

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420301

研究課題名(和文) 長距離伝搬表面プラズモンを用いた有機ホトトランジスタの高性能化に関する研究

研究課題名(英文) Development of High Performance Organic Phototransistor Utilizing Long-range Surface Plasmon Resonance

研究代表者

新保 一成 (Shinbo, Kazunari)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：80272855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、表面プラズモン共鳴(SPR)に伴い金属表面近傍に生じる強電場を利用して有機薄膜における光吸収を増強させることで、有機ホトトランジスタの高性能化を試みた。特に、通常のSPRよりも電界強度が大きく、しみだし距離が長い長距離伝搬表面プラズモン共鳴(LRSPR)の利用を検討した。実際に素子を作製し、光反射特性においてLRSPRによるディップを観測できた。さらに、LRSPRを伴うp偏光照射での電流測定において、s偏光照射の場合よりも大きな光応答が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, development of high performance organic phototransistor (OPT) utilizing surface plasmon resonance (SPR) was attempted. The intense electric field of SPR would enhance optical absorption of organic semiconductor film and sensitivity of OPT. Use of Long-range surface plasmon resonance (LRSPR) accompanying more intense electric field compared to normal SPR was mainly investigated. The LRSPR excitation in the device was confirmed through reflection property, and the prepared OPT exhibited large sensitivity for p-polarized light irradiation inducing LRSPR.

研究分野：電気電子工学

キーワード：長距離伝搬表面プラズモン ホトトランジスタ グレーティングカップリング ペンタセン

1. 研究開始当初の背景

近年有機エレクトロニクスの分野が脚光を浴びており、中でも有機トランジスタの研究が世界的に行われ、高性能化が進んでいる。この有機トランジスタは制御回路やデバイス駆動の用途にとどまらず、ガス・バイオセンサや圧力センサ等他、有機層への光照射によるキャリア発生を利用したホトトランジスタの研究も報告されている。有機ホトトランジスタの研究は増えてきており、光スイッチやホトカプラなども提案されてきているが、性能はまだ十分ではない。特に、有機薄膜は一般に光吸収性が小さいため、入射した光が十分に有機層に吸収されず、感度が下がってしまうという難点がある。また、トランジスタに用いられる有機半導体は必ずしも吸収帯が広くないため、狭い波長帯のみにしか感度がないという問題もある。

有機薄膜の光吸収が弱い点を解決する手法として、近年表面プラズモン共鳴 (SPR) が注目されており、これによる太陽電池素子の高性能化の試みが申請者の他に国内外で報告されている。SPR は金属表面の自由電子振動と光の共鳴であり強い電場を伴うが、この電場により有機薄膜の光吸収を数倍に増強させることができる。SPR にはナノサイズの金属微小球に生じる局在型 SPR と、金属薄膜表面に生じる伝搬型 SPR がある。局在型 SPR は単に光照射するだけで励起できるが、強電場を生じる空間範囲が狭く (微小球の半径程度、数十 nm)、有機膜全域をカバーできない。伝搬型 SPR は入射角度の調整が必要であるが、強電場の生じる範囲 (以下、しみだし距離と記述) は金属表面から半波長程度あり、さらに長距離伝搬型 (LRSPR) ではその倍以上に広げることが可能である。SPR および LRSPR のためには入射光の波数を調整する必要があり、プリズム界面における全反射光を用いる方法 (プリズムカップリング法) が一般的である。他にも、グレーティングを用いる方法 (グレーティングカップリング法) が知られており、こちらは素子の小型化や光学系の簡便さという点で有用である。申請者は、これまで有機トランジスタの高性能化および SPR を用いた薄膜構造評価・デバイス応用に関する研究を行ってきており、これらの研究成果を発展させた図 1 のような有機ホトトランジスタを着想した。これによれば、SPR に伴う強電場によって有機層全体の光吸収を増強させることが可能である。

2. 研究の目的

本研究では、表面プラズモン共鳴 (SPR) に伴い金属表面近傍に生じる強電場を利用して有機薄膜における光吸収を増強させ、有機ホトトランジスタの高性能化を行うことを目的とした。特に、通常の SPR よりも強度が大きくしみだし距離も長い特徴を持つ長距離伝搬表面プラズモン (LRSPR) を利用することで効果的に有機層の光吸収を増強さ

せ、素子性能を向上させることを目指した。SPR には、広い波長領域および様々な入射角度で簡便かつ安価に利用可能な素子を構築するため、グレーティングカップリング法を主に用いた。グレーティングカップリングによる LRSPR をホトトランジスタに適用した例はこれまで報告されていない。

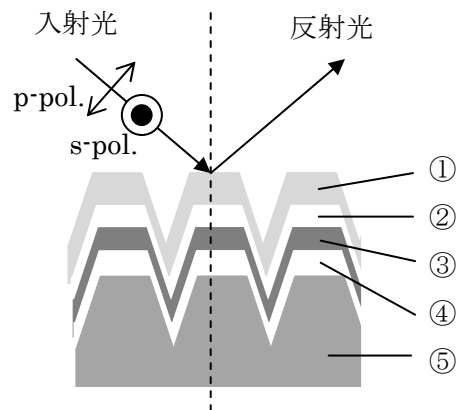


図 1 表面プラズモン励起有機ホトトランジスタ (①ペンタセン：有機活性層、②cytop：絶縁膜 2、③Ag：ゲート電極、④cytop：絶縁膜 1、⑤CD-R 基板、ソース・ドレイン電極は図示せず)

3. 研究の方法

本研究では、伝搬型の表面プラズモン共鳴 (SPR) によりホトトランジスタの高感度化を試みた。ここで、通常の SPR と LRSPR を励起できる素子をそれぞれ作製し、比較した。また、理論計算を行うことにより、有機層における光吸収特性が金属や誘電体の膜厚に対してどのような依存性を示すか検討した。さらに、グレーティング構造を利用した有機材料の結晶構造制御も検討した。

4. 研究成果

LRSPR による効果について知見を得るために有機層における光吸収について理論計算を行った。プリズムカップリング法での例を図に示す。構造は、BK-7プリズム/Cytop 層② (有・無) /Ag (50nm) /Cytop 層④/有機層 (70nm) 構造とした。表面プラズモン励起状態 (素子構造が異なるため入射角も異なる) で計算した結果である。Cytop 層④を有する場合は長距離伝搬表面プラズモンが励起されており、Cytop 層④が無い時に比べて有機層における光吸収が約 2 倍に向上しており、LRSPR により光吸収を増強できることがわかった。

図 1 の構造の素子を作製し、光反射特性から LRSPR による反射率ディップを観測できることを確認した。さらに、光照射下で測定した電圧電流特性の例を図 4 に示す。p 偏光の入射で、s 偏光に比べて電流の大きな増加が観測された。これは、LRSPR の強電界に基づくペンタセン薄膜の光吸収の増加によると考えられる。現在、引き続き詳しい素子特性

について調べている。なお、グレーティング構造上にペンタセン薄膜を堆積することで、ペンタセンの結晶構造が変化する様子を観測した。グレーティング構造上での結晶構造の変化はこれまでも報告されているが、それとは異なった結果が得られており、構造及び下地層によってペンタセンの結晶構造制御ができるものと推察された。

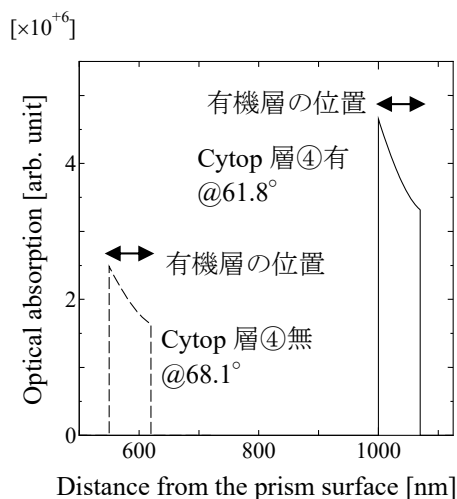


図3 素子中の有機層における光吸収計算例 (横軸はプリズム表面からの距離)

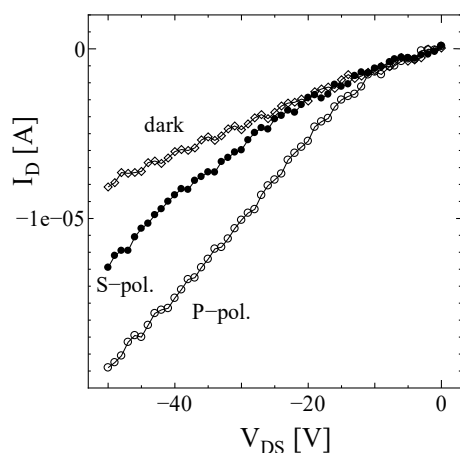


図4 ドレイン電流の照射光偏光方向依存性 ($V_G = 0$ V)

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9件)

1. A. Pangdam, S. Nootchanat, R. Ishikawa, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, C. Thammacharoen, S. Ekgasit and A. Baba, "Effect of urchin-like gold nanoparticles in organic thin-film solar cells", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (2016) pp.18500-18506. 査読有

DOI: 10.1039/C6CP02373H

2. K. Shinbo, K. Takizawa, N. Obata, C. Lertvachirapaiboon, A. Baba, K. Kato, F. Kaneko, "Transmission light property due to grating coupled long-range surface plasmon resonance", *Polym. Bull.*, 73 (2016) pp.2539-2546. 査読有
DOI: 10.1007/s00289-016-1683-6

3. H. Tamura, M. Minagawa, R. Sakikawa, I. Ikarashi, A. Baba, K. Shinbo, K. Kato and F. Kaneko, "Improvement of On/Off Ratio in Organic Field-effect Transistor with Carrier Generation Layer Using Oblique Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 55 (2016) 02BB06 (4 pages). 査読有
DOI: 10.7567/JJAP.55.02BB06

4. K. Kawachi, K. Shinbo, Y. Ohdaira, A. Baba, K. Kato, and F. Kaneko, "Evaluation of a PAH/PSS Layer-by-Layer Deposited Film Using a Quartz-Crystal-Microbalance and Surface-Plasmon-Resonance Hybrid Sensor", *IEICE TRANS. ELECTRON.*, E98-C (2015) pp.136-138. 査読有
DOI: 10.1587/transele.E98.C.136

5. H. Ninsonti, K. Hara, S. Nootchanat, W. Chomkitichai, A. Baba, S. Phanichphant, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, "Enhanced photocurrent generation at a spiro-OMeTAD/AuNPs-TiO₂ interface with grating-coupled surface plasmon excitation", *IEICE Transactions Electronics*, E98-C (2015) pp.104-109. 査読有
DOI: 10.1587/transele.E98.C.104

6. M. MINAGAWA, H. TAMURA, R. SAKIKAWA, I. IKARASHI, A. BABA, K. SHINBO, K. KATO, and F. KANEKO, "Improvement of on/off ratio in organic field-effect transistor having thin molybdenum trioxide layer", *IEICE TRANS. ELECTRON.*, E98-C (2015) pp.98-103. 査読有
DOI: 10.1587/transele.E98.C.98

7. P. Netsuwan, H. Mimiya, A. Baba, S. Sriwichai, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, S. Phanichphant, "Long-range surface plasmon resonance immunosensor based on water-stable electrospun poly(acrylic acid) fibers", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204 (2014) pp.770-776. 査読有
DOI: 10.1016/j.snb.2014.07.121

8. S. Nootchanat, H. Ninsonti, A. Baba, S. Ekgasit, C. Thammacharoen, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, "Investigation of Localized Surface

Plasmon/Grating-coupled Surface Plasmon Enhanced Photocurrent in TiO₂ Thin Films”, Physical Chemistry Chemical Physics, 16 (2014) pp.24484-24492. 査読有
DOI: 10.1039/c4cp03885a

9. W. Chomkitichai, H. Ninsonti, A. Baba, S. Phanichphant, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, “Multiple Plasmonic Effect on Photocurrent Generation of Metal-loaded Titanium Dioxide Composite/Dye Films on Gold Grating Surface”, Surface and Interface Analysis, 46 (2014) pp.607-612. 査読有
DOI: 10.1002/sia.5577

[学会発表] (計 18 件)

1. H. Nakajyo, K. Shinbo, N. Obata, C. Lertvachirapaiboon, Y. Ohdaira, A. Baba, K. Kato, and F. Kaneko, “Observation of Grating-Coupled Long-Range Surface Plasmon Resonance Transmission Light and Its Use for Sensors”, 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics, P2-19, p.167, Kobe International Conference Center, Kobe, 15, Dec., 2016.

2. 遠藤龍大, 中溝聡, 新保一成, 馬場暁, 加藤景三, 金子双男, 皆川正寛, 「キャリア発生層を挿入した有機電界効果トランジスタにおける温度特性評価」, 平成 28 年度 (第 26 回) 電気学会東京支部新潟支所研究発表会, NGT-16-003, p. 3, 長岡技術科学大学, 長岡, 平成 28 年 11 月 12 日.

3. 中村侑亮, 渡部晃平, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男, 「グレーティング上へのペンタセン薄膜作製と光・電気特性評価」, 平成 28 年度 (第 26 回) 電気学会東京支部新潟支所研究発表会, NGT-16-072, p. 72, 長岡技術科学大学, 長岡, 平成 28 年 11 月 12 日.

4. K. Watabe, Y. Nakamura, A. Baba, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, and M. Minagawa, “Characterization of Pentacene Thin-Film Field-Effect Transistors under White Light Irradiation”, 平成 28 年度 (第 26 回) 電気学会東京支部新潟支所研究発表会, IEEE Shin-estu section, NGT-16-092, IEEE-4, p. 92, 長岡技術科学大学, 長岡, 平成 28 年 11 月 12 日.

5. H. Nakajyo, K. Shinbo, N. Obata, C. Lertvachirapaiboon, Y. Ohdaira, A. Baba, K. Kato, and F. Kaneko, “Investigation of Transmission Light Induced by Grating-Coupled Long-Range Surface Plasmon Resonance and Its Use for Sensors”, International Conference on Solid State Devices and Materials, F-3-03, pp. 287-288,

Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, 28, Sep., 2016.

6. S. Phetsang, A. Pangdam, P. Mungkornasawakul, K. Ounnunkad, C. Lertvachirapaiboon, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, and A. Baba, “Plasmonic-Enhanced Polymer Thin Film Solar Cells Fabricated by Nanoimprinting Technique”, 2016 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, PS-029, p.72, ACROS Fukuoka, Fukuoka, 5, Sep., 2016.

7. K. Hara, A. Baba, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, “Enhanced Photovoltaic Properties in Inverted Organic Solar Cells with Plasmonic Structures”, 9th International Symposium on Organic Molecular Electronics, P-32, p.94, TOKIMATE, Niigata, 19, May, 2016.

8. K. SHINBO, Y. OHDAIRA, A. BABA, K. KATO, F. KANEKO, “Evaluation of Molecular Adsorption using Optical Waveguide Spectroscopy with Quartz-Crystal-Microbalance and Surface-Plasmon-Resonance”, 2nd Japan-Thailand Joint Symposium on Advanced Nanomaterials and Devices for Electronics and Photonics, IIII-1, Bangkok, Thailand, 12, Jan., 2016.

9. S. Nootchanat, A. Pangdom, R. Ishikawa, C. Thammacharoen, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, N. Tsuboi, S. Ekgasit, A. Baba, “Improving the efficiency of organic solar cells by grating coupled coupled SPR”, 2nd Japan-Thailand Joint Symposium on Advanced Nanomaterials and Devices for Electronics and Photonics, VIII-1, Bangkok, Thailand, 12, Jan., 2016.

10. A. Baba, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, “Grating-coupled Propagating Surface Plasmon/Localized Plasmon Hybrid Excitations and Their Plasmonic Device Applications”, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, ANYL 479, Honolulu, USA, 16, Dec., 2015.

11. K. Kato, K. Takizawa, C. Lertvachirapaiboon, A. Baba, K. Shinbo, F. Kaneko, “Evaluation of Layer-by-Layer Film Deposition Utilizing Transmission Grating-Coupled Long-Range Surface Plasmon Resonance”, The 15th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic

Devices, IA6, pp.23-24, Tokyo Tech., Meguro, 8, Oct., 2015.

12. K. Shinbo, K. Takizawa, C. Lertvachirapaiboon, A. Baba, K. Kato, and F. Kaneko, "Transmission Light Property due to Grating Coupled Long Range Surface Plasmon Resonance", 2015 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, PS2-114, p.153, Jeju, Korea, 8, Sep., 2015.

13. A. Baba, S. Nootchanat, A. Pangdam, S. Ekgasit, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, "Fabrication of Nanostructured Metallic Grating Based Plasmonic Organic Solar Cells", Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, E-002, p.33, Tower Hall Funabori, Edogawa, 23, Jun., 2015.

14. 田村英継, 皆川正寛, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男, 「斜方蒸着を用いた電荷発生型有機電界効果トランジスタのオンオフ比改善」, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 13a-D3-2, p.11-333, 東海大学湘南キャンパス, 平塚, 13, Mar., 2015.

15. K. Shinbo, Y. Ohdaira, K. Kato, F. Kaneko, A. Baba, "Vapor Adsorption to Polyvinyl Alcohol Thin Film Observed Using a Hybrid Sensor of Quartz-Crystal-Microbalance and Surface-Plasmon-Resonance", International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2014, PA113, p.121, EPOCHAL TSUKUBA, Tsukuba, 22, Sep., 2014.

16. K. Kawachi, K. Shinbo, Y. Ohdaira, A. Baba, K. Kato, F. Kaneko, "Evaluation of PAH/PSS layer-by-layer deposited film using a quartz-crystal-microbalance and surface-plasmon-resonance hybrid sensor", The 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics, P-15, pp.83-84 Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, 15, May, 2014.

17. H. Tamura, M. Minagawa, R. Sakikawa, I. Ikarashi, K. Shinbo, A. Baba, K. Kato, F. Kaneko, "Improvement of on/off ratio in organic field-effect transistor having thin molybdenum trioxide layer", The 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics, P-37, pp.113-114, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, 15, May, 2014.

18. H. Ninsonti, K. Hara, S. Nootchanat, W. Chomkitichai, A. Baba, S. Phanichphant, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, "Enhanced photocurrent generation at Spiro-OMeTAD/AuNPs/TiO₂ interface with grating-coupled surface plasmon excitation", The 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics, P-65, pp.155-156, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, 15, May, 2014.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 1 件)

名称: 透過光制御デバイス
発明者: 馬場暁, ジャンマニー ラピパン, 多田孝司, 新保一成, 加藤景三, 金子双男
権利者: 新潟大学
種類: 特許
番号: 特許第 5920734 号
取得年月日: 2015 年 02 月 23 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新保 一成 (SHINBO KAZUNARI)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号: 80272855

(2) 研究分担者

馬場 暁 (BABA AKIRA)
新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号: 80452077