

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550214

研究課題名(和文) レーザー分光測定を用いた有機分子の In-situ 結晶崩壊・成長モニタの研究開発

研究課題名(英文) In-situ monitoring of crystal growth and deliquescence by laser spectroscopy

研究代表者

佐々木 哲朗 (Sasaki, Tetsuo)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：20321630

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000 円

研究成果の概要(和文)：有機材料の劣化診断や有機半導体の性能評価を高精度に行う新技術として、テラヘルツレーザー分光スペクトル測定を利用する手法と装置を開発した。特にこの過程で小型高出力光源の開発に成功し、検出器も含めて真空チェンバなどのプロセス装置内に設置できるようになった。実際に成長した有機分子単結晶に適用するとともに、テラヘルツ分光イメージング測定を結晶形転移のリアルタイムモニタリングに適用して、転移の撮影に成功した。

研究成果の概要(英文)：New method and equipments to analyze defects in organic materials or organic semiconductors utilizing terahertz laser spectrometer was developed. I also have succeeded to develop high power and small size terahertz light source, which can be included inside the device manufacturing process equipments like as PVD (Physical Vapor Deposition) chamber. Molecular vibrations of organic materials were successfully assigned by using THz laser spectroscopy applied to single crystals grown by the originally developed apparatus. Monochromatic THz imaging could reveal crystal form transition as an example of actual real time monitoring.

研究分野：応用分光学

キーワード：結晶成長 テラヘルツ

1. 研究開始当初の背景

有機結晶の結晶性評価として、現在最も一般的な方法は X 線回折法 (XRD) である。しかしながら、X 線回折法は基本的には原子間距離や位置を特定する測定法であり、分子欠陥や不純物混入を評価するには、回折パターンのピーク形状を観測することになり、定量評価は難しく、仮にピークの半値幅を指標とした場合、せいぜい 0.1% 程度の変化を検出することができる程度である。他に、核磁気共鳴 (NMR) 法やラマン分光法により、結晶性評価、欠陥の有無を議論することができるが、いずれもスペクトル中のピークの半値幅の変化やバックグラウンドレベルの変化を指標とするために、定量が難しく感度は低い。有機分子中の欠陥 (原子・分子欠損や酸化・水和・不純物混入・結晶形転移など) を検出するためには、高感度で定量的な評価法が望まれる。尚、不純物量の高感度検出には ICP-MS など化学的手法もあるが、非破壊検査ではないために同列に比較しない。

分光スペクトル測定は、高感度な測定法の一つである。特に、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) が代表的な例である“赤外分光測定”は古くから開発・利用されており、更に近年、レーザーを光源とすることにより、高感度・高分解能も達成されている。しかしながら、赤外周波数帯で観測される吸収は、いわゆる官能基の振動モードに対応するものであり、いわば分子の一部の情報を得るものである。分子全体あるいは分子間の振動モードを得るためには、より低いエネルギー帯の振動を観測する必要があるため、より低い周波数帯のいわゆる遠赤外分光測定がこれに相当する。

遠赤外の吸収スペクトルは、指紋スペクトルと呼ばれ、物質の同定・検出に用いられるが、長年、遠赤外線の高強度光源 (発信器) が得られず、また、遠赤外線に対して多くの物質の吸収が小さいことから検出感度が低く、測定には困難が伴った。1990 年頃からレーザー技術が導入されるようになり、この欠点が克服されると同時に、“遠赤外分光”から“テラヘルツ (THz) 分光”と呼び替えられるようになった。レーザーを利用する手法のひとつは、フェムト秒レーザーによる光伝導スイッチ駆動によって、短パルス電磁波照射を原理とする THz 時間領域分光法 (THz-TDS) であり、もうひとつはレーザー光の周波数変換による THz レーザーがある。特に、周波数精度・分解能を向上させるためには、高安定化制御された連続波レーザー光の波長変換を用いる方法が最も望ましい。本研究者は、波長変換媒質として半導体ガリウムリン (GaP) 結晶を用い、赤外線レーザー光の差周波として THz 波を発生させる方法によって、広帯域・高精度・高分解能 THz 波長可変レーザーを実現し、これを光源として THz レーザー分光を実現している。帯域は少なくとも 0.5~5.5THz となるが、一桁以

上帯域全域を連続波によって安定にレーザー分光測定できることは特筆すべき長所である。THz 波の周波数絶対精度は、2つの励起レーザー光周波数の相対測定精度に依存するので、比較的容易に高い絶対精度が得られることも大きなメリットである。これによって、従来観測できなかった吸収線の微小シフトや微細構造を観測することができるようになった。本研究者は、更に、この領域の分光吸収スペクトル測定の使い道として、一般に言われている「物質量を測定すること」よりも、「物質の変化・変質・変性量を測定すること」に適することを提案・実証してきたが、このことは世界的にユニークである。具体的には、不純物混入、結晶形変化、水和、酸化などの分子欠陥の存在が、スペクトルの周波数シフトとして現れるので、このシフト量を物質の変化量と対応させている。つまり、従来は主にスペクトルの縦軸の変化量を情報として計測しようとしていたが、本手法は横軸の変化に注目するという点が特徴であり、今までに無い高い感度での定量評価が可能となる可能性がある。

2. 研究の目的

有機分子結晶中の欠陥を高感度に定量検出することができれば、有機材料の劣化診断や有機半導体デバイスの性能評価を高精度に行うことができる。有機化学や材料学分野に貢献できるだけでなく、更に薬学・医学など広い応用が見込まれるが、現状ではこれに適する手法は存在しない。本研究では、遠赤外領域に現れる分子の基本振動あるいは分子間振動の周波数を高精度に計測し、これを指標に分子欠陥を評価する手法を確立し、結晶成長時及び結晶崩壊時の In-situ モニタリングに適用することを目的とする。具体的には、本研究者が既に独自に開発した THz レーザーと THz 分光エリプソメトリー測定装置を融合した超高精度 THz レーザー分光エリプソメーターを構築し、有機単結晶成長系へ適用して新規のプロセスモニタリング手法を確立し、完全結晶実現に向けての基礎基盤となす。

3. 研究の方法

(1) THz レーザー分光測定の有機半導体気相成長への適用

In-situ モニタリングを実現するために、有機分子結晶気相成長装置としての真空チェンバを準備し、THz 波を透過するシクロオレフィンコポリマー (COC) 窓材の両面を非平行に加工して分光測定可能にするとともに、蒸着源を用意して有機半導体材料を物理気相堆積 (PVD) 法によって成膜できる系を準備する。COC 上に実際に成膜したルブレンの THz スペクトル測定を実施する。

(2) 結晶成長・崩壊モニタリング用 THz レーザー分光装置の開発

THz レーザー分光スペクトル測定を高感度

に実施するために、光源検出器を測定対象に近づけるため、光源の高出力化、小型化、可搬化と小型検出器の採用を図る。特に、ファイバレーザーを用いて励起光を真空チェンバ内部に導入することによって、THz 発生部だけを小型化すればよいことになる。

(3) THz レーザー分光スペクトル測定 of 溶液成長有機分子単結晶への適用と分子振動帰属解明

有機物単結晶を対象として、高感度に THz レーザー分光スペクトル測定を適用するためには、透過測定系の適用が有利である。しかしながら、試料の厚みは数 $10\ \mu\text{m}$ 程度が求められる。COC で試作した厚み数 $10\ \mu\text{m}$ のセル中に有機単結晶を成長し、この面方位を確かめた上で THz スペクトルの結晶異方性を測定する。更に密度汎関数 (DFT) 計算による分子振動解析による THz スペクトル予測と比較し、照合を行う。

4. 研究成果

(1) THz レーザー分光測定 of 有機半導体気相成長への適用

図 1 に本研究で試作した結晶成長・崩壊モニタリング用真空チェンバを示す。図 2 にテトラセン、ペンタセン、ルブレンの THz 吸収スペクトルを示す。ルブレンについて、可能な限り厚い成膜を試みたが、反射分光・透過分光とも吸収スペクトルを確認できなかった。この大きな原因は発生する THz 波のビーム広がり角が約 $25\sim 35^\circ$ と大きく、長距離の伝搬で再び集光することに困難であったことと判明した。このことから、(2) への展開を進めた。



図 1 試作した真空チェンバ

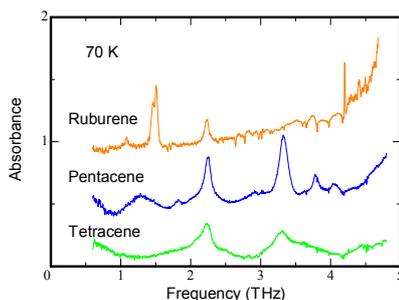


図 2 有機半導体分子の THz 分光スペクトル

(2) 結晶成長・崩壊モニタリング用 THz レーザー分光装置の開発

極力 THz 波の伝搬距離を短くするために試作した真空チャンバに内包できるサイズの THz 光源を図 3 に示す。この出力特性は図 4 のように、室温検出器を用いてもダイナミックレンジ約 2 桁を得ることができ、また測定に足りる帯域を持っている。もともとの構想ではチェンバ外部で発生した THz 波を、チェンバ透過後に外部の検出器で検知する予定であったが、光源ハードウェアが予想を超えて著しく向上したために、新しい方式を採用できるようになった。

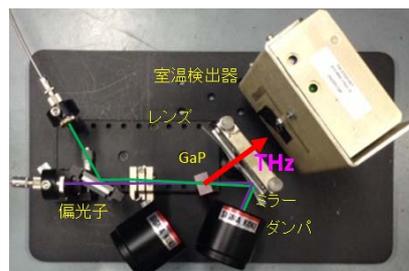


図 3 小型 THz 分光測定ユニット

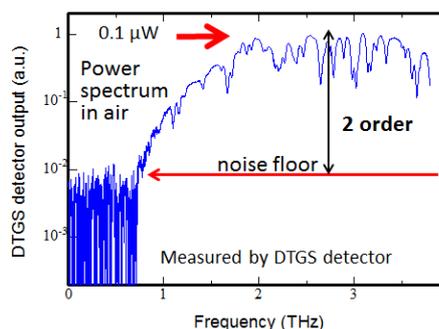


図 4 小型 THz 分光測定ユニットの出力特性

(3) THz レーザー分光スペクトル測定 of 溶液成長有機分子単結晶への適用と分子振動帰属解明

図 5 に示す溶液成長単結晶成長装置を自作し、これを用いて、アミノ酸のひとつであるアスパラギン酸水和物等の単結晶成長を実施した。図 6 にはアスパラギン酸水和物結晶の結晶異方性 THz 吸収スペクトルと DFT 計算結果の比較・照合の結果を示す。従来解明されていなかった多くの有機分子の THz 帯分子振動の帰属を解明するために、単結晶成長を利用する手法を開発し、その有効性を示すことができた。更に、結晶崩壊モニタリングの一例として、テオフィリン水和物結晶からテオフィリン無水物結晶に結晶転移する様子を単色光 THz 分光イメージング測定によりリアルタイムモニタリングすることに成功した。

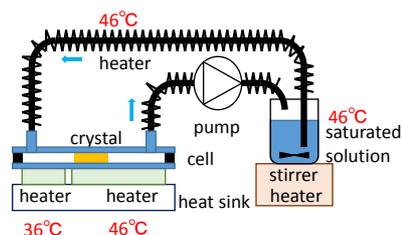


図 5 有機分子単結晶成長装置

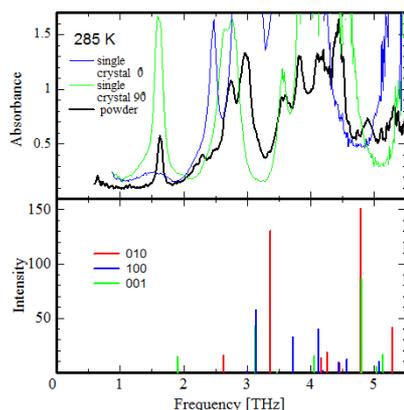


図 6 成長したアスパラギン酸水和物結晶の THz 分光スペクトル異方性 (上) と DFT 計算による THz 吸収スペクトル計算 (下)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Tetsuo Sasaki, Tadao Tanabe, and Jun-ichi Nishizawa, "Recent Progress of GaP THz Signal Generator - Light Source for High Accurate Terahertz Spectrometer", Accepted in Advanced Materials Research, 査読有
2. Kateryna Zelenska, Hiroko Kimura, Tetsuo Sasaki, Toru Aoki, Volodymyr Gnatyuk, "Terahertz spectroscopy studies of solid-state salicylic acid", Accepted in Advanced Material Research, 査読有
3. Tetsuo Sasaki, Tadao Tanabe, and Jun-ichi Nishizawa, "Frequency stabilized GaP continuous-wave terahertz signal generator for high-resolution spectroscopy", Optics and Photonics Journal, 査読有, 4, 2014, p.8-13

[学会発表] (計 18 件)

1. 佐々木哲朗, 神原大, 坂本知昭, 大塚誠, 西澤潤一, 「テオフィリン無水物単結晶成長とテラヘルツ振動異方性解析」, 第 44 回結

晶成長国内会議 (NCCG-44), November 8, 2014, 学習院大学、東京都・目白

2. Tetsuo Sasaki, Ohki Kambara, Tomoaki Sakamoto, Jun-ichi Nishizawa, "Polarization Terahertz Spectroscopy Application To Theophylline Anhydrite Single Crystal For Vibrational Mode Assignment", 39th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2014), Sep. 15 (2014), Tucson, USA.

3. 佐々木 哲朗, 木村 寛子, 神原 大, 坂本知昭, 西澤潤一, 「テオフィリン無水物単結晶のテラヘルツ偏光分光スペクトル測定」, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 2014.03.18 青山学院大学、神奈川県・相模原

4. 佐々木哲朗, 坂本知昭, 木村寛子, 神原 大, 「単結晶偏光分光測定を用いた医薬品のテラヘルツ帯分子振動解析」, 第 23 回 (平成 25 年度) 日本赤外線学会研究発表会、2013.11.1、防衛大学校、神奈川県・横須賀

5. 佐々木哲朗, 木村寛子, 神原 大, 「テラヘルツ分光吸収スペクトル測定のための有機分子単結晶作成」, 第 43 回結晶成長国内会議 (NCCG-43)、2013.11.6、長野市生涯学習センター (TOiGO 内)、長野県・長野

6. 佐々木 哲朗, 木村 寛子, 神原 大, 坂本知昭, 西澤潤一, 「医薬品単結晶のテラヘルツ偏光分光スペクトルと DFT 計算の比較」, 第 74 回 応用物理学会秋季学術講演会 2013.09.18 同志社大学、京都府・京田辺

7. Tetsuo Sasaki, Hiroko Kimura, Ohki Kambara, Tomoaki Sakamoto, Jun-ichi Nishizawa, "Polarization Terahertz Spectroscopy of Organic Single Crystals Grown by Temperature Difference Method", 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-7), August 27 (2013) Kobe, Japan

8. 佐々木哲朗, 木村 寛子, 神原 大, 「有機物単結晶のテラヘルツ偏光分光スペクトル測定と DFT 計算による分子振動帰属解明」, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.30, 神奈川工科大学、神奈川県・厚木

9. Tetsuo Sasaki, Hiroko Kimura, Ohki Kambara, Jun-ichi Nishizawa, "Polarization terahertz absorption spectroscopy of single crystal biomolecules in order to assign molecular vibrational modes", International Symposium on Frontiers in THz Technology (FTT 2012), 30 Nov. 2012, Nara, Japan.

10. 佐々木哲朗, 木村 寛子, 神原 大, 西澤潤一, 「テラヘルツ偏光分光スペクトル測定のためのアスパラギン水合物の単結晶成長」第 73 回応用物理学会学術講演会 2012 年 9 月 11 日、愛媛大学&松山大学、愛媛県・松山

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.shizuoka.ac.jp/rie/~thz/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 哲朗 (SASAKI, Tetsuo)

静岡大学・電子工学研究所・特任教授

研究者番号：20321630

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

神原 大 (KAMBARA, Ohki)

静岡大学・電子工学研究所・特任准教授

研究者番号：90452490

西澤 潤一 (NISHIZAWA, Jun-ichi)

東北大学・西澤潤一記念研究センター・

名誉センター長

研究者番号：20006208