

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

2023年度 理工学研究科

博士学位請求論文（要旨）

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

電気工学専攻
米本 了

1 問題意識と目的

モノのインターネット、ビッグデータ、人工知能などのような新しい情報通信技術が社会や産業に大きな変革をもたらしている。これら先端技術の加速度的な進化の背景には、Moore の法則を指標とした半導体微細化技術の発展がある。Moore の法則は、これまで 60 年以上に渡り維持されてきたが、近年では微細化に伴う電流リークや各素子における特性のばらつき、構造制御にかかるコスト増大等、物理的・経済的課題が浮き彫りになりつつある。そのため、従来の原理にとらわれない新材料・新原理に基づく新しいエレクトロニクスの実現に向け、国内外で活発に研究開発が行われている。

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であり、分子構造のデザインによって多様な機能を付加できる。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、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。

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として、①分子接合型素子、②ホスト-ゲスト系有機 EL 型素子、③ナノホール・ナノギャップ型有機 EL 素子が挙げられる。それぞれの特徴を以下に述べる。①単一分子のみへの作用と面内位置の制御が可能だが、分子接合の形成が難しく、両極電荷注入を単一分子で可能とする複雑な分子設計が必要である。②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、発光点の位置制御の課題をはらむ。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。③②と同様の利点を有するが、効率的な両極電荷注入を行うための異種金属ナノギャップ作製が必要である。また単一分子発光素子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等の工夫が必要である。

従来のナノギャップ電極は、対向した同一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かった。そこで、本研究では新規電流励起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) を提案した。通常の電気化学発光セル (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、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発光強度を達成することで知られている。本機構をナノギャップ電極上で応用することで、対向電極が同種金属であっても、複雑な分子設計を必要とせず両極電荷注入に由来する効率的な発光を実現できる。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。

本研究では、新規ナノスケール電流励起発光素子として 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した。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

トロニクスへの進歩に貢献することが期待される。

2 構成及び各章の要約

本論文は全6章から構成される。第1章では序論として研究の背景と目的を示した。まず、ナノスケールのEL現象に焦点を当て、ナノギャップ電極間分子の励起発光プロセスを走査型トンネル顕微鏡 (STM) の先行研究を通じて解説した。次に、真空中の電極間発光現象の概要について、マイクロ・ナノスケールのギャップでの放電発光に関するこれまでの報告とともに示した。有機分子の光機能性を活用するためには、電流励起型のナノスケール発光素子が不可欠であることを指摘し、これまでに報告された先行研究について紹介した。以上の背景を踏まえ、新たなナノスケール発光素子として nano-LEC を提案し、研究の目的を示した。

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の電気伝導機構や発光機構について述べた。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た。続いて、有機 EL 素子の代表的な構造を用いて、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た。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た。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、ギャップの環境 (気体中/真空中)・ギャップ幅に依存した絶縁破壊現象とそれに伴う発光について概説した。

第3章では実験環境や素子作製法・条件、評価法等の実験手法について述べた。初めに素子作製及び特性評価は窒素中及び高真空中で行ったことを示し、素子が大気暴露しないような実験設備や手順について説明した。続いて、素子作製の流れ：①基板準備、②基板の撥液処理、③ナノギャップ電極形成、④分子やイオンの堆積の方法について説明し、ナノギャップ電極やそれを構成する金リード線部のみ活性層を堆積する手法について説明した。その際、用いた分子の構造や発光特性、素子における役割についても併せて解説した。測定手法について、LEC における電氣的・光学的測定手法や、蛍光顕微鏡・ピークフォースタッピングモードを用いた原子間力顕微鏡 (AFM) による表面像の取得法について概説した。

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。一つ目のトピックとして nano-LEC の作製とその特性について報告した。ナノギャップ電極間に LEC を作製した前例がないため、作製条件や電気光学特性を詳細に検証する必要がある。まず溶液濃度と成膜法に着目し、素子作製条件と構造の最適化について検証した。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させることで、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た。続いて、電流/発光の時間応答やパルス電圧応答を観測し、発光波長や温度依存性について検証した。作製した素子からは 300 K, 10⁻⁴ Pa 下において、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。発光閾値電圧は約 2 V であった。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している。

二つ目のトピックとして、ナノギャップ電極間で得られた真空放電及びそれに伴う発光特性について報告した。ナノギャップ電極では Paschen の法則が破れ、5V 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。ここでは絶縁体かつ非発光性のポリマー PS を用いたナノギャップ電極における発光特性を検証した。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。発光閾値電圧は 3–15V の範囲で素子ごとにばらつきがあった。これらの結果は、①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、②その発光特性が分子の直接電流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り、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の真空放電に起因すること、を示唆している。

第5章では実験結果を受けた考察を述べた。まず、nano-LEC の動作原理について得られた結果をもとに考

察した。Nano-LEC の動作は典型的な 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た。続いて、PS を用いたナノギャップ電極の電気伝導及び発光メカニズムについて考察した。Fowler-Nordheim プロットより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示した。この結果と AFM 像の観察結果等を総合し、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た。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を指摘した。一方、本研究で提案した nano-LEC の素子構造は真空放電現象を抑制する効果があることも指摘した。

第 6 章では本研究の総括と今後の展望について述べた。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 nano-LEC を提案し、その動作を実証した。また、本研究で提案した素子構造は、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示した。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た。本研究の成果は、分子エレクトロニクスの発展に寄与することが期待される。