

Title	有機結晶成長
Author(s)	森, 勇介; 吉村, 政志; 佐々木, 孝友
Citation	大阪大学低温センターだより. 114 P.9-P.13
Issue Date	2001-04
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/5275
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

核発生制御による 高品質有機単結晶の新しい育成方法

工学研究科・森勇介、吉村政志、佐々木孝友（内線7707）

E-mail: mori @pwr.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

有機材料は、 π 結合に関与している電子が高速で動くため、高速応答や高感度が求められる情報通信用の光・電子デバイスとしては無機材料より遥かに優れた特性を示す。しかしながら、一方で有機材料は分子量が大きく、また分子間結合力が弱いために結晶化が難しいという問題がある。光・電子デバイスにおいて、有機材料の優れた特性を発揮するためには高品質単結晶が不可欠となることが多いことから、現在、実用化されている有機結晶はまだ出てきていない。

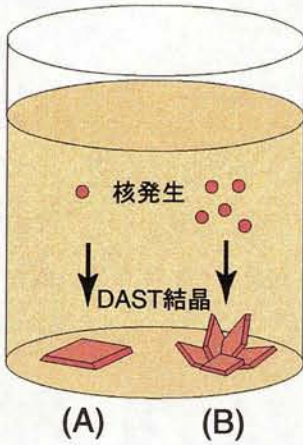
酸化物などの無機材料の場合、大型結晶が育成できる材料では、育成した結晶から種結晶を切り出し、そしてその種結晶から次の結晶育成が可能になるため、ある程度の高品質化ならば比較的容易に達成できる。一方、有機材料では大型結晶化が難しいため、育成した結晶から種結晶を得ることができない。そこで、有機材料の最も理想的な結晶成長とは、溶液中に成長の核となる高品質種結晶を析出させ、その種結晶を良い状態に保持したまま成長させることであるが、このような理想的な状況は実現されていなかった。

本稿では、4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate (DAST)とよばれる有機非線形光学材料の結晶成長において、斜面とレーザー光を用いた新しい核発生制御法を開発することで、理想に近い結晶育成状態を創り出せたので報告させていただく。

2. 斜面を用いて自然核発生した DAST 結晶を立てる

まず、DAST について紹介する。DAST は、大きな 2 次の非線形分子分極率を持つカチオンと、カウンターイオンによってイオン結合している材料であり、非線形光学定数は $d=290\text{pm/V}$ (@1542nm) であると報告されている。これらの、無機材料に比べて優れた非線形光学特性を利用して、超高速電界センサやテラヘルツ波発生素子などへの応用が期待されている。

従来、原材料を溶解した溶液中で核発生させるのは、温度を降下させることで過飽和度を大きくしていく方法がとられている。しかしながら、この方法では、自然核発生した結晶が育成容器の底や他の結晶と引っ付いたりするので、そのまま成長させても品質の悪い結晶しか得られない。例えば、DAST 結晶は (001) 面を最も大きな面とした平板状結晶になり易く、自然核発生した結晶は、殆どの場合容器の底と最も大きな面が接して成長するため (図 1(A)の状態)、容器底部から応力を受け、結晶欠陥が発生してしまう。また、自然核の発生位置は不確定であるために、近接して発生した結晶同士が付着し



- (A) (001)面が容器底部から応力を受け、結晶性が劣化
 (B) 近接の核が接触し、多結晶化する

図1 自然核発生した DAST 結晶の状態



- 理想的な育成状態**
 ((001)面が容器と非接触の状態で成長)

図2 理想的な DAST 結晶の状態

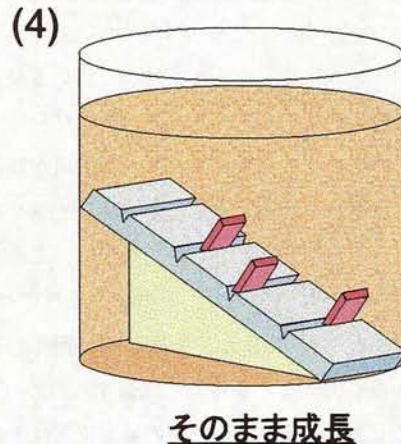
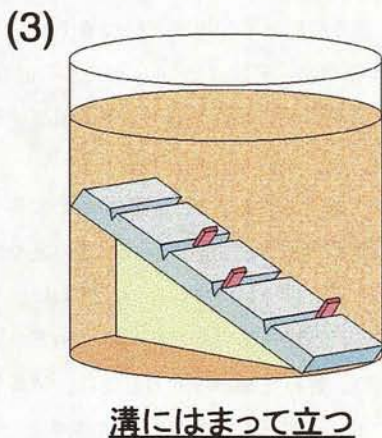
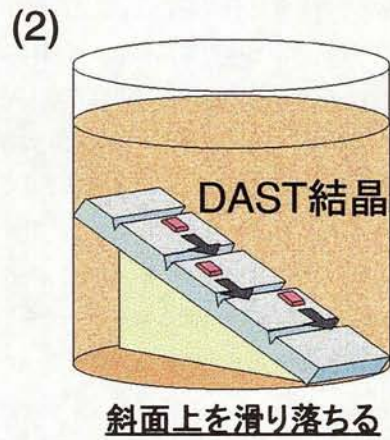
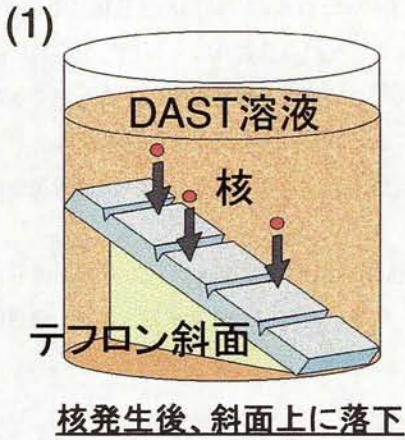


図3 Slope Nucleation (SN) 法

て多結晶化する可能性が高い(図1(B)の状態)。

理想的には図2のように、平板状結晶の最も大きな面(DASTでは(001)面)が容器に接触しないような状態、即ち結晶が立った状態で育成することが望まれる。実際に、自然核発生した結晶の中には偶然図2のような状態になり、そのまま成長した結晶も極わずかではあるが存在する。X線回折ロックングカーブ測定により結晶内の分子配向性を調べたところ、理想的な状態で成長したDAST結晶5サンプルにおいて(001)面から回折されたX線ピークの半値幅平均は39.0秒であり、これは同じ条件で(001)面を横にして成長した結晶5サンプルの半値幅平均108.2秒に比べて優れていた。

このような理想的な状態を人工的に創り出すのは結構難しい。筆者らは、溝を掘った斜面を利用することにより図2の理想的な核発生を実現できる新しい方法として、Slope Nucleation (SN)法を開発した。SN法の特徴は、通常の育成装置に、テフロン製の板を挿入する点であり、それ以外は自然核成長による育成と全く同じである。テフロンを使用する理由は他の物質が付着しにくいからである。一定間隔毎に特定の形状をした溝を彫ったテフロン板を溶液の入った育成容器内に斜めに設置した後、自然核成長による育成を行う。溶液中で発生した自然核は、斜面に落ちてゆく(図3(a))。その後、少し大きくなってから、重力によって斜面上を滑り落ちる(図3(b))。溝部に到達すると、滑り落ちている勢いで結晶が立つ(図3(c))。その後、その場で種結晶が成長する(図3(d))。以上がSN法の結晶成長過程である。

SN法には、斜面傾斜角、溝の深さ、溝の幅、溝間隔と多くのパラメータが存在する。例えば、斜面傾斜角が 20° でも溝部分に結晶を立たせることができるが、 30° 、 40° のものに比べて結晶が大きくなり滑り落ち始めない。これは、(001)面を横にして成長する状態が長くなるということを意味しており、それだけ結晶形状が悪くなる可能性が高くなる。逆に、角度を急にすることで、小さい結晶でも滑り落とすことが可能になるが、溝部分で結晶を安定に立たせることが難しくなる。従って、斜面傾斜角は緩やかすぎても、急すぎても駄目で、最適な斜面傾斜角は 30° 程度である。また、溝深さは $0.5\text{mm} \sim 1\text{mm}$ 、溝幅は $0.5\text{mm} \sim 1\text{mm}$ 、溝間隔は 5mm 程度が適当であった。自然核発生させるための溶液としては、メタノール 100ml に対してDAST 3.5g を加えたDAST溶液を 200ml を使用した。この時の飽和点は 43°C であり、自然核発生は 37°C 程度の時から起こった。

結晶性の評価としてはゲルマニウムを用いた4結晶モノクロメータX線回折装置によりDAST結晶(001)面のロックングカーブを測定した。測定に用いたサンプルは、SN法で育成した結晶、従来の自然核成長による育成で得たDAST結晶、及びSi(111)面であった。育成容器内にテフロン斜面を入れたこと以外は、条件(溶体量、濃度、温度降下速度などを同じとして自然核成長からDAST結晶育成を行い、各育成法につき、5サンプルずつを抽出して測定を行った。その結果を表1に示す。SN法で育成したDAST結晶の分子配向性を評価したところ、半値幅は $20.2 \sim 57.6$ 秒であり、従来法の半値幅 50

表1 DAST結晶とSi(111)の結晶性の比較

試料	自然核発生法で育成したDAST(001)	SN法で育成したDAST(001)	Si(111)
X線回折ロックングカーブ半値幅(秒)	50~130	20.2~57.6	10.4

～130秒よりも小さく、高品質結晶が得られていることが分かる。最も優れた半値幅を持つ DAST 結晶は、半値幅 20.2秒を示しており、Si (111)面で得られた値(10.4秒)の2倍程度の値であった [1]。

3. レーザー照射で強制的に核発生させる

この SN 法の問題は、まだ X 線回折ロックアップ半値幅が 20.2～57.6 秒とばらつくこと、及び一回の育成で得られた結晶のサイズがばらつくこと(図 4)である。また、電界センサーの特性を調べた結果、無機材料の 4 倍程度の感度は得られているが実用化には結晶内での感度分布の均一性を向上しなければならぬことが分かった。すなわち、DAST 結晶の実用化には、更に高品質で、品質とサイズの揃った DAST 結晶が一度により多く得られる方法を開発しなければならないのである。

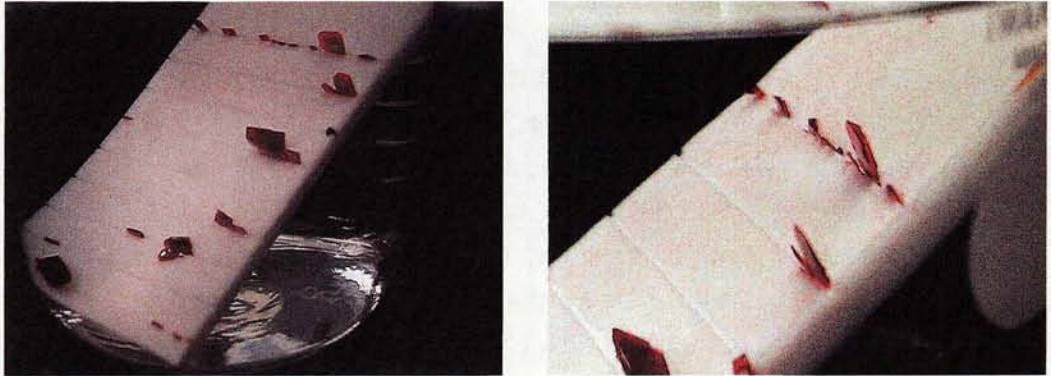


図 4 SN 法で育成した DAST 結晶

これまでの自然核発生法では、核発生をさせる駆動力は温度を降下させ過飽和度を大きくすることにより得られていた。この方法の問題点は、溶液がある程度高過飽和状態にならないと核発生しないため、核発生したあと高過飽和度に曝され急成長してしまうことである。また、核発生タイミングを制御できないため、結晶のサイズにばらつきがでてしまう。そこで筆者らは、通常は核発生しない低過飽和状態の溶液において所望のタイミングで強制的に核発生させる方法を開発することで、上記問題点の解決を試みた。

核発生の原理については様々な検討がなされているが、駆動力としては化学ポテンシャル(温度)、圧力、電界、機械的衝撃等が報告されている。今回、強制的に核発生させるための駆動力として、溶液へのレーザー照射を試みた。レーザーを用いた理由としては、密閉した容器の外から核発生位置を空間的に制御しながら核発生を引き起こせる可能性を秘めているからである。DAST 結晶の育成では、過飽和度を制御するために容器を密閉して溶媒(エタノール)の蒸発を最小限度に抑えることが必要となる。すなわち密閉した低過飽和溶液にレーザーを照射することにより、良質な結晶核を発生させることができれば、そのまま引き続き結晶成長速度を制御しながら育成することで高品質な結晶を得ることが期待できる。筆者らは、まずレーザー照射によって DAST 低過飽和溶液中において核発生が起こるかどうかが調べ、その次にレーザー照射を利用した DAST 結晶育成法の開発を行った。

本実験で用いたレーザーは Nd:YAG レーザーである。レーザー光の波長は基本波の 1064nm で、吸収

的に制御しながら核発生を引き起こせる可能性を秘めているからである。DAST 結晶の育成では、過飽和度を制御するために容器を密閉して溶媒(エタノール)の蒸発を最小限度に抑えることが必要となる。すなわち密閉した低過飽和溶液にレーザーを照射することにより、良質な結晶核を発生させることができれば、そのまま引き続き結晶成長速度を制御しながら育成することで高品質な結晶を得ることが期待できる。筆者らは、まずレーザー照射によって DAST 低過飽和溶液中において核発生が起こるかどうか調べ、その次にレーザー照射を利用した DAST 結晶育成法の開発を行った。

本実験で用いたレーザーは Nd:YAG レーザーである。レーザー光の波長は基本波の 1064nm で、吸収端 750nm の DAST は、この波長の光を十分透過する。従って光化学反応の影響はないと考えられる。レーザーを溶液に照射すると溶液に加わる強電界によってクラスター形成・核発生が促されるのであると推測すると、レーザー光の繰り返し周波数や照射時間等、レーザーを溶液へ照射する頻度を増やすほど核発生確率が上がると予測される。実際に、ピークパワー密度 100MW/cm² 程度のレーザー光を繰り返し周波数 10Hz・照射時間 10 分で溶液に照射したところ、通常自然核発生が起こらない条件において、数時間後に大量の核発生が確認された。また、過飽和が大きくなるにつれてレーザー入射から核発生までの時間が短くなった。しかしながらこのような照射条件では、自然核発生のとときと比較すると結晶析出までの時間は非常に短く、かつ析出した結晶は多結晶化していた。これはレーザー光を溶液に照射した時のパワーや繰り返し周波数が大き過ぎたためと考えられる。そこで、更にレーザー強度を半分程度に弱め、過飽和度も小さくした溶液にレーザー光を 1 ショットだけ照射したところ、3 日後に DAST 単結晶の析出が斜面上に確認された。この後、0.1℃/day の温度降下速度で 4 日間育成し、結晶性を評価したところ、X 線回折ロックンブグカーブ半値幅が 18.4 秒であった。これはこれまでで最も優れた値である。以上のことから、低過飽和度溶液においてレーザー照射により強制的に核を発生させ、斜面上に立たせて成長させてやるのが DAST 結晶の高品質化に有効であることが分かった。

4. まとめ

以上のように、斜面とレーザー光を用いて核発生制御を行うことにより、比較的簡単な方法で高品質有機単結晶を育成することができることを示した。特に、斜面を用いて結晶を立てる方法は、原理は簡単であるが、高品質結晶育成のキーポイントである。また、レーザー照射による核発生については、そのメカニズムはまだ良く分かっておらず、基礎的にも面白い現象であるので今後研究を進めていくつもりである。筆者らは、このような核発生制御により、DAST の他にも結構多くの有機材料の高品質単結晶化が出来るのではないかと考えている。

- [1] Y. Mori, Y. Takahashi, T. Iwai, M. Yoshimura, Y.K. Yap, T. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L1006.