

有機半導体ホモエピタキシャル成長構造
およびドーピングによる構造変化の精密評価
Fine Analysis on Growth Mechanisms of Organic Semiconductor
Homoepitaxy and Doping-Induced Structural Modification

中山 泰生^a, 鶴田 諒平^a, 砺波 鴻^a, 吉田 弘毅^a, 小金澤 智之^b, 細貝 拓也^c
Yasuo Nakayama^a, Ryohei Tsuruta^a, Ko Tonami^a, Koki Yoshida^a, Tomoyuki Koganezawa^b,
Takuya Hosokai^c

^a東京理科大学, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c産業技術総合研究所

^aTokyo University of Science, ^bJASRI, ^cAIST

有機半導体単結晶表面へ同種の分子をホモエピタキシャル成長させた試料において、異種材料の微量ドーピングが可能となることが提案され、注目されている。本研究では、代表的な有機半導体であるルブレン単結晶上にホモエピタキシャル成長した薄膜結晶を微小角入射 X 線回折法により評価した。その結果、ホモエピタキシャル層が極めて良好な結晶性を示すことを確認し、0.1%の濃度でドーパントを添加してもホモエピタキシャル性が維持されることを明らかにした。

キーワード： ルブレン, 微小角入射 X 線回折法, 結晶子サイズ, 照射損傷

背景と研究目的：

現代のエレクトロニクス産業は、半導体材料に対して微量のドーパントを添加することで p 型 / n 型の極性を転換するドーピングテクノロジーに立脚している。一方、有機半導体に対する制御されたドーピング法は確立されていないが、ごく最近、高い正孔移動度を示す代表的な p 型有機半導体として知られるルブレン(C₄₄H₂₈)結晶に対する ppm オーダーの微量ドーピングに成功した研究例が報告され、注目を集めている[1]。シリコンのような共有結合性の「硬い」無機半導体結晶に対するドーピングには、100 keV 程度に加速されたドーパントイオンの打ち込み法が用いられるが、分子同士が弱いファンデルワールス結合によって結びついて構成される「柔らかい」有機半導体については、こうした高エネルギー手法は有効ではない。ルブレン結晶に対するドーピングは、基板となるルブレン単結晶表面に真空蒸着によりルブレン分子をホモエピタキシャル成長させる際に、微量のドーパント種を同時蒸着することで達成された[1]。一方で、無機半導体においては半導体ホスト材料もドーパントも単一原子からなるのに対し、いずれもサイズ・形状が多様な分子からなる有機半導体に対するドーピングにあたっては、ドーパントの混入に伴う結晶構造の局所的な乱れが懸念され、実際、ドーピング比が増加すると有機半導体そのものの電荷移動度が低下することも報告されている。このため、有機半導体に対するドーピングテクノロジーの確立のためには、ドーパント材料の侵入に伴う有機半導体基材の結晶構造がどのように影響を受けるか、実証的な知見が求められる。

本研究では、代表的な p 型有機半導体であるルブレンの単結晶表面上にルブレン分子薄膜を積層させたホモエピタキシャル結晶の構造、およびドーパントである Fe₂Cl₆ の添加に伴う結晶構造変化を、微小角入射 X 線回折法(GIXD)により検証した。その結果、ホモエピタキシャル結晶薄膜が下地である単結晶と完全に整合した構造を示すことが確認され、その結晶性が極めて良好であることも明らかとなった。

実験：

面内寸法が約 2 mm 四方以上の薄片状のルブレンおよびペンタセンの単結晶をシリコンウエハあるいはガラス基板上に静電気力により付着させたものを複数準備し、これらの表面上に、蒸着速度を 0.001 nm/s のオーダーに低く保った条件にて、単結晶と同種の分子を厚さ 20 nm 真空蒸着法により製膜して、ホモエピタキシャル試料を作製した。この際、既報[1]の手法により、ドーパント(Fe₂Cl₆)を 1 ppm から 10000 ppm の濃度で添加した。これらの試料に対して、SPRING-8 BL46XU

において、PILATUS 検出器を用いた 2 次元 GIXD(2D-GIXD)および Ge(111)アナライザ結晶・NaI シンチレーション検出器を用いた高分解能 GIXD(HR-GIXD)測定を行った。装置セットアップおよび測定条件は既報と同様である[2-8]。まず 2D-GIXD 回折パターンと比較から、被覆層が下地単結晶と完全に同一の結晶構造で成長しているかどうかを検証したのち、NaI シンチレーション検出器を目的とする散乱(ルブレ単結晶の{010}、{020}、および{004}回折)が生じる方位に合わせた状態で、試料の方位角を回転させて回折条件を探索し、最終的に HR-GIXD 測定を実施した。

結果および考察：

ルブレ単結晶基板、ルブレ単結晶表面上に 20 nm のルブレ分子のみを真空蒸着しホモエピタキシャル成長させた試料、ルブレ分子に対して 10000 ppm の Fe_2Cl_6 を添加して成膜した試料の 2D-GIXD パターンを、それぞれ図 1(a), (b), (c)に示す。これらの 2D-GIXD 像は、試料面内方位角を 180 度にわたって回転させながら測定した 900 枚の 2D-GIXD 像を積算して得られたものである。これらの 2D-GIXD パターンは、報告されているルブレの結晶構造[9]から予測される (100) 表面からの回折パターン(図 1(d))といずれもよく一致しており、ルブレ単結晶(100)表面上にルブレ分子がバルクと同一の結晶構造を保ってホモエピタキシャル成長すること、さらに 0.1% の高濃度でドーパントを添加してもホモエピタキシャル層の結晶構造に目立った変化が生じないことが確認された。

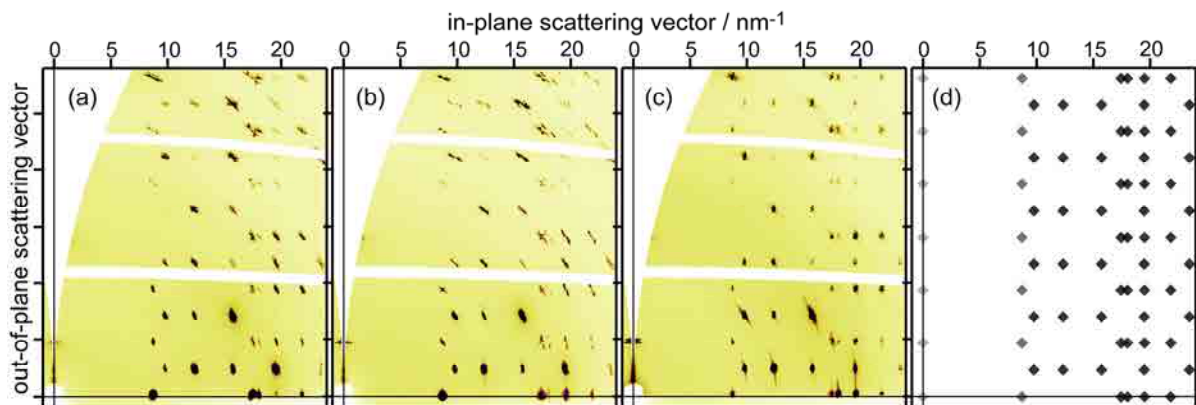


図 1. (a) ルブレ単結晶の 2D-GIXD 結果。(b) ルブレ単結晶上にルブレ分子を膜厚 20 nm 真空蒸着して作製したホモエピタキシャル試料の 2D-GIXD 結果。(c) 10000 ppm の Fe_2Cl_6 を添加した膜厚 20 nm のルブレホモエピタキシャル試料の 2D-GIXD 結果。(d) 既報のルブレの結晶構造から予測されるルブレ単結晶(100)表面の回折パターン。

ドーパントを添加していない膜厚 20 nm のホモエピタキシャル層で被覆されたルブレ単結晶試料について、HR-GIXD により計測した {010} 回折スポットの 2θ プロファイルを図 2(a) に示す。回折線の半値全幅は 0.002° 程度であり、これは装置分解能とほぼ拮抗している[2]。このことは、ルブレのホモエピタキシャル層が、面内平均結晶子サイズとして $1 \mu\text{m}$ を超えるような、極めて良好な結晶性であることを示してい

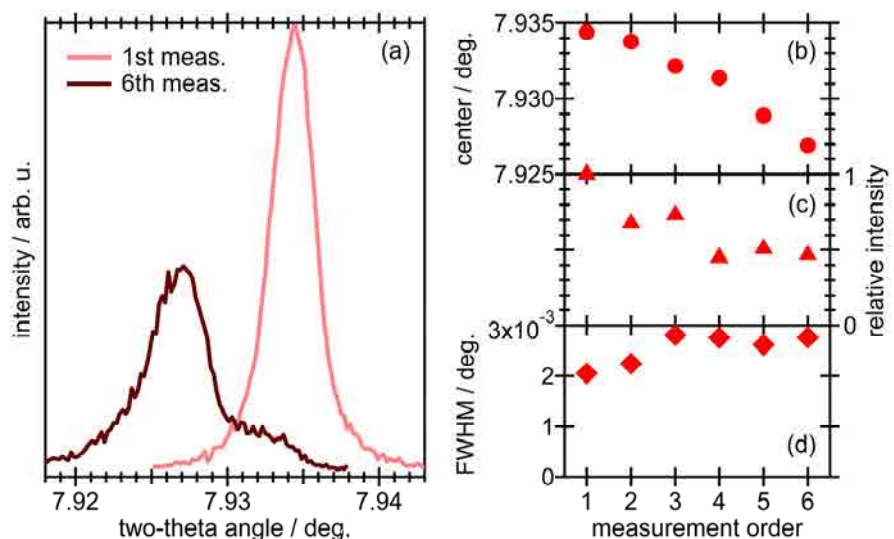


図 2. (a) 20 nm のホモエピタキシャル層で被覆されたルブレ単結晶の {010} 回折についての 2θ プロファイル。(b-d) 断続的な HR-GIXD 測定に伴う (b) 回折ピーク位置、(c) 強度、(d) 半値全幅の変化。

る。一方、同一の試料に対して断続的に HR-GIXD 測定を繰り返すことにより、図 2 に示したように、回折線の位置が低角側へ $0.01^\circ(0.1\%)$ 程度シフトするとともに、回折強度の半減、および半値全幅の 50% 程度のブロード化がみられた。この変化は、一時的に HR-GIXD 測定を中断した後、再測定を行った際にも回復がみられなかったことから、X 線照射に伴う不可逆的な試料損傷が生じていることが懸念される。有機材料に対する X 線照射損傷の起源として、光電効果によって試料に発生した高エネルギー電子による分子内結合解離あるいは重合化が考えられる。こうした試料損傷の可能性を踏まえた上で、精密な結晶構造解析を実施するために、本研究でみられたような回折スポットの変化を X 線照射に伴って発生する光電子量に対して定量的に追跡することが、今後の課題である。

参考文献：

- [1] C. Ohashi, et al., *Adv. Mater.* **29**, 1605619 (2017).
- [2] 鶴田諒平 他, 表面科学 **37**, 429 (2016).
- [3] R. Tsuruta, et al., *J. Cryst. Growth*, **468**, 770 (2017).
- [4] Y. Nakayama, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** (2018) in press.
- [5] 中山泰生 他, 平成 27 年度 産業利用課題報告書(2015A) 2015A1685.
- [6] 中山泰生 他, 平成 27 年度 産業利用課題報告書(2015B) 2015B1624.
- [7] 鶴田諒平 他, 平成 28 年度 産業利用課題報告書(2016B) 2016B1612.
- [8] 中山泰生 他, 平成 29 年度 産業利用課題報告書(2017A) 2017A1624 (in press).
- [9] O. D. Jurchescu, et al., *Acta Crystallogr. Sect. B*, **62**, 330 (2006).