

一般セッション(口頭講演) | 12 有機分子・バイオエレクトロニクス：12.4 有機EL・トランジスタ

■ 2023年9月23日(土) 9:00 ~ 11:15 | 会場 A401 (熊本城ホール)

■ [23a-A401-1~8] 12.4 有機EL・トランジスタ

松島 敏則(九大)、千葉 貴之(山形大)

9:00 ~ 9:15

[23a-A401-1] 低分子/高分子ハイブリッド有機ELの光学解析

○石山 湧斗¹、三上 明義¹ (1.金沢工大)

9:15 ~ 9:30

[23a-A401-2] 有機ELの極微小フォトン発光状態の探索

東 光一郎¹、岡田 裕之¹ (1.富山大)

9:30 ~ 9:45

[23a-A401-3] 燐光Ir錯体を用いた発光電気化学セルの電荷状態のESR研究

○南藤 理花¹、山口 世力¹、中島 美華¹、羅 超然¹、下位 幸弘¹、丸本 一弘^{1,2} (1.筑波大院数物、2.筑波大エネ物質科学セ)

◆ 奨励賞エントリー

9:45 ~ 10:00

[23a-A401-4] 光導波路分光法を用いた有機層の温度変調吸収スペクトルの測定

○岩井 恵大¹、江口 敬太郎¹、村田 英幸¹ (1.北陸先端大)

◆ 奨励賞エントリー

10:15 ~ 10:30

[23a-A401-5] 光検出器応用を目指したCsPbI₃ペロブスカイトナノ結晶の厚膜化

○阿部 遥¹、田村 鴻汰¹、鈴木 陸央¹、千葉 貴之^{1,2,3}、城戸 淳二^{1,2,3} (1.山形大院有機、2.山形大有機エレ研セ、3.山形大有機材料セ)

◆ 奨励賞エントリー

10:30 ~ 10:45

[23a-A401-6] セシウム/グアニジウム混合カチオン・擬似シェルによる緑色ペロブスカイト量子ドットの結晶安定化

○鈴木 陸央¹、千葉 貴之^{1,2,3}、及川 凌輔¹、上野 瑞穂¹、城戸 淳二^{1,2,3} (1.山形大院有機、2.山形大有機エレ研セ、3.山形大有機材料セ)

◆ 奨励賞エントリー

10:45 ~ 11:00

[23a-A401-7] Cs₂NaInCl₆ダブルペロブスカイト量子ドットの表面リガンド

○(M2)戸佐 圭汰¹、丁 超¹、早瀬 修二¹、沈 青¹ (1.電通大基盤理工)

11:00 ~ 11:15

[23a-A401-8] PDMSスタンプを用いたペロブスカイトナノ粒子薄膜転写法の開発

○田中 悠太¹、梶野 祐人¹、相田 裕輝子¹、有馬 祐介¹、玉田 薫¹ (1.九大先導研)

低分子/高分子ハイブリッド有機ELの光学解析

Optical analysis of small molecule / polymer hybrid OLED devices

金沢工業大学 電気電子工学科, ○石山 湧斗, 三上 明義

Kanazawa Institute of Tech., °Yuto Ishiyama and Akiyoshi Mikami

E-mail: c6301011@st.kanazawa-it.ac.jp

【緒言】ジフェニル・ナフチルジアミン(α -NPD)を発光層に用いた蛍光有機EL素子は発光ピーク波長 440 nm 付近、半値幅 40 nm 以下の高色純度青色発光(色度:0.15, 0.08)を示すと共に、比較的高い発光効率が得られ、そのキャリア注入特性に及ぼす素子構造の積層設計について詳しく調べられている[1]。本研究では励起・発光、光取り出し過程などの光学特性を測定・評価し、外部量子効率に及ぼす影響について考察した。

【実験方法】実験に用いた素子構成およびエネルギー準位を図 1 に示す。ITO 基板上に PE-DOT:PSS, ポリビニルカルバゾール(PVCz)をスピンコート法により成膜し、 α -NPD, Bu-PBD, LiF, Al を真空蒸着法により連続成膜した。光学特性評価には浜松ホトニクス社製の絶対 PL 量子収率測定装置、輝度配光特性測定装置などを使用した。光学シミュレーション解析には波動光学および近接場光学に基づく自作のソフトウェアを利用した。

【結果・考察】高分子層 PVCz の有無による外部量子効率 EQE の発光層膜厚依存性を図 2 に示す。EQE 値は α -NPD 膜厚 30nm 付近で最大となるが、PVCz 層を導入した場合は約 4%を示し、約 2 倍の改善が認められる。PVCz 層による電子ブロック効果に基づくキャリアバランスの向上の他、 α -NPD 膜の下地層として分子配向度への影響も考えられる。そこで、素子からの s 偏光および p 偏光強度の角度依存性を測定し、光学シミュレーション計算に基づいて実測値とのフィッティングを掛けた結果、PVCz 層上の α -NPD の分子配向比は水平ダイポールが支配的であることが分かった(図 3)。水平および垂直ダイポールに基づく光取り出し効率の発光層膜厚依存性を水平、ランダム、垂直ダイポールに分けて解析した結果を図 4 に示す。光取り出し効率はランダム配向の場合、 α -NPD 膜厚 30 nm において 25%を示すが、その殆どは水平ダイポールに起因しており、完全水平配向では約 40%に達する。 α -NPD の PL 量子収率を測定した結果、粉末(純度 99.0%)では 35%を示したのに対し、ガラス基板上に形成した薄膜(膜厚 30~200 nm)では約 30%、光干渉効果を除去する目的で使用した凹凸状ガラス上の薄膜では約 40%が得られた。以上の結果から、蛍光青色発光素子として比較的高い EQE 値 4%は、キャリア注入効率を 100%と仮定すれば、PVCz/ α -NPD 層からの発光強度は水平ダイポール配向の影響を強く受けているものと考えられる。

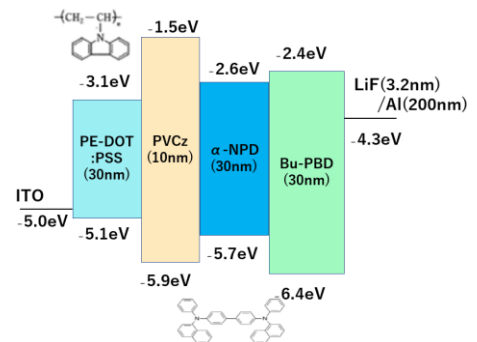


図 1 素子構造とエネルギー準位

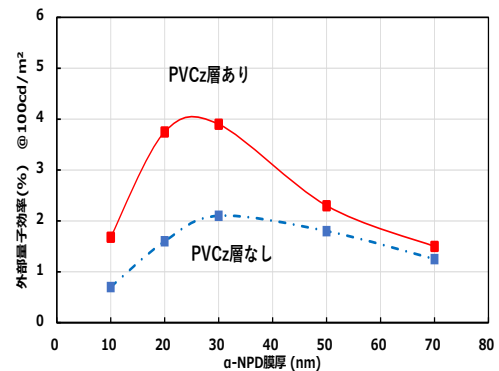


図 2 外部量子効率の膜厚依存性

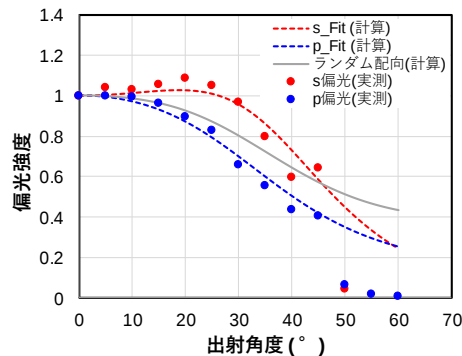


図 3 偏光強度の角度依存性

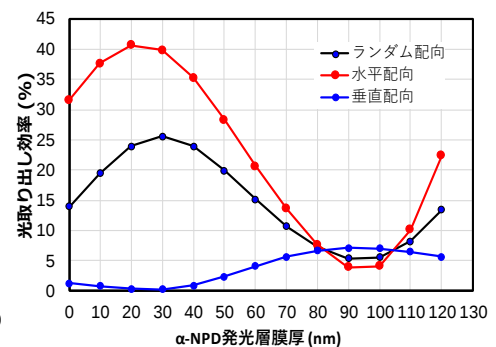


図 4 光取り出し効率の発光層膜厚依存性

[1] A.Mikami, T.Koshiyama, T.Tsubokawa, Int. Disp. Workshops'04, Niigata (2004)

有機ELの極微小フォトン発光状態の探索

Exploration of Small Photon-Emission in Organic Light Emitting Diodes

富山大工¹ 東 光一郎¹、○岡田 裕之¹

University of Toyama¹ Koichiro Azuma¹ and Hiroyuki Okada¹

*e-mail: okada@eng.u-toyama.ac.jp

有機ELは、自発光、高コントラスト、広視野角、大面積化可能、そしてフレキシブルな特徴を活かし、スマートホンからTVまでの広い応用範囲で利用されている。これまで我々は、その有機ELの動作機構、デバイス構造や作製法について研究を行ってきた。これらの背景のもと、有機ELの微小光学発光に着目し、有機光量子コンピュータ応用の可能性について模索している。その発端として、今回、有機ELの極微小フォトン発光について探索を行ったので報告する。

微小フォトン発光を典型的有機EL構造で行った。¹⁾検討した構造は、ITO/MoO₃ (20 nm)/ α -NPD (50 nm)/Alq₃ (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (70 nm) (図1)で、ITO基板上に抵抗加熱蒸着により製膜し、電流密度(J)-電圧(V)、輝度(L)- J 特性、そして発光スペクトルを評価した。面積は2 mm角となる。発光スペクトル評価では、それから1 W/m²の光束、輝度を計算し、平均発光波長を用いることで概算した。^{2,3)}フォトンカウンティング測定では、発光を100 μ m ϕ のピンホールを介し電圧を微小変化させて測定した。輝度1 cd/m²の発光開始電圧は2.3 Vで、100 mA/cm²の輝度は609 cd/m²、ピーク発光波長は519 nmで、平均発光波長は546 nmであった。図2に、外挿したフォトン数と極微小フォトンカウンティング測定の結果を示す。印加電圧2.25 V以下で、フォトンカウント数は、電圧に対して指数関数的に減少し、平均フォトンカウント数“1”が2.135 V程度で、そして“0”のカウントが2.125 V以下で得られた。本領域での特性の傾きは66 mV/decadeとなり、輝度が電流に比例することから、発光領域の電流依存性は、キャリア注入開始のオフセット電圧を考慮し、理想的なダイオード特性 $J \propto \exp(qV/kT)$ を示したと推測される。⁴⁾結果として、微小電圧制御により、単一フォトンの制御が出来た。

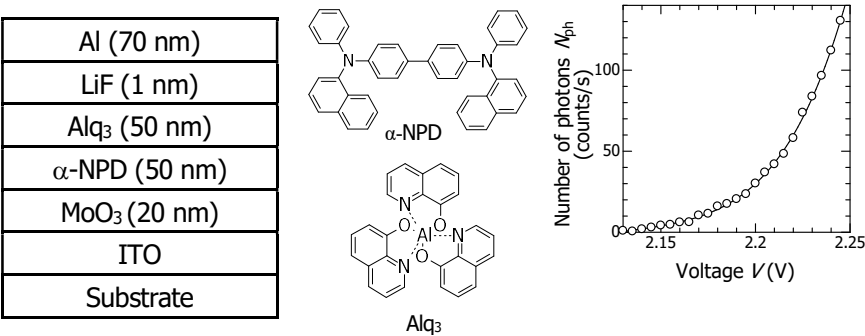


Fig. 1 Device structure under study.

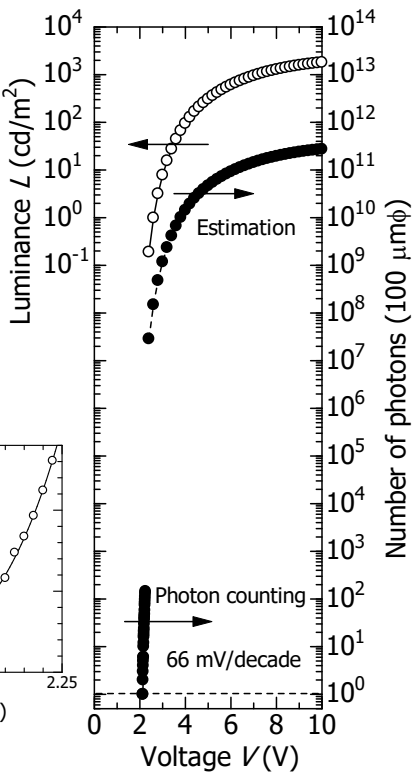


Fig. 2 Photon-counting characteristics.

謝辞 本研究は、東芝デバイス&ストレージの学術研究助成を受けた。
参考文献 1) C. W. Tang and S. A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987). 2) ISO/CIE 23539: 2005 “Photometry - The CIE system of physical photometry”. 3) M. Yahiro and C. Adachi, Aldrich Catalog, Fundamentals of Materials Science No. 1 2009 (in Japanese). 4) S. M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, 2nd ed., 88 (Wiley, New York, 1981).

燐光 Ir 錯体を用いた発光電気化学セルの電荷状態の ESR 研究

ESR Study of Light-emitting Electrochemical Cells Using Phosphorescent Ir Complexes

筑波大院数物¹, 筑波大エネ物質科学セ² ○(M1)南藤 理花¹, 山口 世力¹,

中島 美華¹, 羅 超然¹, 下位 幸弘¹, 丸本 一弘^{1,2}

Inst. Pure Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹; TREMS, Univ. Tsukuba²

○R. Nanto¹, S. Yamaguchi¹, M. Nakajima¹, C. Luo¹, Y. Shimoi¹, K. Marumoto^{1,2}

E-mail: s2320362@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】発光電気化学セル (LEC) は有機発光材料と電解質 (イオン液体) の混合材料を電極で挟んだ単純な構造の発光デバイスである。有機発光ダイオード (OLED) と同様に、自発光、軽量、フレキシブル等の特徴を有する。OLED と比べ、LEC は低製造コストの利点がある一方、低応答速度、短寿命、低輝度等の課題もある。Ir 錯体は、燐光により発光効率が高く、配位子選択により発光波長が可変で、これをゲスト分子に用いた LEC の研究がなされている^[1,2]。しかし、その微視的なメカニズムに関する研究例は少ない。本研究では、Ir 錯体による特性向上メカニズムを明らかにするため、電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いて素子駆動状態での電荷状態について研究した。

【実験】ゲスト材料に赤緑黄に発光する 3 種類の Ir 錯体 (Ir(piq)₂(acac)、Ir(mppy)₃、Ir(dhfp)₂(acac))、ホスト材料に PVK、mCBP、OXD-7、イオン液体に KCF₃SO₃ を用いた LEC を作製した (Fig. 1)。陽極として ITO が成膜された石英基板上に、発光層をスピコート法により、Al 陰極を真空蒸着法により成膜した (Fig. 2)。窒素雰囲気下で作製した素子の配線と ESR 試料管内への封止を行った。20 mm×20 mm の素子で電流-電圧-輝度 (*J-V-L*) 特性、EL スペクトルを測定し、3 mm×20 mm の素子で ESR 測定を行った。

【結果】作製した LEC 素子はそれぞれ発光し (Fig. 3)、*J-V-L* 測定において電気二重層の形成および電荷ドーピングや電荷注入に起因すると考えられる電流の増加を観測した。室温での ESR 測定では、印加電圧を上昇させると信号強度が増加することが確認された。現在、信号の起源を特定するために、密度汎関数理論 (DFT) 計算および解析を進めている。

[1] J. Liu, J. Oliva, K. Tong, F. Zhao, D. Chen, Q. Pei, *Sci. Rep.* **7**, 1524 (2017).

[2] R. Bai, X. Meng, X. Wang, L. He, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1907169 (2020).

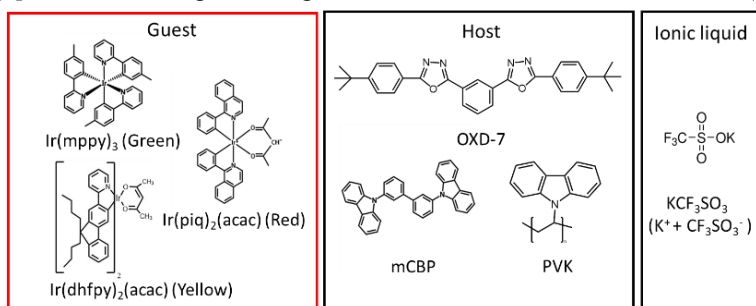


Fig. 1. Chemical structures of the guest, host, and electrolyte materials used in the LECs.

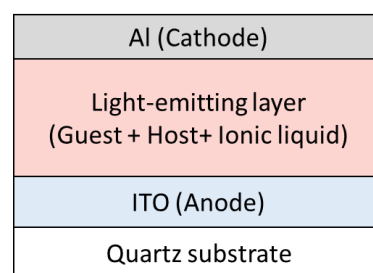


Fig. 2. Structure of the LECs used in this study.

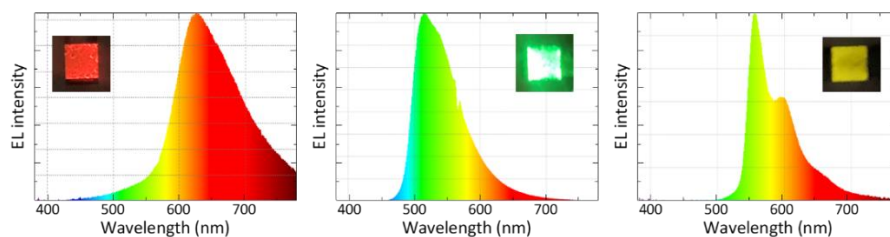


Fig. 3. EL spectra at maximum luminance in the LECs using the different iridium complexes as phosphorescent guest molecules [Ir(piq)₂(acac) (left), Ir(mppy)₃ (center), and Ir(dhfp)₂(acac) (right)].

光導波路分光法を用いた有機層の温度変調吸収スペクトルの測定

Temperature-modulated absorption spectra of organic layers

measured by optical waveguide spectroscopy

北陸先端科学技術大学院大学 °岩井 恵大, 江口 敬太郎, 村田 英幸

JAIST., °Keita Iwai, Keitaro Eguchi, Hideyuki Murata

E-mail: Murata-h@jaist.ac.jp

[はじめに] これまでに我々は、光導波路分光法が透過型の吸収分光法に比べて 10 倍以上の高感度測定が可能であることを報告した[1]。最近では、光導波路分光法を用いた正孔オンリー素子(HOD)の駆動時の吸収スペクトル測定から、ラジカルカチオンの検出を試みている[2]。一方、有機発光ダイオードに電流を流すと素子の温度上昇が生じることが知られている[3]。従って、HOD の駆動中もジュール熱によるデバイスの温度上昇が生じていると考えられる。そこで本研究ではデバイスの温度上昇による吸収スペクトルの影響を明らかにするために、光導波路分光法による HOD の温度変調吸収分光測定を行った。

[実験方法] 作製した HOD の素子構造は Glass/ITO (50)/MoO₃ (0.75)/Alq₃ (70)/MoO₃ (10)/Al (100)(膜厚 nm)で素子面積は 5×5 mm² である。HOD は、端面を 60°に研磨した ITO 付きガラス基板上に真空蒸着法を用いて作製した。基板端面から白色光を入射し、電流を流していない素子の透過光強度 I_{off} と電流を流した時の透過光強度 I_{on} を測定した。吸収スペクトルは $Abs = -\log(I_{on}/I_{off})$ から求めた。ITO-Al 電極間に通電することでラジカルカチオンの生成と温度上昇が生じる。一方、ITO 電極と平行方向に通電すれば温度上昇だけが生じる。素子の温度変化は、Al 電極上に密着させた封止ガラス(厚さ 0.07 mm)の上部分に固定した熱電対により測定した(Fig.1)。

[結果と考察] Fig.2 に 100 mA/cm² の電流を流した後、一定時間後に測定した HOD 吸収スペクトルを示す。電流通電時だけでなく通電を止めた後も吸収スペクトルに振動構造が現れた。また、HOD の有機層に電流を流さず ITO 電極のみに通電した素子においても振動構造が確認

されたことから、温度変調吸収スペクトルであると結論づけた。なお、通電中(0s)と通電を止めてから 1 s、10 s、30 s 後の素子の温度はそれぞれ 69.4、63.2、43.2、30.3℃であった。この 0 s と 1 s の吸収スペクトルの差吸収スペクトルを Fig.3 に示す。熱の影響を HOD の駆動時の吸収スペクトルから差し引くことで、ラジカルカチオンの吸収を評価できたと考えられる。

[参考文献]

- [1] 八木, 江口, 村田, 令和 3 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会 講演予稿集 9 (2021).
- [2] 八木, 江口, 丸山, 村田, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 25p-E304-6 (2022).
- [3] T. Sugiyama, Y. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 3537 (2008).

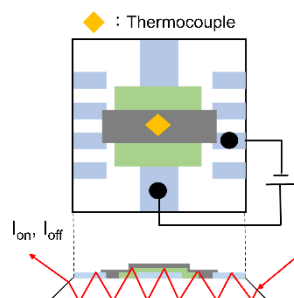


Fig. 1 Schematic representation of optical waveguide spectroscopy and temperature measurement position.

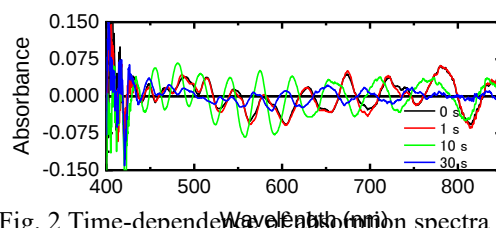


Fig. 2 Time-dependent absorption spectra of HOD operated at the current density of 100 mA/cm² ITO and Al electrodes.

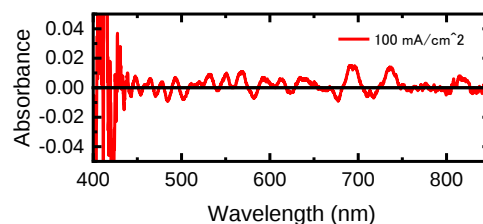


Fig. 3 Differential absorption spectrum: Abs(0s) - Abs(1s).

光検出器応用を目指したCsPbI₃ペロブスカイトナノ結晶の厚膜化 Development of CsPbI₃ perovskite nanocrystals thick films for photodetector applications

○阿部遥¹、田村鴻汰¹、鈴木陸央¹、千葉貴之^{1,2,3}、城戸淳二^{1,2,3}

(1. 山形大院有機、2. 山形大有機エレクトロニクス、3. 山形大有機材料セ)

○Haruka Abe¹, Kouta Tamura¹, Rikuo Suzuki¹, Takayuki Chiba^{1,2,3}, Junji Kido^{1,2,3}

(1. Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics,
3. Frontier Center for Organic Materials)

Email: t-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】

ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶 (CsPbX₃, X=Cl, Br, I) は簡便な溶液プロセスが可能であることや紫外・可視光・近赤外領域において優れた吸光・発光特性を有することから光電子デバイス応用に大きく注目を集めている^[1]。高性能な光検出器開発のためには、ナノ結晶層を厚膜化し、十分な光吸収能を得ることが求められる。しかしながら、ナノ結晶表面の長鎖アルキル配位子は絶縁性であり、インクの高濃度化による厚膜化は電気特性が低下することが知られており、厚膜化と電気特性の両立が求められる。一方で、長鎖アルキル配位子で被覆されたナノ結晶は上層の塗布溶媒に再分散することから塗布プロセスによる多積層化は極めて困難である。本研究では、両末端にアミノ基を持つアルキルジアミンをペロブスカイトナノ結晶に添加し、薄膜形成過程でナノ結晶間を架橋化することで、塗布成膜による積層化を検証した。

【実験方法・実験結果】

赤色発光を示す CsPbI₃ ナノ結晶をホットインジェクション法により合成した。合成後の後処理として、ヨウ化鉛とジドデシルジメチルアンモニウムヨード (DDAI) のトルエン溶液を添加し、加熱撹拌した。反応後、再沈殿法と遠心分離により精製し、沈殿物を無極性溶媒に分散した (Fig. 1a)。ヨウ化鉛と DDAI で処理した CsPbI₃ ナノ結晶薄膜の発光量子収率は 72.1% となり、未処理から大幅な向上を示した。続いて、CsPbI₃ ナノ結晶に架橋性配位子である 1,12-ジアミノドデカンを追加し、スピコートにより薄膜を積層化した。未処理の CsPbI₃ ナノ結晶はジアミン添加による凝集がみられたが、ヨウ化鉛と DDAI で処理した CsPbI₃ ナノ結晶は凝集が抑制され、高い分散安定性を示した。オクタンによるリンス前後で、UV-vis 吸収スペクトルによる吸光度は一致しており、ナノ結晶間で架橋化が示唆された。また、積層回数を増やすとともに吸光度は増加し、発光性能を維持しながら厚膜化することに成功した。発光ダイオードやフォトダイオードに関する詳細は当日報告する。

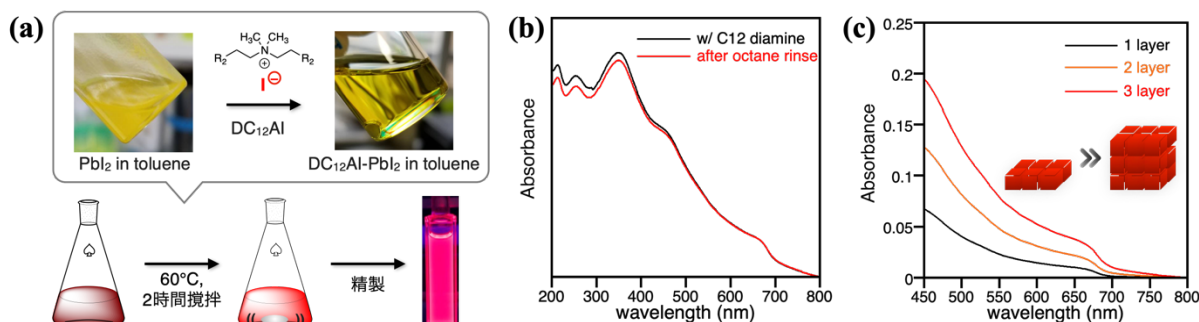


Fig. 1 (a) ヨウ化鉛による表面処理, (b) オクタンリンスによる不溶化試験, (c) 塗布成膜による積層化

【参考文献】

[1] W. Wu *et al.*, *Small methods*. **2023**, 7, 2201499

セシウム/グアニジウム混合カチオン・擬似シェルによる緑色ペロブスカイト量子ドットの結晶安定化

Crystal Stabilization of Green Perovskite Quantum Dots by Cesium/Guanidium Mixed Cation Pseudoshell

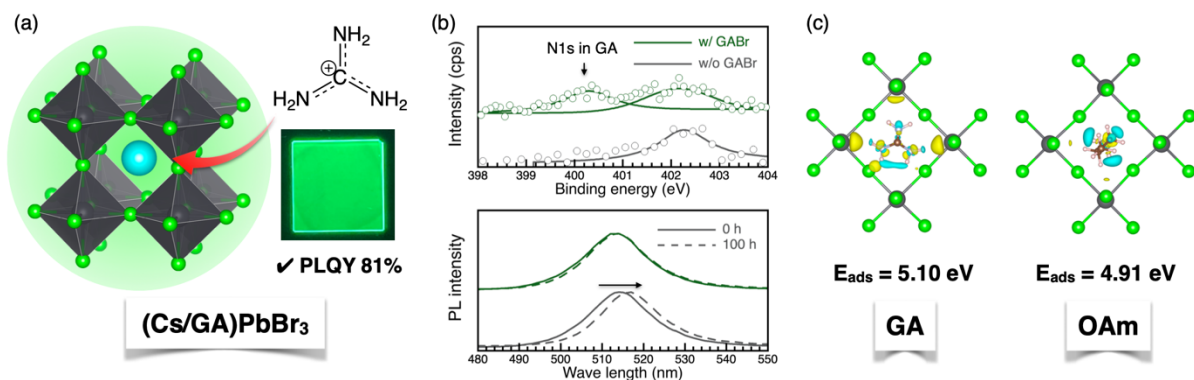
○鈴木 陸央¹, 千葉 貴之^{1,2,3}, 及川凌輔¹, 上野瑞穂¹, 城戸 淳二^{1,2,3}山形大院有機¹, 山形大有機エレ研セ², 山形大有機材料セ³○Rikuo Suzuki¹, Takayuki Chiba^{1,2,3}, Ryosuke Oikawa¹, Mizuho Uwano¹, Junji Kido^{1,2,3}Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.¹, ROEL², FROM³E-mail: t-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】

ハロゲン化鉛ペロブスカイト量子ドット (PQD) はその特有の欠陥許容性、高い発光効率、狭い半値全幅などの優れた光学的性質から、次世代のオプトエレクトロニクス用材料として期待されている。またハロゲン組成や結晶サイズを制御することで、高効率を維持した紫外・可視・近赤外領域の発光を得ることができる^[1]。しかしながら PQD 自体の結晶安定性が低いために、LED などのデバイス駆動寿命が短く依然として実用化には課題がある^[2]。本研究ではメチルアンモニウム、フォルムアミジニウムに比べ安定ながら小カチオンサイズの Cs を用いた CsPbBr₃ PQD に対して、イオンサイズが大きく共鳴効果によってカチオン状態で安定となるグアニジウム (GA)^[3]をポストトリートメント形式で添加し、混合カチオン・擬似シェル構造を形成させた。この許容因子向上と PQD 保護の両立により、高い発光性能を持つ PQD の結晶安定性向上を図った。

【実験方法・実験結果】

ホットインジェクション法により合成した緑色発光 CsPbBr₃ PQD に対し、グアニジウム臭化物塩が溶解しているブタノールを添加した。その後、低極性溶媒である炭酸ジメチルにより、得られたコロイドを再沈殿洗浄して PQD を精製し、スピコートして薄膜を作製した。このとき得られた PQD 薄膜の発光量子収率は 30 % から 81 % へ向上した (図 1 (a))。X 線光電子分光測定とフーリエ変換赤外分光測定より、GA が Cs と共存して混合カチオン状態 (Cs/GA)PbBr₃ を形成していることを確認した。X 線結晶解析からは GA 添加前後で結晶格子が変化せず、GA が PQD 表面に配位子していることが示唆された。さらに大気暴露中において純粋な CsPbBr₃ PQD よりも高い発光量子収率と PL スペクトル形状を維持した (図 1 (b))。この安定化メカニズムを第一原理計算により解析したところ、グアニジウムが PQD 表面の臭素と多点水素結合し、配位子脱離とハロゲン欠陥を抑制していることが示された (図 1 (c))。以上より、GA による混合カチオンは高い発光効率を持つ PQD の結晶安定性向上に有用であることが明らかとなった。発表当日はこの PQD を LED 応用した場合の性能変化について議論する。本研究の一部は JST SICORP (JPMJSC2111)、NEDO 若手支援事業の支援を受けて行なわれた。

図 1 (a) (Cs/GA)PbBr₃ 結晶構造と薄膜, (b) GA の含有を示す XPS スペクトルと PL スペクトル安定性,

(c) GA と OAm の PQD 表面への吸着エネルギーと電荷密度

【参考文献】

- [1] T. Chiba, Y. Hayashi, H. Ebe, K. Hoshi, J. Sato, S. Sato, Y.-J. Pu, S. Ohisa, J. Kido, *Nat. Photon.* **2018**, 12, 681.
- [2] J. W. Lee, S. Tan, S. I. Seok, Y. Yang, N. G. Park, *Science* **2022**, 375, eabj1186.
- [3] E. Nakanishi, R. Nishikubo, F. Ishiwari, T. Nakamura, A. Wakamiya, A. Saeki, *ACS Materials Lett.* **2022**, 4, 1124.

Cs₂NaInCl₆ ダブルペロブスカイト量子ドットの表面リガンド

Surface ligands of Cs₂NaInCl₆ Double Perovskite Quantum Dots

電通大基盤理工¹ ○(M2) 戸佐 圭汰¹, 丁 超¹, 早瀬 修二¹, 沈 青¹

The Univ. of Electro-Commun.¹, ○Keita Tosa¹, Chao Ding¹, Shuzi Hayase¹ and Qing Shen¹

E-mail: shen@pc.uec.ac.jp

ABX₃ (A: CH₃NH₃, Cs etc., B: Pb, X: Cl, Br, I) の分子式で表されるペロブスカイト量子ドットは、優れた光電特性をもち、ディスプレイの光源などに適用できる発光を示すが、鉛の毒性および不安定さがデバイス化の課題となっている^[1]。そこで、2価の陽イオンである鉛を1価の陽イオンであるナトリウム、3価の陽イオンであるインジウムに置換した Cs₂NaInCl₆ で表されるダブルペロブスカイトが注目されている^[2]。アンチモンを少量ドーピングすることで、高効率な青色発光が得られることが報告されている^[3]。Cs₂NaInCl₆ 量子ドットがコロイド溶液として存在するには、配位子(リガンド)が不可欠であるが、リガンドが量子ドットの物性に与える効果はまだ解明されていない。

本研究では、リガンドであるオレイン酸(OA)、オレイルアミン(OAm)が Cs₂NaInCl₆ 量子ドットに与える影響を調べるため、合成時のそれらの比を変えて合成した。フーリエ変換赤外分光法(FTIR)および核磁気共鳴(NMR)を用いてリガンドの特性を測定する。また、2種類のリガンドの比に伴う各種物性の変化を、発光量子収率、吸収スペクトル、X線分光法(XPS)、X線回折パターン(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)像を測定し評価する。

ホットインジェクション法を用いて Cs₂NaInCl₆ 量子ドットを合成した結果、2種類のリガンドの比に関わらず、13 nm 程度の立方晶量子ドットができたことがわかった。FTIR を測定した結果、オレイン酸はほとんど存在せず、オレイルアミンのみが量子ドット表面に配位していることが示唆された (Fig.1)。また、オレイルアミンの N-H 変角振動ピーク (1570 cm⁻¹) がわずかに高波数シフトしているピーク (1580 cm⁻¹程度)と大きく高波数シフトしているピーク (1630 cm⁻¹)がある。これは、配位したオレイルアミンのピークと量子ドット中の陽イオンを置換したオレイルアミンのピークであると考えられる。オレイルアミンの比を増やすと、金属陽イオンの欠陥をオレイルアミンが埋めることができるため発光量子収率が80%程度から100%に向上した (Fig. 2)。以上の結果により、リガンドとして適用されたオレイン酸とオレイルアミンはそれぞれの主な役割(安定性と欠陥低減)が異なることが示唆された。これらのリガンドの量子ドットの安定性と光物性への影響に関するメカニズムの解明は安定かつ高効率発光する量子ドットの合成には重要である。

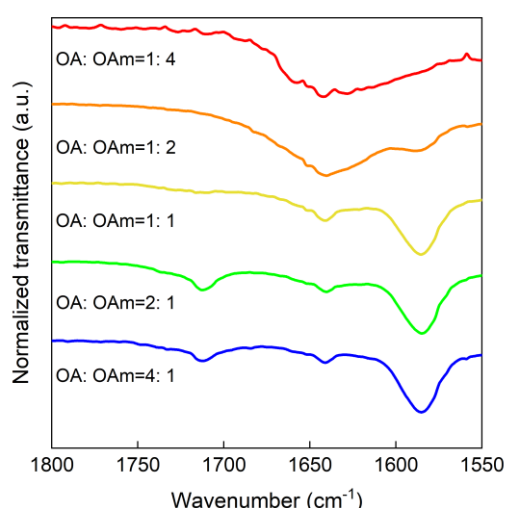


Fig.1 FTIR spectra at different OA: OAm.

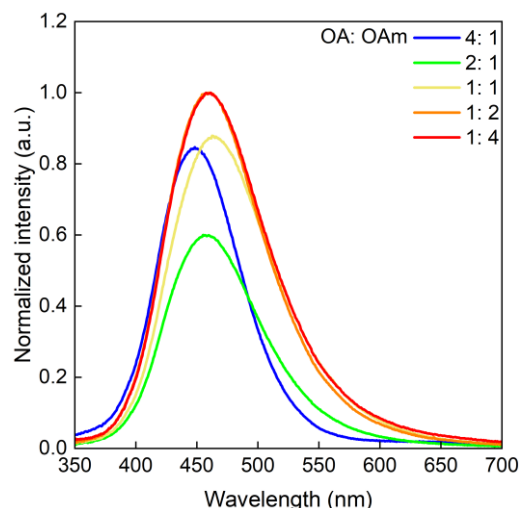


Fig.2 PL spectra at different OA: OAm.

- [1] L. Protesescu, *et al.*, Nano Lett. **15**(6), 3692 (2015).
- [2] J. Zhou, *et al.*, Adv. Opt. Mater. **7**(8), 1801435 (2019).
- [3] R. Zeng, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **11**(6), 2053 (2020).

PDMS スタンプを用いたペロブスカイトナノ粒子薄膜転写法の開発

Development of PDMS stamp-based transfer technique for perovskite nanocrystal films

九大先導研 °田中 悠太, 梶野 祐人, 相田 裕輝子, 有馬 祐介, 玉田 薫

Kyushu Univ. °Yuta Tanaka, Yuto Kajino, Yukiko Aida, Yusuke Arima, Kaoru Tamada

E-mail: yuta_tanaka@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

鉛ハライドペロブスカイトナノ結晶(LHP NC)は、優れた光学特性から次世代半導体材料として注目を集めている[1]。これをマイクロ LED などのナノ光デバイスへ応用するためには、均一薄膜の作製および膜光学特性に悪影響を与えない微細加工が必要である。これまでに我々は、ガラス基板表面を Hexamethyldisilazane(HMDS)で疎水処理した後に LHP NC 分散溶液をスピコートすることで、均一な単層膜の作製に成功した[1]。一方で、極性溶媒や熱に対する脆弱性から、従来の微細加工技術を LHP 薄膜に対して適用することはできない。そこで本研究では、新しいマイクロパターニング技術として、粘弾性スタンプを用いた完全ドライな転写プロセスと膜形状加工手法を提案する。また、材料表面エネルギーの評価による転写工程の最適化を行う。

転写全工程は図 1 で示される 3 step により行った。hot injection 法により CsPbBr₃ NC を合成し、スピコートによりガラス基板上へ単層膜を作製した(step 1)。従来の HMDS による疎水処理では LHP 薄膜との接着力が強く、他の基板への転写ができなかった。そのため、疎水処理を Octadecyltrimethoxysilane(ODTMS)へ変更することで改善を試みた。次に、粘弾性スタンプとして Polydimethylsiloxane(PDMS)を用いて、LHP 薄膜をスタンプ表面にピックアップした(step 2)。最後に、ターゲット基板へ転写することでパターニングされた膜形成を行った(step 3)。各工程において、蛍光顕微鏡による転写前後の光学特性評価、Attenuated Total Reflection(ATR)測定による LHP 薄膜上残留物の同定を行った。また、二種類の溶媒を用いた接触角測定から基板及び LHP 薄膜の表面エネルギーを見積もった。

ODTMS 処理においても、HMDS 処理と同様に空間均一な単層膜作製を確認した(図 2a, b)。加えて、膜発光特性への影響なしに(図 2e)、他材料への転写が可能となった。これは、表見疎水処理の変更により、基板と LHP 薄膜表面間の接着力のみが弱められたためである(図 2c, d)。しかしながら、最終的なターゲット基板への高効率な転写のためには、表面接着力の弱い PDMS への転写が必要であり、ガラス基板表面の改善のみでは不十分であった。そこで LHP 薄膜と PDMS スタンプ間にポリマー層を導入することで、更なる表面接着力改善を試みた。その結果、効率的なピックアップとその後の転写が可能となり、LHP NC 薄膜の転写に成功した。講演では、蛍光測定、表面エネルギーおよび ATR 測定の結果と共に、各転写プロセスの詳細について示す。

[1] L. Protesescu et al., Nano Lett. 15, 3692 (2015).

[2]第 83 回応用物理学会秋季学術講演会、梶野他

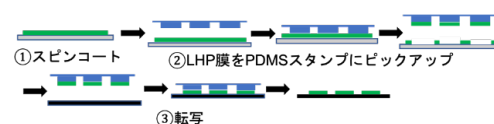


Fig.1 転写プロセスの模式図

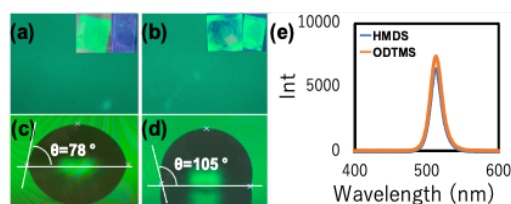


Fig.2 HMDS(a, c), ODTMS(b, d)表面処理基板における蛍光顕微鏡観察像 (a, b)、接触角測定(c, d)、及び発光スペクトル(e). (a, b)挿入図は転写後のガラス基板上(左)とテープ表面(右)の写真