

有機半導体のエピタキシー

東京理科大学 理工学部 先端化学科 准教授 なかやま やすお 中山 泰生

■ はじめに

2014年のノーベル物理学賞は、高効率な青色発光ダイオード(LED)の開発という業績に対して、赤崎勇・天野浩・中村修二の三氏へ授与されました。この発明を成功に導く鍵となったのが、青く発光する半導体である窒化ガリウム(GaN)の高品質な結晶薄膜を製造する技術の開発であったことはよく知られています¹⁾。このような半導体材料の結晶薄膜を製造する方法は「エピタキシー」と総称され、エレクトロニクス産業においてなくてはならない基盤技術となっています。本稿では、GaNのような無機化合物の半導体ではなく、「有機半導体」というエレクトロニクスに用いられる分子の結晶におけるエピタキシーについて解説します。

■ 「エピタキシー」が起こる仕組み

「エピタキシー (エピタキシャル成長)」という用語は、ギリシャ語の『規則的な配列の上に』という言葉が語源にもち、結晶基板の表面上に目的物質の結晶を軸方位を揃えて成長させる、という意味で用いられます。半導体の薄膜製造技術として用いられることが多いことから、現在ではエレクトロニクス関連の文脈で耳にすることが多い用語ですが、もともとは鉱物学の分野で導入された用語であり、半導体物質のみに起こる現象というわけではありません。ここでは、小学校の理科などでよく目にする「ミョウバンの種結晶から大きな結晶をつくる」実験を例に、エピタキシーが起こる仕組みについて説明しましょう。

そもそも、温度が下がって水溶液中に溶けきれなくなったミョウバンがバラバラではなく規則的な結晶のかたちで析出するのはなぜでしょうか。最も一般的なミョウバンはアルミニウムイオン Al^{3+} ・カリウムイオン K^+ と硫酸イオン SO_4^{2-} (および水分子) が規則的に並んだ結晶です。正の電荷をもつ Al^{3+} と K^+ 、あるいは負電荷をもつ SO_4^{2-} どうしが電氣的に反発するにもかかわらず、これらが結晶としてまとまって存在できるのは、陽イオンと陰イオンが近づくことによるエ

ネルギーの利得が同じ符号のイオン同士の反発による損を補ってなお「お釣り」が来るからです。逆に言うと、こうしたイオン結晶における各イオン間の配置は「お釣り」が最大になるような構造に自動的に決まります。液中に溶けきれなくなって新たに析出してくるイオンは、十分に時間をかけて結晶成長が起こるような条件であれば、既に存在している種結晶表面のイオンの並びに対して最もエネルギー的に得になる配置を探して自発的にそこに収まりますが、それは種結晶のイオン配置と全く同じ構造になりますので、結果として同じ結晶がどんどん拡大していくというわけです。

上ではイオン結晶の例で説明しましたが、エピタキシーの原理そのものは結晶の種類によらず共通で、既にある結晶基板(表面)に対して析出させる物質がどう並ぶときにエネルギーの得が最大になるか、という点が構造を決める要因となります。ただし、一般的な意味でのエピタキシー技術を考える上では、以下に挙げる二つの要素を併せて考慮する必要があります。

一つ目の要因はこのエネルギー損得の絶対値で、これは結晶を構成する結合の強さによって決まります。結合力が大きければ、結晶を構成している材料間の配置がちょうどよく収まった際のエネルギー利得も大きいということです。逆に、最適位置からずれた際のエネルギー損も大きいため、材料となる原子やイオンには是非とも最適な配置に収まるようにと強い駆動力はたらくでしょう。結晶の種類はイオン結晶・共有結合性結晶・金属結晶・分子結晶の四つに大別することができますが、前の三つ結合力に対して、分子結晶を構成するファンデルワールス力の強さは概ね100分の1程度と小さいため、分子結晶では最適配置から構造がずれたときの損が他三種の結晶ほど大きくない、つまり分子配置の許容度が大きいこととなります。

二つ目は「格子不整合」と呼ばれる要因です。一般的なエピタキシー技術では、基板となる結晶材料と全く同じ物質を成長させるということはあまり多くなく、基板と異なる物質の結晶を出来るだけきれいに薄く製膜したいというニーズが殆どです。しかし、物質が異なれば結晶ユニットのサイズ(格子定数)にも多

かれ少なかれ違いが生じますので、新たに積層される物質からすれば、自分自身にとって最も居心地がよい（エネルギー的に得な）配置になるうとすると既にある結晶基板に対する最適位置からはずれが生じる、逆に基板結晶に合わせて整列しようとする自分自身は居心地が悪くなるのを我慢しなければならない、という一種のジレンマに陥ります【図1】。このため、異なる材料間でのエピタキシーを成功させるためには、成長させたい材料の構造のずれ（格子不整合）が最小になるような基板結晶を選ぶか、格子不整合があってもエネルギー的な不利益が大きくなり過ぎないように工夫を考えるか、少なくともどちらかの方策が必要です。最初に挙げた青色LEDの例では、後者の方策が高品質なGa₂N結晶のエピタキシーを成功に導く鍵となったことが知られています¹⁾。一方、基板結晶と積

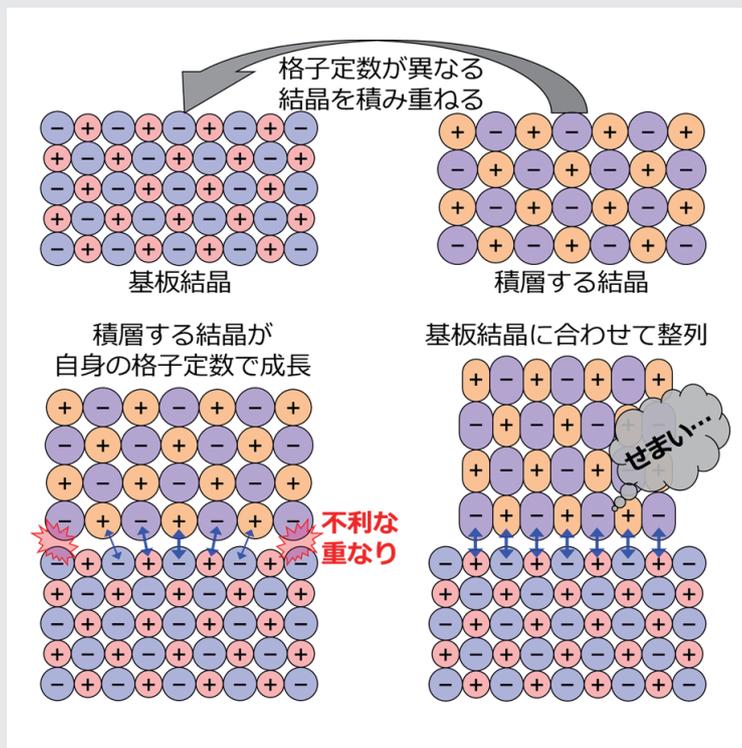
層材料との間の結合力が弱いファンデルワールス力であれば、構造のずれによるエネルギー損も小さいため、大きな格子不整合があってもそれに邪魔されずに結晶成長が可能になります。実際、こうした現象が黒鉛のような層状の無機化合物の結晶間で起こることは既に知られており、「ファンデルワールス・エピタキシー」と呼ばれています²⁾。

■ 有機半導体分子のエピタキシー

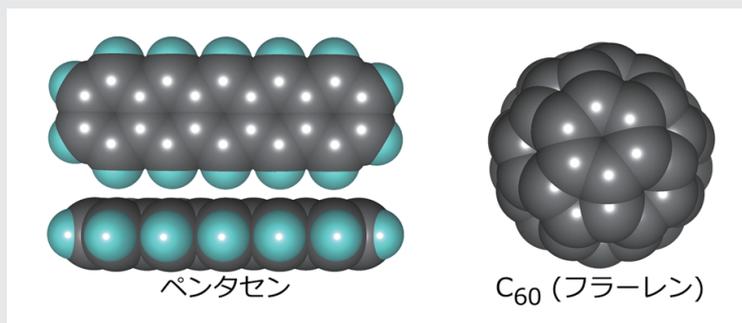
筆者の研究室で対象としている「有機半導体のエピタキシー」は、ある有機半導体分子の単結晶の上に別の有機半導体分子の結晶を成長させることで、二種類の有機半導体分子が高秩序に接合した界面を構築する技術です。ここで、有機半導体というのはGa₂Nやシリコンなどのような半導体としてエレクトロニクスに利用することができる有機化合物のことで、例えば最近のテレビなどに用いられている有機ELが代表的な応用例です。電気を流して利用するものなので、出来るだけ電気が流れやすい（電気抵抗が低い）状態になっている方がエネルギー効率的には有利ですが、有機半導体のなかをスムーズに電気を流すためには分子が秩序正しく整列した結晶の状態になる必要があることが知られています。筆者の研究室では、できるだけ構造の整った（乱れの少ない）有機半導体の結晶界面の作製を目標に、研究を進めています。このために、作成した界面の結晶構造を精密に計測するとともに、結晶界面に特有の物性を明らかにすることや、形成された界面がそのようなかたちになる理由を明らかにすることを目指した研究も行っています。

有機半導体というのはGa₂Nやシリコンなどのような半導体としてエレクトロニクスに利用することができる有機化合物のことで、例えば最近のテレビなどに用いられている有機ELが代表的な応用例です。電気を流して利用するものなので、出来るだけ電気が流れやすい（電気抵抗が低い）状態になっている方がエネルギー効率的には有利ですが、有機半導体のなかをスムーズに電気を流すためには分子が秩序正しく整列した結晶の状態になる必要があることが知られています。筆者の研究室では、できるだけ構造の整った（乱れの少ない）有機半導体の結晶界面の作製を目標に、研究を進めています。このために、作成した界面の結晶構造を精密に計測するとともに、結晶界面に特有の物性を明らかにすることや、形成された界面がそのようなかたちになる理由を明らかにすることを目指した研究も行っています。

有機半導体のエピタキシーという研究テーマについて筆者が最初に研究対象材料に選んだのは、「ペンタセン」というベンゼン環を横一列に五つ並べた板状の分子と「C₆₀（フラーレン）」という球状の分子の組み合わせでした【図2】。ペンタセン分子が形成する結晶構造は14種類の結晶構造（プラベ格子）の内でも最も対称性が低い三斜晶系に属するのに対し、C₆₀の結晶構造は対称性の高い面心立方格子と、これら二種類の材料は結晶構造も対極にあります。このように構造が全く異なる分子同士は混ぜ合わせようとしても互いに



【図1】 格子定数の異なる結晶間でエピタキシャル成長が起こる際の「ジレンマ」



【図2】 ペンタセンおよびC₆₀の分子形状

相溶せずに分離する傾向を示すことが知られています。では、ペンタセンとC₆₀のような、構造的にはいかにも相性が悪そうな組み合わせの分子間で、きれいな結晶成長など起こり得るのでしょうか？

結論から言えば、答えは「Yes」です。そればかりか、成膜されたC₆₀結晶の向きはランダムではなく、下にあるペンタセン結晶の軸方位に合わせた特定の方向に揃っていることが、研究を進める内に明らかとなりました³⁾。このことは、ファンデルワールス・エピタキシーが、無機化合物の結晶表面上だけでなく、有機材料の分子結晶の上でも生じる現象である、ということ意味しています。しかも、形成されるC₆₀薄膜の結晶品質はかなり良好なもので、同じ条件でシリコンウェハなどの無機材料基板上に成膜した場合と比べて、薄膜内の個々の結晶粒（結晶子）の平均サイズが10倍程度にも増大していることもわかりました。

ここで、少し長くなりますが、こうした分子結晶界面の結晶構造や結晶子のサイズのような結晶の「品質」というものをどのように調べているのか、ということについても説明しておきましょう。試料の結晶構造を調べるための最も一般的な実験手法はX線回折法です。この手法では、波長の短い光（電磁波）であるX線を結晶試料に当てた際に波の干渉によりX線が強め合う条件が、X線の波長 λ と結晶格子がつくる結晶面の間隔 d を用いて

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{ただし } n \text{ は } 1 \text{ 以上の整数})$$

で表されるブラッグの条件を満足することを利用して、回折X線が検出された角度 θ から試料の結晶面間隔を決定します。ある一つの n の値に対して上式が厳密に成り立つ角度 θ はただ一つのみ（あるいは、条件を満たす θ が存在しない）であり、その角度から少しでもずれるとブラッグの条件は成り立たなくなる、つまり理屈の上ではある特定の角度 θ 以外ではX線は一切検出されなくなることを、この式は意味しています。しかし、現実の実験ではいくつかの要因によりX線が検出される角度に幅（ぼけ）が生じます。例えば実験装置に関係する要因としては、試料に照射されるX線の方向が厳密に揃っているわけではなく多少の拡がりがあること、波長についても完全に単一ではなく多少のバラツキが避けられないことが挙げられます。また、X線検出器の受光部も「点」ではなくある面積をもっていますので、その面の見込み角の分だけ角度の幅が生じます（通常は検出器の受光面をそのまま利用するのではなく、

その手前に細いスリットを置いて実効的な見込み角を小さくしていますが、それでも誤差をゼロにすることは出来ません）。他方、試料側の要因としては、現実の結晶試料は大きさが無限ではなく必ず「端」が存在するため、ブラッグの条件からずれた角度でも波が打ち消され切らずに残り、X線検出角度のぼけが生じる効果を考慮する必要があります。この場合、角度ぼけの幅は結晶の大きさ（可干渉長）に近似的に反比例することが知られていますので、回折されたX線の角度ぼけを詳しく調べることで試料結晶の大きさ（結晶子の平均サイズ）についての情報を引き出すこともできます。

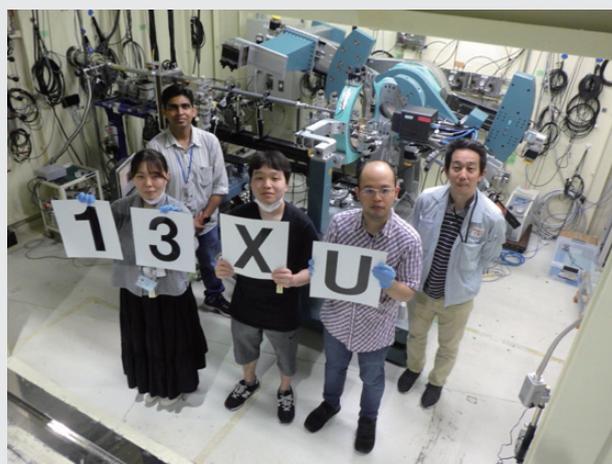
以上をまとめると、結晶試料から回折されたX線の角度から結晶の構造を、回折X線の角度幅から結晶の品質（平均結晶子サイズ）を、一つのX線回折実験結果からそれぞれ決定することができるということになります。ただし、後者の評価を行う前提として、実験装置に起因する角度のぼけが結晶子サイズの有限性による回折角度の幅に比べて十分に小さいことが必要条件となります。言い換えると、結晶の品質が良い試料と悪い試料を見分けることは一般的なX線回折装置でも可能ですが、「良い」試料と「非常に良い」試料とを見分けるには角度ぼけが極小化された実験装置、すなわち、照射するX線の向きが揃っていて（指向性が高い、と言います）波長が均一（単色性が高い）であり、X線検出器側の角度選別を厳しくしても十分に検出可能なほど元のX線が強い（輝度が高い）という、いわば「三高」を兼ね備えたX線回折装置が必要になるということです。

話を本筋に戻しましょう。筆者らが研究しているエピタキシャルな分子結晶薄膜では、平均の結晶子サイズは概ね100 nm（1 nmは 1×10^{-9} mを意味します）程度であり、これは筆者らが用いている実験配置では約20分の1度の角度幅に対応します。この水準で結晶性の良し悪しを比較するためには、装置由来の角度ぼけが少なくとも100分の1度程度までに先鋭化されたX線回折装置で実験を行う必要があります。筆者の研究室では「SPring-8」⁴⁾という研究施設を利用し【写真】、そこで得られる世界最高水準の高指向性・高輝度X線を単色化したX線回折装置を用いて実験装置側の「三高」条件をクリアすることで、分子結晶の上で別の分子材料がエピタキシャル成長して形成される界面の結晶構造を決定できただけでなく、100 nm以上の平均結晶子サイズを有するエピタキシャル分子結晶薄膜の品質を精度よく見積もることも成功しました。

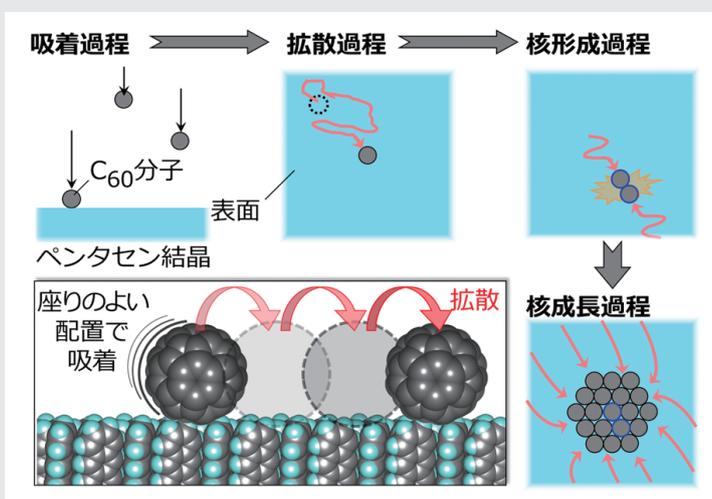
■ エピタキシャル界面の構造を決める要因

青色LEDの例に限らず、品質の良い半導体の結晶を低コストで製造できる技術の開発は、エレクトロニクス産業にとって重要な課題の一つです。この意味で、半導体として使える二種類の分子結晶が自発的に向きを揃えて高品質な結晶界面を形成する、という有機半導体エピタキシーは興味深い応用可能性を秘めた技術と言えるでしょう。しかし、本稿ではそうしたエレクトロニクス応用に関する話題よりも、結晶界面の構造や品質を調べるうちに見えてきた「そもそもなぜその向きで重なるのか」という界面結晶成長のメカニズムに関するポイントについて、最後に説明したいと思います。

例として、筆者らが研究しているペンタセンの結晶基板上に C_{60} の結晶薄膜が形成される過程について、ある C_{60} 分子の視点で考えてみましょう【図3】。ここでペンタセン上に積層される C_{60} 分子は、もともとは C_{60} 分子のみが集まった固体（結晶）の中にいましたが、真空中で加熱されることによって他の C_{60} 分子から切り離され、単独で真空中に飛び出したものです。飛んで行った先にペンタセン結晶があり、その表面に着陸すると（この過程を「吸着」と呼びます）、すぐ下あたりにいるペンタセン分子からファンデルワールス力による引力を受けますので、単独で真空中にいるよりエネルギー的には得をします。利得を最大化するため、最初に着地した位置の近くで自分にとって最も座りが良い配置を探してそこに落ち着くでしょう。とはいえ、ファンデルワールス力はそれほど強い結合力ではありませんので、エネルギーの得といってもたかが知れています。この場所に強く引き付けられているわけではなく、そのままじっとしているのに飽きたら別の場所へ移動してみたいくなります。幸い、下にあるのはペンタセン分子が規則的に整列している結晶ですので、少し（ペンタセンの格子定数分の距離）行けば移動する前と全く同じエネルギー利得が得られる場所があります。このように、ペンタセン結晶の表面上で C_{60} 分子は比較的気ままだに動きまわることができるでしょう（「拡散」過程）。こうして動きまわっている内に、この C_{60} 分子が同じくペンタセン結晶上に着陸した別の C_{60} 分子に出遭うことがあります。そうすると、 C_{60} 分子同士で及ぼし合うファンデルワールス力のため、二つの分子は一体化した方がエネルギー的に得をします。しかし、そんな



【写真】SPring-8での実験中の一コマ。背後にあるのが界面の結晶構造を高精度に計測するのに用いられるX線回折装置。



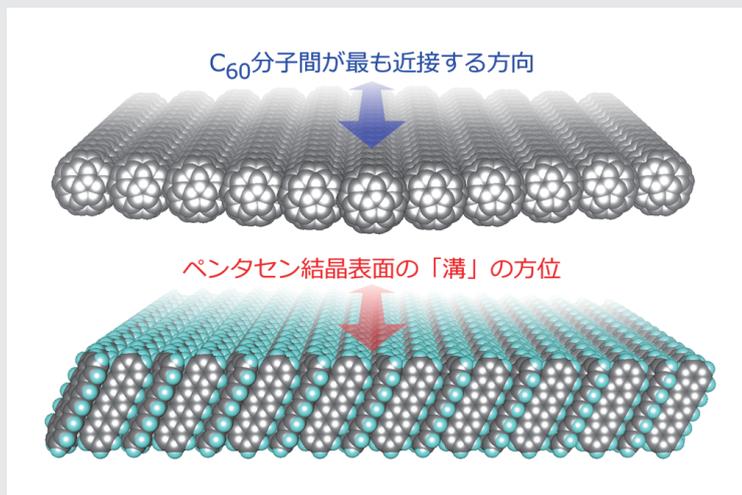
【図3】ペンタセン結晶上での C_{60} 分子の吸着・拡散・核形成・核成長過程の概念図

るとそれぞれの C_{60} 分子は単独でいたときのように自由に動きまわることが出来なくなるでしょう。結果として、二分子は出遭ったその場所に定住することになります（「核形成」過程）。これがその後の結晶成長における一種の種結晶としてはたらくと考えられます。後からその近所を通りかかった C_{60} 分子は、自分もそのエネルギーの利得にあずかるうとして次々に仲間に加わっていき、最初に形成された結晶核を中心として最もエネルギー的に得をするように自発的に配列して結晶が広がっていきます（「核成長」過程）。表面上に無数に形成された結晶核それぞれが自身の領域を拡大して個々の「結晶子」を形成し、最終的に表面全体が C_{60} 結晶子に覆い尽くされたところで結晶薄膜の成長が完了します。

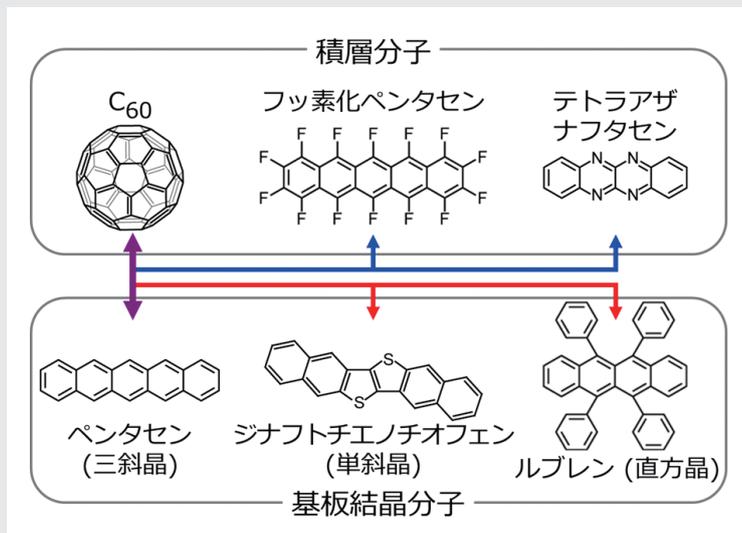
C_{60} とペンタセンの格子不整合によるエネルギー損はそれほど大きくないため、 C_{60} 分子は下にいるペンタセン結晶の配列周期に邪魔されずに自分にとって

都合の良い配列で結晶化することができます。実際、ペンタセン結晶上に成長させたC₆₀結晶薄膜の構造をX線回折法で調べてみると、C₆₀分子のみが集まった結晶の格子定数と完全に一致していることが判りました³⁾。一方で、C₆₀の結晶薄膜がペンタセン結晶に対して全く無関係に成長するのであれば、形成されるC₆₀結晶子の向きは互いに関係なくバラバラとなり、全体がある特定の方向だけに並ぶということはないはずです。つまり、C₆₀分子がペンタセン結晶の上にエピタキシャル成長するという事は、両者の間のファンデルワールス相互作用はC₆₀の結晶構造に影響を及ぼすほど強くはないにしても、その向きを一方向に揃える程度の効果は有しているということを意味しています。

では、C₆₀分子はペンタセン結晶表面のどのような



【図4】エピタキシャルC₆₀結晶薄膜およびペンタセン結晶表面の分子配列



【図5】エピタキシャル成長が起こることを筆者らが確認している有機半導体分子の組み合わせの例

方向に沿って結晶化するのでしょうか？ ここから先は、筆者らの実験結果と過去に報告されている理論計算の結果を併せて考慮して導かれた推論ですが、エピタキシャルに成長するC₆₀結晶が揃う方向を決める最も重要なポイントは結晶成長メカニズムにおける「拡散」から「核形成」に至る過程にあると、筆者らは考えています。

前の段落ではペンタセン結晶上でC₆₀分子がどの方向にも全く同じように（等方的に）拡散するかのようには書きましたが、実はある特定の方位に沿って分子の移動が起こる確率が高い（異方性がある）ということが理論計算によって予想されています⁹⁾。その方位というのはペンタセン結晶における分子の配列によって表面に僅かな「溝」がはしっている方向に対応します

【図4】. 形成されるC₆₀結晶薄膜において分子間が最も近接する方向は、この「溝」の方位と一致しているのです。表面上の同じ「溝」に沿って拡散している二つのC₆₀分子が衝突して一体化するのであれば、それらの二分子が並び向きはもともと拡散していた方向と一致するはずですので、これが「種結晶」となって後から来る分子が同じ向きに沿って結晶化すると考えれば、C₆₀結晶薄膜内での分子の並びが拡散の起こりやすい方位と一致していることを合理的に説明することができます。

表面上での「拡散」から「核形成」に至る過程が結晶構造を決める要因になっていると考える二つ目の根拠は、C₆₀結晶薄膜を形成するときの温度との結晶子の平均サイズとの相関にあります。まず、筆者らが得た実験結果として、ペンタセン結晶上にエピタキシャル成長したC₆₀結晶の横方向の平均サイズは成膜時の絶対温度に比例して増大することがわかりました⁶⁾。一方で、表面上に形成された結晶核がそのまま成長して一つの結晶子になるという簡単なモデルを考えると、表面全体がC₆₀結晶薄膜に覆い尽くされた際の結晶子の横方向における平均サイズは最初に形成される結晶核同士が平均でどれだけ離れているかによって決まる、言い換えると形成される結晶核が疎らであればあるほど個々の結晶子は大きく成長することができると予想されます。ここで、表面上に吸着したあるC₆₀分子が別のC₆₀分子に出遭って結晶核を形成するまでに拡散した距離が長ければ、それは自

身が移動してきた経路上では核形成を起こさなかったということと等価ですので、それだけ表面上の結晶核の存在が疎であったということの意味します。つまり、表面上での分子の拡散が活発であればあるほど結晶核が疎ら、すなわち結晶核どうしの平均距離が大きくなると考えられます。拡散運動の活発さを表す指標である「拡散係数」は、有名なブラウン運動に関するアインシュタインの関係式によれば、絶対温度に比例して増加することが知られています。以上を併せて考慮すると、エピタキシャル成長したC₆₀結晶子の平均サイズは分子の拡散係数と密接に関係していることが強く示唆され、核形成が生じる前に分子が表面上をどのように拡散したかということが、分子間の界面で形成される結晶構造を決める要因であることの傍証になっていると考えられます。

ここまで、特にペンタセン結晶上へのC₆₀分子を並べた界面に話題を絞って説明をしてきましたが、エピタキシャル成長を起こす有機半導体の組み合わせはこれだけではありません【図5】。例えば、C₆₀分子は三斜晶であるペンタセンとは晶系の異なるジナフトチエノチオフェン（単斜晶）やルブレン（立方晶）の結晶表面上でもエピタキシャル成長することを筆者らは確認しています⁷⁾。他方、ペンタセン結晶表面上では、C₆₀のような球状の分子だけでなく、ペンタセンと同様に板状の分子形状をもつフッ素化ペンタセン⁸⁾やテトラアザナフタセン⁹⁾のような分子もエピタキシャルに成膜できます。興味深いのは、上に積層したこれら二種類の分子がいずれもペンタセン結晶に対してC₆₀分子が整列したのと同じ方位に分子の並びを揃えて結晶化するというので、表面に吸着する分子の種類が変わっても拡散の起こりやすい方位は変わらないことを示唆しています。また、見積もられた結晶子の平均サイズはいずれもペンタセン結晶上のエピタキシャルC₆₀と同程度かむしろ小さいことも明らかになりました。このことは、エピタキシャル成長させようとする材料に基板となる結晶材料の構造を似せても結晶品質の改善にはつながらないということの意味しており、有機半導体のファンデルワールス・エピタキシーに特有の性質であると考えられます。

■ おわりに

分子結晶の表面に別の種類の分子を並べるという、本稿で紹介した研究テーマに筆者が着手してから、今年でちょうど10年目になります。当初は分子結晶の

間の界面にどのような構造が現れるのか全く予想もできず、そもそも上から積層した分子がきちんと結晶化するという成算もないままに、他に研究している人も殆どいないようだし試しにやってみるか、というような軽い気持ちでスタートした研究でしたが、進めていくにつれて分子結晶特有の一筋縄ではいかない性質が色々と見えてきて、なかなか奥が深いなあと実感しながら研究に取り組んでいます。分子結晶には分子結晶ならではの面白さがあると筆者は思っていますが、本稿がそれを多少なりとも皆様にお伝えすることが出来ていれば幸いです。

本稿でご紹介した研究成果は多くの共同研究者のご協力の賜物です。全ての方を挙げることはできませんが、特に研究の初期から強力なサポートを頂きました高輝度光科学研究センターの小金澤智之博士および産業技術総合研究所の細貝拓也博士に御礼申し上げます。併せて、精力的に実験に取り組んでくれた当研究室の学生諸子、特に中心的に研究を進めてくれた卒業生の鶴田諒平博士（現 筑波大学）に感謝いたします。

参考文献

- 1) ノーベル財団のHPより (<https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-physicsprize2014.pdf>)
- 2) 日本語の総説としては、小間篤，応用物理，62 (1993) 758.
- 3) Y. Nakayama, et al., ACS Appl. Mater. Interf. 8 (2016) 13499.
- 4) SPring-8のHP <http://www.spring8.or.jp/ja/>
- 5) R. Cantrell, et al., Surf. Sci. 602 (2006) 3499.
- 6) Y. Nakayama, et al., Adv. Mater. Interf. 5 (2018) 1800084.
- 7) R. Tsuruta, et al., J. Phys.: Cond. Matter 31 (2019) 154001.
- 8) Y. Nakayama, et al., J. Phys. Chem. Lett. 10 (2019) 1312.
- 9) Y. Gunjo, et al., Materials 14 (2021) 1088.

