

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

「博士学位請求論文」審査報告書

審査委員 (主査) 理工学部 専任教授

氏名 野口 裕

(副査) 理工学部 専任准教授

氏名 勝俣 裕

(副査) 理工学部 専任准教授

氏名 三浦 登

1 論文提出者 米本 了

2 論文題名 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

(英文題) Development of current driven light-emitting devices based on nanogap electrodes

3 論文の構成

本論文は、全6章から構成されている。第1章では、序論として分子スケール発光素子に関する研究背景と研究目的を、第2章では、素子の電気伝導や発光機構の検討に必要なモデルを、第3章では、実験環境、素子作製手順および条件、評価法等の実験手法を、第4章では、作製した素子の諸特性の評価解析結果を、第5章では、実験結果に基づいた発光機構に関する考察を、第6章では、本研究の総括と将来展望を述べている。

4 論文の概要

第1章では序論として分子スケール発光素子に関する研究背景と研究目的を述べている。有機分子は、原子レベルで構造制御された究極のナノ材料と考えられる。分子設計により多様な機能性を持たせることができ、溶液プロセスでの大量生産や自己組織化による高次構造の形成も可能である。また、有機分子には優れた光機能性を持つものが多く、有機半導体薄膜は、感光体や有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子などに広く利用されている。一方、分子をナノ材料として利用した分子スケールエレクトロニクスを実現するため、これまで数多くの研究が行われてきたが、その優れた光機能性を素子構造で実証した例は限られている。分子の光機能性をナノエレクトロニクスで広く活用していくためには、分子を直接励起できる新しい素子構造を開拓する必

要がある。

多くの先行研究では、基板面外方向の電気伝導を利用する「縦型」素子構造を提案している。縦型素子では、異種金属を用いることで、電流励起発光に必要な分子への正負両極性の電荷注入が比較的容易に実現する。一方で、素子面積の縮小、集積化やトランジスタ構造への応用展開を考慮すると、基板に固定されたナノギャップ電極を用い、面内方向の電気伝導を利用する「横型」素子構造が望ましい。しかし、従来のナノギャップ電極は、対向した同種金属で構成されており、電極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い。そこで、本論文では新規ナノスケール EL 素子として、ナノギャップ電気化学発光セル

(nano-LEC) を提案している。電気化学発光セル (LEC) は、発光分子と電解質の混合膜を活性層とした薄膜素子である。膜中の可動イオンの働きによって、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 強度を示すことで知られている。本機構をナノギャップ電極上に応用することで、対向電極が同種金属であっても、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。横型構造のため、発光トランジスタへの展開も期待できる。

以上のような背景から、本論文では、新規ナノスケール電流励起発光素子として nano-LEC を新たに提案し、その動作実証と設計指針を得ることを目的としている。

第 2 章では nano-LEC の動作特性解析に必要な、有機半導体素子やナノスケール素子の電気伝導機構や発光機構について述べている。まず、有機半導体素子の電流電圧特性解析に用いられる代表的なモデルを、電荷注入および輸送の観点から紹介し、①電荷注入、②電荷輸送、③電荷再結合 (励起子形成)・発光プロセスについて説明している。また、LEC の動作機構として提案されているモデルを示し、活性層中の可動イオンの再分布により形成される電気二重層や電気化学ドーピングが、LEC の特異な動作特性の要因となることを述べている。その他、ナノギャップ電極に固有の非弾性電子トンネリング過程による発光機構や、サブミクロンスケールで顕在化する低電圧での絶縁破壊とそれに伴う発光現象について概説している。

第 3 章では、実験環境や素子作製法、評価法等の実験手法について述べている。まず、大気暴露による素子特性への影響を排除するため、素子作製は窒素雰囲気中で、特性評価は高真空中で行われたことを述べている。次に、大気暴露を避けながら素子を移送するための実験設備や手順、使用した分子の構造や発光特性、素子における役割、基板の表面処理、ナノギャップ電極の作製法など具体的な実験手順について詳細に説明している。最後に、LEC における電氣的・光学的測定手法や、蛍光顕微鏡、原子間力顕微鏡による表面像の取得法について概説している。

第 4 章では、作製した素子の諸特性の実験結果について述べている。まず、nano-LEC の作製とその特性について報告している。nano-LEC には前例がないため、作製条件や電気光学特性の詳細な検証が必要であり、本研究では溶液濃度と成膜法に着目し、素子作製条件と素子構造を最適化したことが述べられている。結果として、イオン液体 P₆₆₆₁₄-TFSA と発光性ポリマー F8BT をナノギャップ電極部分にドロップキャスト法で堆積することで、高い歩留まりで LEC に特有の素子特性が得られることを見出している。続いて、電流/発光の時間応答やパルス電圧応答およびそれらの発光波長や温度依存性についての実験結果が示されている。作製した素子からは 300 K において、F8BT の発光ピーク波長に相当する 540 nm 付近の波長で顕著な発光が得られたこと、発光閾値電圧は約 2 V であり、電圧印加直後に立ち上がる電流成分と、緩やかに増加する遅延成

分が観測され、遅延成分やそれに伴う発光は 285 K 未満の低温で抑制されたことなどが述べられている。これらの結果は、作製した素子が nano-LEC として機能したことを示唆している。

次に、ナノギャップ電極間で生じた真空放電及びそれに伴う発光特性について報告している。ナノギャップ電極では Paschen の法則が破れ、5 V 程度でも絶縁破壊が起こりうるが、その発光特性は未解明であった。本研究では絶縁体かつ非発光性のポリマーであるポリスチレンを堆積したナノギャップ電極における発光特性を示している。実験結果として、発光は熱活性型の電流により引き起こされ、400-600 nm の広い波長範囲で観察されたこと、発光閾値電圧は 3-15 V の範囲で素子ごとにばらつきがあったことなどが示されている。これらの結果から、ナノギャップ間に印加された電界が発光の駆動力であること、その発光特性が分子の直接励起や電極の局在表面プラズモンを介したものとは異なることを指摘している。

第 5 章では実験結果を受けた考察を述べている。まず、nano-LEC の動作原理は、典型的な LEC の動作モデルである電気化学ドーピングモデルによって説明できることを指摘し、活性層中の電荷・イオンの動きや F8BT への両極電荷注入・再結合による発光の様子を、エネルギー図を用いながら説明している。ポリスチレンを用いたナノギャップ電極では、強電界による電極からの電子放出が発光開始前に起きていることを指摘し、これと原子間力顕微鏡像の観察結果等を総合して、放出した電子による電極の融解と、その結果生じる金属プラズマが発光を引き起こすというメカニズムを提案している。また、この真空放電現象はナノスケール素子の本質的な不安定性の要因となること、本研究で提案した nano-LEC の素子構造では、この現象が抑制されることを指摘している。

第 6 章では研究の総括と今後の展望について述べている。新規電流励起型ナノスケール発光素子として nano-LEC を提案し、その動作を実証したこと、提案した nano-LEC が、ナノスケール素子の不安定性の要因となる真空放電現象を抑制できること、を本研究の主要な結論としている。さらに、今後の展望として、ホスト-ゲスト系 nano-LEC と、発光トランジスタへの展開について、予備実験の結果に基づき議論している。

5 論文の特質

本論文は、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に関するものである。有機分子は、原子スケールでその構造を制御された究極のナノ材料ととらえることができるが、その機能性は実デバイスにおいて十分に活用できていない。特に、分子の優れた光機能性を単一分子レベルで活用する電流励起発光素子は、学術研究レベルでもほとんど未開拓である。その要因の一つは、ナノギャップ電極から有機分子への正負両極性の電荷注入が、本質的に困難である点にある。本論文では、この課題に対する解決策として、電気化学発光セルの動作原理を応用した新規素子 (nano-LEC) を提案し、その動作実証に成功している。さらに、提案された nano-LEC の素子構造が、ナノスケール素子の不安定性の要因となる真空放電現象を抑制することを見出している。これらの点は、ナノスケール電流励起発光素子の開発や安定性の向上という工学的側面だけでなく、特異な環境下での分子の光機能性の理解という学術的側面にも資する成果であり、本論文の特質である。

6 論文の評価

本論文では、nano-LEC という独創的なデバイスを新規提案し、これまで困難であったナノギャップ電極を基盤とした電流励起発光素子の実現に成功している。また、ナノスケール素子で顕在化する低電圧での真空放電とそれに伴う発光現象の観測に基づき、分子スケールデバイスの本質的な不安定性の要因を指摘している。本論文は、序論から実験手法、実験結果、考察、総括および将来展望まで、論理的に構築されている。特に、本研究の中心的成果である nano-LEC の動作実証では、多角的な素子特性の検証から、再現性に問題のあることが多いナノギャップ電極系の実験結果に十分な説得力を与えている。総括では、研究の独自性と結果の意義、将来展望が明確に述べられており、提案された nano-LEC の有用性が強調されている。分子スケールエレクトロニクスへの進展に貢献し得る学術的・工学的に有意な研究成果と言える。

7 論文の判定

本学位請求論文は、理工学研究科において必要な研究指導を受けたうえ提出されたものであり、本学学位規程の手続きに従い、審査委員全員による所定の審査及び最終試験に合格したので、博士（工学）の学位を授与するに値するものと判定する。

以上

主査氏名（自署）

野口 裕