

ナノギャップ電極を基盤とした電流励起発光素子の開発

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2024-03-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 米本,了 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10291/0002000340

明治大学大学院理工学研究科

2023年度

博士学位請求論文

(要約)

ナノギャップ電極を基盤とした
電流励起発光素子の開発

Development of current driven light-emitting
devices based on nanogap electrodes

学位請求者 電気工学専攻

米本 了

目次

第 1 章	序論.....	1
1.1.	はじめに.....	1
1.2.	ナノスケール EL 現象の概要.....	2
1.3.	ナノスケール真空放電.....	5
1.4.	有機分子を用いた直接励起ナノスケール EL 素子.....	7
1.5.	ナノギャップ電気化学発光セルの提案.....	14
1.6.	研究目的.....	16
第 2 章	原理.....	17
2.1.	有機半導体の電気伝導.....	17
2.2.	有機 EL 素子の動作原理.....	23
2.3.	電気化学発光セル.....	27
2.4.	非弾性電子トンネリングによるナノギャップ電極からの発光.....	31
2.5.	放電現象の概略.....	35
第 3 章	実験手法.....	37
3.1.	実験環境.....	37
3.2.	素子作製法.....	39
3.3.	素子評価法.....	46
第 4 章	実験結果.....	50
4.1.	概要.....	50
4.2.	F8BT を用いた nano-LEC (素子①) の特性.....	52
4.3.	Polystyrene を用いたナノギャップ素子 (素子②) の特性.....	57
4.4.	その他素子 (素子③、④) の特性.....	63
第 5 章	考察.....	65
5.1.	Nano-LEC の動作原理.....	65
5.2.	ナノギャップ放電の発光機構.....	67
5.3.	Nano-LEC とナノギャップ間放電の抑制.....	69

第6章 総括と展望.....	71
6.1. 総括.....	71
6.2. 今後の展望.....	72
謝辞.....	73
参考文献.....	74
研究業績.....	85

第1章 序論

1.1. はじめに

近年、IoT (Internet of Things) やビッグデータ、AI (Artificial Intelligence) といった新しい情報通信技術が台頭し、産業構造に大きな変革をもたらしただけでなく、マテリアル、バイオ、ロボティクスなどの先端技術の進化を今なお補完している。このような潮流の基礎は電子機器や半導体の集積化・微細化技術によって大きく支えられてきた。1965年、Intel社の Moore は大規模集積回路に搭載されるトランジスタ数が2年で倍増すると指摘した (Moore の法則)。これを指標として半導体業界で技術開発や設備投資をしてきた結果、60年以上経過した現在でもその予想は崩されず、業界発展は続いている [1]。一方、半導体の微細化に伴い、電流リーク・各素子における特性のばらつきなどの物理的問題や、ナノメートルスケールの構造制御にかかるコスト増大などの経済的問題が顕在化しつつある。そこで、Moore の法則や従来の動作原理・構造にとらわれず、新材料・構造を取り入れた新しいナノエレクトロニクスが期待されている (Beyond-CMOS, Fig. 1.1) [1]。その一つとして、単一分子が持つ機能性を電子素子として利用することを旨とする「分子エレクトロニクス」が挙げられる。

有機分子は原子レベルで構造を制御された究極のナノ構造物である。また、優れた光機能性を持つものが多く、蛍光材料や感光体材料、有機 EL (electroluminescence) 素子 (organic light-emitting diode: OLED) として広く利用されている。ほかにも、溶液プロセスをメインとした合成によって大量生産が可能である、分子間力や基板との相互作用により自己組織化するなど、無機材料にないユニークな機能を有している。しかし、現在その優れた機能性がナノエレクトロニクスに十分活用されているとは言いがたい。特に、孤立分子の電流励起発光を素子構造で実現した例は数える程度であり [2-4]、いまだ開拓の余地がある。

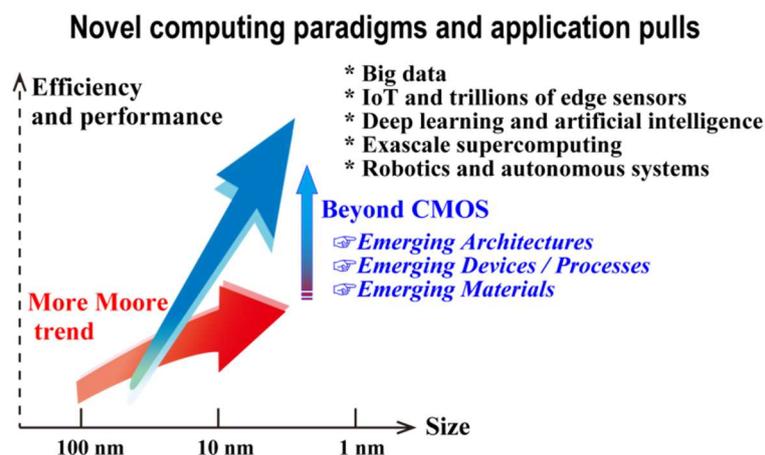


Fig. 1.1. Relationship of More Moore, Beyond CMOS, and Novel computing paradigms and applications (Courtesy of Japan beyond-CMOS Group). Reused from Ref. [1]. Copyright (2023) IEEE.

1.2. ナノスケール EL 現象の概要

数分子スケールのオプトエレクトロニクス素子の作製および特性解析は、新規ナノエレクトロニクス素子への応用可能性から多くの関心を集められる [5]。また、多くの π 共役系有機分子は比誘電率が 3-4 程度と、Si や GaAs などをはじめとする無機半導体材料と比べて小さい [6]。ここで、2 つの荷電粒子における各電荷量： q_1, q_2 [C]、比誘電率： ϵ_s 、真空の誘電率： ϵ_0 、2 荷電粒子間距離： r [m]とすると、荷電粒子間に加わる Coulomb 力の大きさ F は、以下のように表せる。

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_s\epsilon_0} \cdot \frac{q_1q_2}{r^2} \quad (1.1)$$

すなわち誘電率の小さい有機層内、または単一有機分子内で生成される励起子（電子・正孔対）の結合力は比較的大きく、束縛エネルギーは 1.5 eV 程度にもなる [7]。このような励起子は Frenkel 励起子と呼ばれ、熱エネルギーによる励起子乖離が難しいため、室温（ ~ 300 K）でも安定した励起状態を持続可能である。また、有機分子の光学特性は分子構造によって精密に制御できる [8]。したがって、有機分子は理想的な光ナノ材料であると言える。現在単一分子レベルの特性解析や量子技術への応用に向けて、有機分子を用いたナノスケールの EL 現象に関する多くの研究が行われている。

ナノスケールの EL (electroluminescence) 現象は走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope: STM) による研究が盛んである [9-34]。STM は原子スケールの空間分解能を有する走査型プローブ顕微鏡の一種である。先端の鋭いチップを試料表面に近づけてなぞるように走査し、チップ-試料間に流れるトンネル電流から試料の形状などを捉える。原子スケールの精密な位置制御と局所的な電流注入ができるため、試料やナノ構造物に対する近接場光・局在表面プラズモンの励起や、単一分子に対する電気的なアプローチ・励起子形成が可能である。すなわち、ナノスケール発光現象の観測や、それらの起源について詳細な解析ができる。STM を用いて単一分子を励起する場合、分子を基板 (Fig. 1.2a) [18]またはチップの先端 (Fig. 1.2b) [33]に固定することで、チップ-基板間に局所的な電圧印加を行う。

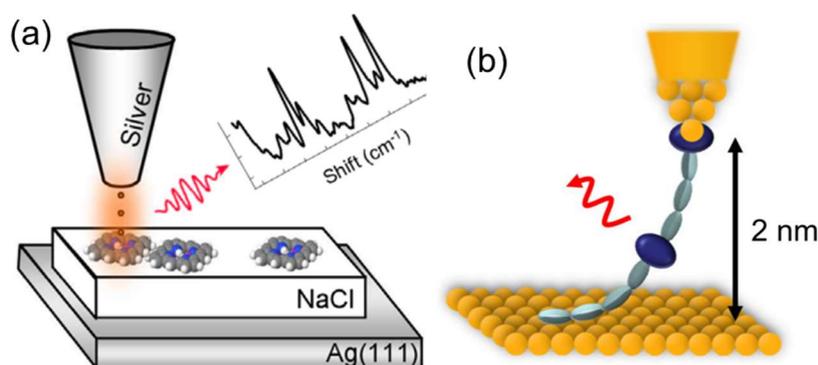


Fig. 1.2. Electrical approach to single molecules by STM. A molecule is fixed to (a) a substrate or (b) the tip, and localized current injection is applied. Reprinted figures with permission from Ref. [18] and [33], Copyright (2023), by the American Physical Society.

STM による単一分子発光過程は、ナノギャップ電極内に存在する発光材料へ直接電子・正孔を注入し、再結合発光するもの（直接励起過程）と [9–22]、ナノギャップ電極間を電子が非弾性的にトンネリングする際、損失するエネルギー分がナノギャップ電極の（局在）表面プラズモンや電極内の発光材料へ移動して発光するもの（間接励起過程） [9–34] の 2 種類に大別できる。

直接励起過程における発光特性は主に電極間の発光材料に依存するため、バイアスによらず分子由来の発光ピークが得られる (Fig. 1.3) [21]。本過程は電荷注入・再結合発光の基本的な機構を分子レベルで理解するうえで大変重要である。また応用系として 2 分子間のエネルギー移動に関する報告や [16]、単一分子の選択的な一重項および三重項励起子形成による発光 [19]、アップコンバージョン発光の観測 [22] などとも報告される。直接励起過程は STM を用いた系での報告例が大半であるが、固定型ナノギャップ電極を用いた系や OLED 構造を応用した系による報告例もいくつか存在する（詳細は第 1.4 節を参照） [2–4, 35–38]。

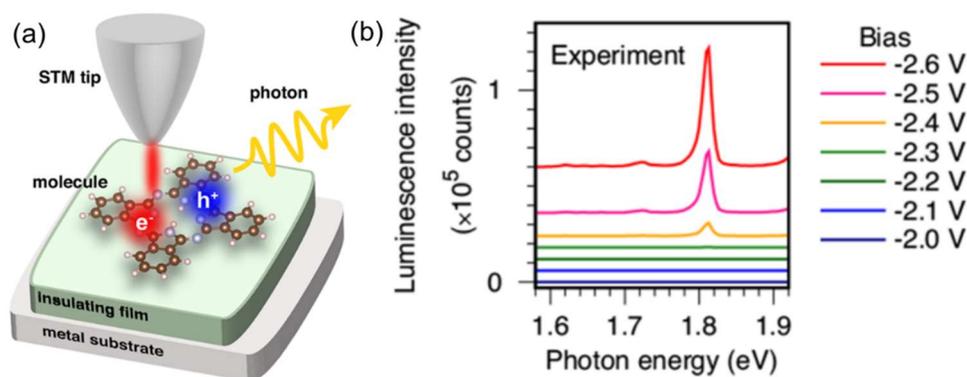


Fig. 1.3. Examples of luminescence from direct excitation. (a) Schematic picture of current-driven EL for a single phthalocyanine molecule adsorbed on a few atomic layers of insulator grown on a metal substrate. The tunneling current of a STM is used as an excitation source for induction of light emission from a sample. (b) Experimental result for the bias voltage dependence of the luminescence spectra. Red, dark pink, yellow, green, dark green, blue, and dark blue lines correspond to the results at $V = -2.6, -2.5, -2.4, -2.3, -2.2, -2.1,$ and -2.0 V, respectively. Adapted with permission from Ref. [21]. Copyright (2023) American Chemical Society.

直接励起過程とは対照的に、間接励起過程は固定型ナノギャップ電極を用いた系でも複数報告されている [39–52]。特にこのような系はナノスケール光アンテナへの応用が期待されている。ただし、本過程による発光の特性は素子の諸条件によって大きく変化する。例えば、Qinらは同種金属ナノギャップ電極を用いた際の、印加電圧による発光波長変化や、電極形状による発光強度（効率）の違いを示した (Fig. 1.4) [50]。このほか、電極幅 [39]、電極材料 [119] などによる発光特性の変化が報告されている。安定した発光特性を得るためには、比較的複雑な素子設計と精密な構造制御が必要となる。これらの間接過程を最小限に抑えることは、素子の安定性を確保し、分子の固有の特性に基づいて発光を制御するために極めて重要である。

STM は、試料をナノスケールおよび単一分子スケールで評価し、その電氣的・光学的特性を理解するためのツールとして非常に有用である。一方で、有機分子の優れた光機能性を新しいナノエレクトロニクスとして活用・実用するためには、素子構造でナノスケール EL を実現する技術が必要であると考えられる。

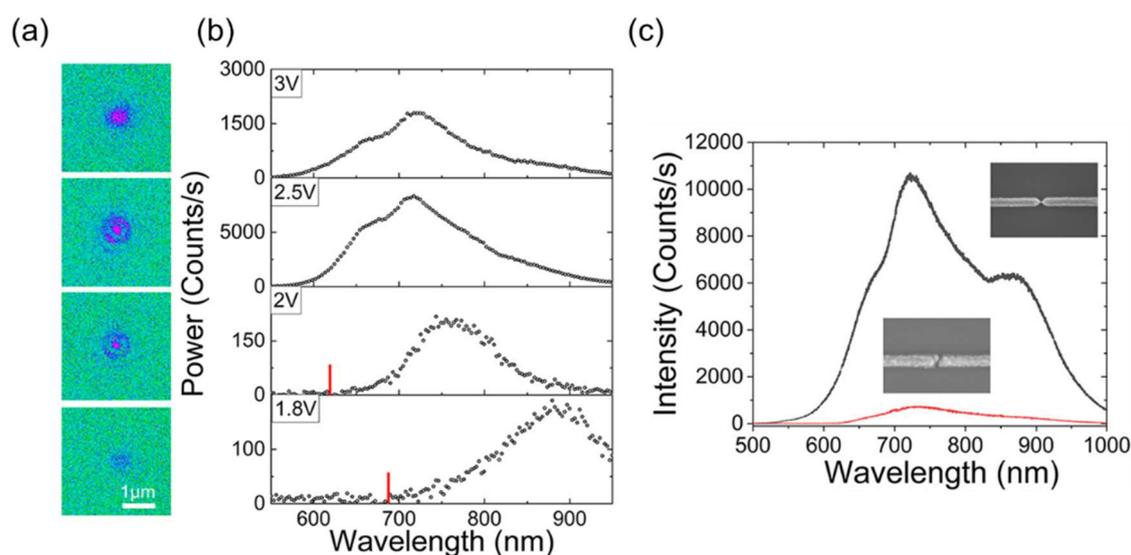


Fig. 1.4. Example of light-emission from an indirect process using fixed nanogap electrodes. (a) EL images were captured to show the different light intensities vs. various bias voltages. (b) Spectrum evolution under different applied voltages. The geometrical parameters of the bowtie-shape nanoantenna are width of 400 nm, height of 40 nm and a bowtie angle of 60°. (c) Comparisons of the emitted spectra of the nanowire (width, 100 nm; red line) and the bowtie-type nanoantenna (width, 100 nm; height, 40 nm; bowtie angle, 60°; black line). Inset: scanning electron microscope images of two antennas. Adapted with permission from Ref. [50]. Copyright (2023) American Chemical Society.

1.3. ナノスケール真空放電

真空下における電極間発光現象の機構として、先述の過程に加え、金属プラズマによる真空放電が考えられる。本過程はマイクロ・ナノスケールのギャップにおける放電発光現象としていくつか報告されている [53–56]。放電は巨視的な系ではよく知られた現象であるが、昨今の更なる電子機器微細化の需要から、マイクロ・ナノエレクトロニクス分野においても絶縁破壊現象に関する議論が活発化している。例えば、マイクロ・ナノ電気機械システム (micro- and nano-electromechanical systems: MEMS and NEMS) は、ガスセンサー [57] や誘電体バリア放電アクチュエータ [58] など、種々のアプリケーションとして実用化されているが、このような系の絶縁破壊 (またはそれに伴うシステムの破壊) に対する理解は、電子機器の故障を防止する観点で非常に重要である。分子スケールのオプトエレクトロニクスを実用するうえでも、同様の観点から分子・ナノスケールにおける真空放電現象の理解は不可欠である。

気体中に置かれたギャップ間の放電現象に関する研究の歴史は古く、日本では 1890 年には研究が始まったとされている [59]。放電を誘発するための降伏電圧 (V_b) は気体の圧力 (p) とギャップ長 (d) の積の関数: $V_b=f(pd)$ に従って経験的に定まる (Paschen の法則) [60]。しかし、サブミクロン以下のギャップでは Paschen の法則が破れ、ギャップ長が小さくなると降伏電圧が急激に低下する [61–71]。ナノスケールの放電現象に関する代表的な報告ではギャップ長との相関を検討するため、平面電極に対して可動チップ (ニードル) 電極を用いたギャップによって実験が行われている [54, 61–65]。例として、Pescho らの報告の概要を Fig. 1.5 に示す [54]。本

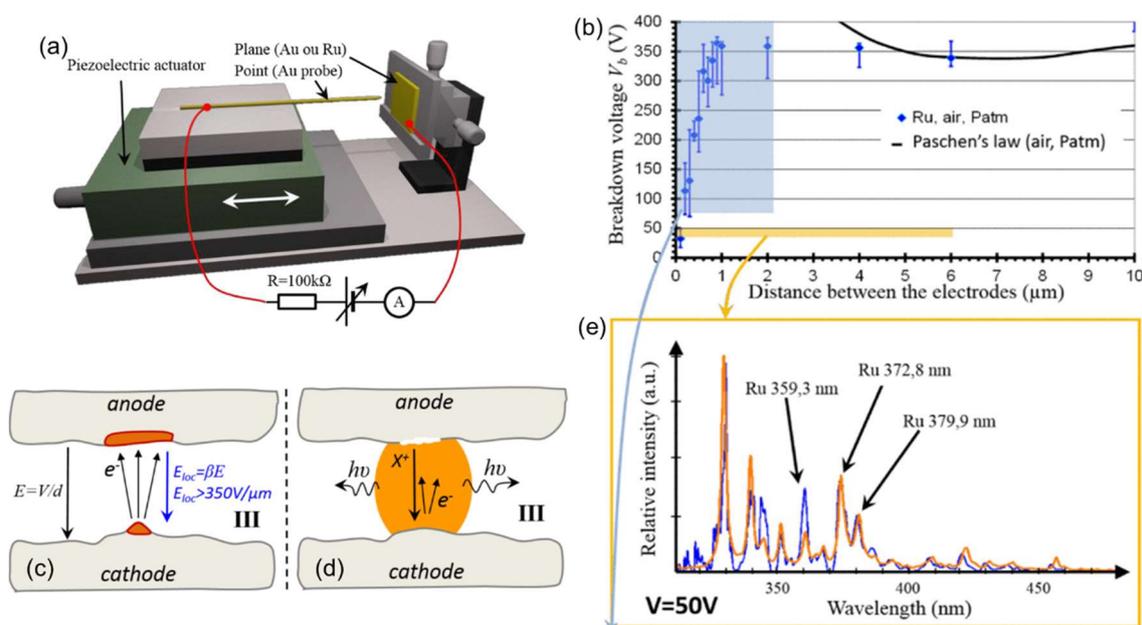


Fig. 1.5. Example reported by Pescho, A. et al. (a) Experimental setup. (b) Breakdown voltage (V_b) vs. electrode gap (black line is the curve according to Paschen's law). Scenario for $d < 1 \mu\text{m}$: (c) Initiation of the breakdown by field emission, (d) development of the breakdown with a metallic plasma. (e) Spectroscopic observation of a metallic plasma in micro-contacts. Reused from Ref. [54]. Copyright (2023) IEEE.

系では Si 基板上に Au および Ru を蒸着した平面電極と CuBe プローブに金をプラズマ化学気相堆積したチップ電極によって構成されるギャップを使用し、ピエゾ素子を用いてチップ電極を 100 nm から 10 μm の範囲で動かして測定する (Fig. 1.5a)。報告では、ギャップ長 (d) が 1 μm を下回ると Paschen の法則から逸脱し (Fig. 1.5b)、その平均電界は 350 V/ μm である。この際、電子の電界放出によって電極が局所加熱・融解、プラズマ化する (Fig. 1.5c, d) ことで金属粒子から広い波長範囲の発光を生じる (Fig. 1.5e)。

絶縁破壊の低電圧化は、固定型ナノギャップ電極を用いた系でもいくつか報告されている[64, 69–71]。特に、Wang らは窒素中・大気圧下における 20 nm のナノギャップ電極において、降伏電圧が約 5 V まで低下したと報告している [71]。本報告で用いられた素子は、SiO₂ 基板上に Au 電極を堆積した構造である (Fig. 1.6)。SiO₂ は良質な絶縁膜であり、SiO₂ 上に電極を堆積した系は半導体産業で盛んに利用される。また、有機分子のエネルギーギャップは 3–5 eV 程度である。よって、従来の素子技術を応用して分子スケールのエレクトロニクスを実現する際、本過程は素子動作に支障をきたすおそれがある。このような固定型ナノギャップ電極を用いた系では、降伏電圧などの電気的特性のみに着目したものが多く、付随する発光現象に関する報告はこれまでなかった。ナノスケールの放電発光現象を素子ベースで観測・検討することは、分子スケールのオプトエレクトロニクスを実用するうえで極めて重要である。

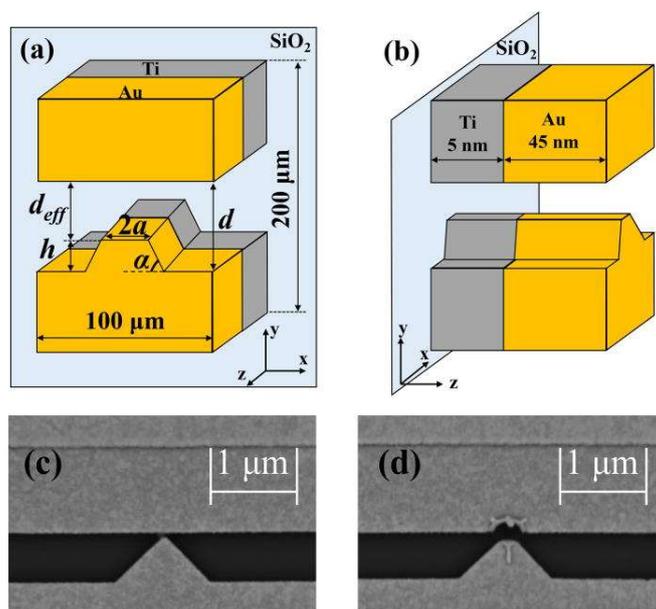


Fig. 1.6. Device structure used in the report by Wang, H. et al. Device schematic of (a) top view and (b) side view; scanning electron microscope images of a representative device with $d_{\text{eff}}=60$ nm and $2a=25$ nm: (c) before breakdown and (d) after breakdown. Reprinted from Ref. [71], Copyright (2023), with the permission of AIP Publishing.

1.4. 有機分子を用いた直接励起ナノスケール EL 素子

有機分子の優れた光機能性を新しいナノエレクトロニクスとして活用・実用していくためには、有機分子を直接励起できるナノスケール発光を実現するエレクトロニクス素子が必要である。現在報告されている、ナノギャップ電極や、有機 EL (electroluminescence) 素子 (organic light-emitting diode: OLED) 構造を応用した電流励起型の単一分子・ナノスケール EL 素子について以下簡単に紹介する [2-4, 35-38]。

(1) 単一分子接合型素子 [2]

カーボンナノチューブ (carbon nanotube: CNT) を用いて作製したナノギャップ電極間に単一分子を接合した横型素子が、Marquardt らによって報告されている (Fig. 1.7)。電極による励起子消滅を防ぐ、ナノギャップ間に分子を保持するというコンセプトのもと、発光に寄与する分子は赤色発光する中央の発光部 (青、2,6-dibenzylamino core-substituted naphthalenediimide: NDI 色素)、分子軸に沿った分極性 π 共役系の電荷・エネルギー移動部 (赤、oligo(phenylene ethynylene): OPE ロッド)、CNT との接合部 (緑、phenanthrene 基) に機能分離された構造に設計されている (Fig. 1.7a)。OPE の hexyloxy 側鎖によって分子は可溶化し、溶液プロセスで素子作製が可能になる。また、立体障害となる tert-butyl 基により、NDI (発光部) はナノギャップ間で孤立性を

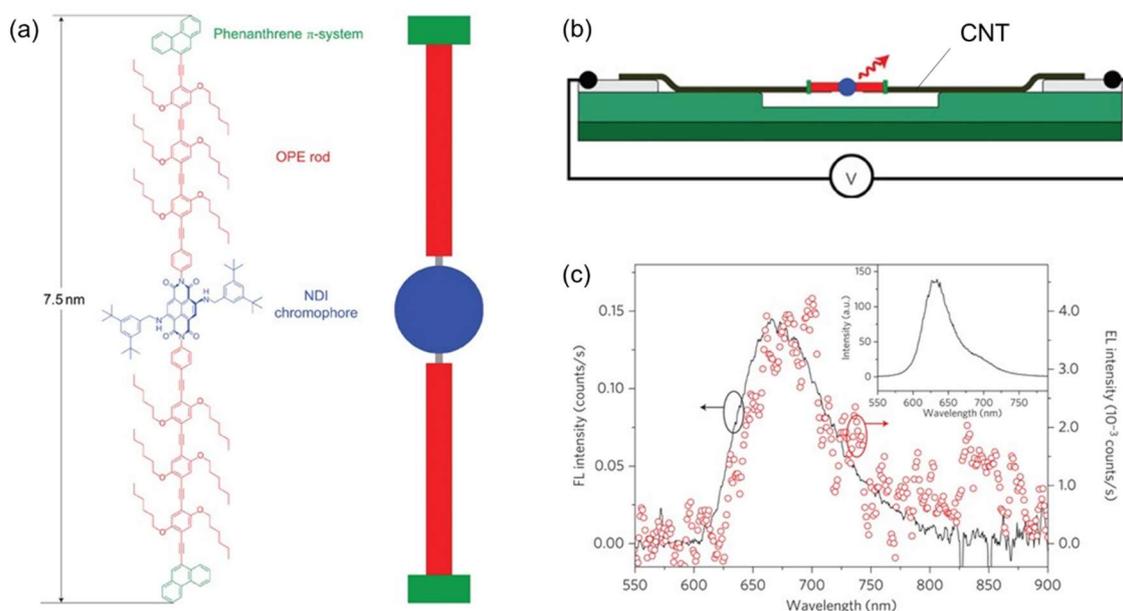


Fig. 1.7. (a) Structure of the molecule, which consists of a central 2,6-dibenzylamino core-substituted NDI chromophore (blue), two OPE rods (red) and phenanthrene anchor units (green). (b) Schematics of device structure. (c) EL spectrum of the CNT–Molecule–CNT junction, integrated for 60 min at $V=5$ V and $I=20$ nA (open red circles). The data are compared with the fluorescence spectrum of molecules on highly oriented pyrolytic graphite (black line). The spectra are very similar. Reproduced from Ref. [2], Copyright (2023), with permission from SNCSC.

確保できる。さらに、OPE-NDI間には imide 結合を介してほぼ垂直にねじれ、 π 共役を分断することで NDI 部分での電荷再結合発光を起こしやすくしている。ナノギャップ電極は、基板上に作製した熱酸化シリコン膜の溝に、低周波誘電泳動によって架橋した CNT を、酸素下で電氣的に破断することで得る。分子を直流誘電泳動によりナノギャップ間に配置することで、Fig. 1.7b のような素子を得る。報告された CNT-分子-CNT 接合素子から得られた EL スペクトル (Fig. 1.7c、赤丸) は、グラファイト上に成膜した分子の蛍光スペクトル (Fig. 1.7c、黒線) と同様であることから、単一分子の電流励起発光に成功している。

(2) ゲスト分散型素子 [3]

Nothaft らは、発光性有機薄膜内に発光性ドーパント (ゲスト) を極低濃度で分散させた薄膜積層型 (縦型) 素子による単一分子 EL を報告している (Fig. 1.8)。素子は一般的な縦型 OLED と同様の手法：①ガラス基板の洗浄、②スパッタリングによる ITO (Indium Tin Oxide) 電極の堆積、③スピコートによる PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) ならびに $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (tris(1-phenylisoquinoline)iridium) が極低濃度で分散された PVK (polyvinylcarbazole) および PBD (polybutadiene) 混合膜の堆積、④真空加熱蒸着による Ba, Al 電極の堆積によって作製される (Fig. 1.8a)。素子内の孤立発光サイト ($\text{Ir}(\text{piq})_3$) 付近と背景 (PVK:PBD) 部分の EL スペクトルを Fig. 1.8b の黒線と赤線にそれぞれ示す。黒線の 613 nm 付近のピークは $\text{Ir}(\text{piq})_3$ に関連する発光であることが示唆される。長波長側のスペクトル (Fig. 1.8c) に着目すると、 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ の PL (photoluminescence) スペクトル (Fig. 1.8c、赤線) と Fig. 1.8b における 2つのデータセットの差 (Fig. 1.8c、黒線) は同様の形状を示しており、素子内に分散した $\text{Ir}(\text{piq})_3$ の発光を得たと結論している。また、Hanbury Brown-Twiss (HBT) の測定系 [72, 73]を用いて $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 部分における光子の強度相関 (Fig. 1.8d) を測定すると、時間が 0 に近づくにつれて、2次自己相関関数 $g^{(2)}(\tau)$ が 0 に近づく様子 ($g^{(2)}(\tau) \sim 0$: 光子のアンチバンチング) が観測されている。すなわち、単一 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 分子の発光が観測されたことがわかる。

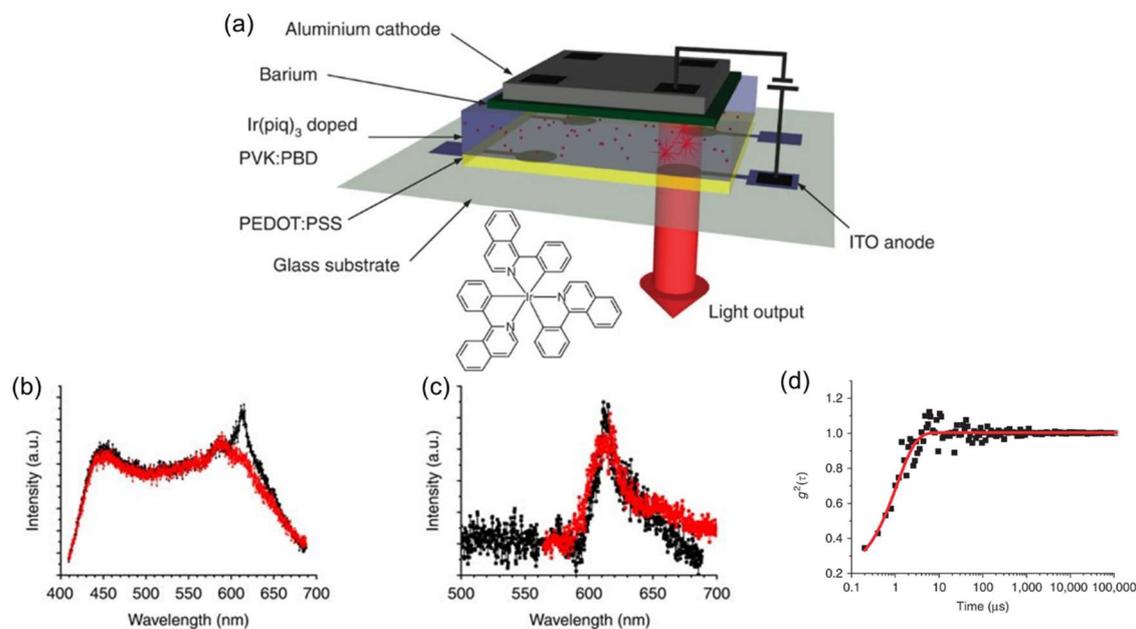


Fig. 1.8. (a) Schematic representation of the OLED layer stack used for electrical excitation of single phosphorescent Ir(piq)₃ molecules. (b) The black curve shows spectral features measured on the isolated emission site of maximum intensity. Comparing these spectral features with spectra (red line) recorded on the background (outside spots of enhanced electroluminescence emission), it can be concluded that isolated emission sites are related to electrical excited Ir(piq)₃ molecules (613 nm), whereas the homogeneously distributed background electroluminescence can be attributed to polymeric background emission. (c) Comparison of optically excited emission spectra of single Ir(piq)₃ molecules (red line) with the background corrected emission spectra of electrically driven Ir(piq)₃ molecules (black line), obtained by the difference of the two data sets in (b), corroborates their identical origin. (d) Performing a background correction of the correlation function ($g^{(2)}(\tau)$, electrically driven photon antibunching) measured on an isolated emission spot at an applied external voltage of 12 V and a current density of 3 mA cm⁻². Reproduced from Ref. [3], Copyright (2023), with permission from SNCSC.

(3) 発光分子閉じ込め型素子

これは、ナノスケールの筒内に発光分子を閉じ込め、点在させた素子の報告例である。Homou らは BDOH-PF (Poly[9,9-bis(3,6-dioxaheptyl)-fluorene-2,7-diyl]) 単分子鎖を BC (PEO₂₇₂-b-PMA(Chal)₉₇) 分子で形成されたシリンダ内に閉じ込めた縦型積層素子を作製し、単一 BDOH-PF からの発光を報告した (Fig. 1.9) [4]。具体的な作製手法としては、各分子 (Fig. 1.9a) を合成し、最終的に BDOH-PF が極低濃度となるよう BC と BDOH-PF の混合溶液を作製する。この溶液をスピコートした後、十分アニールすると、BC 膜内で PMA 基、PEO 基相へ相分離し、シリンダ (多孔質) 構造ができる (Fig. 1.9b)。PEO 側鎖を持つ BDOH-PF は相互作用により BC の PEO 相に閉じ込めることができる。ガラス基板上に ITO をスパッタリングし、その上から先述の手法で混合溶液をスピコート・アニール、その後 Al 電極を蒸着することで Fig. 1.9c のような素子が完成する。Figure 1.9d は素子の EL の様子を表す。発光はスペクトルが鋭い Type 1 (Fig. 1.9e, 1-5) とブロードな Type 2 (Fig. 1.9e, 6) に分類される。分布 (Fig. 1.9f) を見ると、Type 1 は 499 nm をピークとした青色発光、Type 2 は 538 nm をピークとした緑色発光が多く観測されている。これらはそれぞれ polyfluorene (PF) 分子の青色蛍光発光と、分子内の keto 欠陥に起因する緑色のブロードな発光を示す。Figure 1.9e の Type 1 における発光スペクトルの変化は、単一分子

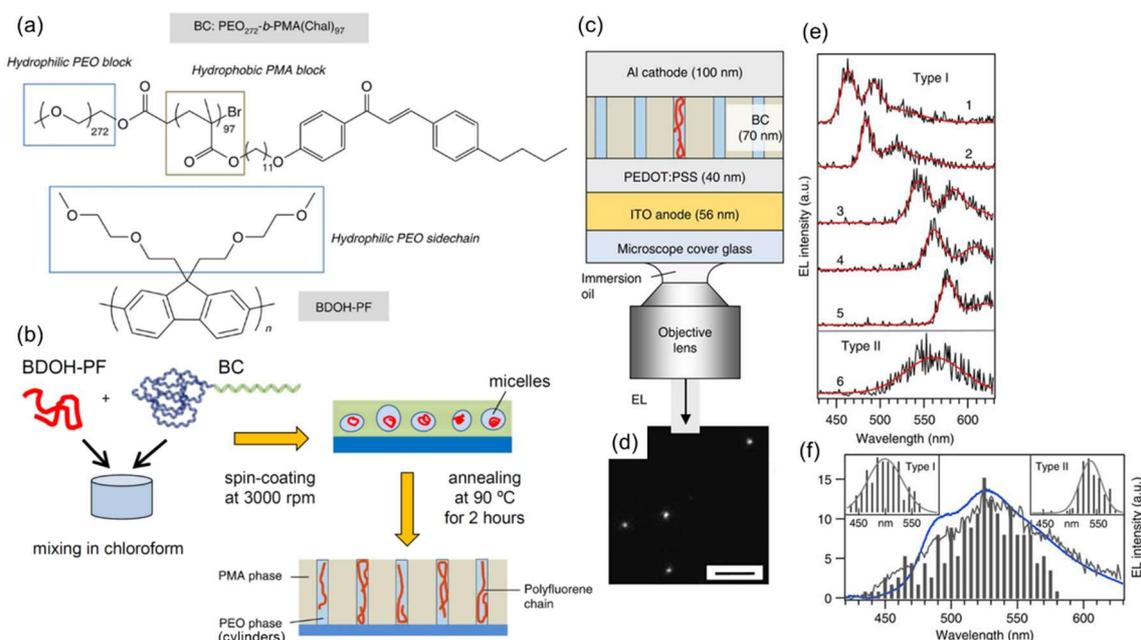


Fig. 1.9. (a) Structure of the BC and of the polyfluorene BDOH-PF. (b) Scheme of the preparation of BDOH-PF doped BC films. (c) Device structure of the OLED for single-molecule EL spectroscopy. (d) Microscopic image of EL from a device with BC film doped with BDOH-PF at the concentration of one chain per 100 cylinders taken at 8 V. Scale bar, 5 μm . (e) EL spectra from individual spots in the EL image taken at 8 V and integrated for 0.5 s. (f) Histogram of the peak positions of single-molecule EL spectra of 202 molecules (grey bars), together with a bulk EL spectrum of a control device prepared with a neat film instead of the BC (blue line) and with a sum of EL spectra of 70 single BDOH-PF molecules (grey line). Insets show histograms of the type I (left) and type II (right) spectral peak positions. Reproduced from Ref. [4], Copyright (2023), with permission from SNCSC.

鎖からの蛍光発光 (Fig. 1.9e, 1, 2) と、シリンダ内に存在する別の分子鎖とのエキシマー発光 (Fig. 1.9e, 3-5) の点滅である。これは分子の立体配座に起因する。以上より単一の量子エミッター、すなわち閉じ込められた単一分子鎖から電界発光を得ている様子がわかる。

また、Yamamoto らは電子線リソグラフィで作製した Si_3N_4 から成るナノホール内に MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]) を組み込んだ縦型ナノスケール OLED を報告している (Fig. 1.10) [35]。ガラス基板上に Au アノード膜 (蒸着) と Si_3N_4 膜 (プラズマ化学気相堆積) を形成後、電子線リソグラフィによるナノホールのパターンニング、MEH-PPV のスピコート、LiF 電子注入層と Al カソード膜を蒸着することで素子作製する (Fig. 1.10a)。作製した素子からは 2.1 eV (~ 590 nm) 付近の発光ピークや低エネルギー側の振動モードが観測され (Fig. 1.10b, c)、これは MEH-PPV の PL スペクトルと同様である (Fig. 1.10d)。また、発光閾値電界は 2 MV/cm 程度であり、同時に作製した面積の大きい MEH-PPV の OLED 特性ともよく一致していることが報告されている。また発光分子や電極種類は異なるが、Price らはディスプレイ技術への応用を目指し、同様の構造を並べた大面積 ($\sim \text{cm}$) ナノ OLED アレイの作製に成功している [36]。

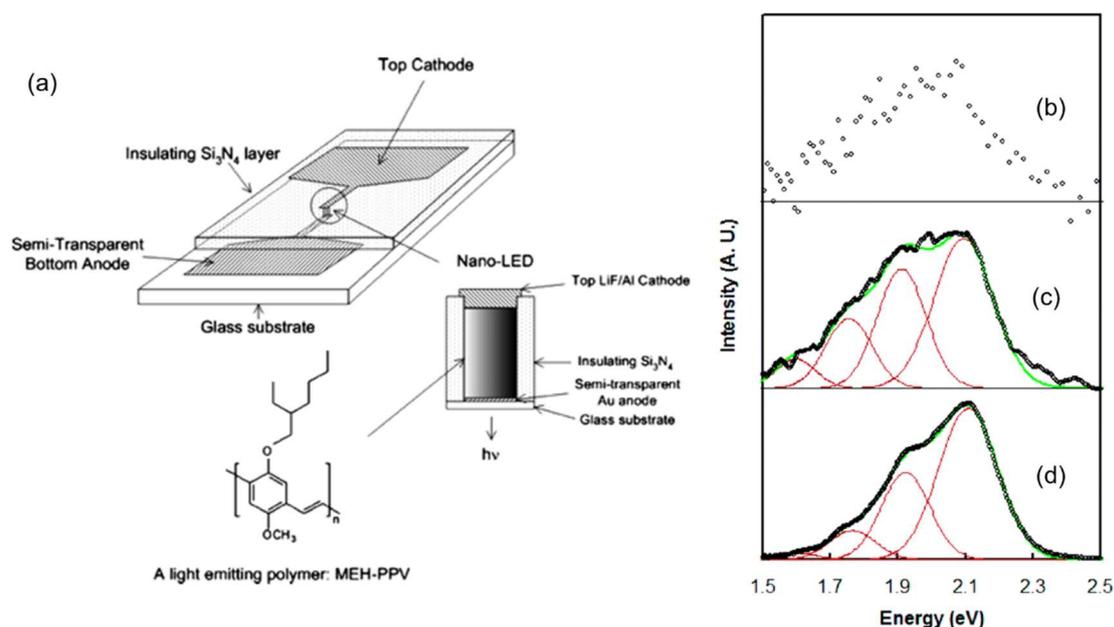


Fig. 1.10. A schematic diagram of the nano-OLED and the molecular structure of the light-emitting polymer MEH-PPV. EL spectra of (b) 60 nm and (c) 100 nm diameter nano-OLEDs and (d) a PL spectrum of a MEH-PPV film (50 nm thick) spin-coated on an Au (10 nm)/Ti (5 nm) coated glass substrate. The EL (c) and PL (d) spectra (open circles) are fitted (green lines) with multiple Gaussian functions (red lines). [35]

(4) 非対称横型ナノギャップ素子 [37, 38]

Anthopoulos らの研究グループでは、接着リソグラフィ (adhesion lithography: a-Lith) 法で作製した異種金属からなる非対称ナノギャップ電極によって、横型構造 (基板表面に対して平行に電流が流れる素子構造) におけるポリマーLED (PLED) の作製に成功している。接着リソグラフィ法の概要を紹介する (Fig. 1.11a)。①基板上に金属を堆積・パターニングした後、②金属表面に自己組織化単分子膜 (Self-assembled monolayer: SAM) を形成し、③もう一種の金属を上から堆積する。④続いて接着材料を基板表面に塗布し、表面を剥離した後、⑤SAM膜をUVオゾン洗浄で除去することで、2種金属から成るナノギャップ電極が形成可能である。素子は本手法によって作製した Al/Au 非対称ナノギャップ電極上に各種発光性ポリマーをスピコートすることで作製している (Fig. 1.11b-d)。すべての素子はナノギャップ領域内で7-12 V (通常6 V以上) で発光が得られている (Fig. 1.11d, f)。Figure 1.11e, fは F8T2 (poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene)) を用いた素子に0-10 V印加した際の電流-電圧 (I - V) 特性を示すが、逆バイアス時には電流はほとんど流れず、整流特性が得られている。作製したナノギャップ PLED の電流密度を推定すると 600 kA/m^2 にも達するが、発光強度の不均一性 (Fig. 1.11d) から局所的に電流密度が高い箇所が存在することに起因すると述べている。ただし、本系は大面積化を目指した報告であり、ナノスケールのチャンネル長による素子実現には至っていない。

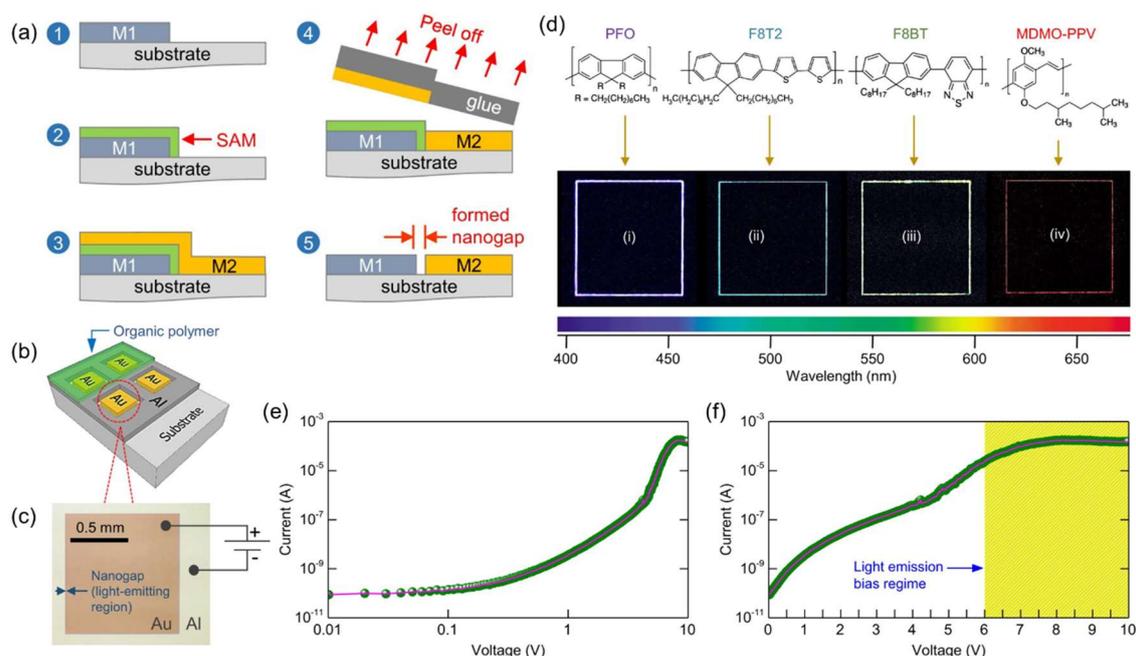


Fig. 1.11. (a) Adhesion lithography (a-Lith) process steps: ① deposition and patterning of the first metal (M1) on the substrate; ② application of the self-assembled monolayer (SAM); ③ deposition of the second metal (M2); ④ application of adhesive material and peel-off; and ⑤ resulting nanogap after SAM removal by oxygen plasma. (b) Schematic of coplanar nano-OLED devices. (c) Optical micrograph of square-shaped nano-OLED device consisting of asymmetric Al/Au electrodes. (d) Chemical structures of the various polymers employed and photographs of the corresponding nano-OLEDs in operation: (i) poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO), (ii) poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene) (F8T2), (iii) poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT), and (iv) poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMOH-PPV). (e) Log-log plot of the current–voltage (IV) characteristics of a F8T2-based nano-OLED. (f) Semi-logarithmic plot of the IV characteristics highlighting the bias region where detectable light emission occurs. [37]

1.5. ナノギャップ電気化学発光セルの提案

第 1.4 節にて、これまで報告されてきた直接励起型のナノスケール発光素子を紹介してきた。Marquardt らによる単一分子接合型素子では [2]、単一分子にのみ作用することが可能で、発光点の面内位置が規定できるが、単一分子を電極間に架橋した分子接合作製の制御性・再現性の低さに課題がある。また、両極電荷注入の実現や電極による励起子消滅抑制の工夫が必要であり、比較的複雑な分子開発の必要性もある。Nothaft らのゲスト分散型素子 [3]、Honmou らによる多孔質 OLED 型の素子は [4]、構造が単純で汎用性や素子設計の自由度は高いが、面全体に分散した無数の発光点の中から孤立した一つを選出して観測する必要があるため、ホスト材料からの背景発光、発光点の位置制御が困難である。また、面全体に電流が流れるため、発光と電流特性の直接的な相関解析も難しい。Yamamoto ら、Price らの縦型ナノホール OLED [35, 36] や Anthopoulos らの研究グループによる非対称横型ナノギャップ素子 [37, 38] は、ギャップ間分子への効率的な両極電荷注入を実現するため、非対称のナノギャップを作製するための工夫が必要である。また、単一分子 EL 素子や単一分子レベルでの電気光学特性解析を実現するためには、発光領域の更なる微細化やゲスト発光分子の極低濃度分散などの工夫を今後行う必要がある。

従来のナノギャップ電極は同一金属で構成されており、電極とその間の分子との界面に形成されるエネルギー障壁のため分子への効率的な両極電荷注入ができなかった。そこで、本研究では新規ナノスケール発光素子として、ナノギャップ電気化学発光セル (nanogap light-emitting electrochemical cell: nano-LEC) を提案する (Fig. 1.12a)。基礎的な電気化学発光セル (light-emitting electrochemical cell: LEC) は、発光分子と電解質 (イオン) の混合膜を活性層とした素子で、可動イオンのダイナミックな動きによって、電極の仕事関数や電極間の距離に関わらず低電圧で高い EL 強度を達成できる [87]。本機構をナノギャップ電極上で応用する nano-LEC では、対向電極が同種であっても、また複雑な分子設計を必要とせずとも両極電荷注入に由来する効率的な EL を実現できる。また、発光位置や電流経路はナノギャップ間に限定することが可能で、発光位置が明確に規定できる。本素子は横型構造なので、発光トランジスタへ展開することも期待できる。各素子の特徴を簡単に表 1.1 にまとめた。

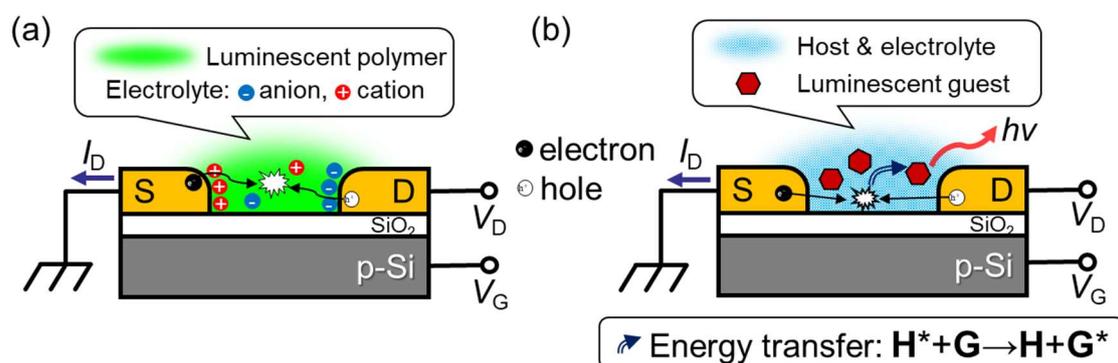


Fig. 1.12. (a) A schematic illustration of the device structure of a nanogap light-emitting electrochemical cell (nano-LEC). (b) Proposal for single-molecule light-emitting devices based on nano-LECs. It is anticipated to evolve into light-emitting transistors owing to its planar structure.

表 1.1 各種ナノスケール EL 素子の特徴まとめ

	単一分子 接合型素子 [2]	ゲスト分散 型素子 [3]	多孔質 OLED [4]	ナノホール OLED [35, 36]	非対称ナノ ギャップ 素子 [37, 38]	Nano-LEC (本研究)
両極電荷注入 への工夫	分子設計	非対称電極 積層構造	非対称電極 積層構造	非対称電極	非対称電極	電解質堆積
発光位置	ナノ ギャップ	面内で ランダム	面内で ランダム	ナノホール	ナノ ギャップ※	ナノ ギャップ
電流経路	ナノ ギャップ	面全体	面全体	ナノホール	ナノ ギャップ※	ナノ ギャップ
素子作製の 容易さ	×	○	○	○	○	○
トランジスタ への展開	○	×	×	×	○	○

※ ただし、非対称ナノギャップ素子においてナノスケールのチャンネル長は実現していない。

さらに、nano-LEC に対して極低濃度で発光性ドーパントを分散させることで、将来的に新規横型電流励起単一分子発光素子の実現が期待できる。提案する素子の構造を Fig. 1.12b に示した。これは、ナノギャップ電極と、発光性ドーパントを分散させた両極電荷輸送性発光分子から構成されている。本素子の特徴や利点は、下記のようにまとめられる。

特徴①：固定電極（ナノギャップ電極）を利用した横型素子である点

⇒ 利点：電流経路や発光領域がソースドレイン電極間における電界強度の強い箇所（ナノギャップ間）に限定できる。また、バックゲート構造を利用することで発光トランジスタへの応用展開が期待できる。

特徴②：高効率発光分子をドーパントとして用い、ホスト分子（発光性高分子）からの蛍光共鳴エネルギー移動により発光する点

⇒ 利点：発光分子の孤立性を確保し、電極による励起子消滅を抑制できる。

特徴③：分子接合を利用しない点

⇒ 利点：素子作製の再現性・制御性を高めることができる。

すなわち nano-LEC は、これまで報告されてきた単一分子接合型、発光分子分散型、多孔質 OLED 型素子の利点である発光位置の制御性と素子設計の自由度を併せ持つ新たな電流駆動型単一分子発光素子の基盤となることが期待される。

1.6. 研究目的

本研究では、新規ナノスケール電流励起発光素子としてナノギャップ電気化学発光セル (nano-LEC) を提案し、その動作実証と設計指針を得ることを目的とする。nano-LEC の実現は、LEC の新たな応用分野を開拓し、ナノスケールのオプトエレクトロニクスの進歩に大きく貢献する可能性を秘めている。

本論文の構成は以下のとおりである。

第1章では、序論として研究背景や研究目的を述べた。

第2章では、素子の電気伝導や発光機構の検討に必要な原理を述べた。

第3章では、実験環境や素子作製法・条件、評価法などの実験手法について述べた。

第4章では、作製した素子の諸特性を実験結果として述べた。

第5章では、実験結果を受けた考察を述べた。

第6章では、本研究の総括と今後の展望について述べた。

第2章 原理

2.1. 有機半導体の電気伝導

有機半導体素子における電気特性は、バルクを構成する個々の分子軌道状態の不均一性、各層間のエネルギー障壁高さ、不純物濃度、分子配向など考慮すべき因子が多数存在するため、網羅的なモデルの構築は難しい。しかし、主には (1) 電極から有機層への電荷注入、(2) 有機層中の電荷（空間電荷）によって制限されると考えられる。各制限に対して既知のモデルを考慮することで素子特性の概要を把握することはできる。ここでは、有機半導体素子における電流電圧特性解析に用いられる代表的なモデルについて述べる。

(1) 注入制限モデル

金属から有機層への電荷注入は、仕事関数 ϕ の金属電極から半導体中に電子を放出するモデルを基礎として考える。これらのモデルは、直接有機半導体の注入機構を反映しないが、特性理解の助けになる。その一つに、熱エネルギーによって障壁を超える電子の放出を記述するモデルがある (Fig. 2.1a) [74]。金属から半導体中 (x 方向) への熱電子放出によって得られる電流密度 J_{RD} は、式(2.1)に示す Richardson–Dushman の式によって与えられる。

$$J_{RD} = A^* T^2 \exp\left[-\frac{\phi_b}{k_B T}\right] \quad (2.1)$$

ただし、 ϕ_b : 注入障壁（金属の仕事関数と半導体の電子親和力またはイオン化エネルギーの差）、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度である。 $A^* = 4\pi m_e^* e k_B^2 T^2 / h^3$ (m_e^* : 電子の有効質量、 e : 電子電荷、 h : プランク定数) は有効 Richardson 係数と呼ばれる定数である。この際、放出した電子には金属からの鏡像力が働くので、金属/半導体界面に鏡像ポテンシャルが生じる (Fig. 2.1b、 ϵ は半導体の誘電率)。電界 F を印加した半導体に対する熱電子放出時のエネルギー図を Fig. 2.1c に示す。このときの注入障壁は鏡像効果・Schottky 効果による低下分 $\Delta\phi$ を加味して考え、式(2.1)より式(2.2)を得る。

$$J_{RS} = A^* T^2 \exp\left[-\frac{\phi_b - \Delta\phi}{k_B T}\right] \quad (2.2)$$

$\Delta\phi$ は電極界面から $x = \sqrt{e/16\pi\epsilon F}$ の位置で極値 $\sqrt{e^3 F/4\pi\epsilon}$ をとる。よって、これを式(2.2)に代入すると、式(2.3)を得る。

$$J_{RS} = A^* T^2 \exp\left[-\frac{\phi_b}{k_B T}\right] \exp\left[\sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon k_B^2 T^2}}\right] \quad (2.3)$$

すなわち、縦軸を $\ln|J_{RS}|$ 、横軸を \sqrt{F} としてデータをプロット (RS プロット) すると、熱電子放出時には正の傾きを持つ直線性 ($\ln|J_{RS}| \propto \sqrt{F}$) が得られる。本モデルを Richardson–Schottky (RS) モデルという。

一方、半導体中に強電界 F が印加された際、金属界面のエネルギー障壁が薄くなり、電子がエネルギー障壁をトンネリングして放出あるいは注入される (Fig. 2.1d)。この現象を電子の電界放出という。ポテンシャルの形状を三角形として近似し、鏡像ポテンシャルを無視すると、

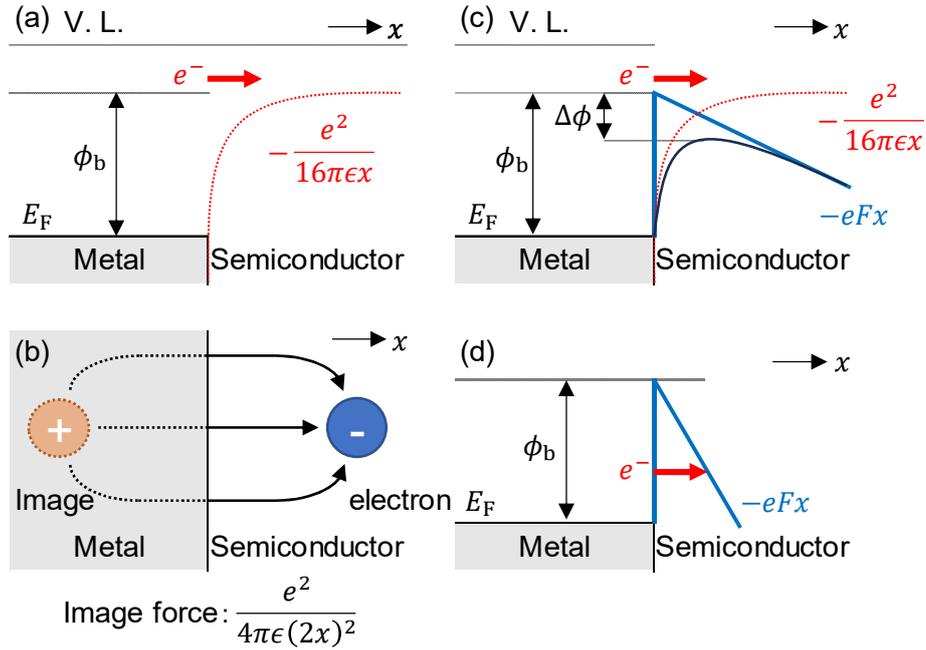


Fig. 2.1. (a) Energy diagram for thermionic electron emission (TEE) between a metal and a semiconductor surface (without an electric field). (b) Image force due to TEE. (c) Energy diagram for TEE. The effective barrier is reduced when an electric field is applied to the surface. The reduction is attributed to the combined effects of the field and the image force. (d) Energy diagram for field electron emission (FE).

金属から半導体へ流れ出すトンネル電流密度 J_{FN} は、式(2.4)に示す Fowler-Nordheim の式によって与えられる [74]。

$$J_{FN} = \frac{e^3 F^2}{8\pi h \phi_b} \exp \left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_e^*}(\phi_b)^{3/2}}{3ehF} \right] \quad (2.4)$$

ただし、 e : 電子電荷、 h : プランク定数、 ϕ_b : 金属の仕事関数、 m_e^* : 電子の有効質量である。これより、横軸を $\ln|J_{FN}/F^2|$ 、縦軸を $1/F$ としてデータをプロットすると、電子電界放出時には負の傾きを持つ直線性を得られる ($\ln|J_{FN}/F^2| \propto 1/F$)。このようなプロットおよびモデルを Fowler-Nordheim (FN) プロット、FN モデルという。これはトンネル効果を考える際の基本的なモデルである [75]。

FNプロットは単一分子接合における電荷輸送を考察する際にも役に立つことが知られている [76]。単一分子接合 (Fig. 2.2a) の電気伝導特性を低電圧領域も含めて FNプロットすると、しばしば極小値が現れる (Fig. 2.2b)。極小値の電圧 (V_m) は、電極の Fermi 準位と分子の最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital: HOMO) 準位とのエネルギー差 ($E_F - E_{HOMO}$) とよい相関があることがわかっており、Simmons モデルに基づいて、FN トンネル機構への遷移が起きる電圧 ($eV_m = \phi$, Fig. 2.2e) と理解された。後に、より単一分子接合の実情を反映した、Landauer モデル (Fig. 2.2f-h) に基づいた解釈が与えられ、現在では、両電極の Fermi 準位間 (バイアス窓) に HOMO あるいは最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) に由来する状態密度の裾

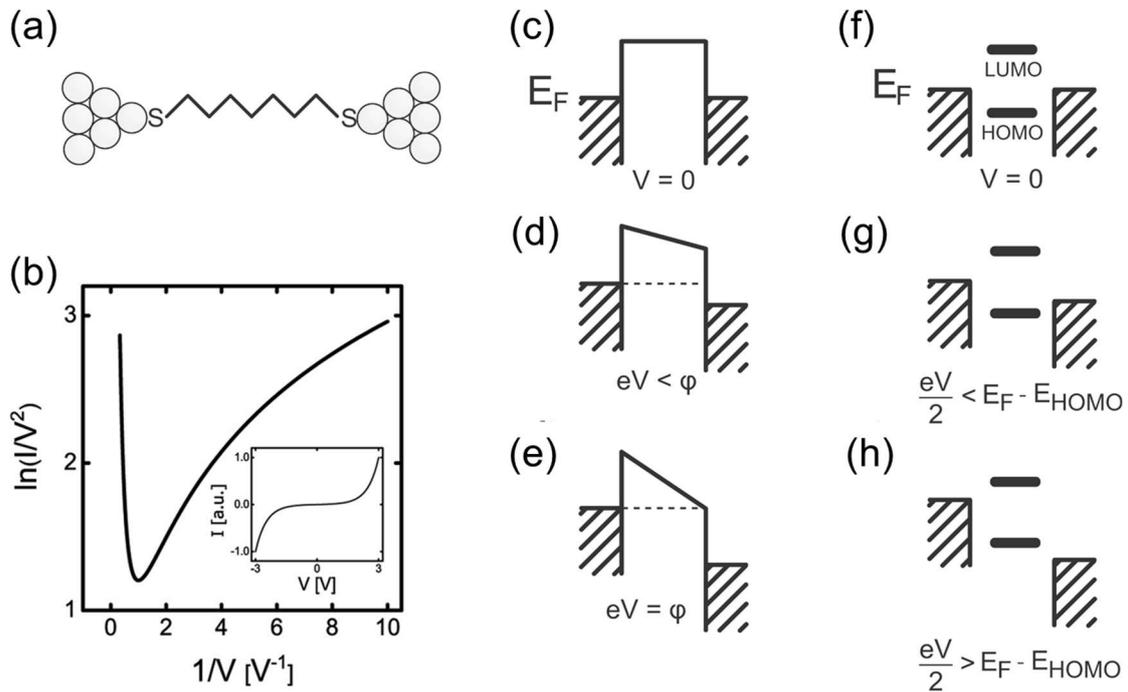


Fig. 2.2. (a) Molecular junction (thiol bonds). (b) Fowler–Nordheim (FN) plot for a barrier with $\phi=4$ eV and $d=10$ Å, as predicted by the Simmons model. V_m is determined from the minimum of the graph. Inset: corresponding IV curve on a linear scale. (c–e) Simmons model. Here, a molecule is depicted as a tunnel barrier of height ϕ and length d (c, for clarity we picture electron tunneling only). When a bias voltage (V) is applied, the barrier is tilted (d). When $eV \geq \phi$, the barrier becomes triangular and electrons tunnel by field emission (e). (f–h) Resonant molecular model. Here, the molecular levels are broadened by the interaction with the electrodes (f). At elevated biases, the left and right chemical potentials open a window for transport of size eV (g). The current increases dramatically when a level is within the bias window (h, resonant tunneling). Adopted with permission from Ref. [76]. Copyright (2023) American Chemical Society.

が侵入した際に極小値が現れると考えられている。単一分子接合におけるエネルギー準位接続の情報を与える、簡便で再現性の高いこの手法は **transition voltage spectroscopy (TVS)** と呼ばれ、単分子素子の研究分野では広く用いられている。

RS モデルや FN モデルは、半導体内に連続した準位が存在することを仮定しているが、分子内に局在した準位を持つ（エネルギーバンドを作らない）有機半導体においても、同様の関数型で電気伝導特性を記述できる場合があり、注入律速か、輸送律速かの判断などに使われる。

電極から局在準位への電荷注入を考慮し、より実情を反映したモデルとして **Gaussian Disorder** モデルが知られている [77]。有機膜の構造は不均一なため、個々の分子の状態（分子配向や分子振動、周囲の分子との波動関数の重なり、局所的なポテンシャルなど）が異なる。したがって、これを分子のエネルギー準位分布として取り入れ (Fig. 2.3a)、有機膜の状態密度 (density of state: DOS) を式(2.5)に示すような Gauss 関数 $G_i(E)$ で近似することが多い。

$$G_i(E) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi\sigma_i}} \exp\left[-\frac{(E - E_i)^2}{2\sigma_i^2}\right] \quad (2.5)$$

ただし、 N_0 : 全サイトの密度、 σ_i : エネルギー分散の標準偏差、 E, E_i : 各準位のエネルギーおよび正規分布における中心のエネルギーである。Gaussian Disorder モデルでは、電荷注入は 2 段階の過程 : ①電極から近傍の局在準位への注入、②注入電荷のバルクへの侵入で記述されている (Fig. 2.3b)。

始状態のホッピングサイトのエネルギーを基準として、電極界面からの距離 x だけ離れたエネルギー E を持つホッピングサイトへの移動レート $v(x, E)$ は、Miller-Abrahams の式より、

$$v(x, E) = \begin{cases} v_0 \exp\left[-\frac{2x}{a}\right] \exp\left[\frac{E}{k_B T}\right], & E > 0 \\ v_0 \exp\left[-\frac{2x}{a}\right], & E < 0 \end{cases} \quad (2.6)$$

となる。ただし、 v_0 : 最大ホッピングレート、 a : 局在半径 (トンネル減衰係数の逆数)、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度である。エネルギー的に上側 ($E > 0$) への移動は熱エネルギーによる励起が必要だが、下側 ($E < 0$) への移動は距離のみで決まるとしている。

電極からあるホッピングサイトに注入した電荷は、近くの最も移動しやすいホッピングサイトを通り過ぎて緩和していく。距離 x における有機層中の E から $E + \Delta E$ の間にあるキャリア密度 Δn は、以下ようになる。

$$\Delta n = v(x, E) G\{E - \phi(x)\} \Delta E \quad (2.7)$$

ただし、 G : 状態密度、 $\phi(x)$: 有機層中のポテンシャルである。その後、バルクへ侵入していくか、電極に引き寄せられるかのいずれかの過程を経る。距離 x のサイトに存在する電荷が、鏡像ポテンシャルの束縛を免れて膜内へ侵入する確率 $\omega_{\text{esc}}(x)$ は、式(2.8)のように表せる。

$$\omega_{\text{esc}}(x) = \frac{\int_a^x \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{e^2}{16\pi\epsilon x'} + Fx'\right)\right] dx'}{\int_0^\infty \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{e^2}{16\pi\epsilon x'} + Fx'\right)\right] dx'} \quad (2.8)$$

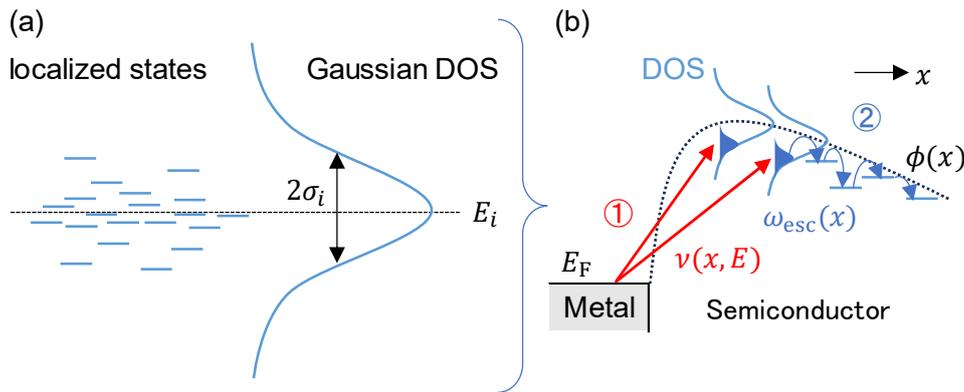


Fig. 2.3. (a) Energy level distribution of molecules and the Gauss function approximation. (b) Charge injection in Gaussian Disorder models.

ただし、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度、 e : 電子電荷、 ϵ : 誘電率、 F : 電界である。ここで a は分子間距離で、電極から最も近いサイトに注入した電子は必ず引き戻されることを意味する。以上の過程を位置・エネルギーについて積分すると、注入電流 J が求まる。

$$J = e \int_a^\infty \int_{-\infty}^\infty \omega_{\text{esc}}(x) v(x, E) G\{E - e\phi(x)\} dE dx \quad (2.9)$$

Bässler は Monte Carlo シミュレーションを用いた解析を行い、式(2.9)の結果とよく一致することを示した [78]。ただし、本モデルを仮定した場合も、エネルギー障壁が高く相対的に DOS の広がりが増加した際は RS 型、高電界印加時には FN 型の関数が現れる場合がある [77]。TVS の例にも見られるように、得られた特性の物理的な背景、モデルに基づいて導出されたパラメータの定量的な意味については慎重な検討が必要である。

(2) 空間電荷制限モデル

電圧印加時（電荷注入時）に有機層内に多数存在・蓄積している電荷は、空間電荷として電界を緩和する。空間電荷による電流制限が注入制限より支配的に振る舞うとき、これを空間電荷制限電流（space charge limited current: SCLC）という（Fig. 2.4a）。SCLC の発現条件として、電極-半導体間のオーミック接触によって注入障壁が低い、あるいは、オーミック接触によって注入された多数キャリアを打ち消す反極性少数キャリアの注入がないことが挙げられる。キャリアトラップのない理想的な真性半導体中の電流密度 J_{SCLC} は式(2.10)で示される。

$$J_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (2.10)$$

ただし、 ϵ : 有機層の誘電率、 V : 印加電圧、 L : 電極間距離、 μ : キャリア移動度である。

また、有機層中にキャリアトラップが存在する場合、そのトラップ準位のエネルギー分布によって電荷輸送特性に影響を与える。印加電圧が小さいとき、注入された電荷はトラップ準位の低エネルギー側の裾の領域を充填する。この際の電流電圧特性はオーミックとなる（Fig. 2.4b, ①）。印加電圧を上げると、多数の電荷トラップによる見かけ上の SCLC 特性（ $\propto V^2$ ）が現れる（Fig. 2.4b, ②）。ある閾値電圧を超えるとトラップ準位が充填され、急激に電流が立ち上がる（Fig. 2.4b, ③）。トラップ準位が深いほど電流の立ち上がりはより急峻になる。トラップ準位密度のエネルギー分布を指数関数で近似すると、トラップ準位が充填される過程における電流電圧特性は式(2.10)を拡張して、

$$J_{\text{TCLC}} = e N_H \mu \left(\frac{\epsilon}{e N_t} \frac{m}{m+1} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V^{m+1}}{L^{2m+1}}, m = \frac{E_B}{k_B T} \quad (2.11)$$

と表せる。ただし、 e : 電子電荷、 N_H : 伝導準位の有効状態密度、 N_t : 合計トラップ密度、 E_B : トラップ準位と伝導準位のエネルギー差、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度である [79]。このような電流 J_{TCLC} をトラップ電荷制限電流（trap charge limited current: TCLC）という。最終的にトラップ準位に電荷が埋まり、電流電圧特性がトラップフリーの SCLC 特性（Fig. 2.4b, ④, $\propto V^2$ ）へ過渡的に変化する。

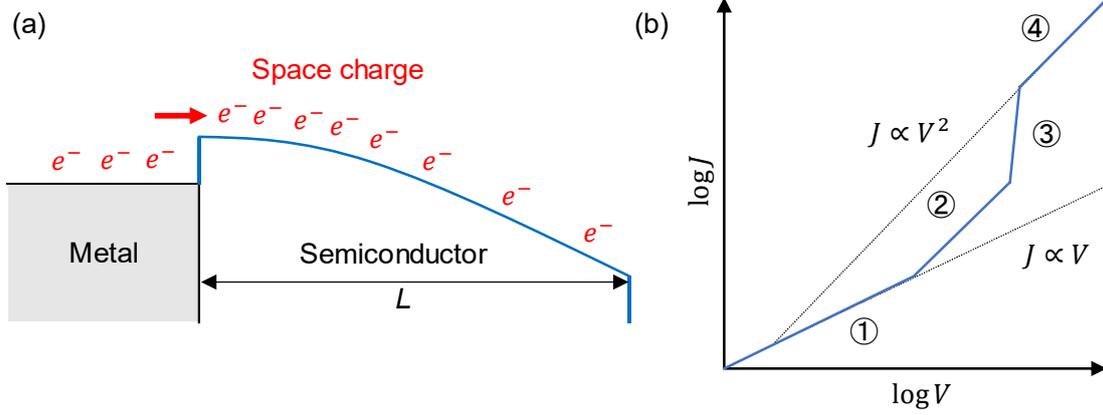


Fig. 2.4. (a) Electric field relaxation due to space charge and space charge-limited current (SCLC). (b) Crossover behavior of JV characteristics from ohmic to SCLC: ① Ohmic characteristics, ② SCLC characteristics with trap, ③ Rapid increase in current due to crossover, ④ Trap-free SCLC characteristics.

2.2. 有機 EL 素子の動作原理

有機 EL (electroluminescence) とは、外部からの電気エネルギーによって有機分子が高エネルギー状態 (励起状態) になり、励起状態からエネルギー的に低く安定な基底状態に戻る (失活する) 際のエネルギーを光として放射する現象をいう。本現象を利用した有機 EL 素子は OLED (organic light-emitting diode) とも呼ばれ、その名のとおりに有機半導体材料を用いた LED (light-emitting diode) として知られる。

OLED の基本的な動作原理を以下に述べる。素子構造は両極電荷注入、有機分子の安定性の観点から、複数種類の有機半導体によって機能分離した薄膜 (合計膜厚~100nm) を 2 種類の電極で挟んだ形をしている。薄膜の膜厚方向に電流を流す積層型 (縦型) 素子の場合には一方に透明電極を用いることで光取り出しを行う。このような積層型 OLED は、1987 年に Tang らによってはじめて報告され、以降の OLED の実用化を大きく加速させた [80]。Figure 2.5a に、代表的な 2 層積層型 OLED の構造と分子構造を示す。これは陰極に MgAg、発光層 (emissive layer: EML) および電子輸送層 (electron transport layer: ETL) に Alq₃ (Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum)、正孔輸送層 (hole transport layer: HTL) に α -NPD (N,N'-Di-1-naphthyl-N,N'-diphenylbenzidine)、陽極に ITO (Indium Tin Oxide) を用いた素子である [81]。エネルギー図は Fig. 2.5b のとおりである。素子動作は次の 4 つの過程、(1) 電荷注入、(2) 電荷輸送、(3) 電荷再結合 (励起子形成)・発光、(4) 光取り出し過程を経る (Fig. 2.5c) [6, 82]。以下では、本研究に関連する (1-3) の過程について簡単に解説する。

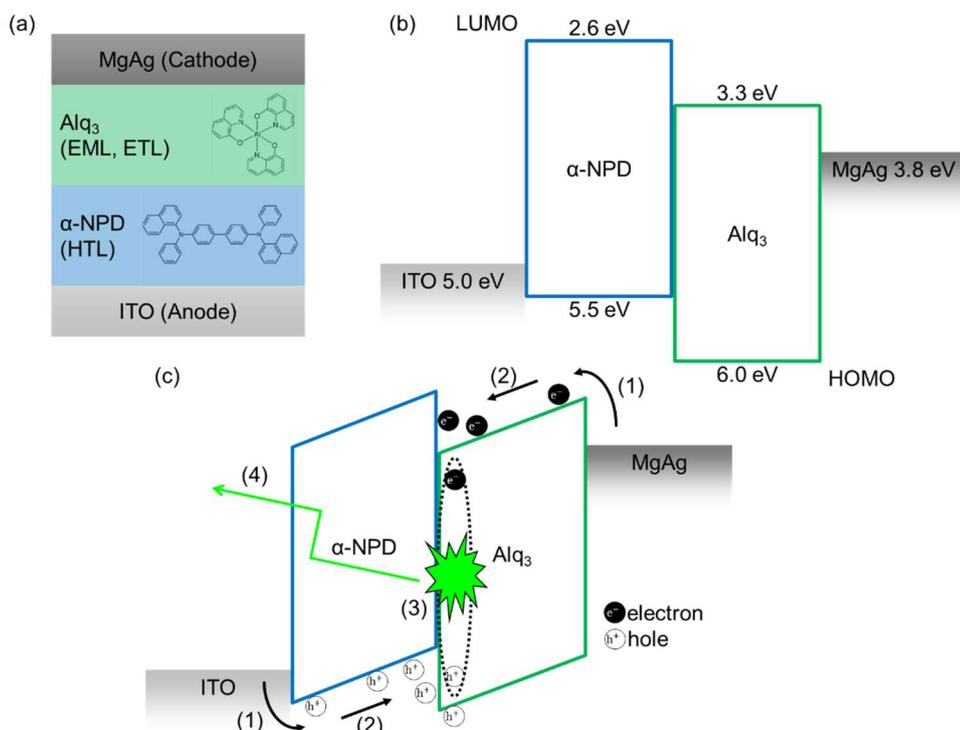


Fig. 2.5. Typical OLED: (a) device structure, (b) energy diagram of each layer, (c) (1) charge injection, (2) charge transport, (3) charge recombination and emission, and (4) light extraction process when bias is applied.

(1) 電極からの電荷注入

有機半導体はワイドギャップ真性半導体であり、半導体内に熱励起キャリアが存在しない。よって、励起状態を形成するためには外部電極からキャリアを注入する必要がある。具体的には、バイアス印加によって陽極から正孔が HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) へ、陰極から電子が LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) へそれぞれ注入される。化学的には、ラジカルカチオン (正孔)、ラジカルアニオン (電子) が生成することと同義である。簡単な素子設計の指針として Fig. 2.5 に示すように、陽極側では電極の仕事関数と HOMO 準位が近い (高い仕事関数の電極と低いイオン化エネルギーの有機層)、陰極側では電極の仕事関数と LUMO 準位が近い (低い仕事関数の電極と高い電子親和力の有機層) 材料をそれぞれ選択することで、エネルギー障壁が低減され、効率的なキャリア注入を行うことができる。Figure 2.5 の例では陽極と正孔輸送層の間に電子注入層として CuPc (Copper(II) Phthalocyanine) を 15 nm 程度挿入すると、正孔の注入特性が改善されることが報告されている [81]。また、陰極に Al を用いて、LiF のような電子注入層を電子輸送層との間に挿入することで、電子注入効率と、水や酸素に対する安定性を両立することができる [83]。このように、高輝度・高効率の OLED 実現は、電荷注入性・有機薄膜の安定性を考慮に入れ、様々な工夫を凝らすことで成り立つ。

(2) 電荷輸送

注入されたそれぞれの電荷は外部からの電界によって有機層内をドリフトする。原子、分子、分子性固体、無機固体のエネルギー図を Fig. 2.6 に示す [84]。無機半導体は主に原子が多数集まった無機固体 (結晶) で構成されるため、各原子のエネルギー準位が連続的に分布し、エネルギーバンド (conduction band: CB, valence band: VB) が構築される。無機真性半導体の場合、移動度は格子散乱と熱散乱によって決まり、電界が弱ければ、移動度の電界依存性は無視できる。一方で、有機固体は小さな π 電子系を持った有機分子の集合体から構成される。分子間力 (van der Waals 力) による分子同士の結合力は無機結晶ほど強固ではないため、分子配列に規則性がある場合もエネルギーバンド幅は小さい。またアモルファスの場合には分子配列に秩序がなくエネルギーバンドは形成されない。よって、通常有機半導体内の電荷は分子の局在準位間をホッピングすることで移動する。(あるいは、生成した各ラジカルイオンが中性分子との間で電子の授受を繰り返すとも言える。) アモルファス有機半導体の移動度を考える場合には、第 2.1 節に記載の Gaussian Disorder モデルがしばしば用いられる。Bässler は Gauss 型の DOS 中における 1 電子のホッピング伝導のふるまいを解析し、以下のように移動度 μ に温度依存性があることを示した [78]。

$$\mu \propto \exp \left[- \left(\frac{2\sigma_i}{3k_B T} \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

ただし、 σ_i : エネルギー分散の標準偏差、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度である。電界が存在する場合は、DOS 中の高エネルギー方向へのホッピングにおける有効バリア高さが減少することが予測され、移動度は電界 F の関数となる。Bässler はさらに、Monte Carlo シミュレーションを用いて移動度の電界依存性を解析し、電界が大きく、また空間的な不均一さの度合いも大きい場合のホッピングキャリア移動度として、式(2.13)を得た [78]。

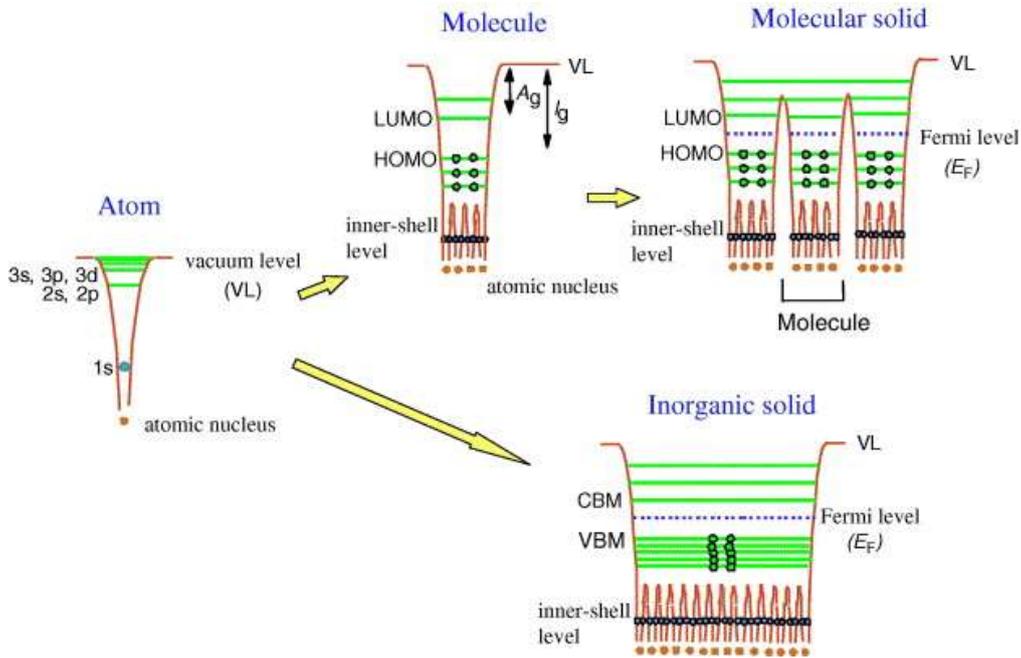


Fig. 2.6. Electronic energy diagrams of an atom, a molecule, a molecular solid and an inorganic solid. Reprinted from Ref. [84], Copyright (2023), with permission from Elsevier.

$$\mu = \begin{cases} \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma_i}{3k_B T} \right)^2 \right] \exp [C(\sigma_i^2 - \Sigma^2)\sqrt{F}], & \Sigma > 1.5 \\ \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma_i}{3k_B T} \right)^2 \right] \exp [C(\sigma_i^2 - 2.25)\sqrt{F}], & \Sigma < 1.5 \end{cases} \quad (2.13)$$

ただし、 μ_0 : 前因子、 $C = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{1/2} / \text{V}^{1/2}$ (定数) である。また、 Σ は幾何学的な不均一さを表すパラメータであり、ホッピングサイトにおける幾何学的な揺らぎの効果を反映している。式 (2.13) には \sqrt{F} が含まれているが、これは電荷輸送が Poole-Frenkel 型で起こることを示す。

(3) 正孔・電子の再結合と励起子生成

正孔輸送層と電子輸送層を通して輸送された正孔と電子が、発光層中の分子の HOMO および LUMO にそれぞれに注入すると、Coulomb 力によって励起子 (正孔と電子のペア) が形成される。励起子のエネルギーは、電子-正孔間の束縛エネルギーの分だけ HOMO-LUMO ギャップエネルギーよりも低い。すなわち、正孔・電子が孤立している状態よりも安定で、禁制帯中に離散的なエネルギー準位 (励起一重項状態 : S_1 、励起三重項状態 : T_1) をつくる。ランダムなスピンを持つ電荷が励起子を生成する際、スピン統計則に従って一重項励起子と三重項励起子がそれぞれ 1:3 の割合で生成される (Fig. 2.7) [82]。

励起一重項状態では全電子のスピンが二つずつ互いに反平行である。基底状態 (S_0) への輻射失活 ($S_1 \rightarrow S_0$ 遷移) に伴う発光を蛍光という。励起三重項状態ではスピンが平行な電子が二つある。 $T_1 \rightarrow S_0$ 遷移に伴う発光を燐光という。通常の蛍光材料では、遷移前後でスピン多重度が異なるため $T_1 \rightarrow S_0$ 遷移は禁制であり、 $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移のみが発光に寄与する。蛍光寿命はナノ〜マイクロ秒程度である。その際の三重項励起子のエネルギーは非輻射失活して熱となる。一方、燐光材料では分子中に Ir, Ru などの重原子を含むため強いスピン軌道相互作用が生じる (重原

子効果)。したがって $S_1 \rightarrow T_1$ 非輻射遷移（項間交差）や $T_1 \rightarrow S_0$ 遷移による輻射失活が可能となる。また、 T_1 状態は一重項状態への遷移が本来禁制であるため、マイクロ～ミリ秒程度の長い寿命を持つ。近年は、レアメタル元素を含まず、かつ燐光材料を用いた素子と同等の効率を得られる材料として熱活性化遅延蛍光（Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF）材料も開発されている。これは、分子設計により T_1-S_1 間のエネルギーギャップを十分に小さくすることで、室温程度の熱で $T_1 \rightarrow S_1$ 励起（逆項間交差）し、その後の $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移による遅延蛍光を利用できる材料である。燐光材料、TADF 材料は生成した励起子を理論上すべて発光に利用できる。すなわち最大で 100% の内部量子効率が得られる [85, 86]。

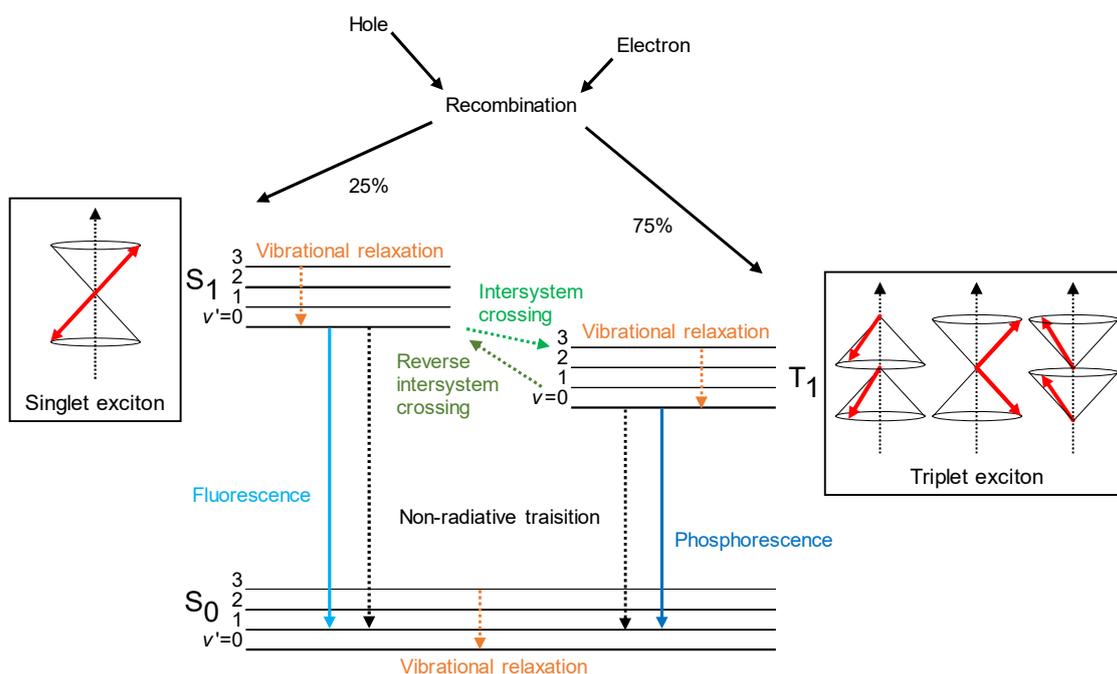


Fig. 2.7. Schematic diagram of electrically induced exciton generation and relaxation processes (Jablonski diagram). S_0 , S_1 , and T_1 indicate the ground, excited singlet, and excited triplet states, respectively.

2.3. 電気化学発光セル

電気化学発光セル (light-emitting electrochemical cell: LEC) は 1995 年、Pei らによって最初に報告された [87]。LEC は単層の活性層のみでも効率的な電荷注入・電荷輸送および発光特性を発現可能な、ユニークな発光素子である [88–93]。このような特性は、活性層中に含まれる可動イオンの複雑な働きによって実現される。構造がシンプルで、電極の仕事関数や膜厚によらず動作するため、それぞれが機能分離された多層構造を有する OLED に比べ設計が容易である。また、溶液プロセスによる容易な素子作製が可能なので、従来の OLED では実現が難しいユニークな構造の素子が実現されてきた (Fig. 2.8)。例えばスプレーコーティングによって発光層をフォーク上に成膜した LEC [94]や、ディップコーティングによってファイバー状に発光層を成膜した LEC [95]、伸縮性エラストマーと組み合わせた伸縮可能 LEC の報告が挙げられる [96, 97]。LEC の主な動作原理は、Fig. 2.9 に示す 3 つのモデルによって説明される [98]。

電気化学ドーピング (electrochemical doping: ECD) モデル (Fig. 2.9, top) は Pei らによって導入されたモデルである [87–89]。動作特性のエネルギー図を Fig. 2.10 に示す。エネルギーギャップ E_g を有する有機層を持つ電極間にバイアス V を印加していく ($0 < V < E_g/e$) と、活性層内のアニオン・カチオンがそれぞれ陽極・陰極に引き寄せられ (Fig. 2.10a)、やがて電気二重層 (electric double layers: EDLs) が各電極界面に形成される。電圧をさらに大きくする ($V \geq E_g/e$) と電界が電気二重層に集中し (10^9 V/m オーダー)、電極界面でエネルギー準位が曲がるため、バイアスがエネルギーギャップに競合した際、トンネリングによって正孔・電子が活性層の HOMO・LUMO へそれぞれ注入する (Fig. 2.10b)。注入された電荷はアニオン・カチオンの再分布によって補償され、活性層内で p, n キャリアドーブ領域が形成される (電気化学ドーピング)。

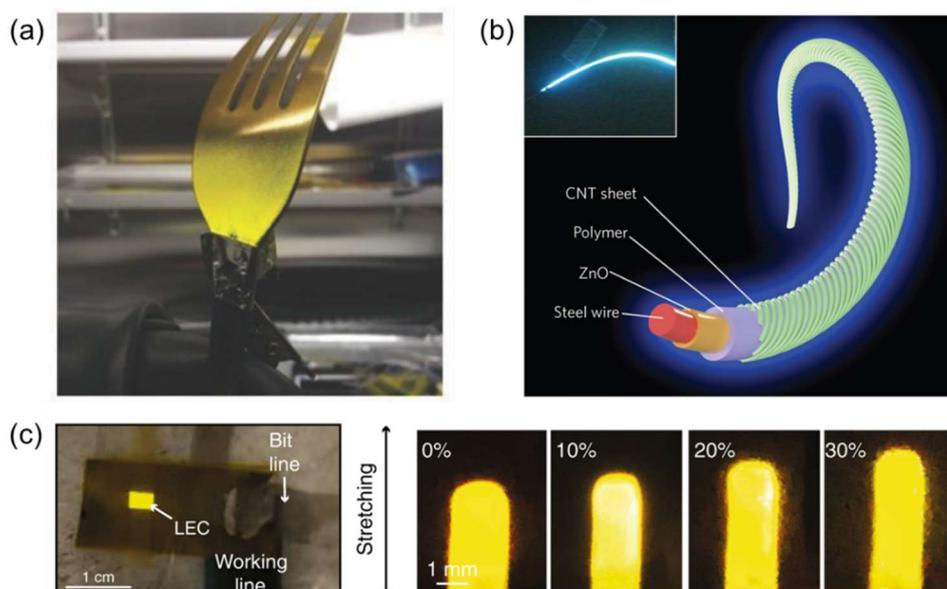


Fig. 2.8. Unique structure of LEC. (a) A light-emitting fork. Reprinted from Ref. [94], Copyright (2023), with permission from John Wiley and Sons. (b) fibre-shaped LEC. Reproduced from Ref. [95], Copyright (2023), with permission from Springer Nature. (c) Stretchable LEC [97].

ドーピングは時間とともに進行し、pn 接合を形成する。最終的に正孔・電子は各ドーピング領域を
 通って接合部 (i 層) に輸送され、そこで再結合発光する (Fig. 2.10c)。電圧印加を止めるとキ
 ャリアドーピング領域は解消され、元の状態に戻る [99]。

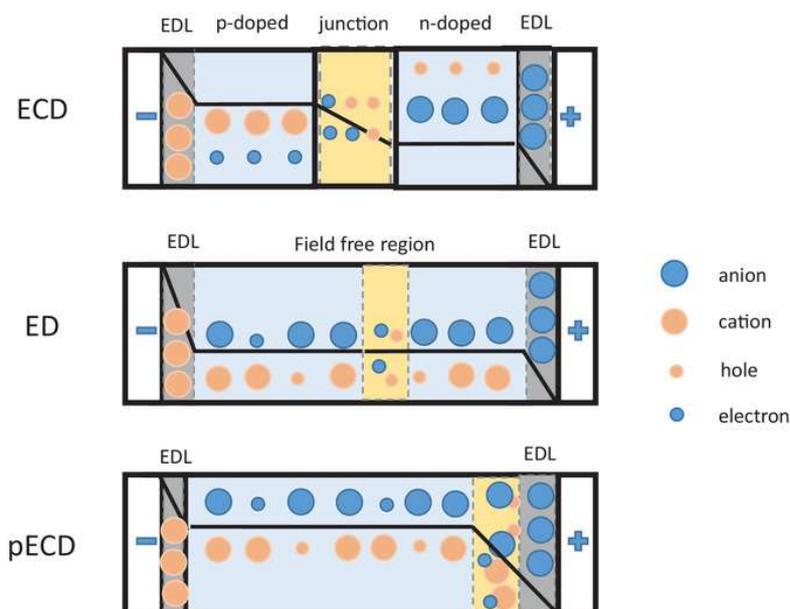


Fig. 2.9. Electrochemical doping (ECD, top), electrodynamic (ED, center), and preferential electrochemical doping (pECD, bottom) models proposed for the LEC operation. The black line indicates the potential within the device, the grey region indicates the electric double layers (EDLs), and the yellow region indicates the recombination region. Reprinted from Ref. [98], Copyright (2023), with permission from John Wiley and Sons.

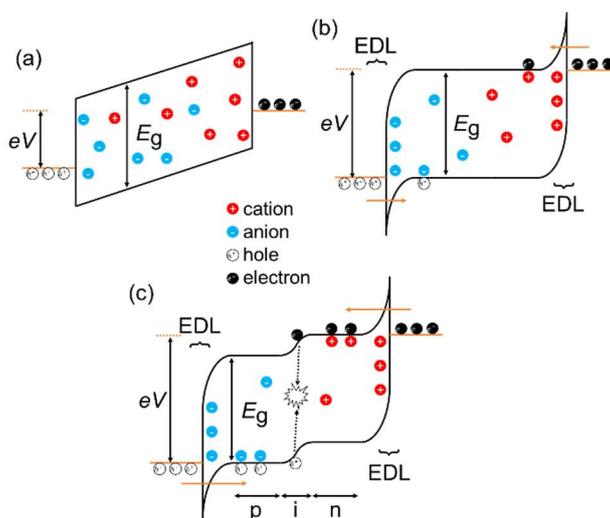


Fig. 2.10. Electrochemical doping (ECD) model: energy-level presentation of the transient response at (a) $0 < V < E_g/e$, (b) $V = E_g/e$, (c) $V > E_g/e$.

エレクトロダイナミック (electrodynamic: ED) モデル (Fig. 2.9, center) は、deMello らによって最初に提案された [100, 101]。バイアス印加によって可動イオンが各電極に引き寄せられ、電極界面で電気二重層を、バルク内で p, n ドープ領域をそれぞれ形成するまでは電気化学ドーピングモデルと似ている。しかし、バイアス印加時にイオンや電荷の再分布によってバルク内の電界がすべて打ち消され、定常状態となる点は電気化学ドーピングモデルと異なる。発光はバルク内の電界フリー領域で起こる。

Leger らによって提案された優先電気化学ドーピング (preferential electrochemical doping: pECD) モデル (Fig. 2.9, bottom) [102]は、電気化学ドーピングモデルと非常によく似ているが、界面で p, n いずれか一方のドーピングのみが起こることを想定しているため、発光領域が電極界面に近くなる。

実際には、これら 3 つのモデルは電極界面でのオーミック接触性に着目すると統一的に説明可能である [103, 104]。すなわち、対向電極の各界面にオーミック接点が存在する場合は電気化学ドーピングモデル、オーミック接触が形成されず、キャリア注入が不十分な場合はエレクトロダイナミックモデルが支配的となる。片側の電極のみにオーミック接触が実現している場合は優先電気化学ドーピングモデルが支配的となる。いずれの機構においても、電圧印加に伴って電極界面に電気二重層が形成すればシンプルな構造かつ低電圧での両極電荷注入が期待できる。すなわち、一般的な OLED のように電極の仕事関数と分子の HOMO/LUMO エネルギー準位のマッチングや、電荷注入層などの挿入による積層化を考えなくてもよい。さらに、電気二重層は一般的に 1 nm 以下の薄さである [99]ため、10 nm オーダーのナノギャップ電極間でも LEC として機能する可能性が高い。

これまで報告されている LEC の構造は 3 種類に大別できる (Fig. 2.11) [105]。最も基礎的かつ一般的な LEC は電極の間に発光性ポリマーと電解質の混合物を活性層として用いた、電気化学ドーピング型素子である (Fig. 2.11a) [87–93]。また、本素子の報告例はポリマーだけでなく、分子合成の容易性・発光分子と電解質の相溶性に優位を置いた、低分子および分岐構造を有する分子によるものも報告される [106, 107]。2 つ目はイオン性遷移金属錯体やイオン性分子、ペロブスカイト材料を用いた LEC である (Fig. 2.11b)。本素子では発光体自体がイオンとして振る舞うため、原理的に電解質の添加が不要であり、相溶性の問題を根本的に取り除くことができるかと期待されている [108–111]。3 つ目は Fig. 2.11c に示すような静電ドーピング型 LEC である [112–115]。これは、電解質と活性層が分離していても電圧印加時に電極と活性層界面で電気二重層を形成することが可能で、電解質との相溶性が乏しい活性層材料を用いた素子であっても LEC として機能させることができる。例えば、高移動度の有機・無機単結晶を用いて両極電荷注入・再結合発光およびトランジスタ動作を実証した例 [112, 113] や、粒径や修飾分子による発光波長制御が容易な量子ドットを用いて、マルチカラー LEC や白色 LEC を実現した例 [114]、ユニークな光学特性を示す二次元材料を用いた例 [115] が報告されている。いずれの LEC においても同種金属電極を用いた横型素子としての動作実績がある [92, 110, 112, 113]。すなわち、これは同種金属から構成されるナノギャップ電極を用いても LEC 動作が実現できる可能性を示す。

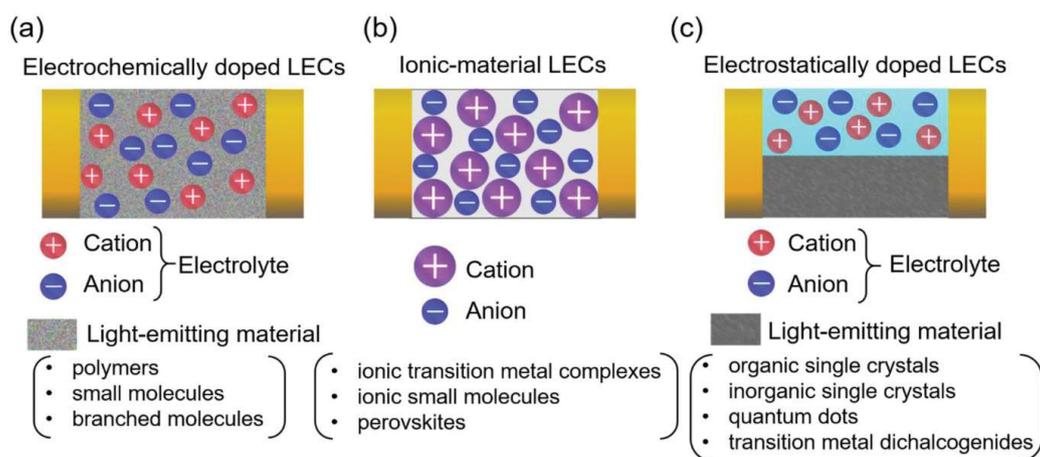


Fig. 2.11. Schematic illustration of the three types of LEC structures. (a) The electrochemically doped LECs consist of a mixture of light-emitting materials and electrolytes as active layers and two electrochemically stable electrodes. (b) The ionic-material LECs using light-emitting cations with counter anions. In principle, this device does not require the addition of an electrolyte because of the ions in the materials. (c) Electrostatically doped LECs with a binary structure. The active layers are completely separated by electrolytes, in which the interface of the light-emitting materials and electrolytes induces electrostatic doping. Reprinted from Ref. [105], Copyright (2023), with permission from John Wiley and Sons.

2.4. 非弾性電子トンネリングによるナノギャップ電極からの発光

金属電極で挟まれた薄い絶縁層に電圧印加すると、トンネル効果によって絶縁層内を電子が透過する。高電圧（電界）印加時、トンネル電流は第 2.1 節で述べた Fowler–Nordheim の式（式 (2.4)）によって与えられるが、低電圧印加時のトンネル電流 J_{LT} は式(2.14)のように印加電圧 V に比例する [75]。

$$J_{LT} = \frac{e^2 V}{h^2 S} \sqrt{2m_e \phi_b} \exp \left[-\frac{4\pi\sqrt{2m_e \phi_b}}{h} \right] \quad (2.14)$$

ただし、 e ：電子電荷、 h ：プランク定数、 S ：絶縁膜厚、 ϕ_b ：金属の仕事関数、 m_e ：自由電子の質量である。

電子のトンネル機構には、エネルギーを保存したまま流れる弾性電子トンネル（elastic electron tunneling）機構と、トンネルする際に電極や絶縁層、電極間の分子などと相互作用し、エネルギーを失って流れる非弾性電子トンネル（inelastic electron tunneling）機構が存在する。エネルギー図と電流–電圧 (I) 特性の概要を Fig. 2.12 に示す [116]。電子の非弾性トンネリングは、絶縁層が受け取ることのできる最低エネルギー（ $h\nu = eV$ ）に達した際に生じる。よって、電流電圧特性は $V = h\nu/e$ で屈曲点を持つ。この点を検出することで、例えば非弾性トンネル分光法では絶縁層の振動エネルギー準位に関する知見が得られる。ただし、屈曲による電流変化は小さいため、通常 1 次微分 (dI/dV) のステップや 2 次微分 (d^2I/dV^2) のピークとしてコンダクタンスの変化を観測する。明瞭なピークを得るためには、極低温で実験を行う必要がある。STM をはじめとする種々のナノギャップ電極を扱う系では、電極間電子の非弾性トンネリングによって損失したエネルギーが発光として観測されることがある。発光エネルギーへの変換は電極由来の（局在）表面プラズモンを介して行われる [39–52]。

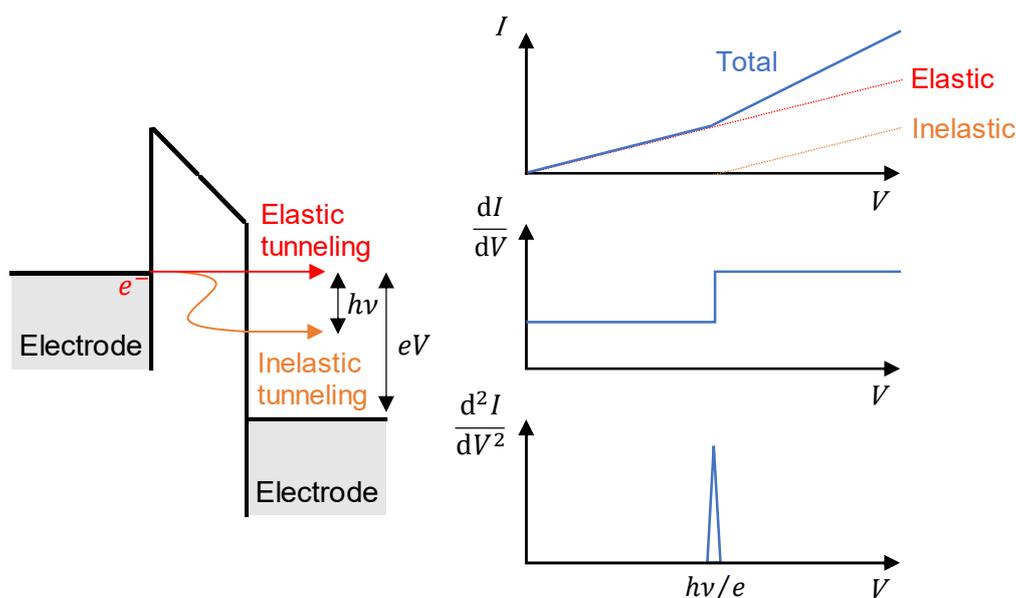


Fig. 2.12. Energy diagram of the tunnel gap and voltage (V) dependence of current (I), dI/dV , and d^2I/dV^2 .

表面プラズモン共鳴 (surface plasmon resonance: SPR) の概要について Fig. 2.13 に示す [117]。金属表面に何らかの原因で自由電子の偏りが発生した際、電子が疎になった箇所では正に、電子が密になった箇所では負に帯電する。その結果、正の電荷分布から負の電荷分布によって電界が発生する。その復元力によって、金属中の自由電子が集団振動する。これを表面プラズモンという。金属表面に光 (電磁波) を入射した際、ある角度や波長で光反射率が減少する (Fig. 2.13a)。このとき光 (エバネッセント波) と表面プラズモンが共鳴することで、その電界を増強することができる (表面プラズモン共鳴)。Figure 2.13b のように光の波長よりも小さいサイズの金属ナノ構造においては、構造内に電子振動が閉じ込められ、励起したプラズモンはその表面に局在化される (局在表面プラズモン)。局在表面プラズモン共鳴 (localized surface plasmon resonance: LSPR) により、ナノ構造近傍に強い電界が発生する。2つのナノ構造物を近づけるとさらに強い電界が誘起される。すなわち、入射光のエネルギーが金属ナノ粒子の表面においてプラズモンとなり、非常に狭い領域に集約されたと換言できる。

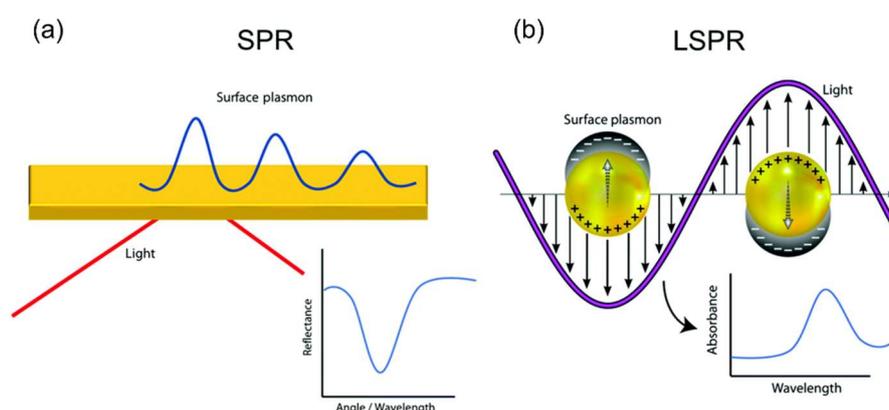


Fig. 2.13. (a) Prism coupling configuration of surface plasmon resonance (SPR), where a light beam impinges on a thin metallic film deposited on a prism. P-polarized light absorbed by the surface plasmon is seen from a minimum in the reflection spectra. (b) Representation of the localized surface plasmon resonance (LSPR) on nanoparticles and absorbance spectra obtained for binding events on nanoparticles. Used with permission of Royal Society of Chemistry from Masson, Ref. [117], Copyright (2023); permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

ナノギャップ電極間では、電子が非弾性トンネリングすることで（局在）表面プラズモンが励起し、それが輻射失活することで発光する（Fig. 2.14）。電極の形状や材料によってプラズモン特性が変化するうえ、トンネル電子によるエネルギーは電圧に依存する。よって、発光波長は電極条件や印加電圧により変化する。この場合、発光材料の有無にかかわらずナノギャップ電極間で光放出が起きる。基本的には単一電子がトンネルする場合、エネルギー保存則より発光エネルギー（ $h\nu$ ）は印加電圧に対応するエネルギー（ eV ）以下となる（ $h\nu \leq eV$ ）。すなわち、印加電圧のエネルギーに対応した発光波長より長波長側で発光する [23–34, 39–52]。

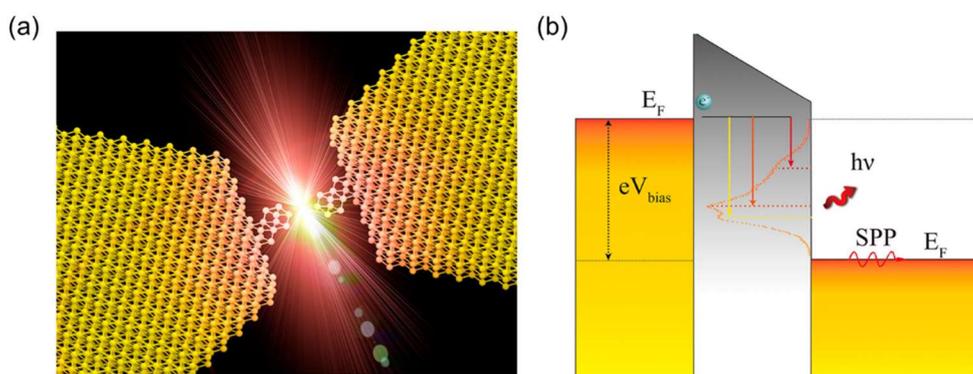


Fig. 2.14. (a) Illustration of light emission from a bowtie-shaped tunnel junction. The nanoantenna is made from a single-crystal gold nanowire and the tunnel junction is formed by electromigration. The tunneling process occurs between the two closest Au atoms. (b) Schematic of the metal–air–metal (MIM) junction. When a voltage is applied across the MIM junction, electrons will tunnel both elastically and inelastically. The elastic electrons will tunnel across the junction without energy loss. The inelastic electrons will excite surface plasmon and emit radiation into free space. Adapted with permission from Ref. [50]. Copyright (2023) American Chemical Society.

一方、発光エネルギーが印加電圧を上回る場合も報告されている ($h\nu > eV$, Fig. 2.15)。これは、プラズモン励起によるコヒーレントな複数電子間の相互作用 [118]や、ホットエレクトロン・ホール対の生成 [119]、熱電子ガスの黒体放射 [120]などによって説明されるが、この発光の物理的起源を実験的に特定することは依然として課題である。電子トンネルや表面プラズモン共鳴は温度依存性が低いため、低温時においても電子トンネルによる発光が起こる [27, 32]。発光材料をナノギャップ電極間に挿入し、本機構からのエネルギー移動により発光材料から二次発光を生じさせた例も存在する [33]。ただし、上述のとおり本過程による発光の特性は、電極材料、形状、印加電圧、温度などの様々な条件に大きく依存するため、再現性の高い分子スケール発光素子の実現を考慮に入れると慎重な素子設計と環境制御が必要であると言える。

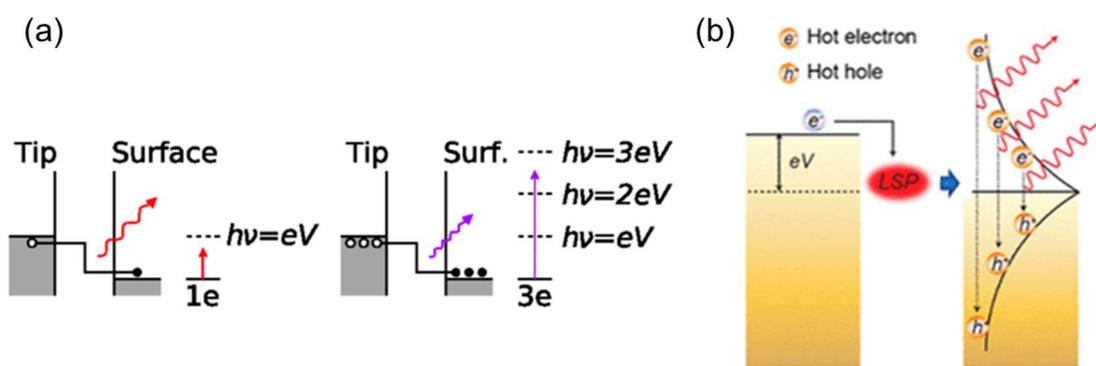


Fig. 2.15. Light emission from nanogap electrodes due to energy above the applied voltage ($h\nu > eV$). (a) Energy diagram in emission caused by the interaction of multiple electrons. Reprinted figure with permission from Ref. [118], Copyright (2023) by the American Physical Society. (b) Energy diagram in high-energy emission derived from hot carriers. Reprinted with permission from Ref. [119]. Copyright (2023) American Chemical Society.

2.5. 放電現象の概略

対向電極間に高電圧を印加した際の絶縁破壊現象は、ギャップが気体中または真空中にあるか、あるいはギャップのスケールによって様相が異なる。放電機構の違いについて Fig. 2.16 に示す [56]。

気体中かつ広いギャップ間における放電の場合、電極間に高電圧を印加すると陽極付近の一次電子が電界によって気体分子と衝突する。このとき、電子衝突による気体分子のイオン化 (α 作用) とイオンの衝突による気体のイオン化 (β 作用) が起こる。生成されたイオンは陰極に衝突して二次電子を発生させる (γ 作用)。これらの作用による二次電子供給の結果、電極間に電子・イオンが増加し、やがて絶縁破壊に至る (Fig. 2.16a)。発光を伴う場合は、供給された二次電子が電極間に存在するガスや発光体に衝突し、励起されることで起こる。すなわち、発光特性はギャップ間分子によって異なる [54, 121, 122]。1889年に Paschen が提唱した、放電現象における降伏電圧 V_b と気体圧力 p 、電極間距離 d の積に関する関係式 (Paschen の法則) [60] は、後の Townsend の実験を通して式(2.15)のように定式化されている [123]。

$$V_b = \frac{Bpd}{K + \ln(pd)} \quad (2.15)$$

ただし、 B, K は定数として扱える。Townsend の理論に基づく Paschen の法則は、特に比較的小さな pd 値 (主に低圧) で適用できる。横軸を pd 、縦軸を降伏電圧とすると、グラフは Fig. 2.17 のようになる [68]。Paschen 曲線は気体圧力および電極間距離が小さくなれば、降伏電圧が大きくなることを予測している。しかし、真空中およびマイクロスケールのギャップにおいては Paschen の法則が破れる。

真空中では、電極間の空間にはイオン化するような気体分子は存在しないため、一般的に電界放出が破壊に作用する。また、 $10 \mu\text{m}$ 未満のギャップについても電界電子放出による絶縁破壊が報告されている。これは、サブマイクロギャップ間における高電界の実現や大気中の平均自由行程が約 $0.5 \mu\text{m}$ であることに起因する [62]。陰極から放出された電子は電界によって陽極へと到達する。その結果、電子が入射した部分の温度が上昇し、吸着物が離脱、あるいは陽極材料が融解・気化して蒸気が電極間に供給される (Nottingham 効果)。陰極側でも電子放出点の局所加熱により、陰極材料蒸気が電極間に供給される (Fig. 2.16c)。このときの降伏電圧は電極間距離に比例し、式(2.4)に示した FN モデルを満たす [68–71]。発光は発生した電極蒸気を電界放出電子が励起することで起こり、特性は電極蒸気に依存する [53–56]。ただし、より厳密に議論する場合は、電極表面に形成される表面変質層や凹凸、酸化物などの各種異物が付着している影響を考慮する必要がある [124]。

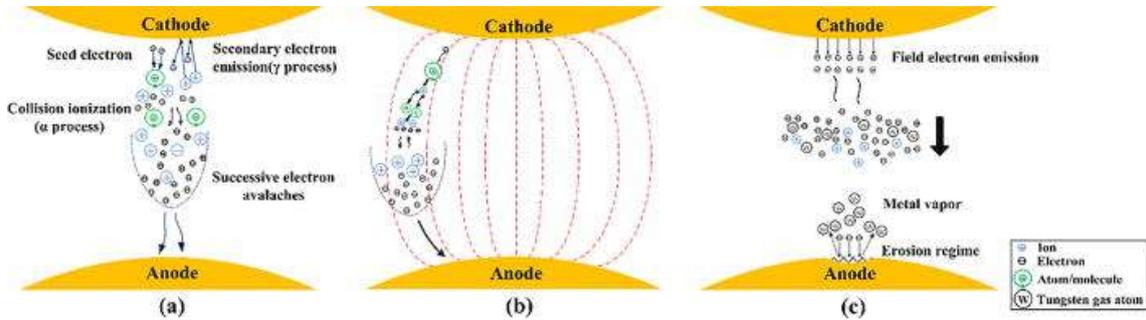


Fig. 2.16. The physical process unifying Townsend avalanche and field emission for microscale breakdown for (a) $d > 10 \mu\text{m}$, (b) $d = 5\text{--}10 \mu\text{m}$, and (c) $d = 1\text{--}5 \mu\text{m}$. Reprinted from Ref. [56], Copyright (2023), with the permission of AIP Publishing.

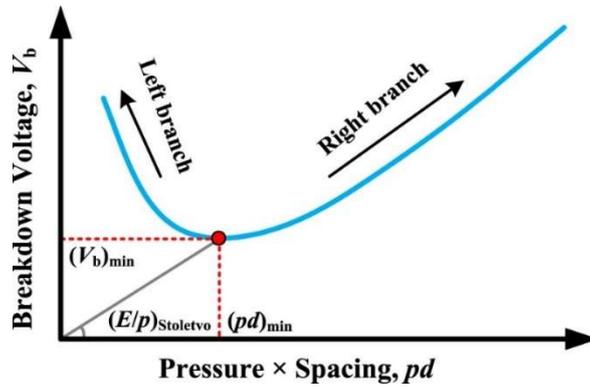


Fig. 2.17. Paschen's law. Used with permission of IOP Publishing, Ltd from Ref. [68], Copyright (2023); permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

第3章 実験手法

3.1. 実験環境

大気中の酸素・水などによる試料劣化や異物混入を防ぐため、基板洗浄を除くすべての工程を純窒素で満たされた各種グローブボックス内（大気圧、Fig. 3.1a, b）、または 10^{-4} Pa オーダーの真空度が維持された真空低温プローバー内（13–300 K, Fig. 3.1c）で行った。試料輸送も大気暴露のないよう、ミニデシケーター（Fig. 3.1d）やトランスファーロード（Fig. 3.1e）を用いて行った（Fig. 3.2）。

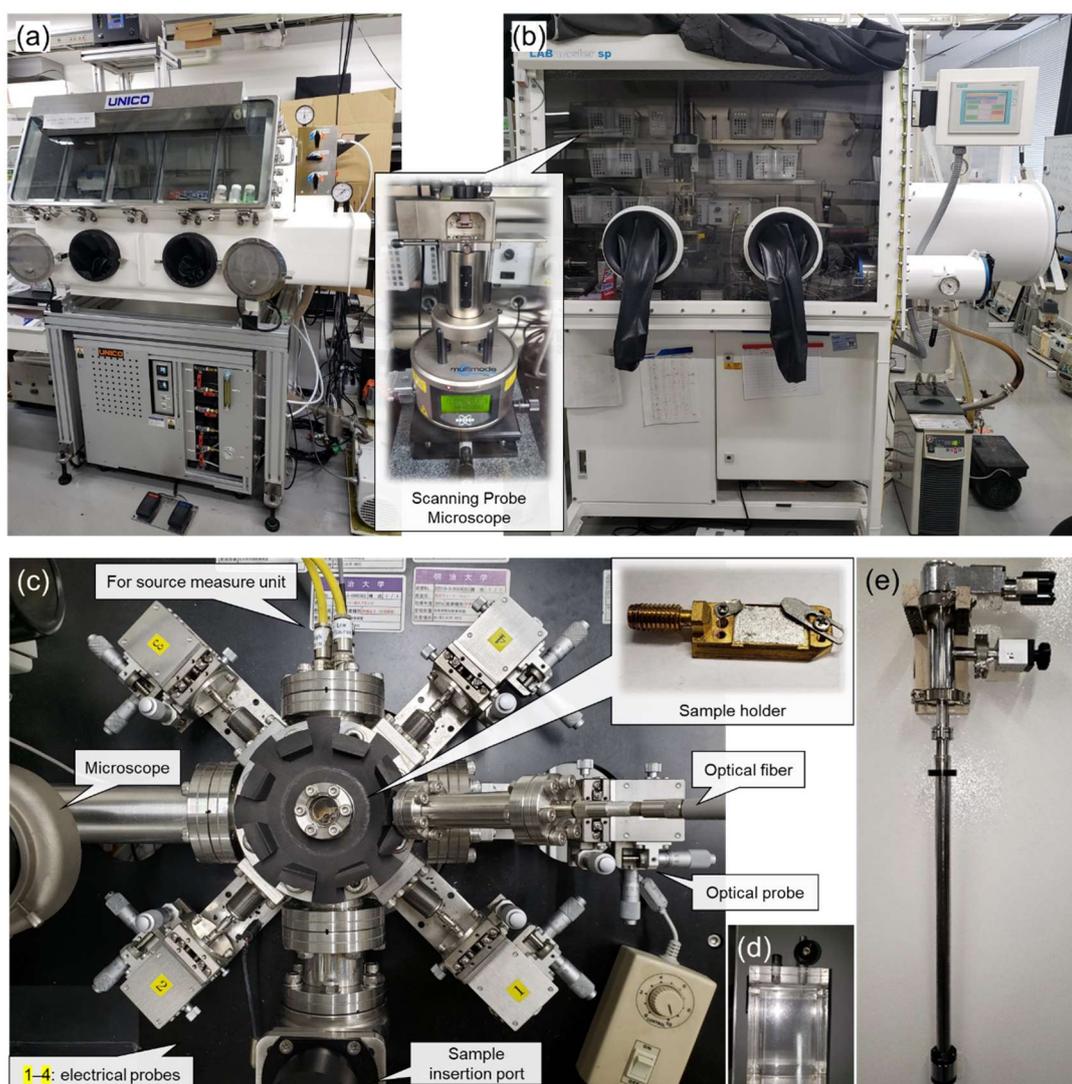


Fig. 3.1. Experimental environment: (a) Glovebox for solution preparation. (b) Glovebox for device fabrication and measurement, and scanning probe microscope (atomic force microscope). (c) Low-temperature and vacuum probes station. (d) A mini-desiccator. (e) A transfer rod.

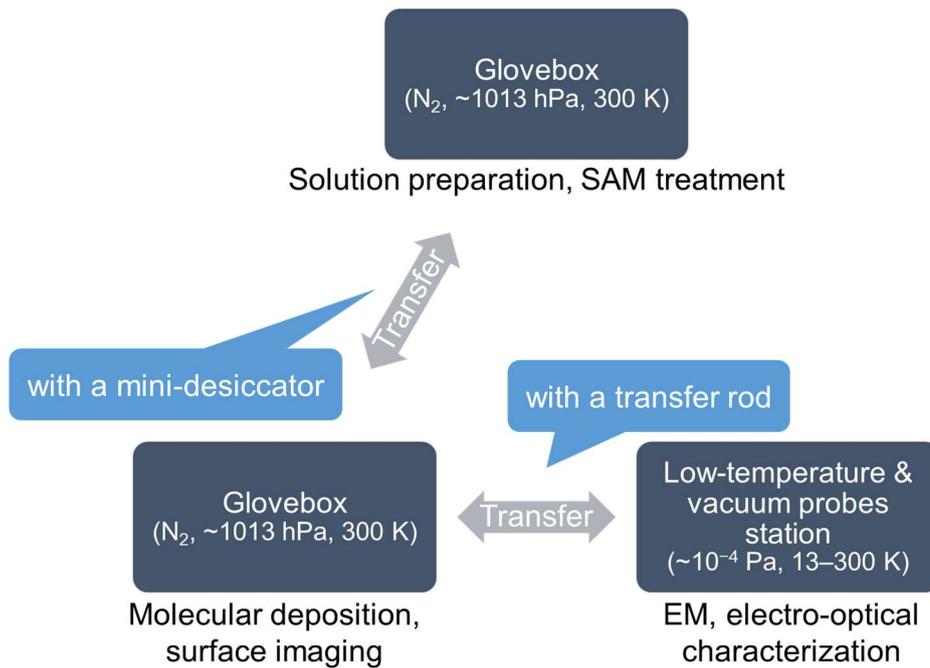


Fig. 3.2. Sample transport, preparation, and measurements were conducted without exposure to the atmosphere.

3.2. 素子作製法

素子作製概要を Fig. 3.3 に示す。大まかな流れは以下のとおりである。

- (1) Au リード線描画、基板洗浄などの準備
- (2) 自己組織化単分子膜 (SAM) による基板の撥液処理
- (3) エレクトロマイグレーション法によるナノギャップ電極形成
- (4) 分子堆積、イオン液体滴下

それぞれ具体的に、以下に述べる。

(1) Au リード線描画、基板洗浄などの準備

50 nm 熱酸化膜付き p-Si 基板に、電子線リソグラフィ・フォトリソグラフィを用いて電極パターン (パッド・リード線) を描画し、ナノギャップ作製用電極を用意した。概要図を Fig. 3.4 に示す。電極パターンの 1 ユニット (Fig. 3.4a, b) は、ソース電極 1 つ (S) と対向電極 6 つ (e1-e6) で構成される (Fig. 3.4c)。試料ホルダの寸法より、Fig. 3.4a の電極を 4 等分したものを 1 つの基板として実験を行った。リード線のスケールは、長さ: 200 nm、幅: 100 nm、合計厚さ: 21 nm (金: 18 nm) である。(ただし、電極によってリード線の幅は 80–100 nm 程度のばらつきがある。) 金と SiO₂ は密着性が良くないため、間に Ti を 3 nm 積層した。なお、本工程は情報通信研究機構にて行われた。

卓上超音波洗浄装置 (Branson® M2800-J、ブランソン) と 1 級アセトン、1 級 2-プロパノール、特級アセトン、特級 2-プロパノール (いずれも関東化学) をそれぞれ用いて基板を各 5 分超音波洗浄した後、UV オゾン洗浄装置一式 (PL16-110, UE1101N-19, SB-201-M3A3, Sen Lights

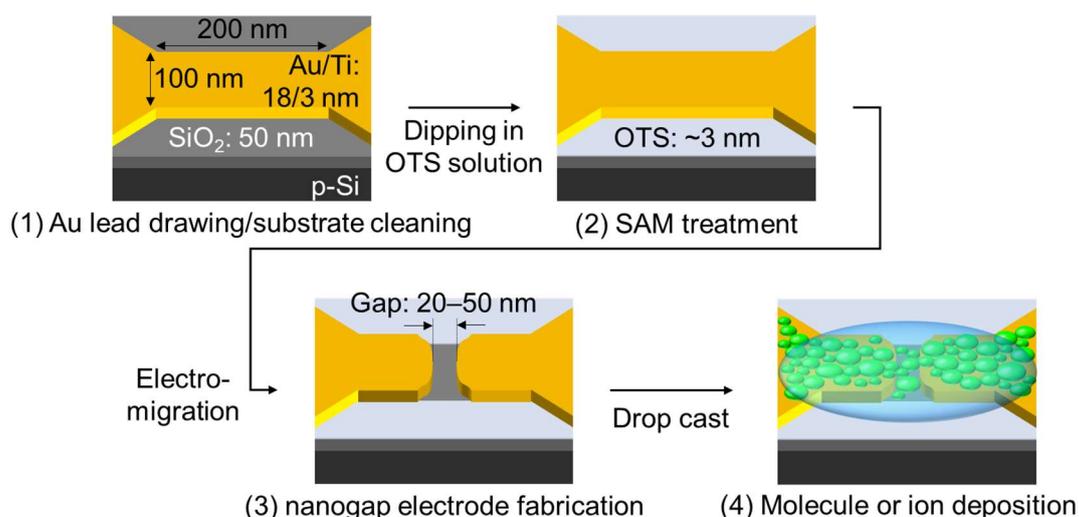


Fig. 3.3. Schematic of device fabrication. Adapted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

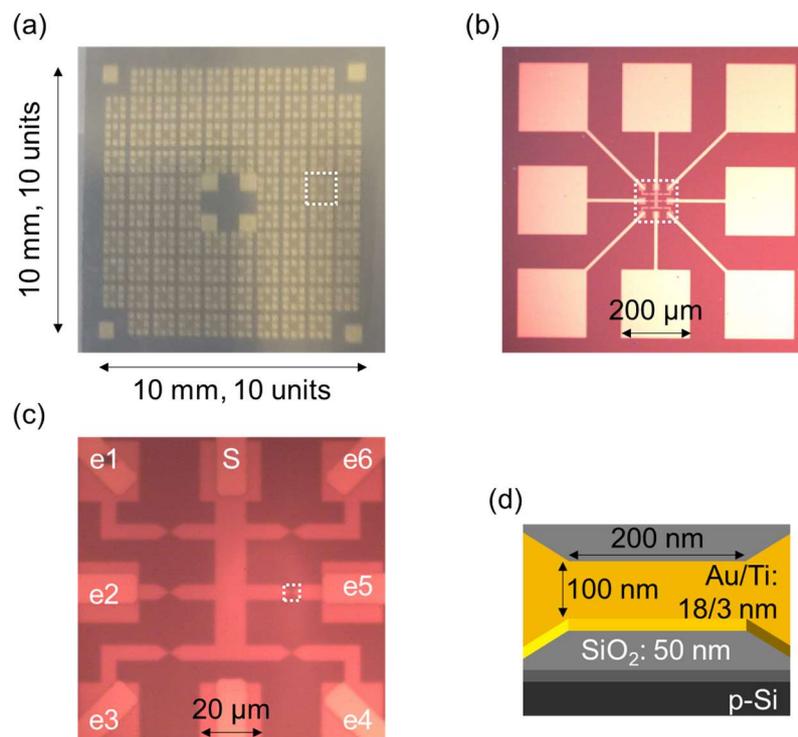


Fig. 3.4. Substrate overview: (a) Overall picture. (b) Micrograph of the pad electrode pattern for contact. Six electrodes per unit, enlarged white square of (a). (c) Micrograph of the electrode pattern, enlarged white square of (b). (d) Schematic of the Au lead, enlarged white square of (c). Adapted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

Corp.) を用いて 10 分 UV オゾン洗浄した。溶液調整用のスクリー管瓶も同様に、1 級アセトンを用いた超音波洗浄 (10 分)、UV オゾン洗浄 (10 分) を行った。

(5) 自己組織化単分子膜 (SAM) による基板の撥液処理

発光分子が基板全体を覆ってしまうとナノギャップ電極部分以外からも再結合発光を引き起こすおそれがある。これを抑制するため、ナノギャップ形成前に自己組織化単分子膜 (self-assembled monolayer: SAM) による基板表面の撥液処理を施し、分子堆積箇所を電極上またはナノギャップ部分のみに限定することを試みた。自己組織化単分子膜形成の原理図を Fig. 3.5 に示す。吸着分子は通常、反応性が高い官能基と撥液性の直鎖アルキル基から構成される。基板を吸着分子の溶液に浸漬すると、吸着分子の反応性官能基と基板表面が化学反応し結合する。また、吸着面の反対で隣接するアルキル鎖同士では van der Waals 力などの分子間相互作用が働き、吸着分子が自発的に集合体を形成していく。結果として基板表面にアルキル鎖で覆われた撥液性単分子膜が自己組織的に形成される [125]。

本実験では SiO₂ 表面に対する吸着分子として octadecyltrichlorosilane (OTS、東京化成工業、構造式: CH₃(CH₂)₁₇SiCl₃) を用いた。分子構造と SAM 形成過程について、それぞれ Fig. 3.6 に示す。OTS は自身の SiCl₃ 基と SiO₂ 表面上の OH 基が縮合し、Si-O 結合を作ることで吸着する。

具体的には、OTS 脱水シクロヘキサン溶液 (1 mM) を調整し、基板を 24 時間浸漬することで SiO_2 表面に撥液処理を施した。本工程は純窒素で満たされた溶液調整用グローブボックス (大気圧) にて行った。本処理後にナノギャップを形成することで、Au 電極および露出したナノギャップ電極間表面が撥液化されず、相対的に親液性の大きい金またはナノギャップ部分に滴下した分子溶液が集中する狙いである。

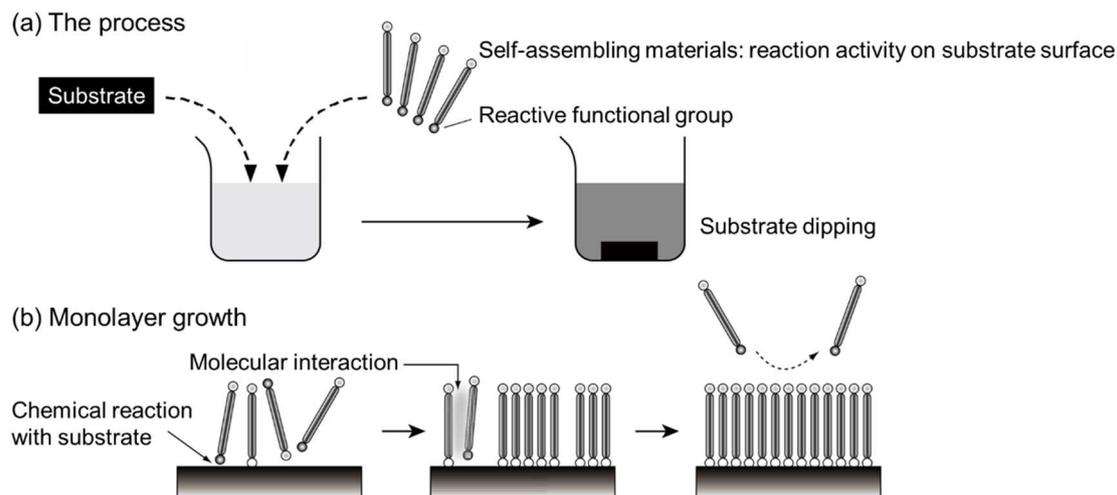


Fig. 3.5. Schematic of self-assembled monolayer (SAM) formation; (a) the process and (b) monolayer growth. Adapted with permission from Ref. [125]. Copyright (2023) The Surface Finishing Society of Japan.

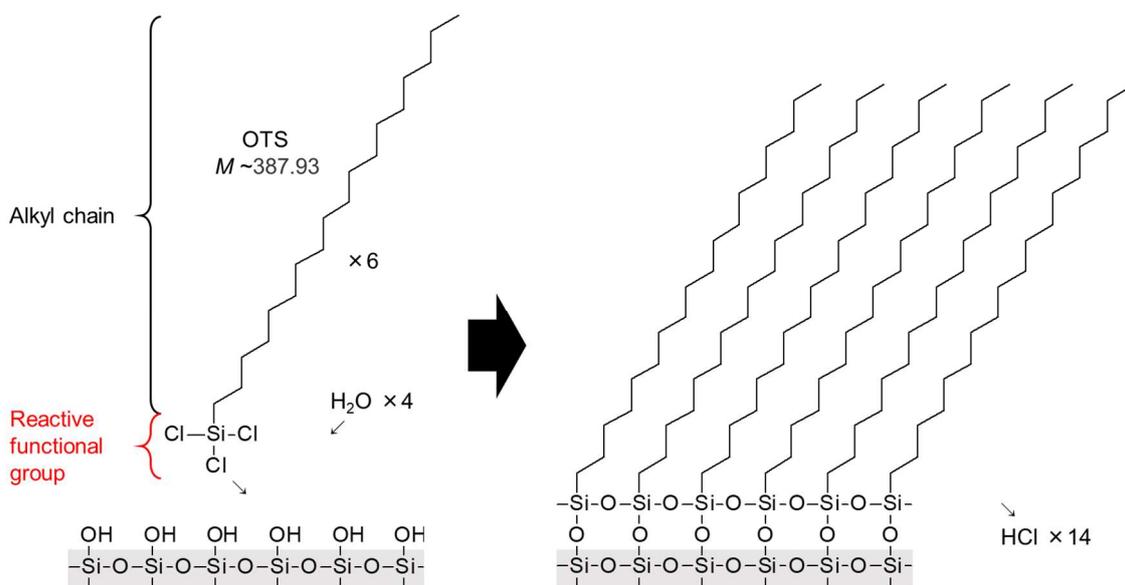


Fig. 3.6. Molecular structure of octadecyltrichlorosilane (OTS) and SiO_2 surface, along with the SAM formation process on the surface.

(2) エレクトロマイグレーション法によるナノギャップ電極形成

固定型ナノギャップ電極の作製手法は斜め蒸着法 [126]、電気化学メッキ法 [127]、無電解メッキ法 [128]、集束イオンビーム法 [129] など様々あるが、本研究ではエレクトロマイグレーション (electromigration: EM) 法によってナノギャップ電極を作製した。エレクトロマイグレーション法とは、金属細線に対して電流を流すことで、電子の運動量によって原子が変位し、細線が破断 (通電破断) することを利用してナノギャップを得る手法である [130–132]。本実験では、電極間にステップ電圧を印加することで、20–50 nm 程度のナノギャップを得た。具体的には開始電圧を 0.3 V として 20 秒後に 1.3 V 印加し、通電破断による電流・コンダクタンスの急激な減少を確認してから 5 秒後に電圧印加を停止した (Fig. 3.7a)。ギャップ形成後に 30 mV/s の速度で電圧印加し、0.1 V 時点での微分コンダクタンスが 1 nS オーダー以下のものをナノギャップ電極として採用し、測定用電極として使用した。例として、OTS 処理後の EM 前後の Au リード線 (ナノギャップ電極) の実際の原子間力顕微鏡 (atomic force microscope: AFM) 高さ像を Fig. 3.7b, c にそれぞれ示す。電圧印加や電流、微分コンダクタンスの測定は、ソースメジャーユニット (SMU, Keithley 2636A, Keithley Instruments, Inc.) の 1 チャンネルを Labview で制御・モニターしながら行った。本工程は真空低温プローバー内 ($\sim 10^{-4}$ Pa, 300 K) で行った。

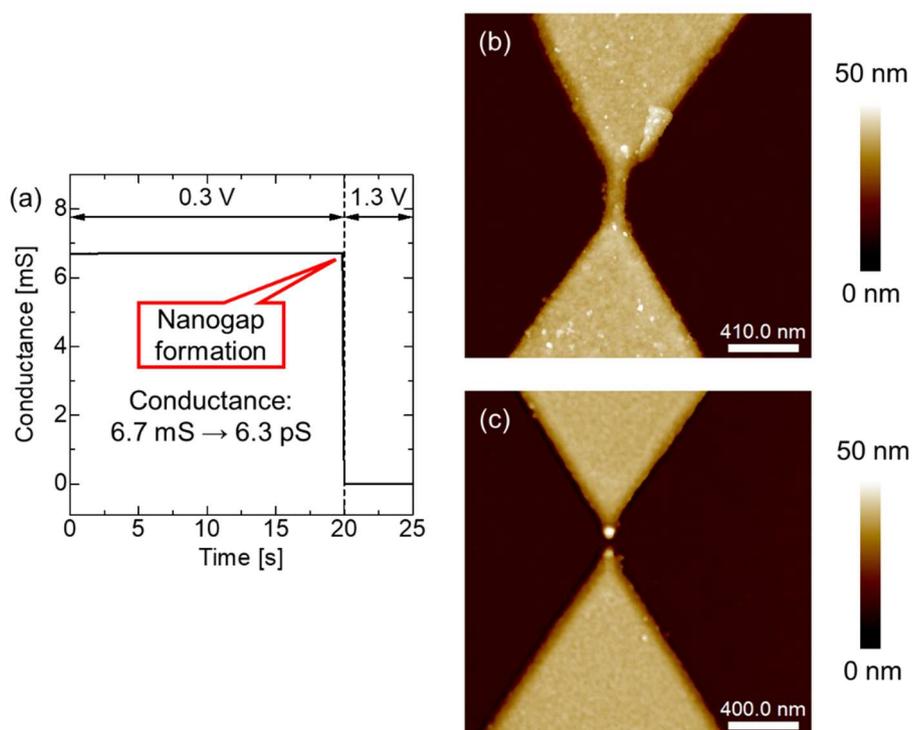


Fig. 3.7. Electromigration (EM) after OTS-SAM treatment. (a) Conductance changes due to nanogap formation. (b) Au leads before EM and (c) Au nanogap electrode after EM. Adapted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

(3) 分子堆積、イオン液体滴下

まず本実験で用いた発光性ポリマー：poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT、住友化学)、非発光性（絶縁性）ポリマー：polystyrene (PS, Sigma-Aldrich) イオン液体：tetradecyltriethylphosphonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (P₆₆₆₁₄-TFSA, Sigma-Aldrich) の構造を Fig. 3.8a-c にそれぞれ示す。また、トルエン溶液中、ガラス基板上の F8BT の吸光スペクトルおよび光励起発光 (photoluminescence: PL) スペクトルを Fig. 3.8d, e にそれぞれ示す (励起光は 460 nm をピークとする LED ランプを使用した)。

ナノギャップ電極上の分子やイオン液体の堆積は主にドロップキャスト法によって行った。具体的には、分子溶液を調整後マイクロリッターシリンジで 0.1 μL 取り出し、顕微カメラでモニターしながら 1 ユニット分 (6 電極分、Fig. 3.4b) の領域に溶液を滴下した。溶液滴下後 12 時間室温で乾燥した。F8BT, polystyrene ではトルエンを、P₆₆₆₁₄-TFSA ではメタノールを溶媒として用いた。概要図を Fig. 3.9a に示す。また、例として F8BT 滴下後 (P₆₆₆₁₄-TFSA 成膜前) の蛍光顕微画像を Fig. 3.9b に示す。実線枠内のように、電極間およびナノギャップ間への選択的な成膜が実現できたが、破線枠内のように成膜されているようには見えない電極も存在した。Figure 3.9b の実線枠内の電極における AFM 高さ像 (Fig. 3.9c) を見ると、Au リード線上に分子の塊が存在し、ナノギャップを覆い隠している様子がわかる。本工程は純窒素で満たされた素子作製・測定用グローブボックス内 (O₂ < 0.1 ppm、大気圧) で行った。

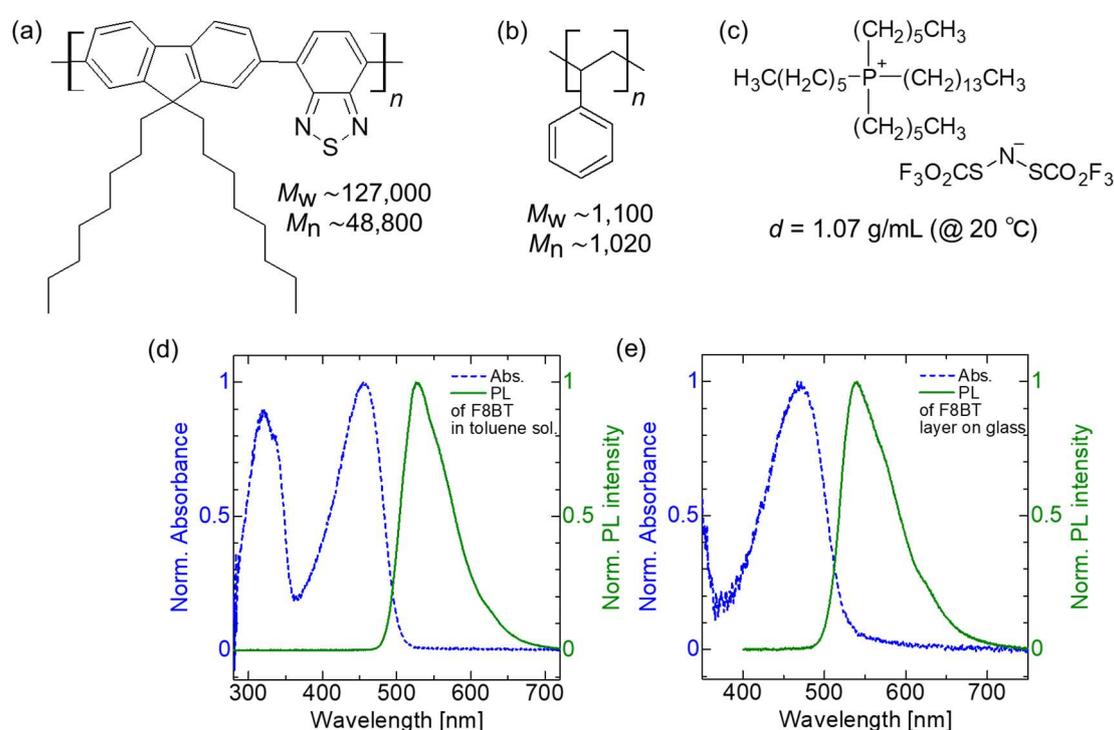


Fig. 3.8. Molecular structures of (a) luminescent polymer (F8BT), (b) non-luminescent polymer (PS), and (c) ionic liquid (P₆₆₆₁₄-TFSA). Normalized absorption and PL spectra of (d) F8BT in toluene solution and (e) F8BT film on glass substrate.

本研究では F8BT と P₆₆₆₁₄-TFSA を分けて堆積させ、ナノギャップ間に静電ドープ型の LEC 実現を試みた。また比較のため polystyrene のみを活性層とするナノギャップ素子も作製し、特性を検討した。一方、従来の LEC では発光ポリマーと電解質の混合膜が活性層として一般的に用いられてきた。したがって、スピコート法 (3000 rpm, 1 min → bake: 90 °C, 30 min) によって F8BT と P₆₆₆₁₄-TFSA の混合膜、あるいは F8BT のみを堆積した素子も同時に作製・比較した。表 3.1 に、すべての素子の作製条件を示す。また、これまで作製した素子の AFM 高さ像より、本工程によって得られるナノギャップ電極幅は 20–50 nm 程度と見積もられた (Fig. 3.9d, e)。

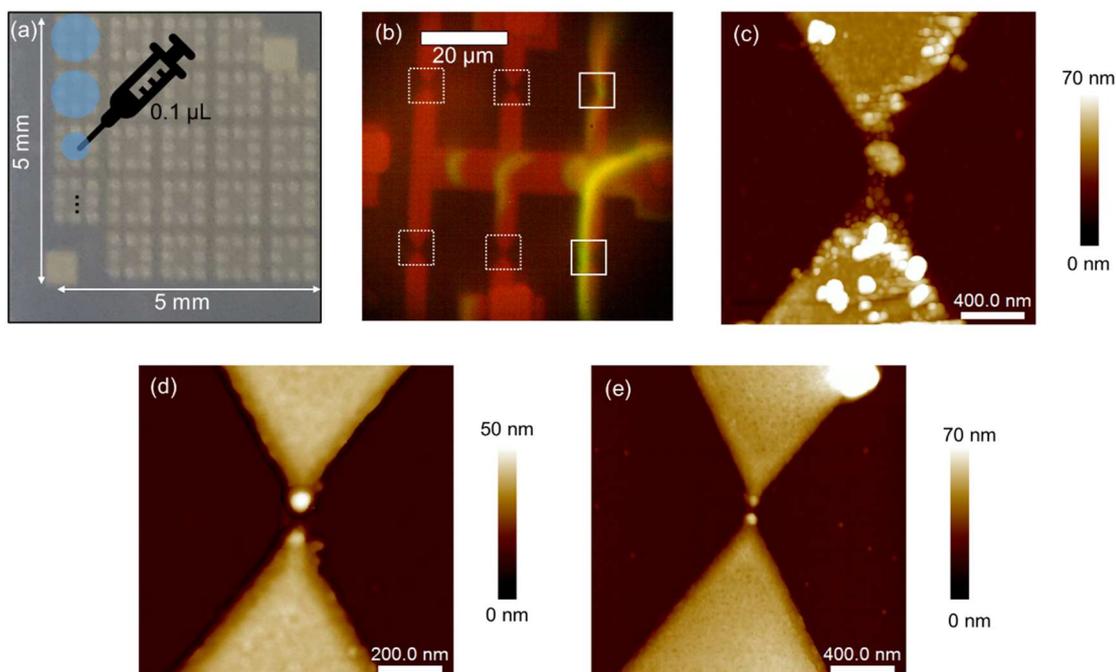


Fig. 3.9. (a) Schematic of molecular or ionic liquid deposition using the drop-cast method. (b) Fluorescence microscopic images after F8BT deposition via drop-cast: examples of F8BT successfully deposited between electrodes and within nanogaps (solid squares) and those that could not be deposited (dashed squares). AFM height images of the Au nanogaps after molecule deposition: (c) F8BT (solid box in (b)), (d) PS deposited using drop-cast, and (e) a mixture of F8BT and ionic liquids deposited by spin-coating, respectively. Adapted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

表 3.1 素子作製条件

	素子①	素子②	素子③	素子④
活性層種類	P ₆₆₆₁₄ -TFSA on F8BT (分けて堆積)	PS	P ₆₆₆₁₄ -TFSA: F8BT (混合膜)	F8BT
成膜法	ドロップ キャスト	ドロップ キャスト	スピncコート (3000 rpm)	スピncコート (3000 rpm)
溶液濃度 (F8BT, PS)	100, 50, 10, 1 mg/L	30 mg/L	1.51 g/L	1.51 g/L
溶液濃度 (P ₆₆₆₁₄ -TFSA)	10 g/L	-	※	-

※ 素子③のイオン液体溶液濃度については、F8BT と P₆₆₆₁₄-TFSA が質量比 4:1 となるように溶液濃度を調整した。

3.3. 素子評価法

(1) 電気光学特性評価

基本的な電気光学測定系を Fig. 3.10 に示す。すべての電気光学特性は高真空下 ($\sim 10^{-4}$ Pa) で測定した。系内の温度は測定に応じて 13 K から 300 K まで変化させた。ソースメジャーユニット (SMU, Keithley 2636A, Keithley Instruments, Inc.) によって、素子電流 (I) と光電子増倍管 (photomultiplier tube: PMT, H11901-110、浜松ホトニクス) の出力電流 (発光強度: L) を測定した。印加電圧 (V) の制御や測定データの取得には Labview を用いた。電圧の向きは Fig. 3.4c におけるソース電極をグラウンドとして定義した。素子からの発光は、光ファイバー (Ocean Optics Inc. コア径: 400 μm) を通して光電子増倍管へと誘導した。光ファイバーと光電子増倍管の間にバンドパスフィルタ (band-pass filter: BPF) またはロングパスフィルタ (long-pass filter: LPF) を通して検出波長を限定し、発光の波長依存性についても検討した。各光学フィルタの透過波長域・平均透過率はそれぞれ表 3.2、表 3.3 のとおりである。

典型的な LEC (light-emitting electrochemical cell) では、電圧印加下でイオン分布がダイナミックに変動 (電気化学ドーピング) するので、一定電圧駆動中でも素子特性が変化する。本性質をはじめとする素子の過渡特性を評価するため、一定電圧印加時における電流 (I) と発光強度 (L) の時間 (t) 応答性 (ILt 特性) を測定した (Fig. 3.11a)。また、通常の電流-電圧-発光強度 ($I/V/L$) 特性測定ではステップ電圧を印加するが、LEC ではドーピング状態の変化を受け、電圧印加直後と次のステップ電圧印加直前で特性が過渡的に変化する可能性がある。このようなドーピング状態に伴うヒステリシスを抑制するため、本研究では電流-パルス電圧-発光強度特性 (パルス $I/V/L$ 特性) を測定した。具体的には、まず一定のオフセット電圧 (V_{offset}) を 100 秒間印加して素子内で p,n ドープ領域を形成・維持しつつ、幅 0.1 秒、周期 1 秒のパルス電圧を重畳し (Fig. 3.11b)、電流、発光強度のパルス電圧依存性を測定した [92]。

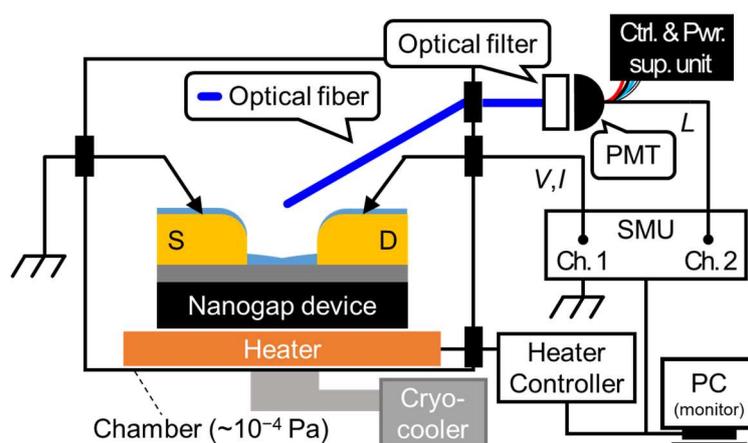


Fig. 3.10. Schematic of the electrical and optical measurement system. Reprinted from Yonemoto, R., et al. (2022). *Journal of Applied Physics*, 132, 174303, Copyright (2023), with the permission of AIP Publishing.

表 3.2 バンドパスフィルタ (BPF) の仕様

製造会社	中心波長 (nm)	半値幅 (nm)	平均透過率 (%)
TECHSPEC®	400	50	91
浜松ホトニクス	460	60	69
TECHSPEC®	540	56	93

表 3.3 ロングパスフィルタ (LPF) の仕様

製造会社	カットオン波長 (nm)	平均透過率 (%)
浜松ホトニクス	600	90

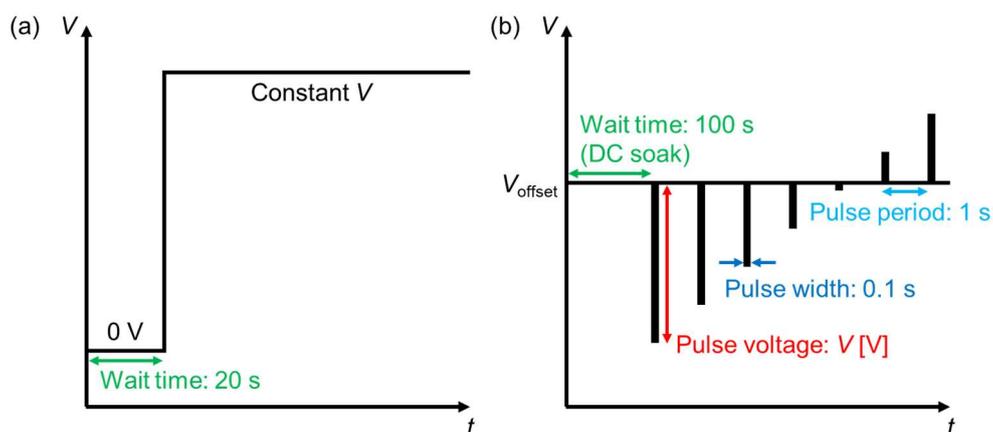


Fig. 3.11. Applied voltage sketch of (a) the ILt characteristics, representing the time (t) response of current (I) and light-emission intensity (L) under constant voltage application, and (b) the pulse- IVL measurement, where a pulsed voltage (V) with a width of 0.1 s and a period of 1 s was superimposed on a constant offset voltage (V_{offset}). The current and light-emission intensities were measured by sweeping the peak of the pulsed voltage in the pulse- IVL measurement.

(2) 表面像評価

作製した素子構造は、蛍光顕微画像または原子間力顕微鏡 (atomic force microscope: AFM) によって取得した表面像から分析された。

蛍光顕微画像は光励起した試料を微視的に観察できるため、微小領域に存在する発光性ポリマー (F8BT) の確認に有効である。実験系を Fig. 3.12 に示す。ステージには、光学測定システム一式が揃ったもの (A10858、浜松ホトニクス) を使用した。365 nm を射出する LED-UV ランプ (C11924-111、浜松ホトニクス) を励起光として使用し、F8BT を励起した。対物レンズは 10 倍 (EPL-10、シグマ光機)、100 倍 (EPLE-100、シグマ光機) のものを使用し、結像レンズ (A10859、浜松ホトニクス) を用いて CCD カメラ (EO-3112, Edmund Optics, Inc.) から画像を取得した。その際電極の様子も同時にとらえるため、ハーフミラー、ホログラフィックデフューザー、ハロゲンランプを用いて背景を照らした。UV 光が CCD カメラに届かないように、カットオン波長 450 nm、平均透過率 91% のロングパスフィルタ (LPF) を用いた。画像は専用ソフト (uEye Cockpit) よりモニターした。

非発光性ポリマー (polystyrene) を用いた素子や、より細かい F8BT 素子の表面特性評価は、AFM (MultiMode 8, Bruker) を使用した。AFM は走査型プローブ顕微鏡の一種で、微小な探針 (プローブ) で試料表面を走査することで、探針-試料間の原子間力を検知し、表面形状や物性を測定できる。AFM の構成を Fig. 3.13a に示す [133-135]。AFM の主要部はカンチレバーとその先端に取り付けられた探針、光センサー (分割フォトダイオード) ・レーザー、ピエゾ素子から成る。探針と試料表面を微小な力で接触させる (限りなく近づける) と、原子間の斥力によってカンチレバーがたわむ。このたわみ量が一定になるように探針-試料間距離 (z) を、ピエゾ素子をフィードバック制御しながら水平 (x, y) に走査することで表面形状を画像化できる。カンチレバーのたわみ量は、カンチレバー背面にレーザーを当て、その反射光を上下左右に 4 分割された光センサー (フォトダイオード) で検出することで測定する。カンチレバーがたわむと、レーザー光の反射角度が変化する。よって光センサーに当たるレーザー光の中心位置がずれ、分割されたフォトダイオードの出力差に変化が生じるため、たわみによる変位を計測できる。

AFM の測定モードにはいくつかの種類があるが、本研究では PeakForce QNM (quantitative nanomechanical mapping) モードを使用した。これは表面形状像だけでなく、粘性・弾性など、様々な情報を得ることができるモードである。本研究では、高さ像だけでなく、粘性像も合わせて解析することで、基板上に堆積された分子を判別した。

PeakForce QNM モードは、カンチレバーの z 位置を、正弦波を描くように (Fig. 3.13b の紫破線) 制御する PeakForce tapping モードで表面形状像を取得する。これによって単純に試料表面に探針を接触させてたわみを検出する (コンタクトモード) よりも試料に対するダメージが少なく、有機膜のようなやわらかい試料においても高分解能の像を得ることができる。また、探針を自身の共振周波数よりも低い周波数で振動させることで Fig. 3.13b の赤・青実線に示すような探針-試料間の力を測定する。なお、青線は探針が試料に近づくととき (approach)、赤線は探針が試料から離れるとき (withdraw) の様子である。力はカンチレバーのばね定数と変位から算出する。Figure 3.13b のデータから、連続した探針-試料間の力と距離の関係 (フォースカーブ、Fig. 3.13c) を得る。フォースカーブから得られる情報について説明する [133-135]。探針が試料

と離れているとき (Fig. 3.13b, c, ①) はほとんど力が働いていない。探針が試料表面に近づく (Fig. 3.13b, c, ②) と、van der Waals 力や静電気力によって探針-試料間に引力が働く。さらに近づくると電子軌道の重なりによって探針-試料間に斥力が生じる。探針の z 位置が試料と最接近するとき (Fig. 3.13b, c, ③) 斥力は最大となる。このときの力をピークフォースと呼ぶ。システムのフィードバックによって piezo 素子の伸縮を調整し、AFM 動作中のピークフォース値は一定に保たれる。これにより弾性が与えられる。そこから探針が離れ始めると、力はある距離まで減少を続ける。この際最小になった力 (Fig. 3.13b, c, ④) によって粘性が与えられる。探針と試料表面の距離が最大まで離れると、ほとんど力は働かなくなる (Fig. 3.13b, c, ⑤)。ただし、カンチレバーは原子間力によってたわむので、探針-試料間距離は piezo 素子が変調する z 位置とは異なる。

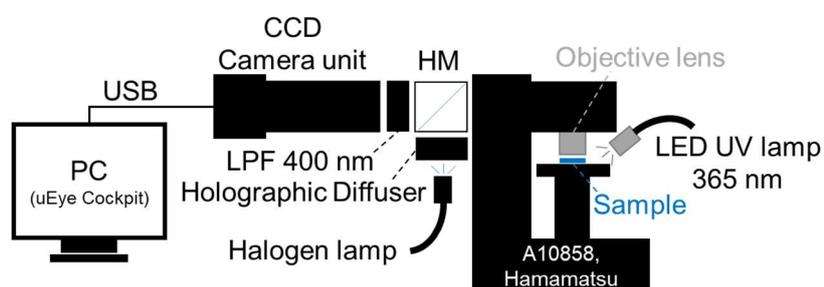


Fig. 3.12. Set-up for fluorescence microscopy.

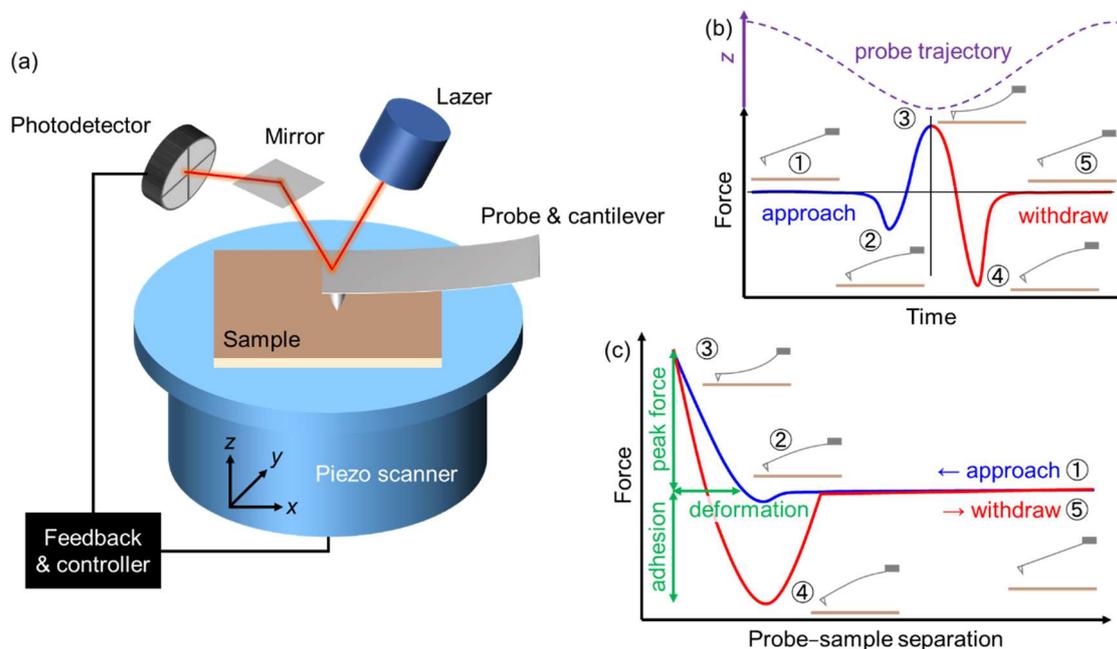


Fig. 3.13. (a) Schematic of Atomic Force Microscopy (AFM). (b) Force and time relationship applied between the probe and sample (blue solid line: when the probe approaches, red solid line: when the probe withdraws) along with the probe trajectory (purple dashed line). Both are shown for one cycle. (c) Force curve for one cycle calculated from (b). Information on adhesion and deformation, as well as the peak force, can be obtained.

第4章 実験結果

4.1. 概要

本研究では、ナノギャップ電極を基盤とした新しい電流励起型発光素子実現のため、ナノギャップ電気化学発光セル (nano-LEC) を提案する。電気化学発光セル (LEC) をナノギャップ電極間に作製した報告例はなく、(1) 素子作製条件と素子構造の最適化、(2) 電気光学特性および発光機構の検証、が必要であった。(1) では、主に溶液濃度と成膜法について、原子間力顕微鏡 (AFM) 像および電気光学特性に基づいて検証した。ナノギャップ電極部分にイオン液体 P₆₆₆₁₄-TFSA と発光性ポリマー F8BT を、それぞれドロップキャスト法で堆積することで、高い歩留まりで nano-LEC に特有の素子特性が得られることを見出した。(2) では、電流・発光強度の時間・電圧・波長・温度依存性などを検証した。最適化された素子からは、F8BT の発光ピーク波長に相当する波長 540 nm 付近に強い発光が得られた。発光閾値電圧は 300 K で約 2 V であった。一定電圧を印加すると電流は緩やかに増加し、その遅延成分に伴う発光が観測された。電流の遅延成分と発光は、285 K 未満の低温で抑制された。これらの結果は、作製した素子が同種金属から成るナノギャップ電極を用いた LEC (nano-LEC) として機能したことを明確に示す。以上の実験結果の詳細を、第 4.2, 4.4 節に示した。

一方、ナノギャップ電極では Paschen の法則が破れ、5 V 程度でも絶縁破壊を引き起こす可能性がある。この現象は、分子スケール素子の安定性を阻害し、放電による発光の要因となり得る。しかし、ナノギャップ電極からの放電現象は報告例が少なく、特にその発光特性は明らかでない。ナノスケール接合における真空放電現象の理解は、安定的な素子動作を実現するために非常に重要である。本研究では、絶縁体かつ非発光性の材料 polystyrene を用いたナノギャップ電極における発光特性を、電流・発光強度の時間・電圧・波長・温度依存性解析などにより検証した。発光は、熱活性型の電流によって引き起こされ、400–600 nm の広い波長範囲で観察された。発光閾値電圧は素子によって異なるが、3–15 V の範囲だった。これらの結果は、印加されたポテンシャルによるエネルギー差ではなく、ナノギャップで誘起された電界が発光の駆動力であることを示唆する。また、発光強度は電流の 1.6 乗以上に依存して増加した。これらの発光特性は、分子の直接電気励起、電極の局在表面プラズモンを介した発光機構とは異なり、得られた発光がナノギャップ電極の融解・プラズマ化によるナノスケール真空放電に起因することを示唆する。以上の実験結果の詳細を第 4.3 節に示した。

ここで、表 4.1 に 5V 印加時における各電流平均値に対応するそれぞれの素子の個数 (発光素子の歩留まり) を示しておく。

表 4.1 5 V 印加時における各電流平均値に対応するそれぞれの素子の個数（発光素子の歩留まり）。再結合発光が得られた素子の個数は（丸括弧）で、放電発光が得られた素子の個数は{波括弧}で示した。

5 V 印加時の 電流平均値 [A]	素子①個数	素子②個数	素子③個数	素子④個数	空ナノギャップ個数
$<10^{-11}$	1	16	5	0	4
$\sim 10^{-11}$	1	5 {1}	6	0	0
$\sim 10^{-10}$	4	1	18 {2}	0	0
$\sim 10^{-9}$	0	5	8 {1}	0	5 {1}
$\sim 10^{-8}$	2	2	2 {1}	1	0
$\sim 10^{-7}$	0	2	0	0	0
$\sim 10^{-6}$	0	1	2 (1)	1 {1}	0
$\sim 10^{-5}$	3 (3)	4 {1}	1	7 {6}	0
$\sim 10^{-4}$	1 (1)	7 {3}	6 {4}	2	0
$>10^{-4}$	1	0	3 (1)	0	0
合計	13 (4)	43 {5}	51 (2) {10}	11 {7}	9 {1}

4.2. F8BT を用いた nano-LEC (素子①) の特性

本節では、イオン液体 P_{66614} -TFSA と発光性ポリマーF8BT をそれぞれナノギャップ電極上に堆積した nano-LEC (素子①、Fig. 4.1) に関する実験結果を示す。作製条件は表 3.1 に示したとおりである。

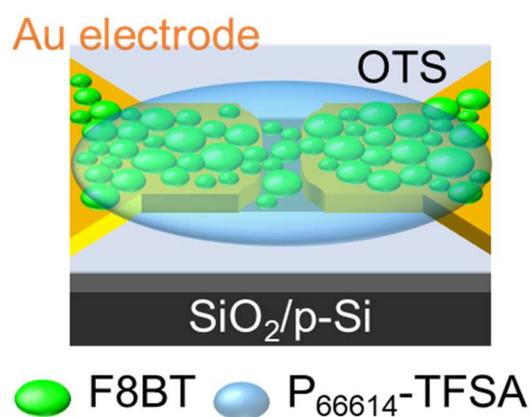


Fig. 4.1. Schematic of a nano-LEC with F8BT and P_{66614} -TFSA deposited on nanogap electrodes, respectively (device ①). Adopted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

10^{-4} Pa, 300 K 下で一定電圧 2.3 V を印加 (Fig. 4.2a) した際の電流・発光強度の時間応答性 (It 特性) を Fig. 4.2a, b にそれぞれ示す。測定は少なくとも 4 回繰り返し、異なる光学フィルタを用いて検出波長を選択した。測定開始から 20 秒後の電圧印加直後、電流は $4 \mu\text{A}$ 程度まで立ち上がり、時間とともに $10 \mu\text{A}$ 程度まで徐々に増加した (Fig. 4.2a)。徐々に増加する電流の遅延成分に伴って、540 nm 付近に顕著な発光が観測された (Fig. 4.2b)。また、600 nm よりも長波長側にも弱い発光が観測された。これらの特性は、F8BT の発光スペクトルと一致している (Fig. 3.8)。同様の特性は、同一条件で作製したほかの素子でも得られており、測定した 13 電極中 4 つでこのような発光が観測された (表 4.1)。一定電圧 2.3 V 印加時における It , Lt 特性の温度依存性を Fig. 4.2c, d にそれぞれ示す。発光強度は光学フィルタを用いずに測定した。電圧印加直後に立ち上がる電流成分には明確な温度依存性が確認され、285 K 未満では電流の遅延成分と発光が顕著に抑制されている様子がわかる。以上より、熱活性の電流遅延成分が発光の起源であると考えられる。

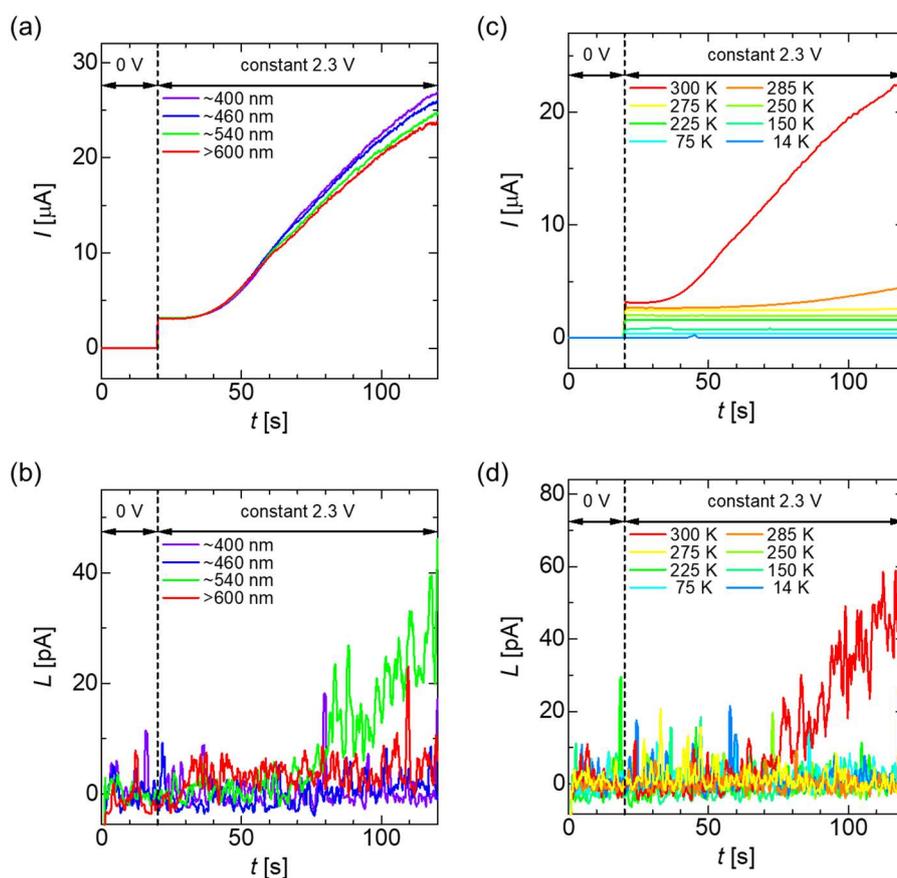


Fig. 4.2. ILt characteristics of the device: (a) current–time (It) and (b) light-emission intensity–time (Lt) characteristics at 300 K, 10^{-4} Pa at different detection wavelengths of the EL intensity. Temperature (T) dependence of the (c) It and (d) Lt characteristics without optical filters. Reprinted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

10^{-4} Pa, 300 K 下で一定のオフセット電圧 (V_{offset}) にパルス電圧 (V) を重畳 (Fig. 3.11b) して測定した電流・発光強度のパルス電圧依存性 (パルス IV 特性) を Fig. 4.3a, b にそれぞれ示す。なお、この際の発光強度は 540 nm 付近をピークに持つバンドパスフィルタを用いて検出した。電流はオフセット電圧の増加に伴って上昇し、発光は $V_{\text{offset}}=2.3$ V のときに観測された。同一条件で作製したすべての素子で、発光閾値電圧 ($V_{L\text{-th}}$) は 2 V 程度であった。パルス IV ・パルス LV 特性の温度依存性 (光学フィルタなし) を Fig. 4.3c, d にそれぞれ示す。発光は 300 K のみで観測された (Fig. 4.3d)。Figure 4.3c を見ると、素子内の F8BT では熱活性型の電流が支配的であることがわかる。両対数プロットにおける低電圧領域の傾きは 1 程度で、電極-分子間でオーミック接触が実現されたことを示唆している。一方、高電圧領域では傾きが 4 程度に増加している。これは、本素子においてトラップ電荷制限電流 (TCLC) が支配的であることを示している。このような挙動は、F8BT を用いた OLED の電荷輸送特性においてしばしば観察されており [136, 137]、F8BT が素子の主要な電流経路として機能していることを強く支持する。

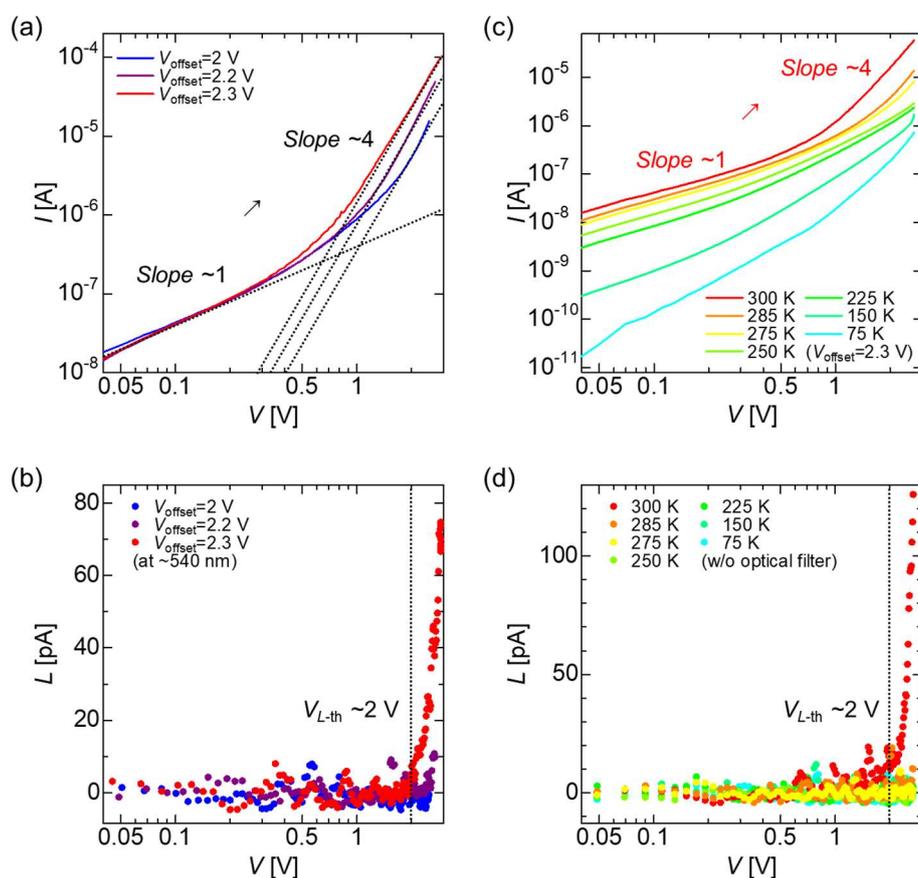


Fig. 4.3. Pulse- IVL characteristics of the device at 300 K, 10^{-4} Pa with a BPF of 540 nm: applied offset voltage (V_{offset}) dependence of the (a) current (I) and (b) light-emission intensity (L) vs. the pulsed voltage (V). Temperature (T) dependence of the (c) IV and (d) LV characteristics without optical filters at a constant V_{offset} of 2.3 V. Reprinted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

表 4.2 に蛍光顕微画像から判断された、溶液濃度ごとの成膜状態を示す。(ただし、画像取得時には P₆₆₆₁₄-TFSA は堆積していない。) Figure 3.9b, c に示したように、SiO₂ 上を SAM 処理した OTS 分子の働きによって F8BT が堆積された部分 (表 4.2a) と堆積されなかった部分 (表 4.2b) が形成された。10 mg/L 以上の濃度で作製した基板は、20–26%程度の割合で Au 電極およびナノギャップ電極上に分子が堆積された。5 mg/L ではその割合は少し減少し、13.3%だった。分子が堆積されたと判断された電極 (表 4.2a) の AFM 高さ像、粘性像を Fig. 4.4a, b にそれぞれ示す。なお、これらの画像は電気測定後にメタノールを用いて P₆₆₆₁₄-TFSA を除去した (F8BT のみが堆積された状態の) ナノギャップ電極部分における AFM 像である。比較のため、F8BT を堆積していない Au リード線 (OTS-SAM 処理後、ナノギャップ電極形成前) の AFM 高さ像、粘性像を Fig. 4.4c, d にそれぞれ示した。Figure 4.4a には、Au リード部分に塊のようなものに乗っている様子がわかる。また Fig. 4.4b の粘性像では、塊部分を含め粘性の低い箇所が電極上に集中し、部分的に覆っている。Au 電極のみで構成されている Au リード線の粘性像 (Fig. 4.4d) には、このような箇所は見られない。したがって、Fig. 4.4b に見られる粘性の低い箇所が堆積した F8BT であると考えられる。OTS-SAM 処理した SiO₂ 上にも F8BT が点在しているが、電流経路になるような箇所は見られない。以上より、電流経路はナノギャップ電極上に堆積された F8BT に限定されることが考えられる。

表 4.2 F8BT 溶液濃度ごとの分子堆積状態

F8BT 溶液濃度	(a) F8BT あり	(b) F8BT なし	合計
100 mg/L	5 (20.8%)	19	24
50 mg/L	5 (20.8%)	19	24
10 mg/L	8 (26.7%)	22	30
5 mg/L	4 (13.3%)	26	30

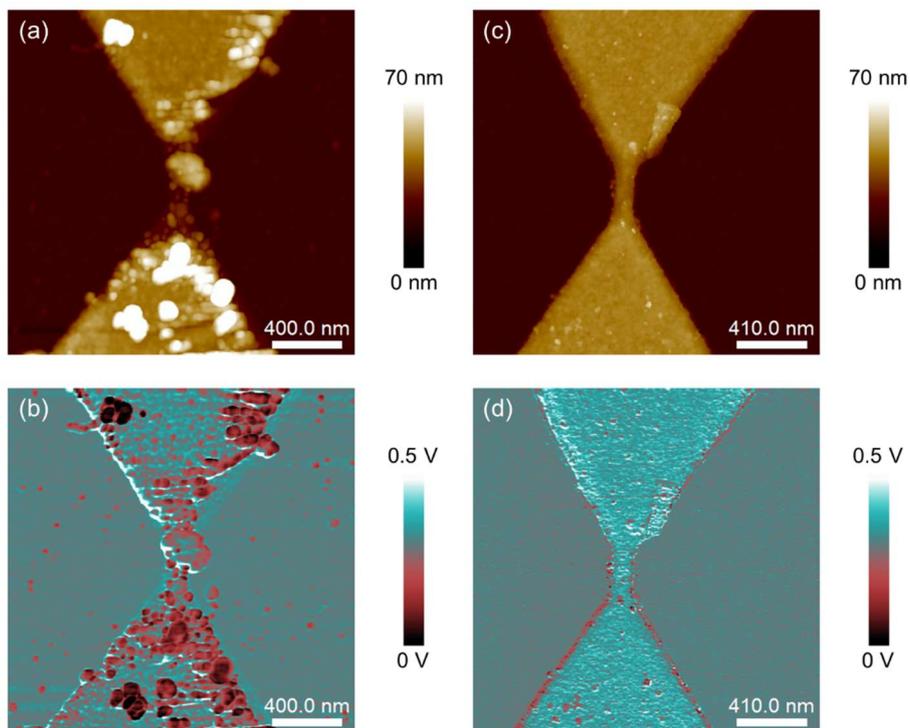


Fig. 4.4. AFM height images (a, c) and adhesion images (b, d) of the corresponding area in the device with OTS-SAM treatment, showing with F8BT deposition (a, b) and without F8BT deposition (c, d). Adapted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

4.3. Polystyrene を用いたナノギャップ素子（素子②）の特性

本節では、polystyrene (PS) をナノギャップ電極上に堆積した素子（素子②、Fig. 4.5）に関する実験結果を示す。作製条件は表 3.1 に示したとおりである。

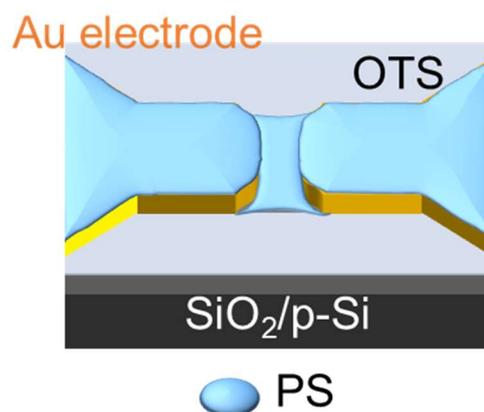


Fig. 4.5. Schematic of a nanogap device (②) with PS. Adopted from Yonemoto, R., et al. (2022). *Journal of Applied Physics*, 132, 174303, Copyright (2023), with the permission of AIP Publishing.

10^{-4} Pa, 300 K 下で一定電圧を印加 (Fig. 4.2a) した際の電流と発光強度の時間応答性 (ILt 特性) を Fig. 4.6a, b と Fig. 4.6c, d にそれぞれ示す。なお、Fig. 4.6a, c は 5 V、Fig. 4.6b, d は -5 V 印加時の各特性である。各波長の発光強度は、光学フィルタの透過率と光電子増倍管の分光感度に基づいて、互いに比較可能になるように校正した。電圧印加直後、正負バイアスに関わらずすべての波長検出時に一定電流 ($\sim\pm 420 \mu\text{A}$) が瞬時に立ち上がった (Fig. 4.6a, b)。また、測定したすべての波長域で発光が観測されたが、540 nm 付近、600 nm よりも長波長側で顕著なシグナルを検出した (Fig. 4.6c, d)。観測された電流は、5 V 印加時に 10 pA 未満から 100 μA オーダーの範囲であり、発光は比較的高い導電率のナノギャップ電極より観察された (表 4.1)。

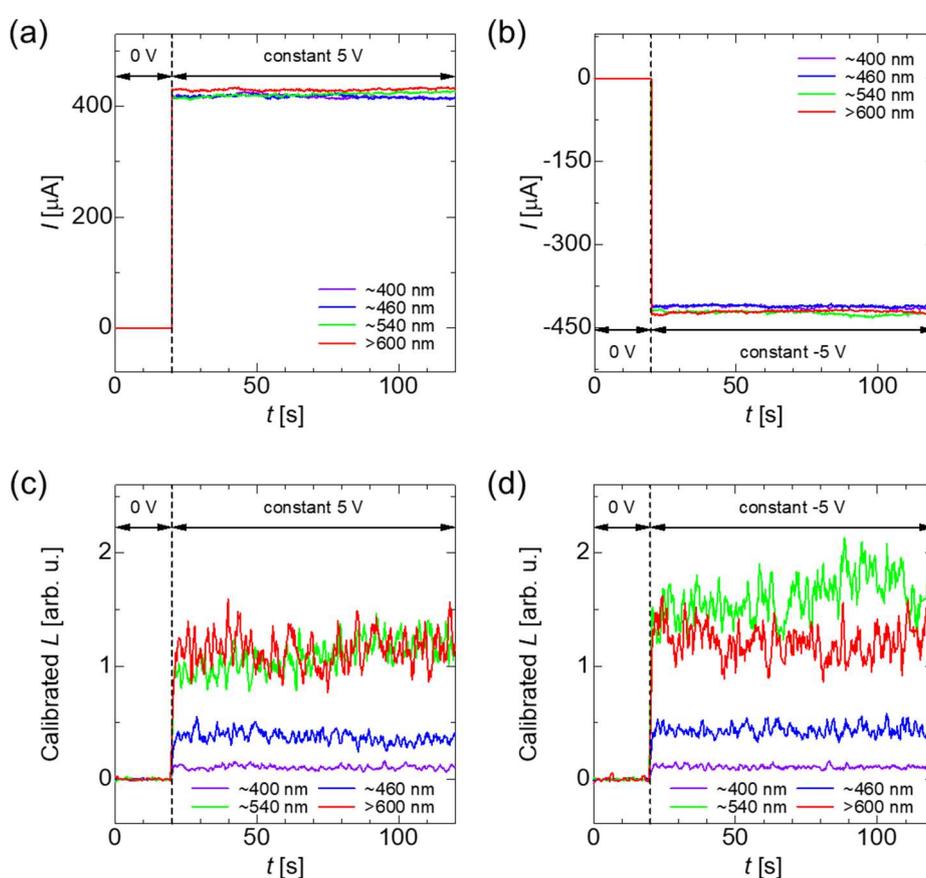


Fig. 4.6. ILt characteristics of the device: (a, b) current–time (It) and (c, d) light-emission intensity–time (Lt) characteristics at 300 K at different detection wavelengths of the light-emission intensity. (a, c) and (b, d) show ILt characteristics when 5 V and -5 V are applied, respectively. Reprinted from Yonemoto, R., et al. (2022). *Journal of Applied Physics*, 132, 174303, Copyright (2023), with the permission of AIP Publishing.

Figure 4.6 と同じ素子における印加電圧 (V) に対する電流 (I) と発光強度 (L) の応答特性 (IVL 特性) を Fig. 4.7 に示す。同一電極における発光閾値電圧は発光波長や電圧の極性によらず同様の値であった (Fig. 4.7c, d の破線)。また、素子② (表 3.1、Fig. 4.5) と同様の条件で作製した、Fig. 4.6 とは異なる素子の IVL 特性を Fig. 4.8a, b に示す。同じ条件で作製したにも関わらず、発光閾値電圧は 3 V から 15 V まで素子ごとに様々だった (Figs. 4.7c, 4.8a, 4.8b)。 IVL 特性 (Fig. 4.8a, b) のデータを用いて算出した、発光強度-電流 (LI) 特性の両対数プロットを Fig. 4.8c, d にそれぞれ示す。発光強度は電流の増加とともにべき乗則に従って増加した。 LI 特性の両対数プロットの傾きは 1.6 から 16 まで変化したが、すべての素子で 1 より大きかった。

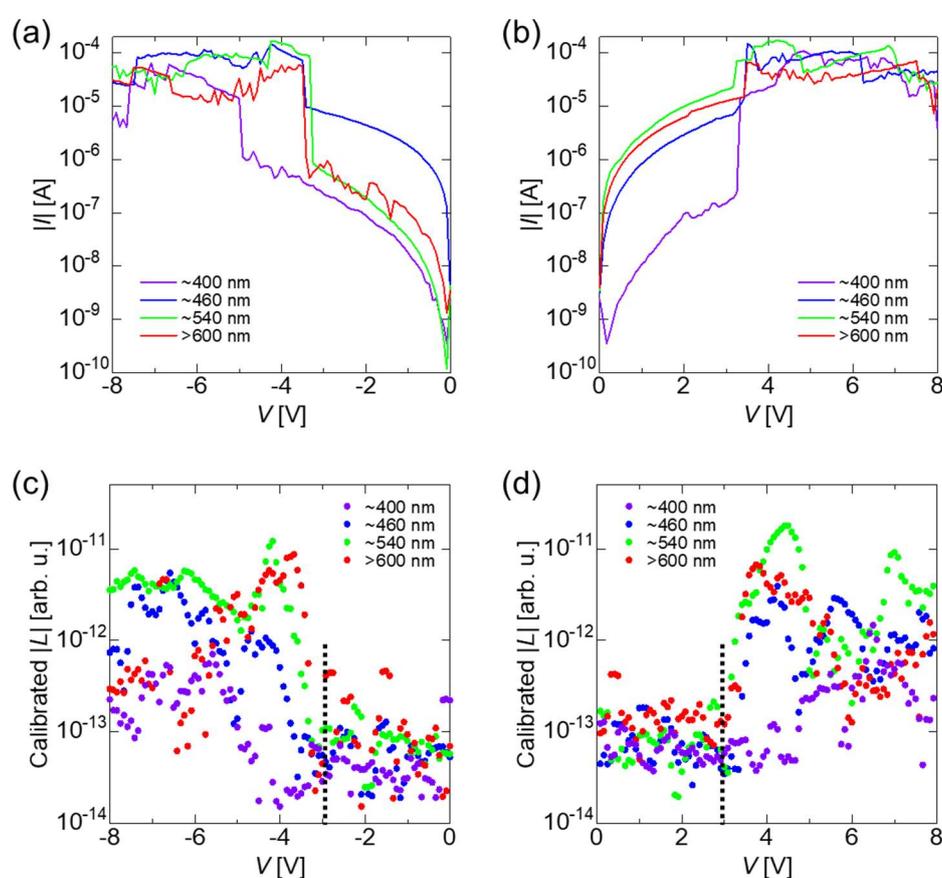


Fig. 4.7. IVL characteristics: (a, b) current (I) and (c, d) light-emission intensity (L) vs. voltage (V) of the device at ~ 300 K, 10^{-4} Pa. (a, c) and (b, d) show IVL characteristics when positive and negative bias are applied, respectively. Reprinted from Yonemoto, R., et al. (2022). *Journal of Applied Physics*, 132, 174303, Copyright (2023), with the permission of AIP Publishing.

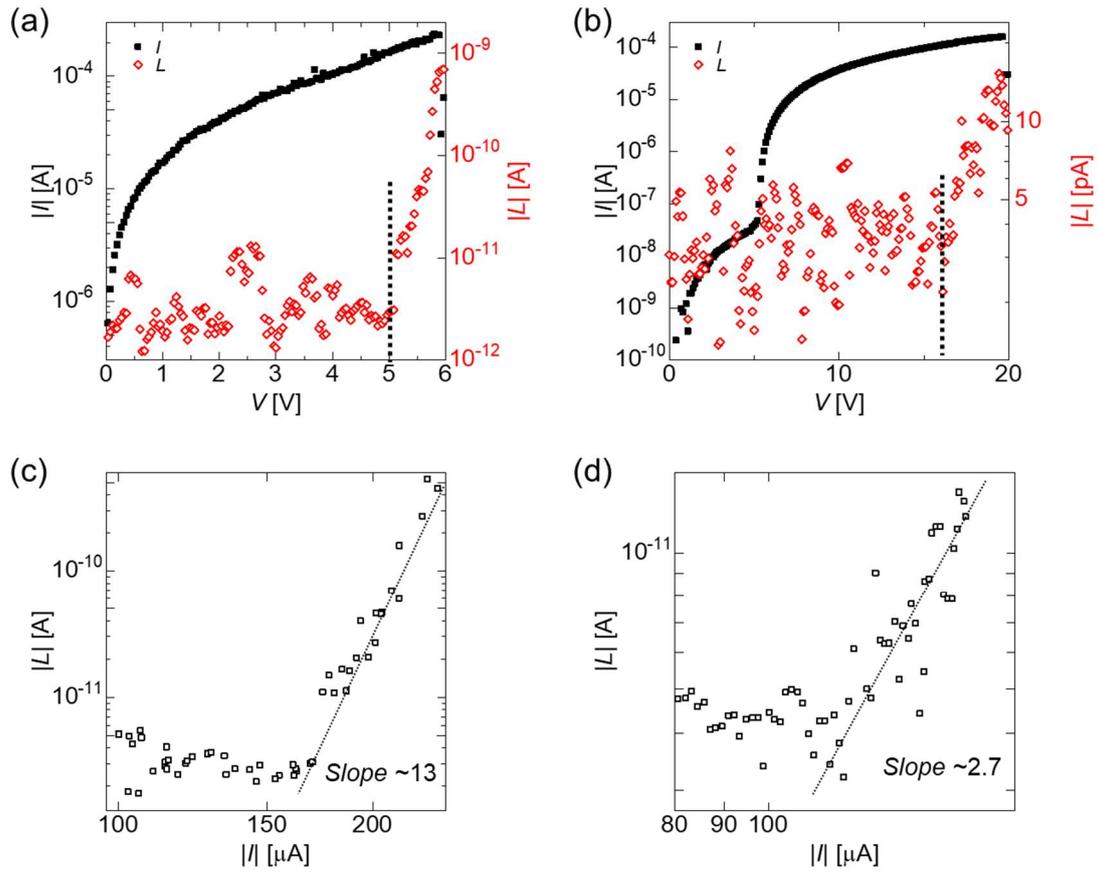


Fig. 4.8. (a, b) IVL characteristics of devices fabricated under the same conditions as in Fig. 4.7. The emission threshold voltages are (a) ~ 5 V and (b) ~ 15 V, respectively, both measured at $\sim 10^{-4}$ Pa, 300 K, without optical filters. Adopted from Yonemoto, R., et al. (2022). *Journal of Applied Physics*, 132, 174303, Copyright (2023), with the permission of AIP Publishing.

20 V印加時の電流と発光強度の温度依存性を Fig. 4.9 に示す。なお、測定した電極は Fig. 4.8b, d と同じものである。各温度における I_t , L_t 特性の、一定 20 V 印加時の電流と発光強度からそれぞれ平均値と標準偏差を求めた。電流と発光強度は 150 K 以下の温度で著しく抑制され、発光が熱活性型の電流によって引き起こされることを示している。

Polystyrene を添加していない空のナノギャップ電極からも発光が得られた (Fig. 4.10)。このように発光が観測された電極は polystyrene 堆積素子、空のナノギャップ電極共に作製した素子の 10% 程度であった (表 4.1)。

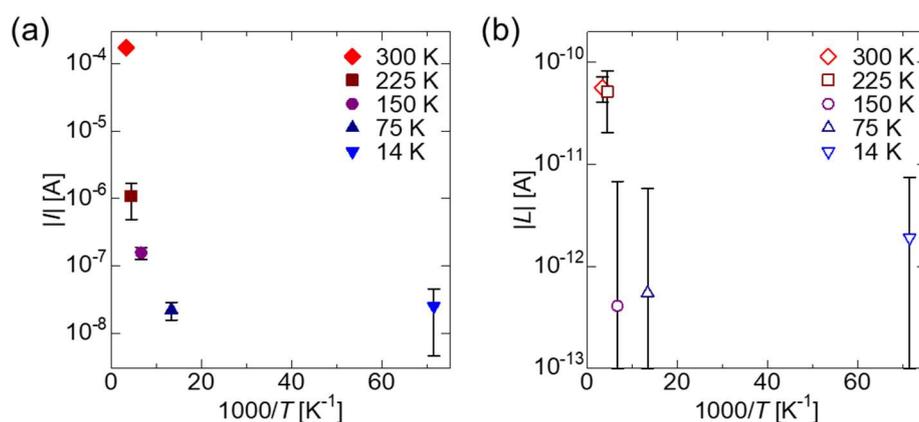


Fig. 4.9. Temperature (T) dependence of (a) current (I) and (b) light-emission intensities (L) at 20 V. The average values and standard deviation were derived from the steady-state current and light-emission intensity (PMT output current) of the I_t and L_t curves at each temperature, respectively. Reprinted from Yonemoto, R., et al. (2022). *Journal of Applied Physics*, 132, 174303, Copyright (2023), with the permission of AIP Publishing.

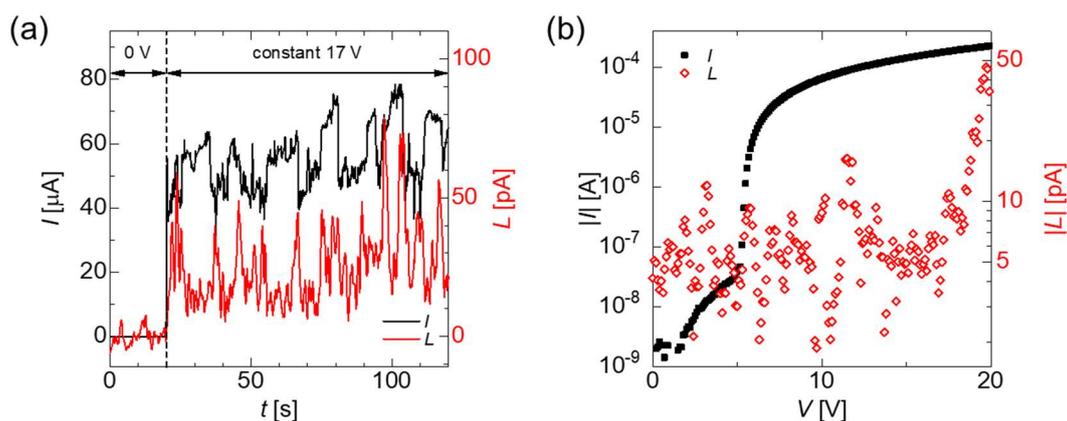


Fig. 4.10. (a) ILt , (b) IVL characteristics of the device without PS deposition. All measurements were taken at 10^{-4} Pa, 300 K, and no optical filter was used. Adopted from Yonemoto, R., et al. (2022). *Journal of Applied Physics*, 132, 174303, Copyright (2023), with the permission of AIP Publishing.

電気測定前における素子②のAFM高さ像、粘性像をFig. 4.11a, bに示す。本素子においてAFM像上で polystyrene の存在を確認するのは難しかった。また、電気測定後にいくつかの電極で変形 (Fig. 4.11c) や破壊 (Fig. 4.11d) が見られた。

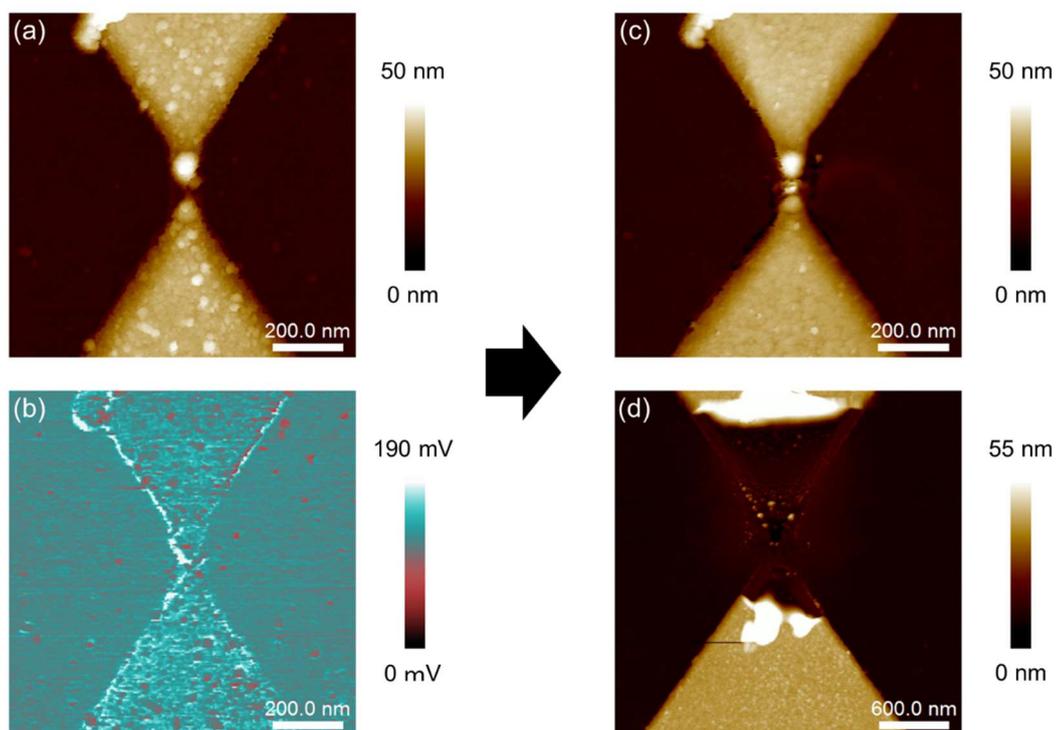


Fig. 4.11. AFM (a) height image and (b) adhesion image of the device with PS before electrical measurement. AFM height image of (c) deformed or (d) destroyed electrode after electrical measurement.

4.4. その他素子（素子③、④）の特性

本節ではその他の条件で作製した素子の特性について述べる。作製条件は表 3.1 に示したとおりである。素子③、④の 300 K, 10^{-4} Pa 下における ILt 特性を Fig. 4.12a, b と Fig. 4.12c, d にそれぞれ示す。各波長領域における発光強度は、光電子増倍管の分光感度と光学フィルタの透過率で規格化した。540 nm 付近の発光強度が少し強いが、広範囲にわたる波長域で発光が観測された。電流強度は 100 μA のオーダーであった。また、素子③における温度ごとの ILt 特性より算出した、電流と発光強度（460 nm 付近）の平均値の温度依存性を Fig. 4.12e, f にそれぞれ示す。本素子からも素子②と同様、電流や発光強度に明確な温度依存性が確認できた。

一定オフセット電圧 3 V を重ねた素子③、④のパルス IVL 特性を Fig. 4.13 示す。 ILt 特性と同様に、様々な波長で発光が観測された。素子ごとの発光閾値電圧はほぼ同じであった。

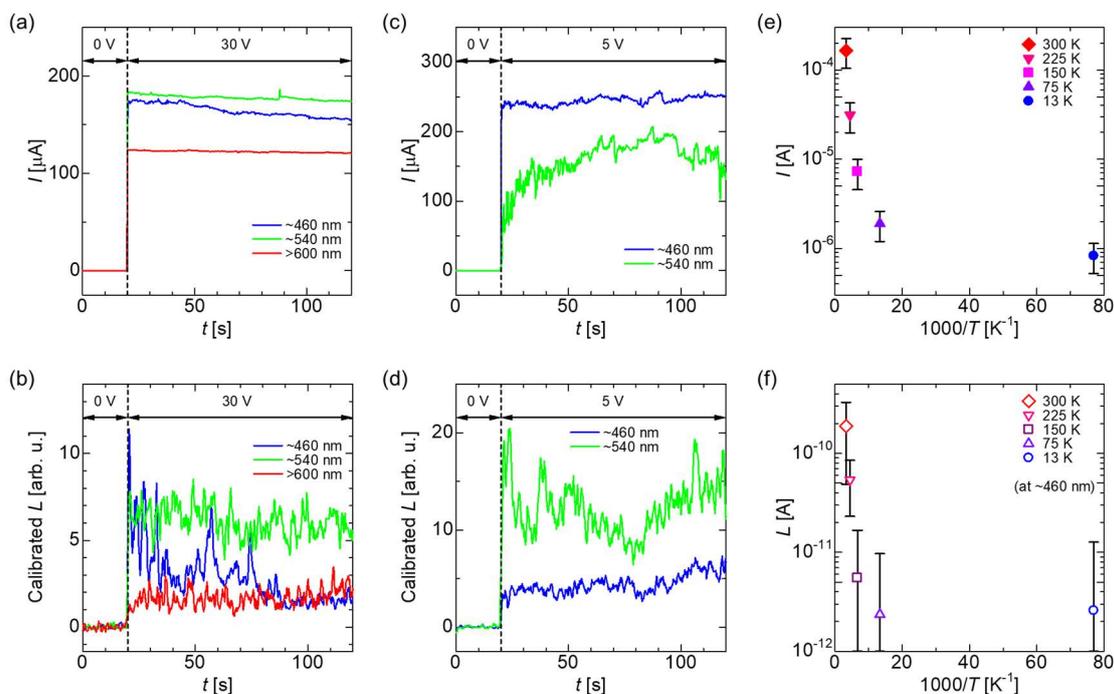


Fig. 4.12. ILt characteristics of nanogap devices deposited with a mixture of F8BT and P₆₆₆₁₄-TFSA (devices ③) or only F8BT (devices ④): (a) Current–time (It) and (b) Light-emission intensity–time (Lt) characteristics of devices ③, and (c) It and (d) Lt characteristics of devices ④. Temperature (T) dependence of (e) I and (f) L in device ③ calculated from It (a) and Lt (b) characteristics, respectively. Adapted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

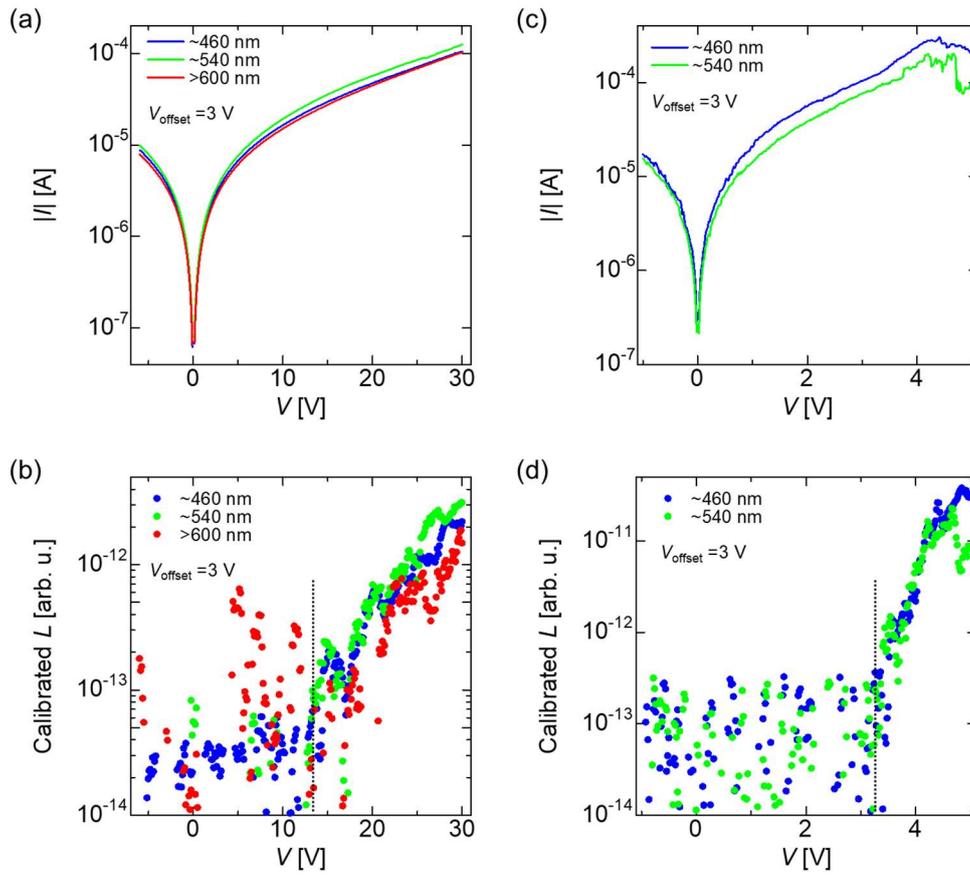


Fig. 4.13. Pulse- IVL characteristics of the device with a constant $V_{\text{offset}} = 3\text{V}$ applied, in the device ③ and ④: (a, c) Current-pulse voltage (IV) and (b, d) Light-emission intensity-pulse voltage (LI) characteristics. (a, b) depict the characteristics of device ③, and (c, d) illustrate the characteristics of device ④. Adapted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

第5章 考察

5.1. Nano-LEC の動作原理

本節では素子①の結果について考察する。観測された発光は、F8BT の熱活性化電流に起因しており、発光スペクトルは F8BT のものと一致していた (Fig. 4.2 および Fig. 4.3)。発光は低温で抑制されたため、非弾性電子トンネルを介した電極の (局在) 表面プラズモン共鳴や、分子へのエネルギー移動などの間接励起過程であるとは考えにくい [27, 32]。また、間接励起過程による発光は、ナノギャップ電極の特性に応じて様々な波長を持つ (第 2.4 節参照) [23–34, 39–52]。ナノギャップ電極から電氣的に誘起された発光の機構として、ナノスケールの真空放電による金属プラズマも考えられる (第 2.5 節および第 5.2 節参照)。この発光は広範囲の波長で発光し、低温で抑制された (Fig. 4.6 および Fig. 4.9)。また、印加バイアスに対する電流の応答時間は、素子①で観測されたものよりもはるかに高速だった (Fig. 4.6 および Fig. 4.10)。したがって素子①で得られた発光は、直接励起過程に起因する可能性が高い。

発光機構は F8BT における両極電荷注入と再結合によって説明できる。電流の遅延成分によって励起される発光 (Fig. 4.2) は、これまでに報告されている LEC と同様、電気化学ドーピングモデルに基づいて理解できる [91]。まず、素子には低電圧領域 (< 2.0 V) において発光を伴わない単極キャリアによる電流が流れる (Fig. 4.3)。Au 電極の仕事関数と F8BT の HOMO/LUMO 準位 (Fig. 5.1a) を考慮すると、正孔が支配的なキャリアであると考えられる (Fig. 5.1b)。正孔電流は、F8BT 層に浸透した可動イオンの再分布を誘導する (Fig. 5.1c)。そして p 型電気化学ドーピングが進行すると、正孔電流の強度が徐々に増加し、その結果、カソード側でカチオン濃度が高まる (Fig. 5.1d)。その後、陰極界面に形成された電気二重層 (EDL) の効果により電子注入が起こり、正孔と再結合して最終的に発光に至る。

素子特性の温度および V_{offset} 依存性も、電気化学ドーピングモデルと一致している。パルス I/V 特性 (Fig. 4.3) において、 $V_{\text{offset}} = 2.3$ V で電流と発光強度が顕著に観測されたのは、2.3 V 印加時の I/t 特性 (Fig. 4.2) に示されるように、十分な電気化学ドーピングが達成されたことを示唆している。2.1, 2.2 V のような低い V_{offset} では、オーミック領域からトラップ電荷制限領域への遷移電圧が高バイアス側にシフトしている (Fig. 4.3a)。このような V_{offset} では電気化学ドーピングレベルが低いため、素子内に十分な電荷密度が蓄積されなかったことを示唆している。同様に、遷移電圧は低温でも高バイアス側にシフトし、250 K 以下で 3 V を超える (Fig. 4.3c)。これは、イオン移動度、ひいては電気化学ドーピングが低温で強く抑制されるためである [90]。イオンのアシストによる両極電荷注入が抑制されると、素子には正孔電流のみが残る。興味深いことに、低バイアス領域での傾きは、150 K 以下で 1 より大きくなり、オーミック接触がもはや有効でないことを示している。これはアレニウスプロットにおいて、150 K 以下で直線性が成り立たなくなることから支持される (Fig. 5.2)。P₆₆₁₄-TFSA の融点が約 200 K であることを考慮すると [138]、イオンの凝固が電荷注入の補助を妨げ、オーミック接触の特性を失わせたと考えるのが妥当であろう。観察された特性は、本研究で提案した nano-LEC の動作実証が成功したことを強く裏付けている。

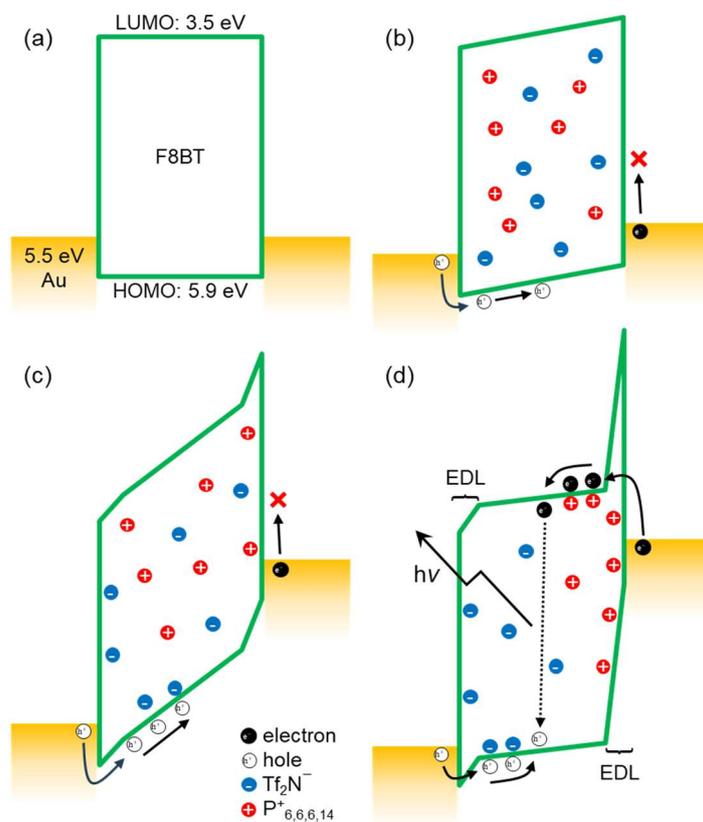


Fig. 5.1. Schematic energy diagram of the device. (a) Initial state without biasing voltage. (b) Unipolar state at low voltages. (c) Unipolar state at high voltages. (d) Bipolar state at high voltages and room temperature. Reprinted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

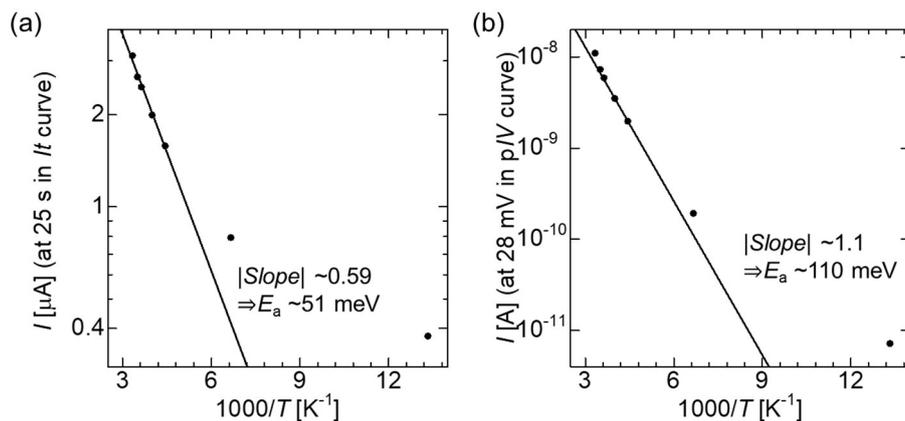


Fig. 5.2. Arrhenius plots of the (a) prompt current at 25 s in Fig. 4.2a (I_t curve) and (b) low bias current at 28 mV in Fig. 4.3a (pulse-IV curve, $V_{\text{offset}} = 2.3$ V). Reprinted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

5.2. ナノギャップ放電の発光機構

本節では素子②の結果について考察する。第 1.2 節で述べたとおり、ナノスケールの分子接合における電気励起発光は主に 2 つの機構が報告されている。1 つは接合内の発光分子への両極電荷注入・再結合発光機構、もう 1 つは非弾性電子トンネリングを介した、電極の (局在) 表面プラズモンや接合内分子へのエネルギー移動機構である。Polystyrene (PS) 薄膜は基本的に非発光性である。また、仮に発光するとしても polystyrene の HOMO-LUMO 間エネルギーギャップは 4-5 eV 程度 (250-300 nm 相当) であるため、可視光域での発光は起こらないはずである。さらに、発光強度は電流に対してべき乗則に従って増加し、両対数プロットにおける傾きは 1 より大きかった (Fig. 4.8c, d) ため、電流注入による電荷再結合 (またはエネルギー移動) によって光子が生成しているとは考えにくい。

そこで、手がかりとして polystyrene 堆積ナノギャップ電極、空のナノギャップ電極それぞれの電子放出過程を考えた。第 2.1 節に示したように電子放出過程は大きく 2 種類あるが、ここでは電界電子放出について考える。300 K における各電極の I - V 特性から算出した Fowler-Nordheim (FN) プロットを Fig. 5.3 に示す。Polystyrene 堆積の有無にかかわらず、 V_{Lth} (~ 16 V, Fig. 5.3 の赤色領域) よりも低い電圧範囲で線形関係が観察された (Fig. 5.3 の水色領域)。この結果は、発光に polystyrene が直接関与していないこと、電界放出による電荷トンネリングが発光前に起こったことを示唆している。

以上を総合すると、観測された発光は電極の金属プラズマ化に由来するナノスケールの真空放電によるものと考えられる。第 2.5 節のとおり一般的な放電現象では、絶縁破壊電圧は周囲のガス圧と電極間距離の積に対する関数 (Paschen の法則) で記述される [60, 123]。しかし、Paschen の法則はサブミクロンスケールのギャップ幅を持つ電極には適応しなくなり、高真空下でもギャップ幅が小さくなると絶縁破壊電圧が急激に低下する。その結果、放電由来の発光は比較的低い印加電圧でも発生することが報告されている [61-71]。特に、Wang らは素空中・大気圧下における 20 nm のナノギャップ電極において、降伏電圧が約 5 V まで低下したと報告している [71]。したがって、本研究で用いられた 20-50 nm のナノギャップ電極においても数 V 程度の低電圧で放電し、発光する可能性がある。すなわち、観察された発光の機構は次のように説明できる [53, 54]。電極間の高電界 (約 10^2 MV/m) は、陰極から FN 型電界放出を誘発する。これによって発生する高い電流密度によって、カソードとアノードで局所的に加熱される (Fig. 5.4a)。この局所加熱は金属原子を膨張させ、電極間の発光を伴う金属蒸気プラズマの形成を促進する (Fig. 5.4b)。Au プラズマが発する光の波長は、可視域に広く分布する。さらに、金属プラズマの存在は素子の総電流密度を増加させる [139]。

ここで、発光閾値電圧は 3-15 V の範囲であり、原子間力顕微鏡 (AFM) 像より見積もったナノギャップ幅 (20-50 nm) から電界強度を推定すると 150-750 MV/m に相当する。Peschoth らは、サブマイクロメートル ($< 1 \mu\text{m}$) ギャップにおける絶縁破壊電界を 350 MV/m と報告しており [53, 54]、これは本研究における発光電界と一致する。一方、低温では、冷却によって金属プラズマの発生が妨げられるため、電流と発光は著しく抑制されることが予想され、本研究で得られた温度特性と一致する (Fig. 4.9)。さらに、電流の不連続的な変化 (Fig. 4.7a, b および Fig. 4.8a, b) は、放電過程による電極の変形 (Fig. 4.11) に起因すると考えられる。いくつかの特性は素

子作製過程に由来する構造のばらつきに依存するが、全体的な特性は発光が金属プラズマに起因するナノスケール真空放電に基づくことを裏付けている。

観測された電流強度は、5 V の印加電圧において 10 pA 未満から 100 μ A オーダーの範囲であった (表 4.1)。コンダクタンスのばらつきは、微視的な電極形状の違いに由来すると考えられる。また、エレクトロマイグレーション過程で金属クラスターがナノギャップ内に分散し、寄生電流経路となることも報告されている [140, 141]。微視的な起源は明らかになっていないが、高電界印加によるエレクトロマイグレーション過程で形成される寄生電流経路が、高電流強度に続く発光を補助している可能性がある。

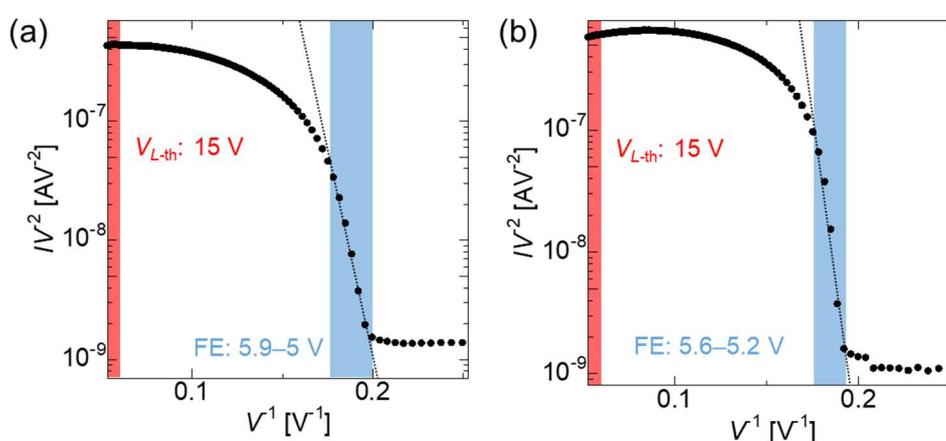


Fig. 5.3. Fowler–Nordheim plot of (a) the device deposited with PS and (b) an empty nanogap with a $V_{L\text{-th}}$ of 15 V at 300 K, where V , I , and $V_{L\text{-th}}$ represent the applied voltage, current, and threshold voltage of light emission, respectively. Fowler–Nordheim-type field emission is observed at voltages of 5–5.9 V in (a) and 5.2–5.6 in (b). Reprinted from Yonemoto, R., et al. (2022). *Journal of Applied Physics*, 132, 174303, Copyright (2023), with the permission of AIP Publishing.

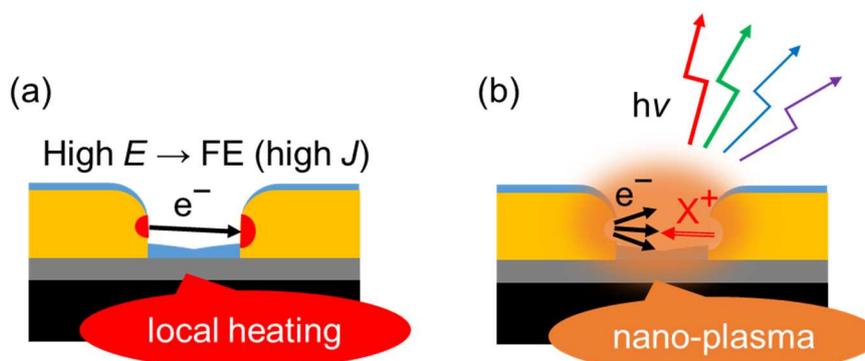


Fig. 5.4. Schematic of nanoscale vacuum discharge: (a) local heating of the electrode by field emission (FE), and (b) discharge and light emission due to the melting of the Au electrode and plasma formation.

5.3. Nano-LEC とナノギャップ間放電の抑制

本節では素子③、④における結果について考察する。素子③は一般的な LEC で用いられるような、発光分子 (F8BT) と電解質 (P₆₆₆₁₄-TFSA) の混合膜を活性層として用いた。また、素子④は F8BT のみをナノギャップ間に堆積させた素子である。いずれの素子も最も高い発光強度は F8BT のピーク波長に対応する 540 nm 付近で観測された。しかし、F8BT の発光波長よりも短波長側の 460 nm 付近でも発光強度が観測されたことから、この発光は F8BT の電荷注入と再結合以外の別の機構に起因する可能性が示唆される (Fig. 4.12 および Fig. 4.13)。さらに、460 nm 付近の発光によって誘起される F8BT の二次発光が、540 nm 付近の発光を増強するのに寄与している可能性もある。素子の全体的な特性は、電流挙動や温度依存性を含め、polystyrene などの非発光性分子を用いた素子における発光が金属プラズマを伴うナノスケールの真空放電によるものと一致している。逆説的に素子①では、この過程が十分に抑制されていたと考えられる。

最後に、素子①において、真空放電過程による発光が抑制できた原因について考察する。素子①および素子③に対応する AFM 高さ像と粘性像を、Fig. 5.5a, b および Fig. 5.5c, d にそれぞれ示す。なお Fig. 5.5a, b は、素子①と同様の工程で作製された、Fig. 4.4 で示したものと異なる電極である。電氣的測定後の素子③における AFM 高さ像を Fig. 5.5e に示す。粘性像は、分子が赤い箇所へ堆積していることを示しており、これは、特に素子③では、分子が電極を部分的にしきか覆っていないことを示している。素子①の場合、第 2 層目のイオン液体がナノギャップ電極および F8BT 上に覆いかぶさるように滴下されたため、ギャップ間の電界が遮蔽され、電界放出が抑制されたと考えられる (Fig. 5.5f)。一方、素子③では、露出したギャップ間に強い電界が印加され、真空放電に続いて発光が誘発された (Fig. 5.5g)。その結果、電気測定後に電極が変形した (Fig. 5.5e)。同様の状況は素子④でも起こったと予想される。

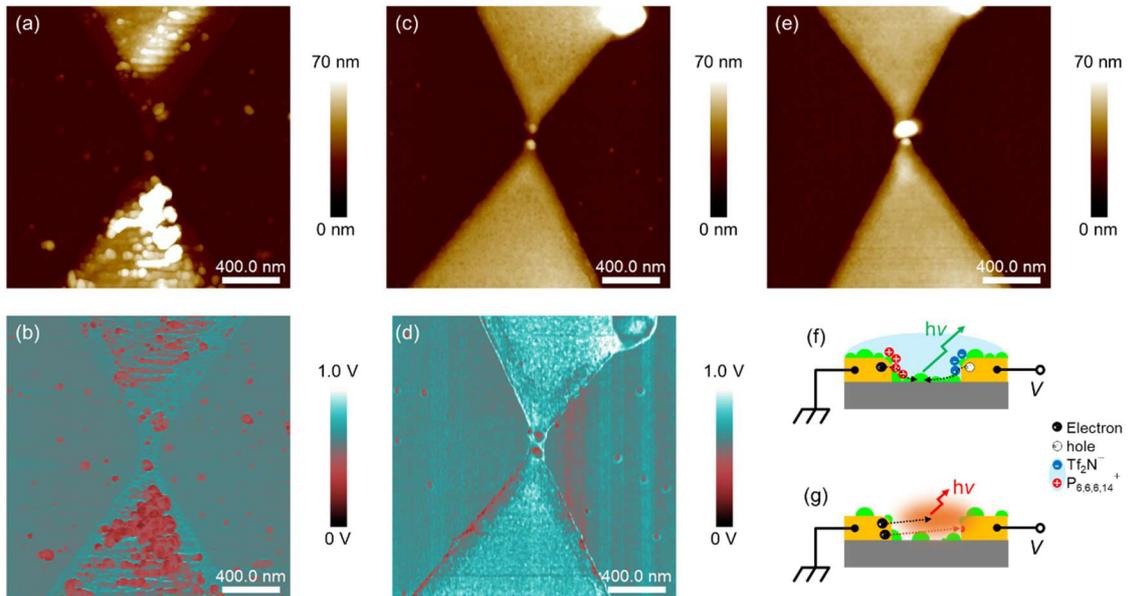


Fig. 5.5. (a, c) AFM height images and (b, d) corresponding adhesion maps of devices fabricated by (a, b) nano-LEC (device ①) and (c, d) nanogap device deposited with F8BT and P_{66614} -TFSA mixture (device ③). (e) AFM height image of device ③ after electrical measurements, showing electrode deformation in the gap region. Schematic emission mechanisms of devices fabricated by (f) device ① and (g) device ③. Reprinted with permission from Yonemoto, R., et al. (2023). *Nano Letters*, 23, 7493. Copyright (2023) American Chemical Society.

第6章 総括と展望

6.1. 総括

第一に、本研究では新規電流励起型ナノスケール発光素子としてナノギャップ電気化学発光セル (nano-LEC) を提案し、その動作を実証した。提案した素子は、金ナノギャップ電極上に堆積した発光ポリマーF8BT とイオン液体 P₆₆₆₁₄-TFSA から構成される。基本的な素子特性は電気化学ドーピングモデルによって記述される。作製した素子から F8BT の発光ピークに相当する波長 540 nm 付近をピークとする電流励起発光が観測され、発光閾値電圧は 2 V 程度であった。一定電圧 2.3V 印加時、電流が若干立ち上がった後に徐々に増加して発光に至った。これは典型的な電気化学発光セル (LEC) と同様に、可動イオンによる電気化学ドーピングが両極電荷注入と再結合発光を促進したことを示している。さらに、低温 (<285 K) では電気化学ドーピングに由来する電流の遅延成分は強く抑制され、熱活性型の電流即時成分 (活性化エネルギー: 50–110 meV) が残った。この結果は、F8BT を介した正孔輸送が、接合を介した非弾性電子トンネリングよりも主要な電流経路であることを示唆している。さらに、F8BT は電極やナノギャップ上に部分的に堆積しているため、ナノギャップ上の F8BT に電流経路や再結合領域が形成される可能性が高い。以上より、本研究では、nano-LEC の発光が、ナノギャップ電極上に堆積された F8BT への両極電荷注入・再結合によるものと結論した。Nano-LEC は固定電極を用いた新しい横型ナノスケール発光素子として、分子スケール接合における EL 現象のさらなる理解に寄与する。また、発光トランジスタへの拡張、ホスト-ゲスト系の導入による単一分子発光素子への展開が期待できる。

第二に、本研究では発光分子を含まないナノギャップ電極からの発光現象を観測し、その機構を検討した。観測された発光は広い波長範囲を持ち、発光強度は電流に対して 1 より大きいべき乗に比例した。また、観測された発光は、熱活性型の電流に由来することが示唆された。よって、本素子から得られた発光は、上記の nano-LEC とは異なり金属のプラズマ化に起因するナノスケールの真空放電に基づくものであると結論付けた。最低の発光閾値電圧 (3V) は発光分子の光学ギャップに相当する電圧に近い。本機構は、電荷再結合や非弾性電子トンネルを介したエネルギー移動など、ほかの機構と競合する可能性がある。また、真空放電はナノギャップ電極の融解・変形・破損を伴うため、ナノギャップ電極を基盤とした分子スケール素子の本質的な不安定性を引き起こす。そのため、本結果は固定型ナノギャップ電極における EL 現象のさらなる理解の一助となるとともに、本機構の抑制は分子スケール素子の安定性向上の鍵となる。さらに本研究では、典型的な LEC とは異なる、発光性ポリマーとイオン液体を分離した素子構造において、ナノスケールの真空放電過程が抑制されることを示した。

6.2. 今後の展望

要約版では本節の公表は行わない。1年以内に全文公開予定。

謝辞

本論文は筆者が明治大学 理工学部 電気電子生命学科 電気電子工学専攻および同大学 大学院 理工学研究科 電気工学専攻、有機分子エレクトロニクス研究室（野口研）に在籍中の研究成果をまとめたものです。

同専攻の野口 裕教授には指導教官として本研究実施の機会を与えていただき、研究遂行および論文執筆にあたり終始ご指導いただきました。心より感謝申し上げます。

同専攻の勝俣 裕准教授、三浦 登准教授には本論文の副査を担当していただきました。細部にわたる丁寧なご指導・ご助言いただき、深く感謝いたします。

国立研究開発法人情報通信研究機構（NICT）の大友 明室長、上田 里永子研究技術員（研究実施当時）にはナノギャップ電極作製用基板をご用意いただきました。感謝申し上げます。

住友化学株式会社には本研究で使用した F8BT をご提供いただきました。感謝申し上げます。

本研究の推進に大きく貢献してくださった竹之内 喜成氏、佐藤 駿氏、馬部 柊麻氏、森井 大貴氏をはじめとし、充実した研究生活や学生生活を共に築き上げてくださった有機分子エレクトロニクス研究室の修了生、卒業生、在学中の皆様に感謝いたします。

有機デバイス・物性院生研究会 第 16 回幹事会メンバーをはじめとする関係者の皆様とは、学会やセミナーでの活発な議論やプライベートでの交流ができ、公私ともに大変有意義な時間を過ごすことができました。感謝いたします。

最後に、これまで経済的・精神的に大きく支えてくださった家族に心より感謝いたします。

参考文献

1. Das, S., Chen, A., & Marinella, M. (2021). Beyond CMOS. *2021 IEEE International Roadmap for Devices and Systems Outbriefs*, 1–129. <https://doi.org/10.1109/IRDS54852.2021.00011>
2. Marquardt, C. W., Grunder, S., Błazczyk, A., Dehm, S., Hennrich, F., Löhneysen, H. v., Mayor, M., & Krupke, R. (2010). Electroluminescence from a single nanotube–molecule–nanotube junction. *Nature Nanotechnology*, *5*(12), 863–867. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.230>
3. Nothhaft, M., Höhla, S., Jelezko, F., Frühauf, N., Pflaum, J., & Wrachtrup, J. (2012). Electrically driven photon antibunching from a single molecule at room temperature. *Nature Communications*, *3*(1), 628. <https://doi.org/10.1038/ncomms1637>
4. Honmou, Y., Hirata, S., Komiyama, H., Hiyoshi, J., Kawauchi, S., Iyoda, T., & Vacha, M. (2014). Single-molecule electroluminescence and photoluminescence of polyfluorene unveils the photophysics behind the green emission band. *Nature Communications*, *5*(1), 4666. <https://doi.org/10.1038/ncomms5666>
5. Galperin, M., & Nitzan, A. (2012). Molecular optoelectronics: the interaction of molecular conduction junctions with light. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *14*(26), 9421. <https://doi.org/10.1039/c2cp40636e>
6. 筒井 哲夫, 安田 剛 (2023). *有機ELのデバイス物理*. 丸善出版, 362p. ISBN 978-4-621-30865-3
7. Knupfer, M. (2003). Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A*, *77*(5), 623–626. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2182-9>
8. Hong, G., Gan, X., Leonhardt, C., Zhang, Z., Seibert, J., Busch, J. M., & Bräse, S. (2021). A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Advanced Materials*, *33*(9), 2005630. <https://doi.org/10.1002/adma.202005630>
9. Qiu, X. H., Nazin, G. v., & Ho, W. (2003). Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. *Science*, *299*(5606), 542–546. <https://doi.org/10.1126/science.1078675>
10. Čavar, E., Blüm, M.-C., Pivetta, M., Pathey, F., Chergui, M., & Schneider, W.-D. (2005). Fluorescence and Phosphorescence from Individual C₆₀ Molecules Excited by Local Electron Tunneling. *Physical Review Letters*, *95*(19), 196102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.196102>
11. Wu, S. W., Nazin, G. v., & Ho, W. (2008). Intramolecular photon emission from a single molecule in a scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, *77*(20), 205430. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205430>
12. Chen, C., Chu, P., Bobisch, C. A., Mills, D. L., & Ho, W. (2010). Viewing the Interior of a Single Molecule: Vibronically Resolved Photon Imaging at Submolecular Resolution. *Physical Review Letters*, *105*(21), 217402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.217402>
13. Dong, Z. C., Zhang, X. L., Gao, H. Y., Luo, Y., Zhang, C., Chen, L. G., Zhang, R., Tao, X., Zhang, Y., Yang, J. L., & Hou, J. G. (2010). Generation of molecular hot electroluminescence by resonant nanocavity plasmons. *Nature Photonics*, *4*(1), 50–54. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.257>

14. Imada, H., Miwa, K., Jung, J., Shimizu, T. K., Yamamoto, N., & Kim, Y. (2015). Atomic-scale luminescence measurement and theoretical analysis unveiling electron energy dissipation at a *p*-type GaAs(110) surface. *Nanotechnology*, 26(36), 365402. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/36/365402>
15. Zhang, Y., Luo, Y., Zhang, Y., Yu, Y.-J., Kuang, Y.-M., Zhang, L., Meng, Q.-S., Luo, Y., Yang, J.-L., Dong, Z.-C., & Hou, J. G. (2016). Visualizing coherent intermolecular dipole–dipole coupling in real space. *Nature*, 531(7596), 623–627. <https://doi.org/10.1038/nature17428>
16. Imada, H., Miwa, K., Imai-Imada, M., Kawahara, S., Kimura, K., & Kim, Y. (2016). Real-space investigation of energy transfer in heterogeneous molecular dimers. *Nature*, 538(7625), 364–367. <https://doi.org/10.1038/nature19765>
17. Zhang, Y., Meng, Q.-S., Zhang, L., Luo, Y., Yu, Y.-J., Yang, B., Zhang, Y., Esteban, R., Aizpurua, J., Luo, Y., Yang, J.-L., Dong, Z.-C., & Hou, J. G. (2017). Sub-nanometre control of the coherent interaction between a single molecule and a plasmonic nanocavity. *Nature Communications*, 8(1), 15225. <https://doi.org/10.1038/ncomms15225>
18. Doppagne, B., Chong, M. C., Lorchat, E., Berciaud, S., Romeo, M., Bulou, H., Boeglin, A., Scheurer, F., & Schull, G. (2017). Vibronic Spectroscopy with Submolecular Resolution from STM-Induced Electroluminescence. *Physical Review Letters*, 118(12), 127401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.127401>
19. Zhang, L., Yu, Y.-J., Chen, L.-G., Luo, Y., Yang, B., Kong, F.-F., Chen, G., Zhang, Y., Zhang, Q., Luo, Y., Yang, J.-L., Dong, Z.-C., & Hou, J. G. (2017). Electrically driven single-photon emission from an isolated single molecule. *Nature Communications*, 8(1), 580. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00681-7>
20. Kimura, K., Miwa, K., Imada, H., Imai-Imada, M., Kawahara, S., Takeya, J., Kawai, M., Galperin, M., & Kim, Y. (2019). Selective triplet exciton formation in a single molecule. *Nature*, 570(7760), 210–213. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1284-2>
21. Miwa, K., Imada, H., Imai-Imada, M., Kimura, K., Galperin, M., & Kim, Y. (2019). Many-Body State Description of Single-Molecule Electroluminescence Driven by a Scanning Tunneling Microscope. *Nano Letters*, 19(5), 2803–2811. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b04484>
22. Chen, G., Luo, Y., Gao, H., Jiang, J., Yu, Y., Zhang, L., Zhang, Y., Li, X., Zhang, Z., & Dong, Z. (2019). Spin-Triplet-Mediated Up-Conversion and Crossover Behavior in Single-Molecule Electroluminescence. *Physical Review Letters*, 122(17), 177401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.177401>
23. Gimzewski, J. K., Reihl, B., Coombs, J. H., & Schlittler, R. R. (1988). Photon emission with the scanning tunneling microscope. *Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter*, 72(4), 497–501. <https://doi.org/10.1007/BF01314531>
24. Johansson, P., & Monreal, R. (1991). Theory for photon emission from a scanning tunneling microscope. *Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter*, 84(2), 269–275. <https://doi.org/10.1007/BF01313548>
25. Berndt, R., Gimzewski, J. K., & Johansson, P. (1991). Inelastic tunneling excitation of tip-induced plasmon modes on noble-metal surfaces. *Physical Review Letters*, 67(27), 3796–3799. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.3796>

26. Berndt, R., Gaisch, R., Gimzewski, J. K., Reihl, B., Schlittler, R. R., Schneider, W. D., & Tschudy, M. (1993). Photon Emission at Molecular Resolution Induced by a Scanning Tunneling Microscope. *Science*, 262(5138), 1425–1427. <https://doi.org/10.1126/science.262.5138.1425>
27. Berndt, R., Gaisch, R., Schneider, W. D., Gimzewski, J. K., Reihl, B., Schlittler, R. R., & Tschudy, M. (1995). Atomic Resolution in Photon Emission Induced by a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*, 74(1), 102–105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.102>
28. Downes, A., Taylor, M. E., & Welland, M. E. (1998). Two-sphere model of photon emission from the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, 57(11), 6706–6714. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.6706>
29. Nazin, G. v., Qiu, X. H., & Ho, W. (2003). Atomic Engineering of Photon Emission with a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*, 90(21), 216110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.216110>
30. Bharadwaj, P., Bouhelier, A., & Novotny, L. (2011). Electrical Excitation of Surface Plasmons. *Physical Review Letters*, 106(22), 226802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.226802>
31. le Moal, E., Marguet, S., Rogez, B., Mukherjee, S., dos Santos, P., Boer-Duchemin, E., Comtet, G., & Dujardin, G. (2013). An Electrically Excited Nanoscale Light Source with Active Angular Control of the Emitted Light. *Nano Letters*, 13(9), 4198–4205. <https://doi.org/10.1021/nl401874m>
32. Martínez-Blanco, J., & Fölsch, S. (2015). Light emission from Ag(111) driven by inelastic tunneling in the field emission regime. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(25), 255008. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/25/255008>
33. Chong, M. C., Reece, G., Bulou, H., Boeglin, A., Scheurer, F., Mathevet, F., & Schull, G. (2016). Narrow-Line Single-Molecule Transducer between Electronic Circuits and Surface Plasmons. *Physical Review Letters*, 116(3), 036802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.036802>
34. Kröger, J., Doppagne, B., Scheurer, F., & Schull, G. (2018). Fano Description of Single-Hydrocarbon Fluorescence Excited by a Scanning Tunneling Microscope. *Nano Letters*, 18(6), 3407–3413. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00304>
35. Yamamoto, H., Wilkinson, J., Long, J. P., Bussman, K., Christodoulides, J. A., & Kafafi, Z. H. (2005). Nanoscale Organic Light-Emitting Diodes. *Nano Letters*, 5(12), 2485–2488. <https://doi.org/10.1021/nl051811+>
36. Price, S. P., Henzie, J., & Odom, T. W. (2007). Addressable, Large-Area Nanoscale Organic Light-Emitting Diodes. *Small*, 3(3), 372–374. <https://doi.org/10.1002/sml.200600628>
37. Semple, J., Georgiadou, D. G., Wyatt-Moon, G., Yoon, M., Seikhan, A., Yengel, E., Rossbauer, S., Bottacchi, F., McLachlan, M. A., Bradley, D. D. C., & Anthopoulos, T. D. (2018). Large-area plastic nanogap electronics enabled by adhesion lithography. *Npj Flexible Electronics*, 2(1), 18. <https://doi.org/10.1038/s41528-018-0031-3>
38. Wyatt-Moon, G., Georgiadou, D. G., Zoladek-Lemanczyk, A., Castro, F. A., & Anthopoulos, T. D. (2018). Flexible nanogap polymer light-emitting diodes fabricated via adhesion lithography (a-Lith). *Journal of Physics: Materials*, 1(1), 01LT01. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/aadd57>

39. Neutens, P., Lagae, L., Borghs, G., & van Dorpe, P. (2010). Electrical Excitation of Confined Surface Plasmon Polaritons in Metallic Slot Waveguides. *Nano Letters*, *10*(4), 1429–1432.
<https://doi.org/10.1021/nl1003416>
40. Prangma, J. C., Kern, J., Knapp, A. G., Grossmann, S., Emmerling, M., Kamp, M., & Hecht, B. (2012). Electrically Connected Resonant Optical Antennas. *Nano Letters*, *12*(8), 3915–3919.
<https://doi.org/10.1021/nl3007374>
41. Rai, P., Hartmann, N., Berthelot, J., Arocas, J., Colas des Francs, G., Hartschuh, A., & Bouhelier, A. (2013). Electrical Excitation of Surface Plasmons by an Individual Carbon Nanotube Transistor. *Physical Review Letters*, *111*(2), 026804. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.026804>
42. Buret, M., Uskov, A. v., Dellinger, J., Cazier, N., Mennemanteuil, M.-M., Berthelot, J., Smetanin, I. v., Protsenko, I. E., Colas-des-Francs, G., & Bouhelier, A. (2015). Spontaneous Hot-Electron Light Emission from Electron-Fed Optical Antennas. *Nano Letters*, *15*(9), 5811–5818.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01861>
43. Kern, J., Kullock, R., Prangma, J., Emmerling, M., Kamp, M., & Hecht, B. (2015). Electrically driven optical antennas. *Nature Photonics*, *9*(9), 582–586. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.141>
44. Cazier, N., Buret, M., Uskov, A. v., Markey, L., Arocas, J., Colas Des Francs, G., & Bouhelier, A. (2016). Electrical excitation of waveguided surface plasmons by a light-emitting tunneling optical gap antenna. *Optics Express*, *24*(4), 3873. <https://doi.org/10.1364/OE.24.003873>
45. Ivashenko, O., Bergren, A. J., & McCreery, R. L. (2016). Light Emission as a Probe of Energy Losses in Molecular Junctions. *Journal of the American Chemical Society*, *138*(3), 722–725.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5b10018>
46. Gurunaryanan, S. P., Verellen, N., Zharinov, V. S., James Shirley, F., Moshchalkov, V. v., Heyns, M., van de Vondel, J., Radu, I. P., & van Dorpe, P. (2017). Electrically Driven Unidirectional Optical Nanoantennas. *Nano Letters*, *17*(12), 7433–7439. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03312>
47. Du, W., Wang, T., Chu, H.-S., & Nijhuis, C. A. (2017). Highly efficient on-chip direct electronic–plasmonic transducers. *Nature Photonics*, *11*(10), 623–627. <https://doi.org/10.1038/s41566-017-0003-5>
48. Qian, H., Hsu, S.-W., Gurunatha, K., Riley, C. T., Zhao, J., Lu, D., Tao, A. R., & Liu, Z. (2018). Efficient light generation from enhanced inelastic electron tunnelling. *Nature Photonics*, *12*(8), 485–488.
<https://doi.org/10.1038/s41566-018-0216-2>
49. Wang, T., Du, W., Tomczak, N., Wang, L., & Nijhuis, C. A. (2019). In Operando Characterization and Control over Intermittent Light Emission from Molecular Tunnel Junctions via Molecular Backbone Rigidity. *Advanced Science*, *6*(20), 1900390. <https://doi.org/10.1002/advs.201900390>
50. Qin, J., Liu, Y., Luo, H., Jiang, Z., Cai, W., & Wang, L. (2019). Tunable Light Emission by Electrically Excited Plasmonic Antenna. *ACS Photonics*, *6*(10), 2392–2396.
<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00954>
51. He, X., Tang, J., Hu, H., Shi, J., Guan, Z., Zhang, S., & Xu, H. (2019). Electrically Driven Optical Antennas Based on Template Dielectrophoretic Trapping. *ACS Nano*, *13*(12), 14041–14047.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06376>

52. Wang, F., Hoang, T. X., Chu, H., & Nijhuis, C. A. (2022). Spatial Control over Stable Light-Emission from AC-Driven CMOS-Compatible Quantum Mechanical Tunnel Junctions. *Laser & Photonics Reviews*, 16(5), 2100419. <https://doi.org/10.1002/lpor.202100419>
53. Peschot, A., Poulain, C., Sibuet, H., Souchon, F., Bonifaci, N., & Lesaint, O. (2013). Spectroscopic analysis of material transfer phenomena in MEMS switches. *2013 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, ME.3.1-ME.3.5. <https://doi.org/10.1109/IRPS.2013.6532091>
54. Peschot, A., Poulain, C., Bonifaci, N., & Lesaint, O. (2015). Electrical breakdown voltage in micro- and submicrometer contact gaps (100nm - 10µm) in air and nitrogen. *2015 IEEE 61st Holm Conference on Electrical Contacts (Holm)*, 2015-December, 280–286. <https://doi.org/10.1109/HOLM.2015.7355110>
55. Meng, G., Cheng, Y., Gao, X., Wang, K., Dong, C., & Zhu, B. (2018). In-situ optical observation of dynamic breakdown process across microgaps at atmospheric pressure. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 25(4), 1502–1507. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2018.007017>
56. Meng, G., Gao, X., Loveless, A. M., Dong, C., Zhang, D., Wang, K., Zhu, B., Cheng, Y., & Garner, A. L. (2018). Demonstration of field emission driven microscale gas breakdown for pulsed voltages using *in-situ* optical imaging. *Physics of Plasmas*, 25(8), 082116. <https://doi.org/10.1063/1.5046335>
57. Asri, M. I. A., Hasan, Md. N., Fuaad, M. R. A., Yunus, Y. Md., & Ali, M. S. M. (2021). MEMS Gas Sensors: A Review. *IEEE Sensors Journal*, 21(17), 18381–18397. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3091854>
58. Rodrigues, F., Abdollahzadehsangroudi, M., Nunes-Pereira, J., & Páscoa, J. (2022). Recent Developments on Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Actuators for Icing Mitigation. *Actuators*, 12(1), 5. <https://doi.org/10.3390/act12010005>
59. Hayashi, C. (2009). From Imported Scientific Vacuum Technology to the Evolution of Vacuum Industry in Japan (a Historical Review). *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 52(6), 303–312. <https://doi.org/10.3131/jvsj2.52.303>
60. Paschen, F. (1889). Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz. *Annalen Der Physik*, 273(5), 69–96. <https://doi.org/10.1002/andp.18892730505>
61. Torres, J.-M., & Dhariwal, R. S. (1999). Electric field breakdown at micrometre separations. *Nanotechnology*, 10(1), 102–107. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/10/1/020>
62. Slade, P. G., & Taylor, E. D. (2002). Electrical breakdown in atmospheric air between closely spaced (0.2 µm–40 µm) electrical contacts. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 25(3), 390–396. <https://doi.org/10.1109/TCAPT.2002.804615>
63. Hirata, Y., Ozaki, K., Ikeda, U., & Mizoshiro, M. (2007). Field emission current and vacuum breakdown by a pointed cathode. *Thin Solid Films*, 515(9), 4247–4250. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.02.085>
64. Meng, G., Cheng, Y., Wu, K., & Chen, L. (2014). Electrical characteristics of nanometer gaps in vacuum under direct voltage. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 21(4), 1950–1956. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2014.004376>

65. Peschot, A., Bonifaci, N., Lesaint, O., Valadares, C., & Poulain, C. (2014). Deviations from the Paschen's law at short gap distances from 100 nm to 10 μ m in air and nitrogen. *Applied Physics Letters*, 105(12), 123109. <https://doi.org/10.1063/1.4895630>
66. Radmilović-Radjenović, M., & Radjenović, B. (2008). An analytical relation describing the dramatic reduction of the breakdown voltage for the microgap devices. *EPL (Europhysics Letters)*, 83(2), 25001. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/83/25001>
67. Garner, A. L., Loveless, A. M., Dahal, J. N., & Venkatraman, A. (2020). A Tutorial on Theoretical and Computational Techniques for Gas Breakdown in Microscale Gaps. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 48(4), 808–824. <https://doi.org/10.1109/TPS.2020.2979707>
68. Fu, Y., Zhang, P., Verboncoeur, J. P., & Wang, X. (2020). Electrical breakdown from macro to micro/nano scales: a tutorial and a review of the state of the art. *Plasma Research Express*, 2(1), 013001. <https://doi.org/10.1088/2516-1067/ab6c84>
69. Hourdakis, E., Simonds, B. J., & Zimmerman, N. M. (2006). Submicron gap capacitor for measurement of breakdown voltage in air. *Review of Scientific Instruments*, 77(3), 034702. <https://doi.org/10.1063/1.2185149>
70. Loveless, A. M., & Garner, A. L. (2016). Scaling laws for gas breakdown for nanoscale to microscale gaps at atmospheric pressure. *Applied Physics Letters*, 108(23), 234103. <https://doi.org/10.1063/1.4953202>
71. Wang, H., Brayfield, R. S., Loveless, A. M., Darr, A. M., & Garner, A. L. (2022). Experimental study of gas breakdown and electron emission in nanoscale gaps at atmospheric pressure. *Applied Physics Letters*, 120(12), 124103. <https://doi.org/10.1063/5.0086073>
72. Brown, R. H., & Twiss, R. Q. (1956). The Question of Correlation between Photons in Coherent Light Rays. *Nature*, 178(4548), 1447–1448. <https://doi.org/10.1038/1781447a0>
73. Brown, R. H., & Twiss, R. Q. (1956). Correlation between Photons in two Coherent Beams of Light. *Nature*, 177(4497), 27–29. <https://www.nature.com/articles/1781447a0>
74. Sze, M. S., & Ng, Kwok K. (2007). *Physics of Semiconductor Devices Third Edition*. Wiley-Interscience, p. 815. ISBN 978-0-471-14323-9
75. Imai, T. (1964). Electron Tunneling and its Application. *Oyo Buturi*, 33(7), 433–443. <https://doi.org/https://doi.org/10.11470/oubutsu1932.33.433>
76. Huisman, E. H., Guédon, C. M., van Wees, B. J., & van der Molen, S. J. (2009). Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy. *Nano Letters*, 9(11), 3909–3913. <https://doi.org/10.1021/nl9021094>
77. Arkhipov, V. I., Emelianova, E. v., Tak, Y. H., & Bäessler, H. (1998). Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, 84(2), 848–856. <https://doi.org/10.1063/1.368146>
78. Bäessler, H. (1993). Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. *Physica Status Solidi (b)*, 175(1), 15–56. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221750102>
79. Dacuña, J., & Salleo, A. (2011). Modeling space-charge-limited currents in organic semiconductors: Extracting trap density and mobility. *Physical Review B*, 84(19), 195209. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.195209>

80. Tang, C. W., & VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12), 913–915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>
81. van Slyke, S. A., Chen, C. H., & Tang, C. W. (1996). Organic electroluminescent devices with improved stability. *Applied Physics Letters*, 69(15), 2160–2162. <https://doi.org/10.1063/1.117151>
82. 安達千波矢 (2012). *有機半導体のデバイス物性*. 講談社, p. 306. ISBN 978-4-06-154354-6
83. Shi, J., & Tang, C. W. (1997). Doped organic electroluminescent devices with improved stability. *Applied Physics Letters*, 70(13), 1665–1667. <https://doi.org/10.1063/1.118664>
84. Inokuchi, H. (2006). The discovery of organic semiconductors. Its light and shadow. *Organic Electronics*, 7(2), 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2005.12.007>
85. Sasabe, H., & Kido, J. (2013). Recent Progress in Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013(34), 7653–7663. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201300544>
86. Yang, Z., Mao, Z., Xie, Z., Zhang, Y., Liu, S., Zhao, J., Xu, J., Chi, Z., & Aldred, M. P. (2017). Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chemical Society Reviews*, 46(3), 915–1016. <https://doi.org/10.1039/C6CS00368K>
87. Pei, Q., Yu, G., Zhang, C., Yang, Y., & Heeger, A. J. (1995). Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells. *Science*, 269(5227), 1086–1088. <https://doi.org/10.1126/science.269.5227.1086>
88. Pei, Q., Yang, Y., Yu, G., Zhang, C., & Heeger, A. J. (1996). Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: In Situ Formation of a Light-Emitting p–n Junction. *Journal of the American Chemical Society*, 118(16), 3922–3929. <https://doi.org/10.1021/ja953695q>
89. Pei, Q., & Heeger, A. J. (2008). Operating mechanism of light-emitting electrochemical cells. *Nature Materials*, 7(3), 167–167. <https://doi.org/10.1038/nmat2128>
90. Gao, J., Li, Y., Yu, G., & Heeger, A. J. (1999). Polymer light-emitting electrochemical cells with frozen junctions. *Journal of Applied Physics*, 86(8), 4594–4599. <https://doi.org/10.1063/1.371408>
91. Iwakiri, H., Watanabe, H., & Noguchi, Y. (2021). Investigating Bulk-to-Interface Doping Relaxation in Light-Emitting Electrochemical Cells via Displacement Current Measurements. *ACS Applied Electronic Materials*, 3(5), 2355–2361. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00237>
92. Sakanoue, T., Li, J., Tanaka, H., Ito, R., Ono, S., Kuroda, S., & Takenobu, T. (2017). High Current Injection into Dynamic p–n Homojunction in Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells. *Advanced Materials*, 29(18). <https://doi.org/10.1002/adma.201606392>
93. Marcilla, R., Mecerreyes, D., Winroth, G., Brovelli, S., del Mar Rodriguez Yebra, M., & Cacialli, F. (2010). Light-emitting electrochemical cells using polymeric ionic liquid/polyfluorene blends as luminescent material. *Applied Physics Letters*, 96(4), 043308. <https://doi.org/10.1063/1.3279155>
94. Sandström, A., Asadpoordarvish, A., Enevold, J., & Edman, L. (2014). Spraying Light: Ambient-Air Fabrication of Large-Area Emissive Devices on Complex-Shaped Surfaces. *Advanced Materials*, 26(29), 4975–4980. <https://doi.org/10.1002/adma.201401286>
95. Zhang, Z., Guo, K., Li, Y., Li, X., Guan, G., Li, H., Luo, Y., Zhao, F., Zhang, Q., Wei, B., Pei, Q., & Peng, H. (2015). A colour-tunable, weavable fibre-shaped polymer light-emitting electrochemical cell. *Nature Photonics*, 9(4), 233–238. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.37>

96. Liang, J., Li, L., Niu, X., Yu, Z., & Pei, Q. (2013). Elastomeric polymer light-emitting devices and displays. *Nature Photonics*, 7(10), 817–824. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.242>
97. Liu, J., Wang, J., Zhang, Z., Molina-Lopez, F., Wang, G.-J. N., Schroeder, B. C., Yan, X., Zeng, Y., Zhao, O., Tran, H., Lei, T., Lu, Y., Wang, Y.-X., Tok, J. B.-H., Dauskardt, R., Chung, J. W., Yun, Y., & Bao, Z. (2020). Fully stretchable active-matrix organic light-emitting electrochemical cell array. *Nature Communications*, 11(1), 3362. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17084-w>
98. Fresta, E., & Costa, R. D. (2020). Advances and Challenges in White Light-Emitting Electrochemical Cells. *Advanced Functional Materials*, 30(33), 1908176. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908176>
99. Tang, S., & Edman, L. (2016). Light-Emitting Electrochemical Cells: A Review on Recent Progress. *Topics in Current Chemistry*, 374(4), 40. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0040-4>
100. deMello, J. C., Tessler, N., Graham, S. C., & Friend, R. H. (1998). Ionic space-charge effects in polymer light-emitting diodes. *Physical Review B*, 57(20), 12951–12963. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.12951>
101. deMello, J. C., Halls, J. J. M., Graham, S. C., Tessler, N., & Friend, R. H. (2000). Electric Field Distribution in Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells. *Physical Review Letters*, 85(2), 421–424. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.421>
102. Leger, J. M., Carter, S. A., & Ruhstaller, B. (2005). Recombination profiles in poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] light-emitting electrochemical cells. *Journal of Applied Physics*, 98(12), 124907. <https://doi.org/10.1063/1.2149162>
103. van Reenen, S., Matyba, P., Dzwilewski, A., Janssen, R. A. J., Edman, L., & Kemerink, M. (2010). A Unifying Model for the Operation of Light-Emitting Electrochemical Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(39), 13776–13781. <https://doi.org/10.1021/ja1045555>
104. Rodovsky, D. B., Reid, O. G., Pingree, L. S. C., & Ginger, D. S. (2010). Concerted Emission and Local Potentiometry of Light-Emitting Electrochemical Cells. *ACS Nano*, 4(5), 2673–2680. <https://doi.org/10.1021/nn1003315>
105. Matsuki, K., Pu, J., & Takenobu, T. (2020). Recent Progress on Light-Emitting Electrochemical Cells with Nonpolymeric Materials. *Advanced Functional Materials*, 30(33), 1908641. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908641>
106. Tang, S., Tan, W.-Y., Zhu, X.-H., & Edman, L. (2013). Small-molecule light-emitting electrochemical cells: evidence for in situ electrochemical doping and functional operation. *Chemical Communications*, 49(43), 4926. <https://doi.org/10.1039/c3cc40942b>
107. He, Q., Huang, H., Sun, Q., Lin, H., Yang, J., & Bai, F. (2004). A novel hyperbranched conjugated polymer for light emitting devices. *Polymers for Advanced Technologies*, 15(1–2), 43–47. <https://doi.org/10.1002/pat.452>
108. Lee, J. K., Yoo, D. S., Handy, E. S., & Rubner, M. F. (1996). Thin film light emitting devices from an electroluminescent ruthenium complex. *Applied Physics Letters*, 69(12), 1686–1688. <https://doi.org/10.1063/1.117028>

109. Slinker, J., Bernards, D., Houston, P. L., Abruña, H. D., Bernhard, S., & Malliaras, G. G. (2003). Solid-state electroluminescent devices based on transition metal complexes. *Chem. Commun.*, 3(19), 2392–2399. <https://doi.org/10.1039/B304265K>
110. Costa, R. D., Ortí, E., Bolink, H. J., Monti, F., Accorsi, G., & Armaroli, N. (2012). Luminescent Ionic Transition-Metal Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(33), 8178–8211. <https://doi.org/10.1002/anie.201201471>
111. Gets, D., Alahbakhshi, M., Mishra, A., Haroldson, R., Papadimitratos, A., Ishteev, A., Saranin, D., Anoshkin, S., Pushkarev, A., Danilovskiy, E., Makarov, S., Slinker, J. D., & Zakhidov, A. A. (2021). Reconfigurable Perovskite LEC: Effects of Ionic Additives and Dual Function Devices. *Advanced Optical Materials*, 9(3), 2001715. <https://doi.org/10.1002/adom.202001715>
112. Matsuki, K., Sakanoue, T., Yomogida, Y., Hotta, S., & Takenobu, T. (2018). Light emission from organic single crystals operated by electrolyte doping. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(3S2), 03EF02. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.03EF02>
113. Hirai, T., Sakanoue, T., & Takenobu, T. (2018). GaN light-emitting device based on ionic liquid electrolyte. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(6S1), 06HE05. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.06HE05>
114. Qian, G., Lin, Y., Wantz, G., Davis, A. R., Carter, K. R., & Watkins, J. J. (2014). Saturated and Multi-Colored Electroluminescence from Quantum Dots Based Light Emitting Electrochemical Cells. *Advanced Functional Materials*, 24(28), 4484–4490. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400167>
115. Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, 7(11), 699–712. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>
116. Higo, M. (2001). Inelastic electron tunneling spectroscopy: Spectroscopy using a phenomenon of electron tunneling (Review). *BUNSEKI KAGAKU*, 50(10), 637–678. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.50.637>
117. Masson, J.-F. (2020). Portable and field-deployed surface plasmon resonance and plasmonic sensors. *The Analyst*, 145(11), 3776–3800. <https://doi.org/10.1039/D0AN00316F>
118. Peters, P.-J., Xu, F., Kaasbjerg, K., Rastelli, G., Belzig, W., & Berndt, R. (2017). Quantum Coherent Multielectron Processes in an Atomic Scale Contact. *Physical Review Letters*, 119(6), 066803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.066803>
119. Cui, L., Zhu, Y., Abbasi, M., Ahmadivand, A., Gerislioglu, B., Nordlander, P., & Natelson, D. (2020). Electrically Driven Hot-Carrier Generation and Above-Threshold Light Emission in Plasmonic Tunnel Junctions. *Nano Letters*, 20(8), 6067–6075. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02121>
120. Downes, A., Dumas, P., & Welland, M. E. (2002). Measurement of high electron temperatures in single atom metal point contacts by light emission. *Applied Physics Letters*, 81(7), 1252–1254. <https://doi.org/10.1063/1.1497188>
121. Martini, L. M., Lovascio, S., Dilecce, G., & Tosi, P. (2018). Time-Resolved CO₂ Dissociation in a Nanosecond Pulsed Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 38(4), 707–718. <https://doi.org/10.1007/s11090-018-9893-3>

122. Jiang, W., Tang, J., Wang, Y., Zhao, W., & Duan, Y. (2014). Characterization of argon direct-current glow discharge with a longitudinal electric field applied at ambient air. *Scientific Reports*, 4(1), 6323. <https://doi.org/10.1038/srep06323>
123. Townsend, J. S. (1900). The Conductivity produced in Gases by the Motion of Negatively-charged Ions. *Nature*, 62(1606), 340–341. <https://doi.org/10.1038/062340b0>
124. Kobayashi, S. (2013). Electrical Breakdown Phenomena in Vacuum—Breakdown Characteristics of Vacuum Gaps—. *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 56(12), 477–484. <https://doi.org/10.3131/jvsj2.56.477>
125. Sugimura, H. (2010). Self-assembled Molecular Film. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, 61(2), 208. <https://doi.org/10.4139/sfj.61.208>
126. Dolan, G. J. (1977). Offset masks for lift-off photoprocessing. *Applied Physics Letters*, 31(5), 337–339. <https://doi.org/10.1063/1.89690>
127. Umeno, A., & Hirakawa, K. (2005). Fabrication of atomic-scale gold junctions by electrochemical plating using a common medical liquid. *Applied Physics Letters*, 86(14), 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.1897444>
128. Yasutake, Y., Kono, K., Kanehara, M., Teranishi, T., Buitelaar, M. R., Smith, C. G., & Majima, Y. (2007). Simultaneous fabrication of nanogap gold electrodes by electroless gold plating using a common medical liquid. *Applied Physics Letters*, 91(20), 203107. <https://doi.org/10.1063/1.2805035>
129. Han, G., Weber, D., Neubrech, F., Yamada, I., Mitome, M., Bando, Y., Pucci, A., & Nagao, T. (2011). Infrared spectroscopic and electron microscopic characterization of gold nanogap structure fabricated by focused ion beam. *Nanotechnology*, 22(27), 275202. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/27/275202>
130. Park, H., Lim, A. K. L., Alivisatos, A. P., Park, J., & McEuen, P. L. (1999). Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Applied Physics Letters*, 75(2), 301–303. <https://doi.org/10.1063/1.124354>
131. Noguchi, Y., Nagase, T., Kubota, T., Kamikado, T., & Mashiko, S. (2006). Fabrication of Au–molecule–Au junctions using electromigration method. *Thin Solid Films*, 499(1–2), 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.06.078>
132. Yamamoto, M., Azuma, Y., Sakamoto, M., Teranishi, T., Ishii, H., Majima, Y., & Noguchi, Y. (2017). Molecular floating-gate single-electron transistor. *Scientific Reports*, 7(1), 1589. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01578-7>
133. Chu, J.-Y., Hsu, W.-S., Liu, W.-R., Lin, H.-M., Cheng, H.-M., & Lin, L.-J. (2012). A Novel Inspection for Deformation Phenomenon of Reduced-graphene Oxide via Quantitative Nano-mechanical Atomic Force Microscopy. *Procedia Engineering*, 36, 571–577. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.03.083>
134. Kwaśniewska, A., Świetlicki, M., Prószyński, A., & Gładyszewski, G. (2021). The Quantitative Nanomechanical Mapping of Starch/Kaolin Film Surfaces by Peak Force AFM. *Polymers*, 13(2), 244. <https://doi.org/10.3390/polym13020244>
135. Zhang, S., Weng, Y., & Ma, C. (2021). Quantitative Nanomechanical Mapping of Polyolefin Elastomer at Nanoscale with Atomic Force Microscopy. *Nanoscale Research Letters*, 16(1), 113. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03568-1>

136. Choi, K. H., Ali, A., & Jo, J. (2013). Randomly oriented graphene flakes film fabrication from graphite dispersed in N-methyl-pyrrolidone by using electrohydrodynamic atomization technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(12), 4893–4900. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1494-6>
137. Huang, C.-Y., & Lai, J.-H. (2016). Efficient polymer light-emitting diodes with ZnO nanoparticles and interpretation of observed sub-bandgap turn-on phenomenon. *Organic Electronics*, 32, 244–249. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.02.031>
138. del Sesto, R. E., Corley, C., Robertson, A., & Wilkes, J. S. (2005). Tetraalkylphosphonium-based ionic liquids. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690(10), 2536–2542. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.09.060>
139. Miskovsky, N. M., Park, S. H., He, J., & Cutler, P. H. (1993). Energy exchange processes in field emission from atomically sharp metallic emitters. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 11(2), 366–370. <https://doi.org/10.1116/1.586685>
140. Houck, A. A., Labaziewicz, J., Chan, E. K., Folk, J. A., & Chuang, I. L. (2005). Kondo Effect in Electromigrated Gold Break Junctions. *Nano Letters*, 5(9), 1685–1688. <https://doi.org/10.1021/nl050799i>
141. Gonzalez, J. I., Lee, T.-H., Barnes, M. D., Antoku, Y., & Dickson, R. M. (2004). Quantum Mechanical Single-Gold-Nanocluster Electroluminescent Light Source at Room Temperature. *Physical Review Letters*, 93(14), 147402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.147402>

研究業績

学術論文（査読あり）

1. **Yonemoto, R.**, Ueda, R., Otomo, A., & Noguchi, Y. (2023). Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Nanogap Electrodes. *Nano Letters*, 23(16), 7493–7499. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c02001>
2. **Yonemoto, R.**, Babe, T., Ueda, R., Otomo, A., & Noguchi, Y. (2022). Electrically induced light emission via nanoscale vacuum discharge in nanogap electrodes without luminescent molecules. *Journal of Applied Physics*, 132(17), 174303. <https://doi.org/10.1063/5.0102395>

学会・セミナー発表

国際会議（筆頭）

1. **Yonemoto, R.**, Babe, T., Ueda, R., Otomo, A., & Noguchi, Y. (July 2022). Electrically induced light emission at nanogap electrodes with insulating and non-luminescent polymer materials. *International Conference on Synthetic Metals 2022 (ICSM 2022)*, P165, University of Glasgow (Glasgow, the UK).
2. **Yonemoto, R.**, Babe, T., Ueda, R., Otomo, A., & Noguchi, Y. (August 2021). Electrically induced light emission at nanogap electrodes with semiconducting polymer materials. *2021 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2021)*, PB1-01, Online.

国内会議（筆頭）

1. **米本了**, 上田里永子, 大友明, 野口裕 (2024年3月). ナノギャップ電気化学発光セルにおける電気光学特性のゲート電圧変調. 第71回応用物理学会春季学術講演会, 23p-1BB-10, 東京都市大学 (東京).
2. **米本了**, 上田里永子, 大友明, 野口裕 (2023年3月). ナノギャップ電気化学発光セルの作製条件の検討と電気光学特性. 第70回応用物理学会春季学術講演会, 15p-B508-14, 上智大学 (東京).
3. **米本了**, 馬部 柊麻, 上田里永子, 大友明, 野口裕 (2021年9月). 高分子材料を堆積したナノギャップ電極における電気励起発光現象の解析. 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 12a-N302-7, オンライン.
4. **米本了**, 上田里永子, 大友明, 野口裕 (2020年12月). 電流励起ナノギャップ素子の作製と電気・光学特性. 薄膜材料デバイス研究会 第17回研究集会「薄膜デバイスの原点」, 6p-P25, オンライン.

5. 米本了, 佐藤駿, 竹之内喜成, 上田里永子, 大友明, 野口裕 (2019年9月). ナノギャップ電気化学発光セルの特性向上と発光機構の検討. 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-E101-4, 北海道大学 (北海道).

学生セミナー (筆頭)

1. 米本了 (2023年10月). ナノギャップ電気化学発光セルの作製条件と電気光学特性の検討. 第18回有機デバイス・物性院生研究会, O1-1, 広島大学 (広島).
2. 米本了 (2021年8月). ナノギャップ電極間分子の電気駆動発光と発光機構の検討. 第16回有機デバイス・物性院生研究会, O2-2, オンライン.
3. 米本了 (2020年12月). 単一分子発光素子実現に向けたナノギャップ発光素子の作製と電気・光学特性. 第15回有機デバイス・物性院生研究会, O2.1, オンライン.

国際会議 (共著)

1. Noguchi, Y., Iwakiri, H., Yonemoto, R., & Higeta, T. (December 2019). Analysis of Dynamic Behaviors in Light-Emitting Electrochemical Cells. *The Second International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (2nd IPOMY)*, IN22, Denkoku-no-Mori (Yonezawa, Japan).

その他の業績

1. 明治大学プレスリリース (2023年9月19日). ナノギャップ電極を基盤とした電気化学発光セルの開発に成功 ～分子スケール電流励起発光源の実現に向けた大きな一歩～ 明治大学 理工学部 野口裕教授らの研究グループ.
<https://www.meiji.ac.jp/koho/press/2023/mkmht000000kayw7.html> (2024年2月1日閲覧)