Okada, H. Matsuda, H. Nakanishi, M. Kato, and R. Muramatsu: *Japan Patent Application* 61-192404, 1986.
- 14) S. R. Marder, J. W. Perry, and W. P. Schaefer: *Science* **245** (1989) 626.
- 15) S. R. Marder, J. W. Perry, and C. P. Yakymyshyn, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1137.
- 16) U. Meier, M. Bösch, Ch. Bosshard, F. Pan and P. Günter: *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 3486.
- 17) O-Pil. Kwon, S-J. Kwon, M. Stillhart, M. Jazbinsek, A. Schneider, V. Gramlich, and P. Günter: *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 2517.
- 18) X-M. Duan, H. Konami, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 17780.
- 19) 安達宏昭： 大阪大学大学院 工学研究科, 博士論文 (2003)
- 20) 高橋義典： 大阪大学大学院 工学研究科, 博士論文 (2007)
- 21) 峯野禎大： 東北大学大学院 理学研究科, 修士論文 (2005)
- 22) 松川健： 東北大学大学院 理学研究科, 修士論文 (2006)
- 23) T. Matsukawa, Y. Mineno, T. Odani, S. Okada, T. Taniuchi, and H. Nakanishi: *J. Cryst. Growth* **299** (2007) 344.
- 24) T. Matsukawa, Y. Takahashi, R. Miyabara, H. Koga, H. Umezawa, I. Kawayama, M. Yoshimura, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 568.
- 25) K. Kawase, M. Mizuno, S. Sohma, H. Takahashi, T. Taniuchi, Y. Urata, S. Wada, H. Tashiro, and H. Ito: *Opt. Lett.* **61** (1992) 3080.
- 26) T. Taniuchi, S. Okada, H. Nakanishi: *Eelectron. Lett.* **40** (2004) 60.
- 27) T. Taniuchi, H. Adachi, S. Okada, T. Sasaki, H. Nakanishi: *Eelectron. Lett.* **40** (2004) 549.
- 28) T. Taniuchi, S. Okada, H. Nakanishi: *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 5984.
- 29) T. Taniuchi, S. Ikeda, S. Okada, H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L652.
- 30) H. Adachi, T. Taniuchi, M. Yoshimura, S. Brahadeeswaran, T. Higo, M. Takagi, Y. Mori, T. Sasaki, and H.

- Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1121.
- 31) P. Y. Han, M. Tani, F. Pan, X.-C. Zhang: *Opt. Lett.* **25** (2000) 675.
- 32) A. Schneider, I. Biaggio, and P. Gunter: *Optics Communication* **224** (2003) 337.
- 33) 谷口彬雄 : 有機半導体の応用展開, シーエムシー出版 (2003)
- 34) C. W. Tang, and S. A. VanSlyke: *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 913.
- 35) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid: *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098.
- 36) K. Kudo, M. Yamashina, and T. Moriizumi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **23** (1984) 130.
- 37) H. Koezuka, A. Tsumura, and T. Ando: *Synth. Met.* **18** (1987) 699.
- 38) Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson: *IEEE Electron Device Letter* **18** (1997) 606.
- 39) A. Facchetti: *Materials Today* **10** (2007) 28.
- 40) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers: *Science* **303** (2004) 1644.
- 41) E. Menard, V. Podzorov, S-H. Hur, A. Gaur, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers: *Adv. Mater.* **16** (2004) 2097.
- 42) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa: *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 102120.
- 43) R. Zeis, C. Besnard, T. Siegrist, C. Schlockermann, X. Chi, and C. Kloc: *Chem. Mater.* **18** (2006) 244.

第2章

結晶成長

2.1 緒言

多くの有機材料は、気相からの自然核を発生させる結晶成長と溶質を溶媒により溶解させて溶液相から自然核を発生させる結晶成長がほとんどである。一般的に、有機材料は無機系の材料に比べると融点が低いものが多く、熱に弱い。気相成長は、温度制御の難点から低速かつ厳密な温度制御成長が難しく、有機材料の結晶成長に適さないケースがある。一方溶液成長は、溶質を溶媒に溶解させ、その溶液からの核発生になるため、気相成長法よりも低温で結晶成長可能となり、有機材料の結晶成長に適した方法であると考えられる。現に、当研究室において、有機非線形光学材料やタンパク質材料を溶液相から、大型かつ高品質な結晶を成長させることに成功している^{1,2)}。本章では、有機結晶とその結晶成長機構、特に溶液からの結晶成長について論じる。

2.2 有機結晶

物質が結晶を形成する場合、主に共有結合、イオン結合、ファンデルワールス結合、金属結合、水素結合、配位結合などの結合を介して、共有結合結晶、イオン性結晶、金属結晶、分子性結晶に大別される^{3,4)}。一般に、本論文で取り扱う低分子系有機化合物は、イオン結合で構成されるイオン性結晶とファンデルワールス（分子間力）で構成される分子性結晶に属する。

① イオン性結晶

陽イオン（カチオン）と陰イオン（アニオン）が静電力（クーロン力）によって及ぼしあう結合がイオン結合であり、これによって結晶構造が構成されているものをイオン性結晶という。本研究で取り扱うイオン性結晶である 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST) を図 2.1 に示す。DAST は、一つのカチオン（スチルバゾリウムカチオン）と一つのアニオン（トシレイトアニオン）から構成されている分子であり、その結晶構造を図 2.2 に示す。非線形性を有しているスチルバゾリウムカチオンはピリジニウム環部分を正電荷、対アニオンのスルホ基部分を負電荷として構成している化合物である。スチルバゾリウムカチオンとトシレイトアニオンとは、交互に c 軸方向へ層状に重なっており、また、カチオン部分は、極性軸である a 軸方向に対し 20° 傾いている。 ab 面では、カチオン分子同士は、お互いの π 軌道を重ね合わせて形成されており、カチオン分子とアニオン分子イオン結合にて形成されている。DAST 結晶は、単斜晶（点群: m , 空間群: Cc ）に属し、光学的に 2 軸性結晶である。イオン結合に由来して、融点約 260°C と熱的安定性に優れている。DAST の材料特性を表 2.1 に示す⁵⁾。

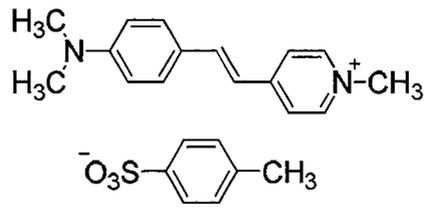


図 2.1 DAST の分子構造

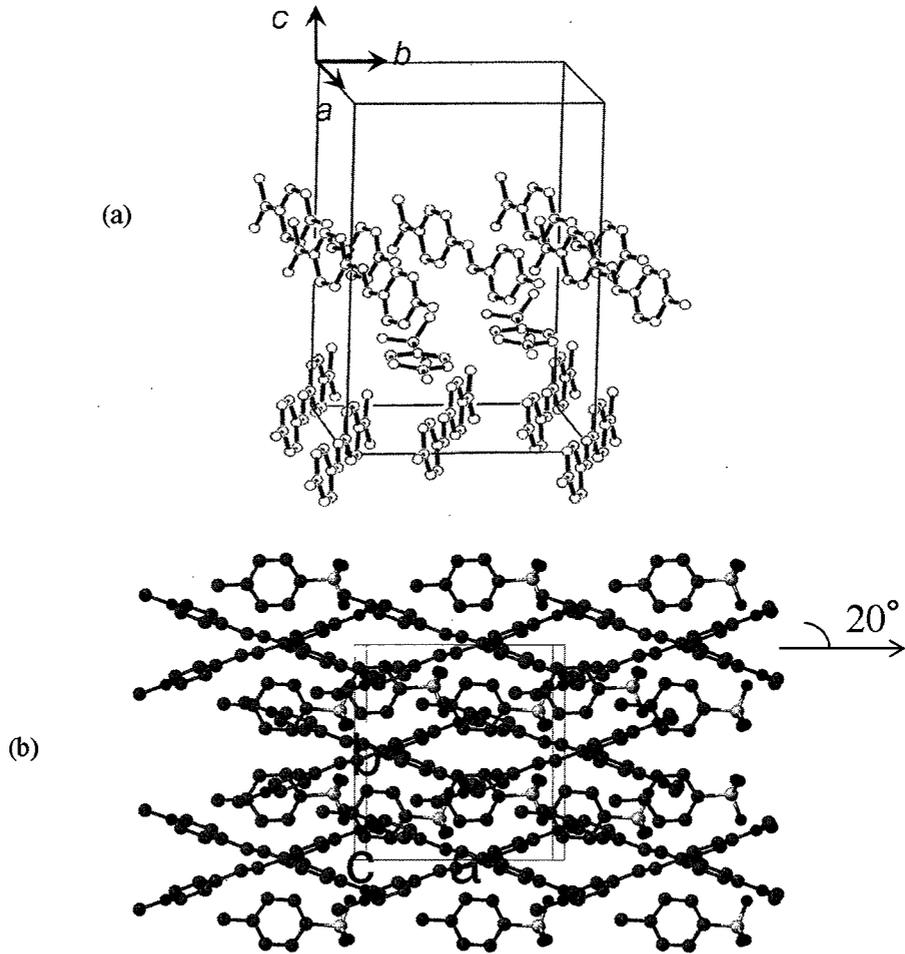


図 2.2 DAST の結晶構造: (a) DAST の分子配列の様子, (b) ab 面の投影図

表 2.1 DAST の結晶学データ⁵⁾

| | |
|-------------------------------|-----------------------|
| Chemical formula | $C_{23}H_{26}N_2SO_3$ |
| Molecular weight | 410.54 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | Cc |
| Melting point ($^{\circ}C$) | 260 |
| $a/\text{\AA}$ | 10.365 (3) |
| $b/\text{\AA}$ | 11.322 (4) |
| $c/\text{\AA}$ | 17.893 (4) |
| α° | 90 |
| β° | 92.24 (2) |
| γ° | 90 |
| $V/\text{\AA}^3$ | 2098.2 (11) |
| D/gcm^{-3} | 1.3 |
| Z | 4 |

② 分子性結晶

本論文では、ファンデルワールス力のみで結晶を構成する分子を取り扱う。永久双極子を持つ極性分子の場合、お互いが分子間力により引き合い分子性結晶を形成するが、無極性分子においても非常に弱いファンデルワールス力により分子性結晶をとりえる。本研究で取り扱う多環芳香族分子ルブレン(5,6,11,12-tetraphenyltetracene)を図2.3に示す。ルブレンは無極性分子に属し、その結晶はファンデルワールス力で形成されている。図2.4(a-c)に斜方晶ルブレンの結晶を*a*軸、*b*軸、*c*軸方向から見た構造を示す。図2.4(a)に示すように、斜方晶ルブレンはテトラセン骨格の平面の π 軌道同士を重ね合わせた(π スタック) face-to-face 配向を有している。さらに、*b*軸に沿った π スタックカラム同士が密に詰まったヘリングボーン構造を有している。斜方晶ルブレンの結晶データを表2.2に示す。

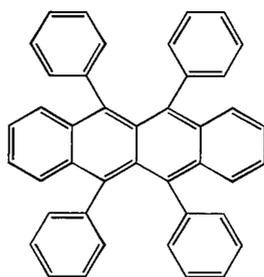


図2.3 ルブレンの分子構造

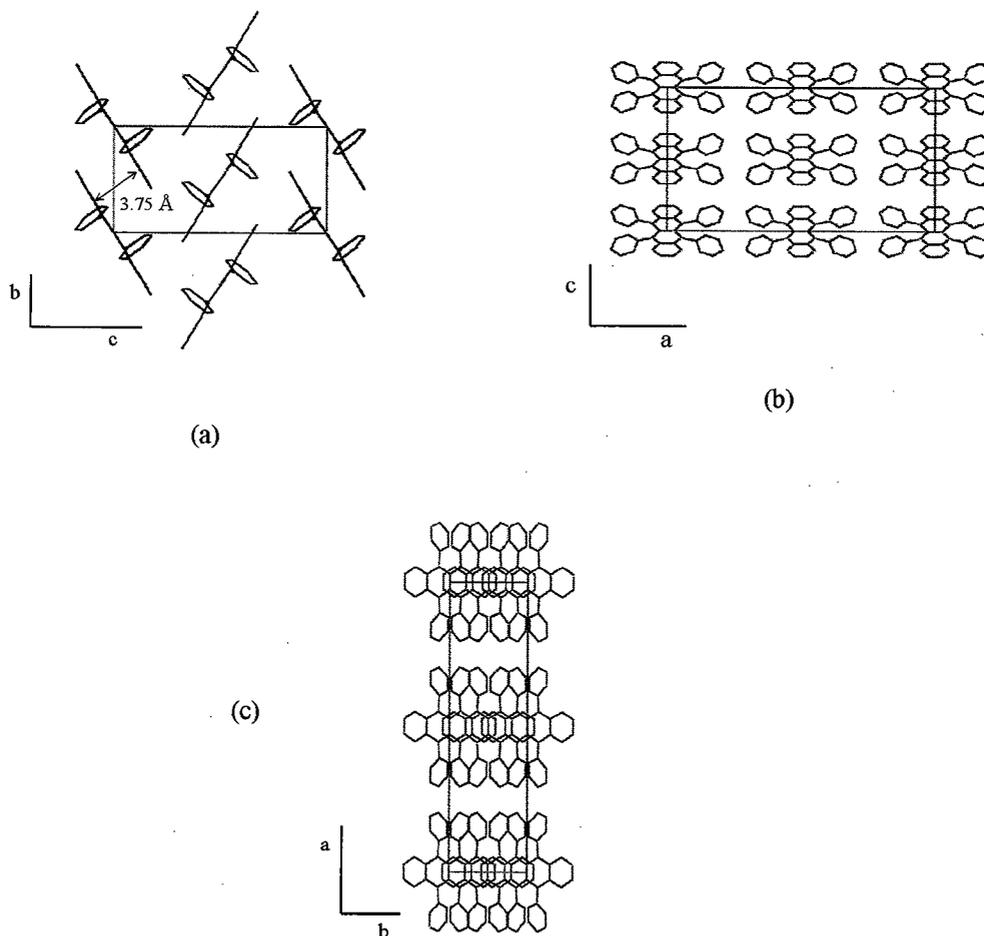


図2.4 斜方晶ルブレン結晶の結晶構造: (a) *a*軸からの投影, (b) *b*軸からの投影, (c) *c*軸からの投影

表 2.2 斜方晶ルブレンの結晶学データ

| | |
|--|---------------------------------|
| Chemical formula | C ₄₂ H ₂₈ |
| Molecular weight | 532.68 |
| Crystal system | Orthorhombic |
| Space group | <i>Cmca</i> |
| <i>a</i> /Å | 26.86 (1) |
| <i>b</i> /Å | 7.193 (3) |
| <i>c</i> /Å | 14.433 (18) |
| α/° | 90 |
| β/° | 90 |
| γ/° | 90 |
| <i>V</i> /Å ³ | 2788.5 (18) |
| <i>Z</i> | 4 |
| <i>D</i> _{calc} /g cm ⁻³ | 1.269 |

2.3 結晶多形

一つの分子が取りえる異なる数種の結晶系を結晶多形という^{6,7)}。溶液からの結晶成長の特徴の一つに、溶媒と溶質の相互作用がある。共有結合などの強い結合で構成される無機結晶と比べ、それよりも弱い結合で形成される有機材料は、溶質と溶媒間での相互作用で異なる分子配列を形成することがある。例えば、アミノ酸の一種であるグリシンでは、異なる溶媒で結晶を作製することにより晶系 α, β, γ の3種を析出させることができる⁸⁾。このような異なる結晶多形中では、異なる分子配列をしているため、その結晶としての物理的及び光学的な性質が異なることがある。

2.4 結晶成長の基礎

2.4.1 核形成

結晶成長は、液相または気相から固相への相転移である。溶液相に結晶相が存在しない場合は、一次相転移として溶液相に結晶核が形成される必要がある。核形成にはある大きさの駆動力が必要であり、核形成に必要な駆動力を予測することは結晶成長を制御する上で重要である。身近な例として、1気圧のもとで水を0℃よりも低温へ冷却すると氷への相転移に対する駆動力が生じる。もしも溶液相と結晶相で水分子が平衡状態になっている場合は、水から氷への *n* 分子の移行に際し、界面の状態は変わらず、結果としてギブスの自由エネルギーの変化 Δ*G* で与えられる⁹⁾。

$$\Delta G = n(\mu^c - \mu^l) \quad (2.1)$$

μ^c は結晶相での、μ^l は溶液相での一分子あたりのギブス自由エネルギーをそれぞれ表す。溶液相内で結晶成長するためには、溶液相内で結晶核が形成される必要があるが、その際結晶核とその周りの溶液との間には必ず界面が生じ、界面の形成には必ず正の自由エネルギー変化を伴う。すなわち、冷却溶液中の結晶核析出自体は、式2.1で与えられるように負の自由エネルギー変化が伴うが、界面

形成には正の自由エネルギーを伴うため、結晶核の形成に伴う自由エネルギー変化の符号はこれらの競合によって決まることになる。

育成系を密封系で等温等圧として、結晶核を球形としてその半径 r 、そのとき $\Delta G(r)$ は核形成自由エネルギーと呼ばれ、単位面積あたりの界面自由エネルギーを γ で表すと、

$$\Delta G(r) = -\frac{\Delta\mu 4\pi r^3}{3} + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.2)$$

ただし、 $\Delta\mu$ は駆動力を示し、

$$\Delta\mu = \mu^L - \mu^C \quad (2.3)$$

で表される。式 2.2 の概略図を図 2.5 に示す。核が小さい時は、 $\Delta G(r)$ は正の値を取り最大値を過ぎると負となることが分かる。 $\Delta G(r)$ が最大値を取る半径 r^* の核を臨界核と呼び、このサイズに対する ΔG を臨界核形成自由エネルギーと呼んで ΔG^* で表す。十分大きな結晶核には、 ΔG^* は負となり、すなわち自発過程となる。これは、溶液を冷却して過飽和状態にすることにより、まず少数分子からなる核が形成されてそこへ単分子もしくはある分子数の集合体（クラスター）の付加、それからそれらの離脱を繰り返して核のサイズが大きくなる。核形成自由エネルギーが負となる核が形成されるには、まず核形成自由エネルギーが正となる微小な核が形成する過程を経なければならない。 $\Delta G(r)$ を最大にする臨界核 r^* をもとに、 $\Delta G(r)$ の極大値 $\Delta G(r)^*$ を求めると、

$$\Delta G(r)^* = \frac{16\pi\gamma^3(v^C)^2}{3\Delta\mu^2} \quad (2.4)$$

となる。また、 v^C は結晶の分子一個の体積を表す。

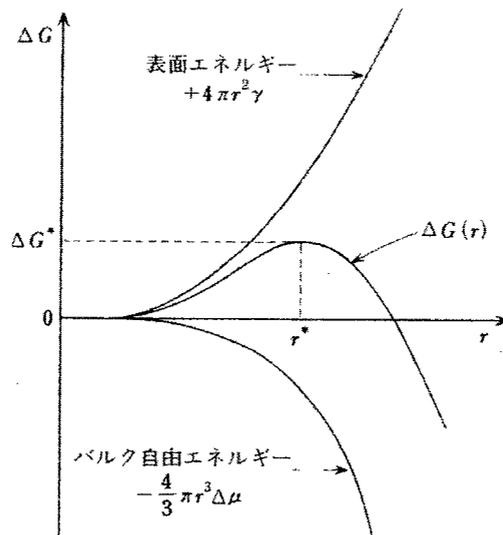


図 2.5 臨界核の半径 r^* と核生成に必要な自由エネルギー変化 $\Delta G(r)^*$ ¹⁰⁾

2.4.2 溶液からの結晶成長機構

結晶の成長現象では、溶質分子（イオンやクラスターを含めて分子と呼ぶことにする）の移動と結晶化熱の移動現象に着目すれば、3つの速度過程で構成されている。一定の速さで成長している結晶は、図2.6に示すように、①溶質分子は溶液相から結晶表面に移動して、②結晶表面でキンクに取り込まれ、③その結果相変化に対応する結晶化熱が結晶表面から過飽和溶液相へ移動する。

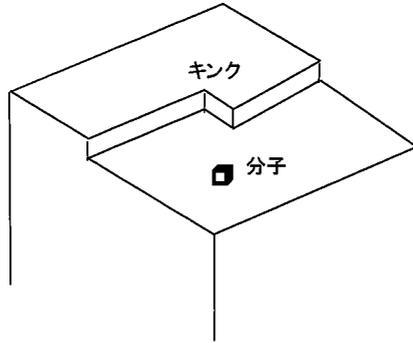


図 2.6 結晶表面のモデル

溶液成長においては、溶質分子と溶媒分子の相互作用、つまり溶媒和-脱溶媒和過程を考慮する必要がある。溶液中では、溶質分子は溶媒分子に溶媒和により結合して取り囲まれている。そのため、気体分子と異なり、エネルギー的に低い（安定）状態にある。溶質分子が、結晶核または結晶面へ吸着するためには、溶質分子を取り囲む溶媒分子をはがす脱溶媒和のエネルギー ΔG_{desolv} を越えなければならない(図2.7)⁹⁾。逆に、吸着分子が溶液側へ移行する時は、 ΔG_{dead} を越えなくてはならない。 E_{sd} 、 E_a 、 $\Phi_{1/2}$ はそれぞれ、近くの安定位置にあるエネルギー、吸着エネルギー、結晶化熱である。分子が結晶表面(position)に吸着や脱着を繰り返す過程で、内的もしくは外的ゆらぎによって臨界核半径を超えた結晶核は、脱溶媒和のエネルギー ΔG_{desolv} を越えて吸着状態や結晶状態となっていく。結晶が成長する上で最も安定になるためには、図2.7より、エネルギー的に最も低いキンクに分子が取り込まれることである。

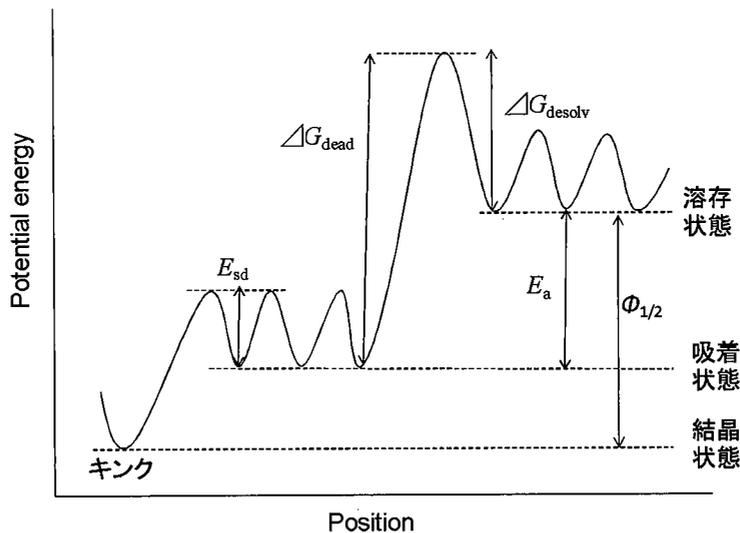


図 2.7 溶液成長時の溶液分子の様々なエネルギー状態

溶液相からの結晶成長法は、飽和溶液の溶媒を蒸発させることにより過飽和溶液中で自然結晶核を析出させて育成する「溶媒蒸発法」と、飽和溶液の温度を徐々に低下させることにより過飽和溶液中で自発的に自然結晶核を析出させる「溶液徐冷法」の2つがある。溶媒蒸発法は、溶媒の蒸発量を制御して溶液を過飽和状態にする。一方溶液徐冷法は、密封系内で温度の制御を行い、溶液を過飽和状態にする。このとき、溶液徐冷法の方が過飽和度の制御が容易であることから、本研究では、溶液徐冷法を採用した。溶液成長では、平衡状態で、溶質が特定の溶媒に対し所定の温度においてどの程度溶解するかという溶解度を知ることが重要になる。図2.8に溶解度曲線の概念図を示す。溶解度曲線の下方は未飽和状態を表し、反対に上方は過飽和状態、そして実線は飽和状態を表している。未飽和領域では、溶液からの結晶化は生じず、安定な溶液状態である。溶液から結晶が成長するとき、溶液は不安定な過飽和状態である。図2.8において、溶解度（濃度）S1の溶液における結晶析出を考えると、温度T1では未飽和状態であるので溶液中に結晶は析出しない。T2では、溶液が過飽和状態であるものの、準安定領域と呼ばれる過飽和状態でも安定な領域のため結晶は析出せず、その準安定領域を超えたT3になって初めて結晶析出して、そのまま成長していく。

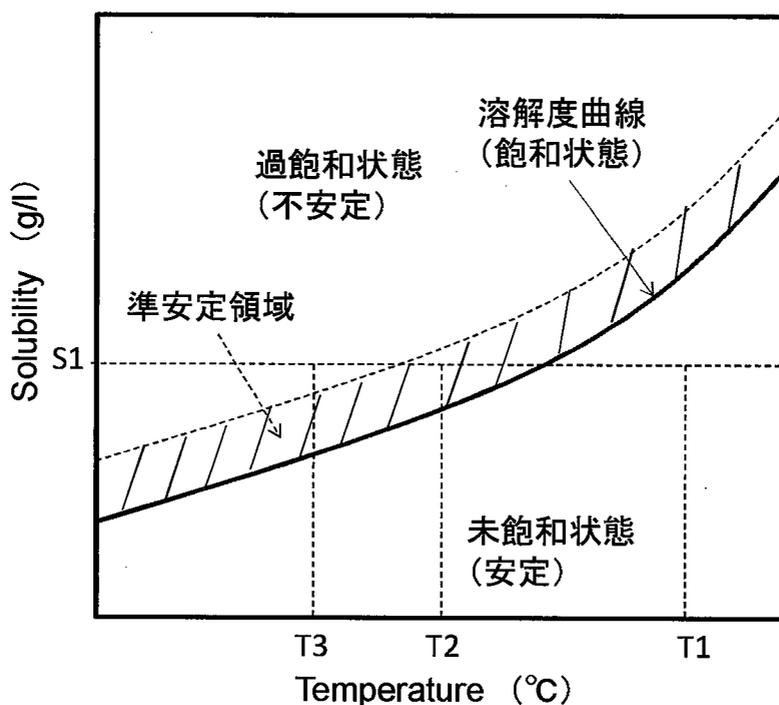


図 2.8 溶解度曲線の概念図: 温度は $T1 > T2 > T3$

2.4.3 溶液徐冷法

溶液徐冷法において、溶媒を変えた場合、溶解度が変化するのはもちろんのこと、温度に対する溶解度曲線の傾きや準安定領域も変化する。溶解度曲線の傾きに関しては、特定の溶媒系において、所定の温度まで降下させたとき、理論的な結晶析出量（重量）が異なってくることを意味する。さらに準安定領域に関して、溶媒系が異なれば、溶質と溶媒の相互作用（溶媒和）も変わるため、結晶核発生のタイミング（脱溶媒和）も変化する。そのため、溶媒系を変更した場合、その溶媒系に対

する核発生制御の確認は必須となる。溶液徐冷法は、系内に一度に多くの結晶が得られるため、基礎研究には適しているが、ある飽和点を定めて徐冷しても、必ずその化合物と溶媒による特有の過飽和度(準安定領域)を持ってから核発生してしまう核発生制御の問題がある。ある系において、対象物質の準安定領域が大きいと、核発生時の結晶析出数も多くなり、多結晶や雑晶の形成が促進されることになる。理想的には、結晶核は低飽和状態で発生し、その後温度降下と共に一つもしくは少数の結晶が温度降下と共に徐々に大きくなっていくのが好ましい。核発生制御として、溶液中に結晶核を入れて、その結晶核を大きくする種結晶育成がある。この種結晶育成は、種を入れて行うため溶液は一定温度の低過飽和溶液でよく、核発生の抑制を行いやすい。そのため比較的育成速度が制御しやすく、また、二次核(雑晶)が発生しない限り長期間の育成が可能であり、大型結晶が期待できる。しかし、溶液徐冷法で種結晶育成を行う場合、一旦密封容器を開放して種結晶を入れなくてはならず、外部刺激や圧変化の影響を受けてしまい、育成条件の確立は比較的困難である。さらに、有機結晶の固体表面は無機結晶と比較すると大気に敏感で、潮解や劣化が懸念される。また、有機結晶は、研磨や加工が困難であるため、用いる種結晶はできる結晶の核となるためそれ自体も高品質である必要がある。また、超音波を溶液内から与えて実験した例があるが¹¹⁾、確かに飽和点近くで核は発生するが、結晶品質に問題が残る有力ではないとの判断されている。それに付随して、溶液内に「刺激」を与えるという発想から、飽和点においてレーザーを照射し、強制的に核発生させる方法がある¹²⁾。当研究室にてDAST、尿素、アントラセンにおいて、それらの過飽和溶液に照射して核発生を試みられているが、どの材料においても、低過飽和状態では結晶核が発生しにくく、高過飽和での核発生となっている。また、結晶核発生確率も非レーザー照射系と比較して10%程度の増加にとどまっていることから、とりわけ有望視できないと判断した。以上のことから、本研究では、温度降下のみを用いた溶液徐冷法にて結晶成長を行うこととした。

参考文献

- 1) 安達宏昭：大阪大学大学院 工学研究科，博士論文 (2003)
- 2) 高橋義典：大阪大学大学院 工学研究科，博士論文 (2007)
- 3) 田中勝久：固体化学，東京化学同人 (2004)
- 4) 井口洋夫，相原惇一，井上勝也：固体の化学，培風館 (1971)
- 5) S. R. Marder, J. W. Perry, and C. P. Yakymyshyn: *Chem. Mater.* **6** (1994) 1137.
- 6) 松岡正邦：結晶多形の最新技術と応用展開，シーエムシー出版 (2005)
- 7) 平山令明：有機結晶作製ハンドブック，丸善株式会社 (2002)
- 8) I. Weissbuch, V. Y. Torbeev, L. Leiserowitz, and M. Lahav: *Angew. Chem.* **117** (2005) 3290.
- 9) 西永頌：結晶成長の基礎，培風館 (1997)
- 10) 黒田登志雄：結晶は生きている，サイエンス社 (2006)
- 11) 峯野禎大：東北大学大学院 理学研究科，修士論文 (2005)
- 12) Y. Hosokawa, H. Adachi, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, and H. Masuhara: *Cryst. Growth Des.* **5** (2005) 861.

第3章

有機非線形光学結晶からのテラヘルツ波発生

3.1 緒言

非線形光学効果を利用した波長変換技術は、フォトニクス分野、特にレーザー工学において多大な成果をもたらしてきた。二次の非線形光学効果の一つである第二高調波発生 (Second-Harmonic Generation: SHG) は、入射光の波長の半波長の光を発生可能である。この二次非線形光学効果を高効率で発生させるため、無機物の非線形光学材料が多く開発されてきた¹⁾。一方、有機物の非線形光学材料も、無機非線形光学材料に比べ高い二次非線形性を有していることから多くの材料が分子設計・合成及び結晶開発されてきた²⁾。

近年、テラヘルツ (THz) 波を用いた技術が発達し³⁻⁵⁾、発生や検出に対しての研究が多く行われている⁶⁾。この周波数領域は、ガスの回転、分子間振動、プラズマ振動など数々の励起状態が存在する⁷⁾。THz 波は、二次非線形光学効果である差周波発生や光整流を用いて発生させることが可能である⁸⁾。有機二次非線形光学材料スチルバゾリウムカチオンとトシレイトアニオンを 1:1 で構成されている低分子系有機イオン性材料 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST)⁸⁻¹⁰⁾ は、高い非線形性を有しており、それにより高出力及び広帯域の THz 波発生が確認されている^{6,11-13)}。現在、DAST 結晶よりも THz 波特性に優れた非線形光学結晶の開発が興味を引くところである。そのため、数種のスチルバゾリウム誘導体 (DAST 類縁体) を候補として探索することは一つの解決策と考えられる。本章では、DAST に代わる数種のスチルバゾリウム系非線形光学材料を候補として、それらの結晶成長を試み、それらの THz 波特性についても述べる。

3.2 非線形光学効果

非線形光学効果とは、光 (電磁波) の電場に対して、強い光電場中で分極が非線形に生じる結果、物質が非線形に応答することである。電場密度が小さい光では、物質を構成する原子や分子の電子が、光の電場強度に応じて線形応答性を示す。すなわち、分子の誘起電気分極 p_i は、印加電場 E に比例する。

$$p_i = \alpha E \quad (3.1)$$

ここで、 α は分子分極率という。一方、非線形応答を示す式は、式 3.1 に電場に対する高次の項を加えることで表すことができる。

$$p_i = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (3.2)$$

ここで、 β , γ はそれぞれ、電場に対して 2 次, 3 次の分子分極率で、第一, 第二分子超分極率と呼ばれている。また誘起電気分極は、分子を空間的に配向させた結晶全体についても、非線形性を生じ

ることにより表記可能である。非線形光学結晶に電界を印加すると、その媒体内に誘起電気分極 P_i が生じる。光の周波数帯ではイオンの動きが光の電場に追従できなくなるため、電子応答が支配的になる。電場密度が小さい光では、誘起電子分極 P_i は、印加電場 E に比例する。

$$P_i = \epsilon_0 \chi E \quad (3.3)$$

$$D = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E = \epsilon E \quad (3.4)$$

D は電気変位ベクトル、 χ は分極率、誘電率は ϵ である。しかし、印加電場が大きくなると、結晶内の分極は非線形に応答する。

$$P_i = \epsilon_0 [\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots] \quad (3.5)$$

ここで、 $\chi^{(1)}$ は線形光学感受率、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ はそれぞれ 2 次、3 次の非線形光学感受率という。一般に高次の非線形光学感受率は、次数が大きくなるにつれて値が小さくなるため、光デバイスなどの実際の用途を考慮した際、現実的に非線形光学効果を利用できるのは、2 次と 3 次の効果までであると言っている。本研究において取り扱う 2 次の非線形光学効果を発現する材料については、結晶において反転対称を欠く構造、いわば非中心対称構造を取る必要がある。二次の非線形光学定数 d は、 $d = \chi^{(2)}/2$ のように表すことができる。二次非線形光学定数 d を 6 行 3 列のテンソルで表すと、2 次非線形分極 $P_i^{(2)}$ と入射電界 E との関係は式 3.6 のようになる。

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

3.3 テラヘルツ波発生

THz 波の発生手法は、光テラヘルツ波変換と電子デバイステラヘルツ波光源の 2 つに大別される¹⁴⁾。さらに光テラヘルツ波変換は、光スイッチ¹⁵⁻¹⁷⁾と非線形光学効果に分類され、電子デバイステラヘルツ波光源では、量子カスケードレーザー、共鳴トンネルダイオード、プラズモン共鳴フォトミキサーに分類される。また、他に半導体超格子¹⁸⁾や高強度レーザー励起プラズマ¹⁹⁾からの発生もある。本論文では、非線形光学効果による THz 波発生について取り扱う。非線形光学効果を用いた THz 波発生では、差周波発生 (Difference-Frequency Generation : DFG²⁰⁻²⁶⁾) と光整流²⁷⁻²⁹⁾からの発生が主である。非線形光学効果を用いたその他の発生として、川瀬らは、ニオブ酸リチウム結晶の光パラメトリック発振 (OPO) による光源の提案も行っている^{30,31)}。図 3.1 に、非線形光学結晶を用いた DFG と光整流からの THz 波発生模式図を示す。

2 つの角周波数 ω_1 、 ω_2 の二光波から、 $|\omega_1 - \omega_2| = \omega_3$ (波長: $|1/\lambda_1 - 1/\lambda_2| = 1/\lambda_3$) に相当する新たな

周波数の電磁波が発生することを DFG という。一般的に、THz 波発生は赤外光 (IR) からの波長変換により得られる。DFG では、2つの波長可変単色光を結晶へ照射することにより、それらの差周波により狭帯域 THz 波発生が可能である。一方、光整流での発生では、短パルスのフェムト秒レーザーを非線形光学結晶に入射し、短パルスレーザーの持つ多くの周波数成分において、それらの各周波数成分間での差周波により、広帯域の THz 波を発生させることが可能である。このとき、用いる非線形光学結晶の開発が鍵となる。

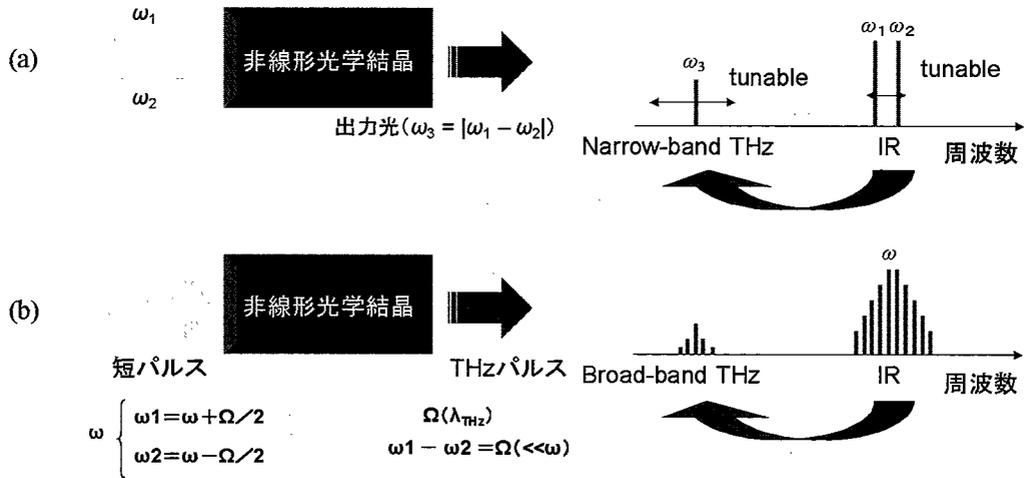


図 3.1 非線形光学効果を用いた THz 波発生模式図

(a) DFG による THz 波発生, (b) 光整流を用いた THz 波発生

まず、非線形光学効果が発現するための条件として、エネルギー保存則に加えて、運動量保存則が成り立つ必要がある。ここで運動量保存則は、

$$\Delta k = k(\omega_1) - k(\omega_2) - k(\omega_{\text{THz}}) = 0 \quad (3.7)$$

と表せる。本研究では、光整流からの THz 波発生を取り上げる。フェムト秒レーザーを用いて高効率に THz 波発生を行う場合、入射光 (フェムト秒の光) の群速度と THz 波の速度整合を考慮する必要がある。 n_g は励起光の群屈折率、 v_g は励起光の群速度を示し、 $n_g = c/v_g$ となり、また、 $v_g = \partial\omega/\partial k$ 、 $\omega = 2\pi c/\lambda_{\text{opt}}$ 、 $k = 2\pi n_{\text{opt}}/\lambda_{\text{opt}}$ であり、これを代入して計算すると、

$$n_g = n_{\text{opt}} - \lambda_{\text{opt}} \frac{\partial n_{\text{opt}}}{\partial \lambda_{\text{opt}}} \quad (3.8)$$

となる。以上より、速度整合は、次式より求めることが可能である。

$$\Delta n = n_{\text{THz}} - n_g(\lambda) = n_{\text{THz}} - n_{\text{opt}} + \lambda_{\text{opt}} \frac{\partial n_{\text{opt}}}{\partial \lambda_{\text{opt}}} = 0 \quad (3.9)$$

3.4 有機非線形光学材料

3.4.1 有機二次非線形光学材料

無機非線形光学結晶に比べ、 π 共役系の有機非線形光学結晶は高い非線形性を有している。そのため、非線形光学効果を利用した THz 波発生では、有機系の二次非線形光学結晶の作製が好ましく、その有望な材料開発が求められる。材料の分子設計において、分子レベルで考えた場合、二次非線形光学効果を効率よく発現させるため、式 3.2 より、大きな β を必要とする。有機化合物の特徴の一つに、目的とする機能に対しての分子設計の多様性と容易性が挙げられる。一般に、有機分子を形成する C-C, C-H の σ 結合の電場に対する応答はそれほど速くはないが、非線形分極に主に寄与している束縛されていない非局在化した π 電子 (結合) の応答は非常に大きく、そのためこの π 電子が多く存在することによりそれだけ β も高くなる。また、 π 電子の数 (π 共役数) が多くなれば、材料吸収波長も長波長側へシフトする傾向にあり、高性能な材料として機能しやすいが、利用できる波長域が限定されるため、目的によって母体色素構造 (クロモファー) の選択も重要となる。図 3.2 に示すように、分子設計としては、 π 共役系の両末端を電子供与基 (ドナー) と電子吸引基 (アクセプター) で挟んだ構造が電子を効率よく分極を誘起しやすい³²⁾。中でも、*p*-ニトロアニリン系分子は、有機材料の研究が始まった初期の段階で最もよく研究されていた化合物であり、数多くの誘導体が報告されている。*p*-ニトロアニリンは、 π 共役系となるベンゼン環、ドナーとなるアミノ基、アクセプターとなるニトロ基を持っており、非線形光学材料として代表的な構造を持っている。しかしながらこの化合物は対称中心を持った結晶になるため、二次非線形光学特性を持たない。そこで、*m* 位にメチル基を導入した 2-メチル-4-ニトロアニリン (MNA) が開発された (図 3.3)³³⁾。MNA は、SHG 活性であり、開発当時としては大きな β ($\beta = 20 \times 10^{-30}$ esu) のみならず、結晶としても大きな d ($d_{11} = 250$ pm/V @1064 nm) を有している。

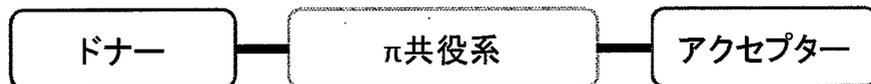


図 3.2 有機 π 共役系非線形光学化合物の分子設計

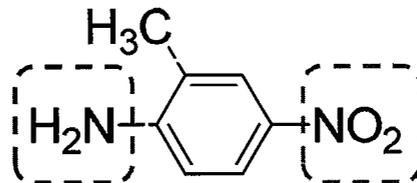


図 3.3 MNA の分子構造

3.4.2 スチルバズリウム誘導体 DAST

MNA のような電氣的に中性な低分子性の非線形光学化合物の登場を皮切りに、多くの分子性材料が研究されてきた^{2,34-47)}。非線形性向上を目的として π 共役系を拡張させた化合物である、ニトロスチルベン系誘導体はその好例である³⁴⁾。分子性材料の他に、イオン性の二次非線形光学材料がある。

このイオン性化合物は、カチオンとアニオンから構成されており、非イオン性化合物（分子性材料）よりも大きな β を持つ化合物を得やすい⁴⁸⁾。さらにこのイオン性材料の結晶は、一般的に、高融点・高硬度のものが得られやすく、また結晶として様々な構造のものを得ることが可能である^{49,50)}。これを利用することにより、1つのカチオンに対し、様々なアニオン分子を組み合わせ、非中心対称構造を有する化合物を容易に作製することが可能であり、反転対称の問題点を解決可能という利点もある。

イオン性の二次非線形光学材料の中でも図3.4に示すスチルバゾリウム系化合物は、高い非線形性を有していることから注目されている。このスチルバゾリウム系化合物は、 R_1 がドナー、反対側のピリジニウム環がアクセプターとして構成されており、それらが π 共役系を挟む構造になっている。この化合物は、イオン性になっているピリジニウム環が正電荷を有していることからすでに高い電子吸引力性を有し、この非線形性は他の分子性材料を圧倒している⁴⁸⁾。このスチルバゾリウム誘導体は、 R_1 や R_2 、そして n を変更することにより、非線形光学特性を変更できる^{50,51)}。分子レベルで大きな二次非線形光学特性を発現するためには β 値が大きくなればよい。大きい β 値を持つ分子を設計するには、 n の数が多く、つまり π 共役が拡張するだけ β 値が大きくなる。理論的には β が大きくなると、結晶において $\chi^{(2)}$ が大きくなり二次非線形光学定数 d 値も大きくなる。

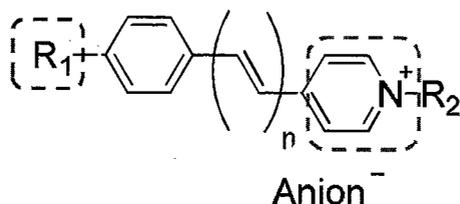


図 3.4 スチルバゾリウム誘導体

スチルバゾリウム誘導体の中でも DAST⁸⁻¹⁰⁾は、特に高い非線形性を有しており、国内外問わず多く研究されてきた材料である⁴⁹⁾。DASTは、スチルバゾリウムカチオンとトシレイトアニオンを1:1で構成している分子であり、非線形性を有するカチオン分子により⁴⁸⁾、 β のみならず $\chi^{(2)}$ も他の有機材料より高く⁵²⁾、 β は 370×10^{-30} esu と MNA と比べ約 18.5 倍大きい。ドナーとなるジメチルアミノ基は、非共有電子対を持つN原子により潜在的に **electron-rich** となり、アクセプターとなるピリジニウム環は、N原子から電子が一つ減っているため、潜在的に **electron-poor** な状態となっている。そのため、DAST結晶において強電場印加時では、図3.5のように π 電子がジメチルアミノ基からピリジニウム環へと移動するカチオン分子の分極が起こる⁴⁸⁾。また、DAST結晶の形状を図3.6に示すように ab 面が発達した結晶になる⁵³⁾。



図 3.5 スチルバゾリウムカチオン分子の分極

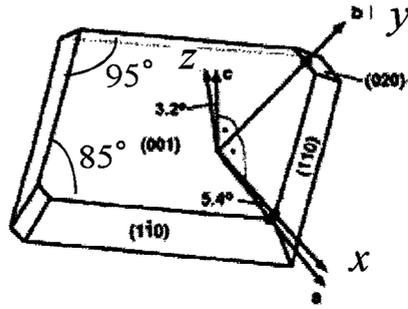


図 3.6 DAST 結晶の形状⁵³⁾

DAST は点群 m に属するため、10 個の d テンソルを持つ。式 3.10 に、非線形分極 P_i と電界 E との関係を示す。

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

DAST は、各波長において d_{11} において最大の非線形性を示す (表 3.1)⁵⁴⁾。

表 3.1 各波長での DAST 結晶の d 値⁵⁴⁾

| | 1907 nm | 1542 nm | 1318 nm |
|----------|-------------------|-------------------|---------------------|
| d_{11} | 210 ± 55 pm/V | 290 ± 15 pm/V | 1010 ± 110 pm/V |
| d_{12} | 32 ± 4 pm/V | 41 ± 3 pm/V | 96 ± 9 pm/V |
| d_{21} | 25 ± 3 pm/V | 39 ± 2 pm/V | 53 ± 12 pm/V |

これまで、この DAST 結晶から、図 3.7 に示すようにナノ秒レーザーを用いた 2 波長 OPO の DFG により⁵⁵⁻⁵⁸⁾ 約 2-20 THz (最大 32.5 THz), また図 3.8 のようにフェムト秒レーザーを用いた光整流により^{6,59-65)} sub-10 THz の広帯域・高出力の THz 波発生が確認されている。本研究では、フェムト秒レーザーを用いた光整流による THz 波発生を取り扱う。DAST 結晶の最大の非線形光学定数 d_{11} を利用するため、励起光は、光学弾性軸の x 軸方向へ偏光させて入射させるのが理想である。DAST 結晶は、(001)面が発達する結晶であり、この面内に x 軸がありに a 軸にほぼ平行にあることから (図 3.8), 図 3.9, 10 においてもレーザー光は a 軸へ入射している。

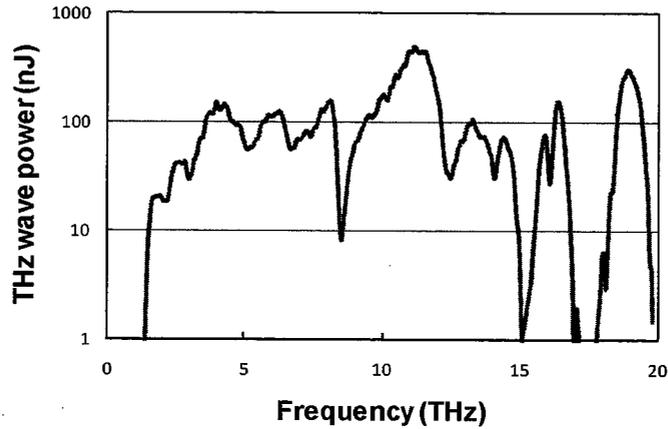


図 3.7 DFG による DAST 結晶からの THz 波発生

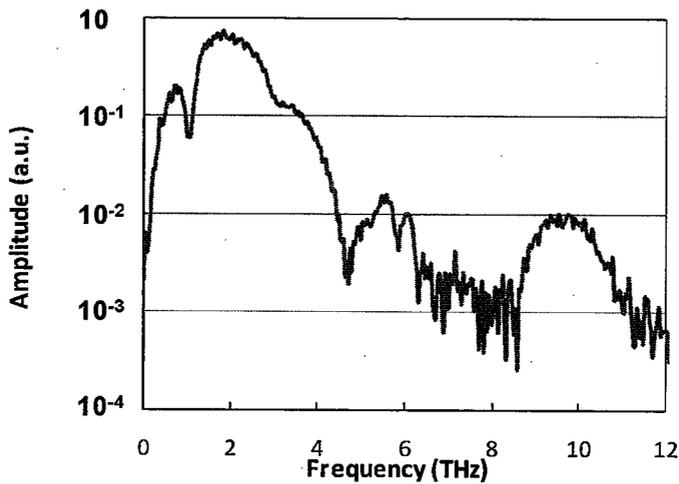


図 3.8 1560nm (パルス幅: 70 fs) のフェムト秒レーザーを用いた光整流による DAST 結晶からの THz 波発生

DAST の場合、光波領域 (0.7-2 μm)⁶⁶⁾、THz 領域 (0.2-3 THz)⁶⁷⁾ の屈折率分散はそれぞれ報告されている。光波領域の屈折率 n_{opt} は、

$$n_{\text{opt}}(\lambda) = \left(A + \frac{B}{C - \frac{D}{\lambda^2}} \right)^{0.5} \quad (3.11)$$

で表すことができ、また光波領域の群屈折率 n_g は、

$$n_g(\lambda) = n_{\text{opt}}(\lambda) - \lambda \frac{dn_{\text{opt}}(\lambda)}{d\lambda} \quad (3.12)$$

となる。DAST は約 1 THz に共鳴吸収があり⁶⁷⁾、THz 領域の屈折率において、1 THz 以上の高周波領域では、

$$n_{\text{THz}1}(\lambda) = \left(A + \frac{B}{1-\frac{C}{\lambda^2}} + \frac{D}{1-\frac{E}{\lambda^2}} \right)^{0.5} \quad (3.13)$$

となり, 1 THz 以下の低周波領域では,

$$n_{\text{THz}2}(\lambda) = \left(A + \frac{B(\lambda)^2}{\lambda^2 - C} \right)^{0.5} \quad (3.14)$$

で近似した。A-E までの数値は表 3.2 に示す。

表 3.2 式 3.11, 13, 14 での A-E の数値データ

| | A | B | C | D | E |
|-------------------|--------|---------|--------|--------|--------|
| n_{opt} | 2.675 | 20.3706 | 12.397 | 3.553 | |
| $n_{\text{THz}1}$ | 5.159 | 1.0631 | 93553 | 0.0449 | 8634.4 |
| $n_{\text{THz}2}$ | 4.7231 | 0.8604 | 74380 | | |

各領域で $\Delta n = n_g(\lambda) - n_{\text{THz}} = 0$ を求めた結果を図 3.9 にその示す⁶⁰⁾。これにより, DAST は 1560 nm の励起光において約 2.4 THz, 1050 nm の励起光では約 0.8 THz でそれぞれ速度整合条件を満たす。本研究では, 励起光のフェムト秒レーザーとして, Er ドープのファイバーレーザー (1560 nm) を選択した。

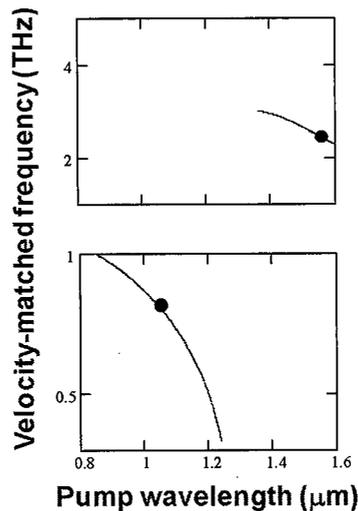


図 3.9 DAST 結晶の励起光と発生 THz 波との速度整合条件: 実線は計算値, 1560 nm では 2.4 THz (上グラフのプロット), 1050 nm では 0.8 THz (下グラフのプロット) でそれぞれ速度整合する。

3.4.3 DAST 類縁体 DASC

近年、当研究室において、溶液成長法にて斜面法⁶⁸⁾と溶液攪拌法の組み合わせ、内部に微小壁開欠陥のない高品質 DAST 結晶を作製し、高いレーザー損傷耐性を持つことを示した^{63,69,70)}。これに対して、DAST より優れた THz 波発生特性を有する材料（結晶）探索のため、多くの DAST 類縁体（スチルバジリウム誘導体）材料の開発も行われている^{49,50,71-79)}。本研究では、東北大学 多元物質科学研究所岡田修司助教授（現 山形大学大学院 理工学研究科 教授）が開発した図 3.10 に示す DAST とアニオンが異なる 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium *p*-chlorobenzenesulfonate (DASC)^{56,58,80,81)} と DAST とカチオンが異なる Merocyanine *p*-toluenesulfonate (MC-*p*TS)⁸²⁻⁸⁴⁾に着目した。また、その他の DAST 類縁体については、MONT, MOPT, DAPEN など以前行ったが⁵⁶⁾、単結晶を得るまでに至らなかった。DASC と MC-*p*TS は、比較的良好的な単結晶が得られることが分かっているため、適した材料と判断して候補材料とした。

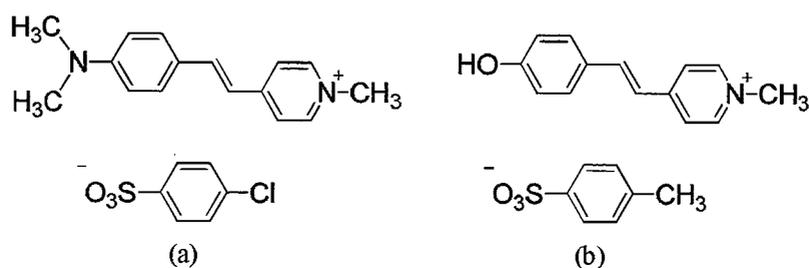


図 3.10 DAST 類縁体: (a) DASC, (b) MC-*p*TS

DASC では、DAST と同じ β ($\beta_0 = 370 \times 10^{-30}$ esu) を持ち、加えて図 3.11 のように結晶構造も同じことから（晶系: 単斜晶, 空間群: *Cc*）⁸²⁾、DAST と同じ非線形光学定数が予想される。一方、MC-*p*TS では、DAST より小さい β ($\beta_0 = 160 \times 10^{-30}$ esu) を持ち、図 3.11 のように結晶構造も異なり（晶系: 三斜晶, 空間群: *P1*）, $d_{11} = 500 \pm 63$ pm/V @1064nm を持つ。これは、MC-*p*TS の持つヒドロキシル基が DAST, DASC のジメチルアミノ基に比べ電子供与性が低いことに起因する。また、これらの結晶学データを表 3.3 にまとめる。DAST よりも優れた非線形性や THz 波特性を有する材料探索が目的であることから、本章では、主に DASC について取り扱う。DASC は、DAST と同等の広帯域・高出力 THz 波発生も確認されている^{55,56,58)}。MC-*p*TS については、本章の最後に実験結果をまとめる。

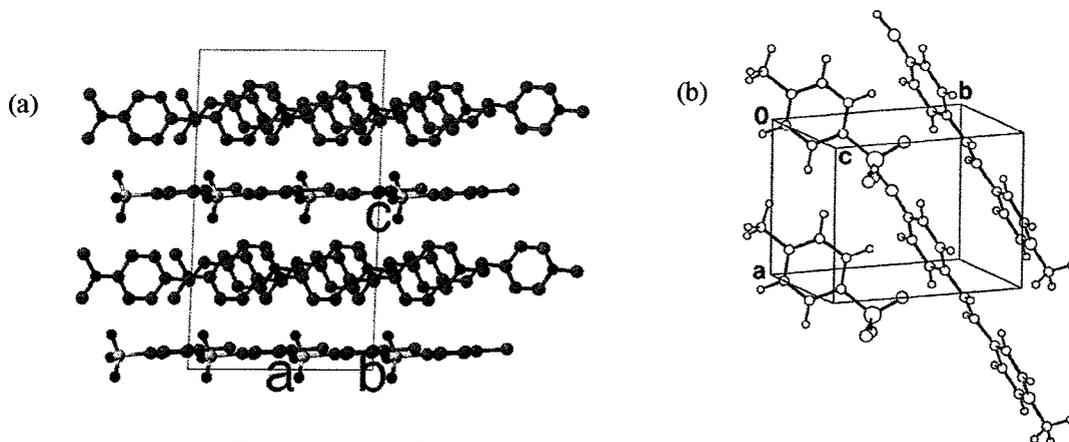


図 3.11 DAST 類縁体の結晶構造: (a) DASC, (b) MC-*p*TS

表 3.3 DASC^{56,80)}と MC-pTS⁸⁴⁾の結晶学データ

| | DASC | MC-p TS |
|--------------------|---|--|
| Chemical formula | C ₂₂ H ₂₃ N ₂ SO ₃ Cl | C ₂₁ H ₂₁ NSO ₄ |
| Molecular weight | 430.95 | 383.5 |
| Crystal system | monoclinic | triclinic |
| Space group | Cc | P1 |
| Melting point (°C) | 286.8 | 247-249 |
| a/Å | 10.378 (6) | 6.615 (3) |
| b/Å | 11.196 (7) | 7.971 (3) |
| c/Å | 17.917 (10) | 9.359 (4) |
| α/° | 90 | 105.63 (3) |
| β/° | 92.01 (5) | 97.39 (4) |
| γ/° | 90 | 95.40 (3) |
| V/Å ³ | 2081 (2) | 467.0 (4) |
| Z | 4 | 1 |

これまで、DAST 及び DASC は従来の育成溶媒メタノールから溶液徐冷法により育成されてきた。図 3.12 にメタノール溶媒から育成された DAST と DASC の結晶を示す。DAST に関しては、厚さが 0.3-0.5 mm 程度のもので得られ、一方、DASC に関しては、厚さ 0.1 mm 程度の結晶しか得られていない。DAST 結晶は、光整流からの THz 波発生において、約 2THz で光波と THz 波の速度整合を満足し、結晶の厚みが増すと THz 出力も増加することが明らかになっている⁵⁹⁾。しかしながら、DASC 結晶は、厚み 0.1 mm 程度の結晶しか得られていないことから、結晶の厚みと THz 波出力の関係は明らかにされていない。DAST と DASC は、同様の非線形性を有していることから、DASC においても DAST 同様にバルク結晶作製により、出力向上が期待できる。本章では、主に DASC 結晶のバルク化に取り組み、THz 波特性を確認した。最後に補足として、他の材料についても触れる。

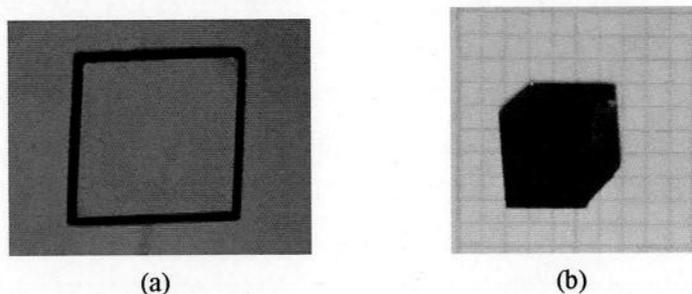


図 3.12 メタノール溶媒から得られた (a) DAST 結晶 (厚み: 0.3-0.5 mm) , (b) DASC 結晶 (厚み: 0.1 mm)

3.5 DAST 及び DASC の有機合成

本実験では積水メディカル製の DAST 原料を用いたが、参考までに図 3.13 に、DAST の合成法を示す⁵⁶⁾。ジエチルエーテル溶媒中で、4-メチルピリジンと *p*-トルエンスルホン酸を Sn₂ 反応により合成させ、ピリジニウム塩 1 を得た。これをピペリジン触媒下において、メタノール溶媒中でジメチルアミノベンズアルデヒドと脱水縮合反応により目的の DAST を得た。その後、メタノール溶媒で再結晶を一回行った後、さらに、エタノール溶媒により再結晶を行った。得られた化合物は、

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) と元素分析により同定した。さらに非線形性は、1079 nm の YAP レーザーにより、その SHG 光を観測することにより確認した。¹H NMR(400 MHz, CD₃OD, δ) 2.35(s, 3H), 3.06(s, 6 H), 4.20(s, 3 H), 6.78(d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.07(d, J = 15.9 Hz, 2 H), 7.21(d, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.59(d, J = 8.8 Hz, 2 H), 7.69(d, J = 8.1 Hz, 2 H), 7.81(d, J = 16.1 Hz, 2 H), 7.94(d, J = 7.1 Hz, 2 H)), 8.48(d, J = 7.1 Hz, 2 H) Found: C, 67.21; H, 6.32; N, 6.82 %. Calcd for C₂₃H₂₆N₂O₃S: C, 67.29; H, 6.38; N, 6.82 %

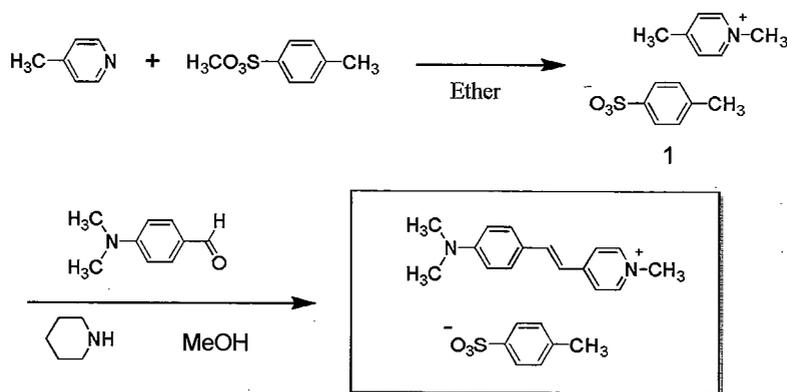


図 3.13 DAST の合成

図 3.14 に、DASC の合成法を示す⁵⁶⁾。4-クロロベンゼンスルホンクロリドとナトリウムメトキシドを反応させ、4-クロロベンゼンスルホン酸メチル 2 を得た⁸⁵⁾。これを、ジエチルエーテル溶媒中で、4-メチルピリジンと Sn2 反応により合成させ、ピリジニウム塩 3 を得た。これをピペリジン触媒下において、メタノール溶媒中でジメチルアミノベンズアルデヒドと脱水縮合反応により目的の DASC を得た。その後、メタノール、つづいてエタノールにてそれぞれ再結晶を行った。得られた化合物は、NMR と元素分析により同定した。さらに非線形性は、1079 nm の YAP レーザーにより、その SHG 光を観測することにより確認した。¹H NMR (400 MHz, CD₃OD, δ) 88.51(2H, d, J=7.0 Hz), 7.93(2H, J=7.0 Hz), 7.83(1H, d, J=15.9 Hz), 7.80(2H, d, J=8.8 Hz), 7.62(2H, d, J=9.0 Hz), 7.44(2H, d, J=8.8 Hz), 7.10(2H, d, J=15.9 Hz), 6.79(2H, d, J=9.0 Hz), 4.22(3H, s), 3.07(6H, s) Found: C, 61.15; H, 5.35; N, 6.50; S, 7.55%. Calcd for C₂₂H₂₃ClN₂O₃S: C, 61.31; H, 5.38; N, 6.50; S, 7.44%

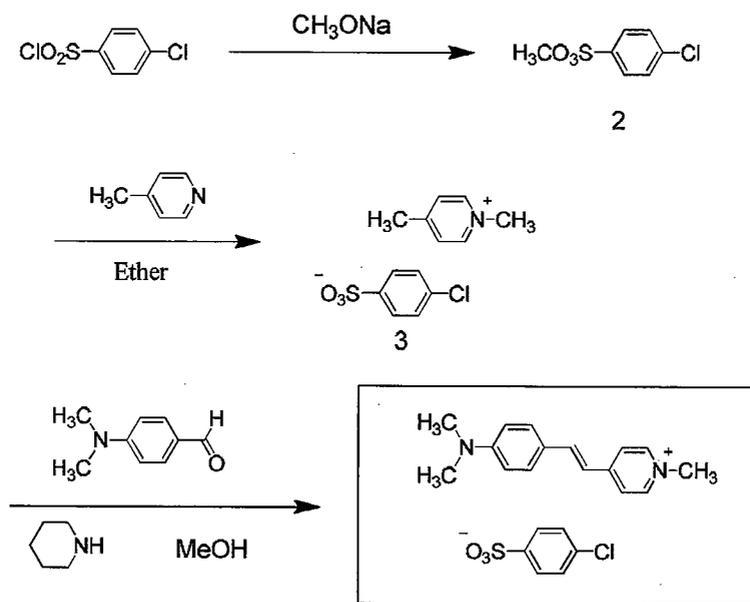


図 3.14 DASC の合成

3.6 溶解度

3.6.1 溶媒和

溶質分子が溶媒分子によって相互作用し、分子群を作することを溶媒和という。逆に、そこから溶媒分子が脱離することを脱溶媒和という。この溶媒和を引き起こす力は、分子間力、クーロン力、ファンデルワールス力などがある⁸⁶⁾。例えばNaClはイオン性結晶であり、水に溶解した際は、Na⁺（カチオン）とCl⁻（アニオン）として水に溶解している。水（H₂O）は正電荷（δ⁺）を帯びたH原子と正電荷（δ⁻）を帯びたO原子となっており、NaCl溶解時には、Na⁺の周りにはH₂OはO原子と相互作用した溶媒和、一方Cl⁻は、H原子と相互作用した溶媒和となっている。このように、溶質分子(原子)は、溶媒分子によって取り囲まれている。また、結晶形成時では、この溶媒和において溶媒分子が溶質分子から脱離する脱溶媒和が必要となる。

3.6.2 DAST と DASC の溶解度

DAST と DASC の分子構造を図 3.15 に示す。前述したが、DAST と DASC はスチルバゾリウムカチオン分子とアニオン分子が 1:1 で構成されているイオン性物質である。アニオンの官能基の一つ DAST はメチル基、DASC はクロロが異なっている。

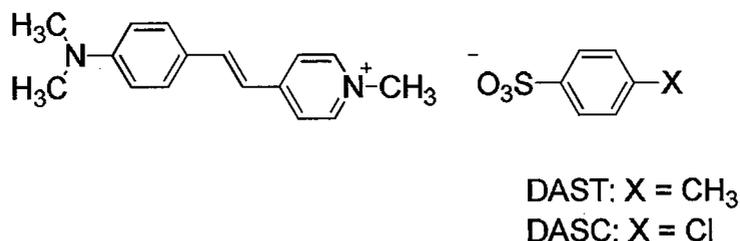


図 3.15 DAST と DASC の分子構造

図 3.16 に、従来結晶育成で用いているメタノール溶媒に対する DAST と DASC の溶解度曲線を示す⁵⁸⁾。DASC の溶解度は、DAST の約 1/3 程度であった。例として、DAST と DASC に対する 45℃ 飽和点での溶解度を図 3.16 に示す。DAST と DASC は、カチオンが同種で、異なるアニオンを有しており、メタノールに対して溶解度が異なる。この顕著な溶解度の差異は、アニオンが主にメタノールと溶媒和して溶液中で存在していることを示唆できる(図 3.17)。よって、DAST のアニオン分子の方が、強くメタノールに依存して溶媒和していると思われる。

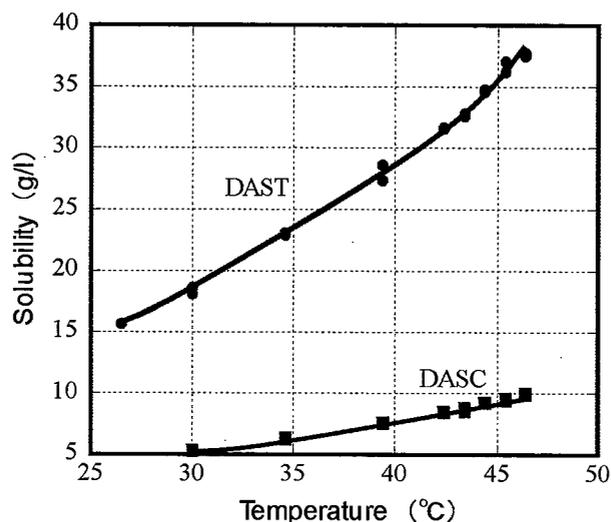


図 3.16 メタノール溶媒に対する DAST と DASC の溶解度

| | カチオン | アニオン | 45°C飽和点における メタノールの溶解度 |
|------|------|------|--------------------------|
| DAST | | | 35 g/l |
| DASC | | | 9.7 g/l |

図 3.17 メタノール溶媒に対する 45°Cでの DAST と DASC の溶解度の差異

3.6.3 DAST 及び DASC における溶媒選択による溶解度変化

一般に、溶液成長からの結晶成長において、結晶形状は溶質-溶媒相互作用に影響を受ける。メタノール溶媒を用いた DAST と DASC の系では、アニオンは主にメタノールと溶媒和していた (図 3.17)。そこで、カチオンに主に相互作用する新しい溶媒を探索し、バルク結晶の育成を試みる。以前、DAST において、メタノールとアセトニトリルを混合した溶媒を用いて結晶育成することによりバルク結晶が得られるという報告はあるが^{56,58,87)}、それらのメカニズムは明らかになっていない。しかしながら、混合溶媒は一つの解決策と考えた。無機材料 AgNO_3 を水とアセトニトリル混合溶媒系で溶解させたとき、 Ag^+ は主にアセトニトリル、 NO_3^- は主に水とそれぞれ強く溶媒和することが報告されている (図 3.18)⁸⁶⁾。水とアセトニトリルを 1:1 で混合した時は、 Ag^+ はアセトニトリル 7 分子と水 2 分子、 NO_3^- はアセトニトリル 2 分子と水 4 分子と溶媒和している。また、混合比率により、溶媒和数が異なることも分かる。そこで、プロトン性極性溶媒であるメタノールと非プロトン性極性溶媒であるアセトニトリルを混合することにより溶解度が変化し、その結果結晶形状にも影響を与えると考察して DAST と DASC の溶解度を詳しく調査した。

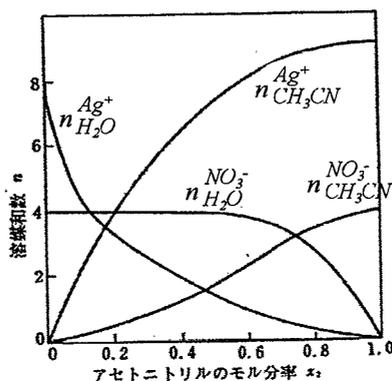


図 3.18 水とアセトニトリル混合溶媒系での AgNO₃ の溶媒和数⁸⁶⁾

図 3.19 に、45°Cにおける DAST と DASC のメタノール:アセトニトリル=1:1 混合溶媒系 (MeOH:MeCN=1:1) での溶解度を示す。横軸に混合溶媒系のアセトニトリルの割合、縦軸に溶解度を表している。メタノールは、主にアニオンと溶媒和するがカチオンとも溶媒和し、一方、非プロトン性極性溶媒のアセトニトリルは、主にカチオンと溶媒和していることが考察できる。この結果から、アニオン分子は、主に水 (H₂O) やメタノール (MeOH) のようなプロトン性極性溶媒と強く溶媒和、カチオン分子は、主にアセトニトリル (MeCN) のような非プロトン性極性溶媒と強く溶媒和していると考えられる。

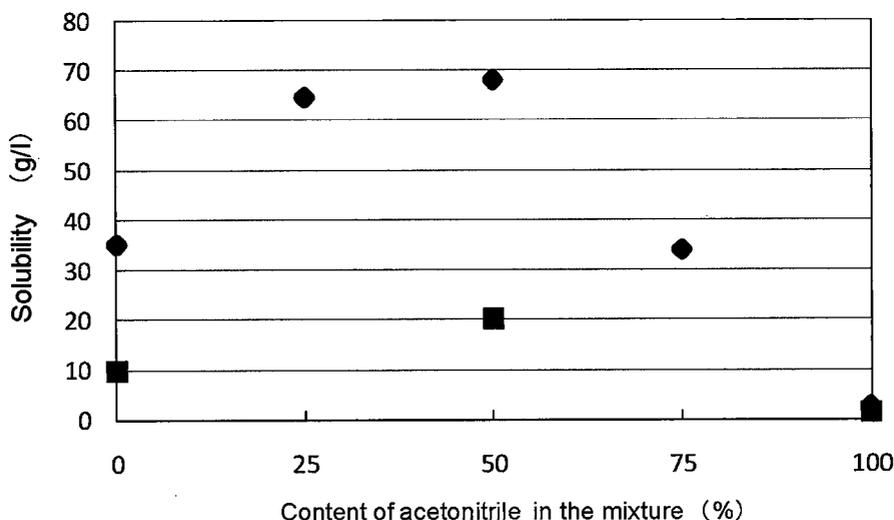


図 3.19 45°Cにおける DAST と DASC のメタノールとアセトニトリル混合溶媒系の溶解度。横軸は、アセトニトリルの割合。●は DAST, △は DASC。

さらに興味深いことに、DAST も DASC も適度な溶解度を示すメタノールと低溶解度を示すアセトニトリルを混合 (特に 1:1 の割合) すると、イオン性化合物の溶解度を高める。また 45°C 以外の温度領域でも同様の溶解性を確認できた。これは、非プロトン性極性溶媒がカチオンにプロトン性極性溶媒がアニオンに強い作用を与えていると考えられるが、大幅な溶解度上昇の詳細な要因は不明のままである。プロトン性極性溶媒はそれ自体で分子同士の水素結合した会合体を作り、溶液相中では分子単体として均一に存在していない⁸⁶⁾。そこへ、非プロトン性極性溶媒が存在すると、プロトン性極性溶媒分子同士の会合を乖離させ均一に混ざりあうことが知られている⁸⁶⁾。また、メタノ

ールについては、図 3.20 のように 4 分子で会合体を形成することも知られている⁸⁶⁾。さらに、水に対して、同じプロトン性極性溶媒であるメタノールを混ぜたとき、水素結合数が増加し、一方、非プロトン性極性溶媒であるアセトニトリルを混ぜたときは、水素結合数が減少したという報告もある^{88,89)}。本系においても、メタノール単体では、溶質と溶媒和しているのは「単離しているメタノール」であり、その他に会合体として溶解に寄与しない会合体メタノールが存在する。そこへ、アセトニトリルを混合したことにより、会合体の水素結合が乖離し、つまり、図 3.20 のように、結果として分子単体の総数を増加させ、溶解度上昇につながったと考えられる。また、アセトニトリルはカチオン分子と相互作用するため、この 2 つの効果によって溶解度の上昇を考察した。

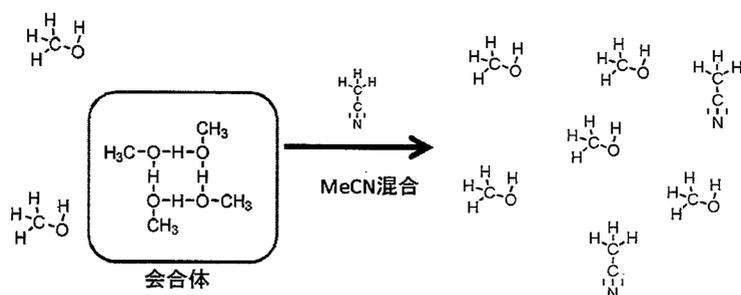


図 3.20 非プロトン性極性溶媒アセトニトリルにより、プロトン性極性溶媒メタノールの会合体を乖離させ、メタノール分子を単離させるモデル

3.7 結晶育成方法

溶解度測定より所定の溶液濃度を定め、溶液徐冷法により結晶育成を行う。しかしながら、溶液中で発生した結晶核の発生位置は不確定であるため、結晶核や結晶は容器内で接触する確率が高く、容器の底で多結晶化してしまう確率が高い。さらに、ある程度の大きさの結晶は容器に接触して成長してしまうため、容器接触面において、結晶表面形状が歪むという問題もある。これらの問題を解決するため、以前、当研究室において図 3.21 に示す斜面法⁶⁸⁾が開発された。この方法は、テフロン容器内に、溝の入ったテフロン板を角度をつけて入れて育成する方法である。過飽和溶液中で発生した結晶核は斜面上または溝へ落ちる (図 3.21 (a))。溝部分へ落下せずテフロン板の平面へ落下してある程度成長した結晶はその斜面上を滑り (図 3.21 (b))、結晶が溝にはまることにより (図 3.21 (c))、そのまま結晶が接触状態を最小限に留めて成長していく (図 3.21 (d))。この手法により、結晶同士の接触による多結晶化や結晶の歪みを低減できている。特に、平板結晶となる DAST において優れた効果を示し^{58,63)}、同時に DASC においても有用であると証明されている^{56,58)}。DAST や DASC のように平板状の結晶は、一番広い面 (DAST では(001)面, (00-1)面) が容器の底に接触せず、溶液中で直立している状態で成長するため容器との接触が抑えられている。このように、斜面法は、テフロン板を導入することにより、結晶を極力容器内において、好ましい成長を行う「場」を設けている点の特徴である。本研究でも、溶液徐冷法とこの斜面法を用いて結晶成長を行った。実際にスロープ上で成長した DAST 結晶の写真を図 3.22 に示す。結晶が直立して光学的に良好な結晶が安定的に得られる。

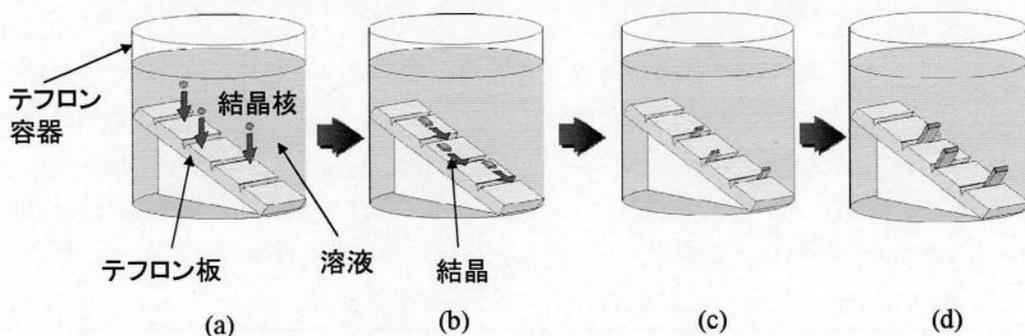


図 3.21 斜面法: (a) 溶液中に発生した結晶核が斜面上へ落下, (b) 結晶が斜面上を滑落, (c) 結晶が溝に直立, (d) そのまま成長

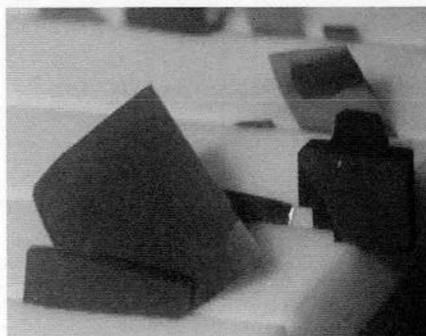


図 3.22 スロープ上で成長している DAST 結晶

一連の結晶育成には、図 3.23 に示す温度制御機能付きの恒温水槽を用いた。温度調節精度は、 $\pm 0.05-0.1^{\circ}\text{C}$ 、また温度分布精度は、 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ である。育成のセットアップを図 3.24 に示す。テフロン容器内に、化合物の溶液、テフロン板、攪拌子を入れ厳密に封入する。この容器をマルチスターラーの設置された恒温水槽内へ入れた。その内部の様子を図 3.25 に示す。このようにセットし、水槽内の水分の蒸発を防ぐため、水槽に蓋を閉めた後、育成を開始した。

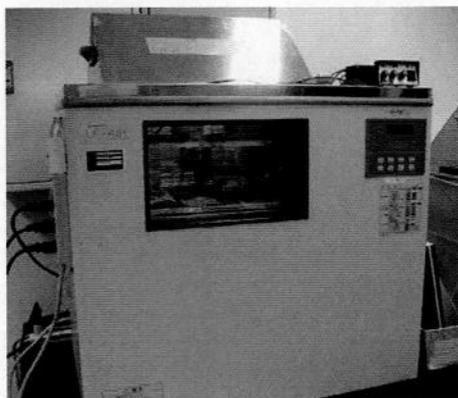


図 3.23 温度制御機能付き恒温水槽の外観

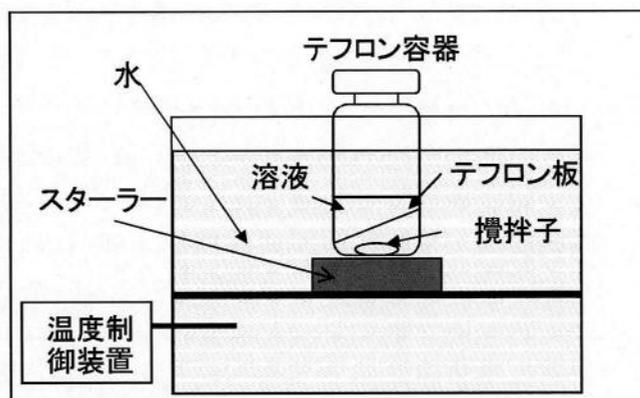


図 3.24 結晶育成のセットアップ

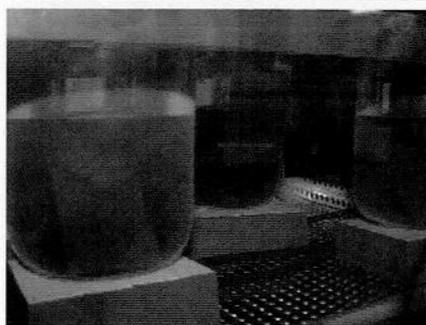
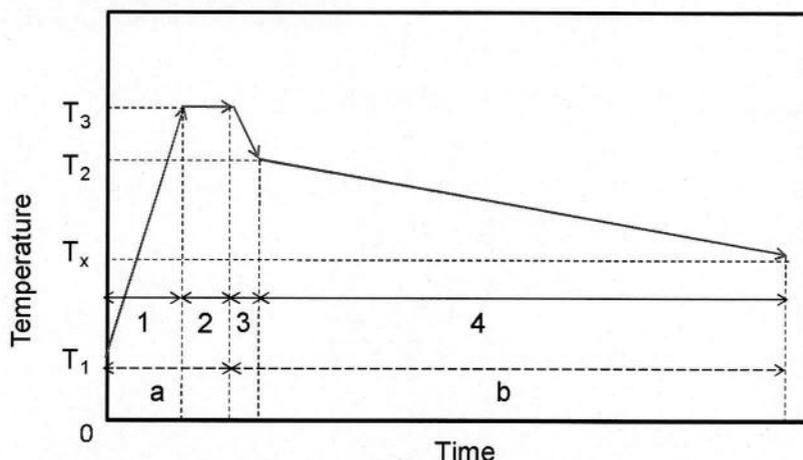


図 3.25 恒温槽内部

育成温度プログラムの概要を図 3.26 に示す。溶解度測定から飽和点を定め、濃度を調整する。1 のプロセスとして、室温（初めの水温）から飽和点以上である T_3 まで攪拌を行いながら温度上昇を行い、溶質を完全に溶解させて溶液を未飽和状態にする。溶媒としてメタノールを用いるため、その沸点である 64°C 以上は温度上昇できない。本実験では、 T_3 が 60°C までになるように飽和点（溶液濃度）を設定している。飽和点以上で溶解するが、溶質を分子レベルで見た場合、分子同士は、クラスターを形成したままの可能性もある。そこで、クラスターを完全に分子レベルまで分離するため、2 のプロセスとして、未飽和溶液を攪拌しながらある一定時間恒温保持する。その後、3 のプロセスとして、攪拌を止め、速やかに飽和点 T_2 まで温度降下することにより溶液を未飽和状態から飽和状態へと変化させる。最後に、4 のプロセスとして、緩やかな速度（例: $0.5^\circ\text{C}/\text{day}$ ）にて溶液を飽和状態から過飽和状態へと変化させ、液中に自然核を自発的に発生させてそのまま成長させた。その後、結晶が測定評価に用いるだけの十分な大きさになったら育成終了とする。

代表的な育成プログラムとして、メタノール溶媒を用いた DAST 結晶育成を例に説明する。飽和点は 45°C に設定し、濃度 35 g/l となるように濃度調整を行う。メタノール 200 ml では、DAST 7 g を入れ育成開始となる。攪拌しながら 60°C まで温度上昇し溶液を未飽和状態にする。約 10 時間恒温保持し、完全に DAST を溶解させる。その後、飽和点まで冷却速度 $1^\circ\text{C}/\text{h}$ で温度降下させ、溶液を飽和状態にさせた。その後、冷却速度 $0.5\text{-}0.1^\circ\text{C}/\text{day}$ に変更して、過飽和溶液中に自然核を発生させて成長させた。その結果、(001)面での大きさは、 $0.1\text{-}0.5\text{ cm}$ 程度、厚み方向 (c 軸) では、 $0.3\text{-}0.5\text{ mm}$ 程度のものが得られた。育成期間は、 $0.2^\circ\text{C}/\text{day}$ の温度降下速度で約 2 週間から 1 カ月程度であった。析出結晶数は、数個から数十個程度である。



T_1 : 室温, T_2 : 飽和点, T_3 : 溶解温度, T_x : 結晶取り出し温度
 1: 昇温領域, 2: 溶解領域, 3: 飽和点までの降温領域, 4: 温度徐冷領域
 a: 攪拌, b: 非攪拌

図 3.26 育成温度プログラムの概要

3.8 混合溶媒を用いた DAST と DASC の結晶育成

本研究では、メタノール：アセトニトリル=1:1 (MeOH:MeCN=1:1) 溶媒に対する DAST と DASC の結晶育成を行った。メタノール 100 ml とアセトニトリル 100 ml の計 200 ml に対し、DAST の飽和点 45°C での溶質量は 13.5 g である。結晶育成の結果、図 3.27 のように *c* 軸方向に厚みの増した結晶が得られる^{58,87)}。核発生は、40.1-39.8°C であり、育成期間は 2-3 週間程度であった。

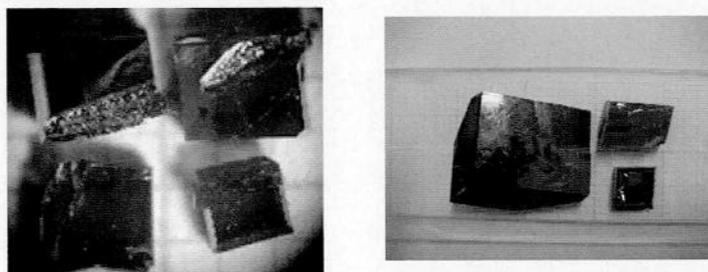


図 3.27 MeOH:MeCN=1:1 溶媒系から得られた DAST 結晶

メタノール 100 ml とアセトニトリル 100 ml の計 200 ml に対し、DASC の飽和点 45°C での溶質量は 4.0 g である。結晶育成の結果、図 3.28 のように *c* 軸方向に厚みの増した結晶を得ることに成功した。これにより、MeOH:MeCN=1:1 溶媒系で結晶育成を行うことにより、DAST 及び DASC のバルク化は可能であることが明らかになった。

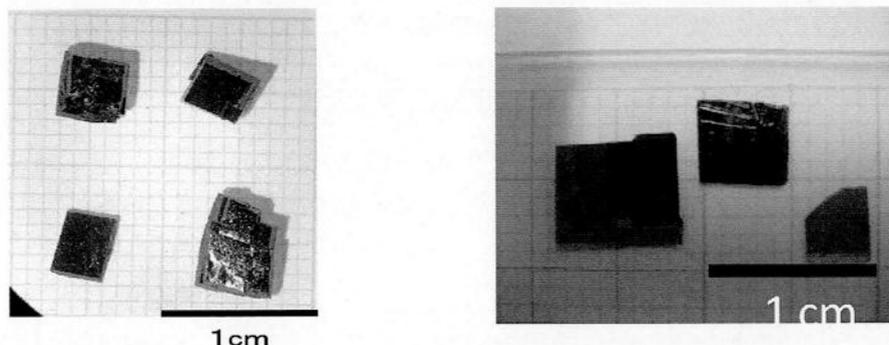


図 3.28 MeOH:MeCN=1:1 溶媒系から得られた DASC 結晶

DAST と DASC の結晶に関して、メタノール系と MeOH:MeCN=1:1 溶媒系から得られた結晶のアスペクト比を求めて比較した。アスペクト比は、

$$\text{アスペクト比} = \frac{(\text{縦} + \text{横})}{2} / \text{厚さ} \quad (3.15)$$

から算出した。図 3.29 に、DAST と DASC の結晶に関して、本実験で得られたメタノール系と MeOH:MeCN=1:1 溶媒系から得られた代表的な結晶を示す。DASC に関しては、混合溶媒系で育成することにより、厚み方向より *ab* 面に大きくなる傾向の結晶も得られている。アスペクト比の算出に用いた結晶は、長さを量ることができる結晶の中で、無作為に抽出して用いた。ただし、THz 波

第3章 有機非線形光学結晶からの THz 波発生

測定には面積 (ab 面) が $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 程度が求められることから、このサイズ以下は評価には含めないこととした。

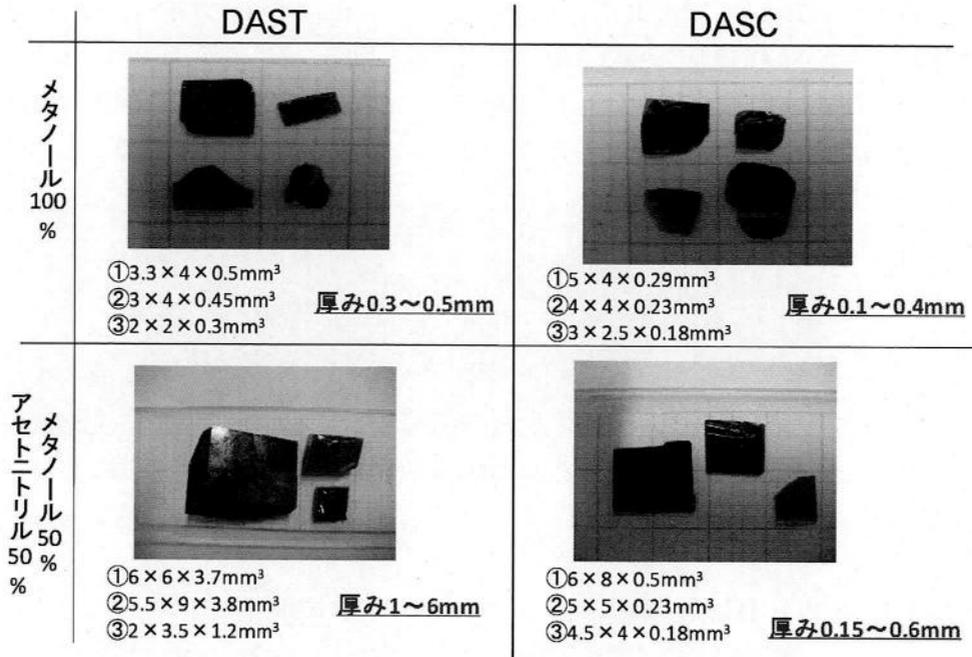


図 3.29 メタノール系と MeOH:MeCN=1:1 溶媒系から得られた代表的な結晶

図 3.30 にアスペクト比の比較を示す。混合溶媒系で DAST は、 c 軸方向にも発達した結晶が得られたため、アスペクト比は小さくなっている。一方 DASC において、メタノール系での育成では、 $2\text{-}5 \text{ mm}$ 超の結晶において厚みが 0.1 mm のものや 0.3 mm のものまで幅広く得られた。そのため、アスペクト比が約 $60\text{-}10$ まで幅広い値になっている。また、DASC の MeOH:MeCN=1:1 溶媒系では、全体的にばらつきがあるが、バルク結晶化した傾向がある。補足として、以前アセトニトリル単体で DAST と DASC の結晶成長を試みたが、細かい微結晶のみが得られる結果となっている^{56,58}。このことから、バルク化はメタノールとアセトニトリルの混合溶媒による効果であると推察できる。

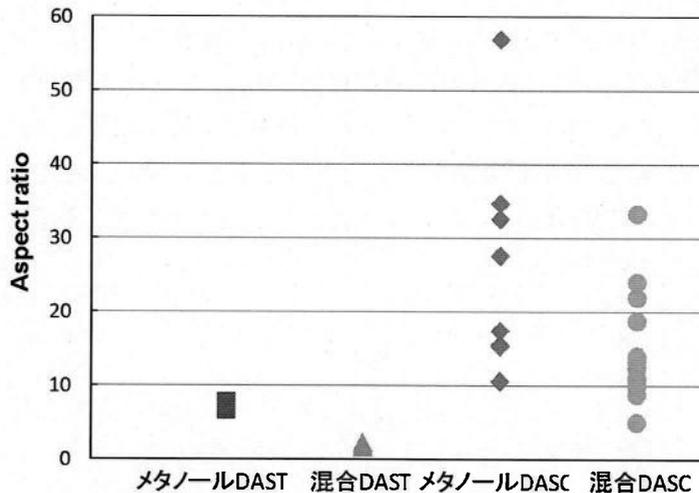


図 3.30 メタノール系と MeOH:MeCN=1:1 溶媒系から得られた結晶のアスペクト比の比較

DAST において、溶液濃度によって結晶の厚み (アスペクト比) を制御できるという報告がある⁹⁰⁾。高濃度溶液の場合はアスペクト比が約 5 程度であり、低濃度溶液の場合はアスペクト比が約 15 程度と、高濃度によってバルク化ができることを示している。本研究では、MeOH:MeCN=1:1 溶媒系において、溶解度が上昇し、濃度上昇が起こっている。以前 DAST において、メタノール単体とほぼ同じ溶解度を示す MeOH:MeCN=1:3 溶媒系にて育成したところ、図 3.31 のようにバルク化するという結果が得られている⁹¹⁾。これにより、DAST と DASC の混合溶媒系でのバルク化は、溶解度 (濃度) ではなくアセトニトリルを混合したことによる効果であると考察できる。

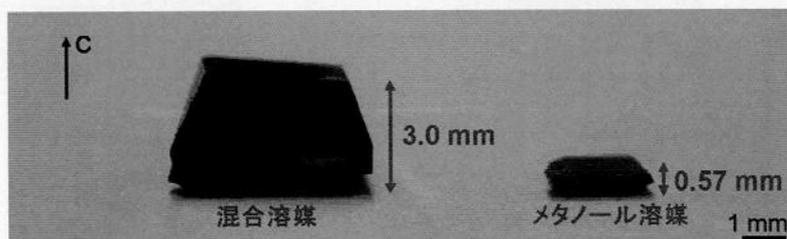


図 3.31 メタノール系と MeOH:MeCN=1:3 溶媒系から得られた結晶

3.9 DAST 単結晶と DASC 単結晶からのテラヘルツ波発生

3.9.1 テラヘルツ波発生系

Er ドープのファイバーレーザー (中心波長: 1560 nm, パルス幅: 70 fs, 繰り返し周波数: 47.8 MHz) を用いた THz 波発生系を図 3.32 に示す。励起光のフェムト秒レーザーを結晶へ照射し、光整流により発生した THz 波を放物面鏡にて検出器である低温成長 GaAs (LT-GaAs) 結晶へ集光し、Terahertz-Time Domain Spectroscopy (THz-TDS) により測定した⁹⁾。LT-GaAs に入射した THz 波パルスは、遅延された極短光パルスによる光電荷の生成と THz 波電界によって生じる光電流として検出される。励起光であるフェムト秒パルス光は、ビームスプリッターで 2 つに分岐され、1 つは非線形光学結晶へ、もう 1 つは時間遅延ラインへ誘導されている。結晶側に導かれたビームは、光学チョッパーにより変調され、結晶へ集光される。時間遅延ライン側に導かれたビームは、検出素子 (LT-GaAs 結晶) へ集光される。発生した THz 波は、LT-GaAs 結晶のディテクタで時間遅延されたプローブ光により検出した。この操作は、発生した THz 波パルスは実時間では計測できないため、所定の時間でのプローブ光により THz 波パルスの電場強度を検出していき、パルス波波形を再構成させている。用いた DAST, DASC 結晶は、最大の非線形光学定数 d_{11} を利用するように、レーザーは a 軸方向へ偏光させて照射した。系内は、水の影響を極力なくするため、真空条件下にて行った。光学系の外観は、図 3.33 に示す。

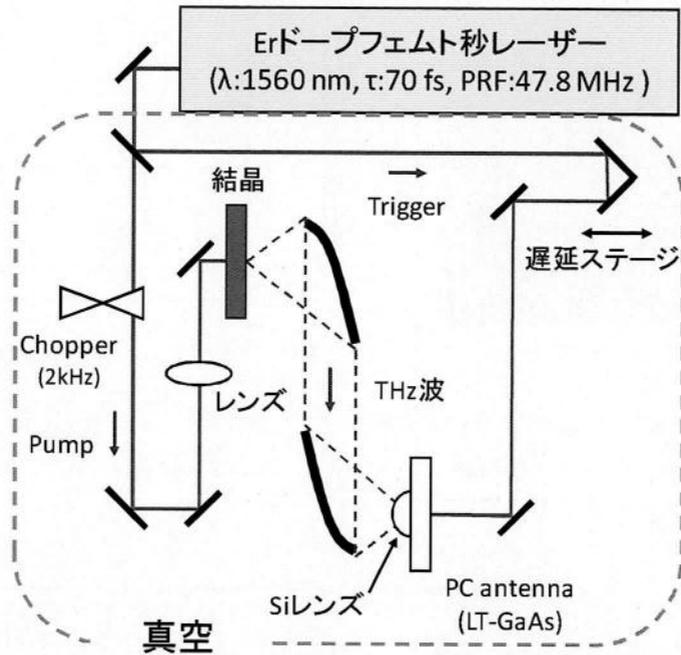
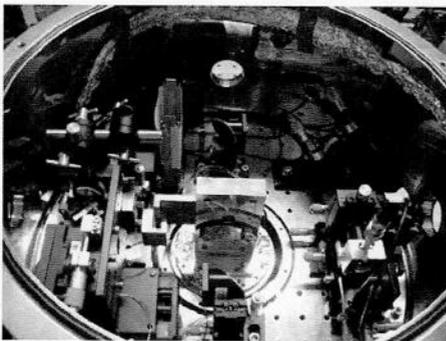
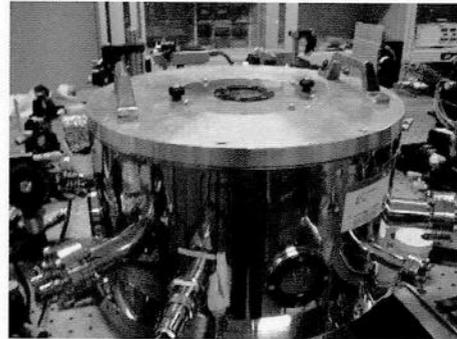


図 3.32 THz 波発生系 (THz-TDS)



(a)



(b)

図 3.33 THz 波発生系 (a) 内部 (b) 外部

3.9.2 バルク DASC 結晶からのテラヘルツ波

本研究では、図 3.34 に示すバルク 3 種類のバルク DASC 結晶 ((a) 0.5 mm, (b) 0.23 mm, (c) 0.18 mm) を THz 波発生素子として用いた。比較のために、厚さ 0.7 mm の DAST 結晶を用いた。例として、0.5 mm の DASC 結晶から発生した THz 波パルスの時間波形を図 3.35 に示す。また、図 3.36 に時間波形をフーリエ変換した電界振幅強度の周波数スペクトルを示す。実線のスペクトルが DASC、点線のスペクトルが DAST である。DASC 結晶は、DAST 結晶同様 12 THz までの広帯域 THz 波発生が可能であることが確認できた。また、DASC 結晶は、厚さが 0.2 mm ほど薄いにも関わらず、出力は同等であった。このことから、DASC は高効率に THz 波を発生できると考えられる。また、厚さの異なる DASC 結晶から発生した THz 波スペクトル (縦軸は線形表示) を図 3.37 に示す。DASC は結晶の厚みの増加と共に、全体で出力が増す傾向が観測できた。これより、さらに厚い DASC 結晶作製により、さらなる高出力 THz 波発生が期待できる。

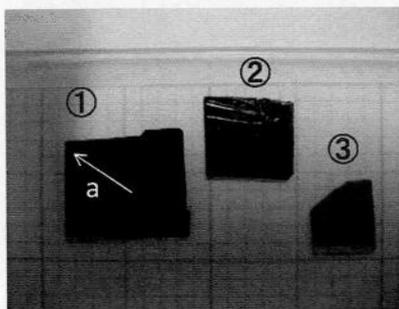


図 3.34 MeOH:MeCN=1:1 溶媒系から得られた DASC 結晶: ① 厚さ: 0.5mm, ② 厚さ: 0.23 mm, ③ 厚さ: 0.18 mm

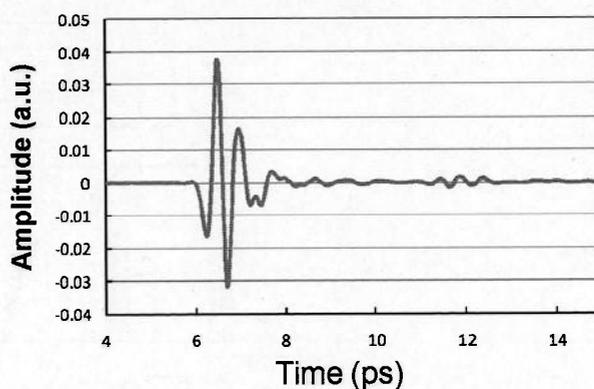


図 3.35 厚さ 0.5 mm の DASC 結晶から発生した THz 波パルスの時間波形

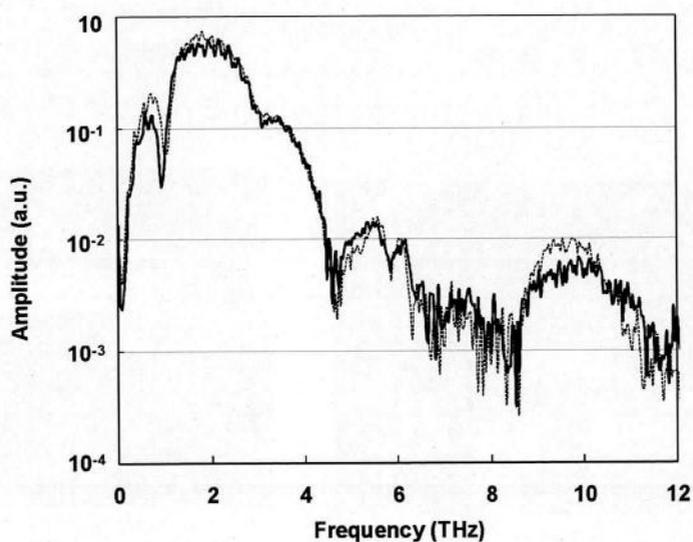


図 3.36 DASC と DAST から発生した THz 波スペクトル: 実線 (厚さ 0.5-mm DASC), 点線 (厚さ 0.7-mm DAST)。

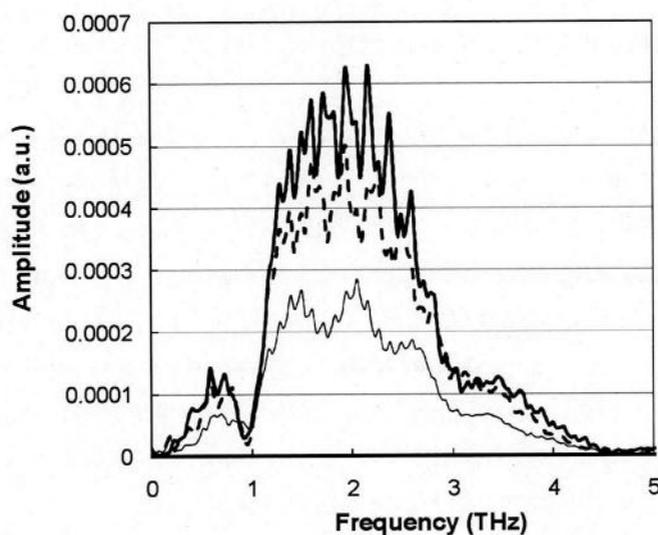


図 3.37 DASC の THz 波スペクトル (線形表示): 太い実線 (厚さ 0.5-mm DASC), 太い点線 (厚さ 0.23-mm DASC), 細い実線 (厚さ 0.18-mm DASC)

3.9.3 DAST と DASC のテラヘルツ帯での透過特性

DASC の THz 帯での透過特性を測定した。測定系を図 3.38 に示す。励起光源に 780 nm の Ti:Sapphire フェムト秒レーザー、THz 波光源に p-InAs 結晶を用いた。p-InAs 結晶から得られた THz 波スペクトル (0.2-2.2 THz) を図 3.39 に示す。p-InAs 結晶から得られた THz 波は、0.2-2.2 THz の領域に吸収を持たない。そのため、この THz 波を用いて、厚さ 0.5 mm の DAST 単結晶と厚さ 0.5 mm の DASC 単結晶の透過特性を評価した。

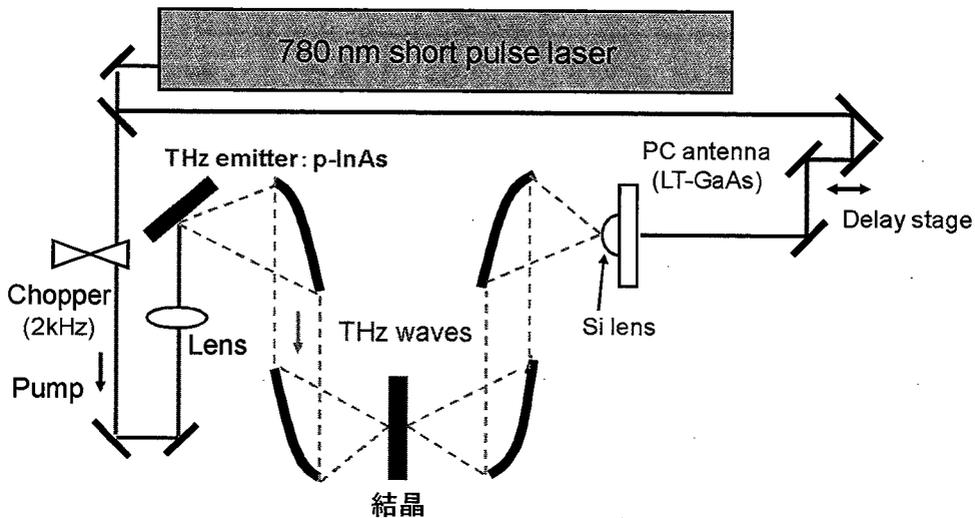


図 3.38 THz-TDS

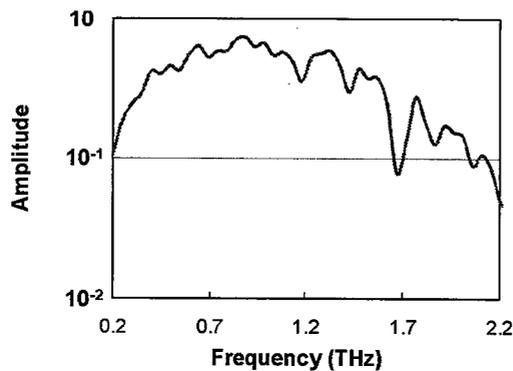


図 3.39 p-InAs 結晶から得られた THz 波スペクトル

図 3.40 に、厚さ 0.5 mm の DAST 単結晶と厚さ 0.5 mm の DASC 単結晶の THz 帯における透過スペクトルを示す。DASC は約 1 THz 付近に顕著な吸収はあるものの、それ以外の領域において透過特性に優れていることが分かった。

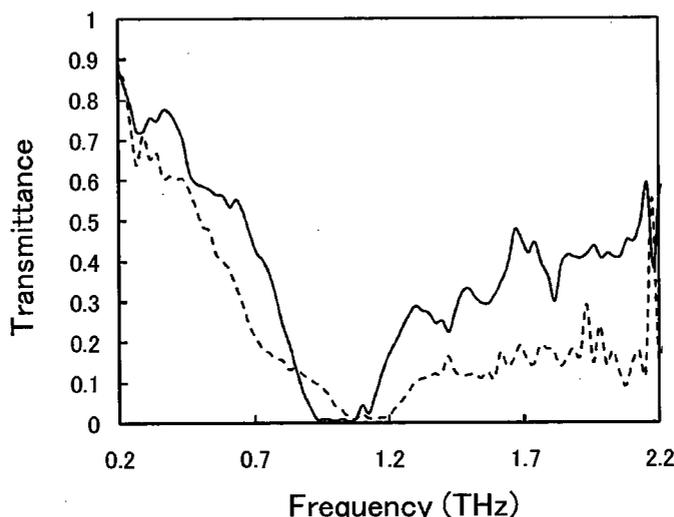


図 3.40 DAST 単結晶と DASC 単結晶の THz 帯透過スペクトル: 実線 (厚さ 0.5-mm DASC), 点線 (厚さ 0.5-mm DAST)

また、この結果から DAST と DASC の THz 帯の吸収係数 α を求めた。このとき、DAST の THz 帯の屈折率 n は文献値から引用した⁶⁷⁾。DAST は、理論計算より約 2.4 THz で速度整合条件を満足するが、本実験では 2.1 THz で最大 THz 波出力振幅強度を示した。2.1 THz における DAST の α は、 32.3 cm^{-1} となった。この値は、文献値約 30 cm^{-1} と一致する吸収係数となっている⁶²⁾。一方 DASC は、THz 帯の屈折率を DAST と同じ ($n=2.1$) と仮定すると、約 10 cm^{-1} となる。また、DAST の α は、

$$T = \frac{16n^2}{(n+1)^4} e^{-\alpha z} \quad (3.16)$$

から算出した。

3.9.4 DASC 結晶におけるテラヘルツ波ピーク周波数の振幅強度の厚さ依存性

DAST 結晶と DASC 結晶において、1560 nm の励起光での THz ピーク周波数の振幅強度の結晶厚依存性を評価した (図 3.41)。それぞれ実験値として DAST が●, DASC が○である。DAST は出力の強いところ (約 2.1 THz) でプロットして、その周波数において両者の結晶厚さの出力強度比較を行った。結晶に励起光を照射し、発生した電磁波 (THz 波) の出力振幅強度 (E) を見たとき、結晶が励起光と発生した THz 波において吸収がないとすると、 E と相互作用長 (L) の関係は $E \propto L^2$ となる。しかし DAST 結晶から発生した THz 波出力は、図 3.41 より、結晶の厚さが 1 cm 以上で飽和傾向にある。これは、発生した THz 波の強い吸収 ($\alpha=30 \text{ cm}^{-1}$) の影響を受けたものである。吸収と速度不整合を考慮した実効的な相互作用長の理論式が提案されており、THz 電界振幅強度は実効的な相互作用長に比例している⁶²⁾。これらの吸収を考慮して結晶の厚み (z) と THz 波発生における実効的な相互作用長 (L_{gen}) の関係は、

$$L_{\text{gen}}(\omega, z) = \left(\frac{\exp[-\alpha_T(\omega)z] + \exp(-2\alpha_0 z) - 2\exp\left\{-\left[\frac{\alpha_T(\omega)}{2} + \alpha_0\right]z\right\} \cos\left\{\frac{\omega}{c}[n(\omega) - n_g]z\right\}}{\left[\frac{\alpha_T(\omega)}{2} - \alpha_0\right]^2 + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2[n(\omega) - n_g]^2} \right)^{0.5} \quad (3.17)$$

となる。ここで α_T は THz 波 (角周波数: ω) での吸収係数, α_0 は励起光の吸収係数, $n(\omega)$ は発生した THz 波の屈折率, n_g は光波の群屈折率, c は光速, z は結晶の厚みである。この式と実験値より, DAST 結晶から発生した THz 波の出力強度と結晶の厚みの関係を近似曲線として表した (図 3.41 の太実線)。近似の結果, $\alpha_0 = 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha_T = 50 \text{ cm}^{-1}$, また, この曲線から, 速度不整合量 (Δn) を導くと $\Delta n = n - n_g = 2.15 \times 10^{-8} \approx 0$ となり, 報告値と近い値が得られ, DAST は約 2.1 THz で速度整合していると考えられる。DAST において, 速度整合条件を満足する 2 THz で結晶の厚みの増加により出力が増加するという報告があり⁶²⁾, このことから本実験の結果は一致するものである。また, 出力は結晶の厚さ 2 cm で飽和する傾向にある。

一方, 今回測定に用いた DASC 結晶の厚さは, 0.18 mm, 0.23 mm, 0.5 mm の 3 種であるが, DAST 同様, 結晶の厚さの増加に伴い, THz 波出力の増加が確認された。しかしながら, この 3 つの出力値から近似曲線を作製すると, 図 3.41 の細実線となり, DASC 結晶からの THz 波発生は 2.1 THz で速度不整合となる結果となる。速度不整合量は $\Delta n = n - n_g = 0.1$ となり, コヒーレンス長 (L_c) は約 1.42 mm である。この曲線は, 3 つの DASC 結晶のみの近似結果になっていることから, 今後より厚い結晶を作製して評価を行う必要がある。図 3.41 より, DASC は DAST よりも透過特性が優れている点を考慮すると, 仮に速度整合条件を満たすのであれば, 図 3.42 の点線に示すように素子厚をより増加することで, DAST よりも高出力化が期待できる。

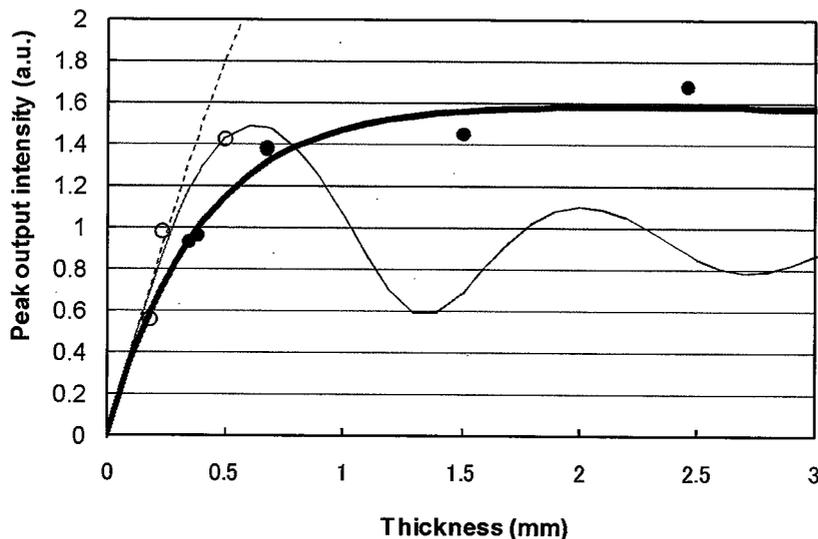


図 3.41 DAST と DASC における THz ピーク周波数の振幅強度の結晶の厚さ依存性: ●は 0.5-mm DAST, ○は 0.5-mm DASC。太実線は DAST の近似曲線, 細実線は DASC の近似曲線, 点線は DASC 結晶が 2 THz で速度整合 ($\Delta n = 0$) と仮定した場合の出力特性。

3.10 その他の材料の結晶成長とテラヘルツ波発生

図 3.42 に、メタノール溶媒における MC-*p*TS と DAST の溶解度を示す。MC-*p*TS は、DAST に比べ低い溶解度を示した。飽和点 45°C において、メタノール 200 ml で MC-*p*TS の量は 4.68 g である。図 3.43 に、メタノール溶媒から得られた MC-*p*TS 結晶を示す。大きさが 5 mm 超のブロック状の結晶が約 3 週間で得られた。結晶の厚みは、1.5 mm ほどのものができることから、比較的バルク状に成長しやすい材料であると言える。

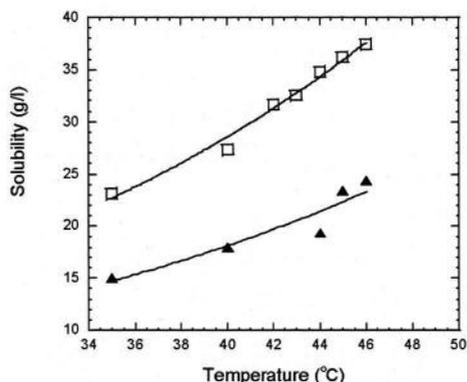


図 3.42 DAST と MC-*p*TS のメタノールに対する溶解度: □: DAST, ▲: MC-*p*TS

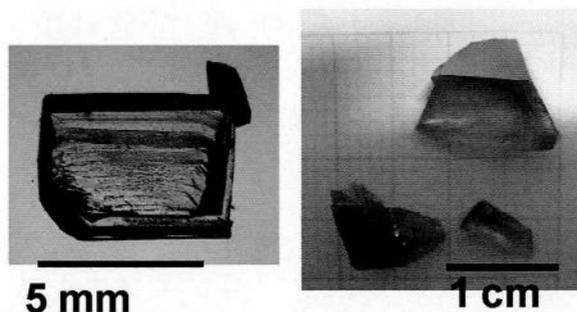


図 3.43 メタノール溶媒から得られた MC-*p*TS の単結晶

MC-*p*TS 結晶からの THz 波発生は、図 3.32 と同様である。また、結晶構造は判明しているが、面指数は不確定であったため、所定の偏光に対し結晶を回転させ、最も出力の高い方位にて測定を行った。図 3.44 に、測定に用いた結晶とその結晶に照射した偏光方向を示す。測定に用いた MC-*p*TS 結晶の厚さは 1.5 mm、比較のため厚さ 1.0 mm DAST 結晶を用いた。また実験は、大気雰囲気中で行った。図 3.45 に MC-*p*TS 結晶から発生した THz 波スペクトルを示す。MC-*p*TS 結晶から発生した THz 波は、DAST と同等の広帯域 THz 波を確認できた。しかしながら、DAST 結晶に比べピーク出力が、2.7 THz で約 1/3 と低いものであった。

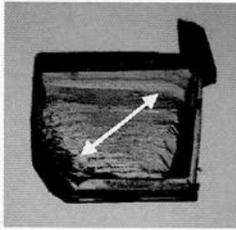


図 3.44 測定に使用した MC-*p*TS 結晶への偏光方向

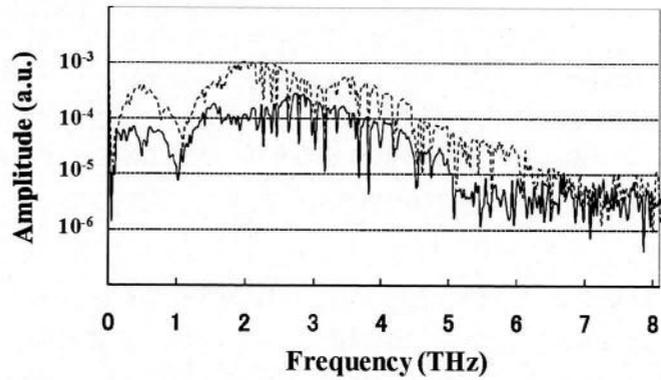


図 3.45 DAST 単結晶と MC-*p*TS 単結晶の THz 波スペクトル: 点線(厚さ 1.0-mm DAST), 実線(厚さ 1.5-mm MC-*p*TS)

最後に、DAST と DASC の混晶 (以下、混晶) を作製した。この混晶は、各飽和溶液を混合して、溶液徐冷法により結晶成長を行った。図 3.46 に、メタノール溶媒から得られた混晶の写真を示す。本実験で得られた結晶のサイズは、平均 $3 \times 3 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ほどであった。

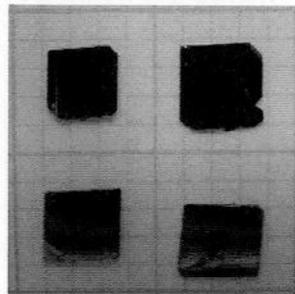


図 3.46 メタノール溶媒から得られた DAST と DASC の混晶

混晶からの THz 波発生は、図 3.32 と同様である。励起光の偏光方向は、*a* 軸に平行である。図 3.47 に、混晶から発生した THz 波のフーリエスペクトルを示す。0.15 mm の混晶と、参考のため 0.45 mm の DAST を用いた。得られた THz 波スペクトルは、DAST や DASC 同様に広帯域の THz 波発生を確認した。混晶の速度整合も約 2 THz で満足し、1/3 の厚みで、約半分の出力であったことから、バルク混晶作製が可能となれば、高出力 THz 波発生が期待できる。

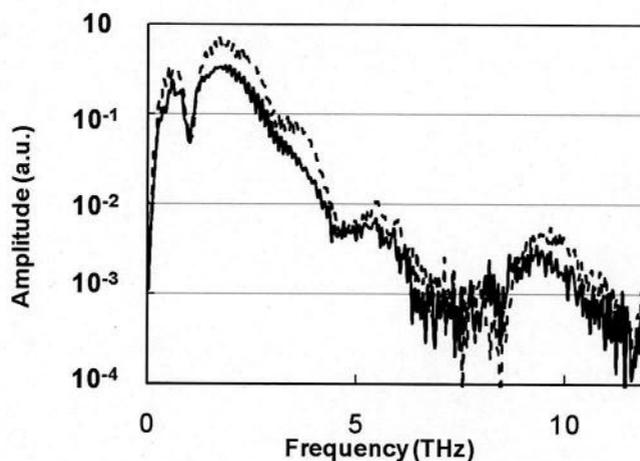


図 3.47 混晶からの THz 波スペクトル: 点線(厚さ 0.45-mm DAST), 実線(厚さ 0.15-mm 混晶)

3.11 まとめ

本章では、二次非線形光学効果を用いた THz 波発生のための有機非線形光学材料の開発とその単結晶作製、またその THz 波特性について述べた。得られた知見を以下に要約する。

- ① DAST と DASC において、プロトン性極性溶媒（メタノール）と非プロトン性極性溶媒（アセトニトリル）を混合した溶媒では、各材料が高溶解することが分かった。
- ② 混合溶媒系を用いて、溶液徐冷法により DASC の結晶成長を試みた結果、*c* 軸方向に厚い結晶の育成に成功した。
- ③ DASC 結晶は、DAST 結晶と同様に広帯域高出力 THz 波発生が可能であることが分かった。さらに DASC 結晶は、同じ結晶の厚さで DAST 結晶よりも THz 帯の透過特性が優れていることが分かった。
- ④ MC-*p*TS 結晶と DAST-DASC の混晶を、メタノール溶媒から溶液徐冷法により育成した。それらの結晶から、DAST 結晶と同等の広帯域 THz 波発生を確認できた。

参考文献

- 1) 宮崎信太郎： 光学結晶，培風館 (1995)
- 2) 中西八郎他： 有機非線形光学材料の開発と応用，シーエムシー (2001)
- 3) K. Kawase: *Optics and Photonics News* (2004) 34.
- 4) K. Kawase, Y. Ogawa, and Y. Watanabe: *Optics Express* **11** (2003) 2549.
- 5) A. G. Davies, A. D. Burnett, W. Fan, E. H. Linfield, and J. E. Cunningham: *Mater. Today* **11** (2008) 18.
- 6) M. Tonouchi: *Nat. Photonics* **1** (2007) 97.
- 7) 倉田豊： テラヘルツ技術総覧，エヌジーティー (2007)
- 8) S. Okada, H. Matsuda, H. Nakanishi, M. Kato, and R. Marukatsu: Japan Patent Application 61-192404, 1986.
- 9) H. Nakanishi, H. Matsuda, S. Okada, M. Kato, in: M. Doyama, S. Somiya, R. P. H. Chang (Eds.): *Materials Research Society International Meeting on Advanced Materials, Vol. 1, Materials Research Society, Pittsburgh, 1989, p. 97.*
- 10) S. R. Marder, J. W. Perry, and W. P. Schaefer: *Science* **245** (1989) 626.
- 11) T. Matsukawa, Y. Mineno, T. Odani, S. Okada, T. Taniuchi, and H. Nakanishi: *J. Cryst. Growth* **299** (2007) 344.
- 12) H. Adachi, T. Taniuchi, M. Yoshimura, S. Brahadeeswaran, T. Higo, M. Takagi, Y. Mori, T. Sasaki, and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1121.
- 13) T. Taniuchi, S. Ikeda, Y. Mineno, S. Okada, and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L932.
- 14) 斗内政吉： テラヘルツ波電磁波産業利用研究会 第一回基礎セミナー (2008)
- 15) C. Kubler, R. Huber, S. Tubel, and A. Leitenstorfer: *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 3360.
- 16) Y. C. Shen, P. C. Upadhyaya, E. H. Linfield, H. E. Beere, and A. G. Davies: *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 3117.
- 17) D. Grischkowsky, S. Keiding, M. van Exter, and Ch. Fattinger: *J. Opt. Soc. Am.* **7** (1990) 2006.
- 18) C. Waschke, H. G. Roskos, R. Schwedler, K. Leo, and H. Kurz: *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3319.
- 19) H. Hamster, A. Sullivan, S. Gordon, W. White, and R. W. Falcone: *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2725.
- 20) K. H. Yang, J. R. Morris, P. L. Richards, and Y. R. Shen: *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 669.
- 21) R. L. Aggarwal, B. Lax, H. R. Fetterman, P. E. Tannenwald, and B. J. Clifton: *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 3972.
- 22) Y. Sasaki, A. Yuri, K. Kawase, and H. Ito: *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 3323.
- 23) K. Suizu, K. Miyamoto, T. Yamashita, and H. Ito: *Opt. Lett.* **32** (2007) 2885.
- 24) T. Shibuya, T. Tsutsui, K. Suizu, T. Akiba, and K. Kawase: *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 032302.
- 25) K. Maki, T. Shibuya, C. Otani, K. Suizu, and K. Kawase: *Appl. Phys. Express* **2** (2009) 022301.
- 26) T. Tanabe, K. Suto, J. Nishizawa, T. Kimura, and K. Saito: *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 4610.
- 27) H. G. Roskos, M. C. Nuss, J. Shah, K. Leo, D. A. B. Miller, A. M. Fox, S. Schmitt-Rink, and K. Kohler: *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2216.
- 28) B. Pradarutti, G. Matthaus, S. Riehemann, G. Notni, S. Nolte, and A. Tunnermann: *Opt. Commun.* **279** (2007) 248.
- 29) R. Inoue, Y. Ohno, and M. Tonouchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) 7928.
- 30) K. Kawase, H. Minamide, K. Imai, J. Shikata, and H. Ito: *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 195.

- 31) K. Kawase, J. Shikata, K. Imai, and H. Ito: *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2819.
- 32) P. M. Rentzepis, and Y.-H. Pao: *Appl. Phys. Lett.* **5** (1964) 156.
- 33) B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, and J. L. Bernstein: *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 2523.
- 34) T. Tsunekawa, T. Gotoh, and M. Iwamoto: *Chem. Phys. Lett.* **166** (1990) 353.
- 35) H. Koshima, M. Hamada, I. Yagi, and K. Uosaki: *Cryst. Growth Des.* **1** (2001) 467.
- 36) K. Sutter, G. Knopfle, N. Saupper, J. Hulliger, and P. Gunter: *J. Opt. Soc. Am. B* **8** (1991) 1483.
- 37) H. Hashimoto, Y. Okada, H. Fujimura, M. Morioka, O. Sugihara, N. Okamoto, and R. Matsushima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 6754.
- 38) P. Gunter, Ch. Bosshard, K. Sutter, H. Arend, G. Chapuis, R. J. Twing, and D. Dobrowoiski: *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 486.
- 39) F. D. J. Brunner, O-Pil Kwon, S.-J. Kwon, M. Jazbinsek, M. Jazbinsek, and P. Gunter: *Opt. Express* **16** (2008) 16496.
- 40) L. S. Pu: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 429.
- 41) T. Tomono, L. S. Pu, T. Kinoshita, K. Sasaki, and S. Umegaki: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** (1993) B217.
- 42) H.-K. Hong, J. W. Park, K.-S. Lee, and C.-S. Yoon: *J. Cryst. Growth* **277** (2005) 509.
- 43) W. Tam, B. Guerin, J. C. Calabrese, and S. H. Stevenson: *Chem. Phys. Lett.* **154** (1989) 93.
- 44) H. Yonehara, W.-B. Kang, T. Kawara, and C. Pac: *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 1571.
- 45) O-Pil Kwon, S.-J. Kwon, M. Stillhart, M. Jazbinsek, V. Gramlich, and P. Gunter: *Cryst. Growth Des.* **7** (2007) 2517.
- 46) V. V. Nesterov, M. Y. Antipin, V. N. Nesterov, T. V. Timofeeva: *J. Mol. Structure* **831** (2007) 18.
- 47) S.-J. Kwon, O-Pil Kwon, J.-I. Seo, M. Jazbinsek, L. Mutter, V. Gramlich, Y.-S. Lee, H. Yun, and P. Gunter: *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 7846.
- 48) X.-M. Duan, H. Konami, S. Okada, H. Matsuda, and H. Nakanishi: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 17780.
- 49) S. R. Marder, J. W. Perry, and W. P. Schaefer: *Science* **245** (1989) 626.
- 50) J. Ogawa, S. Okada, Z. Glavcheva, and H. Nakanishi: *J. Cryst. Growth* **310** (2008) 836.
- 51) K. Akiyama, S. Okada, Y. Goto, and H. Nakanishi: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 953.
- 52) S. R. Marder, J. W. Perry, and C. P. Yakymyshyn: *Chem. Mater.* **6** (1994) 1137.
- 53) F. Pan, M. S. Wong, Ch. Bosshard, and P. Gunter: *Adv. Mater.* **8** (1996) 592.
- 54) U. Meier, M. Bosch, Ch. Bosshard, F. Pan, and P. Gunter: *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 3486.
- 55) T. Taniuchi, S. Ikeda, Y. Mineno, S. Okada, and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L932.
- 56) 松川健： 東北大学大学院 理学研究科， 修士論文 (2006)
- 57) H. Adachi, T. Taniuchi, M. Yoshimura, S. Brahadeeswaran, T. Higo, M. Takagi, Y. Mori, T. Sasaki, and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1121.
- 58) 峯野禎大： 東北大学大学院 理学研究科， 修士論文 (2005)
- 59) M. Yoshimura, M. Suzuki, M. Takagi, Y. Takahashi, S. Onduka, S. Brahadeeswaran, Y. Mori, T. Sasaki, and M. Tonouchi: *IEEE, IRMMW-THz WedC3-4* (2006) 384.
- 60) 高橋義典, 吉村政志, 森勇介, 北岡康夫, 斗内政吉, 佐々木孝友: *電子情報通信学会* (2007) 35.
- 61) R. Kinjo, I. Kawayama, K. Takeya, H. Murakami, T. Matsukawa, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, and M. Tonouchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 09KA16-1.
- 62) A. Schneider, M. Neis, M. Stillhart, B. Ruiz, R. U. A. Khan, and P. Gunter: *J. Opt. Soc. Am. B* **23** (2006)

1822.

- 63) 高橋義典：大阪大学大学院 工学研究科，博士論文 (2007)
- 64) A. Schneider, I. Biaggio, and P. Gunter: *Opt. Commun.* **224** (2003) 337.
- 65) P. Y. Han, M. Tani, F. Pan, and X.-C. Zhang: *Opt. Lett.* **25** (2000) 675.
- 66) F. Pan, G. Knopfle, Ch. Bosshard, S. Follonier, R. Spreiter, M. S. Wong, and P. Gunter: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 13.
- 67) M. Walther, K. Jensby, S. Keiding, H. Takahashi, and H. Ito: *Opt. Lett.* **25** (2000) 911.
- 68) Y. Mori, Y. Takahashi, T. Iwai, M. Yoshimura, Y. K. Yap, and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L1006.
- 69) Y. Takahashi, S. Onduka, S. Brahadeeswaran, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 324.
- 70) Y. Takahashi, S. Onduka, S. Brahadeeswaran, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki: *Opt. Mater.* **30** (2007) 116.
- 71) Z. Yong, L. Mutter, M. Stillhart, B. Ruiz, S. Aravazhi, M. Jazbinsek, A. Schneider, V. Gramlich, and P. Gunter: *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 2018.
- 72) B. Ruiz, Z. Yong, V. Gramlich, M. Jazbinsek, and P. Gunter: *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 2839.
- 73) B. J. Coe, S. P. Foxon, E. C. Harper, J. A. Harris, M. Helliwell, J. Raftery, I. Asslberghs, K. Clays, E. Franz, and B. S. Brunschwig: *Dyes and Pigments* **82** (2009) 171.
- 74) Z. Yong, S. Aravazhi, A. Schneider, P. Seiler, M. Jazbinsek, and P. Gunter: *Adv. Funct. Mater.* **15** (2005) 1072.
- 75) T. Kolev, B. B. Koleva, M. Spittler, H. Mayer-Figge, and W. S. Sheldrick: *Dyes and Pigments* **79** (2008) 7.
- 76) S. Okada, K. Nogi, Anwer, K. Tsuji, X.-M. Duan, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 668.
- 77) H. Umezawa, K. Tsuji, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi: *Opt. Mater.* **21** (2002) 75.
- 78) Z. Yong, M. Jazbinsek, B. Ruiz, S. Aravazhi, V. Gramlich, and P. Gunter: *Chem. Mater.* **19** (2007) 3512.
- 79) N.C. Nishimura, X.-M. Duan, K. Komatsu, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi: *Nonlinear Opt.* **22** (1999) 247.
- 80) Z. Glavcheva, H. Umezawa, Y. Mineno, T. Odani, S. Okada, S. Ikeda, T. Taniuchi, and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 5231.
- 81) Y. Mineno, S. Okada, Z. Glavcheva, H. Umezawa, T. Odani, S. Ikeda, T. Taniuchi, and H. Nakanishi: *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, **34** (2005) 53.
- 82) S. Okada, A. Masaki, H. Matsuda, H. Nakanishi, T. Koike, T. Ohmi, N. Yoshikawa, S. Umegaki: *SPIE, Vol. 1337, Nonlinear Optical Properties of Organic Materials 3*, 1990, p. 178.
- 83) K. Sakai, N. Yoshikawa, T. Ohmi, T. Koike, S. Umegaki, S. Okada, A. Masaki, H. Matsuda and H. Nakanishi: *SPIE, Vol. 1337, Nonlinear Optical Properties of Organic Materials 3*, 1990, p. 307.
- 84) S. Okada, A. Masaki, H. Matsuda, H. Nakanishi, M. Kato, R. Muramatsu and M. Otsuka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 1112.
- 85) Anwar, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi: *Chem. Mater.* **12** (2000) 1162.
- 86) 戸倉仁一郎：溶媒和，化学同人 (1972)
- 87) Y. Mineno, T. Matsukawa, S. Okada, Z. Glavcheva, H. Umezawa, T. Odani, S. Ikeda, T. Taniuchi, and H.

- Nakanishi: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **463** (2007) 55.
- 88) 西信之：分子化学研究所 HP
- 89) 食品総合研究所 平成8年度報告書
- 90) K. Nagaoka, H. Adachi, S. Brahadeeswaran, T. Higo, M. Takagi, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L261.
- 91) 隠塚信次, 笹井謙一, 高橋義典, S. Brahadeeswaran, 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友, 岡田修司, 中西八郎: *日本結晶成長学会誌* **33** (2006) 265.

第4章

新規有機非線形光学材料の開発

4.1 緒言

高い非線形性を有する DAST は、高出力・広帯域 THz 波発生が確認されている¹⁻⁵⁾。近年、大塚電子産業(株)より THz 波発生方式に光整流を用いて DAST と LT-GaAs を用いた THz 波分光分析装置が開発された。DAST は広帯域に THz 波を発生できるため、分析に使用できる領域は他の材料より優れているが、約 1.1 THz に顕著な出力の落ち込み(吸収)が存在する。そのため、この領域の光源には、吸収の無い LT-GaAs 結晶を用いているのが現状である。この低周波領域に吸収を持たない非線形光学材料(結晶)が開発され、かつ DAST のように広帯域・高出力 THz 波発生が可能であれば、一つの光源で広帯域の THz 波分光分析装置の開発にもつながる。また、材料由来の吸収が改善された光源が開発可能であれば、材料開発の研究段階で新たな分子設計指針を示すことも可能である。このように、THz 帯の吸収と分子構造もしくは結晶形状の相関についても考察可能であると思われる。そこで本章では、DAST のように広帯域 THz 波発生可能であり、かつ低周波域に吸収を持たない有機非線形光学材料の開発について取り組む。

4.2 新規非線形光学材料

4.2.1 新規スチルバゾリウム誘導体

DAST 結晶から発生した THz 波スペクトルにおいて、1.1 THz に観測された出力の落ち込み(吸収)は、DAST 結晶でのカチオン分子とアニオン分子間の単振動であると報告がある⁶⁾。この吸収の改善のため、分子の構成イオン比に着目して新たな材料の分子設計を行った。DAST, DASC, MC-pTS は、カチオンとアニオンの比が 1:1 で構成されている分子で、それらの結晶から得られた THz 波では、いずれも 1 THz 近傍に顕著な吸収が観測された。そこで、そのスチルバゾリウム誘導体において、福島工業高等専門学校 梅澤洋史助教はカチオンとアニオンの構成比が 2:1 になっている分子を考案した。スチルバゾリウム化合物の非線形性は、カチオンに依存することから、2 価のアニオン分子に対して 2 つのカチオン分子で構成されている新規スチルバゾリウム誘導体を 2 種設計した。図 4.1 に、新材料である BDAS-TP⁷⁾ と BDAS2-TP の分子構造を示す。どちらの分子も、アニオンにテレフタル酸イオンを持ち 2:1 として設計されている。BDAS-TP の β は、DAST のカチオンと同形であるため、 $\beta_0 = 370 \times 10^{-30}$ esu、一方 BDAS2-TP は、カチオンの共役が延長されていることから非線形性が増加し、その計算値は、 $\beta_{0, \text{calc}} = 517 \times 10^{-30}$ esu となる。

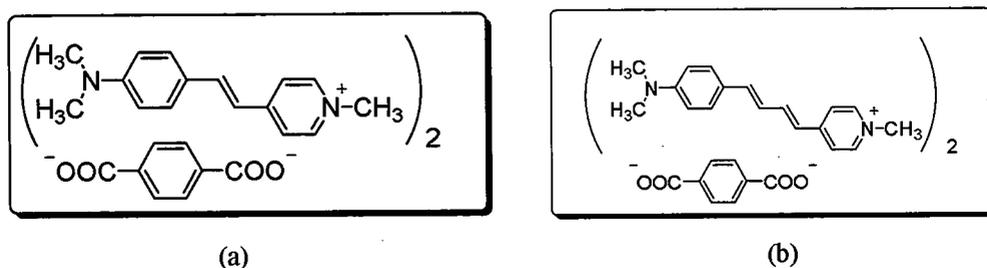


図 4.1 新規スチルバジリウム誘導体: (a) BDAS-TP, (b) BDAS2-TP

4.2.2 BDAS-TP 及び BDAS2-TP の有機合成

図 4.2 に、BDAS-TP の合成法を示す⁷⁾。水に溶解させたテレフタル酸ナトリウム水溶液をメタノールに溶解させた DASI 溶液と混合させ、完溶させた。その後、その混合溶液中に氷を入れて冷却し、対アニオン交換反応により BDAS-TP の粉末を得た。最後に、メタノール溶媒により再結晶を一回行った。非線形性は、波長 1064 nm の Nd:YAG レーザーを粉末に照射し、SHG 光を観測することにより確認した。

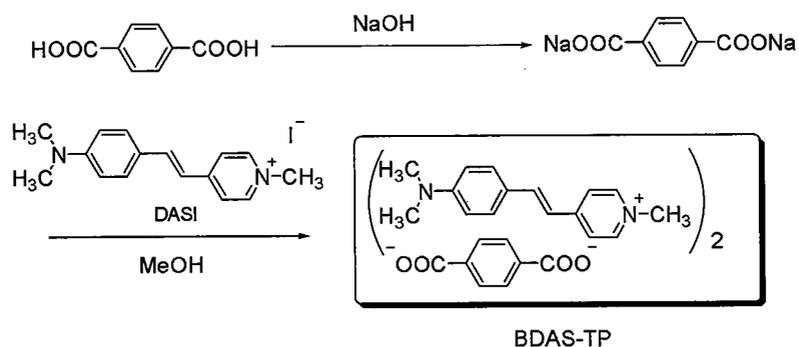


図 4.2 BDAS-TP の合成

図 4.3 に、BDAS2-TP の合成法を示す。水に溶解させたテレフタル酸ナトリウム水溶液をメタノールに溶解させた DASI2 溶液と混合させ、完溶させた。その後、その混合溶液中に氷を入れて冷却し、対アニオン交換反応により BDAS2-TP の粉末を得た。最後に、メタノール溶媒により再結晶を一回行った。非線形性は、波長 1064 nm の Nd:YAG レーザーを粉末に照射し、SHG 光を観測することにより確認した。

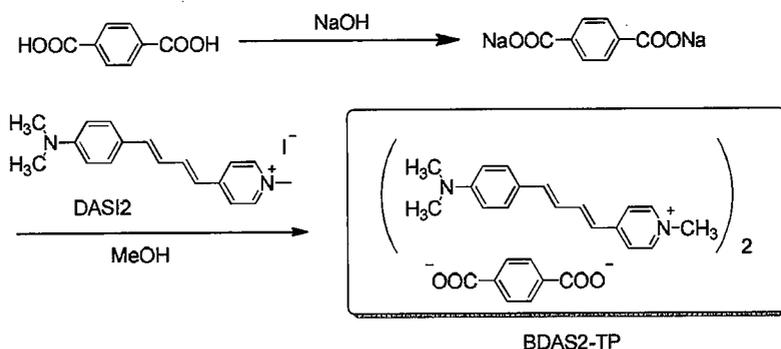


図 4.3 BDAS2-TP の合成

4.3 粉末試料を用いたテラヘルツ帯の透過スペクトル

材料の単結晶化を試みる前に、新材料の THz 帯の透過特性を粉末試料を用いて評価した。単結晶と異なり、材料（結晶）全方位からの吸収成分が含まれることになる。測定系は、第3章の図 3.38 と同様である。粉末試料は、光路長を統一するためペレット状に圧粉形成した。測定に用いる粉末化合物の粒径は、THz 帯において、散乱の影響を受けやすく、それゆえ粒径をなるべく小さくすることが望ましい⁸⁾。本実験では、53 μm 用の篩を用いてそれぞれの材料の粒径を 53 μm 以下にした。その後、それらの粉末をペレット形成器を用いて圧縮することにより、粉末材料のペレットを作製した（図 4.4）。評価には、DAST, DASC, MC-*p*TS, MONT⁹⁾, BDAS-TP, BDAS2-TP を用いた。

初めに、既知の材料である DAST を用いて、ペレットの厚み 0.23 mm と 0.13 mm での違い、また、ペレットのマッピング（中心と端）での透過性の違いを評価した。図 4.5 に、DAST ペレットを用いた THz 波透過スペクトルを示す。厚みの異なる DAST 粉末の透過スペクトルから、単結晶を用いた THz 波発生及び透過スペクトルで観測された *a* 軸由来の 1.1 THz の吸収が確認された。また同時に、*b* 軸方位の振動由来の吸収が 1.5 THz にも観測された⁶⁾。これらの吸収は、厚みの違いによらず観測されていることから、粉末試料を用いた本 THz 波透過測定は十分信頼できるものと考えた。本実験では、全てのペレットの厚さを 0.11-0.13 mm に統一した。また、THz 波はペレットの中心に照射した。

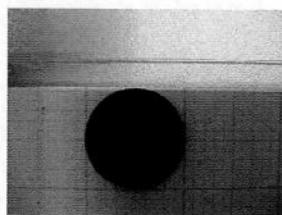


図 4.4 圧縮して作製したペレット

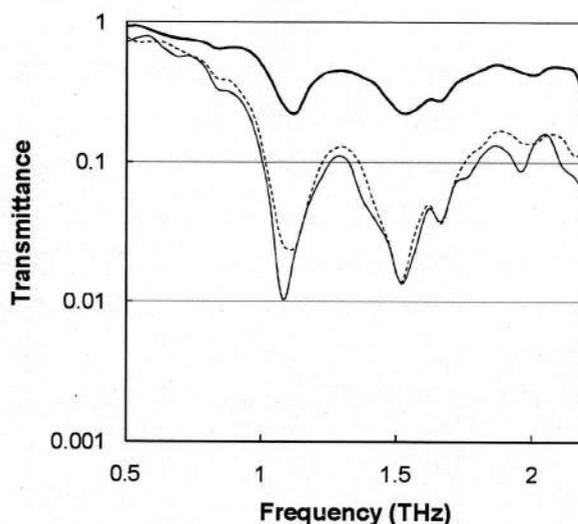


図 4.5 DAST の THz 帯透過スペクトル: 太い実線（厚さ 0.13-mm DAST）, 細い点線（厚さ 0.28-mm DAST, 中心に照射）, 細い実線（厚さ 0.28-mm DAST, 端に照射）

DAST, DASC, MC-*p*TS, MONT, BDAS-TP, BDAS2-TP の THz 帯での透過特性を評価した。その結果、カチオンとアニオンの構成比が 1:1 の DAST, DASC, MC-*p*TS, MONT は、図 4.5 と同様、1.1 THz に顕著な吸収を観測した。また、図 4.6 に、DAST, BDAS-TP, BDAS2-TP の透過スペクトルを示す。カチオンとアニオンの構成比が 2:1 で分子設計した BDAS2-TP においては、1.1 THz に吸収を観測した。一方、BDAS-TP は他の材料と異なり、測定領域において、吸収ディップが存在しなかった。そのため、BDAS-TP を候補材料として結晶育成を試みた。

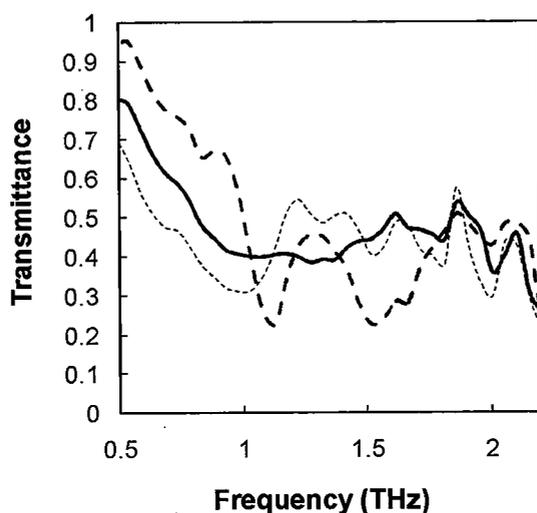


図 4.6 各材料の THz 帯透過スペクトル: 太い点線 (厚さ 0.13-mm DAST), 太い実線 (厚さ 0.13-mm BDAS-TP), 細い点線 (厚さ 0.12-mm BDAS2-TP)

4.4 BDAS-TP の結晶成長

4.4.1 BDAS-TP 結晶

初めに, BDAS-TP のメタノール溶媒に対する溶解度を調査した。図 4.7 に, メタノール溶媒に対する BDAS-TP と DAST の溶解度を示す。メタノール溶媒に対して BDAS-TP は, DAST とほぼ同じ溶解度を示した。45°C の飽和濃度は, どちらも 35 g/l となる。メタノール 200 ml に対し, BDAS-TP 量は 7 g である。温度徐冷速度 0.5 °C/day の溶液徐冷法により, 育成期間約 5 週間程度で初めて BDAS-TP 単結晶作製に成功した (図 4.8)。得られた BDAS-TP 結晶は, どれも平行四辺形状の平板結晶であり, 大きさは平均 1-3 mm 程度で, 厚み 0.1 mm の結晶が多く得られた。これらの結晶は, 偏光顕微鏡により光学的均一性を確認した。また, 得られた結晶は SHG 活性であり, 本結果により, 新規有機非線形光学材料の合成と結晶作製を達成した。

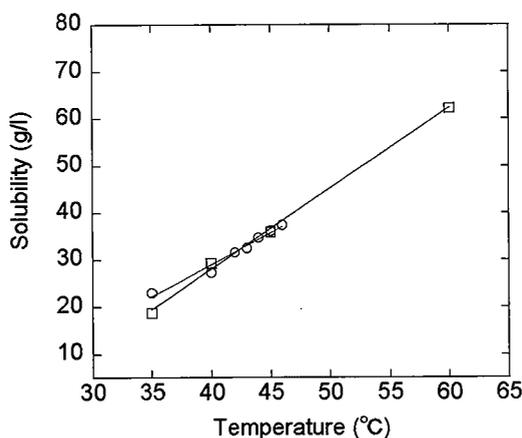


図 4.7 メタノール溶媒に対する BDAS-TP の溶解度: □: BDAS-TP, ○: DAST

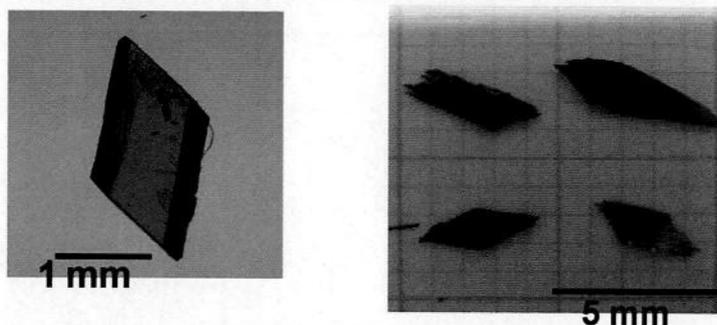


図 4.8 メタノール溶媒から得られた BDAS-TP 結晶

4.4.2 BDAS-TP 結晶からのテラヘルツ波発生

厚さ 0.1 mm の BDAS-TP 結晶からの THz 波発生評価を行った。THz 波発生系は、第 3 章の図 3.32 と同様であるが、都合により大気雰囲気中で測定を行った。BDAS-TP の結晶構造は未解明であるため、BDAS-TP 結晶を回転させ、最大出力が得られる偏光方向で測定した。また、最適な励起波長も不明であるが、本実験では 1560 nm のフェムト秒レーザー励起光を用いた。参考ため、厚さ 1.0 mm の DAST と比較した。図 4.9 に、BDAS-TP 結晶から発生した THz 波の時間波形を示す。また、図 4.10 に時間波形をフーリエ変換した周波数スペクトルを示す。実線のスペクトルが BDAS-TP、点線のスペクトルが DAST である。BDAS-TP 結晶は、DAST 同様、10 THz までの広帯域 THz 波発生が可能であることが分かった。また、用いた BDAS-TP 結晶の最大出力は、ピーク出力で DAST 結晶の 1/3 程度であった。BDAS-TP 結晶は、DAST 結晶の 1/10 の厚みであったが、1/3 の出力が得られていることから、THz 波光源として十分に期待できるものである。また、DAST で観測されたイオン間の単振動由来の吸収が、BDAS-TP 結晶から発生した THz 波では、0.8 THz で観測され、かつ吸収の幅も狭くなっていることが確認できた。これにより、BDAS-TP 結晶から発生した THz 波は、DAST 結晶よりも発生帯域が広いことが分かり、新規 THz 波光源として有望視できる。

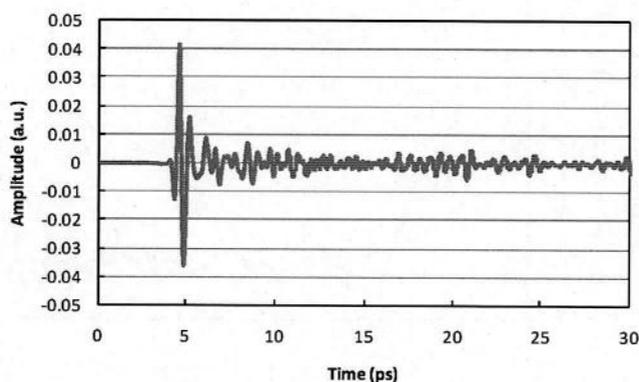


図 4.9 BDAS-TP 結晶から発生した THz 波パルスの時間波形

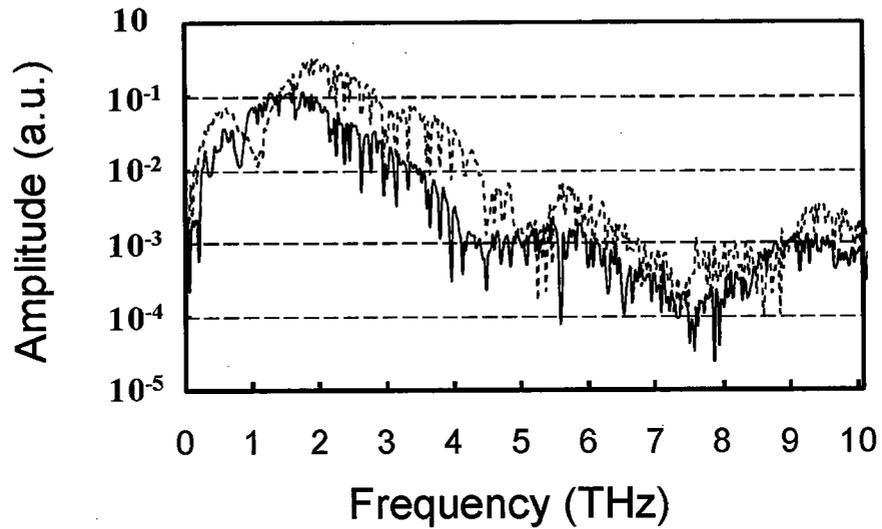


図 4.10 BDAS-TP と DAST の THz 波フーリエスペクトル: 実線 (厚さ 0.1-mm BDAS-TP) , 点線 (厚さ 1.0-mm DAST)

4.4.3 BDAS-TP 単結晶のテラヘルツ波透過スペクトル

BDAS-TP 単結晶の THz 帯での透過特性を測定した。測定系は第3章の図 3.38 と同様である。図 4.11 に、厚さ 0.15 mm の BDAS-TP 単結晶と厚さ 0.5 mm の DAST 単結晶の THz 帯における透過スペクトルを示す。THz 波発生スペクトル同様、DAST では 1.1 THz において幅の広い吸収が観測されたのに対し、BDAS-TP は、0.8 THz に幅の狭い吸収を観測できた。これにより、分子設計において、カチオンとアニオンを 2:1 の構成比した分子は吸収をシフトする上で有用であると考えられる。また、DAST と比較して、1.1 THz の吸収の改善には BDAS-TP が有用であると思われる。

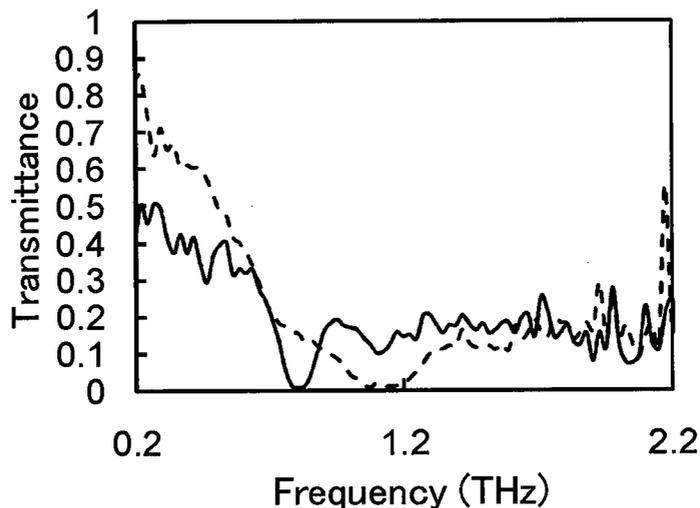


図 4.11 BDAS-TP 単結晶と DAST 単結晶の THz 帯透過スペクトル: 実線 (厚さ 0.15-mm BDAS-TP) , 点線 (厚さ 0.5-mm DAST)

4.4.4 考察

BDAS-TP 結晶からの THz 波発生において、吸収が低周波にシフトした要因を考察した。現時点では、BDAS-TP の結晶構造が未解明であるため、0.8 THz の吸収起源は分からない。しかしながら、DAST において、カチオン-アニオン間の単振動由来の吸収が 1.1 THz の領域で観測されていることから、近い領域で観測された BDAS-TP 結晶の 0.8 THz の吸収も同様な起源であると考えられる。DAST では、正電荷であるピリジニウム環イオンと負電荷である強酸性のスルホン酸イオンとの相互作用である。一方、BDAS-TP では、正電荷であるピリジニウム環イオンと負電荷である弱酸性のカルボン酸イオンとの相互作用である。DAST のアニオンのスルホン酸イオンは、O 原子を 3 つ持ち、そこで非局在化した電子で全体的に負電荷を有する。一方、BDAS-TP のアニオンのカルボン酸イオンは、O 原子を 2 つ持ち、そこで非局在化した電子で全体的に負電荷を有する。つまり、BDAS-TP では、カチオンと電子数が少ないカルボン酸との相互作用になっており、DAST のイオン間の相互作用に比べ弱い振動と考えられる。そのため、この単振動が 0.8 THz と低周波域に観測されたと考察した。

4.5 BDAS-TP の新合成法と結晶育成

4.5.1 DAST を用いた新 BDAS-TP 合成法

図 4.7 の溶解度を基に、BDAS-TP の結晶成長を行ったが、得られた結晶の多くは厚みが 0.1 mm 程度であり、大きさも平均 2-3 mm 程度であった。今後、BDAS-TP 結晶からの高出力 THz 波発生を目指す場合、より大型化が求められる。高濃度での育成や混合溶媒を用いた結晶成長を試みたが、大型化には至らなかった。そこで、図 4.9 の溶解度を含めた結晶育成条件が不適切であったのではないかと考えた。そこで、材料の純度を調査するために、元素分析により不純物の検出を行った。BDAS-TP の合成では、合成時にヨウ素 (I) やナトリウム (Na) を有する分子での合成になっているため、不純物としてそれらの混入が懸念させる。結果として、イオンクロマトグラフィーにより、I が約 4%及び Na が約 0.025%含まれていることが分かった。さらに CHN 元素分析により何分子かの水分子も混在していることが分かった。このことより、分子式は、BDAS-TP + $n\text{H}_2\text{O}$ + (I, Na) と表すことができる。溶解度測定時にメタノールに対し難溶である I や Na が混在したため、正確に溶解度を測定できていなかった。そこで、本研究では不純物を減らす新規 BDAS-TP 合成法の開発を行った。

不純物 I の混入条件は、BDAS-TP の合成において出発原料に DASI を用いていることによる。そこでスチルバゾリウムカチオンを用いることが可能な合成法が解決策の一つと判断した。そこで、出発原料に DAST を用いた対アニオン交換反応による BDAS-TP 合成を試みた。図 4.12 に、出発原料に DAST を用いた BDAS-TP の合成法を示す。水に溶解させたテレフタル酸ナトリウム水溶液をメタノールに溶解させた DAST 溶液と混合させ、完溶させた。その後、その混合溶液中に氷を入れて冷却し、対アニオン交換反応により BDAS-TP の粉末を得た。最後に、メタノール溶媒により再結晶を一回行った。非線形性は、波長 1064 nm の Nd:YAG レーザーを粉末に照射し、SHG 光を観測することにより確認した。

この合成法では、I は用いていないが、その代わりトシレイトアニオンを用いているため、その混

入も懸念しなくてはならない。合成された BDAS-TP 内のトシレイトアニオンは、有機分子であることから、Nuclear Magnetic Resonance (NMR) にて混在の有無を判断可能である。¹H-NMR の結果、トシレイトアニオン由来のプロトンピークが観測できなかったことから、検出時の S/N 比から 1% 以下の信頼性で混在していないことが判明し、より高純度な BDAS-TP の合成法を確立した。

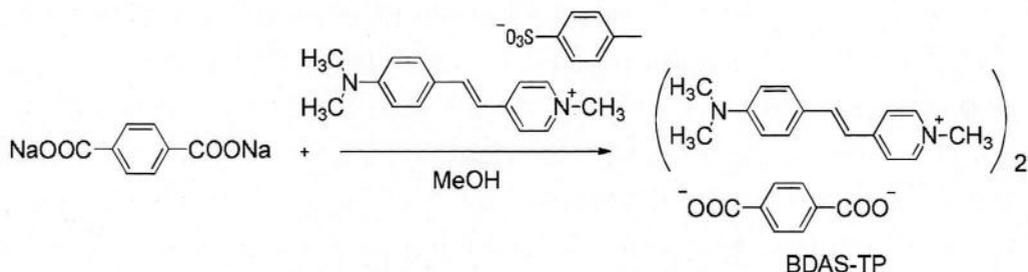


図 4.12 出発原料に DAST を用いた BDAS-TP の合成

4.5.2 新合成法から得られた BDAS-TP の結晶

新合成法から得られた BDAS-TP の詳細な溶解度は現在調査中であるが、45°Cでの飽和濃度は、図 4.7 の溶解度と比較して約 2 倍であった。これは、I が混在していないため、本来の BDAS-TP の溶解度に近づいた結果であると思われる。メタノール溶媒を用いた溶液徐冷法により、初めて最大 $2 \times 3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ のバルク BDAS-TP 結晶作製に成功した。以前の合成法から得られた結晶は、大きさが 1 mm 程度のものがほとんどであったが、新合成法から育成した結晶は、それよりも大きいものが多く得られた (図 4.13)。どれも平行四辺形状の平板結晶であり、大きさは平均 2-3 mm 程度で、厚みは 0.1-0.3 mm 程度のものが得られた。これらの結晶は、偏光顕微鏡により光学的均一性を確認し、THz 波測定に用いることが可能な結晶である。特に、結晶の厚さが 0.3 mm 程度のもは、新合成法の BDAS-TP から育成した結晶が初めてである。これは、従来合成法では不純物であった I が、メタノールでは難溶であったことから、育成時に、容易に結晶核析出要因となり、数多くの微結晶を発生したと考えられる。一方、新合成法から得られた BDAS-TP は、メタノールに難溶な物質が混在していたため、結晶核発生数を減少させることができた結果だと考えられる。この結果からも、DAST からの BDAS-TP 合成法は、結晶育成に対し有望な合成法であることとともに、大型の結晶作製を可能とした。しかしながら、今回測定に用いた BDAS-TP 結晶は、顕微鏡で観察したところ図 4.14 のように、結晶の品質は十分なものではなかった。そのため今後、結晶のバルク化だけでなく、高品質化も高出力化のためには必要であると考えられる。

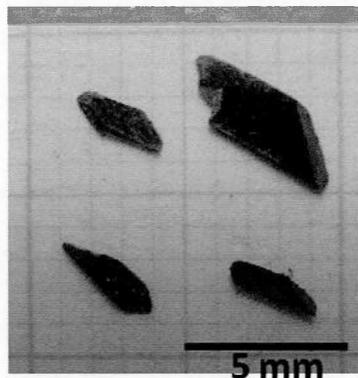


図 4.13 バルク BDAS-TP 結晶

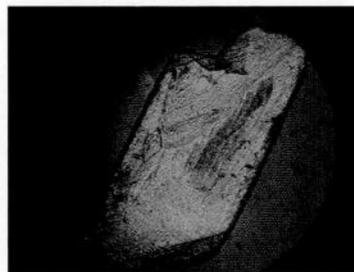


図 4.14 測定に用いた BDAS-TP 結晶の偏光顕微鏡写真

4.5.3 バルク BDAS-TP 結晶からのテラヘルツ波発生

厚さ 0.3 mm の BDAS-TP 結晶からの THz 波発生評価を行った。THz 波発生系は、第3章の図 3.32 と同様である。参考ため、厚さ 0.6 mm の DAST と比較した。図 4.15 に、BDAS-TP 結晶から発生した THz 波の時間波形を示す。また、図 4.16 に時間波形をフーリエ変換した周波数スペクトルを示す。実線のスペクトルが BDAS-TP、点線のスペクトルが DAST である。真空条件下で測定を行ったため、水由来の吸収が無くっており、ほぼ純粋にそれぞれの結晶からの THz 波スペクトルになっている。BDAS-TP 結晶は、DAST 同様、12 THz までの広帯域 THz 波発生が可能であることが分かった。BDAS-TP 結晶の厚みは、DAST 結晶の 1/2 の厚みであったが、THz 波出力は 1/3 程度であった。今後 THz 波出力の向上には、結晶のバルク化だけでなく、結晶の高品質化も必要であると考えられる。以上より、BDAS-TP のようなカチオンとアニオンの比を変化させる分子設計は、THz 波光源開発に有望だと考えられる。

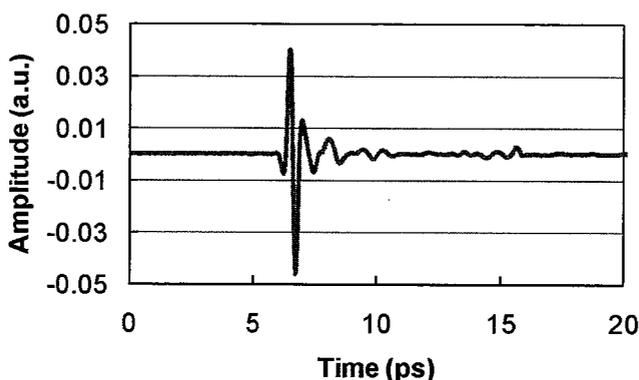


図 4.15 BDAS-TP 結晶から発生した THz 波パルスの時間波形

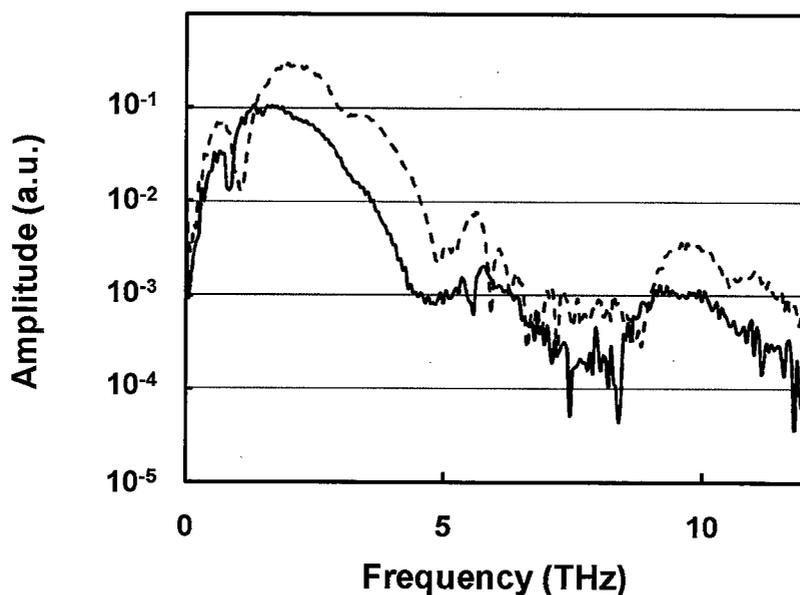


図 4.16 BDAS-TP と DAST の THz 波スペクトル: 実線 (厚さ 0.3-mm BDAS-TP), 点線 (厚さ 0.6-mm DAST)

4.6 まとめ

本章では、新規有機二次非線形光学材料の開発とその単結晶成長、またその THz 波特性について述べた。得られた知見を以下に要約する。

- ① カチオンとアニオンの構成比が 2:1 である分子 BDAS-TP の有機合成とその単結晶作製に成功した。
- ② 粉末材料を用いた THz 帯の透過特性評価より、THz 帯における材料の吸収情報が得られることが分かった。
- ③ BDAS-TP 結晶から得られた THz 波は、DAST 結晶同様、広帯域 THz 波発生が可能であることが分かった。BDAS-TP 結晶は、結晶の厚みを考慮すると高出力 THz 波光源とし期待できるものであった。また、DAST で観測されたイオン間の単振動由来の吸収が、BDAS-TP 結晶から発生した THz 波では、幅の狭い吸収が 0.8 THz で観測された。
- ④ 出発原料に DAST を用いた、不純物の少ない BDAS-TP の新合成法を開発した。この原料を用いた結晶成長により、高純度 BDAS-TP 結晶作製に成功した。

参考文献

- 1) 倉田豊： テラヘルツ技術総覧, エヌジーティー (2007)
- 2) M. Tonouchi: *Nat. Photonics* **1** (2007) 97.
- 3) T. Matsukawa, Y. Mineno, T. Odani, S. Okada, T. Taniuchi, and H. Nakanishi: *J. Cryst. Growth* **299** (2007) 344.
- 4) H. Adachi, T. Taniuchi, M. Yoshimura, S. Brahadeeswaran, T. Higo, M. Takagi, Y. Mori, T. Sasaki, and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1121.
- 5) T. Taniuchi, S. Ikeda, Y. Mineno, S. Okada, and H. Nakanishi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L932.
- 6) M. Walther, K. Jensby, S. Keiding, H. Takahashi, and H. Ito: *Opti. Lett.* **25** (2000) 911.
- 7) T. Matsukawa, Y. Takahashi, R. Miyabara, H. Koga, H. Umezawa, I. Kawayama, M. Yoshimura, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* **311** (2009) 568.
- 8) Y. C. Shen, P. F. Taday, and M. Pepper: *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 051103.
- 9) N.C. Nishimura, X.-M. Duan, K. Komatsu, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, and H. Nakanishi: *Nonlinear Opt.* **22** (1999) 247.

第5章

有機半導体結晶ルブレンの溶液成長

5.1 緒言

有機 Electroluminescence (EL) の出現により、有機物特有の性質を生かし、薄型・高発光のディスプレイが実現した。さらに、これは有機物を用いているため、ディスプレイ部分などをプラスチック製することで、「曲がるディスプレイ」や「電子ペーパー」などの実現が見えてきた。有機材料は、シリコンに比べ、軽量・柔軟性を有するものが多く、トランジスタの半導体層に有機材料を用いることでフレキシブルデバイス応用が期待できる^{1,2)}。有機材料を半導体として用いて、電界を印加することによりトランジスタ性能を引き出す有機電界効果トランジスタ (Organic Field Effect Transistor: OFET) の研究が始まった。

OFETの活性層を構成する有機半導体材料は、大別すると高分子系と低分子系の材料に分けられる^{1,3)}。一般に、高分子系材料は、有機溶媒に可溶なものが多く、塗布法など溶液から結晶化もしくは成膜化可能であり、一方、低分子材料は有機溶媒に不溶なものが多く、真空蒸着など気相からの結晶化もしくは成膜化される。また、優れたトランジスタ特性 (キャリア移動度) を引き出すためには、用いる材料の構造制御が重要な要素となっており、結晶性の優れた低分子材料の方が高いキャリア移動度を多く報告している^{1,4)}。低分子材料の中でも特に、多環芳香族系炭化水素化合物の一つであるアセン系材料のペンタセン^{1,7)}とルブレン^{1,4,7,9)}は高いキャリア移動度を報告している。中でもルブレンは、単結晶状態もしくは単結晶薄膜状態において、ペンタセンを上回る移動度を報告しており、これは、OFETのキャリア移動度数値のトップレベルを推移している⁷⁻¹⁸⁾。そこで、本研究ではルブレンを候補材料として選定した。OFETに用いるルブレン単結晶作製は、ほとんど気相成長法である Physical Vapor Transport (PVT) が主流である^{9,22)}。しかし、産業応用を考えた場合、溶液状態から FETへ結晶を直接形成できた方が有用である。他の研究機関では、有機溶媒に可溶な低分子系材料を用いて、溶液からの結晶成長を行った報告がある²³⁻²⁴⁾。さらに近年では、高分子系材料のみならず低分子系材料も用いて、有機材料を完全に溶解させた溶液もしくはその微結晶を分散させた容液を用いて、特定の場所へ任意に有機結晶 (多結晶) を作製する技術も開発されてきており²⁵⁻³⁷⁾、実用化が現実味を帯びてきた。しかし、ルブレンのような多環芳香族化合物は有機溶媒に難溶であり、溶液からの結晶成長に適した有機溶媒の探索が最重要である。また、微結晶を用いた溶液プロセスは、結晶成長の際、結晶成長面で結晶粒界などにより光学的に均一な結晶を育成するのが困難である。PVTを用いて、特定の場所へ結晶を作製する試みも為されているが^{38,39)}、一度に多量の多結晶が析出することや結晶の品質面で問題が残る。そこで、溶液相からのルブレン結晶成長技術の確立が求められる。本章では、ルブレン結晶の溶液成長を行うため、育成溶媒の探索を行い、その後結晶作製を実施して、トランジスタ特性評価を行った。

5.2 有機電界効果トランジスタ

図 5.1 に、FET の模式図を示す。OFET は、半導体層に有機結晶を用いたものを指す。

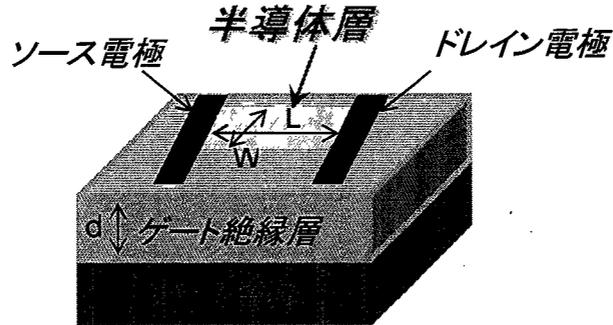


図 5.1 FET の模式図

図 5.1 より、チャンネル幅を W 、チャンネル長を L 、絶縁層の厚みを d とする。キャリア移動度 μ_C は、次式で表される。

$$\mu_C = \frac{L}{W} \times \frac{1}{C_G} \times \frac{1}{V_{DS}} \times \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}} \quad (5.1)$$

C_G はゲート絶縁膜の単位面積当たりの電気容量、 I_{DS} はドレイン電流である。また飽和領域のキャリア移動度は、

$$\mu_C = 2 \times \frac{L}{W} \times \frac{1}{C_G} \times \left(\frac{d\sqrt{I_{DS}}}{dV_{GS}} \right)^2 \quad (5.2)$$

となり、 V_{DS} に依存しない一定値となる。理想的な FET のゲート電圧 V_{GS} に対する電流-電圧特性 ($I_{DS}-V_{DS}$) を図 5.2 に示す。

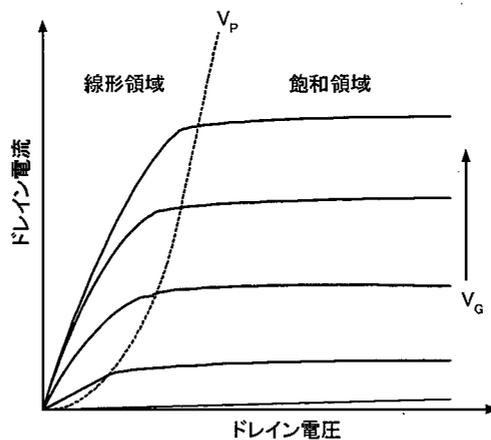


図 5.2 FET のゲート電圧 V_{GS} に対する電流-電圧特性 ($I_{DS}-V_{DS}$)

しきい値電圧は、ゲート電圧 V_{GS} に対するドレイン電流 I_D の対数プロット、あるいはルートをプロットした時の傾きと切片で求められる (図 5.3)。このとき、 $C_G = \epsilon_0 \epsilon_r / d$ となり、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は絶縁層の誘電率、 d は絶縁層の膜厚となる。

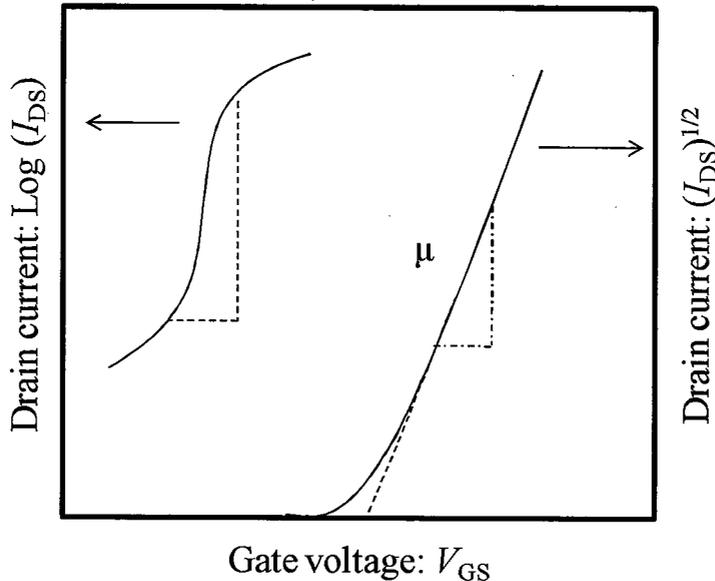


図 5.3 V_{GS} に対する $\text{Log}(I_{DS})$ 及び $(I_{DS})^{1/2}$ プロット

有機半導体の場合、電極の仕事関数と有機材料の HOMO-LUMO のエネルギー関係で P, N 型が決まる。つまり、電極が電子もしくは正孔を最小のエネルギーで半導体材料のどちらの準位へ放出できるかで決まる。図 5.4 に、電極として、Ca, Ag, C, Au, 材料として、ペンタセン、ルブレン、ペリレン、フラレン、TCNQ を例に挙げて電極とそれら材料の HOMO-LUMO の関係を示す。ルブレンにおいて、電極に C や Au を用いた場合、それらのエネルギー (フェルミエネルギー) 準位は、ルブレンの HOMO に近い。そのため、電極からは正孔がルブレンへ注入されやすく、P 型特性として動作する。一方、TCNQ の場合、同じ C や Au 電極を用いると、電極のエネルギー準位は TCNQ の LUMO に近くなる。そのため、同じ電極を用いても、TCNQ では N 型として動作する。さらに、Ag のような仕事関数の大きい電極を用いると、一つのトランジスタで P 型と N 型両方の性質を示すアンバイポーラー型のトランジスタも作製可能である⁴⁰⁾。また、2 つの電極に、仕事関数の異なる材料を用いることにより、アンバイポーラー特性を確認した例もある²⁾。補足となるが、このようなトランジスタの符号決定は、あくまで対象を単分子として見ているため、実際のデバイスにおいては固体となっており完全なエネルギー準位の整合は起こらないかもしれない。また、用いる結晶の状態 (多結晶, 単結晶) や表面状態にも起因する。

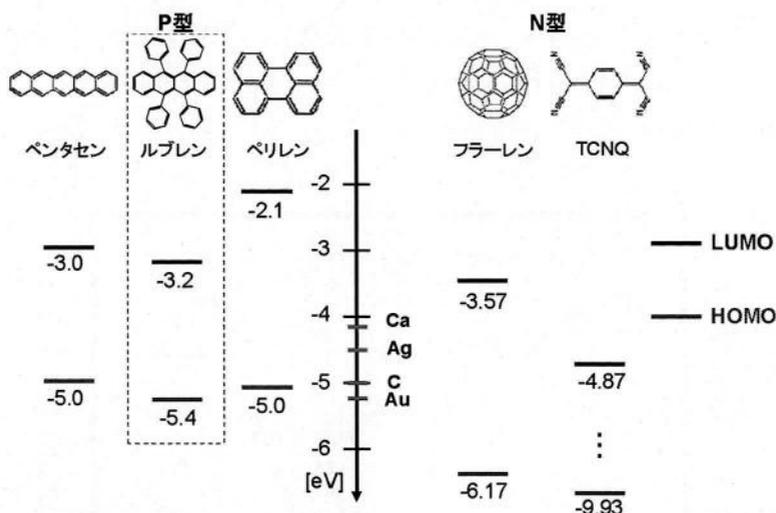


図 5.4 電極の仕事関数と半導体層に用いる材料の HOMO-LUMO の関係

5.3 有機半導体材料ルブレン

ルブレンは、PVT より単結晶作製されており、その結晶は再現性よく斜方晶系に属している^{41,42)}。斜方晶ルブレンの結晶を図 5.5 に示す。PVT から得られたルブレン結晶は、非常に薄く平板状のものが得られやすい。また、ルブレン結晶は成長異方性があり、*b* 軸方向に成長しやすい。また、短軸方向は *c* 軸、厚み方向は *a* 軸となる。*a* 軸方向は、ルブレンのフェニル基の積み重ね方向となっており、もともと π - π スタッキングが弱くなっているため成長が遅い面となる。ルブレンのキャリア移動度は、軸異方性があることが報告されており、これは、 π - π スタッキングしている *b* 軸方向に最大となる^{10,15)}。ルブレンを含め、 π - π スタッキングにて形成されている有機半導体結晶は、このパッキングに由来してその方向に高移動度を発現している^{10,15,43-46)}。特にルブレンの高移動度は、十分な π 軌道の重ね合わせを持ったヘリングボーン構造に寄与している^{10,15)}。

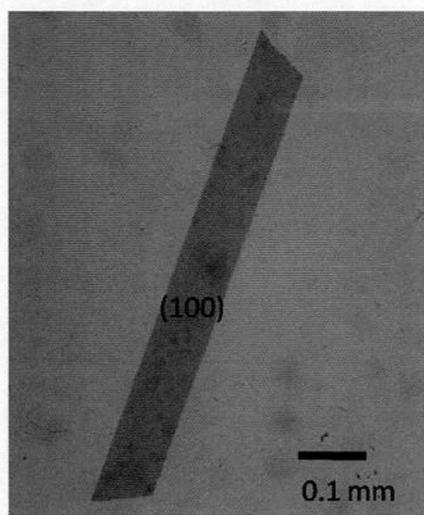


図 5.5 PVT から育成されたルブレン単結晶

5.4 溶媒探索と溶解度

一般に、結晶育成に用いる溶媒の選定には次の3点の条件が挙げられる。

- ① 対象材料を適度に溶解すること。
- ② 対象材料に対し、熱などによる反応などないこと（不活性）。
- ③ 溶媒自身の安定性が高い（変性、劣化なし）。

上記の項目に注意して、溶媒探索を行った。候補溶媒は、次の23種を挙げた。水、メタノール、1-プロパノール(PrOH), n-ヘキシルアルコール, 1-オクタノール, n-デシルアルコール, セバシン酸ジエチル, フタル酸ジブチル, 1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB), ジメチルスルホキシド(DMSO), アセトニトリル, アセトン, オクタン, ヘキサン, トルエン, アニリン, (o-, m-, p-)キシレン, o-ジクロロベンゼン(DCB), ニトロベンゼン, エチルベンゼン, 1,2-ジクロロエタン(DCE)。

ルブレンを溶液から結晶育成した例はほとんどなかったことから、次の2点に着目して様々な溶媒を分類した。

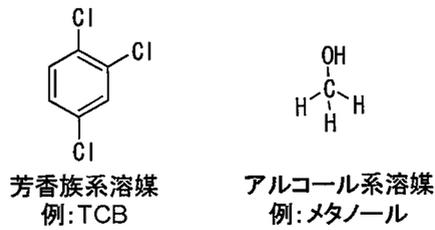
- a) ルブレン分子と溶媒分子の類似性
- b) 両者の極性の相違

a) に関して、一般的に類似のもの同士は溶解しやすい傾向にある。例えば南方らは、TCB 溶媒を用いてペンタセン溶液を作製している²³⁾。ペンタセン同様、ルブレンも多環芳香族化合物であることから、芳香族系溶媒に溶解しやすいのではないかと考えた。そこで、溶媒分子においてベンゼン環の有無で場合分けした。芳香族系溶媒として、次の代表的に9種を取り上げた。(1)TCB (純度 99%以上), (2)トルエン (純度 99.5%以上), (3)o-キシレン (純度 98%以上), (4)m-キシレン (純度 98%以上), (5)p-キシレン (純度 98%以上), (6)DCB (純度 99%以上), (7)ニトロベンゼン (純度 99.5%以上), (8)エチルベンゼン (純度 98%以上), (9)アニリン (純度 99%以上)。

その他の溶媒として、代表的に5種類取り上げた。(10)セバシン酸ジエチル (純度 98%以上), (11)DCE (純度 99.5%以上), (12)メタノール (純度 99.8%以上), (13)PrOH (純度 99.5%以上), (14)1-オクタノール (純度 98%以上)。

b) の極性の違いについては、一般に極性溶媒は極性物質を溶解させやすく、無極性溶媒は無極性物質を溶解させやすい⁴⁷⁾。このとき極性の数値は、双極子モーメントで比較した。ルブレンは無極性物質であり、上記の溶媒を高極性溶媒 (0.5 D 以上) と低極性溶媒 (0.5 D 以下) に分類した。高極性溶媒としてDCB (2.52 D), アニリン (1.51 D), メタノール (2.87 D), ニトロベンゼン (4.0 D) と低極性溶媒としてトルエン (0.31 D), p-キシレン (0 D) を用いて溶解度を比較した⁴⁸⁾。DCB やアニリンは、炭素と電気陰性度の大きく異なる置換基を持っているため、極性が生まれているが、反対にトルエンや p-キシレンでは極性は無い。図 5.6 に、溶媒の比較モデルとして、(a)芳香環の有無として芳香族系溶媒とアルコール系溶媒、(b)溶媒極性の違いを示す。

第5章 有機半導体ルブレンの溶液成長



(a) 芳香環の有無 (ルブレン分子との類似性)

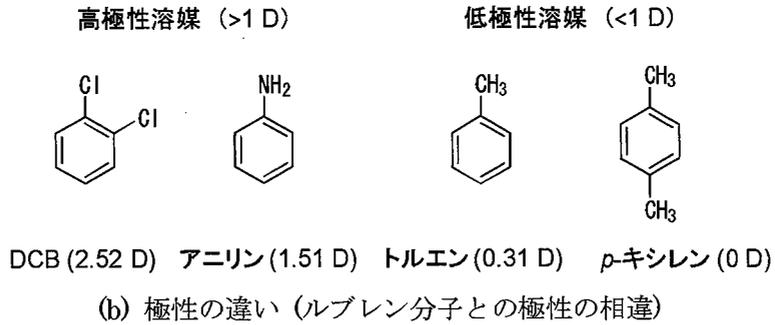


図 5.6 溶媒選択の着眼点

図 5.7 に、トルエン、DCE、TCB、*p*-キシレン、アニリン、1-オクタノール、PrOH に対するルブレンの溶解度を示す。また、ルブレンは、酸素共存系において、光照射で容易に酸化することが知られている⁴⁹⁾。そのため、本実験では、恒温水槽の外周を遮光条件下にて一連の作業を行った。また、溶液の観察時は、速やかに観察してすぐに遮光するように心がけた。ルブレンの溶液成長には、主に飽和点が 45°C を飽和点と定め、結晶育成を実施予定から、図 5.7 において 45°C の飽和点は、厳密な手法で測定した。

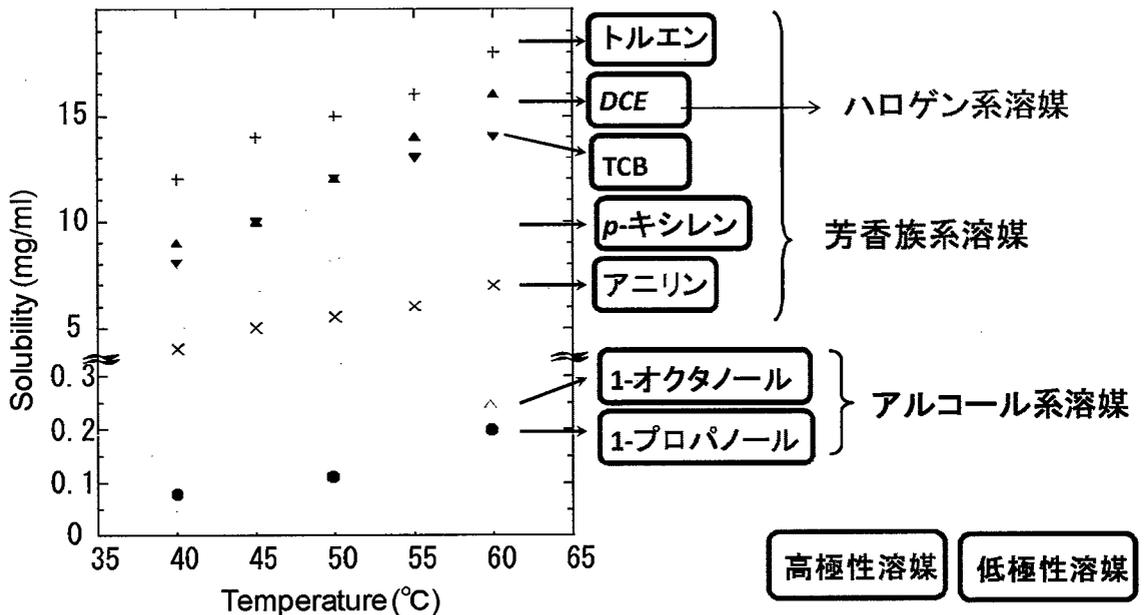


図 5.7 各溶媒に対するルブレンの溶解度

芳香環の有無に関してしてみると、ルブレンは、トルエン(14 mg/ml at 45°C)やDCB(16 mg/ml at 45°C)等の芳香族系溶媒に対して比較的高い溶解性(1 mg/ml 以上 at 45°C)を示す傾向にあった。一方、PrOHなどのアルコール系溶媒に関しては、低い溶解性(1 mg/ml 未満 at 45°C)を示す傾向にあった。例外として、芳香環を持たない溶媒で、かつクロロ基を有するハロゲン系溶媒であるDCEは、芳香族系溶媒であるTCBと同等の高い溶解度を示した。一方、極性の違いに関してしてみると、ルブレンは、高極性溶媒に対しても、低極性溶媒に対しても、高い溶解性を示していた。この結果は、極性はルブレンの溶解度を決定する主要因ではないことを示唆している。

以上より、ルブレンを高溶解させる溶媒の特徴は、次のようにまとめることができる。(1)芳香族系溶媒は、ルブレンを高溶解させる傾向にある。(2)溶媒の極性の大小は、ルブレンの溶解性の主要因ではない。(3)クロロ基を有する溶媒は、芳香環を有さなくてもルブレンを溶解させやすいものもある。低極性物質のルブレンが、低極性溶媒に溶解する場合、低極性を有する芳香環同士の分子間力にて溶解すると思われる。また、ルブレンと高極性溶媒が溶解する場合、置換基に由来して極性はあるものの、芳香環同士の分子間力も生じており、これによりルブレンは容易に溶解したと思われる。

5.5 ルブレン結晶成長

5.5.1 ルブレン結晶育成の手順

芳香族系溶媒及びハロゲン系溶媒は、ルブレンを高溶解させたことから、飽和点は45°Cに設定した。一方、アルコール系溶媒は、ルブレンを低溶解させたことから、飽和点は60-50°Cに設定した。アルコール系溶媒を用いた実験では、未飽和溶液を作製するために、他の恒温水槽(ADVANTEC 東洋社製低温恒温水槽 TBR401 DA, LT-680)にて90°Cに加熱した後、飽和点直前にてLF-481の恒温水槽に移行し、そのまま育成した。各溶媒を用いて所定の濃度のルブレン溶液を封入した育成容器を恒温水槽内に配置し、図5.8もしくは図5.9の温度プログラムに基づき、結晶育成を実施する。図5.8は、溶解度が高い芳香族系溶媒及びハロゲン系溶媒を用いたときの温度プログラム、図5.9は溶解度が低いアルコール系溶媒等を用いたときの温度プログラムである。まず、飽和点よりも高い温度領域に上昇(図5.8, 9(a))にて溶液を10時間、攪拌しながら加熱することにより(図5.8, 9(b))、ルブレン試料を溶媒に完全に溶解させる。次に、攪拌を停止し、飽和点まで温度降下(温度降下速度は1°C/h)させる(図5.8, 9(c))。飽和点で結晶析出が無いことを確認した後、より遅い徐冷速度(0.3°C/day~4°C/day)にて溶液温度を降下させて溶液の過飽和度を強めていき、液中で自然核を発生、成長させることでルブレン単結晶を育成する(図5.8(d), 9(e))。その後、室温に近い温度にて結晶を取り出した(図5.8(e), 9(f))。結晶の取り出しは、溶液そのものをろ過し、そのろ過物(結晶)をサンプリングした。取りだし後の処理は、特に行っていない。前述のようにルブレンは酸化しやすいことから⁴⁹⁾、結晶育成中は完全遮光条件下で実施した(観察時のみ一時的に光照射)。ルブレンの結晶成長では、多くの溶媒を用いて実験を行ったが、本論文では、高溶解性溶媒では、トルエン溶媒、*p*-キシレン溶媒、アニリン溶媒、DCE溶媒、低溶解性溶媒として、PrOH、1-オクタノール溶媒を選択してまとめる。

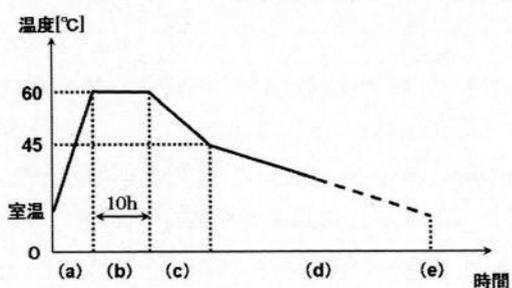


図 5.8 ルブレン結晶育成用温度プログラム (芳香族系溶媒及びハロゲン系溶媒): (a) 温度上昇, (b) 恒温保持, (c) 飽和点まで温度降下, (d) 結晶析出と成長, (e) 取り出し

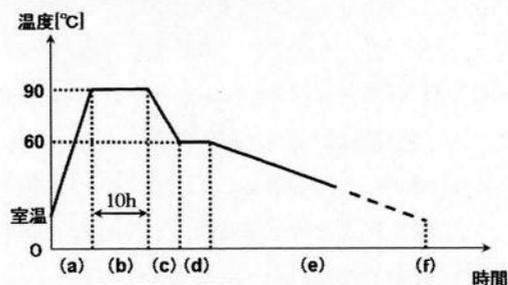


図 5.9 ルブレン結晶育成用温度プログラム (アルコール系溶媒): (a) 温度上昇, (b) 恒温保持, (c) 飽和点まで温度降下, (d) 恒温槽変更, (e) 結晶析出と成長, (f) 取り出し

5.5.2 各溶媒系から得られたルブレン結晶

図 5.10 に、高溶解性溶媒から得られたルブレン結晶を示す。トルエン溶媒、*p*-キシレン溶媒、DCE 溶媒、アニリン溶媒から得られたルブレンは、それぞれ結晶の長軸のサイズが 1 mm 超のものが得られた。結晶の厚みは、トルエン溶媒、*p*-キシレン溶媒、DCE 溶媒から得られたルブレン結晶において 100-300 μm 、アニリン溶媒において 10-50 μm であった。形状は、トルエン溶媒、*p*-キシレン溶媒、DCE 溶媒から得られたルブレン結晶において六角形であり、一方アニリン溶媒では平行四辺形であった。

図 5.11 に、低溶解性溶媒から得られたルブレン結晶を示す。PrOH 溶媒及び 1-オクタノール溶媒から得られたルブレン結晶は、それぞれ結晶の長軸のサイズが 0.4 mm 超のものが得られた。この低溶解性溶媒での育成結果では、PrOH 溶媒において、図 5.11 (a)及び(b)のように、六角形状と平行四辺形状の 2 種類の結晶が得られた⁵⁰⁾。割合は、ほとんどが六角形状 (98%) であった。結晶の厚みは、PrOH 溶媒から得られた六角形状結晶において約 50 μm 、PrOH 溶媒から得られた平行四辺形状結晶において約 20 μm 、1-オクタノール溶媒から得られたルブレン結晶は測定可能な十分な大きさの結晶が得られなかった。このように、溶媒の選択により、結晶形状、結晶サイズが変化することが分かった。

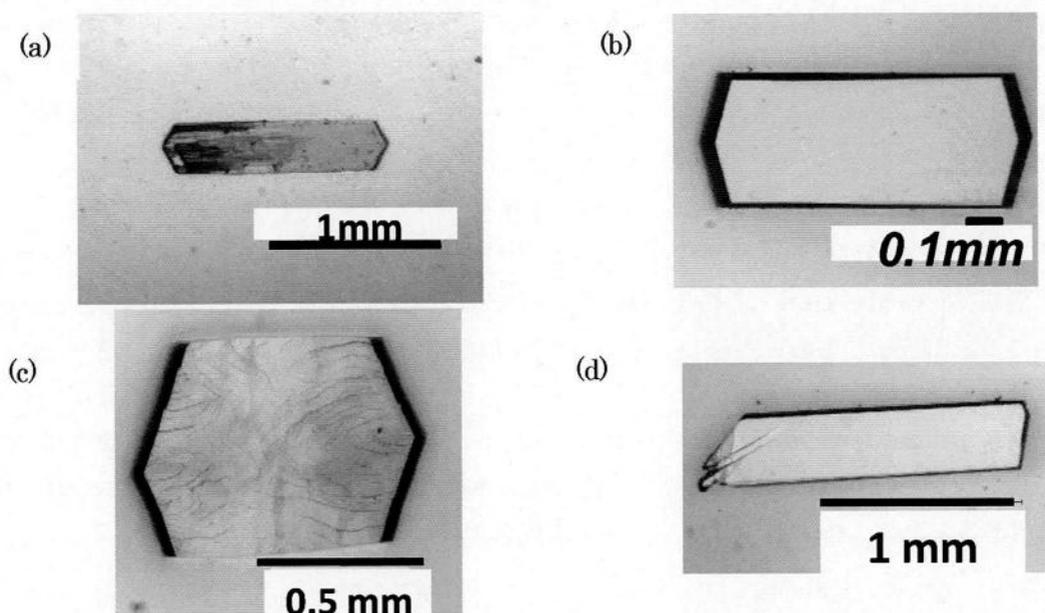


図 5.10 各高溶解性溶媒から得られたルブレン結晶: (a) トルエン溶媒, (b) *p*-キシレン溶媒, (c) DCE 溶媒, (d) アニリン溶媒

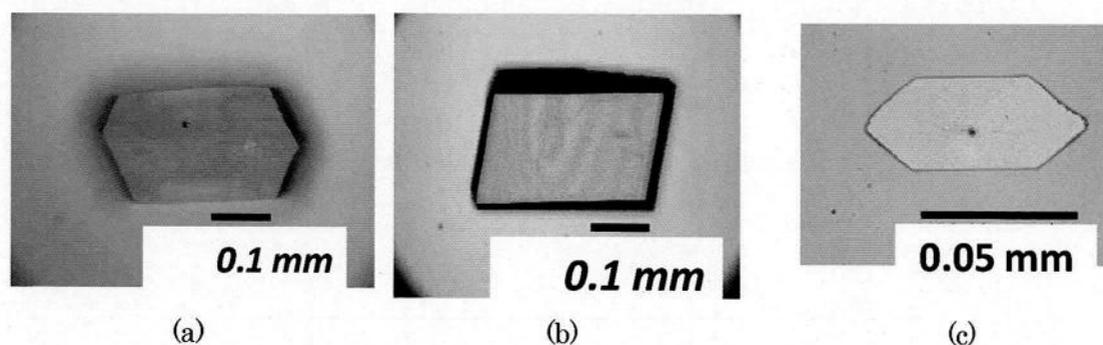


図 5.11 各低溶解性溶媒から得られたルブレン結晶: (a)と(b) PrOH 溶媒, (c) 1-オクタノール溶媒

5.6 ルブレン結晶の評価

5.6.1 結晶内の溶媒取り込み調査

また溶液成長法では、得られた結晶内に育成溶媒が取り込まれている可能性が懸念される。結晶中に溶媒が取り込まれているかを測定する手段として、Nuclear Magnetic Resonance (NMR) 解析を採用した。¹H-NMR の測定結果を図 5.12 に示す。サンプルは、(b) PrOH 溶媒、(c) DCE 溶媒、(d) *p*-キシレン溶媒、(e) アニリン溶媒から得られたルブレン結晶、また比較のために(a) ルブレン原料 (関東化学製) を用いた。1.5 ppm あたりに観測されるピークは水由来のもので、7.2 ppm のあたりにある極大のピークは今回溶媒で用いた重水素化クロロホルム由来のものである。これらのスペクトルにおいて、ルブレン自体のプロトン由来のピークである 6.8 ppm~7.3 ppm のそれぞれのピークは一致している。例えば、*p*-キシレン溶媒から得られたルブレン結晶内に、*p*-キシレン溶媒が取り込まれていると仮定した場合、*p*-キシレンのメチル基由来のピークが約 2.5 ppm 付近に観測されるはずである。ピークが観測されなかったことから NMR での信頼性と S/N 比より 1% 以下の範囲で結晶内に溶媒は取り込まれていないと判断した。また、他の系においてもそれぞれの溶媒に起因したプロトン由来のピークが観測されなく、かつ原料ルブレンと一致したことから、同様に 1% 以下の信頼性で溶媒は取り込まれていないと思われる。

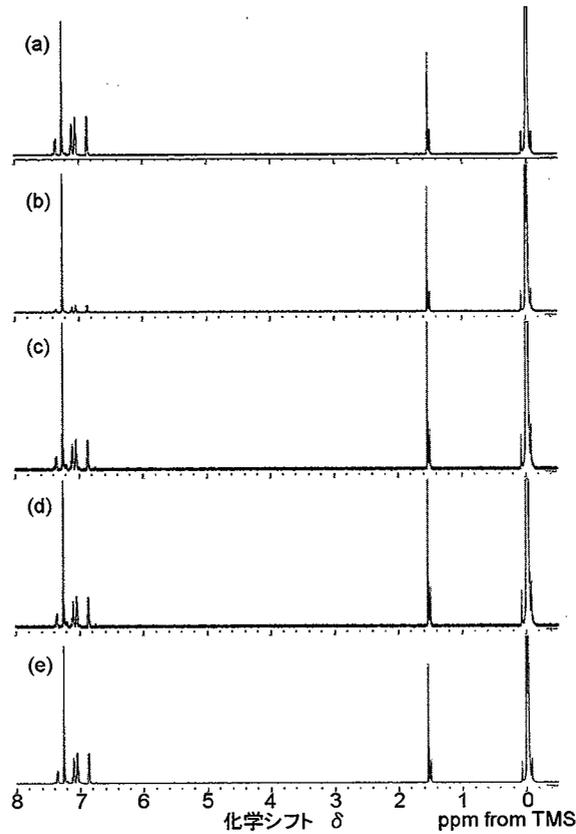


図 5.12 ルブレン結晶の¹H-NMR スペクトル: (a) ルブレン原料, (b) PrOH 溶媒, (c) DCE 溶媒, (d) *p*-キシレン溶媒, (e) アニリン溶媒

5.6.2 結晶表面観察

結晶表面状態は、OFET 形成時、電極からのキャリア注入や流れるキャリアに影響を与えることから良好な表面が求められる^{13,16,20,21,51}。そこで、Atomic Force Microscope (AFM) にて結晶表面観察を行い、結晶表面の観察及び表面平坦性を評価した。*p*-キシレン溶媒、アニリン溶媒から得られた結晶及び PrOH 溶媒から得られた六角形結晶及び平行四辺形結晶の計 4 種を用いた。*p*-キシレン溶媒から得られたルブレン結晶において、 $5 \times 5 \mu\text{m}$ の領域を観察した(図 5.13)。平坦性を平均粗さ(Ra)で表したところ 4.48 nm であった ($5 \times 5 \mu\text{m}$)。ある領域において図 5.13 (b)のように高さ 1.4 nm のルブレンの単分子ステップ^{13,16,20,21,51,52}を確認できた。また、このような単分子ステップと広いテラス幅を有するルブレン結晶において、高い移動度が報告されている。さらに、PrOH 溶媒から得られた六角形のルブレン結晶において、図 5.14 のように、高さ 1.4 nm のルブレンの単分子ステップと広いテラス幅 ($\sim 7 \mu\text{m}$) を持っていることが分かった^{51,53}。気相法から得られるルブレン結晶のテラス幅は $1 \mu\text{m}$ 程度であることから、PrOH 溶媒から得られた六角形のルブレン結晶の表面は良好であることが分かった。しかしながら、アニリン溶媒から得られた結晶及び PrOH 溶媒から得られた平行四辺形状結晶では、高さ 1.4 nm のルブレンの単分子ステップは観察できなかった。

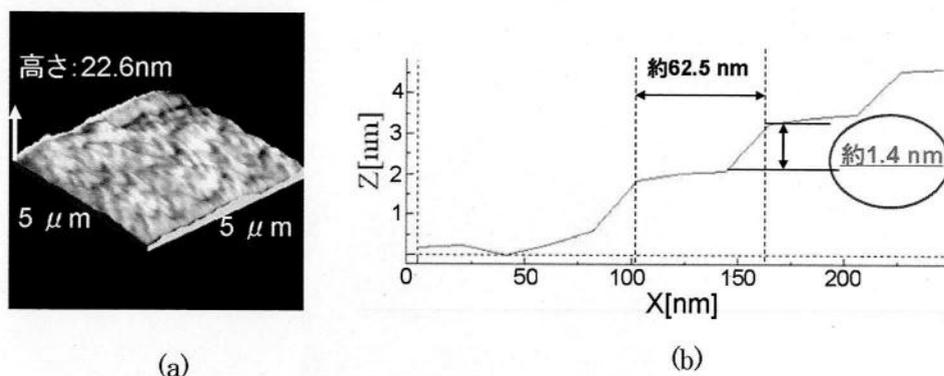


図 5.13 *p*-キシレン溶媒から得られたルブレン結晶表面: (a) 表面 AFM 像, (b)断面図

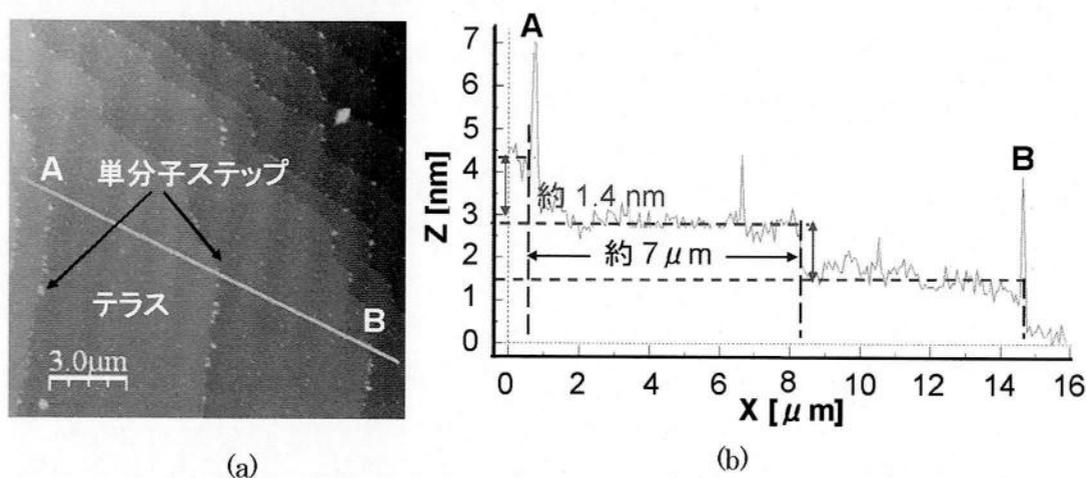


図 5.14 PrOH 溶媒から得られた六角形ルブレン結晶表面: (a) 表面 AFM 像, (b)断面図

5.6.3 キャリア移動度評価

図 5.15 に、本研究でキャリア移動度測定に用いたデバイスのトップゲート型素子構造を示す。ソース/ドレイン電極及びゲート電極としてカーボンを選択した。ソース及びドレイン電極作製後、パリレン（比誘電率 $\epsilon_r = 2.65$ ）絶縁膜を真空蒸着（真空度: 10^{-2} Pa）により結晶上に形成した。絶縁膜作製後、カーボン絶縁膜上に塗布して（ゲート電極）、最後にそこへ金線を設置した。

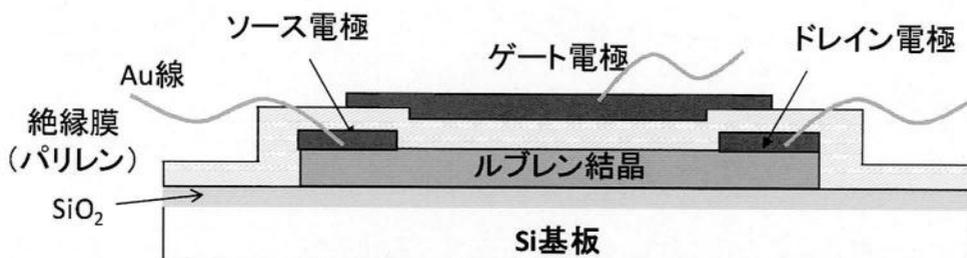


図 5.15 トップゲート型素子

図 5.16 に、PrOH 溶媒から得られた六角形ルブレン結晶において、ゲート形成前の FET 上観図を示す。長軸方向の両端をカーボンにより塗布されており、その距離 L と結晶の幅 W の比は、7:10 になっている。また、その上に設置させたパリレン絶縁膜の厚みは、約 $1.33 \mu\text{m}$ である。

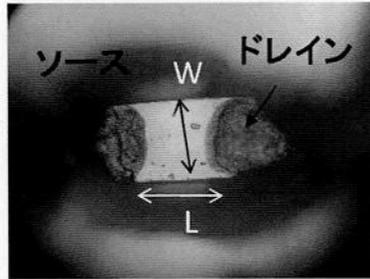


図 5.16 ゲート形成前の FET 上観図

PrOH 溶媒から得られた六角形ルブレン結晶の長軸方向における代表的な FET 特性結果を、図 5.17 に示す。図 5.17 (a) の出力特性では、各ゲート電圧 (-20 – 0 V) において、ヒステリシスの無い飽和電流が観測された。これにより、キャリア注入時の障壁は無く、溶液から得られたルブレン結晶からも良好な FET 動作を確認できた。図 5.17 (b) では、 $V_{DS} = -50$ V における伝達特性を示す。このデータより、飽和移動度 $1.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を算出した。比較のため、PVT から育成したルブレン結晶について、図 5.15 と同様のデバイス構造における FET 特性評価を行った。その結果、飽和キャリア移動度は、 0.6 – $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。これにより、溶液相から得られたルブレン結晶でも気相から得られるルブレンと同等の特性を有することが示唆された。また、移動度の絶対値は、デバイス構造に依存した数値として観測されることも分かった。一方、PrOH 溶媒から得られた平行四辺形ルブレン結晶の長軸方向における代表的な FET 特性結果を、図 5.18 に示す。図 5.18 (a) の出力特性より、各ゲート電圧においてソース–ドレイン電圧印加時の電流増加は非線形的であり、注入障壁が観測された。また、図 5.18 (b) より、動作までの閾値電圧もゲート電圧 -50 V と六角形ルブレン結晶に比べ遅れており、キャリア移動度も $1.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。

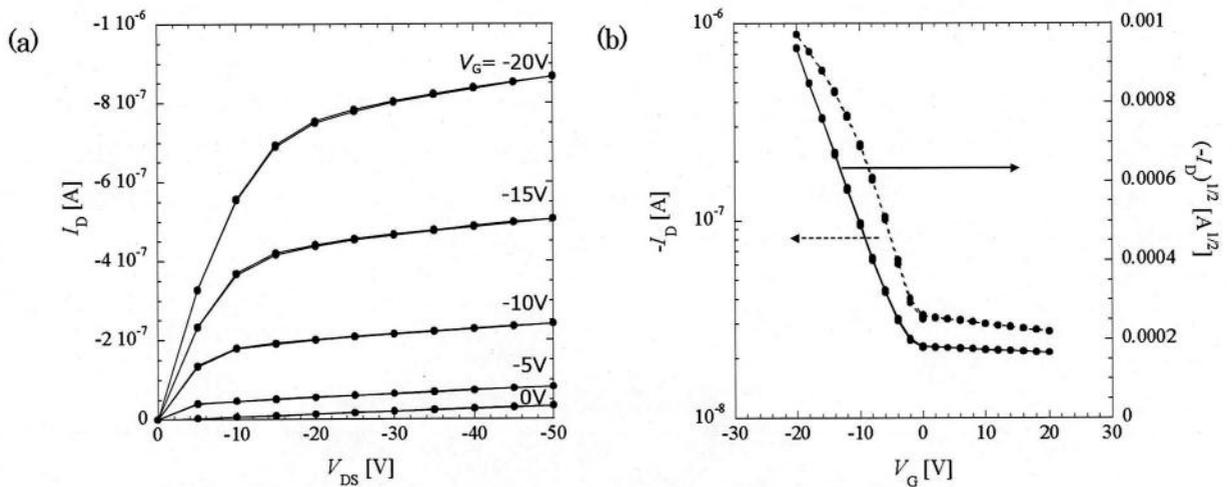


図 5.17 PrOH 溶媒から得られた六角形ルブレン結晶の FET 特性: (a) 出力特性, (b) 伝達特性 ($V_{DS} = -50$ V)

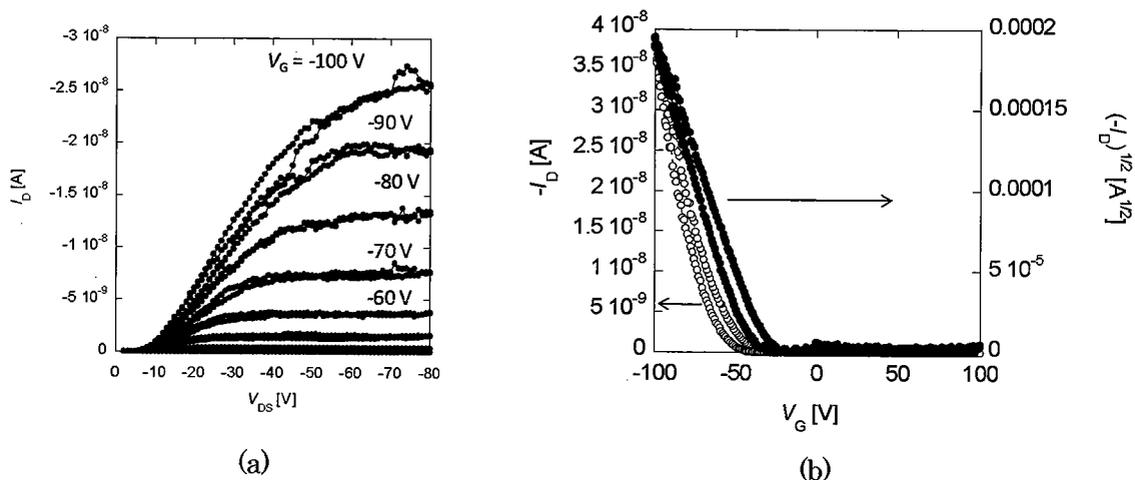


図 5.18 PrOH 溶媒から得られた平行四辺形ルブレン結晶の FET 特性: (a) 出力特性, (b) 伝達特性

その他の溶媒から得られたルブレン結晶の飽和キャリア移動度を、表 5.1 にまとめる。このように、溶媒系、形状に依存して、キャリア移動度が異なることが分かった。傾向として六角形ルブレン結晶は高い移動度を示すが、平行四辺形状の結晶は顕著に低い移動度を示した。このことから、形状の違いが FET 特性（移動度）に影響していると考えられる。また補足として、PVT から得られるルブレン結晶は、六角形状と平行四辺形状の 2 つの結晶が得られるが、どちらも移動度に差は無い。

表 5.1 各溶媒から得られたルブレン結晶のキャリア移動度

| 使用した育成溶媒 | 結晶の形状 | 移動度 (cm ² /Vs) |
|----------|-------|---------------------------|
| PrOH | 六角形 | ~1.6 |
| PrOH | 平行四辺形 | ~0.1 |
| p-キシレン | 六角形 | ~0.75 |
| アニリン | 平行四辺形 | 0 |

5.7 ルブレンの結晶多形

5.7.1 異なる形状の結晶の詳細な分類

溶液相から得られた六角形状ルブレン結晶と平行四辺形状ルブレン結晶において、それぞれの結晶のファセット角を調査した。図 5.19 のように、それぞれの結晶のファセット角（鈍角）を調べた。その結果、六角形ルブレン結晶の角度では 112-119°、一方、平行四辺形ルブレン結晶では 100-105°であった。PVT から得られた六角形状ルブレン結晶¹³⁾及び平行四辺形状ルブレン結晶²¹⁾は、どちらのファセット角も 115-118°であった。溶液から得られた平行四辺形ルブレン結晶のファセット角は、気相法から得られたルブレン結晶や溶液相から得られた六角形結晶とも異なっていることが分かった。

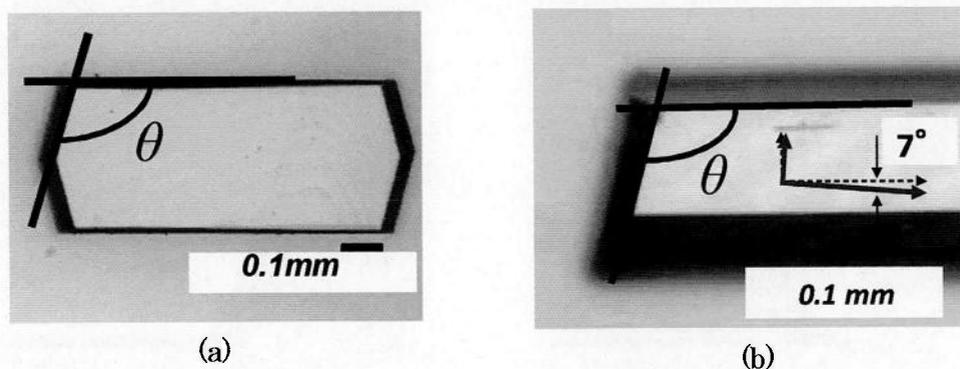


図 5.19 異なる形状の結晶: (a) 六角形, (b) 平行四辺形

次に、六角形結晶と平行四辺形結晶それぞれの誘電主軸（光軸）を偏光顕微鏡により調査した。六角形結晶の場合、誘電主軸（消光位）は長軸方向に一致した。一方、平行四辺形結晶は、誘電主軸は長軸方向から $7\text{-}9^\circ$ のずれがあった。六角形状及び平行四辺形状の PVT 結晶では、六角形結晶同様、長軸方向に誘電主軸を持っていた。以上の結果から、平行四辺形結晶は、六角形結晶及び PVT 結晶とは異なる結晶系であると推察される。

5.7.2 三斜晶系ルブレン

4 軸 X 線構造解析により、*p*-キシレン溶媒から得られた六角形状のルブレン結晶の結晶構造を調査した。測定は Rigaku AFC TEXOS を用いて、Cu-K α 線により行った。その結果、斜方晶系 (*Cmca*)、格子定数、 $a = 7.1993 \text{ \AA}$, $b = 26.9232 \text{ \AA}$, $c = 14.4499 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.005^\circ$, $\beta = 89.968^\circ$, and $\gamma = 90.004^\circ$ であった。この値は報告されている気相法から得られた六角形状及び平行四辺形状のルブレン結晶と一致した⁴¹⁾。

一方、アニリン溶媒から得られたルブレン結晶の 4 軸 X 線構造解析 (Rigaku RAXIS RAPID, Cu-K α 線) を行った。その結果、表 5.2 のように、三斜晶系 (*P-1*) であることが判明した。補足として、図 5.10 (d) の一番発達した面は (0-11) であった。さらに、PrOH から得られた平行四辺形結晶においても、4 軸 X 線構造解析 (IPDSC, Sr-K α 線) を行った。その結果、三斜晶系 (*P-1*) であり、格子定数は、 $a = 7.0187(5) \text{ \AA}$, $b = 8.5458(4) \text{ \AA}$, $c = 11.9712(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 92.955(5)^\circ$, $\beta = 105.612(5)^\circ$, and $\gamma = 96.345(8)^\circ$ であった。図 5.11 (b) の一番発達した面は同様に (0-11) である。このように、アニリン溶媒及び PrOH から得られた平行四辺形結晶はいずれも三斜晶系に属することが判明した。ルブレンは、溶液成長法により初めて結晶多形が存在することが分かった。

表 5.2 アニリン溶媒から得られた三斜晶系ルブレンの結晶学データ

| | |
|---|---------------------------------|
| Chemical formula | C ₄₂ H ₂₈ |
| Molecular weight | 532.68 |
| Crystal dimensions/mm | 0.13×0.07×0.07 |
| Crystal system | triclinic |
| Space group | <i>P</i> -1 |
| <i>a</i> /Å | 6.98377 (13) |
| <i>b</i> /Å | 8.50843 (15) |
| <i>c</i> /Å | 11.9328 (7) |
| α /° | 92.8352 (11) |
| β /° | 105.5805 (12) |
| γ /° | 96.4208 (11) |
| <i>V</i> /Å ³ | 676.37 (4) |
| <i>Z</i> | 1 |
| <i>D</i> _{cal} /g cm ⁻³ | 1.308 |
| μ (CuK α)/cm ⁻¹ | 5.612 |
| Scan mode | ω |
| $2\theta_{\max}$ /° | 136.5 |
| NO. of reflections measured | 7016 |
| NO. of independent reflections measured | 2426 |
| NO. of observed reflections | 2406 |
| NO. of parameters | 191 |
| <i>R</i> | 0.0547 |
| <i>wR</i> | 0.1229 |

5.7.3 多環芳香族系化合物の結晶多形

多環芳香族系化合物の結晶多形は、例えばテトラセンにおいて、気相法での結晶育成で温度や圧力を変化させることにより、多形 I と多形 II が存在することが報告されている（晶系は未記載）⁵⁴。また、ペンタセンでも、気相法での結晶育成で結晶育成温度を変化させることにより、2 種の結晶系ができることが報告されている（晶系は未記載）^{55,56}。ルブレンについても結晶多形を調査した例はあるものの、気相法から斜方晶系が得られており結晶多形は確認されていない⁵⁷。

ルブレンは、1936 年に Taylor により単斜晶系という報告がある⁵⁸。しかしながら、この報告は、ルブレンの分子構造自体明らかにされておらず、結晶系も疑似的な単斜晶というものになっている。さらに、結晶系は 2 種できる（単斜晶と斜方晶）と記載されていることやどちらも単結晶で無いという記載、また、結晶の作製方法も未記載である。その後の 1962 年、Akopyan らは、溶液からルブレンを結晶化させ、三斜晶系 (*P*1) を報告している⁵⁹。しかし、結晶構造は不明、本研究で明らかになった三斜晶系 (*P*-1) とは異なる。そして、この 2 報の晶系は、現在まで再現されてい。その後、1971 年に Henn らが、気相法から作製した斜方晶 (*Aba*2) ルブレンを報告し⁶⁰、1983 年に Bulgarovskaya らも気相法から斜方晶 (*Bbam*) ルブレン結晶を作製したと報告している⁶¹。さらに、2006 年に Jurchescu らは、100-293 K の領域においてそれぞれ気相法からルブレン結晶を作製し、その結晶は斜方晶 (*Cmca*) であると報告している⁶²。このように、現在に至るまでルブレンは、斜方晶系と考えられてきた。

ルブレンのような分子性化合物を気相法からの結晶化させた場合、物質を熱により昇華させ、そのまま分子のみで再結晶化させる。このとき、無極性の多環芳香族系化合物はファンデルワールス力により結晶化することから、弱い物質-物質相互作用で結晶化すると考えられる。そのため、分子性化合

物では少しのエネルギー差で様々な分子パッキング（結晶多形）になりうると考察できる。ルブレンにおいて、溶液相からの結晶化においては、溶質と溶媒の相互作用（溶媒和）が生じる。そのため、結晶化の際には溶媒和分子群の作用と脱溶媒和現象を考慮しなくてはならない。本研究では、そのような溶媒との相互作用の結果、結晶化のエネルギーの低い多環芳香族系化合物は異なる結晶系として表れたと考えている。また、溶液成長において、特定の結晶面に溶媒が吸着するなどして結晶多形を引き起こすという研究結果や⁶³⁻⁶⁵、過飽和度の違いで結晶多形が存在するという結果もあるが⁶⁶、ルブレンにおいては、それぞれ用いた溶媒に対して特異な部位は無いことや、様々な育成溶媒間での過飽和度において有意な差が観察できなかったことから、自然核発生の際に溶媒と相互作用で多形として結晶化していると考えた。溶媒間で異なる結晶系が存在するのか、また、なぜPrOH溶媒系で2種類の結晶系ができたのかは、現在調査中である。

5.7.4 斜方晶系と三斜晶系ルブレンの相違

多環芳香族系化合物の結晶、特に線形アセン系結晶のキャリア移動度は、その分子配列（パッキング）に強く影響を受ける^{44-46,67}。特に、結晶中において化合物の π スタッキング距離が近い時、また、隣接分子間で電子密度の π オーバーラップが増加した時、その移動度は一般に高くなる。そこで、斜方晶系ルブレンと三斜晶系ルブレンの分子パッキング（結晶構造）を比較した。斜方晶系ルブレンはヘリングボーン構造を有しており、face-to-faceのスリップした π スタッキングを持ち、その2つの隣接したテトラセン骨格の距離は3.75 Åである。斜方晶系ルブレンの高キャリア移動度は、結晶軸方位依存性があり、それは π スタッキング方位である b 軸方向で最大である¹⁰。図5.20に、三斜晶系ルブレンの結晶構造を示す。 a , b , c 軸方向からの結晶構造であるが、この方向からでは、斜方晶系ルブレンと異なり π スタッキングの様子を確認できない。そのため、三斜晶系ルブレン結晶の π オーバーラップを調査するため、テトラセン骨格同士の π スタッキング方向がよく認識できるような方位を探した。三斜晶系ルブレン結晶において、 a 軸と[0-11]で垂直な面からの分子配列を図5.21に示す。このように、三斜晶系ルブレンは、ヘリングボーン構造を形成していないが、斜方晶系ルブレン同様、face-to-faceのスリップした π スタッキングにて形成されている。その2つの隣接したテトラセン骨格の距離は、斜方晶系ルブレンと同様に3.75 Åであった。キャリアが隣接分子間を移動する際の“容易さ”は、 π 軌道の損失（ずれ）を表すPitch and Rollでも議論される^{44,45}。図5.22に、例として、ルブレンのテトラセン骨格におけるPitch and Rollを示す。Pitchとは、テトラセン骨格における、芳香環が線形に縮合した方向でどれくらいずれているかを示している。一方、Rollとは、縮合していない芳香環方向へどれくらいずれているかを示している。つまり、損失がない π 軌道から、スリップした π スタッキングに形成されたことにより、どれくらいの π 軌道のずれがあるかを知ることが可能である。また、Pitch and Rollそれぞれのずれ角度からの距離を総括させた距離を全体のずれ距離（total slipped distance）で表現することも可能である。表5.3に、斜方晶系ルブレンと三斜晶系ルブレン結晶（育成溶媒：アニリン、PrOH）における、隣接テトラセン骨格分子間の距離、Pitch and Rollそれぞれのずれ角度、total slipped distanceを示す。斜方晶系及び三斜晶系ルブレンの隣接テトラセン骨格分子間の距離は、ほぼ同じであり、かつPitch and Rollそれぞれのずれ角度とtotal slipped distanceも有意な差は認められなかった。また、三斜晶系ルブレン結晶は、体積676 Å³ ($Z=1$)の単位格子中に1分子を占有し、斜方晶系ルブレン結晶においても、体積2730 Å³ ($Z=4$)の単位格子中に4分子を占有していることから、分子の充填密度はほぼ同じである。このことから、両方の晶系におけるキャリアの移動のし易さは、 π スタッキングのみを

考慮した場合、有意な差は無いと言える。

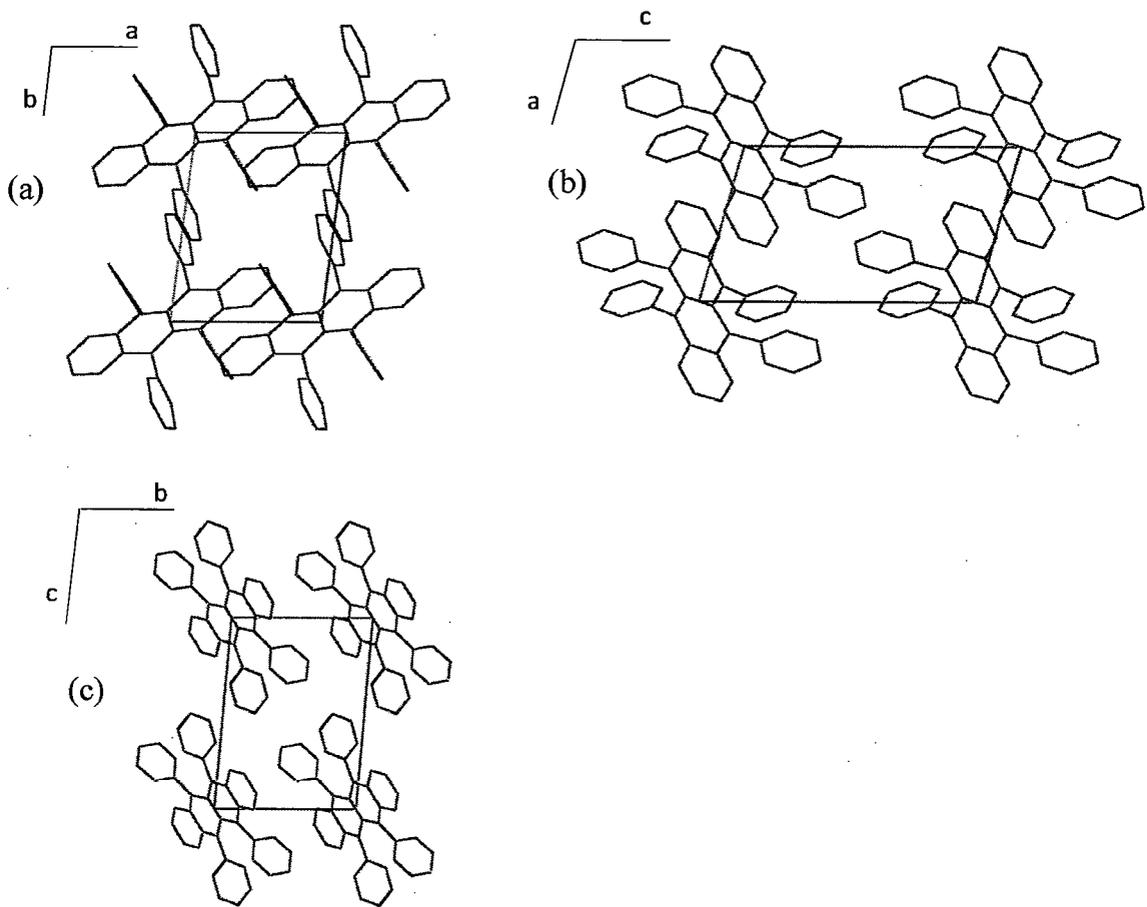


図 5.20 PrOH 溶媒から育成した三斜晶系ルブレン結晶の結晶構造：(a) c 軸方向からの投影，(b) b 軸方向からの投影，(c) a 軸方向からの投影

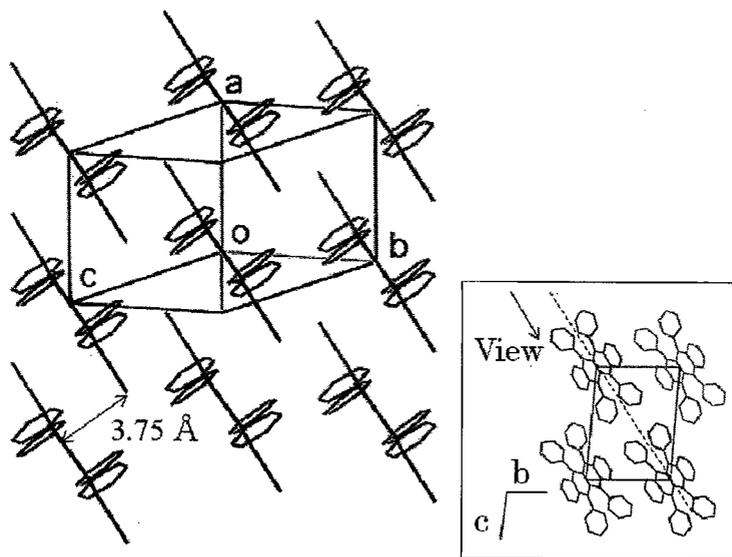


図 5.21 三斜晶系ルブレンの a 軸と(0-11)で垂直な面からの分子配列

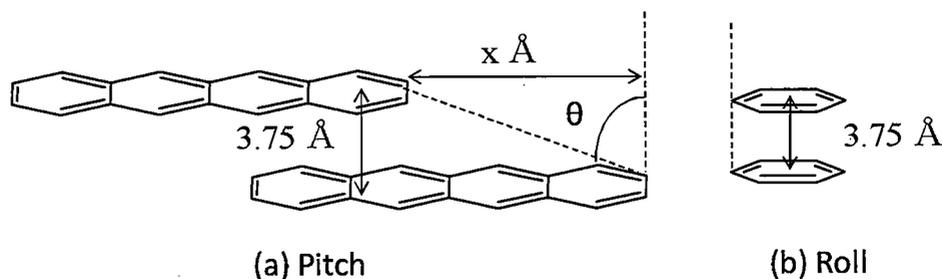


図 5.22 ルブレンのテトラセン骨格における Pitch and Roll

表 5.3 斜方晶系及び三斜晶系ルブレンの π オーバーラップの比較

| | Orthorhombic (293K) ^[41] | Triclinic (aniline) | Triclinic (PrOH) |
|------------------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------|
| π -stacking distance (Å) | 3.72 | 3.73 | 3.75 |
| Pitch angle (deg.) | 58.8 | 57.7 | 57.7 |
| Roll angle (deg.) | 0 | 4.4 | 4.2 |
| Total slip distance (Å) | 6.14 | 5.93 | 5.94 |

5.7.5 異なる移動度に対する考察

斜方晶系及び三斜晶系ルブレン結晶の分子パッキングにおいて、 π スタッキングの特性は変わらなかったにもかかわらず、キャリア移動度に差が生じた現象について、それぞれの結晶における電極形成面の分子配列に着目して考察した。図 5.23 に、三斜晶系の電極形成面である(0-11)を示す。結晶長軸方向は、分子間力により一番成長しやすい π スタッキング方向となり、斜方晶系と同様である。しかしながら、斜方晶系は(001)においてヘリングボーン構造を形成しているのに対し、三斜晶系では、分子の配列が異なっている。一本の π スタッキングカラムに注目すると、斜方晶系ルブレングも三斜晶系ルブレングの同等の性能を有している。ヘリングボーン構造は、分子同士がスリップした π スタッキングをしているため、理想的な π スタッキングを有する構造に比べるとキャリア移動は不利であるが、分子が単位体積当たりにおいて密に詰まっている構造であるため、結果的に単位体積で多くのキャリアの流れが生じる⁴⁴⁾。一方三斜晶系ルブレングの(0-11)では、その面での π スタッキングカラムの密度が斜方晶系ルブレングの(001)での π スタッキングカラムの密度と比べ小さくなっている。さらに、カラムの配列や向きの変異もあり、電極からのキャリア注入や単位体積当たりのキャリアの数などに影響して、三斜晶系ルブレングは、斜方晶系ルブレングに比べ低移動度であったと考えた。ルブレングの溶液成長法による結晶成長では、用いる溶媒により結晶多形が析出することが特徴であり、育成条件を制御し単一相のみが得られるような系を構築する必要がある。

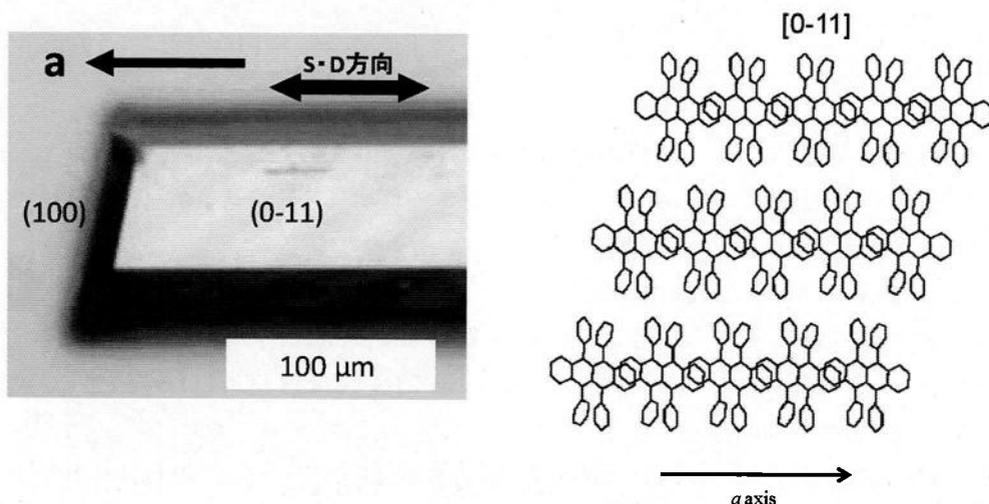


図 5.23 三斜晶系ルブレン結晶の(0-11)とその面での分子配列

5.8 まとめ

本章では、様々な有機溶媒を用いた溶液成長法による有機半導体ルブレンの結晶育成について述べた。得られた知見を以下に要約する。

- ① ルブレンの数種の溶媒での溶解度を調査したところ、ルブレンは、芳香族系溶媒に対し高溶解する傾向にあり、溶媒の極性の大小は、ルブレンの溶解性の主要因ではない。また、クロロ基を有する溶媒はルブレンを溶解させやすい。
- ② 様々な有機溶媒を用いて、溶液徐冷法によりルブレンの結晶成長を行った。その結果、溶媒の選択により、結晶形状、結晶サイズが変化することが分かった。
- ③ 溶液成長法において、気相法と同等の斜方晶系ルブレン結晶作製に成功した。
- ④ アニリン溶媒及び PrOH 溶媒から三斜晶系のルブレン結晶を初めて確認した。
- ⑤ 斜方晶系ルブレンと三斜晶系ルブレンにおいて、異なるキャリア移動度を確認できた。

参考文献

- 1) 技術情報協会： 有機トランジスタの動作性向上技術 (2003)
- 2) 谷口彬雄監修： 有機トランジスター，有機エレクトロニクス材料研究会 (2007)
- 3) A. Facchetti: *Mater. Today* **10** (2007) 28.
- 4) C. Reese, and Z. Bao: *Mater. Today* **10** (2007) 20.
- 5) Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson: *IEEE Electron Device Letter* **18** (1997) 606.
- 6) L. B. Roberson, J. Kowalik, L. M. Tolbert, C. Kloc, R. Zeis, X. Chi, R. Fleming, and C. Wilkins: *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 3069.
- 7) C. Reese, W.-J. Chung, M.-M. Ling, M. Roberts, and Z. Bao: *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 202108.
- 8) R. Zeis, C. Besnard, T. Siegrist, C. Schlockermann, X. Chi, and C. Kloc: *Chem. Mater.* **18** (2006) 244.
- 9) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, and Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, and T. Shimoda, S. Ogawa: *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 102120.
- 10) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers: *Science* **303** (2004) 1644.
- 11) A. L. Briseno, R. J. Tseng, M.-M. Ling, E. H. L. Falcao, Y. Yang, F. Wudl, and Z. Bao: *Adv. Mater.* **18** (2006) 2320.
- 12) R. Zeis, C. Besnard, T. Siegrist, C. Schlockermann, X. Chi, and C. Kloc: *Chem. Mater.* **18** (2006) 244.
- 13) E. Menard, A. Marchenko, V. Podzorov, M. E. Gershenson, D. Fichou, and J. A. Rogers: *Adv. Mater.* **18** (2006) 1552.
- 14) D. Braga, N. Battaglini, A. Yassar, and G. Horowitz: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 115205.
- 15) R. W. I. de Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, and V. Podzorov: *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** (2004) 1302.
- 16) E. Menard, V. Podzorov, S.-H. Hur, A. Gaur, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers: *Adv. Mater.* **16** (2004) 2097.
- 17) M. Yamagishi, J. Takeya, Y. Tominari, Y. Nakazawa, T. Kuroda, S. Ikehata, M. Uno, T. Nishikawa and T. Kawase, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 182117.
- 18) A. L. Briseno, R. J. Tseng, M.-M. Ling, E. H. L. Falcao, Y. Yang, F. Wudl, and Z. Bao: *Adv. Mater.* **18** (2006) 2320.
- 19) R. A. Laudise, C. Kloc, P. G. Simpkins, and T. Siegrist: *J. Cryst. Growth* **187** (1998) 449.
- 20) B. D. Chapman, A. Checco, R. Pindak, T. Siegrist, C. Kloc: *J. Cryst. Growth* **290** (2006) 479.
- 21) X. Zeng, D. Zhang, L. Duan, L. Wang, G. Dong, Y. Qiu: *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 6047.
- 22) K. Kim, M. K. Kim, H. S. Kang, M. Y. Cho, J. Joo, J. H. Kim, K. H. Kim, C. S. Hong, and D. H. Choi: *Synth. Mater.* **157** (2007) 481.
- 23) T. Minakata, Y. Natsume: *Synth. Mater.* **153** (2005) 1.
- 24) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C.-C. Kuo, and T. N. Jackson: *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 4986.
- 25) T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, and T. Someya: *Nature Mater.* **8** (2009) 494.
- 26) T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, and T. Someya: *Science* **321** (2008) 1468.
- 27) T. Yamao, T. Miki, H. Akagami, Y. Nishimoto, S. Ota, and S. Hotta: *Chem. Mater.* **19** (2007) 3748.
- 28) T. Minari, M. Kano, T. Miyadera, S.-D. Wang, Y. Aoyagi, M. Seto, T. Nemoto, S. Isoda, and K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 173301.
- 29) T. Takenobu, N. Miura, S.-Y. Lu, H. Okimoto, T. Asano, M. Shiraishi, and Y. Iwasa: *Appl. Phys. Express* **2**

- (2009) 025005.
- 30) M. Leufgen, O. Rost, C. Gould, G. Schmidt, J. Geurts, L. W. Molenkamp, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, J. Veciana, and C. Rovira: *Org. Electron.* **9** (2008) 1101.
 - 31) N. Stingelin-Stutzmann, E. Smits, H. Wondergem, C. Tanase, P. Blom, P. Smith, and D. D. Leeuw: *Nature* **4** (2005) 601.
 - 32) S. Liu, W. M. Wang, S. C. B. Mannsfeld, J. Locklin, P. Erk, M. Gomez, F. Richter, and Z. Bao: *Langmuir* **23** (2007) 7428.
 - 33) A. L. Briseno, J. Aizenberg, Y.-J. Han, R. A. Penkala, H. Moon, A. J. Lovinger, C. Kloc, and Z. Bao: *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 12164.
 - 34) D. H. Kim, D. Y. Lee, H. S. Lee, W. H. Lee, Y. H. Kim, J. I. Han, and K. Cho: *Adv. Mater.* **19** (2007) 678.
 - 35) H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo: *Science* **290** (2000) 2123.
 - 36) J. Aizenberg, A. J. Black, and G. M. Whitesides: *Nature* **398** (1999) 495.
 - 37) Z. Bao, V. Kuck, J. A. Rogers, and M. A. Paczkowski: *Adv. Funct. Mater.* **12** (2002) 526.
 - 38) A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, M. M. Ling, S. Liu, R. J. Tseng, C. Reese, M. E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl, and Z. Bao: *Nature* **444** (2006) 913.
 - 39) S. C. B. Mannsfeld, A. L. Briseno, S. Liu, C. Reese, M. E. Roberts, and Z. Bao: *Adv. Funct. Mater.* **17** (2007) 3545.
 - 40) T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, and Y. Iwasa: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 033505.
 - 41) O. D. Jurchescu, A. Meetsma and T. T. M. Palastra: *Acta Cryst. B* **62** (2006) 330.
 - 42) E. Venuti, I. Bilotti, R. G. D. Valle, A. Brillante, P. Ranzieri, M. Masino, and A. Girlando: *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 17416.
 - 43) S. Haas, A. F. Stassen, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach, B. Batlogg, U. Berens, and H.-J. Kirner: *Phys. Rev. B* **76** (2007) 115203.
 - 44) M. D. Curtis, J. Cao, and J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 4318.
 - 45) H. Moon, R. Zeis, E.-J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, and Z. Bao: *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 15322.
 - 46) D. A. da S. Filho, E.-G. Kim, and J.-L. Bredas, *Adv. Mater.* **17** (2005) 1072.
 - 47) 丸山和博, 石沢昭雄, 瀬口和義, 富田恒夫: 現代の一般化学, 培風館 (1989)
 - 48) *Organic Solvent*, ed. A. Weissberger (Wiley, New York, 1986) *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. 2.
 - 49) Y. Harada, T. Takahashi, S. Fujisawa, and T. Kajiwara: *Chem. Phys. Lett.* **62** (1979) 283.
 - 50) 内山雅仁: 大阪大学大学院 工学研究科, 卒業論文 (2008)
 - 51) 笹井謙一: 大阪大学大学院 工学研究科, 修士論文 (2008)
 - 52) T. Minato, H. Aoki, H. Fukidome, T. Wagner, and K. Itaya: *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 093302.
 - 53) T. Matsukawa, M. Yoshimura, K. Sasai, M. Uchiyama, M. Yamagishi, Y. Tominari, Y. Takahashi, J. Takeya, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki: *J. Cryst. Growth* in press.
 - 54) E. Venuti, R. G. D. Valle, L. Farina, A. Brillante, M. Masino, and A. Girlando: *Phys. Rev. B* **70** (2004) 104106.
 - 55) T. Siegrist, C. Besnard, S. Haas, M. Schiltz, P. Pattison, D. Chernyshov, B. Batlogg, and C. Kloc: *Adv. Mater.* **19** (2007) 2079.
 - 56) A. Brillante, R. G. D. Valle, L. Farina, A. Girlando, M. Masino, and E. Venuti: *Chem. Phys. Lett.* **357** (2002)

32.

- 57) E. Venuti, I. Bilotti, R. G. D. Valle, A. Girlando, P. Ranzieri, M. Masino, and A. Girlando: *J. Phys. Chem.* **112** (2008) 17416.
- 58) W. H. Taylor: *Z. Kristallogr* **93** (1936) 151.
- 59) Z. A. Akopyan, R. L. Avoyan, and Y. T. Struchkov: *Z. Strukt. Khim.* **3** (1962) 602.
- 60) D. E. Henn, and W. G. Williams: *J. Appl. Cryst.* **4** (1971) 256.
- 61) I. Bulgarovskaya, V. Vozzhennikov, S. Aleksandrov, and V. Belsky: *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Fiz. The. Zinat. Ser. 4* (1983) 53.
- 62) O. D. Jurchescu, A. Meetama, and T. T. M. Palstra: *Acta Cryst. B* **62** (2006) 330.
- 63) I. Weissbuch, V. Y. Torbeev, L. Leiserowitz, and M. Lahav: *Angew. Chem.* **117** (2005) 3290.
- 64) M. Lahav, and L. Leiserowitz: *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 2245.
- 65) S. Khoshkhoo, and J. Anwar: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** (1993) B90.
- 66) S. Datta, and D. J. W. Grant: *Cryst. Res. Technol.* **40** (2005) 233.
- 67) S. Haas, A. F. Stassen, G. Schuck, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach, and B. Batlogg: *Phys. Rev. B* **76** (2007) 115203.

第6章

総括

以下に、本研究で得られた成果を総括し、本論文の結論とする。

本論文は、第1章において本研究の背景と目的を述べ、第2章において有機結晶の紹介と溶液からの結晶成長機構を述べた後、有機二次非線形光学材料 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST)と 4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium *p*-chlorobenzenesulfonate (DASC) のバルク結晶化(第3章)、新規有機二次非線形光学材料 bis[4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium] terephthanate (BDAS-TP) の開発とその溶液成長(第4章)、そして有機半導体材料ルブレンの様々な有機溶媒からの結晶成長(第5章)についてそれぞれ論述した。3-5章の各研究により得られた成果を下記に記述する。

第3章 有機非線形光学結晶からの THz 波発生

第3章では、優れた有機二次非線形光学材料であり、THz 波発生素子として広く知られている DAST 類縁体である DASC のバルク結晶化を、メタノールとアセトニトリルの混合溶媒系を用いて試みた。

- ① DAST と DASC において、プロトン性極性溶媒(メタノール)と非プロトン性極性溶媒(アセトニトリル)を混合した溶媒では、各材料が高溶解することが分かった。
- ② 混合溶媒系を用いて、溶液徐冷法により DASC の結晶成長を試みた結果、*c* 軸方向に厚い結晶の育成に成功した。
- ③ DASC 結晶は、DAST 結晶と同様に広帯域高出力 THz 波発生が可能であることが分かった。さらに DASC 結晶は、同じ結晶の厚さで DAST 結晶よりも THz 帯の透過特性が優れていることが分かった。
- ④ MC-*p*TS 結晶と DAST-DASC の混晶を、メタノール溶媒から溶液徐冷法により育成した。それらの結晶から、DAST 結晶と同等の広帯域 THz 波発生を確認できた。

第4章 新規有機非線形光学材料の開発

第4章では、新規 DAST 類縁体材料 BDAS-TP の有機合成及び結晶育成を試みた。

- ① カチオンとアニオンの構成比が 2:1 である分子 BDAS-TP の有機合成とその単結晶作製に成功した。
- ② 粉末材料を用いた THz 帯の透過特性評価より、THz 帯における材料の吸収情報が得られることが分かった。
- ③ BDAS-TP 結晶から得られた THz 波は、DAST 結晶同様、広帯域 THz 波発生が可能であることが分かった。BDAS-TP 結晶は、結晶の厚みを考慮すると高出力 THz 波光源とし期待できるものであった。また、DAST で観測されたイオン間の単振動由来の吸収が、BDAS-TP 結晶から発生した THz 波では、幅の狭い吸収が 0.8 THz で観測された。
- ④ 出発原料に DAST を用いた、不純物の少ない BDAS-TP の新合成法を開発した。この原料を用いた結晶成長により、高純度 BDAS-TP 結晶作製に成功した。

第5章 有機半導体結晶ルブレンの溶液成長

第5章では、育成溶媒探索を行い、溶液徐冷成長法から有機半導体材料ルブレンの単結晶育成を試みた。

- ① ルブレンの数種の溶媒での溶解度を調査したところ、ルブレンは、芳香族系溶媒に対し高溶解する傾向にあり、溶媒の極性の大小は、ルブレンの溶解性の主要因ではない。また、クロロ基を有する溶媒はルブレンを溶解させやすい。
- ② 様々な有機溶媒を用いて、溶液徐冷法によりルブレンの結晶成長を行った。その結果、溶媒の選択により、結晶形状、結晶サイズが変化することが分かった。
- ③ 溶液成長法において、気相法と同等の斜方晶系ルブレン結晶作製に成功した。
- ④ アニリン溶媒及びPrOH溶媒から三斜晶系のルブレン結晶を初めて確認した。
- ⑤ 斜方晶系ルブレンと三斜晶系ルブレンにおいて、異なるキャリア移動度を確認できた。

最後に、本研究の成果による今後の研究展開を述べる。本研究では、さらに高出力・広帯域 THz 波発生を目的として DAST に代わる類縁体材料 DASC と BDAS-TP の結晶化及びそれを用いた THz 波発生評価を行った。DASC に関しては、混合溶媒系からバルク結晶化可能であり、DAST よりも THz 帯の透過特性が優れていることから、高効率 THz 波発生素子として有望視できる。得られる結晶も薄い結晶から厚い結晶まで作製可能であることから幅広い応用に期待できる。今後、DASC 結晶の高品質結晶化技術が確立できるならば DAST に置き換わる材料であると考えられる。また、BDAS-TP 結晶から発生した THz 波は、広帯域 THz 波発生はもちろんのこと、DAST 及び DASC とは異なり、それらからの THz 波発生では問題視されている 1 THz 付近の出力の落ち込み（材料自体の吸収）が低周波へシフトされており、かつ吸収の幅も狭くなって発生領域が拡大しているものであった。BDAS-TP のような分子設計をされた分子（結晶）が、幅広い周波数領域での THz 波応用には期待される。今後は、吸収の起源の調査及び BDAS-TP の大型化が求められる。さらに、結晶構造が未解明であることから、結晶構造を明らかにし、吸収の起源など解明する必要がある。有機半導体分野では、有機半導体材料の溶液からの結晶化について、候補とした有機半導体材料ルブレンの溶液成長とその電気特性評価を行った。様々な溶媒を用いて溶液から結晶成長させた結果、ルブレン単結晶作製に成功し、さらにそれらの結晶から高キャリア移動度も確認することに成功した。また、溶液からのルブレン結晶成長では、用いる溶媒により結晶多形（斜方晶と三斜晶）が析出する。中でも、三斜晶系では低いキャリア移動度示すことがわかった。今後は、様々な溶媒間での結晶多形析出の要因、また単一溶媒系での 2 種類の晶系が析出する要因の解明が求められ、さらに晶系と移動度の相関も突き詰める必要がある。

以上より、本研究の成果は、広帯域・高出力 THz 波光源の開発と、溶液法を用いた OFET 作製に対し、貢献できるものと考えられる。将来、この研究成果が THz 波技術や半導体技術において、基盤技術や新規技術となり応用へ展開され、さらには普及することを心より懇願して、本論文を結ぶ。

実験項

分析・評価機器

非線形性は、Continuum 社製 Nd:YAG レーザー (波長: 1064 nm) , 及び IRIDEX 社製 Nd:YVO レーザー (1064 nm) を粉末結晶に照射して, 第二高調波発生 (波長: 532 nm) の有無により確認した。核磁気共鳴 (NMR) の測定は, Varian 社製 MERCURY-300A (300 MHz), Varian 社製 UNITY Inova (750 MHz)を用いた。元素分析は, 東レリサーチセンター 有機分析化学研究部へ依頼した。結晶はの観察にはキーエンス社製デジタル顕微鏡 (VHX-100)とニコン社製 OPTIPHO2-POL の偏光顕微鏡を用いた。有機単結晶を用いた THz 波発生測定は, 大阪大学レーザーエネルギー学研究中心 斗内研究室所有の IMURA 社製 B-250-TS Er-doped fiber レーザー(中心波長: 1560 nm, パルス幅: 70 fs, 繰り返し周波数: 47.8 MHz)を励起光として用い, 検出器として低温成長 GaAs の光伝導アンテナを使用した。有機非線形光学材料の圧粉ペレットは, 飯田製作所社製 53 μm の篩を用いて作製した。結晶の THz 帯分光分析評価は, 励起光として SpectraPhysics 社製 Mai-Tai Ti:sapphire レーザー(中心波長: 780 nm, パルス幅: 80 fs, 繰り返し周波数: 80 MHz)を用いて, *p*-InAs の THz 波出力パルスを用いて行った。粉末 X 線回折測定は, リガク社製 RINT200 (CuK α)を用いた。単結晶 X 線構造解析測定は, リガク社製 ACF TEXOS (MoK α), リガク株式会社へ委託し, リガク社製 RAXIS RAPID (CuK α), 高エネルギー加速器研究機構 中尾 朗子研究員に委託し, IPDSC (SiK α)にて行った。AFM は, シマズ社製 SPM-9600 を用いた。昇華精製装置は, AS ONE 社製品にて組み立てて使用した。キャリア移動度測定は, 大阪大学大学院 理学研究科 竹谷純一准教授のグループと共同で行った。

溶解度測定装置, 結晶育成装置, 及び有機合成・結晶育成器具

溶解度測定には, AS ONE 社製 THERMAL ROBO TR-1A の小型恒温槽を用いた。結晶育成装置は, ADVANTEC 東洋社製低温恒温水槽 TBR401 DA, LF-481 を主に用いた。フロリナートは, 3M 社製 F-77 を用いた。育成器具は, フロンケミカル社製テフロン容器を用いた。

溶媒

DAST は旧 第一化学株式会社製, ルブレンは Acros 社製を用いた。合成, 再結晶, 結晶育成に用いた試薬は, 特級で, 市販品をそのまま用いた。また, 合成及び結晶育成で使用した脱水メタノールは, 市販特級溶媒をそのまま用いた。

有機合成

BDAS-TP の合成

① DASI を用いた合成

(500 ml ビーカーに, NaOH を 1.04 g(0.026 mol)量り取り, 純水 300 ml を加えて完全に溶解させた。その後, 攪拌と加熱(80 $^{\circ}\text{C}$)をしながらテレフタル酸 2.158 g(0.013 mol)を加え, 完溶させてテレフタル酸ナトリウムを合成した。)

磁気攪拌子を備えた 1000 ml 三角フラスコに、DASI 1.03 g (2.63×10^{-3} mol)を量り取りメタノール 300 ml を加え、加熱(130°C)により溶解させた。磁気攪拌子を備えた 500 ml 三角フラスコにテレフタル酸ナトリウム 2.17 g (0.013 mol)を量り取り、純水 500 ml を加え、加熱溶解させた。DASI 溶液へ、テレフタル酸ナトリウム塩水溶液を徐々に加えた。完溶した溶液に氷水を多量に注ぎ、一夜放置した。その後、生じた沈殿を濾別後、真空減圧乾燥させた。磁気攪拌子を備えた 500 ml 三角フラスコに得られた化合物 0.72 g を入れ、メタノール 300 ml を加えて、加熱(150°C)させ再結晶することにより、赤色粉末結晶の BDAS-TP 約 1.0 g を得た。収率 24%。

② DAST を用いた合成

磁気攪拌子を備えた 1000 ml 三角フラスコに、DASI 4.1 g (0.01 mol)を量り取りメタノール 300 ml を加え、過熱(130°C)により溶解させた。磁気攪拌子を備えた 500 ml 三角フラスコにテレフタル酸ナトリウム 10.5 g (0.05 mol)を量り取り、純水 500 ml を加え、加熱溶解させた。DAST 溶液へ、テレフタル酸ナトリウム塩水溶液を徐々に加えた。完溶した溶液に氷水を多量に注ぎ、一夜放置した。その後、生じた沈殿を濾別後、真空減圧乾燥させた。磁気攪拌子を備えた 500 ml 三角フラスコに得られた化合物 3.6 g を入れ、加熱(150°C)させた。未溶解の残留物を濾別し、窒素ガスを少量吹き付けながら溶媒量を減らし、その後、磁気攪拌子を備えた 100 ml 三角フラスコに移し替え、さらに 80 ml の量にして再結晶することにより、赤色粉末結晶の BDAS-TP を 1.0 g 得た。収率 24%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ 8.451 (2H, d, $J=7.2$ Hz), 7.910 (4H, s), 7.907 (2H, d, $J=7.2$ Hz), 7.781 (1H, d, $J=16$ Hz), 7.575 (2H, d, $J=9$ Hz), 7.037 (1H, d, $J=16$ Hz), 6.761 (2H, d, $J=9$ Hz), 4.170 (3H, s), 3.046 (6H, s)

BDAS2-TP の合成

500 ml ビーカーに NaOH 2.0 g (0.05 mol)を量り取り水 300 ml で溶解させた。ここに、テレフタル酸 4.15 g (0.025 mol)を少量ずつ加えホットプレートで攪拌、加熱しながら溶解させテレフタル酸のナトリウム塩(溶液状態)を得た。磁気攪拌子を備えた 500 ml 三角フラスコに DAPT 2.0 g (5.1×10^{-3} mol)を量り取りメタノール 300 ml を加え、加熱(130°C)により溶解させた。磁気攪拌子を備えた 500 ml 三角フラスコにテレフタル酸ナトリウム 5.35 g (0.025 mol)を量り取り、純水 200 ml を加え、加熱溶解させた。DAPT 溶液へ、テレフタル酸ナトリウム塩水溶液を徐々に加えた。完溶した溶液に氷水を多量に注ぎ、一夜放置した。その後、生じた沈殿を濾別後、真空減圧乾燥させた。磁気攪拌子を備えた 500 ml 三角フラスコに得られた化合物 1.423 g を入れ、メタノール 300 ml を加えて、加熱(150°C)させ再結晶することにより、黒色粉末結晶の BDAS2-TP を 0.1 g 得た。収率 5%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ 8.517 (2H, d, $J=7.2$ Hz), 7.986 (4H, s), 7.918 (2H, d, $J=7.2$ Hz), 7.761 (1H, d, $J=9.9$ Hz), 7.71 (1H, d, $J=9.9$ Hz), 7.448 (2H, d, $J=9.3$ Hz), 7.02 (1H, d, $J=9.9$ Hz), 6.994 (1H, d, $J=9.9$ Hz), 6.745 (2H, d, $J=9.3$ Hz), 4.217 (3H, s), 3.023 (6H, s)

謝辞

本研究は、東北大学大学院理学研究科化学専攻及び大阪大学大学院工学研究科 電気電子情報工学専攻 量子電子デバイスコース 機能性材料創製領域にておいて行われたものであります。

森勇介教授には、本研究を遂行するにあたり、常に的確なご指導を賜りました。終始、研究方針において、厳しくまたときに優しくご助言をいただきました。特に、研究室報告会では、実験方法から実験結果まで一つ一つアドバイスを賜り、結果として3年間、悔いのない研究を行うことができました。また、日常より研究と教育の両面から支えていただき、謹んで御礼を申し上げます。

佐々木孝友 大阪大学名誉教授には、本研究において、長い間ご指導を賜りました。特に、長年結晶成長の研究において基礎からデバイス応用まで幅広くご助言頂き、感謝の意を表します。

本学のレーザーエネルギー学研究センター レーザーテラヘルツ研究部門の斗内政吉教授には、テラヘルツ波評価装置の使用やテラヘルツ波の基礎原理から応用まで幅広くご指導並びにご助言をいただきました。また、テラヘルツの国内・国際会議において、大変お世話になりました。さらに、本論文作成にあたり、貴重なお時間を割いて直接のご指導賜わり、深く感謝を申し上げます。

吉村政志准教授には、研究全般並びに本論文作成などに有益なご指導、ご協力、ご助言を賜り、御礼申し上げます。

大学院在学中にご指導とご高配を受け賜りました本学大学院 工学研究科 電気電子情報工学研究科 量子電子デバイスコースの伊藤利道教授、尾崎雅則教授、片山光浩教授、近藤正彦教授、杉野隆教授、栖原敏明教授、森田清三教授、八木哲也教授、谷口研二教授、産業科学研究所の朝日一教授、先端科学イノベーションセンターの大森裕教授、レーザーエネルギー学研究センターの宮永憲明教授、西村博明教授、超高压電子顕微鏡センターの西竜治准教授ほか諸先生方には厚く御礼申し上げます。

山形大学大学院 理工学研究科 機能高分子工学専攻の岡田修司教授には、大変長期にわたり、本研究の基礎から応用まで細かくかつ丁寧にご指導、ご助言をいただきました。特に、多忙にも関わらず貴重な時間を割いていただき、本実験のアプローチから考察まで、終始身に余るご鞭撻をしてくださいました。また、幅広い研究領域の知識と知見を教えていただき、謹んで御礼を申し上げます。

中西八郎 東北大学名誉教授には、大変長期にわたり、本研究の指針を賜りました。特に、中西先生には、本研究のきっかけをいただき、以前よりの確なご助言、叱咤激励と身に余るご指導を賜り、深く感謝いたします。

福島工業高等専門学校 物質工学科の梅澤洋史助教には、本研究を遂行するにあたり、有益なご助言、ご指導を賜りました。特に、有機材料面からのアプローチでは、親身にご相談にのっていただ

き、また貴重な時間を割いて議論していただき、感謝の意を表します。

本学のレーザーエネルギー学研究センター レーザーテラヘルツ研究部門 斗内研究室の村上博成准教授、川山巖助教、竹家啓博士(特任研究員)、金城隆平氏、古賀寛規氏、竹本良章氏、高山和久氏、金子大輔氏、金子亮介氏、水野将吏氏、高橋圭司氏には、テラヘルツ波計測実験全般において大変お世話になりました。特に、本学グローバル COE プログラムの一環である、川山IDER「テラヘルツセンシング・イメージングシステム開発ユニット」では、約3年間にわたり川山助教をはじめ斗内研究室の皆様、とりわけ竹家博士、古賀氏、竹本氏には本研究遂行に対し多大なご協力をいただき、感謝の意を表します。

本学グローバル COE プログラム「次世代電子デバイス教育研究開発拠点」には、本研究遂行に当たり、多くの支援をいただきました。また事務局の方々には、多くの援助を賜り、御礼申し上げます。

本学大学院 理学研究科 化学専攻 物性物理化学研究室の中澤康浩教授、竹谷純一准教授、富成征弘研究員、山岸正和氏、本学大学院 工学研究科 電気電子情報工学専攻 森田研究室の、阿部真之准教授、村井祐介氏、本学大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻 機能物質化学領域 北山研究室の廣田信弘氏、パナソニック株式会社(旧 松下電器産業株式会社)の美濃規央主幹研究員、出口正洋氏、松下明生氏、高エネルギー加速器研究機構の中尾朗子研究員、リガク株式会社 リガク X線研究所の城始勇博士には、共同研究で有益なご指導を賜り、厚く御礼申し上げます。

東北大学 多元物質科学研究所 有機系ナノ構造制御研究分野の及川英俊教授、笠井均准教授、増原陽人助教(現 山形大学大学院 理工学研究科)、小野寺恒信助教(研究特任)、伊藤弘昌東北大学名誉教授、名古屋大学大学院 工学研究科 電子情報システム専攻の川瀬晃道教授、水津光司助教、内田裕久氏、深作昇研究員(旧 第一化学薬品株式会社)には、本研究遂行にあたり、有益なご指導、ご助言、ご協力を賜り、感謝の意を表します。

本学 森研究室の高橋義典特任研究員、Srinivasan Brahadeeswaran 博士(現 アンナ大学)、笹井謙一氏(現 パナソニック株式会社)、時山司氏(現 新日鉱ホールディングス株式会社)、内山雅仁氏、山岸希氏には、本研究において、終始ご助力、ご意見をいただきました。研究全般において、率先して実験と総括を行い、本論文の基盤を設立していただきました。また、研究のみならず、生活面においても支えていただき、深く感謝いたします。

本学 フロンティア研究センターの北岡康夫教授、本学 森研究室の金田有史特任教授、川村史朗主任研究員(現 物質材料研究機構)、安達宏昭特任准教授(現 株式会社創晶)、牧祥博士、吉川洋史博士(現 ハイデルベルク大学)、三好直哉特任研究員、金久展子特任研究員、王増梅特任研究員、河村貴宏特任研究員、今出完特任助教、糸井真梨子さん、趙弁技術補佐員、日野桂子技術補佐員、根岸和政氏(合同会社フロンティア・アライアンス)、Rajesh Dodla 博士、村井良多氏、高澤秀生氏、村上航介氏、小椋隆史氏(現 トヨタ自動車株式会社)、反保昌城氏(現 サントリー株式会社)、中田慎也氏(現 株式会社リクルート)、別所公博氏(現 大阪ガス株式会社)、本田祥之氏(現 キヤノン株式会社)、宮園健志氏(現 三菱重工株式会社)、川原寿人氏(現 トヨタ自動車株式会社)、北野

謝辞

芳裕氏(現 株式会社IHI), 西岡正統氏(現 福井村田製作所株式会社), 山田憲秀氏(現 ソニー株式会社), 島谷寛也氏(現 凸版印刷株式会社), 長谷中仁志氏(現 村田製作所株式会社), 上村昌弘氏, 勝池悟史氏, 岸本博希氏, 清水典子さん, 清水庸平氏, 平林康弘氏, 請川紘嗣氏, 中村真利子さん, 溝邊祐介氏, ト淵さん, 小西悠介氏, 武内紳氏, 角田淳氏, 倉田将輝氏, 隅智亮氏, 中川雄介氏, 福島勇児氏には, 本研究を遂行するにあたり, 終始お世話になり, 深く感謝いたします。

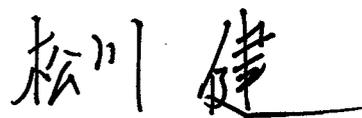
森研究室の秘書の白井宏子さん, 岡本幸子さん, 舟木えり子さん, 片岡さおりさんには, 本研究遂行, その他研究業務に関し多大なご協力をいただき感謝いたします。

本研究は, 上記以外の多くの方々からのご指導があり達成できたものです。心より御礼を申し上げます。

最後に, 家族及び親戚の方々に厚く御礼申し上げます。

平成 22 年 2 月

松川 健



研究業績

学術論文

[1] Takeshi Matsukawa, Yoshihiro Mineno, Toru Odani, Shuji Okada, Tetsuo Taniuchi, and Hachiro Nakanishi
“Synthesis and terahertz-wave generation of mixed crystals composed of
1-methyl-4-{2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl}pyridinium *p*-toluenesulfonate and
p-chlorobenzenesulfonate”

J. Cryst. Growth **299** (2007) 344-348.

[2] Takeshi Matsukawa, Yoshinori Takahashi, Tsukasa Tokiyama, Kenichi Sasai, Yusuke Murai, Nobuhiro
Hirota, Yukihiro Tominari, Norihisa Mino, Masashi Yoshimura, Masayuki Abe, Junichi Takeya, Yasuo Kitaoka,
Yusuke Mori, Seizou Morita, and Takatomo Sasaki

“Solution Growth of Rubrene Single Crystals Using Various Organic Solvents”

Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 8950-8954.

[3] Takeshi Matsukawa, Yoshinori Takahashi, Ryo Miyabara, Hiroki Koga, Hirohito Umezawa, Iwao
Kawayama, Masashi Yoshimura, Shuji Okada, Masayoshi Tonouchi, Yasuo Kitaoka, Yusuke Mori, and
Takatomo Sasaki

“Development of DAST-derivative crystals for terahertz waves generation”

J. Cryst. Growth **311** (2009) 568-571.

[4] Takeshi Matsukawa, Masashi Yoshimura, Kenichi Sasai, Masahito Uchiyama, Masakazu Yamagishi,
Yukihiro Tominari, Yoshinori Takahashi, Junichi Takeya, Yasuo Kitaoka, Yusuke Mori, and Takatomo Sasaki

“Growth of Thin Rubrene Single Crystals from 1-Propanol Solvent”

J. Cryst. Growth **312** (2010) 310-313.

[5] Yoshihiro Mineno, Takeshi Matsukawa, Satoshi Ikeda, Tetsuo Taniuchi, Hachiro Nakanishi, Shuji Okada,
Hiroaki Adachi, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, and Takatomo Sasaki

“Single Crystal Preparation of DAST for Terahertz-Wave Generation”

Mol. Cryst. Liq. Cryst. **463** (2007) 55-61.

[6] Ryuhei Kinjō, Iwao Kawayama, Kei Takeya, Hironari Murakami, Takeshi Matsukawa, Yoshinori Takahashi,
Masashi Yoshimura, Yasuo Kitaoka, Yusuke Mori, Takatomo Sasaki, and Masayoshi Tonouchi

“Observation of Strain Effects of SrTiO₃ Thin Films by Terahertz Time-Domain Spectroscopy with a
Dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium Tosylate Emitter”

Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 09KA16-1-4.

国際会議発表

- [1] T. Matsukawa, Y. Mineno, S. Okada, S. Ikeda, T. Taniuchi, H. Nakanishi, H. Adachi, M. Yoshimura, Y. Mori, and T. Sasaki
"Single Crystal Growth of DASC for THz-Wave Generation"
International Symposium on Frontiers in Organic Photonics, Japan, Sendai, March 1-2/2006, Poster presentation
- [2] T. Matsukawa, Y. Takahashi, R. Miyabara, H. Umezawa, S. Okada, H. Koga, M. Tonouchi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki
"Growth of DAST-derivative Crystals for Terahertz-Wave Generation"
Korea-Japan Joint Forum 2007 (KJF 2007), Korea, Korea University, September 27-29/2007, Poster presentation (P24)
- [3] T. Matsukawa, Y. Takahashi, R. Miyabara, H. Umezawa, S. Okada, H. Koga, M. Tonouchi, I. Kawayama, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori and T. Sasaki
"Growth of DAST-derivative Crystals for Terahertz-Wave Generation"
First Global COE International Symposium on Electronics Devices Innovation (EDIS2008), Japan, Osaka University, January 21-22/2008, Poster presentation (P-6)
- [4] T. Matsukawa, Y. Takahashi, R. Miyabara, H. Koga, H. Umezawa, I. Kawayama, M. Yoshimura, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki
"Development of DAST-Derivative Crystals for Broadband Terahertz-Wave Generation"
The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-4), Japan, Tohoku University, May 22-24/2008, Poster presentation (P-23EV-I-4-6)
- [5] T. Matsukawa, R. Miyabara, Y. Takahashi, H. Umezawa, K. Takeya, I. Kawayama, M. Yoshimura, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki
"Development of New DAST-Derivative Crystals for Terahertz-Wave Generation"
Student Conference on Innovative Electronics Topics (SCIENT2008), Japan, Osaka University, July 31-August 1/2008, Oral presentation (O2-5)
- [6] T. Matsukawa, R. Miyabara, H. Koga, Y. Takahashi, H. Umezawa, M. Yoshimura, S. Okada, I. Kawayama, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki
"Development of Organic NLO Materials for Terahertz-Wave Generation"
The International Union of Crystallography (IUCr2008), Japan, Osaka, August 23-31/2008, Poster presentation (P11.10.35(C517))
- [7] T. Matsukawa, H. Umezawa, K. Takeya, Y. Takahashi, M. Yoshimura, I. Kawayama, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, T. Sasaki, and Y. Mori
"Development of new organic nonlinear optical crystals for terahertz-wave generation"
Korea-Japan Joint Forum 2008 (KJF 2008), Japan, Chitose Institute of Science and Technology, October

23-25/2008, Poster presentation (P25-091)

[8] T. Matsukawa, H. Umezawa, K. Takeya, Y. Takahashi, M. Yoshimura, I. Kawayama, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki

“Terahertz waves generation from new organic ionic nonlinear optical crystal bis[1-methyl-4-{2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl}pridinium] terephthyanate (BDAS-TP)”

International Workshop on Optical Terahertz Science and Technology 2009 (OTST2009), USA, Santa Barbara, March 7-11/2009, Oral presentation (TuA2)

[9] T. Matsukawa, M. Yoshimura, K. Takeya, H. Umezawa, Y. Takahashi, I. Kawayama, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki

“Development of organic ionic nonlinear optical materials for terahertz-waves generation”

The 8th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO Pacific Rim 2009), China, Shanghai, August 30- September 3/2009, Oral presentation (TuG1-3)

[10] K. Sasai, T. Matsukawa, T. Tokiyama, Y. Takahashi, N. Mino, Y. Murai, K. Ina, M. Yoshimura, M. Abe, Y. Kitaoka, Y. Mori, S. Morita, T. Sasaki

“Solution Growth and Characterization of Organic Semiconductor Rubrene Single Crystal”

The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, Japan, Tohoku University, May 22-24/2008, Oral presentation (C-23PM-I-4B-7)

[11] R. Kinjo, K. Takeya, I. Kawayama, H. Murakami, T. Matsukawa, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, and M. Tonouchi

“Terahertz Time Domain Spectroscopy of Ferroelectric Materials with DAST Crystal as an Optical Source”

Student Conference on Innovative Electronics Topics (SCIENT2008), Japan, Osaka University, July31-August1/2008, Poster presentation (P-41)

[12] Y. Takemoto, B. Cruz, K. Takeya, S. K. Abu, I. Kawayama, H. Murakami, L. Ren, J. Kono, T. Matsukawa, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, and M. Tonouchi

“Terahertz Response of Aligned Carbon Nanotubes measured by a broadband THz-TDS system using a DAST emitter”

5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Japan, Osaka University, September 1-3/2009, Poster presentation

[13] M. Uchiyama, T. Matsukawa, Y. Takemoto, K. Takeya, M. Yoshimura, H. Umezawa, Y. Takahashi, I. Kawayama, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, Y. Mori, and T. Sasaki

“Development of DAST-Derivative Crystals for Broadband Terahertz-Wave Generation”

The International Workshop on Terahertz Technology 2009 (TeraTech '09), Japan, Osaka University Nakanoshima Center, November 30-December 3/2009, Poster presentation (2P-43)

[14] K. Takeya, Y. Takemoto, I. Kawayama, H. Murakami, T. Matsukawa, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y.

Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, and M. Tonouchi

“Narrow band terahertz emission from lithium ternary chalcopyrite crystals illuminated by 1560 nm femtosecond laser pulses”

The International Workshop on Terahertz Technology 2009 (TeraTech '09), Japan, Osaka University, November 30-December 3/2009, Poster presentation (2P-44)

[15] R. Kinjo, Y. Takemoto, I. Kawayama, H. Murakami, T. Matsukawa, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, and M. Tonouchi

“Observation of Strain Effects on Soft-Mode Frequency of SrTiO₃ Thin Films by Broadband Terahertz Time-Domain Spectroscopy”

The International Workshop on Terahertz Technology 2009 (TeraTech '09), Japan, Osaka University, November 30-December 3/2009, Poster presentation (2P-46)

[16] Y. Takemoto, K. Takeya, I. Kawayama, H. Murakami, T. Matsukawa, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, and M. Tonouchi

“Temperature dependence of a terahertz wave emission from a DAST crystal illuminated by a 1.56 μm fiber laser”

The International Workshop on Terahertz Technology 2009 (TeraTech '09), Japan, Osaka University, November 30-December 3/2009, Poster presentation (2P-47)

[17] S. Mizuno, S. Kim, I. Kawayama, H. Murakami, T. Matsukawa, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, and M. Tonouchi

“Construction of laser scanning THz imaging system”

The International Workshop on Terahertz Technology 2009 (TeraTech '09), Japan, Osaka University, November 30-December 3/2009, Poster presentation (2P-49)

[18] M. Yoshimura, T. Matsukawa, Y. Takemoto, K. Takeya, Y. Takahashi, H. Umezawa, S. Okada, M. Tonouchi, Y. Kitaoka, and Y. Mori

“New Organic Nonlinear Optical Crystal BDAS-TP for Terahertz Applications”
CLEO/QELS 2010, USA, California, May 16-21/2010 (Submitted)

[19] K. Takeya, Y. Takemoto, I. Kawayama, H. Murakami, T. Matsukawa, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori, T. Sasaki, and M. Tonouchi

“Terahertz Emission Coherent Phonon in Lithium Ternary Chalcopyrite Crystals Illuminated by Femtosecond Laser Pulses”

CLEO/QELS 2010, USA, California, May 16-21/2010 (Submitted)

国内会議発表

[1] 松川健, 峯野禎大, Zornita Glavcheva, 岡田修司, 谷内哲夫, 中西八郎, 安達宏昭, 森勇介, 吉村政志, 佐々木孝友

“スチルバゾリウム誘導体の単結晶作製”

平成 16 年春季 日本化学会第 85 回春季年会, 神奈川大学, 2005 年 3 月 28 日, 口頭発表 (3E1-06)

[2] 松川健, 峯野禎大, 岡田修司, 池田智, 岡田修司, 谷内哲夫, 中西八郎, 安達宏昭, 吉村政志, 森勇介, 佐々木孝友

“テラヘルツ波発生のための DAST 類縁体単結晶の作製”

平成 17 年秋季 第 66 回応用物理学会学術講演会, 徳島大学, 2005 年 9 月 8 日, ポスター発表 (8p-V-3)

[3] 松川健, 笹井謙一, 高橋義典, 美濃規央, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友

“溶液相からの高品質ルブレ単結晶成長を目指した溶媒種の検討”

平成 19 年秋季 第 68 回応用物理学会学術講演会, 北海道工業大学, 2007 年 9 月 4 日, ポスター発表 (4a-D-10)

[4] 松川健, 高橋義典, 宮原亮, 古賀寛規, 梅澤洋史, 川山巖, 吉村政志, 岡田修司, 斗内政吉, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友

“広帯域テラヘルツ波発生を目指した DAST 類縁体結晶の開発”

平成 20 年春季 第 55 回応用物理学会学術講演会, 日本大学理工学部, 2008 年 3 月 30 日, 口頭発表 (30p-ZH-1)

[5] 松川健, 内山雅仁, 梅澤洋人, 竹家啓, 高橋義典, 吉村政志, 川山巖, 岡田修司, 斗内政吉, 北岡康夫, 佐々木孝友, 森勇介

“広帯域・高出力テラヘルツ波発生のための新規非線形光学結晶の開発”

第 38 回結晶成長国内会議, 仙台, 2008 年 11 月 4-6 日, 口頭発表 (04aB06)

[6] 笹井謙一, 松川健, 高橋義典, 美濃規央, 村井裕典, 吉村政志, 阿部真之, 北岡康夫, 森勇介, 森田清三, 佐々木孝友

“溶液相からのルブレ単結晶育成と評価”

第 37 回結晶成長国内会議, 北海道大学, 2007 年 11 月 5 日, 口頭発表 (05pC06)

[7] 岡田悠悟, 竹谷純一, 中澤康浩, 宇野真由美, 時山司, 笹井謙一, 松川健, 高橋義典, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介

“ルブレ単結晶の低温熱輸送特性”

平成 20 年春季 日本物理学会, 北海道大学

[8] 吉村政志, 笹井謙一, 時山司, 松川健, 高橋義典, 富成征弘, 竹谷純一, 阿部真之, 北岡康夫, 森勇介, 森田清三, 佐々木孝友

“ルブレ単結晶の溶液成長とキャリア移動度評価”

平成 20 年秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会, 中部大学, 2008 年 9 月 5 日, 口頭発表 (5a-X-2)

[9] 竹本良章, 竹家啓, 川山巖, 村上博成, 泉谷悠介, 北岸恵子, 松川健, 高橋義典, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, 斗内政吉

“DAST 結晶を用いたテラヘルツ時間領域分光システムの性能評価”

平成 20 年秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会, 中部大学, 2008 年 9 月 2 日, 口頭発表 (2a-ZB-7)

[10] 竹家啓, 川山巖, 村上博成, 松川健, 高橋義典, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, 斗内政吉

“構造Ⅱ型ガスハイドレートの THz-TDS 測定”

平成 20 年秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会, 中部大学, 2008 年 9 月 4 日, 口頭発表 (4a-ZE-4)

[11] 金城隆平, 竹家啓, 川山巖, 村上博成, 松川健, 高橋義典, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, 斗内政吉

“DAST 結晶を光源として用いた誘電体薄膜のテラヘルツ時間領域分光”

平成 20 年秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会, 中部大学, 2008 年 9 月 4 日, 口頭発表 (4a-K-11)

[12] 笹井謙一, 時山司, 松川健, 高橋義典, 富成征弘, 吉村政志, 竹谷純一, 阿部真之, 北岡康夫, 森勇介, 森田清三, 佐々木孝友

“ルブレ単結晶の溶液成長と結晶性評価”

第 38 回結晶成長国内会議, 仙台, 2008 年 11 月 4-6 日, 口頭発表 (04aB03)

[13] 金城隆平, 竹家啓, 川山巖, 村上博成, 松川健, 高橋義典, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, 斗内政吉

“DAST 結晶を光源として用いたテラヘルツ時間領域分光法による誘電体薄膜の複素誘電率測定”

第 19 回光物性研究会, 大阪市立大学, 2008 年 12 月 5-6 日, ポスター発表 (IA-15)

[14] 水野将吏, 金鮮美, 川山巖, 村上博成, 松川健, 高橋義典, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, 斗内政吉

“レーザー走査型テラヘルツイメージングシステムの開発 (Ⅱ)”

平成 21 年度春季 第 56 回応用物理学会学術講演会, 筑波大学, 2009 年 3 月 30-4 月 2 日, ポスター発表 (30p-P1-16)

[15] 竹家啓, 川山巖, 村上博成, 松川健, 高橋義典, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, 斗内政吉

“カルコパイライト型非線形光学結晶からのテラヘルツ放射”

平成 21 年度春季 第 56 回応用物理学会学術講演会, 筑波大学, 2009 年 3 月 30-4 月 2 日, ポスター発表 (30p-P5-2)

[16] 金城隆平, 竹家啓, 川山巖, 村上博成, 松川健, 高橋義典, 吉村政志, 北岡康夫, 森勇介, 佐々木孝友, 張彩虹, 陳健, 斗内政吉

“DAST 結晶を光源として用いたテラヘルツ分光による誘電体薄膜の誘電物性計測”

第 26 回強誘電体応用会議, 京都, 2009 年 5 月 27 日, 口頭発表 (27-T-3)

[17] 内山雅仁・笹井謙一・松川健・吉村政志・高橋義典・山岸正和・富成征弘・中尾朗子・竹谷純一・北岡康夫・森勇介・佐々木孝友

“有機半導体材料ルブレンの結多形”

平成 21 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会、富山大学、2009 年 9 月 8-11 日、口頭発表 (8p-K-6)

[18] 竹本良章・竹家啓・川山巖・村上博成・松川健・高橋義典・吉村政志・北岡康夫・森勇介・佐々木孝友・斗内政吉

“DAST 結晶からの THz 波放射スペクトルの温度依存性”

平成 21 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会、富山大学、2009 年 9 月 8-11 日、口頭発表 (8a-M-11)

[19] 金城隆平・竹本良章・川山巖・村上博成・松川健・高橋義典・吉村政志・北岡康夫・森勇介・佐々木孝友・張彩虹・陳健・斗内政吉

“広帯域テラヘルツ時間領域分光法による SrTiO₃ 薄膜の歪み効果の観察”

平成 21 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会、富山大学、2009 年 9 月 8-11 日、口頭発表 (10a-L-8)

[20] 内山雅仁・笹井謙一・松川健・吉村政志・高橋義典・山岸正和・富成征弘・中尾朗子・竹谷純一・北岡康夫・森勇介・佐々木孝友

“ルブレンの結晶多形と構造解析に関する研究”

第 39 回結晶成長国内会議、名古屋大学、名古屋 2009 年 11 月 12-14 日、ポスター発表 (13PS13)

[21] 吉村政志・内山雅仁・山岸希・松川健・竹本良章・竹家啓・高橋義典・川山巖・梅澤洋史・岡田修司・斗内政吉・北岡康夫・森勇介・佐々木孝友

“スチルバゾリウム誘導体の新規合成・単結晶育成とテラヘルツ波発生への応用”

レーザー学会学術講演会第 30 回年次大会、大阪、2010 年 2 月 2-4 日、口頭発表 (F-3aV-3)

解説記事等

[1] 斗内政吉・鈴木正人・川山巖・村上博成・高橋義典・松川健・吉村政志・森勇介・北岡康夫・佐々木孝友

“有機非線形光学結晶を用いたフェムト秒光パルス励起テラヘルツ電磁波発生”

レーザー研究, 37 (2009) 355.

[2] 吉村政志・松川健・北岡康夫・森勇介・斗内政吉

“テラヘルツ波発生用非線形光学結晶の開発”

電子情報通信学会 信学技報, ED2009-173 (2009) 75.

受賞等

[1] T. Matsukawa, Y. Takahashi, R. Miyabara, H. Umezawa, S. Okada, H. Koga, M. Tonouchi, I. Kawayama, M. Yoshimura, Y. Kitaoka, Y. Mori and T. Sasaki

“Growth of DAST-derivative Crystals for Terahertz-Wave Generation”

First Global COE International Symposium on Electronics Devices Innovation (EDIS2008), Japan, Osaka University, January 21-22/2008, “Student Paper Awards”

[2] 松川健

“DAST 及び DAST 類縁体結晶を用いた新規 THz 波発生光源の開発”

第9回キャンパスベンチャーグランプリ OSAKA, 新技術部門 優秀賞, 2007年12月

