分子線エピタキシー法でKBr、雲母基板上に作製した バナジルフタロシアニン単結晶の評価

正員 前田昭徳 (愛知工業大学) 正員 古橋秀夫 (愛知工業大学)
非会員 吉川俊夫 (愛知工業大学) 正員 内田悦行 (愛知工業大学)
正員 小嶋憲三 (愛知工業大学) 正員 大橋朝夫 (愛知工業大学)
正員 落合鎮康 (愛知工業大学) 正員 家田正之 (愛知工業大学)
正員 水谷照吉 (名古屋大学・工学部)

Characterization of Vanadyl-Phthalocyanine Single Crystal Films Grown
on KBr and Muscovite Mica by Molecular Beam Epitaxy

A. Maeda, H. Furuhashi, T. Yoshikawa, Y. Uchida, K. Kojima, A. Ohashi, S. Ochiai,
M. Ieda (Aichi Institute of Technology) and T. Mizutani (Nagoya University)

Vanadyl phthalocyanine (VOPc) thin films were prepared with molecular beam epitaxy (MBE) technique on KBr (100) and muscovite substrates. Their morphologies are discussed with their scanning electron microscopy (SEM) images and UV/VIS spectra. The VOPc thin film on a muscovite substrate forms phase I at substrate temperature (T_s): 100°C and forms phase II (triclinic structure) at T_s : 200°C and T_s : 300°C.

The VOPc thin film deposited for 60 minutes at T_s : 80°C on a KBr (100) substrate composes of unidirectionally-oriented single crystals. The UV/VIS spectrum shows the absorption peaks at about 680 and 780nm. This indicates that the VOPc thin film has a bulk monoclinic phase. The crystals prepared at T_s : 150°C are larger than those at T_s : 100°C and have an absorption peak at 780nm and a shoulder at 810nm. This means that the VOPc thin film on a KBr (100) surface is a composite film of monoclinic and epitaxial growth crystals. At T_s : 200°C, the average size of crystals is about $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$. The crystal has an absorption peak at 810nm. The film is dominated by epitaxially-grown crystals. The VOPc film prepared with MBE method is dominated by epitaxially-grown crystals with increasing T_s . This means that molecules on KBr surface can migrate with increasing T_s to form epitaxially-grown crystals.

キーワード: MBE、エピタキシー成長、バナジルフタロシアニン、VOPc単結晶

1. まえがき

バナジルフタロシアニン (VOPc) 薄膜は光スイッチ、増幅、変調、記憶などの光素子として応用可能である。近年、VOPc 薄膜がMBE法によってアルカリハライド、ガラス基板上に作製された。多くの研究者によって、KBr 基板上に作製されたVOPc 薄膜は所定の条件下でエピタキシャル成長することが報告された。ガラス上に作製されたVOPc 薄膜は100°C以上の熱処理で相Iから相II (三斜晶系) に相転移することが報告された [1]。KBr (100) 基板上に作製されたVOPc 薄膜は $3 \times 3 R 45^\circ$ タイプの平方格子を形成する [2]。MBE法によってNaCl (100) 基板上に堆積されたAlPcCl (クロロアルミニウムフタロシアニン) 薄膜は

三斜晶の結晶相を形成する。その相は $\sqrt{13} \times \sqrt{13} \pm R 11^\circ$ をもつ二軸配向された三斜晶相であることが見いだされた。AlPcCl/KClとAlPcCl/KBrはKCl上 $\sqrt{10} \times \sqrt{10} \pm R 27^\circ$ 、KBr上 $\sqrt{10} \times \sqrt{10} \pm R 27^\circ$ の二軸配向三斜晶相を形成する。VOPc/KIの相は $3 \times 3 R 45^\circ$ の一軸配向三斜晶を形成する。VOPc/KClの相は $\sqrt{10} \times \sqrt{10} \pm R 27^\circ$ の二軸配向三斜晶相を形成する [3]。Hoshi等はUV/VISスペクトルによってKBr (100) 面上にエピタキシャル成長されたVOPc 薄膜の膜厚依存性を検討し、約80nmより厚い膜と薄い膜の間に構造的な次の違いを指摘した。VOPc 薄膜が80nm以下でエピタキシャル成長し、80nm以上ではエピタキシャル成長しなかった。エピタキシャル成長した薄膜は二次高調波を

発生する[4]。それゆえ、エピタキシャル成長薄膜は二次高調波発生に重要である。他方、ガラス基板上に真空蒸着法で作製されたVOPc薄膜が熱処理されたとき、薄膜の吸収スペクトルが長波長側へシフトし、薄膜は相転移を生ずる。相転移した薄膜の三次の非線形感受率： $\chi^{(3)}$ が熱処理前より2～5倍増大した。その薄膜構造は三斜晶を形成する[1]。

基板の材質により、基板上に作製されたVOPc薄膜は多様な結晶成長をすることが理解される。しかしながら、アルカリハライド系基板材料をもちいたVOPc薄膜の作製については、基板温度が80℃以下の条件であり、80℃以上の条件で作製されたVOPc薄膜の形態評価については、行われていないのが現状である。雲母基板については、雲母基板上にVOPc薄膜を作製し、薄膜の形態、結晶評価を行なった論文は見当たらない。また、雲母基板、ガラス基板上に作製されたVOPc薄膜が相I、相IIの相構造を有する。相IIは相Iに比し2～5倍の三次非線形光学定数を示す。本文中に記載したように、ガラス基板上に比し雲母基板上に大きなVOPc単結晶を作製することができ、三次非線形光学強度が試料の膜厚に比例することから、大きな三次非線形光学定数を持つことが期待される。

本研究は光学応用への基礎研究であり、非線形光学材料へのレーザ光入力に対する出力の二次、三次高調波発生が膜厚の二乗に比例することから、大きなVOPc単結晶を作製することが重要である。本研究では、分子線エピタキシー(MBE)装置により二次、三次非線形定数の大きいバナジルフタロシアニン単結晶をKBr、雲母基板上に作製し、その形態、結晶評価および単結晶の大形化を検討した。熱安定性に優れたバナジルフタロシアニン単結晶をX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)による結晶構造の評価、紫外・可視吸収スペクトル(UV/VIS)、FT-IRスペクトルによる結晶形態評価から、雲母基板上に作製されたVOPc薄膜が基板温度により、相Iから相II(三斜晶相)へ相転移することを、190℃の高温基板で、ガラス基板に比し大きな単結晶が作製できること示した。またKBr基板上に作製されたVOPc薄膜が所定の基板温度条件でエピタキシャル成長していることを示した。単結晶のサイズについては、1×1×0.1μmの単結晶作製に成功している。

図1 VOPc分子の分子構造
Fig. 1 Molecular structure of VOPc.

2. 試料と実験方法

試料としては、バナジルフタロシアニン(VOPc)を用い、その分子構造を図1に示す。分子の長径が1.4 nm、高さ0.20 nmの傘型の形状をしている。分子線エピタキシー装置の概略は試料挿入用容器、蒸着用容器、クヌーセン・セル、基板ホルダーから構成されている。真空度は 10^{-8} Pa程度である。試料はクヌーセン・セルに挿入し、真空中で予備加熱温度300℃で2時間予備加熱された。雲母、KBr基板は使用直前に10×10×0.5 mmに劈開し、基板装着箇所に装着し、真空中150℃で1時間予備加熱を行なった。雲母基板とガラス基板上への蒸着条件を表1と2に、KBr基板への蒸着条件を表3に示す。ここで蒸着源温度： T_e 、基板温度： T_s 、蒸着時間： t 、膜厚： d である。

表1：雲母基板上の各試料の蒸着条件

Table 1. Evaporating conditions of samples on muscovite substrate.

	$T_e(^{\circ}\text{C})$	$T_s(^{\circ}\text{C})$	t (分)	d (nm)
試料 1	300	100	60	20
試料 2	300	200	190	—
試料 3	300	300	240	—

表2：Glass基板上の試料の蒸着条件

Table 2. Evaporating conditions of sample on glass substrate.

	$T_e(^{\circ}\text{C})$	$T_s(^{\circ}\text{C})$	t (分)	d (nm)
試料 2-G	300	200	190	—

表3：KBr基板上の各試料の蒸着条件

Table 3. Evaporating conditions of samples on KBr substrate.

	$T_e(^{\circ}\text{C})$	$T_s(^{\circ}\text{C})$	t (分)	d (nm)
試料 4	300	80	10	15
試料 5	300	80	60	40
試料 6	300	80	120	80
試料 7	300	150	10	—
試料 8	300	150	60	—
試料 9	300	150	120	—
試料 10	300	200	10	—
試料 11	300	200	60	—
試料 12	300	200	120	—
試料 13	300	250	10	—
試料 14	300	250	60	—
試料 15	300	250	120	—

3. 実験結果と検討

<3. 1> 雲母基板上に作製されたVOPc薄膜

図2は試料1のSEM像を示す。VOPc薄膜は微結晶よりなる連続膜を形成する。

図3は雲母基板上に作製された各試料のUV/VISスペクトルを示す。試料1は680nm、740nm、810nmにそれぞれ吸収ピークを示す。

Griffiths等によれば、100°Cのガラス基板に作製されたVOPc薄膜は680nm、725nm、815nmに吸収ピークを示す[5]。それらのピークは雲母基板上に作製された試料1のVOPc薄膜の吸収ピークとよく一致する。これは680nmと740nmの吸収ピークがVOPc薄膜中の相Iに関係することを示唆する。

図2 試料1のSEM像
Fig.2 SEM image of sample 1.

図3 雲母基板上に作製された各試料のUV/VISスペクトル

Fig.3 UV/VIS spectra of samples produced on muscovite substrate.

図4 相I、相IIの相構造
Fig.4 Phase structures of Phase I and phase II

810nmの吸収ピークは相IIに対応する。相IIは雲母基板上に堆積されたVOPc薄膜中の三斜晶構造からなる。雲母基板上に堆積されたVOPc薄膜の相I、相IIに関するピークの帰属について、相I、相IIの相構造を図4に示す[6]。

図5は小角散乱XRD装置で測定された試料1、2、3のXRDスペクトルを示す。雲母単独のXRDスペクトルには、 2θ : 8.83、17.68、26.85°の回折ピークが存在するが 2θ : 7.5°の回折ピークは雲母単独のXRDスペクトルには、存在しない。したがって、 2θ : 7.5°の回折ピークは雲母基板上に堆積されたVOPc薄膜に関係する。これは相I、相IIがb軸方向に12Åの間隔で雲母基板上に堆積することを意味する。試料1のUV/VIS吸収スペクトルが680nmと740nmに吸収ピークを示すこと、Griffiths等によれば、室温のガラス基板に作製されたVOPc薄膜中の分子が相Iではガラス基板に平行配向していることを示したことから、雲母基板上のVOPc薄膜中の相Iでは、分子が12Åの間隔で基板に平行配向していることを示唆する。他方、相IIは三斜晶構造をとることが指摘されており、VOPc単結晶の三斜晶は a : 12.03、 b : 12.571、 c : 8.90Å、 α : 96.04、 β : 94.80、 γ : 68.20°を持つ[7]。これは、VOPc粉末のXRDパターンと比較することにより、 2θ : 7.5°の回折ピークを雲母基板上のVOPc結晶の(010)面からの回折ピークに帰属させることができる。したがってVOPc単結晶の三斜晶の b : 12.571と比較的よい一致を示す。それゆえ、雲母基板上

のVOPc薄膜中の相IIでは、分子が基板上に12Åの間隔で存在するが分子間の重なりが存在し、相Iに比し相IIの格子の分子密度が異なること、さらに分子が基板に平行配向していることが示唆される。

図6は試料2のSEM像を示す。ニードルタイプの結晶が観察される。ニードルタイプの結晶は三軸配向を示す。図3の試料2のUV/VISスペクトルはQバンド領域の吸収ピークが810nmから850nmへシフトすることを示す。図5の試料2の $2\theta: 7.5^\circ$ における回折ピークは試料1より大きいこと、さらに、ニードルタイプの結晶が試料1より成長していることから、試料2が試料1の吸収ピークに比し高長波側へシフトすることは格子のパッキング密度（三斜晶相の増加）に起因しているかもしれない。

図5 小角散乱XRD装置で測定された試料1、2、3のXRDスペクトル

Fig.5 XRD spectra of sample 1, 2 and 3 measured by small scattered XRD equipment.

図6 試料2のSEM像
Fig.6 SEM image of sample 2.

図7 試料2-GのSEM像
Fig.7 SEM image of sample 2-G.

図6の試料2と図7の試料2-GのSEM像から、雲母基板上のVOPc単結晶が大きく、配向性にすぐれていることが分かる。これは雲母基板上的大きなVOPc単結晶から、大きな三次非線形光学強度を生ずることを示唆する。

図8は試料3のSEM像を示す。多くのニードル結晶が観察される。図3の試料3におけるUV/VISスペクトルはQバンド帯で850nmの吸収ピークを示す。これはニードル結晶が試料2と同じ構造をもつことを意味する。図3は、試料3のXRDスペクトルの $2\theta: 7.5^\circ$ でのピーク強度が試料2の強度より小さいことを示す。これは、試料2に比し試料3で雲母基板上的単結晶が成長していることから、 $2\theta: 7.5^\circ$ の回折ピークが試料2に比し試料3で増大することが考えられるが、試料2と試料3のXRDスペクトルの測定において、試料の配置を変えることにより、 $2\theta: 7.5^\circ$ の回折ピークが増減する。これは基板上的単結晶の密度が均一でないことを意味する。この不均一により、試料2と3の間の $2\theta:$

図8 試料3のSEM像
Fig.8 SEM image of sample 3.

7. 5°における回折ピーク強度が試料2に比し試料3で小さくなっていることが考えられる。以上の結果から、雲母基板上に作製されたVOPc薄膜の基板温度と蒸着時間を変えることにより、Ts:100°C, t:60分で相Iが支配的なVOPc微結晶よりなる連続膜が形成される。Ts:200°C, t:190分で作製されたVOPc薄膜では、相IIが支配的な単結晶よりなる不連続膜を形成する。Ts:300°C, t:240分では、Ts:200°C, t:190分に比しVOPc単結晶の成長が促進される。これらは、三次非線形光学強度が非線形光学材料の膜厚の二乗に比例することを考慮すると、図6と図7の比較からVOPc/ガラスに比しVOPc/雲母が配向性に優れ、比較的大きな単結晶が得られることから、大きな三次非線形光学強度を持つことが期待される。

<3. 2> KBr基板上に堆積されたVOPc薄膜

図9はVOPc粉末(A)、KBr単独(V)、試料4(D)のXRDスペクトルを示す。KBr単独(V)、試料4(D)のXRDスペクトルには、VOPc粉末(A)

図9 VOPc粉末(A)、KBr単独(V)、試料4(D)のXRDスペクトル

Fig.9 XRD spectra of VOPc powder, KBr alone and sample 4.

には存在しない $2\theta : 27^\circ$ に回折ピークが存在する。さらに、試料4(D)のピーク回折強度がKBr単独に比し強い。これはVOPc分子が0.33nmの間隔でc軸方向に堆積することを意味する。前述したように、VOPc分子の長径を考慮すると、KBr上のVOPc分子が基板に平行に配向することを意味する[2-3]。試料5~12のXRDスペクトルについても、試料4のXRDスペクトルと同様なパターンが観測される。このことから、KBr上に作製されたVOPc単結晶中のVOPc分子が基板に平行配向していることが示唆される。

図10は試料4のSEM像を示す。薄膜が微結晶よりなる連続膜であることを示す。

図11は試料5、8、12、14のFT-IRスペクトルを示す。FT-IRスペクトルは、試料に赤外線ビームが垂直に入射するように配置し、測定された。VOPc分

図10 試料4のSEM像

Fig.10 SEM image of sample 4.

子のV-Oの伸縮振動が 1000 cm^{-1} に存在する。いずれの条件で作製された試料のFT-IRスペクトルも波数 1000 cm^{-1} で吸収ピークを示さず、VOPc分子が基板に平行配向していることを意味する。

図11 試料5、8、12、14のFT-IRスペクトル

Fig.11 FT-IR spectra of sample 5, 8, 12 and 14.

図12に試料4、5、6のUV/VISスペクトルを示す。試料4は810nmの吸収の最大を示すことから、薄膜がエピタキシャル成長していることが理解される[4]。KBr基板上堆積されたVOPc薄膜のUV/VISスペクトルの810nmの帰属について、13図にKBr基板上に堆積された単一平方格子($3 \times 3 \text{ R } 45^\circ$)を示す

図 12 試料 4、5、6 の UV/VIS スペクトル

Fig. 12 UV/VIS spectra of sample 4, 5 and 6.

図 13 KBr 基板上に堆積された単一平方格子 ($3 \times 3 R 45^\circ$)

Fig. 13 Single square lattice on KBr.

図 14 単斜晶構造のモデル図

Fig. 14 Schematic Model of monoclinic structure.

[8]。試料 5 の UV/VIS スペクトルは Q バンド帯に 780 nm に吸収の最大を示す。これは単斜晶の成長を示唆する [4]。KBr 基板上に堆積された VOPc 薄膜の UV/VIS スペクトルの 780 nm の帰属について、図 14 に単斜晶の構造を示す [9]。

図 15 試料 5 の SEM 像

Fig. 15 SEM image of sample 5.

図 15 は試料 5 の SEM 像を示す。膜の微結晶が成長し、不連続性膜であることを示す。微結晶が試料 4 に比し大きくなる。これは長時間蒸着により、基板上的 VOPc 分子が分子間力により結晶成長を促進していると考えられる。

図 16 は試料 6 の SEM 像を示す。微結晶の成長がさらに進んでいることが解る。図 12 より、試料 5 と試料 6 の UV/VIS スペクトルが同一パターンを示すことから、試料 5 と試料 6 は単斜晶が支配的であることを示す。

図 16 試料 6 の SEM 像

Fig. 16 SEM image of sample 6.

図 17 は試料 7 の SEM 像を示す。基板温度 80°C に比し単結晶が成長し、不連続膜を形成するが配列には規則性が認められない。

図 18 は試料 7、8、9 の UV/VIS スペクトルを示す。試料 7 の UV/VIS スペクトルは 780 nm に吸収

のピークを、 810 nm に吸収の肩を示す。これは試料7の結晶が単斜晶とエピタキシャル成長した結晶で形成されていることを示す。これはKBr基板上にVOPc分子の初期的堆積過程が基板のクーロン力に依存し、結晶の成長に伴い基板のクーロン力が弱まり、分子間力と熱エネルギーの相互作用により分子が堆積し、基板と分子間でミスフィットをするため単斜晶の結晶形態をとると考えられる。

図17 試料7のSEM像
Fig.17 SEM image of sample 7.

図18 試料7、8、9のUV/VIS
スペクトル

Fig.18 UV/VIS spectra of sample 7, 8 and 9.

図19は試料8のSEM像を示す。各結晶が $0.2\mu\text{m}$ 平方に成長し、一軸に配列していることを示す。蒸着時間が試料7に比し長いことから、結晶境界が明確に現われており、結晶形状が $3\times 3R45^\circ$ を示し、エピタキシャル成長していることを示唆している。図18から、試料8については、 780 nm に吸収のピーク、 810 nm に肩を示す。ピークと肩の比が試料7の1.6倍に増加している。これは長時間蒸着による分子移動により、単斜晶が一部エ

ピタキシャル成長するためと考えられる。

図20は試料9のSEM像を示す。 $0.5\mu\text{m}$ 平方程度

図19 試料8のSEM像
Fig.19 SEM image of sample 8.

図20 試料9のSEM像
Fig.20 SEM image of sample 9.

図21 試料10のSEM像
Fig.21 SEM image of sample 10.

の結晶が形成され、一軸配列に乱れが観察される。配列の乱れについては、結晶の基板面方向への成長が境界によって乱されるためと考えられる。図18の試料9の吸収ピークと肩の比が試料8と同程度であることから、結晶成長が試料8と同様な過程であると考えられる。

図21は試料10のSEM像を示す。0.2 μm 平方程度の種結晶が離散的に存在し、配列に規則性が見られない。200°Cの基板温度であることから、基板上的分子移動速度が速く、種結晶の成長が離散的に生ずると考えられる。

図22は試料10、11、12のUV/VISスペクトルを示す。試料10の実線は810 nmの吸収が支配的であることを示す。これは種結晶がエピタキシャル成長していることを示す。

図22 試料10、11、12のUV/VISスペクトル

Fig.22 UV/VIS spectra of sample 10, 11 and 12.

図23 試料11のSEM像
Fig.23 SEM image of sample 11.

図23は試料11のSEM像を示す。単結晶の大きさが $1 \times 1 \times 0.1 \mu\text{m}$ に成長し $3 \times 3 R 45^\circ$ タイプの結晶形状を示す。膜厚はAFM像から見積られた。分子移動に伴い基板と分子のミスフィットがなくなり、エピタキシャル成長していることを示す。さらに、図22の試料11から、810 nmの吸収が支配的であることを示す。これは試料11の単結晶がエピタキシャル成長していることを示す。図24は試料11のAFM像を示す。上述したように試料11の膜厚が試料11のAFM像から見積もられた。

図24 試料11のAFM像

Fig.24 AFM image of sample 11.

図25は試料12のSEM像を示す。結晶と結晶間境界よりなる膜形状を示す。図22の試料12から、810 nmの吸収が消え、780 nmの吸収が支配的であることが分かる。蒸着時間が120分であることから、試料11に比し結晶の基板面方向への成長が促進され、単結晶と単結晶の結晶間境界で単結晶の成長が抑制され、単結晶が歪をうけることが考えられる。これが基板と分子のミスフィットを生ずる原因となり、780 nmの吸収が支配的になり、単斜晶の結晶成長を生ずると考えられる。

図25 試料12のSEM像
Fig.25 SEM image of sample 12.

図26は試料13のSEM像を示す。結晶は $1\mu\text{m}$ 平方程度に成長し、単結晶が離散的に存在し、試料12に比し基板温度が高いため、基板上的分子移動が容易で、単結晶が $1\mu\text{m}$ 平方程度に成長している原因と考えられる。

図26 試料13のSEM像
Fig.26 SEM image of sample 13.

図27は試料13、14、15の各UV/VISスペクトルを示す。図27の試料13から、 810nm の吸収が支配的であることが解る。短時間蒸着であれば、基板温度

図27 試料13、14、15の各UV/VIS
スペクトル

Fig.27 UV/VIS spectra of sample 13, 14 and 15.

250°C でもエピタキシャル成長させることができることが理解される。

図28は試料14のSEM像を示す。単結晶がルーフライク形状を示し、サイズが $2\times 1\times 0.15\mu\text{m}$ である。

単結晶タイプは $3\times 3R45^\circ$ を示す。図27の試料14は 780nm の吸収ピークが消え、約 830nm に吸収のピークを示す。これはエピタキシャル成長が乱されたことに原因する可能性と相転移が考えられる。さらに、Bバンドの吸収のピークを示す波長が高波長側にシフトし、エピタキシャル成長が高温基板(250°C)の影響を受けていることを示す。

図28 試料14のSEM像
Fig. 28 SEM image of sample 14.

図29は試料15のSEM像を示す。単結晶がルーフライク形状を示し、サイズが $1.2\times 1.2\times 0.25\mu\text{m}$ である。単結晶タイプは $3\times 3R45^\circ$ を示す。

図27から、 860nm に吸収のピークが存在し、前述の議論を考慮すると、エピタキシャル成長が多少乱されている可能性と相転移が考えられる。FT-IR、XRDの結果から、分子が基板に $3.3\text{\AA}$ の間隔で堆積していること、結晶形状は $3\times 3R45^\circ$ タイプであることから、相転移にもとづく吸収ピークのシフトが考えられる。

図29 試料15のSEM像
Fig.29 SEM image of sample 15.

図30に示すように、 $T_s:80^\circ\text{C}$ では $t:10$ 分でVOPc薄

膜がエピタキシー成長し、長時間蒸着では単斜晶構造で成長する。Ts:150°Cではt:10分で準エピタキシー成長し、t:60, 120分では、基板の温度による分子運動により、基板とのミスフィットが小さくなりエピタキシー成長に近づく。Ts:200°Cではt:10, 60分でエピタキシー成長し、t:120分では、基板の温度による基板上的分子移動により、基板面

図30 VOPc 薄膜の結晶構造の蒸着温度に対する蒸着時間

Fig.30 Evaporating temperature vs. evaporating time of crystal structure of VOPc thin films

分子のミスフィットが生じ、VOPc 薄膜が単斜晶構造に成長する。Ts:250°Cでは、t:10分でエピタキシー成長し、t:60, 120分では、基板の温度による分子移動により、基板面と分子のミスフィットが生じ、VOPc 単結晶の相転移が生ずることが示唆される。

4. むすび

(1) 雲母基板上的の基板温度により、基板上に作製されたVOPc 薄膜が相I (Ts:100°C)、相II (Ts:200°C、300°C)を形成することを示した。

(2) KBr基板上にTs:80°C、t:10(分)で作製されたVOPc 薄膜のSEMとUV/VIS測定から、薄膜がエピタキシャル成長していることを示した。

(3) KBr基板温度が80°Cでも、蒸着時間が60分、120分になると単斜晶の結晶成長になることを示した。

(4) KBr基板温度Ts:200°C、t:60分では、基板温度が高いことから基板上的のVOPc分子が移動し、エピタキシャル成長された結晶を形成することを示した。

(平成9年4月24日受付, 平成9年11月25日再受付)

文献

- (1) M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, A. F. Garito

- and H. Sasabe: "Phases and Third-Order Optical Nonlinearities in Tetravalent Metallophthalocyanine Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 8B, L1486~1488 (1991)
- (2) H. Tada, K. Saikai and A. Koma: "Preparation and Characterization of Vanadyl-Phthalocyanine Ultrathin Films Grown on KBr and KCl by Molecular Beam Epitaxy", Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 2B, L306~L308 (1991)
- (3) H. Hoshi and Y. Maruyama: "Epitaxial Growth of Chloroaluminum and Vanadyl Phthalocyanine Films on Alkali Halide Single Crystals by the Molecular-Beam-Epitaxy Technique", J. Appl. Phys. **69**, 5, 3049~3052 (1991)
- (4) H. Hoshi, K. Hamamoto, T. Yamada, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, S. Fang, K. Kohama and Y. Maruyama: "Dependence of the Epitaxial Structure of Vanadyl Phthalocyanine Film", Jpn. J. Appl. Phys., **33**, L1555~L1558 (1994)
- (5) C. H. Griffiths, M. S. Walker and P. Goldstein: "Polymorphism in Vanadyl Phthalocyanine", Mol. Cryst. Liq. Cryst., **33**, 149~170 (1976)
- (6) 雀部 博之: 「有機フォトリソグラフィ」、アグネス承風社、97~98 (平成7-3)
- (7) F. Ziolo and C. H. Griffiths: "Crystal Structure of Vanadyl Phthalocyanine, Phase II", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2300~2302 (1980)
- (8) T. Morioka, H. Tada and A. Koma: "Alternate heteroepitaxial growth of vanadyl- and chloroaluminum-phthalocyanine on KBr and KCl", J. Appl. Phys., **73**, 2207~2213 (1993)
- (9) Y. Ueda, H. Yamaguchi and M. Ashida: "Structure and Properties of Titanyl Phthalocyanine Film Vapor-deposited on Alkali Halides" Proc. 2nd Int. Symp. Chemistry of Functional Dys, **2**, 258~263 (1992)

前田 昭徳 (正員) 1942年7月16日生まれ。昭和

46年3月愛知工業大学大学院工学研究科修士課程修了。同年愛知工業大学電気学科助手。真空蒸着法、キャストイング製膜法により、高分子薄膜を作製し、その電気伝導、物理・化学的評価に関する研究、有機半導体/高分子薄膜の複合材

料の高導電性、光導電性に関する研究に従事。現在、愛知工業大学電気工学科講師。工学修士。

古橋 秀夫 (正員) 1962年4月4日生まれ。平成2年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了。同年名古屋大学工学部助手。エキシマレーザを中心とした紫外レーザ装置の開発、分光学的手法によるエキシマレーザおよび銅蒸気レーザの励起機構、リニアパルスモータによる高速位置決め、RFマグネトロンスパッタリング法による高温超伝導薄膜の作製、光非線形有機薄膜の作製及びその光学特性の評価に関する研究に従事。現在、愛知工業大学情報通信工学科助教授。工学博士。

吉川 俊夫 (非会員) 1933年9月16日生まれ。昭和31年3月名古屋大学工学部応用化学科卒業。同年宇部興産(株)入社。分子線エビタキシー装置により作製された薄膜表面およびバルクの化学構造と電子構造の解析に関する研究、機能性高分子と高分子反応の分野での研究に従事。現在、愛知工業大学総合技術研究所教授。工学博士。

内田 悦行 (正員) 1940年12月21日生まれ。昭和41年3月早稲田大学大学院理工学研究科修士課程修了。名古屋大学工学部助手、愛知工業大学工学部電子工学科助教授、現在同大学情報通信工学科教授。工学博士。主としてオプトエレクトロニクスの技法の開発とその応用システムならびに材料の開発に関する研究と教育に従事。レーザー学会応用物理学会、SPIE会員。

小嶋 憲三 (正員) 1941年12月22日生まれ。昭和45年3月愛知工業大学大学院工学研究科修士課程修了。同年愛知工業大学電気工学科助手。光非線形薄膜の電気伝導を測定し、光非線形性と電気伝導の関係の解析に関する研究、有機分子薄膜を各種電子デバイスや光非線形素子へ応用する研究に従事、具体的には、有機分子の光感応性を利用した太陽電池、半導電性を利用した電界効果トランジスタなどを真空蒸着法により作製し高機能化を追求する研究に従事。現在、愛知工業大学電気工学科教授。工学博士。

大橋 朝夫 (正員) 1938年12月1日生まれ。昭和45年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程満了。同年名古屋大学工学部助手。薄膜表面とバルクの化学構造と電子構造の解析に関する研究、電気絶縁材料、特に絶縁性液体の絶縁破壊現象と電気伝導機構の研究、個体、粉体、液体の静電気帯電機構の解明と帯電防止に関する研究、光非線形有機薄膜の作製と特性評価に関する研究に従事。現在、愛知工業大学電気工学科教授。工学博士。

落合 鎮康 (正員) 1944年1月1日生まれ。昭和41年3月愛知工業大学大学電気工学科卒業。同年愛知工業大学電気工学科助手。平成2年10月～3年9月まで米国・クラークソン大学研究員。酸化物高温超伝導体の伝導機構の解明、光非線形材料の作製とその応用に関する研究に従事。現在、愛知工業大学電気工学科教授。工学博士。

家田 正之 (正員) 1925年10月8日生まれ。昭和24年3月名古屋大学工学部電気学科卒業。同年名古屋大学工学部助手、41年同教授。放電物理(主として、高電界の電気伝導と絶縁破壊)および誘電体工学、高電圧工学を総括した電気絶縁工学に関する研究に従事。51年5月電気学会絶縁材料常置専門委員会委員長、同年6月監事、55年1月絶縁材料技術委員会委員長を歴任、60年5月電気学会副会長、61年10月同電子・システム特別委員会委員長、平成3年電気学会会長、15期日本学術会議委員、CIGRE(SC-15)前日本代表委員。この間、1年8ヶ月にわたりアメリカ・コーネル大学P. デバイ教授のもとで高電界下の誘電物性に関する研究に従事。現在、愛知工業大学電気工学科教授。工学博士。

水谷 照吉 (正員) 1941年5月9日生まれ。昭和44年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程(電子工学専攻)修了。同年名古屋大学工学部助手、62年7月同教授。48年7月～49年12月カナダ・ラバール大学研究員。主に、誘電・絶縁材料、半導体材料、薄膜デバイス、有機エレクトロニクスに関する研究に従事。現在、名古屋大学工学部教授。工学博士。