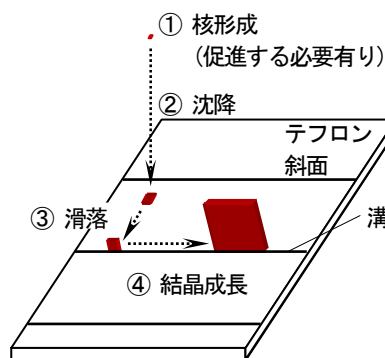


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	1. 構造
中項目	1-4. 結晶化
小項目	1-4-1. 結晶成長

概要（200字以内）

高品質大型有機結晶の用途としては、現在、非線形光学デバイスへの応用が重要と考えられ、その結晶作製には、化合物の絞り込みと最適な成長法・条件の選択が不可欠である。最近の例として、レーザー溶融ベDESTAL成長法によるAANP、斜面法を併用した溶液徐冷によるDASTが挙げられる。今後の課題として、構造欠陥発生機構の解明、核生成技術の確立、結晶成長が容易になるような分子の設計指針の確立などが挙げられる。



最近の高品質大型有機結晶の作製例：  
溶液中の斜面法による結晶成長過程

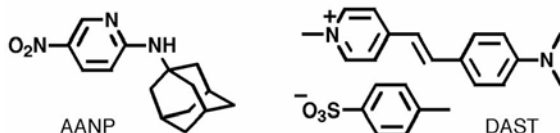
現状と最前線

ここでは、一辺が数ミリメートル以上の高品質大型有機結晶の作製に関する話題に限り、X線構造解析用の単結晶等、比較的小さな単結晶の作製については取り上げないこととする。そのような大型結晶は、現在のところ、非線形光学効果を用いた光学デバイスとしての応用が最も重要な用途として考えられている。光学デバイスで用いられる結晶は、レーザー光が透過可能で、かつ機能を果たすために必要なサイズ・形状を有し、光学的に高品質なものが理想的である。しかしながら、有機化合物の個性は無機化合物の比ではなく、少しの分子構造変化が、結晶構造やそれに伴う晶癖などに大きな影響を及ぼす。したがって、有機結晶の成長方法としては無機化合物で用いられている様々な方法が原理的には使用可能であるが、化合物一つ一つについては、最適な結晶成長法の選択とその成長条件の絞り込みが大変重要である。以下にそのような検討がなされてきた例を2つ挙げる。

AANPは、光通信で用いられている1.5 $\mu\text{m}$ および1.3 $\mu\text{m}$ 帯の光信号の波形を計測するための光サンプリング素子として、大型結晶化が検討された。この化合物は溶液からの結晶成長には不適であったが、溶融状態からの結晶成長法であるブリッジマン法では結晶成長が可能であった。しかしながら、光サンプリング機能の発現に必要な方向に厚みを持った結晶が得られないという問題点があった。そこで、炭酸ガスレーザーで加熱溶融したAANPに、AANPの種結晶の特定の面（機能発現に必要な結晶の方向に垂直な面）を接触させて引き上げることで、所望の方

向に結晶成長を制御可能なレーザー溶融ペDESTAL成長法が導入された。無機結晶でこの方法が使われるときは、レーザーを直接化合物に照射して溶融させる。しかしながら、AANP の場合は直接照射では加熱強度が強すぎるために、ガラス管中に不活性ガスが流れる雰囲気を作り、その中にAANP を配置することで間接的に加熱して溶融するという手法が取られた。

大きな非線形光学感受率を有するイオン性化合物 DAST は、融点直上で分解が見られることから溶融状態からの結晶成長は不適であり、主に溶液徐冷法によって結晶成長が行われている。溶液からの自然結晶成長では、まず種結晶を作製して一度溶液より取り出し、その後その種結晶を溶液中に釣り下げるなどして固定してさらに結晶成長を行うという方法が採られるが、種結晶と新たに成長した部分との界面付近を起点として不均一な構造が現れることが多い。そこで、核生成から結晶成長までを連続的に行えるような方法が報告されている。結晶成長容器としては、壁面への結晶析出を防ぐためにフッ素樹脂系のものを用い、さらに一定の間隔で溝を彫ったテフロン板を底面に斜めに配置する(斜面法)。この際、溝は斜面の傾きと垂直になるようにし、系中で生成した種結晶がその厚さ方向の面を溝に固定した上で板状の DAST 結晶の成長が進行する(図参照)。これにより、板状結晶の広がった二平面が容器などに接触することなく成長できる。溶液徐冷法では飽和点より低い温度で結晶析出が始まるが、一般に有機化合物では、飽和点と結晶析出温度の差が大きくなる傾向があり、過飽和度が高い状態より結晶が生成し始めるために、多数の結晶が同時に析出して大型結晶が得られなかったり、初期の成長速度が大きくなるために品質が低下するといった問題点がある。そこで、溶液中にレーザー光を照射するなどして、低過飽和状態での核生成の促進が試みられている。



#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

有機結晶の構造欠陥発生メカニズムの解明、溶液成長における低過飽和状態からの核生成技術の確立、有機結晶の研磨や加工技術の改良

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

結晶としての機能を保持しつつ結晶成長が容易になるような分子設計指針の確立、異方的結晶成長による結晶形状の制御技術の確立

#### キーワード

高品質大型有機結晶・非線形光学結晶・レーザー溶融ペDESTAL成長法・斜面法

(執筆者： 岡田 修司 )