



Title	有機分子のエピタキシャル薄膜成長における光励起の影響
Author(s)	島田, 敏宏
Citation	日本結晶成長学会誌, 32(5), 347-352 https://doi.org/10.19009/jjacg.32.5_347
Issue Date	2005-12-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/73450
Rights	著作権は日本結晶成長学会にある。
Type	journal article
File Information	jjacg32(5)347.pdf



総合報告

有機分子のエピタキシャル薄膜成長における
光励起の影響

島田 敏 宏

低分子の結晶性有機半導体薄膜は、トランジスタ等への応用が期待されており、結晶性・配向性を高める方法が探索されている。そのひとつとして、蒸着中に分子・薄膜を光励起する実験を行っている。励起状態の寿命が長く、光重合することが知られている C_{60} を $MoS_2(0001)$ 上に成長した場合と、有機 EL に用いられ大きな静的双極子モーメントを持つ極性分子である Alq_3 を $KCl(001)$ 上に成長した場合についての結果を紹介する。 C_{60} については、光強度に対して閾値をもって核形成頻度が上昇した。また、第 1 層目の縁にそって第 2 層目が成長するという、光照射がない場合と異なる成長形態が見られた。 Alq_3 については、照射するレーザーの偏光方向と平行に配向した針状結晶が成長することが見出された。

1. は じ め に

曲げられるプラスチック電子回路の構成要素として有機薄膜が注目を集めているが、有機半導体は 2 次元的な π 電子系が伝導を担うために結晶を作った場合に物性の異方性が強い。そのため多結晶薄膜では粒界の影響による性能のばらつきや経時変化が大きく、現状では結晶粒界の影響が少ないアモルファス薄膜として多くの場合用いられている。しかし、アモルファスでは内在する乱れの影響によりキャリア移動度など半導体としての性能は単結晶より数桁落ちるのが現実である。有機半導体薄膜素子が実用化に近づいた現在、一層の性能向上のためには結晶粒界の少ない結晶薄膜を作成する必要があると考えられる。有機半導体の薄膜成長は真空蒸着・インクジェット印刷など様々な手法が行われているが、本稿では結晶性の薄膜が得やすい超高真空中での分子線蒸着法中に光照射を行った実験を紹介する。

光励起により薄膜の結晶性を向上させる研究は、西澤らによるパイオニア的な実験をはじめとして¹⁾、千川らによる放射光 X 線励起を用いたアモルファス Si の結晶化²⁾ など、無機半導体に対しては様々な研究が行われている。一方、有機薄膜に対して光励起が薄膜成長に与える影響については（一般に結晶成長に対しても）ほとんど研究が行われていない。また、最近パルスレーザー蒸着法 (PLD) が酸化物に対して大きな成功を取めたことから、有機物に対しても PLD を用いる試みが始まっている³⁾。しかし、化学反応の誘起など光励起の副作用も起こると考えられるため、光励起した分子の結晶成長を実験的に検討する必要がある。このような背景から、蒸着による薄膜成長中に分子を光励起する影響について調べるため、基板表面にレーザー光を照射しながら薄膜成長を行う実験を行った。表面モ

ルフォロジーの差異は成長後大気中での原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行い、結晶性・結晶配向については反射高速電子線回折 (RHEED) を用いて調べた。ラマン分光など分光法も併用した。

2. 光反応（重合）を伴う場合： C_{60}

C_{60} は光重合すること、および光励起状態 (T_1) の寿命が $40 \mu s$ と極めて長いことから、気相からの薄膜成長における光励起の影響を調べるのに好適であると考えられる。また、層状物質表面上では拡散距離が大きく（数～数十 μm ）、AFM 観察しやすいことも利点である^{4,5)}。

C_{60} の光重合に関しては、詳細な研究が蓄積されており、2 eV 以上のエネルギーを持つ光を 262 K ~ 373 K の温度範囲で照射すると $[2+2]$ の環化反応が起こり 2 分子が結合する。分子の自由回転が止まる（1 軸回転になる）262 K 以下では反応は起こらず^{6,7)}、また 420 K 以上では熱的に起こる逆反応が顕著になり重合は解けてしまう⁸⁾。重合に分子の自由回転が必要である理由は、低温で安定な分子配向と重合に適した分子配向が異なるためであると考えられている。光照射を続けると 3 分子以上が重合した構造が得られることが低波数のラマンピークの出現によりわかっているが⁹⁾、どこまで重合した膜が得られるかはわかっていない。また、電子線照射¹⁰⁾、STM の高バイアススキャン¹¹⁾、薄膜トランジスタ構造への紫外線照射¹²⁾ などによっても重合が起こることがわかっている。

今回の実験¹³⁾ では $MoS_2(0001)$ を基板として用いた。この表面上では C_{60} は最密充填した六方格子を作り、結晶軸は基板の $[11\bar{2}0]$ 軸と平行になることが知られている^{14,15)}。この基板上に波長 532 nm の CW レーザー光を照射しながら 0.2 分子層/分のレートで膜厚 1 ~ 2 分子層程度の部分被覆膜が得られるように蒸着を行った。この波長は気相の

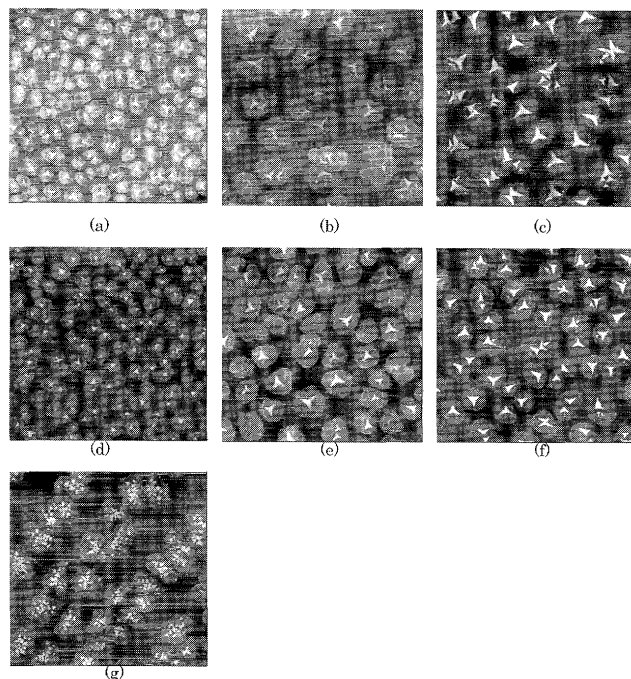


図1 レーザーを照射しながら MoS_2 (0001) 上に成長した C_{60} 薄膜の AFM 像 ($15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$). レーザー強度は、(a) 0 (b) 1 (c) 2.5 (d) 5 (e) 10 (f) 15 (g) 20 W/cm^2 .

C_{60} 分子には吸収されないが固体の C_{60} には吸収されるので、光励起は C_{60} が基板表面に到達してから起こると考えられる。

まず、光照射強度を $0 \sim 20 \text{ W/cm}^2$ の間で変えて成長した C_{60} 薄膜のモルフォロジーを図1に示す。基板温度はマイグレーションが起こりやすいように基板温度 373 K で、基板表面、薄膜1分子層目(高さ 0.8 nm)と2分子層目(高さ 1.6 nm)が最表面を構成する程度の膜厚(平均膜厚 ~ 1 分子層)実験を行った。光強度を強くしていくと、(i) 1層目の核形成頻度が一度上昇して($\sim 5 \text{ W/cm}^2$, 図の(d))下降すること、(ii) 2層目は分子の積層構造を反映して辺がへこんだ三角形を作ること (iii) 2層目の核形成頻度が 20 W/cm^2 (図1の(g))で急激に大きくなること、が観察された。図1(a)-(c)においても形成核個数の減少が観察されるが、これについては温度上昇によるものと考えている。

これらの現象には、光重合と光による温度上昇が拮抗していることが関与していると思われる。バルクの吸光度と励起状態の寿命を用いて励起状態にある分子の割合を求めると、1層目の核形成頻度にピークを与える 5 W/cm^2 で 0.95% と小さいので¹³⁾、excimerの形成など、化学結合を伴わない短寿命種が薄膜成長に影響を及ぼしているとは考えにくい。表面をマイグレーションしているクラスター中の光重合によりクラスターの解離が妨げられることが原因であると考えている。また、光強度を大きくした場合に核形成頻度が減少するのは、温度上昇による影響であると考

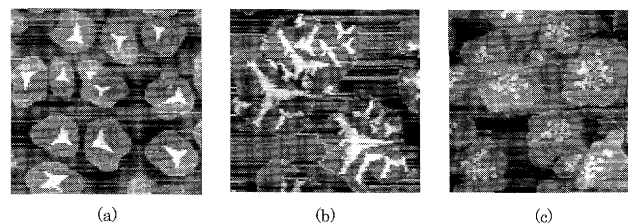


図2 レーザー照射を前半と後半の2段階に分けて計1分子層成長した $\text{C}_{60}/\text{MoS}_2$ (0001) の AFM 像 ($6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$). (a) 前半、後半ともレーザーなし。(b) 前半レーザーなし、成長を止めてレーザー (20 W/cm^2) を5分照射、後半はレーザーなし。(c) 前半とレーザー照射までは(b)と同じだが、後半は同強度のレーザーを照射して成長。

えられる。

1層目の核形成頻度に対する2層目の核形成頻度の比は、光強度が 15 W/cm^2 まではほぼ一定($=1 \sim 2$)であるが、 20 W/cm^2 において急激に上昇する(~ 6)。その機構を調べるため、成長中の光照射時間を変化させた試料を作製した(図2)。成長過程は0.5分子層ずつの2段階に区切り、平均膜厚は約1分子層になるようにした。図2(a)は、レーザー照射なしで1分子層成長させたもの。図2(b)はレーザー照射なしで最初の半分を成長させ、成長を止めた状態で 20 W/cm^2 のレーザーを5分間照射し、次の半分以上をレーザー照射なしで成長させている。図2(c)は(b)と途中まで同じだが最後の半分以上をレーザー照射を続けたまま成長させている。結果を見ると、1層目はあまり違いがないが、2層目に顕著な違いが現れた。(b)では3回対称性のBerg効果が強く現れた2層目が形成されている。(c)では、成長を中断していない図1(g)と同じく不規則な形状の多数の2層目ドメインが形成されている。図3に、図2(a)(b)の断面プロファイルを示した。図2(b)の1層目ドメインのふちが1分子層よりも有意に高くなっていることがわかる。 C_{60} は重合すると膜厚が減少すること、および一般にAFMでふちの部分を観察するとプローブ先端径の効果で高さが小さく見えることから、ふちの部分は2分子層高さであると考えられる。

この条件で光重合が起こることを確かめるために、ラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルにおいて、 C_{60} の 1469 cm^{-1} のピークが重合により 1459 cm^{-1} にシフトすることから重合の割合を調べることができる。ラマンの信号強度は弱いので、膜厚を 50 nm として (a) 100°C で5分間および (b) 室温で2時間の 20 W/cm^2 のレーザー照射を行った。その結果、(a)では $48 \pm 5\%$ 、(b)では $85 \pm 3\%$ が重合していることがわかり、図2(b)(c)の条件では光照射により光重合が起こることが確認された。

しかし、この程度の光強度では重合確率は光強度に比例(または、温度上昇により解離があるため比例よりも小さな依存性)するはずなので¹⁶⁾、 20 W/cm^2 の時に起こる2層目の核形成密度の急激な上昇は、単なる光重合が原因で

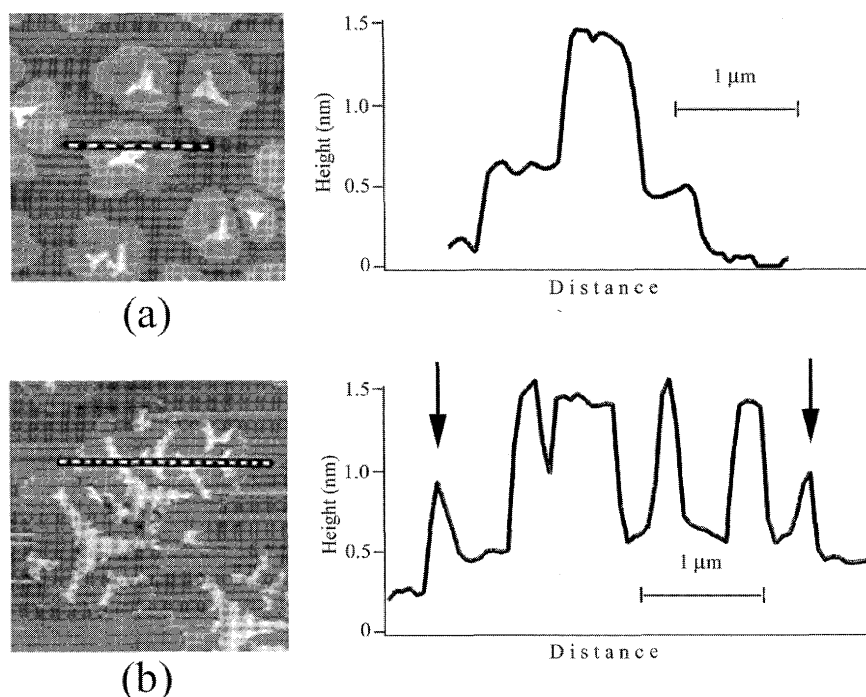


図3 図2 (a) (b) のAFM像の断面プロファイル(左図の点線部分). 高さは、基板露出部分を0として表示している. (b)の矢印は第1層の縁に対応している.

あるとは考えられない. 図2に示す実験はこの点を明らかにするために行われた. 結果として, (i) 図2 (b) は (a) に比べて2層目の辺の中央のくびれが顕著であること, (ii) 2層目の核形成が促進されること(図2 (c)), (iii) 図3の断面図に示すように, 図2 (b) の1層目ドメインのふちが2分子層高さになっていることがわかった.

(i) は Berg 効果が強くなったことを表しており, 光照射により拡散律速が顕著に働くようになったことを示している. これは, 光重合により1層目の分子配列の規則性が減少¹⁷⁻¹⁹⁾したため, 拡散係数が低下したことによると考えられる. 図2 (b) ではレーザーを切った後に2分子層目を成長させているので, 重合によって生成したダイマーその他が拡散律速を引き起こしているのではない. (ii) は成長中の2層目が1層目と重合する効果を考えると説明できる. 重合が起こるためには, 2つの分子が重合に適した向きと距離で対向する必要があるが, 分子が表面を動いている場合, この条件を満たすことは難しい. しかし, 1層目が重合することによりその上を移動する分子の拡散係数が減少し, トラップされるとすれば分子は一箇所にとどまることになるので, 上記の条件を満たす確率が上昇すると考えられる. (iii) については, 光照射下で1層目を成長させ, 部分的に光重合させた場合, 2層目の分子は1層目から基板表面に「落ち」にくくなっていることを示している. このことから, 1層目のふちが優先的に光重合することが推測される. これは励起子がドメインの縁にたまることが原因とは考えることができない. なぜならば分子性物

質のフレンケル励起子は周りに同じ分子があったほうが双極子相互作用によりエネルギーが低下する²⁰⁾ため縁を避けるはずだからである. したがって, 考えられる説明としては MoS₂ 基板が光励起され, その励起が1層目ドメインの縁から1層目の C₆₀ に移動して重合が促進されるというものである. この機構は, 光重合による核形成頻度の上昇の閾値が1層目と2層目でそれぞれ 5 W/cm², 20 W/cm²と異なっていることも説明することができる. 照射強度 20 W/cm²における2層目の核形成頻度の急激な上昇は上に述べたような複合的な要因による強い非線形性が原因であると考えられる.

以上のように, C₆₀ の場合には成長中の薄膜の光励起によって薄膜内, および薄膜とマイグレーションする分子との間に光重合がおき, 成長形態に影響を与えることが明らかになった.

3. 光励起による配向成長: Alq₃

次に, 光励起により分子配向が制御できる場合について述べる. 一般に, 対称性が高い単結晶基板上に有機低分子薄膜をエピタキシャル成長した場合, 有機分子薄膜は対称性にしたがっていくつかの等価なドメイン構造をとり, それが原因となって大きな単結晶の成長が困難となる. この問題を解決するためには, 外部から対称性を低下させるような摂動を加えて, ひとつの配向のみを成長させる方法が考えられる. 特に, 低分子の有機物質にしばしば見られる針状結晶は一次元性が強く, 光吸収に異方性を有する. し

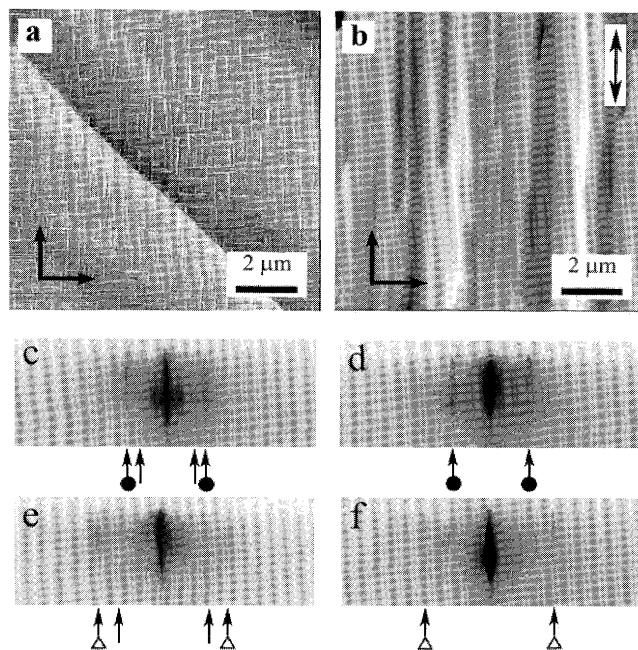


図4 蒸着中の偏光照射による Alq_3 薄膜の配向効果. 照射光は 442 nm (強度 25 mW/cm^2), 偏光方向を両矢印で示す. 黒矢印は基板 KCl の $[100]$ および $[010]$ 方向を表す. (a) (b): AFM 像. (c)-(f): RHEED 像. 電子線の入射方向は (c) (d) KCl $[100]$ から $+56^\circ (\pm 0.5^\circ)$, (e) (f) KCl $[100]$ から $+15^\circ (\pm 0.5^\circ)$. (a) (c) (e) レーザー照射なし, (b) (d) (f) レーザー照射あり (KCl $[100]$ 方向から).

たがって, 偏光を照射した場合に針状結晶ドメインの向きによって吸収強度が異なるということが起こりうるのでは, 上記の対称性低下のための摂動として用いることができるのではないかと考えた. 様々な分子に対して実験を行っているが, ここでは顕著な配向効果が観測された極性分子 Alq_3 について, 弱い効果が見られたキナクリドンと比較しながら議論する.

Alq_3 は, 有機 EL に用いられる分子で, Al を含む金属錯体である. 配位子の向きが異なる 2 種の構造異性体が存在するが, いずれも永久電気双極子を持つ極性分子である. Alq_3 はアルカリハライド KCl と KBr の (001) 面上に針状結晶としてエピタキシャル成長することがわかっている. 針状結晶の長軸はアルカリハライドの (100) および (010) 軸に平行となり, 90° 回転した二種のドメインが存在する. 実験としては, KCl 上に Alq_3 を分子線蒸着する際に波長 442 nm の HeCd レーザーの直線偏光 CW 光を照射した. レーザー光強度は 25 mW/cm^2 , 基板温度は針状結晶が得られる 80°C とした. 膜の評価には RHEED と AFM を用いた.

図 4 (a) に, 偏光照射がない場合の AFM 像を示す. 基板の $[100]$ 軸と $[010]$ 軸が等価なため, それぞれに平行な針状微結晶がランダムに成長している様子が観察されている. 図 4 (b) にレーザーの偏光が KCl $[010]$ に平行な場合の AFM 像を示す. レーザーの偏光方向に平行に針

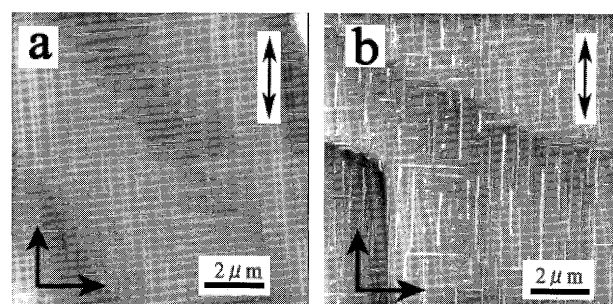


図5 レーザー照射による Alq_3 配向効果の膜厚依存性. (a) 針状ドメインの高さ 1 nm. (b) 同 4 nm. 矢印の意味は図 4 と同じ.

状の微結晶が配列している. 対応する RHEED 像を図 4 (c)-(f) に示す. レーザー照射を行わない (c) (e) と照射を行った (d) (f) を比較すると, レーザーを照射した場合では入射方向を 90° 回転した場合に異なるパターンが得られたのに対し, レーザーを照射しない場合は同じパターンになった. このことから, 結晶の外形だけではなく, 分子配列を含めて結晶自体が配向していることがわかる. 対応するストリーク (同じマークで示す) の間隔は実験誤差範囲 (1%) 以下で同じである.

光照射によって配向する原因を調べるため, 膜厚依存性を測定した. 結果を図 5 に示す. 針状の島の長辺がレーザーの偏光方向に平行であるものと垂直であるものの比を AFM 像から求めると, 島の高さが 1 nm のとき (図 5 (a)) 約 3 : 1 である. 島の高さが 4 nm のとき (図 5 (b)), 比は 10 : 1 となる. 膜厚が 50 nm よりも厚いときは, 比は無限大になる.

レーザーの偏光方向を 45° 変化させて KCl $[110]$ に平行にすると, 膜のモルフォロジーは大きく変化した. 図 6 (a) に示すように, 多方向に溝が走った粒の集合体になっている. 拡大像 (b) から, 粒は髪の毛のような微小構造を持っていることがわかる. 針状ドメインの配向は起こらないが, レーザー照射によって結晶成長が影響を受けていることがわかる. 波長 442 nm の光は気相および固相の Alq_3 によって吸収される. Alq_3 によって吸収されない波長 532 nm の光を照射してもこのような配向は起こらないことから, 光励起が重要であると考えられる. また, エピタキシャル膜を作製した後に 80°C でレーザー光を照射したが, 成長中にレーザーを当てた場合に見られる配向は起こらなかった.

以上の実験結果を説明できる光配向機構について考えてみる. まず, 表面を運動している分子のうちの励起されている分子の割合について見積もろう. 波長 442 nm 強度 25 mW/cm^2 のレーザー中の光子数は $6 \times 10^{16} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ である. ひとつの Alq_3 分子の占有面積はバルク単結晶の構造から見積もると約 $8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ である. この値と, 成長温度 80°C における励起状態の寿命 10 ns を用いると, 励起状態にある分子の割合は 5×10^{-6} に励起確率 (< 1) をか

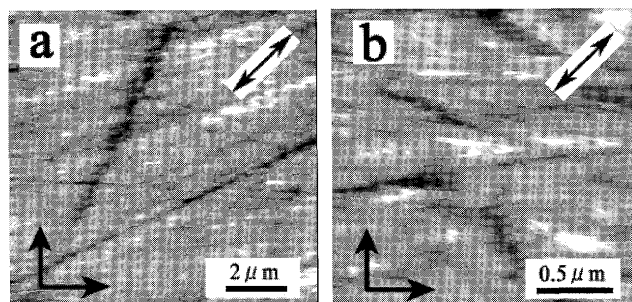


図6 レーザーの偏光方向を KCl [110] 方向にした場合の Alq_3 薄膜のモルフォロジー。レーザー以外の成長条件および、矢印の意味は図4と同じ。

けたものになる。この値は、エキシマーや色素のJ会合体に見られるような励起双極子間の相互作用による分子間の引力の変化を考えるには小さすぎる。また、クラスター全体の励起とマイグレーション分子の励起双極子の相互作用を考えても、実験で見られているようなサイズの結晶粒に及ぼす効果は説明できない。分子励起のコヒーレント長は10～100分子の桁であり、図5で観察されている膜厚依存性における島の大きさよりずっと小さいためである。

したがって、光配向の機構は、上記のような光の振動数で変化する相互作用ではなく、静的な現象にかかわっていることが推測される。まず、光励起による加熱の効果について検討する。光励起確率には偏光方向と針状結晶の長軸のなす角度で異方性があるはずなので、偏光に垂直な向きに向いた島の励起確率が高ければ、その方向に向いたドメインの温度が上昇し、成長速度が遅くなるので配向に寄与する可能性がある。しかし、このメカニズムでは、膜が薄い段階のほうが熱容量、再蒸発のしやすさなどの点で加熱の効果が大きいので配向性が向上するはずであるが、実際はそうではないので、観測された膜厚依存性が説明できない。ここで、比較のために、おそらく選択的加熱効果により配向していると考えられる例を示す。図7(a)は、やはりKCl上にエピタキシャル針状結晶を形作るキナクリドンの成長中にCWレーザー光(532 nm, 強度 100 W/cm^2)を当てた場合のAFM像である。光を当てていない場合(b)に比べ、針状結晶がレーザー偏光方向に垂直に配向している様子が観察される。 Alq_3 の場合と比較してモル吸光係数は同じ桁なのに対し、配向に要する光強度は1000倍以上になっている。また、配向性も完全ではなく、斜めに向いた針状結晶も多く存在すること、および再蒸発によって生じたと思われる粉状の物体も観察されていることから、 Alq_3 において見られた光配向との違いは明らかであろう。

次の機構として、光伝導の関与を考える。 Alq_3 は大きな双極子を持つ極性分子である²¹⁾。これまで知られている単結晶では単位胞内で双極子モーメントが打ち消しあうように分子が配列しているが、その場合でも結晶構造が結晶の切り方によって巨視的な電気分極が現れることが考えら

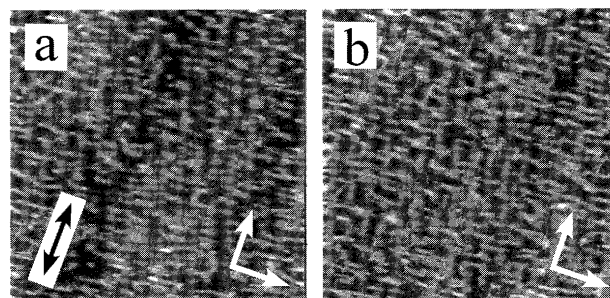


図7 キナクリドンの薄膜成長における光照射の効果を示すAFM像 ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)。基板はKCl (001)。(a) レーザー (532 nm, 100 W/cm^2) 照射, (b) レーザー非照射。両矢印: レーザーの偏光方向。白抜き矢印: 基板の [100], [010] 方向。(a) (b) とも高低差 $\sim 14 \text{ nm}$ 。

れる(たとえば、閃亜鉛構造の(111)面の場合など)。通常巨視的な分極による静電エネルギーの上昇を嫌って極性面は現れないが、エピタキシャル成長の場合は基板表面との相互作用によって極性面が出現する場合がある²²⁾。その場合でも膜厚が大きくなると静電エネルギーが大きくなるために不安定化する。ここで考える配向機構は、偏光による選択的光吸収で生じた光伝導により静電エネルギーの増大が抑えられるのではないかと考える。この機構により、光吸収が起こる方向のみで膜の成長が進むことが期待され、観測された膜厚依存性を説明できる。しかし、この機構ではKCl [110] に平行な偏光を照射した場合にKCl [100] と KCl [010] が等価になるはずなので光照射をしても効果がないと予想される。実際は羽毛状の構造が観察されたので、この機構も却下される。

三番目の機構は、強誘電体(より一般に焦電体)に見られる巨大光起電力効果によるものである。分極した強誘電体を光励起すると、分極に匹敵する大きな光起電力が発生することが知られている。²³⁻²⁶⁾ この現象は 0.2 mW/cm^2 といった弱い光でも見られ、数 MV/m の電場が発生するという報告がある²⁴⁾。詳細な機構についてはまだ未知の部分もあるが、巨視的な固体に少数の光キャリアが生じることによる現象であり、現在のように分子1個が励起状態にある確率が小さくても起こると考えられる。数 MV/m の電場が発生すれば、最近我々が液晶分子蒸着膜について報告した²⁷⁾ ように、極性分子が配向する可能性がある。 Alq_3 が強誘電体(または焦電体)であるという報告はないが、他分子と共蒸着した薄膜²⁸⁾ や金属表面に蒸着した薄膜²⁹⁾ において一部の分子が自発的に双極子をそろえて配向することが観察されている。もし同様の現象が起こっているとすれば、分子は電場の発生する方向にひきつけられ、一方向の針状結晶をつくることが考えられる。この電場は、分子配向がそろった領域の大きさ(厚みも含む)が大きいほど強くなると考えられる。この機構においては、偏光を基板 [110] 方向に向けた場合についても電場は発生するため、成長に影響を与えるはずである。以上、考えられる3つの機構を検討したが、三番目の光励起による巨大電場

の発生のみがすべての実験事実を説明することができる。現在、光励起による膜の光・電気物性変化など、機構について直接的な情報を得るべく実験を進めている。

4. ま と め

以上見てきたように、有機薄膜成長中に光励起を行うと、膜の表面モルフォロジーが変化する場合があることが明らかになった。キナクリドンで見られた熱的效果のみではなく、光反応や光励起に伴う電場発生など、分子性固体特有の現象が起こっていることが推測される。特に、Alq₃で見られた光配向現象は比較的弱い光でも起こるため、他の極性分子に対して適用可能であれば単結晶薄膜作製に向けた有力なアプローチになるのではないかと期待している。

謝辞

現在、共同研究に参加させていただき、様々な場面でご指導をいただいている斉木幸一郎教授（東大・新領域）、長谷川哲也教授（東大・理）に深く感謝いたします。また、実験を一緒に行った大学院生の山本義朗（現・シャープ）、市川央、鈴木維允の各氏に感謝いたします。

本研究は、さきがけ研究 21（「状態と変革」領域）、科研費（若手研究 A）、松尾科学技術財団の援助を受けて行われたことを記し、様々な機会にご指導いただいた先生方をはじめとして、関係の皆様感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) M. Kumagawa, H. Sunami, T. Terasaki, and J. Nishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **7** (1968) 1332.
- 2) F. Sato, K. Goto, J. Chikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L205.
- 3) Y. Tsuboi, S. Sakashita, K. Hatanaka, H. Fukumura, H. Masuhara, *Laser Chemistry* **16** (1996) 167.
- 4) M. Sakurai, *thesis*, Univ. Tokyo. 1995.
- 5) R. Schwedhelm, J.-P. Schlomka, S. Woedtke, R. Adelung, L. Kipp, M. Tolan, W. Press, M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 13394.
- 6) A.M. Rao, P. Zhou, K. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W. T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan, and I. J. Amster, *Science* **259** (1993) 955.
- 7) P. C. Eklund, A. M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, and J. M. Holden, *Thin Solid Films* **257** (1995) 185.
- 8) Y. Wang, J. M. Holden, X.-X. Bi, and P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **217** (1994) 413.
- 9) P. C. Eklund, A. M. Rao, P. Zhou, Y. Wang, K.-A. Wang, J. M. Holden, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **256** (1994) 198.
- 10) Y. B. Zhao, D. M. Poirier, R. J. Pechman, J. Weaver, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1993) 577.
- 11) Y. Nakamura, Y. Mera, K. Maeda, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2534.
- 12) T. Shimada, T. Suetsugu, T. Miyadera, Y. Yamamoto, A. Koma, K. Saiki, K. Kudo, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 2439.
- 13) Y. Yamamoto, H. Ichikawa, K. Ueno, A. Koma, K. Saiki, T. Shimada, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 155415.
- 14) M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki, and A. Koma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1892.
- 15) M. Sakurai, H. Tada, K. Saiki, A. Koma, H. Funasaka, and Y. Kishimoto, *Chem. Phys. Lett.* **208** (1993) 425.
- 16) P. Zhou, Z.-H. Dong, A. M. Rao, and P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **211** (1993) 337.
- 17) A. Hassanien, J. Gasperic, J. Demsar, I. Musevic, and D. Mihailovic, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 417.
- 18) R. Moret, P. Launois, T. Wagberg, and B. Sundqvist, *Eur. J. Phys. B* **15** (2000) 253.
- 19) B. Narymbetov, V. Agafonov, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, A.V. Dzyabchenko, V.I. Kulakov, and R. Ceolin, *Chem. Phys. Lett.* **367** (2003) 157.
- 20) M.R. Philpott, and J.-M. Turllet, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 3852.
- 21) A. Curioni, M. Boero, W. Andreoni, *Chem. Phys. Lett.* **294** (1998) 263.
- 22) M. Kiguchi, S. Entani, K. Saiki, T. Goto, A. Koma, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 115402.
- 23) A. A. Grekov, M. A. Malitsjaya, V. D. Spitzina, V. M. Fridkin, *Soviet Physics-Crystallography* **15** (1970) 423.
- 24) P. S. Brody, *Solid State Commun.* **12** (1973) 673.
- 25) V. M. Fridkin, *Photoferroelectrics*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- 26) V. M. Fridkin, R. Nitsche, N. Korchagina, N. A. Kosonogov, R. Magomadov, A. I. Rodin, K. A. Verkhovskaya, *Phys. Stat. Solidi (a)* **54** (1979) 231.
- 27) T. Shimada, M. Nagahori, A. Koma, *Surf. Sci.* **552** (2004) L46.
- 28) M. A. Baldo, Z. G. Soos, S. R. Forrest, *Chem. Phys. Lett.* **347** (2001) 297.
- 29) E. Ito, Y. Washizu, N. Hayashi, H. Ishii, N. Matui, K. Tsuboi, Y. Ouchi, Y. Harima, K. Yamashita, K. Seki, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 7306.

(2005 年 10 月 7 日受理)

Review Article

The Effect of Photoexcitation during the Epitaxial Thin Film Growth of Organic Molecular Materials

Toshihiro Shimada

Crystalline thin films of small organic molecules are actively studied for the application in transistors. Various techniques have been pursued to improve the ordering and the crystallinity of microcrystals. We here report our approach to electronically excite the molecules and growing thin films by photo irradiation. One example is C₆₀ grown on MoS₂ (0001) and another is the Alq₃ grown on KCl (001). In the case of C₆₀ which is known to photopolymerize, nucleation density is increased with threshold as a function of photo intensity, and the second layer is grown at the edge of the first layer. Alq₃, a polar molecule widely used in electroluminescence devices, showed a distinct alignment effect, in which the needle crystal domains become aligned with the polarization of the laser.

Department of Chemistry, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, JAPAN
E-mail: shimada@chem.s.u-tokyo.ac.jp