

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13826

研究課題名(和文)伝導・発光機能分離型発光トランジスタの開発

研究課題名(英文)Development of function separated light-emitting transistors

研究代表者

下谷 秀和 (Shimotani, Hidekazu)

東北大学・理学研究科・准教授

研究者番号：60418613

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体を活性層とした電界効果トランジスタでは、電子と正孔の同時注入による発光が見られる。有機半導体として単結晶を用いると高い電流密度が実現できることから、電流励起によるレーザー発振のための素子構造として期待されている。しかし、有機半導体では一般にキャリア易動度と発光効率がトレードオフの関係にあるため、一つの活性層材料で、これらを同時に高めることは困難である。本研究では、キャリア易動度の高い有機半導体単結晶と、発光効率の高い有機半導体単結晶を二層構造とし、伝導と発光の機能を分離することにより、この困難を乗り越える新しい素子構造の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Organic field-effect transistors show light emission when electrons and holes are simultaneously injected. Because a high current density can be realized in single-crystalline organic semiconductors, it is expected as a promising device structure for current-injection organic laser. However, because there is a trade-off between carrier mobilities and a fluorescence efficiency in an organic semiconductor. In this study, the difficulty was overcome by developing a new device structure, which has a bilayer single-crystalline organic semiconductor, which consists of an organic semiconductor with high carrier mobility and another organic semiconductor with high fluorescence efficiency.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機半導体 電界効果トランジスタ 発光 有機FET 有機トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

有機電界効果トランジスタ (FET) はゲート電圧の符号により電子も正孔も伝導する両極性特性を示すことが多い。このとき、図1の様にゲート-ソース電極間とゲート-ドレイン電極間の電圧の符号を逆にとると、有機半導体内に p-i-n 接合を形成できる。さらに、有機半導体の高い発光量子収率を反映して電子・正孔再結合による発光が見られる場合も多く、これを利用した有機発光 FET の開発が行なわれている。特に、有機発光 FET は有機 EL と比べて電流密度が大きく、再結合領域を電極から離せることから電流励起有機半導体レーザーの実現が期待されている。申請者らも、そのために高い電界効果易動度と量子収率を両立させる有機発光 FET の開発を行ってきた (*Adv. Funct. Mater.* **19**, 1728 (2009); *Appl. Phys. Lett.* **97**, 173301(2010); *J. Mater. Chem. C* **1**, 4163 (2013); 他)。しかし、一般に有機半導体ではキャリア易動度と発光量子収率はトレードオフの関係にあり、両方が必要な電流励起レーザーの実現にはブレークスルーが必要となる。そのため、国内外のグループにより新しい有機半導体材料の開発が行われているが、突破口は開かれていない。そこで、申請者は図2の様にキャリア輸送と発光を別々の有機半導体材料に担わせる機能分離型有機 FET の着想に至った。いくつかの有機半導体では三重項励起子が μm オーダーの拡散長を持ち、2つの三重項励起子の融合で一つの一重項励起子を生成し、発光に至ることが知られており、この素子構造が実現可能であることを示唆している。

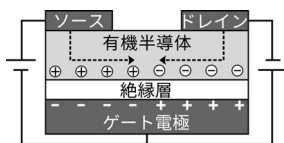


図1. 両極性有機 FET の模式図

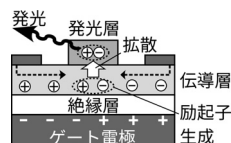


図2. 機能分離型有機発光 FET の模式図

2. 研究の目的

本研究は高いキャリア易動度を持つ有機半導体単結晶と高発光量子収率の有機半導体単結晶の二層構造からなる新しい構造の有機発光電界効果トランジスタ (FET) を開発し、従来の有機発光 FET より高い光量子束密度の実現を目的とする。

3. 研究の方法

キャリア伝導を担う下層の半導体単結晶として、三重項-三重項消滅による一重項励起子の生成が起こり、かつキャリア易動度の高い有機半導体材料 (例えばルブレン、テトラセン等) を用いる (図3)。例えば、ルブレンでは三重項励起子が数 μm 拡散した後、1重項励起子に融合して発光することが報告されている。単結晶は物理気相輸送法を用い

て作製する (図4)。伝導層下面で生成する励起子が発光層まで効率よく拡散するためには薄い単結晶 ($\sim 100\text{nm}$) が必要なので、アルゴンガスの流量、温度勾配、成長時間を最適化する。発光を担う半導体単結晶には伝導層からの励起子移動のしやすさと発光量子収率の高さを考慮して、伝導層と同じ半導体材料を宿主、色素分子をゲストとしてドーピングした単結晶を作製する (図3)。

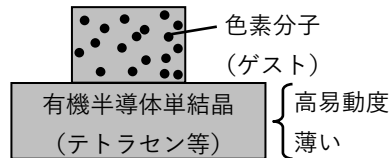


図3. 2種類の有機半導体単結晶。

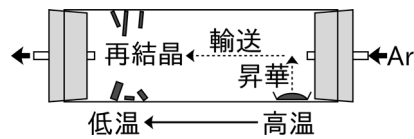


図4. 有機半導体単結晶の作製。温度勾配中をアルゴン気流で輸送、再結晶させる。

本研究で提案する構造の素子が動作するためには、伝導層の有機単結晶中の三重項励起子拡散長が結晶の厚さ程度以上ある必要がある。そこで、厚さ方向の励起子拡散長の測定を行う。図5のように単結晶表面から励起光を入射すると結晶内で生成した励起子は拡散し、単結晶表面に達すると電子と正孔に分離することが知られている。これで生じたキャリアによる光伝導を測定すると、単位時間あたりに表面まで拡散する励起子数が分かる。励起光を偏光させることにより、吸収係数の偏光に対する異方性を利用して励起子生成速度の深さ分布を変化させられるので、表面まで到達する励起子数との関係により励起子拡散長を求めることができる。これにより得られた励起子拡散長と FET 測定から得られる電界効果易動度をもとに、伝導を担う有機半導体単結晶としてふさわしいものを探索する。

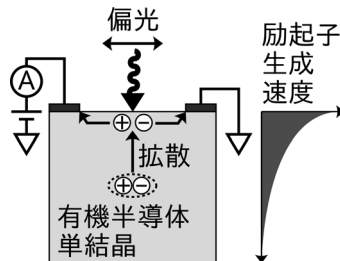


図5. 励起子拡散長の測定

電子伝導と発光を担う有機半導体単結晶の発光量子収率を絶対 PL 量子収率測定装置を用いてそれぞれ測定し、発光を担う有機半導体単結晶の発光量子収率が確かに高いことを確認する。また、発光量子収率が最大となるようにゲストとなる色素分子のドーパ率を最適化する。

図6のように酸化膜付き高濃度ドーピングシリコン基板を絶縁層及びゲート電極として用いる。SiO₂表面の水酸基は電子の深いトラップ準位を作ることが知られているので、高分子薄膜により修飾する。その上に、伝導層となる有機半導体単結晶を貼り付け、さらに発光層となる一回り小さい有機半導体単結晶を貼り付ける。次に、正孔注入のためのAu電極と電子注入のためのCa電極を蒸着する。Ca電極と半導体の間には注入障壁を下げるためのフッ化セシウムをあらかじめ蒸着しておく。蒸着は現有装置のグローブボックス連結型真空蒸着装置を用いる。

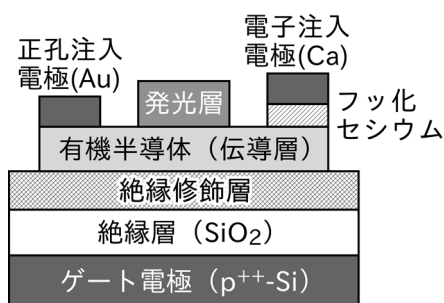


図6. 機能分離型有機単結晶 FET の作製

発光層で発光が起こる場合、発光層が励起されるメカニズムとして、本研究で意図する伝導層からの励起子移動によるものと、伝導層での発行により発光層が光励起されるものが考えられる。そこで、対照実験として発光層と伝導層の間に有機絶縁体薄膜を挿入した素子 (図7) を作製し、発光層からの発光が見られるかを確かめる。有機絶縁体薄膜は伝導層からの光は透過させるが、励起子の移動はブロックするため、励起子移動メカニズムの場合は発光層での発光は起こらないと考えられる。

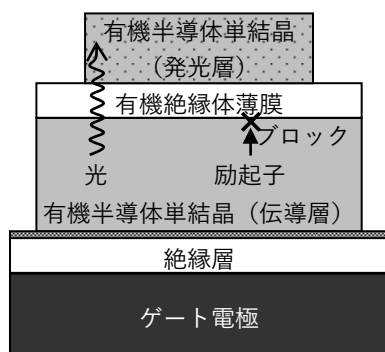


図7. 対照実験

4. 研究成果

伝導層としてテトラセン単結晶、発光層として色素分子をドーピングしたテトラセン単結晶を作製した。テトラセン単結晶を用いた測定により、励起子拡散長は、伝導層に用いる結晶の厚さ (数百 nm) よりも長いこと

が確認された。また、色素分子をドーピングしたテトラセン単結晶はドーピングしていないものよりも高い発光の外部量子収率を示した。これらのことから、この組み合わせが本研究の目的に合うものであることが確認された。

図6のようなFETを作製し、電子と正孔の同時注入を行ったところ、伝導層単層部分で再結合が起こった場合にはテトラセンの発光波長に対応する緑色の発光が見られ、発光層と伝導層が重なった二層部分で再結合が起こった場合には、色素分子がドーピングされたテトラセン単結晶の発光波長に対応する赤色の発光が見られた。このことは、伝導層で電子・正孔の再結合により励起子が生成され、それが発光層に移動した後に発光したことを示している。

次に、図7のように発光層と伝導層の間に直鎖アルカン薄膜を挿入したFETを作製し、同様な実験を行ったところ、二層部分からも緑色の発光が見られた。これは、伝導層から発光層への励起状態の移動が、発光の再吸収によるものではなく、励起子移動によるものであることを示している。

以上により、当初の目的通りの伝導と発光の機能を別々の材料に担わせた有機単結晶発光FETの開発に成功した。

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4件)

- ① 下谷秀和, “不活性ガス中での有機素子作製および測定”, *金属*, 査読有, Vol. 88, 2018, pp. 10-14, <https://www.agne.co.jp/kinzoku/kin1088.htm>
- ② Thangavel Kanagasekaran, Hidekazu Shimotani, Ryota Shimizu, Taro Hitosugi, Katsumi Tanigaki, “A new electrode design for ambipolar injection in organic semiconductors”, *Nature Communications*, 査読有, Vol. 8, 2017, pp. 999-1-7, 10.1038/s41467-017-01047-9
- ③ Hui Shang, Hidekazu Shimotani, Susumu Ikeda, Thangavel Kanagasekaran, Kazuaki Oniwa, Tienan Jin, Naoki Asao, Yoshinori Yamamoto, Hiroyuki Tamura, Kenta Abe, Miyuki Kanno, Masayuki Yoshizawa, and Katsumi Tanigaki, “Comparative Study of Single and Dual Gain-Narrowed Emission in Thiophene/Furan/Phenylene Co-Oligomer Single Crystals”, *Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, Vol. 121, 2017, pp. 2364-2368, 10.1021/acs.jpcc.6b10827
- ④ Yoichi Tanabe, Yoshikazu Ito, Katsuaki Sugawara, Daisuke Hojo, Mikito Koshino,

Takeshi Fujita, Tsutomu Aida, Xiandong Xu, Khuong Kim Huynh, Hidekazu Shimotani, Tadafumi Adschiri, Takashi Takahashi, Katsumi Tanigaki, Hideo Aoki, Mingwei Chen, “Electric Properties of Dirac Fermions Captured into 3D Nanoporous Graphene Networks”, *Advanced Materials*, 査読有, Vol. 28, 2016, pp. 10304-10310, 10.1002/adma.201601067

[学会発表] (計 12 件)

- ① 下谷秀和, タンガベル カナガセカラン, 葛西啓一郎, 小貫駿, 三浦大輝, 谷垣勝己, “電流注入型有機半導体レーザーの解析と展望”, 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018 年
- ② 下谷秀和, タンガベル カナガセカラン, 葛西啓一郎, 小貫駿, 三浦大輝, 谷垣勝己, “電流注入型有機半導体レーザーの解析と展望”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年
- ③ 下谷秀和, サンガベル カナガセカラン, 葛西啓一郎, 小貫駿, 谷垣勝己, “トランジスタ構造による電流励起有機半導体レーザー”, レーザー学会第 514 回研究会「有機固体レーザー」, 2017 年
- ④ Hidekazu Shimotani, Kanagasekaran Thangavel, Keiichiro Kasai, Shun Onuki, Katsumi Tanigaki, “Gain-Narrowing in a Light-Emitting Organic Field-Effect Transistor”, *New Frontier of Molecular Materials*, 2017 年
- ⑤ 下谷秀和, Thangavel Kanagasekaran, 葛西啓一郎, 小貫駿, 谷垣勝己, “BP3T 単結晶の PL および EL 発光におけるスペクトル狭帯域化の選択性”, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年
- ⑥ 下谷秀和, カナガセカラン サンガベル, 葛西啓一郎, 小貫駿, 谷垣勝己, “有機発光トランジスタにおける利得狭帯化”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017 年
- ⑦ Hidekazu Shimotani, “Electrochemically stable electron-injection electrode for organic electrochemical transistors”, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2017 年
- ⑧ 下谷秀和, 及川翔, 谷垣勝己, “単結晶-薄膜ヘテロ構造による有機発光トランジスタ”, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 03 月 18 日
- ⑨ 下谷秀和, “レーザー発振を目指した有機

発光トランジスタの開発”, 第五回 酸化物研究の新機軸に向けた学際討論, 2017 年 01 月 13 日

- ⑩ 下谷秀和, Thangavel Kanagasekaran, 池田進, Hui Shang, 熊代良太郎, 谷垣勝己, “アルカン薄膜を用いた有機半導体薄膜への両極性キャリア注入の増強”, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 09 月 15 日
- ⑪ 下谷秀和, Thangavel Kanagasekaran, 谷垣勝己, “有機半導体単結晶への電極材料を選ばない高効率両極性キャリア注入”, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 09 月 15 日
- ⑫ 下谷秀和, Thangavel Kanagasekaran, 谷垣勝己, “有機単結晶トランジスタへの電極材料を選ばない両極性キャリア注入”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 09 月 14 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 有機素子用電極及び有機素子
発明者: カナガセカラン タンガベル, 下谷秀和, 谷垣勝己
権利者: 同上
種類: 特許
番号: PCT/JP2017/13513
出願年月日: 2017 年 3 月 31 日
国内外の別: 国外

名称: 有機素子用電極及び有機素子
発明者: カナガセカラン タンガベル, 下谷秀和, 谷垣勝己
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特願 2016-88459
出願年月日: 2016 年 4 月 26 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等
<https://sspns.phys.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下谷 秀和 (SHIMOTANI, Hidekazu)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 60418613