

表面不活性化シリコン基板上における異方的有機薄膜成長
(柱用題目：表面不活性 Si 上異方的有機薄膜成長)

上野啓司*・斉木幸一朗**・小間篤****

*埼玉大学理学部基礎化学科

〒338-8570 埼玉県さいたま市下大久保 255

e-mail: kei@chem.saitama-u.ac.jp

**東京大学大学院新領域創成科学研究科複雑理工学専攻

〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

***東京大学大学院理学系研究科化学専攻

〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

分類番号 9 . 2 , 2 . 6

*Anisotropic organic thin film growth on a Si substrate
having a passivated surface.*

Keiji UENO*, Koichiro SAIKI** and Atsushi KOMA***

*Department of Chemistry, Saitama University

(255 Shimo-Okubo, Saitama 338-8570)

**Department of Complexity Science and Engineering, The
University of Tokyo

(7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033)

***Department of Chemistry, The University of Tokyo

(7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033)

和文要旨

欠陥の少ない高品質有機単結晶薄膜は，電流注入型有機半導体レーザーや高移動度有機電界効果トランジスタの実現に必須である．これらの高機能有機素子を通常の無機半導体基板上に構築できれば，新奇な機能を持つ有機／無機ハイブリッド素子の開発が期待できる．我々は，表面を不活性化したシリコン基板を用い，有機単結晶薄膜成長時に「異方的成長条件」を導入することによって，広範囲にわたって連続した結晶性ドメインの形成を目指している．本稿では，微傾斜シリコン表面を bilayer-GaSe で不活性化した基板上に C_{60} 薄膜をエピタキシャル成長する際に，表面不活性化と異方的成長条件がどのような効果をもたらすかについて紹介する．

Anisotropic thin film growth on a Si substrate with a passivated surface

Keiji UENO, Koichiro SAIKI and Atsushi KOMA

A high-quality single-crystalline organic thin film is indispensable for the fabrication of organic devices, such as a current-injection organic semiconductor laser and a high-mobility organic field-effect transistor. In addition, it will be possible to fabricate a novel organic/inorganic hybrid device if one can grow a high-quality organic film on an inorganic semiconductor substrate. Now we are trying to fabricate a wide crystalline domain by using a surface-passivated Si substrate, together with the introduction of "anisotropic growth condition" during the growth of the single-crystalline organic film. Here we will present the effects of the surface passivation and the anisotropic growth condition when a C_{60} film is epitaxially grown on a vicinal Si surface passivated by bilayer GaSe.

Keywords : organic semiconductor, organic thin film,
surface passivation, anisotropic film growth, gallium
selenide, C₆₀

1. はじめに

Lucent Bell 研に所属していた J.H. Schön が, Nature, Science 誌などに発表していた C_{60} やペンタセンなどの高品質有機単結晶を用いた電界効果トランジスタ (Field-Effect Transistor: FET) による超伝導やレーザー発振などの「画期的」な論文が, 実は全て彼が捏造したデータによるものであったことが 2002 年 9 月に明らかになった. この騒動は多くの研究者, 特に有機半導体を用いて新奇素子開発を目指していた研究者にとっては全く残念かつ迷惑な出来事であった. しかし, 世界中の多くの研究者が彼の報告に対して色めき立ち, 追試を行った一つの理由として, 「非常に良質な有機単結晶」を用いて実験した, と述べられていたことがあげられる.

近年, 有機薄膜を用いた有機エレクトロルミネッセンス (Electroluminescence: EL) 素子や有機 FET の研究が活発化し, 高輝度・長寿命なフルカラー EL パネルや, あるいはアモルファスシリコンに匹敵するような移動度を持つ FET 素子の試作研究が数多く行われている. ここでさらに高性能な有機薄膜素子, 例えば電流注入型有機半導体レーザー, あるいはより高い移動度を持つ有機 FET などを開発するためには, アモルファス膜ではなく良質な単結晶有機薄膜の利用が必須である, と考えられている. 薄膜中の欠陥が効率的な発光や移動度の向上, 素子の寿命に害を及ぼすというのは, 無機半導体素子の開発の歴史が物語っている.

しかし, 有機薄膜の形成はほとんどの場合, 結晶構造や

格子定数の全く異なる不整合な基板上への「ヘテロ成長」である。格子不整合が存在する一般的なヘテロ成長の場合、成長初期の薄膜は界面において基板からの強い相互作用を受け、乱れた格子となって成長してしまう。このため何らかの方法で歪みを緩和できなければ、欠陥の少ない有機単結晶薄膜のエピタキシャル成長は困難である。一方、素子形成ができるような大きさのバルク有機単結晶の育成も決して易しいものではない。このような現実があったために、多くの研究者は「高品質な有機単結晶なら有り得るのでは」という期待を Schön の報告に対して持ってしまったのではないだろうか。

さて、Schön の成果が夢まぼろしと終わった今、やはり地道に有機薄膜の結晶性を向上するための道を探る必要がある。どのようにすれば高品質な有機単結晶薄膜をヘテロな基板上に成長できるであろうか？また特に、無機半導体素子材料としてもっとも用いられている単結晶シリコン基板上に有機単結晶薄膜を成長できないであろうか？本稿では、これらの課題の実現を目指して我々が進めている研究の一部を紹介する。

2. 表面不活性基板を用いた成長核密度制御とエピタキシャル成長の実現

有機薄膜を成長させる基板を選ぶ場合、エピタキシャル成長を狙う場合にはアルカリハライドや金属の単結晶基板を用いることが多い。一方有機 EL 素子は ITO(Indium Tin

Oxide)ガラス上，また有機 FET は導電性 Si 基板表面の Si 酸化膜上に形成されることが多く，これらの場合は基板表面構造がアモルファスである．さて前者のタイプの結晶性基板では，表面と成長する有機物薄膜格子間に働く相互作用が，共有結合のような強い方向性を持たない．そのため，対称性や格子定数の整合性がある程度よい場合には，方位の揃った結晶性ドメインが成長し，表面を覆うことがあり得る^{1,2)}．

ところが，それぞれのドメインの結晶方位が揃っていたとしても，ヘテロ成長である以上ドメインの間では結晶格子周期の位相は整合せず，接合部で格子がずれてしまう．また接合する際に，位相のずれを無くすようなドメインの剛体的水平移動が起きることも，有機分子間の弱い相互作用では考えられない．格子定数比が整数に厳密に一致するエピタキシャル関係が実現する結晶性基板／有機薄膜の組み合わせならそのようなずれは発生しないかもしれないが，あくまで例外的な話である．一方，形成される成長核が基板上で1つだけ，であるというのなら，その成長核を起点とするドメインが基板表面全面を覆うまで成長し，欠陥のない単結晶薄膜となることも考えられる．しかし実際には，上記表面と有機分子間の相互作用が強いため，基板温度を上げたり入射分子線強度を落としたりしても，成長核密度を下げてドメインを拡大することは困難である．

基板がアモルファス酸化物の場合には，表面がそれほど活性ではないので，基板温度を高くすることで成長核密度

を下げ、大きなドメインを成長できる場合がある。Si酸化膜上に成長した有機薄膜によるFETでも、基板温度によってドメインの形状が変化し、移動度に影響を及ぼすことが知られている³⁾。しかし、基板表面がアモルファスであるため、各ドメインが例え結晶性であったとしてもその結晶方位はランダムになってしまう。この場合も、各ドメインが欠陥無しに接合することは期待できない。

さて、以上のケースから考えれば、基板温度を上げることで成長核密度を低減でき、さらに成長するドメインの方位が揃うような「不活性単結晶表面」であれば結晶性が高くサイズの大きな有機ドメインを成長できそうである。そのような表面としては、グラファイト、雲母、 MoS_2 といった層状物質のへき開面がまず考えられる。さらに、硫黄あるいはセレン終端されたGaAs単結晶基板表面、また水素、ヒ素、あるいは後述するbilayer-GaSeで終端されたSi(111)表面など、活性なダングリングボンドが異種原子によって規則的に終端されて不活性化した表面も期待できる。

実際にこれまでの研究から、金属フタロシアニン、フラーレン(C_{60} , C_{70} , La@C_{82} など)、縮合多環芳香族(テトラセン、ペンタセンなど)といった有機分子の薄膜が、上記の表面不活性基板上にエピタキシャル成長することが知られている^{4~11)}。図1は MoS_2 基板上に成長した C_{60} 薄膜の原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)像であるが、格子定数が不整合であるにもかかわらず C_{60} 分子がバルク単結晶中と同じ分子間隔を持つ六方稠密格子を形成するこ

とが，反射高速電子線回折 (Reflection High-energy Electron Diffraction: RHEED) 像などから確認されている¹²⁾．また基板温度を変化させることにより，成長核密度を制御することも可能である．

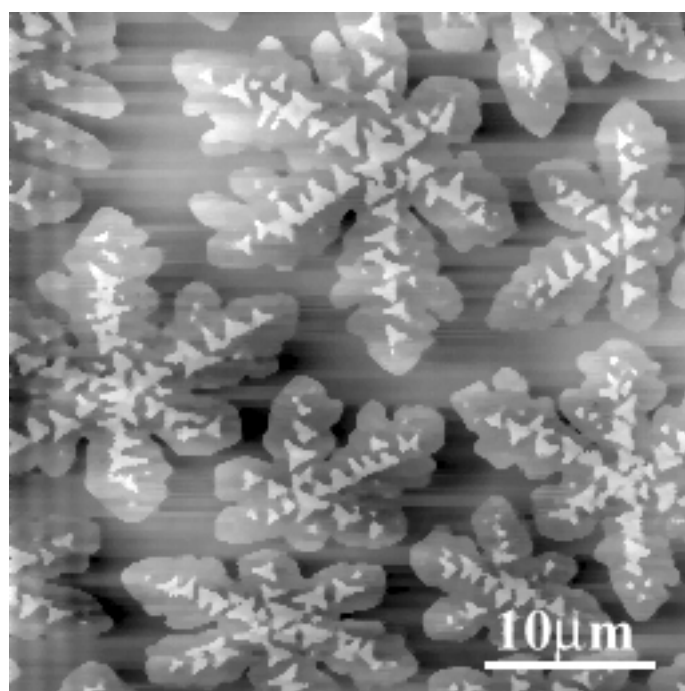


図 1 MoS_2 基板上に基板温度 190°C で成長した C_{60} 薄膜の原子間力顕微鏡像．この基板上では C_{60} 分子はエピタキシャル成長するが，基板温度が高い場合には成長核密度が低くなり，六方向に枝を伸ばしたようなデンドライト形状のドメインを形成する．

しかし，結晶性ドメインを低い密度で成長できたとしても，「連続した結晶性ドメイン」を形成するにはまだ問題が残っている．不活性表面上に形成される有機分子のドメイ

ンは、基板温度が高く表面拡散が十分な場合には、図 1 にも見られるように枝を伸ばすようなデンドライト形状となって成長することが多い。その際、ドメインの枝は等方的に伸びる（結晶構造に起因する対称性を持つことが多く、図 1 では六回対称方向に伸びている）ため、結果として他ドメインとの間で互いに成長を妨げてしまう。平面型の有機 FET では、ソース／ドレイン電極間に欠陥の少ない有機単結晶薄膜を形成することが移動度向上のために求められるが、等方的な薄膜成長ではそれが難しいのである。

3. 異方的成長条件導入のための基板形成

それでは 1 方向に連続して十分に長く伸びた有機単結晶薄膜のドメインを形成するにはどうすればよいかというと、（1）成長核密度をできるだけ低減し、できればその位置を制御する、（2）成長方向に異方性を持たせ、ドメイン同士が成長をなるべく妨げないようにする、の 2 点に配慮すればよい。これらを実現するために、我々は「表面不活性基板上での異方的薄膜成長」の実験を行っている。

ドメインの成長を特定方向に制限する方法としては、図 2 に示すような、（a）基板温度に勾配を持たせながら徐々に降下させ、低温側から高温側へドメインを伸長させる方法、（b）不活性基板表面に 1 次元的な「溝」あるいは「壁」といった拡散障壁を形成し、それに沿って薄膜を成長させる方法、の 2 つの手法に着目しているが、本稿では（b）の手法を用いた実験結果について紹介する。

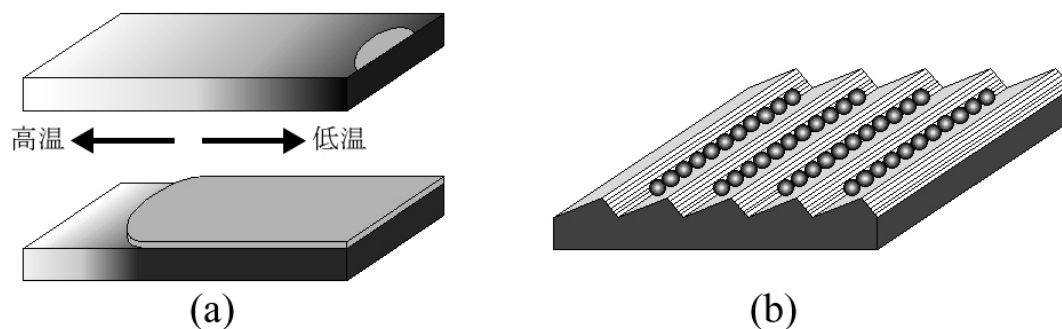


図 2 表面不活性基板上で異方的薄膜成長を実現する手法の模式図。(a) 基板温度に傾斜を持たせることで低温側にだけ初期成長核を発生させ、そのまま全体の基板温度を徐々に降下し、一方向へ有機薄膜を伸長させる方法。(b) 不活性表面上に一方向に伸びた溝、壁を平行配列させ、それに沿わせて有機薄膜を成長させる手法。

1次元的な拡散障壁を持つ表面不活性基板を得るために、我々は微傾斜した Si(111)基板表面を、bilayer-GaSeによって終端した。バルク単結晶の GaSe は、図 3 (a) に示すような sp^3 配位をした Se-Ga-Ga-Se の 4 原子層からなる単位層が、ファンデルワールス力を介して積層した層状構造を持つ¹³⁾。ここでこの単位層を Ga-Ga 結合のところを半分切断し、Si 単結晶の (111) 理想表面に重ねてみる。すると格子定数がかかなり近い (GaSe: 0.376 nm, Si: 0.384 nm) ことから、図 3 (b) に示すように表面に垂直な Si のダング

リングボンドを漏れなく終端することが期待できる。

さらに電子数を数えてみると，Ga-Se bilayer では切断された Ga-Ga 結合のところに 1 個の電子が余るので，Si(111) 表面ダングリングボンドの空軌道をちょうど埋め合わせることができる．このような考えから，bilayer-GaSe で終端された Si(111)表面は，水素，あるいはヒ素で終端された表面と同様に活性なボンドのない，安定な不活性表面となることが期待される．

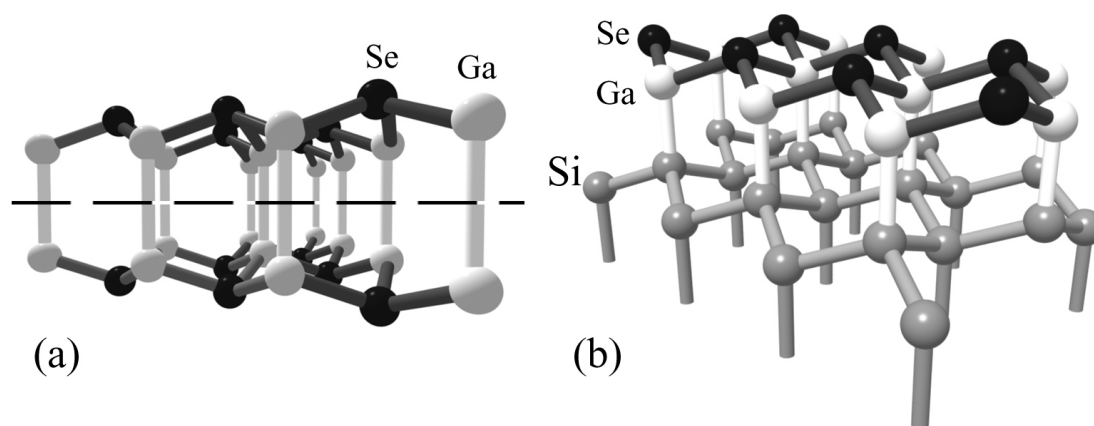


図 3 結晶構造の模式図．(a) GaSe 単結晶の単位層．Se-Ga-Ga-Se の 4 原子層で形成され，表面にダングリングボンドが存在しない．(b) bilayer-GaSe で終端された単結晶 Si(111)表面．上記単位層中の Ga-Ga 結合を破線部で切断し，Si(111)理想表面に重ねたような構造となっている．

この終端表面の形成方法，および表面構造，電子帯構造の解析については我々も含め数グループによって調べられ

ている．形成方法は，まず超高真空下で Si(111)表面を 1200℃程度で加熱清浄化し，さらに 850℃程度から徐冷することで欠陥の少ない Si(111)7×7再構成表面を形成する．この清浄表面に対し，(1)基板温度 520℃付近で Ga 分子線を照射して 1 原子層 (7.8×10^{14} atoms/cm²) 相当の Ga 原子を表面に堆積させ，さらに同じ基板温度で Se 分子線を照射する方法^{14~16)}，(2)基板温度 550℃付近で，バルク GaSe を加熱して得られる分子線を照射する方法^{17,18)}，といった方法で Ga, Se を反応させると，bilayer-GaSe 終端層が形成できる．

このどちらの手法でも，図 3 (b) に示すような構造の終端表面となっていることが，表面 X 線定在波法¹⁴⁾や光電子回折法¹⁸⁾の実験結果から確認されている．ただ Jaegermann らによる最近の報告では，(1)の方法で Si(111)表面に Ga を堆積した後に Se と反応させると Ga 原子が過剰に再脱離してしまい，bilayer-GaSe で完全に表面を終端することができない，とされている¹⁹⁾．しかし彼らの光電子分光測定によれば，そのような不完全な終端であっても表面準位が消失し，安定化されていることが実証されている^{19,20)}．また，我々が行った実験においても，(1)の方法で作製した表面の反応性が著しく低下していることが確認されている^{16,21)}．

さて一方，微傾斜した Si(111)基板表面を通電加熱によって清浄化すると，ステップバンチングが起き，表面には複数のステップが束になった部分と，ある程度幅の広いテラ

スが交互に並ぶ．また通電方向や加熱冷却方法を制御することで，数十 μm 以上の長さのステップ束とテラスが交互に並ぶような表面を形成できる．この表面を，上記の手法を用いて Ga, Se と反応させると， 7×7 再配列構造となっているテラス表面は同様に bilayer-GaSe で終端される．ステップ束付近がどのような構造になっているかはまだわかっていないが，終端後の試料を大気に曝しても RHEED 像が変化しないことから，ステップ端もある程度不活性化していると言える．

図 4 は $[\bar{1}1\bar{2}]$ 方向に 4° 傾斜した Si(111) 基板表面を清浄化し，上記 (1) の方法で bilayer-GaSe 終端した後の AFM 像である．(a) は通常の凹凸像，(b) は俯瞰像，(c) は溝に垂直な断面図であるが，あたかも洗濯板のように，長く伸びた平行な溝の列が表面に形成されていることがわかる．

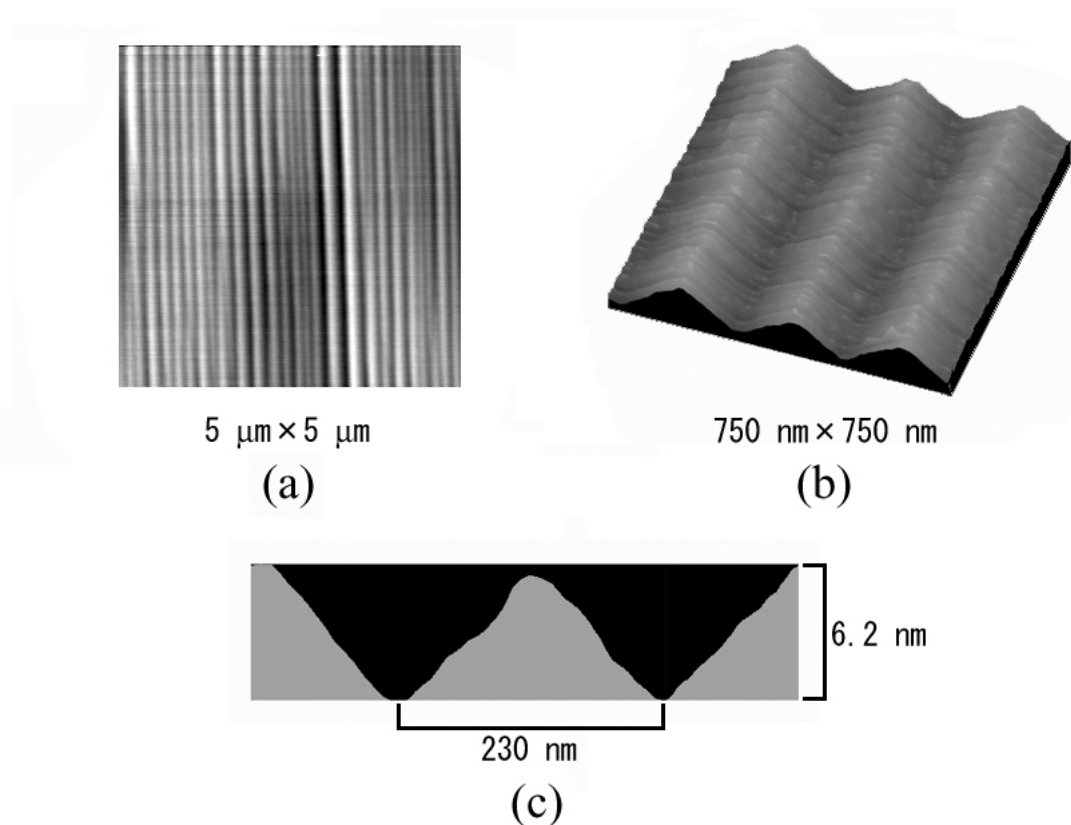


図 4 bilayer-GaSe で終端した 4° 傾斜 Si(111) 表面の原子間力顕微鏡像．(a) は平面像，(b) は鳥瞰像，(c) は横方向の断面像．

4. 異方的成長条件による C_{60} ドメイン伸長の実現

前章の手法により形成した bilayer-GaSe 終端微傾斜 Si(111) 表面に，基板温度を変えて C_{60} 分子線を照射し，どのような薄膜が形成されるかを調べた AFM 像を図 5 に示す．(a) は基板温度 155°C で 1 時間成長した場合の AFM 像である．基板表面にはステップバンチングによる周期構造がみられるが，成長している C_{60} ドメインの形状にはそれほど異方性は見られず，成長核密度も高い．この状態

では成長を続けたとしても互いの拡大を妨げる結果となり、連続した C_{60} 薄膜を形成することは難しい。一方、基板温度が 170°C 以上では、 C_{60} 分子はすべて表面から再蒸発してしまい、6 時間以上 C_{60} 分子線を照射しても RHEED 像に変化は見られず、AFM 観察でも成長核は全く確認されなかった。

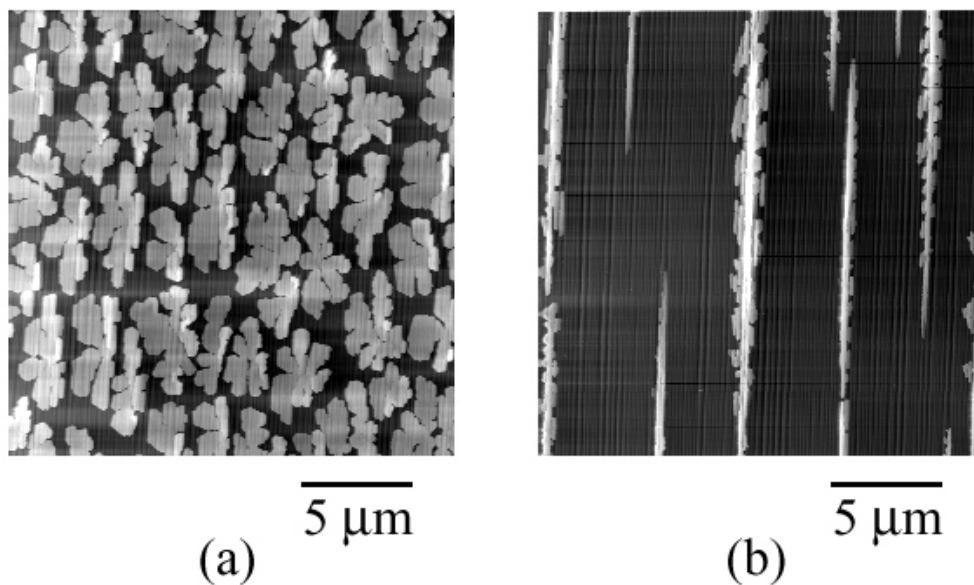


図 5 bilayer-GaSe で終端した 4° 傾斜 Si(111) 表面上に成長した C_{60} 薄膜の原子間力顕微鏡像。(a) は基板温度 155°C 、(b) は基板温度 165°C で成長している。

さて、中間の基板温度 165°C で 1 時間成長した結果が図 5 (b) である。基板温度 155°C の場合とは明らかに異なり、 C_{60} のドメインが基板の溝に沿って伸長していること

がわかる。ドメイン内には接合したような境界が見られず、先端ほど細くなっていることから、1つの成長核から上下にドメインが伸長したと考えられる。この試料の RHEED 像にはエピタキシャル成長していることを示すストリークが観察され、その解析から C_{60} 分子がバルク結晶と同じ分子間隔 (1.0nm) の六方稠密格子を形成していることが確認されている。

この試料では C_{60} ドメインが最長で $40\mu\text{m}$ にも渡って縦 (溝に平行) 方向に伸長しているが、横 (溝に垂直) 方向への拡大は基板表面の構造によって抑制されていることが AFM 像から見て取れる。基板温度が低く核密度が高い場合には、横方向への拡散距離が短くても入射 C_{60} 分子は既存ドメインに到達してドメインを拡大させるが、基板温度が高く核密度が低い場合には、横方向に拡散した分子はドメイン到達前に再蒸発してしまう。この場合、ステップ端が表面拡散分子の脱離ポイントだと考えられる。一方、縦方向の拡散に対しては、ステップが存在しないために拡散距離が横方向よりも長く、すでに成長したドメインに C_{60} 分子が到達しやすいと考えられる。

このような異方的成長であれば、ドメインが互いの拡大を妨げる確率は低くなり、成長を続ければさらに長く伸長したドメインが形成できると考えられる。また、基板表面が活性であればこのような低い成長核密度やドメインの異方的伸長、及びエピタキシャル成長の実現は期待できないことから、微傾斜した Si 基板であっても表面が

bilayer-GaSe で不活性化されていることがわかる。

5. まとめ

表面の bilayer-GaSe による不活性化と異方的成長条件の導入により，数十 μm にわたって一方向に連続したエピタキシャル有機薄膜の形成がシリコン基板上で可能となった。本稿で紹介した研究の段階では初期成長核の形成位置が制御されていないが，基板温度の傾斜制御と組み合わせることによって，基板上の狙った位置，特に 2 電極間に連続した低欠陥単結晶有機薄膜を形成できると考えている。

文 献

- 1) H. Tada, K. Saiki and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L306 (1991).
- 2) 多田博一，小間 篤：化学と工業 **44**, 2109 (1991).
- 3) Z. Bao, A.J. Lovinger and A. Dodabalapur: Appl. Phys. Lett. **69**, 3067 (1996).
- 4) 小間 篤：応用物理 **62**, 758 (1993).
- 5) 多田博一，小間 篤：表面科学 **14**, 452 (1993).
- 6) M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1892 (1991).
- 7) H. Tada, T. Kawaguchi and A. Koma: Appl. Phys. Lett. **61**, 2021 (1992).
- 8) H. Yamamoto, H. Tada, T. Kawaguchi and A. Koma: Appl. Phys. Lett. **64**, 2099 (1994).

- 9) Y. Hirose, S.R. Forrest and A. Kahn: Appl. Phys. Lett. **66**, 944 (1995).
- 10) 上野啓司 : 信学技報 **100**, 51 (2000).
- 11) K. Iizumi, Y. Uchino, K. Ueno, A. Koma, K. Saiki, Y. Inada, K. Nagai, Y. Iwasa and T. Mitani: Phys. Rev. **B62**, 8281 (2000).
- 12) A. Koma: Prog. Cryst. Growth Charact. **30**, 129 (1995).
- 13) A. Gousskov, J. Camassel and L. Gousskov: Prog. Cryst. Growth Charact. **5**, 323 (1982).
- 14) A. Koëbel, Y. Zheng, J.F. Pétroff, J.C. Boulliard, B. Capelle and M. Eddrief: Phys. Rev. **B56**, 12296 (1997).
- 15) A. Koëbel, Y. Zheng, J.F. Pétroff, M. Eddrief, L.T. Vinh and C. Sébenne: J. Cryst. Growth **154**, 269 (1995).
- 16) K. Ueno, K. Saiki and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 1888 (2001).
- 17) R. Rudolph, C. Pettenkofer, A. Klein and W. Jaegermann: Appl. Surf. Sci. **167**, 122 (2000).
- 18) S. Meng, B.R. Schroeder, A. Bostwick, M.A. Olmstead, E. Rotenberg and F.S. Ohuchi: Phys. Rev. **B64**, 235314 (2001).
- 19) R. Fritsche, E. Wisotzki, A. Thißen, A.B.M.O. Islam, A. Klein, W. Jaegermann, R. Rudolph, D. Tonti and C. Pettenkofer: Surf. Sci. **515**, 296 (2002).
- 20) R. Fritsche, E. Wisotzki, A.B.M.O. Islam, A. Thißen, A. Klein, W. Jaegermann, R. Rudolph, D. Tonti and C.

Pettenkofer: Appl. Phys. Lett. **80**, 1388 (2002).

21) K. Ueno, H. Shirota, T. Kawamura, T. Shimada, K.

Saiki and A. Koma: Appl. Surf. Sci. **190**, 485 (2002).

著 者 紹 介**うえの けいじ****上野 啓司**

1990年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程中退，93年博士（理学）取得．90年東京大学理学部化学科助手，2002年より埼玉大学理学部基礎化学科助教授．専門は固体表面物性，特に表面不活性基板を利用した薄膜成長とナノ構造形成．現在は主に有機薄膜成長様式の制御と有機半導体素子形成の研究に従事．

さいき こういちろう**斉木 幸一朗**

1981年東京大学大学院工学系研究科物理工学専門課程博士課程修了，工学博士．同年東京大学工学部物理工学科助手，その後東京大学理学部化学科助手，専任講師，助教授を経て99年より東京大学大学院新領域創成科学研究科複雑理工学専攻教授．現在，有機／無機ヘテロ界面に発現する新奇量子物性の研究に従事

(<http://yukimuki.k.u-tokyo.ac.jp/index.html>).

こま あつし**小間 篤**

1968年東京大学大学院工学系研究科物理工学専門課程博士課程中退，工学博士．68年東京大学工学部物理工学科助手，75年同専任講師，79年筑波大学物質工学系助教授，

86 年東京大学理学部化学科教授。2001 年 4 月より東京大学副学長（現職）。専門は固体表面物性。