

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：32682

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13293

研究課題名(和文)単一分子発光トランジスタの創製

研究課題名(英文)Development of single-molecular light-emitting transistor

研究代表者

野口 裕 (Noguchi, Yutaka)

明治大学・理工学部・専任准教授

研究者番号：20399538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノギャップ電極とホスト-ゲスト分子間のエネルギー移動を利用した新規単一分子発光素子を提案した。発光性ポリマーにイオン液体を混合した電気化学発光セル(LEC)構造を利用することにより、同種電極(金)からホスト材料への高効率な両極性電荷注入特性を実現した。また、ナノギャップ電極間以外からの発光を抑制するため、SiO₂基板に表面処理を施し、電極上およびナノギャップ電極間のみ活性層を成膜することに成功した。作製したナノギャップLECより、電流励起発光を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：We proposed a new type of single-molecular light-emitting device fabricated in a nanogap electrode, where the light emission is obtained through an energy transfer from host to guest molecules. The efficient ambipolar charge injection from similar electrodes (gold) was realized by using a blend film of a light-emitting semiconducting polymer and ionic liquid, that is, a light-emitting electrochemical cell (LEC). In addition, due to the appropriate surface treatment for the SiO₂ substrate, the active layer was successfully formed only on the electrodes and nanogap. Therefore the light emission is expected to occur at the nanogap. Finally, a current driven light emission from the nanogap LEC was successfully obtained.

研究分野：有機分子エレクトロニクス

キーワード：単一分子発光 ナノギャップ電極 電気化学発光セル 変位電流評価法

1. 研究開始当初の背景

有機分子は、量子ドットやナノ結晶と比較して大きな励起子束縛エネルギーを持つため、室温で動作する単一光子源として、量子情報処理分野における応用が期待されている。特に、電流駆動型の単一光子発生素子は、これまでダイヤモンドのNV中心からの発光を利用した積層型素子[Mizuochi 他: Nat. Photon. (2012)]が唯一とされており、さらなる開発が望まれている。一方、単一分子の発光メカニズムそのものは、局所的な量子力学的・電磁気的な環境に依存するため、様々な環境下で詳細に検討する余地が残されており、分子の優れた光学的特性は未だナノエレクトロニクス分野において本格的に利用されていない。これまで、電流励起による単一分子発光の観測例は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を利用した系[Rossel 他: Surf. Sci. Rep. (2010)等]がほとんどであり、デバイス構造での報告例は数える程しかない[Marquardt 他: nat. nanotech.(2010)等]。有機分子の光学特性を単一分子レベルで理解し、ナノエレクトロニクス分野において広く活用するため、デバイス構造で単一分子発光を実現する技術が望まれている。そこで、本研究では新規な電流駆動型単一分子発光素子として、ナノギャップ電極間に形成した発光トランジスタをベースとした「単一分子発光トランジスタ」を提案した。

2. 研究の目的

本研究では、ナノギャップ電極間に作製した両極性有機薄膜トランジスタに高効率発光分子をドーピングすることにより単一分子発光トランジスタを実現することを目的とした。本研究で提案する素子は、単一分子による電極架橋構造(分子接合)を必要とせず、従来の分子接合型素子よりも再現性/制御性が向上することが期待される。これまで、電流励起による単一分子発光は走査型トンネル顕微鏡下など限られた環境でしか得られなかったが、本研究で単一分子発光をトランジスタ構造で実現し、単一分子科学およびナノエレクトロニクスに広く貢献する。

3. 研究の方法

本研究で提案する素子は、ナノギャップ電極間(ギャップ幅:10–50 nm)における電界集中を利用して、チャンネルおよび再結合・発光領域を空間的に規定し、ホスト-ゲスト分子間のエネルギー移動を経て単一分子から

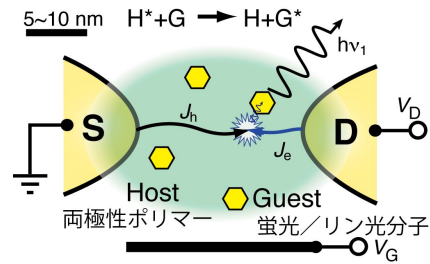


図1 単一分子発光トランジスタの概略図

の発光を得ることを基本原理とする(図1)。同種金属で構成されるナノギャップ電極からホスト材料への高効率な両極性電荷注入と、ゲスト分子への高効率なエネルギー移動を実現する素子構造、材料選択が鍵となる。本研究では、まず、ミクロンスケールの電極を用いて、ベースとなる有機薄膜トランジスタの材料選択および素子構造の最適化を行い、その後、ナノギャップ電極へと展開することで単一分子発光素子の作製を試みた。

4. 研究成果

ナノギャップ電極は、通常、同種金属(本研究では金)によって構成されるため、有機半導体材料に効率よく両極性キャリアを注入することが困難である。本研究では、発光性有機半導体ポリマーにイオン液体を混合し、電気化学発光セル(LEC)とすることで、高効率な両極性電荷注入を実現した。具体的には、緑色発光性ポリマー-F8BTとイオン液体 P₆₆₆₁₄-TFSA を重量比 4:1 で混合し、これに赤色発光分子 DCJTJB を 5 wt% 添加した。スピコート法により電極上(電極金属 Au、チャンネル長 100 μm、チャンネル幅 2 nm)に成膜することで横型 LEC を作製した。

図2は、F8BT-LEC および DCJTJB ドープ F8BT-LEC の電流-時間特性(a)および発光強度-時間特性(b)である。20秒以降で一定電圧 10 V を印加している。また、発光強度は DCJTJB の発光波長(650 nm)に合わせたバンドパスフィルターを介して観測した。測定は大気中で行った。両者とも電流値は同等だが、DCJTJB ドープにより、650 nm の発光成分が増加していることがわかる。F8BT から DCJTJB へのエネルギー移動発光が得られたものと考えられる。同種金属かつチャンネル長 100 μm の電極を用いているにも関わらず 10 V 程度の低電圧で発光が得られていることから、横型 LEC が効果的に機能していることがわかる。

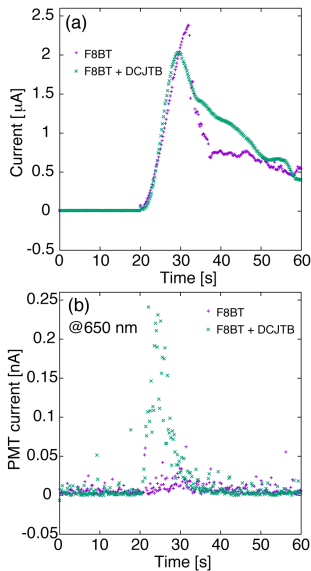


図 2 DCJTBT ドープおよび未ドープ F8BT:P₆₆₆₁₄-TFSA-LEC の特性 (20 s 以降で 10 V 印加, チャンネル長 100 μm) (a)電流-時間特性 (b)発光強度-時間特性(@650 nm)

LEC は有機半導体中に混合したイオン液体の働きにより、電極界面に電気二重層を形成し、電荷注入障壁を低減する。また、注入電荷がバルク中のイオンの再分布を促し、高いキャリア密度のドーピング層を形成することで、低電圧で高い発光強度を得ることができる。これをナノギャップ電極基板に作製した場合、パッド電極やリード線などナノギャップ以外からの発光が支配的になる可能性が懸念される。これを抑制するためには、ナノギャップ間のみには有機層が成膜されることが望ましい。そこで、電極パターンを蒸着した SiO₂ 基板表面を Octadecyltrichlorosilan (OTS) 処理することで、基板上への有機層の成膜を抑制することを試みた。図 3 は、チャンネル幅 80 μm の電極パターン上に F8BT:P66614-TFSA(4:1) 混合膜を成膜した基板の蛍光像である。電極上および電極間のみには有機層が成膜されていることがわかる。また、100 μm 以上のチャンネル幅では、有機層は電極間に成膜されないことも確認した。すなわち、OTS 処理によりナノギャップ電極間のみには有機層を成膜できると考えられる。

上記の知見をもとに、F8BT:P₆₆₆₁₄-TFSA 混合膜(4:1)を用いた LEC をナノギャップ電極上に作製し、素子特性を評価した。ナノギャップ電極は、エレクトロマイグレーション法により作製した。ギャップ幅は 10-20 nm である。その結果、わずか 3 V の電圧印加によって明確な発光を得ることができた。原子間力顕微鏡により素子表面の形状観察をしたところ、OTS 処理の効果により電極上およびナノギャップ電極間のみには混合膜が成膜されていることを確認した。したがって、ナノ

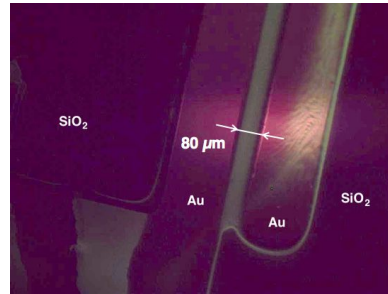


図 3 OTS 処理した SiO₂ 基板上に成膜した F8BT:P₆₆₆₁₄-TFSA 混合膜の蛍光像

ギャップ電極間からの電流励起発光の観測に成功したものと考えられる。現在、DCJTBT へのエネルギー移動を介した単一分子発光の観測に取り組んでいる。

一方、上述した LEC の動作特性を解析する上で、変位電流評価法(DCM)を改良した新規評価法を開発した。DCM では、素子に三角波電圧を印加し、全応答電流を測定する。変位電流成分は素子の実効的なキャパシタンスに比例するため、電荷注入、電荷蓄積、イオンの移動に伴う素子内の電荷分布の変化を観測することができる。本研究では、発光強度の同時測定および三角波電圧の連続掃引により、ドーピング層形成・解消に伴う過渡的な電荷分布変化と、発光効率との相関を評価することに成功した(図 4)。

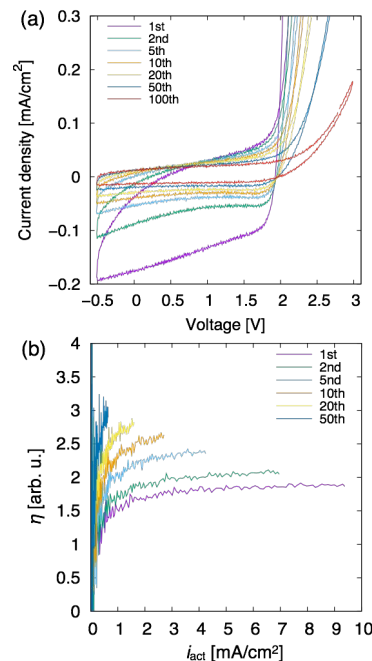


図 4 DCM により測定した LEC の電気化学ドーピングの解消過程 (a)電流-電圧特性、(b)発光効率-電流密度特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

1. Makoto Yamamoto, Yasuo Azuma, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, Hisao Ishii, Yutaka Majima, Yutaka Noguchi, Molecular Floating Gate Single-Electron Transistor, Scientific Reports 7, 1589 (2017).doi:10.1038/s41598-017-01578-7 (査読有)

2. Masanori Kobo, Makoto Yamamoto, Hisao Ishii, Yutaka Noguchi, Observation of charge transport through CdSe/ZnS quantum dots in a single-electron transistor structure, Journal of Applied Physics 120, 164306 (2016). (査読有)

[学会発表](計12件)

1. 野口 裕、有機ELデバイスの動作機構解析、応用物理学会関西支部セミナー「光機能の新展開～有機ELデバイスの新展開～」(招待講演)(2018)

2. 日下田 哲也、加藤 勇一郎、米川 文広、野口 裕、イオン液体の混合比に依存した電気化学発光セルの動作特性と局所的膜構造、有機EL討論会 第25回例会(2017)

3. 野口 裕、石井 久夫、変位電流測定による有機発光素子の動作機構解析、学振第142委員会 第76回研究会(招待講演)(2017)

4. Yutaka Noguchi, Makoto Yamamoto, Yasuo Azuma, Hisao Ishii, Yutaka Majima, Single-Molecule as a floating gate of metal nanoparticle single-electron transistors, 14th European Conference on Molecular Electronics (2017)

5. Ryuji Yamashita, Makoto Yamamoto, Yutaka Noguchi, Photoresponsive charge transport through CdSe/ZnS quantum dots in nanogap electrodes, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (2017)

6. Yutaka Noguchi, Tetsuya Higeta, Fumihiro Yonekawa, Transient properties of light-emitting electrochemical cells studied by displacement current measurement, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (2017)

7. Yutaka Noguchi, Displacement current measurement for analyzing transient behaviors of light-emitting

electrochemical cells, 2017 KPS spring meeting (invited) (2017)

8. 野口 裕、日下田 哲也、米川 文広、変位電流と発光強度の同時測定による電気化学発光セルの過渡特性解析、第64応用物理学会学術講演会(2017).

9. 野口 裕、日下田 哲也、変位電流評価法による電気化学発光セルの動作機構解析、有機EL討論会 第23回例会(2016).

10. 野口 裕、石井 久夫、変位電流測定の基礎と有機発光素子の動作機構解析、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会(2016). (招待講演)

11. Yutaka Noguchi, Tetsuya Higeta, Asymmetric formation of p-i-n junction in a light-emitting electrochemical cell studied by displacement current measurement, 8th International Conference on Molecular Electronics (2016).

12. Makoto Yamamoto, Yasuo Azuma, Yutaka Majima, Hisao Ishii, Yutaka Noguchi, Analysis of Single-Molecule Charging Effect in Molecular-Floating-Gate Single-Electron Transistor, 8th International Conference on Molecular Electronics (2016).

[その他]

ホームページ等

<http://www.isc.meiji.ac.jp/~molele/>

<http://gyoseki1.mind.meiji.ac.jp/mjuhp/KgApp?kojinId=140070>

6. 研究組織

(1)研究代表者

野口 裕 (NOGUCHI, Yutaka)

明治大学・理工学部電気電子生命学科・准教授

研究者番号：20399538

(2)連携研究者

真島 豊 (MAJIMA, Yutaka)

東京工業大学・科学技術創成院・教授

研究者番号：40293071