

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510147

研究課題名(和文)有機半導体単結晶によるナノスケール光共振器構造の構築

研究課題名(英文)Construction of nanoscale optical resonator structure with an organic semiconductor single crystal

研究代表者

熊代 良太郎(Kumashiro, Ryotaro)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：00396417

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：新規有機半導体単結晶を用いた光励起発光特性の研究から、分子形状および結晶構造を基にした材料設計の指針を得た。FET構造における重要研究課題である金属-半導体接合状態と関連づけ、大気中で安定な発光動作を示すFETの開発に成功した。電子線リソグラフィーによる微小共振器構造作成を目的とした技術開発を行い、半導体単結晶の物性評価を通じてリソグラフィー技術の条件最適化や特性評価法を確立した。

研究成果の概要(英文)：From a study of the photoluminescence characteristics using novel organic semiconductor single crystal, material design guidelines based on the crystal structure and molecular shape is shown. On the basis of the metal-semiconductor interface state, we have succeeded in the development of FET shown a stable light emission operation in the atmosphere. Characterization method and conditions optimization of lithography technology were developed through the evaluation of physical properties of semiconductor single crystal.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 マイクロ・ナノデバイス

キーワード：有機半導体 ナノ構造 FET 光共振器 有機単結晶 レーザー発振 電子線リソグラフィー

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機半導体を伝導層として用いる半導体デバイスの開発は、1990年代以降盛んに行われており、その間のフラーレンやカーボンナノチューブといった新しい有機半導体材料の発見、またグラフェンにおける物性物理研究の新展開といったトピックスを含め、大きな注目を集めてきた。そしてトランジスタ特性の指標のひとつである易動度に関しても、研究初期ではシリコンに遠く及ばなかったものが、2011年時点では実用的素子の目安であるとされる値をクリアする材料が発見され、将来の有機トランジスタの本格的実用化が期待される状況にあった。以上の様に多くの研究者が実用化に向け精力的に研究を進めていたが、有機トランジスタの応用分野については、当初期待されていたポストシリコン材料から若干方向性を変える必要があった。すなわち有機トランジスタの利用は、有機半導体の特性を最大限に利用できる分野で、かつ極限的な性能が要求されない分野に向けるべきであり、その中で注目されているのが印刷技術を応用した大面積センサー、フレキシブルディスプレイなどである。

(2) トランジスタなどの電子デバイスの集積化において解決しなければならない問題のひとつとされているのが、集積回路内における新しいインターコネクットの開発である。そこで新しい方式として考えられるのがレーザーを用いた光学的技術による通信方式である。これを実現するためにはナノスケール、低消費電力、高輝度のレーザー発振素子が必要となるが、この期待にこたえるのが有機半導体レーザーであると考えている。有機半導体の光学的分野における利用はトランジスタよりも先行しており、その代表である有機 EL では携帯ディスプレイとしての地位はすでに築かれ、市場規模の拡大が続いている。論理的に考えると次のステップは有機半導体レーザーになるのだが、実際は励起方法に関して問題があり、集積回路に実装するには従来光学励起に代わる電気励起レーザー発振デバイスの開発が望まれる。そしてデバイス構造として有望視されているのが FET 素子構造である。そして FET 構造を利用したレーザー発振有機半導体デバイス開発が、有機発光トランジスタ開発の形で始まってきている。

(3) 有機発光トランジスタにおいては、国内外のいくつかの研究グループにおいてすでに電気励起による誘導放出の兆候が認められており、本研究代表者の研究においても光励起による基礎実験を終え、電気励起によるレーザー発振実験に向けた準備を進めていた[池田ら、日本物理学会 2010 年秋季大会]。そして、光共振器は単に光を活性層に帰還するだけでなく、その共振特性によってレーザー発振の電力および周波数条件が決まる、という点で重要な構成要素である。光共振器はミラーによるものと回折格子によるものと

に大別でき、前者の代表例が Fabry-Perot 共振器、後者の代表例が分布帰還型共振器である。どちらの構造も無機化合物半導体レーザーにおいて幅広く利用され、パラメータも詳細に検討がなされているが、有機半導体単結晶への適用例は数少なく、有機物そして単結晶という材料特性に合わせた独自の手法の開発を行う必要がある。本研究代表者は、電気励起による有機半導体レーザー発振を実現するためには、有機半導体単結晶材料による光共振器構造の構築と、発光特性に基づいた共振器構造の最適化が必要であると考え、本研究課題を提案するに至った。

2. 研究の目的

本研究は、電界効果型トランジスタ (FET) 素子構造による電気励起有機半導体レーザー実現のために、従来の半導体レーザー素子で用いられている光共振器構造と FET 構造とを組み合わせた複合構造の作成、および不可性ガス雰囲気下でのデバイス作成・発光観測システムの構築を目的とする。また、新しい高効率発光有機単結晶材料の探索、および FET 構造中の界面状態制御による発光の高効率化も目的とする。

3. 研究の方法

(1) 有機半導体単結晶試料は気相輸送法 (PVT) により調製した。

(2) 有機半導体単結晶試料の光励起発光特性の評価、および有機発光トランジスタのデバイス作成と伝導・発光特性評価を一貫して行うことができる、デバイス作成・物性評価システムを構築した (図 1)。

Metal evapo. & FET measurement system in glove box (CIR B235)

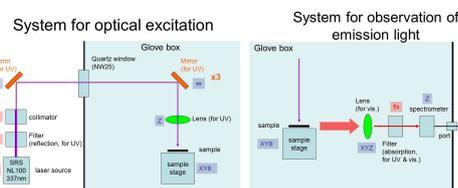
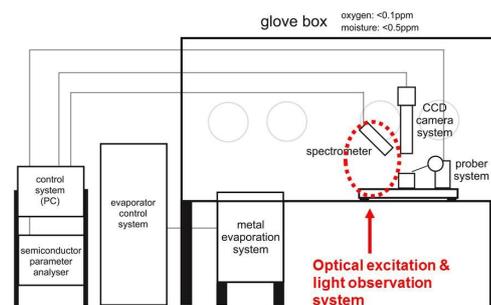


図 1. 有機発光トランジスタ用デバイス作成・物性評価システム

(3) 電子線リソグラフィー装置を中心とした微細加工技術による、デバイス構造作成と構造評価。東北大学原子分子材料科学高等研

究機構 研究支援センター 共通機器室に設置された、共通利用機器を利用した。

4. 研究成果

研究協力者(タンガベル カナガセカラン)および連携研究者(池田 進)との共同研究により、有機発光 FET 構造における金属-半導体界面のキャリア注入障壁形成を詳細に検討し、界面化学修飾法による特性改善に成功した。その結果、大気下での発光特性を劇的に向上させることができた(図2)。なお、本研究成果は現在論文投稿中である。

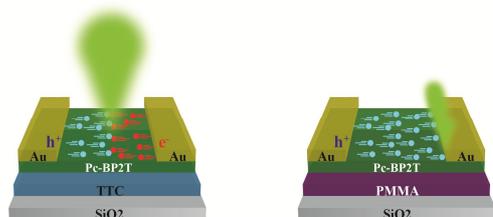


図 2. 界面化学修飾処理による有機発光 FET 特性の変化。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

Y. Tanabe, K.K. Huynh, R. Nouchi, S. Heguri, G. Mu, J.T. Xu, H. Shimotani and K. Tanigaki, Electron and Hole Injection via Charge Transfer at the Topological Insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ -Organic Molecule Interface, *J. Phys. Chem. C*, 査読有、118(7)巻、2014 年、3533-3538
DOI: 10.1021/jp409715s

T. Urata, Y. Tanabe, K.K. Huynh, H. Oguro, K. Watanabe, S. Heguri and K. Tanigaki, Kondo-like mass enhancement of Dirac fermions in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As})_2$, *Phys. Rev. B*, 査読有、89(2)巻、2014 年、024503
DOI: 10.1103/PhysRevB.89.024503

F. Liu, H. Shimotani, H. Shang, T. Kanagasekaran, V. Zolyomi, N. Drummond, V.I. Fal'ko and K. Tanigaki, High-Sensitivity Photodetectors Based on Multilayer GaTe Flakes, *ACS NANO*, 査読有、8(1)巻、2014 年、752-760
DOI: 10.1021/nn4054039

G. Mu, J. Tang, Y. Tanabe, J.T. Xu, B. Zeng, B. Shen, F. Han, H.H. Wen, S. Heguri and Katsumi Tanigaki, A Field-Directional Specific Heat Study on the Gap Structure of Overdoped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)(2)\text{As}_2$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有、82 巻、2013 年、054714
DOI: 10.7566/JPSJ.82.054714

J.T. Xu, J. Wu, Y. Tanabe, S. Heguri, G. Mu, H. Shimotani and K. Tanigaki, Low-Temperature Physical and Thermoelectric Properties of $\text{Ba}_8\text{Ni}_5\text{Ge}_{41}$, *J. Elect. Mater.*, 査読無、42 巻、2013 年、2025-2029
DOI: 10.1007/s11664-013-2509-z

H. Tamura, I. Hamada, H. Shang, K. Oniwa, Md. Akhtaruzzaman, T. Jin, N. Asao, Y. Yamamoto, T. Kanagasekaran, H. Shimotani, S. Ikeda and K. Tanaigaki, Theoretical Analysis on the Optoelectronic Properties of Single Crystals of Thiophene-furan-phenylene Co-Oligomers: Efficient Photoluminescence due to Molecular Bending, *J. Phys. Chem. C*, 査読有、117 巻、2013 年、8072-8078
DOI: 10.1021/jp400646n

K. Oniwa, T. Kanagasekaran, T. Jin, Md. Akhtaruzzaman, Y. Yamamoto, H. Tamura, I. Hamada, H. Shimotani, N. Asao, S. Ikeda and K. Tanaigaki, Single crystal biphenyl end-capped furan-incorporated oligomers: influence of unusual packing structure on carrier mobility and luminescence, *J. Mater. Chem. C*, 査読有、1 巻、2013 年、4163-4170
DOI: 10.1039/C3TC30220B

D. Arcon, A. Zorko, P. Jeglic, J.T. Xu, J. Tang, Y. Tanabe, S. Heguri and K. Tanigaki, Rattler site selectivity and covalent effects in Type-I clathrates, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有、82 巻、2013 年、14703
DOI: 10.7566/JPSJ.82.014703

A. Fujiwara, K. Sugimoto, C.-H. Shih, H. Tanaka, J. Tang, Y. Tanabe, J.T. Xu, S. Heguri, K. Tanigaki and M. Takata, Quantitative relation between structure and thermal conductivity in type-I clathrates $\text{X}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ($\text{X} = \text{Sr}, \text{Ba}$) based on electrostatic-potential analysis, *Phys. Rev. B*, 査読有、85 巻、2012 年、144305
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.144305

Y. Tanabe, K.K. Huynh, T. Urata, S. Heguri, G. Mu, J.T. Xu, R. Nouchi and K. Tanigaki, Suppression of backward scattering of Dirac fermions in iron pnictides $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x\text{As})_2$, *Phys. Rev. B*, 査読有、86 巻、2012 年、94510
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.094510

J.T. Xu, S. Heguri, Y. Tanabe, G. Mu, J. Wu and K. Tanigaki, Heat capacity studies

on rattling vibrations in Ba-TM-Ge type I clathrates, J. Phys. Chem. Solids, 査読無、73 巻、2012 年、1521-1523
DOI: 10.1016/j.jpcs.2011.11.044

J.T. Xu, J. Wu, S. Heguri, G. Mu, Y. Tanabe and K. Tanigaki, Low temperature physical properties of $Ba_8Ni_xGe_{46-x}$ ($x=3, 4, 6$), J. Elect. Mater., 査読無、41 巻、2012 年、1177-1180
DOI: 10.1007/s11664-011-1898-0

[学会発表](計 28 件)

田邊洋一、浦田隆広、Huynh Kim Khuong、小黒英俊、渡辺和雄、平郡諭、谷垣勝己、鉄系超伝導体 FeSe の単結晶育成と磁場中輸送特性、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 30 日、神奈川

下谷秀和、カナガセカラン、タンガベル、谷垣勝己、絶縁層表面修飾による有機薄膜トランジスタのキャリア注入障壁の変化、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 29 日、神奈川

T. Kanagasekaran, J. Wu, S. Heguri, Y. Tanabe, H. Shimotani and K. Tanigaki, Synthesis and electronic states of cage-structured clathrates containing d-transition elements, 日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 29 日、神奈川

H. Shang, T. Kanagasekaran, F. Liu, S. Kobayashi, H. Shimotani and K. Tanigaki, Rubrene-Doped Tetracene Crystals with High Luminescent Efficiency Applied in Field-Effect Transistors, 日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 29 日、神奈川

平郡諭、河出直哉、藤沢拓実、山口明、住山昭彦、谷垣勝己、小林本忠、Ba 黒鉛層間化合物の作製と超伝導、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 28 日、神奈川

Quynh T.N. Phan, S. Heguri and K. Tanigaki, Magnetic properties in electron doped acenes, 日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 28 日、神奈川

T.N. Han, Y. Tanabe, K.K. Huynh, H. Oguro, K. Watanabe, S. Heguri, H. Shimotani and K. Tanigaki, Synthesis and characterization of $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ ultrathin films, 日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 28 日、神奈川

谷垣勝己、J. Wu、平郡諭、田邊洋一、下谷秀和、物質内部空間に存在する原子の創出するフォノン：アインシュタインモードからラットリングモードへの移行、日本物理学会

第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日、神奈川

J. Wu, S. Heguri, Y. Tanabe, H. Shimotani and K. Tanigaki, Physical Properties Study on Nobel Metal Containing Type I Clathrates: $Ba_8M_xGe_{46-x}$ ($M=Cu, Ag, Au$), Synthesized by Sn Flux, 日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日、神奈川

田邊洋一、浦田隆広、H.K. Khuong, 平郡諭、谷垣勝己、鉄ニクタイト化合物 $Ba(FeAs)_2$ のディラックコーンへの非磁性・磁性不純物置換効果、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島

小林本忠、藤原佑樹、平郡諭、谷垣勝己、カリウム金属添加ピセン化合物 $K_xpicene$ の磁化率、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島

J. Wu, D. Pranant, S. Heguri, Y. Tanabe, H. Shimotani and K. Tanigaki, Effects of d-elements substitution on electronic states in clathrate compounds, 日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島

平郡諭、Phan T.N. Quynh, 田邊洋一、下谷秀和、谷口尚、谷垣勝己、単結晶六方晶窒化ホウ素へのキャリアドーピング、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 26 日、徳島

J.T. Xu, J. Wu, S. Heguri, Y. Tanabe, H. Shimotani and K. Tanigaki, Synthesis and physical properties of Ba-TM-Ge clathrate single crystals grown by Sn flux, 日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 3 月 26 日、広島

D. Arcon, A. Zorko, P. Jeglic, J.T. Xu, J. Tang, Y. Tanabe, S. Heguri and K. Tanigaki, Rattler site selectivity and covalency effects in Type-I clathrates, 日本物理学会第 68 回年次大会、2013 年 03 月 26 日、広島

J.T. Xu and K. Tanigaki, Synthesis and Physical Properties of Ba-TM-Ge Clathrate Single Crystals Grown by Sn Flux, The AIMR International Symposium 2013, 2013 年 2 月 20 日、日本、仙台国際センター

H. Shang, S. Ikeda, T. Kanagasekaran, H. Shimotani, K. Oniwa, T. Jin, N. Asao, Y. Yamamoto, H. Tamura, I. Hamada, K. Abe, M. Yoshizawa and K. Tanigaki, Amplified Spontaneous Emission in Newly Synthesized Furan/Phenylene Co-oligomer Single

Crystal、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 20 日、横浜

T. Kanagasekaran, H. Shang, S. Ikeda, R. Kumashiro, H. Shimotani and K. Tanigaki、Ambipolar organic light emitting field effect transistors、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 20 日、横浜

田邊洋一、K.K. Huynh、平郡諭、野内亮、Mu G.、Xu J.T.、谷垣勝己、トポロジカル絶縁体 $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ における有機-無機界面を利用したキャリア制御、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 19 日、横浜

J. Wu、J.T. Xu、G. Mu、D. Prananto、H. Shimotani、Y. Tanabe、S. Heguri and K. Tanigaki、Low Temperature Specific Heat Study on Type I Clathrate Compounds、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 18 日、横浜

②①谷垣勝己、J.T. Xu、J. Wu、G. Mu、D. Prananto、下谷秀和、田邊洋一、平郡諭、クラスレート物質における非調和フォノンと電子状態の相関、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 18 日、横浜

②②J.T. Xu and K. Tanigaki、Phonon and electronic engineering in type I clathrate for high thermoelectric merit of figure、The 31st International & 10th European Conference on Thermoelectrics、2012 年 7 月 10 日、デンマーク、オールボー

②③T. Kanagasekaran, S. Ikeda, H. Shang, R. Kumashiro, H. Shimotani and K. Tanigaki、Air stable organic ambipolar field effect transistor with gold electrodes、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 24 日、西宮

②④S. Ikeda, Kanagasekaran T., R. Kumashiro, T. Inoue, H. Shang, D. Hirota, H. Shimotani and K. Tanigaki、Explorations of Effective Factors for Optimizing Light-Emitting Organic Field-Effect Transistors、2011 Fall MRS meeting、2011 年 11 月 28 日、アメリカ、ボストン

②⑤T. Kanagasekaran, S. Ikeda, R. Kumashiro, H. Shimotani and K. Tanigaki、Air stable organic light emitting field effect transistor with gold electrodes、International Conference of New Science Created by Materials with Nano Space: From Fundamentals to Applications、2011 年 11 月 23 日、日本、東北大学

②⑥S. Nakano, R. Kumashiro, K. Tanigaki, Y.

Imaeda, T. Nakamoto, K. Funahashi, T. Kume, T. Kikegawa, N. Hirao, and Y. Ohishi、X-ray powder diffraction measurement on $\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$ under high-pressure/low-temperature using helium pressure medium、International Conference of New Science Created by Materials with Nano Space: From Fundamentals to Applications、2011 年 11 月 23 日、日本、東北大学

②⑦T. Kanagasekaran, S. Ikeda, R. Kumashiro, H. Shimotani and K. Tanigaki、Enhancement of ambipolar transport behavior of organic field effect transistors by electron trap elimination、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 21 日、富山

②⑧井上拓門、池田進、熊代良太郎、下谷秀和、谷垣勝己、有機電界効果トランジスタの発光と伝搬に及ぼす基板表面修飾の影響、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 21 日、富山

〔その他〕
ホームページ等
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/research/researcher/kumashiro_r.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊代 良太郎 (KUMASHIRO, RYOTARO)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教
研究者番号：00396417

(2) 研究分担者

平郡 諭 (HEGURI, SATOSHI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教
研究者番号：70611648

徐 静涛 (XU, JINGTAO)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助手
研究者番号：40571097

劉 富才 (LIU, FUCAI)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助手
研究者番号：60644797

タンガベル カナガセカラン (THANGAVEL, KANAGASEKARAN)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助手
研究者番号：40644802

(3) 連携研究者

池田 進 (IKEDA, SUSUMU)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機
構・准教授
研究者番号：20401234