



有機非線形光学材料の単結晶成長

上西 直太・上宮 崇文・山本 昭之

住友電気工業(株)新化学研究所 〒554 大阪市此花区島屋 1-1-3

1. はじめに

非線形光学材料は従来無機材料を中心に研究されてきたが、1979年に有機材料のMNA (2-methyl-4-nitro-aniline) が $d_{11}=250$ pm/V (LiNbO₃の約6倍)もの大きな2次の非線形光学定数を有していることが報告されて¹⁾以来、有機非線形光学材料の開発が盛んになった。

この後現在までに開発された有機材料は1000種を下らないと思われるが、このうち単結晶を用いて非線形光学定数を測定したものは約30例あまりであり、大半が多結晶を用いた粉末法²⁾により評価されているにすぎない。これは有機結晶の育成が難しく、測定可能な大きさ(数mm角以上)の単結晶が容易に得られないことが最大の原因である。

しかし、有機材料を用いた波長変換素子等の非線形デバイスの研究開発が進展し、結晶の屈折率・非線形光学定数の正確な測定が不可欠となるに及んで有機非線形光学材料の単結晶成長が本格的に行われ始めた。最近では10mm角以上の大型単結晶の成長も報告されるようになり正確な材料評価が進みつつある。

有機材料には、低分子・高分子・電荷移動錯体・分子塩等、さまざまなものがあり、それぞれに適した成長法が考えられているが、以下では最も成長例の多い低分子分子性結晶に限定し、その成長法について筆者らの研究結果もまじえて紹介することにする。

2. 有機非線形光学材料の特徴

結晶成長の点から見た有機材料は次のような特徴をもっており、成長を困難にする原因にもなっている。

- (1) 分子の形が複雑で分子間力が小さいため、成長速度が遅くかつ多結晶化しやすい
- (2) 分子および結晶の対称性が低いため、成長速度の異方性が大きく針状の単結晶になりやすい
- (3) 精製が難しく不純物の影響を受けやすい
- (4) 融点が低く蒸気圧が高い、また熱分解しやすい

(5) 成長法の違いにより結晶多形を示す場合がある単結晶の成長法として、一般に融液法、溶液法、気相法が用いられるが、とくに上記(4)、(5)をよく考慮して選択する必要がある。

3. 有機非線形光学材料の単結晶成長

3.1 融液法による単結晶成長

融液法は大型単結晶の成長に適しているものの、有機物では前項(3)、(4)の理由から成長報告は少ない。代表的なものとしてBenzil, MNA, PRA (3,5-dimethyl-1-(4-nitrophenyl)-pyrazole)が挙げられる。

BenzilはCzochralski法により直径15mm、長さ20mmの単結晶が育成され、X線トポグラフ法により結晶品質も調べられている³⁾。MNAは従来、熱分解のため融液成長は不可能と言われていたが、十分に精製した原料を用いて、ブリッジマン法により直径3mm、長さ5mmの単結晶が育成されている。またCzochralski法によっても成長が試みられているが、蒸発した融液が結晶表面や成長容器内の低温部に析出し単結晶は得られていない。融液の蒸発を防ぐためにLEC法も検討されているが、適当な液体封止材は見つかっていない⁴⁾。PRAは融液の熱分解もなく、ブリッジマン法により直径10mm、長さ10cmもの大型単結晶が得られており⁵⁾、注目されている。

3.2 溶液法による単結晶成長

融点以下の温度で成長可能でかつ有機材料が多く有機溶媒に可溶なことから、溶液法による結晶成長が最も広く行われている。ここではLAP (L-arginine phosphate monohydrate), *m*-CNB (meta-chloronitrobenzen), DAN (3-acetamido-4-dimethylaminonitrobenzen), NPPA (*N*-(5-nitro-2-pyridyl)-(s)-phenylalaninol)の成長例を紹介する。

LAPは波長変換用結晶としてレーザー核融合への応用研究が進んでいる。LAP水溶液に種子結晶を置き温度降下法により約60日で7×8×18cm³もの大型単結晶

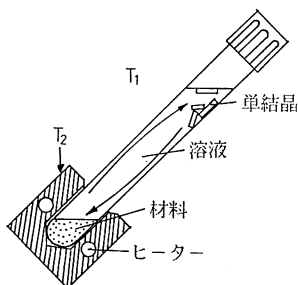


図1 熱拡散法による単結晶成長装置

が育成されている。また結晶中の水素を重水素化したDLAPも同様の方法により、 $1.5 \times 4.0 \times 4.5 \text{ cm}^3$ の大きさの単結晶が20日間で得られている⁴⁾。*m*-CNBは溶媒蒸発法により、アセトン溶液から成長を行っている。結晶の成長に伴い溶液の過飽和度が低下するという計算結果をもとに、成長速度が一定になるように溶媒の蒸発量を制御することで、大きさ $4.7 \times 3.0 \times 3.5 \text{ cm}^3$ の単結晶が得られている⁶⁾。DANは、溶液中に温度勾配を設け溶解度の差を利用して結晶を析出させる熱拡散法によって成長が行われている。この育成装置を図1に示す。32°Cの恒温槽中に置いたジメチルスルホキシド溶液の下部を加熱し、約2週間で $10 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$ の大きさの単結晶が育成されている⁷⁾。

溶液法は、結晶中への溶媒の混入、溶媒を変えると結晶構造が変わる(結晶多形)ことがある等の問題点を有しているものの、低温での成長が可能のため融液よりも転位・欠陥の少ない高品質の単結晶が得られている。そこでわれわれは、粉末法で大きな第2高調波発生が報告されているNPPAの単結晶成長を溶媒蒸発法で試みた。まずメタノール溶液から自然蒸発法により種子結晶を得た後、20°Cの飽和メタノール溶液中に種子結晶を吊りして、約1週間で $10 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ の大きさの単結晶を成長させた(図2)。この単結晶を用いて2次の非線形光学定数を測定し、 $d_{21} = 35 \text{ pm/V}$ の結果を得た⁸⁾。

3.3 気相法による結晶成長

気相法は、融液法や溶液法と異なりドライプロセスであるため最も高品質の単結晶が得られる。しかし結晶は薄片状になるため、大型の単結晶を育成するには不適當である。また成長方位の制御が困難なため、得られた結晶では非線形光学定数の測定ができない場合がある。成長例は非常に少ないが、MNAを1気圧の窒素雰囲気中120°Cで粉末を加熱・昇華させ、10日間で長さ5 mm、厚さ50 μm の単結晶を成長させた報告がある⁹⁾。

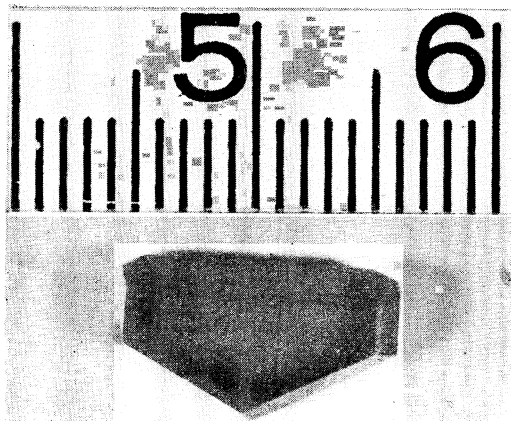


図2 育成したNPPA単結晶

4. ま と め

有機材料は無機材料と比較して材料設計の自由度がきわめて大きい。これは有機材料の優位性である半面、開発する材料の的を絞ることが困難になり、ややもすると手当たりしだいに材料を合成しあとは運を天にまかせる的な風潮があったことは否めない。

しかし最近では、有機分子のもつ大きな非線形性を最大限に発揮させるため、結晶内での分子配列を制御する、いわゆるクリスタルエンジニアリングの研究が進みつつあり、種々の分子骨格あるいは官能基の結晶構造に及ぼす影響に関する基礎データの蓄積が強く望まれている。このためには単結晶のX線構造解析が不可欠であり、単結晶成長のもつ意味は非常に大きなものである。

文 献

- 1) B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch and J. L. Bernstein: *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 2523.
- 2) S. K. Kurtz and T. T. Perry: *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 3798.
- 3) J. Bleay, R. M. Hooper, R. S. Narang and J. N. Sherwood: *J. Crystal Growth*, **43** (1978) 589.
- 4) 日本結晶成長学会誌, **16** (1) 「有機結晶」特集号 (1989).
- 5) 岡崎洋二, 原田明憲, 神山宏二, 岡崎正樹, 久保寺征一, 福永宏雄, 梅垣真祐: 第36回応用物理学会講演予稿集第1分冊 (1989) p. 197.
- 6) 松岡正邦, 上田龍二: *材料技術*, **4** (1986) 341.
- 7) H. Arend, R. Perret, H. Wuest and P. Kerkoc: *J. Crystal Growth*, **74** (1986) 321.
- 8) T. Uemiyama, N. Uenishi, Y. Shimizu, T. Yoneyama and K. Nakatsu: *M. Cryst. Liq. Cryst.*, to be published.
- 9) 佐々木敬介, 木下岳二, 唐沢直樹: *電子通信学会論文誌*, **67-C** (1984) 722.

(1989年9月12日受理)