

# 液相プロセスによる光電変換有機・無機ナノ結晶交互積層厚膜

岩手大学工学部 応用化学・生命工学科 准教授 土岐規仁

## 1. 研究の背景

現在、有機EL や太陽電池のようなデバイスにおいて、有機半導体薄膜と金属酸化物ナノ粒子を組み合わせ、性能の向上を目指す研究が多く行なわれている。

液相プロセスによる自己集合過程を用いることで、高温条件や真空プロセスを必要とせず、さらに配向や配列の制御による安定性と再現性を有したデバイス作製ができると考えられているが、液相プロセスを用いた報告例は少ない。

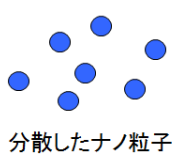
本技術は、バインダーを用いた新規な光電変換素材を開発するものであり、無機ナノ粒子(ZnO など)との有機結晶多形制御法を組み合わせたもので、電子デバイス作成への応用が可能で、優位性も高い。

## 従来技術とその問題点

エレクトロニクス産業は無機材料により発展してきたが、現在は多様な構造の可能性を秘めた有機材料及び有機-無機ハイブリッド材料が注目されている

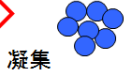
ナノ粒子は、有機物や金属、半導体など多岐にわたって研究されている。その要因として、粒径によって物性が変わることが挙げられる。今までに光特性、電気特性、熱特性、磁気特性、機械的特性についてナノ粒子にすることでバルクと異なるということが報告されている

無機ナノ粒子、有機ナノ粒子



不安定

・単分散微粒子を得にくい  
・分散状態を保持しにくい



サイズ大

結果として…

・ナノサイズの効果を得られにくい  
・デバイスにおける抵抗化

解決策

ナノ粒子と有機分子を組み合わせた液相プロセスでの配列制御

・ナノ粒子の特性を生かす  
・新たなナノ結晶の応用例の提示

## 素子特徴と技術

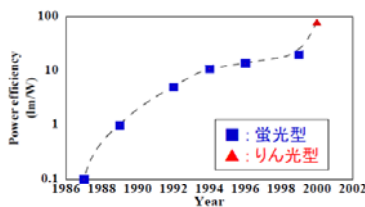
『無機-有機構造』の発光体への応用に対する構造上のメリット

(1) 無機結晶内に有機分子が分散された構造… エキシマー形成の抑制による発光波長シフトの抑制

(2) ホスト-ゲスト分子間相互作用の形成… 発光中心である有機分子の分子振動抑制による発光効率の向上

(3) ホスト結晶内に取り込まれる有機発光成分の自由度… 取り込ませる有機分子の調整による発光波長制御が容易

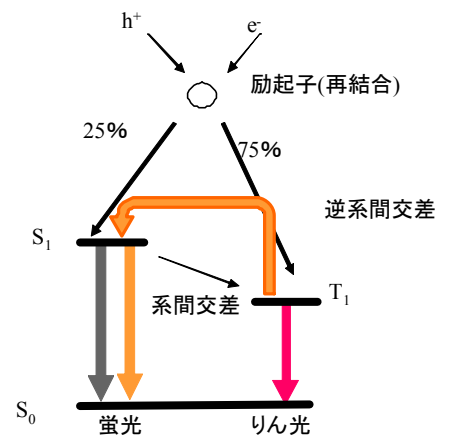
○ 低分子有機ELについて



低分子有機ELの電力効率の推移

リン光を用いた発光体が注目されている

発光プロセスには、**蛍光**と**リン光**がある。一重項励起状態から自然放出によって電子基底状態に戻る発光遷移が**蛍光**である。この励起一重項が遷移金属錯体の作用などにより少しエネルギーの低い励起三重項へと系間交差が起きた場合の基底状態への発光遷移が**リン光**である。三重項状態から一重項の基底状態への遷移はスピン禁制なので、常温では無放射過程によって緩和する。有機発光体を励起した場合、形成される励起子は**一重項励起子**：三重項励起子 = 1 : 3となるため、理論上、**蛍光の内部量子収率は25%**となるが、リン光を用いた場合は、**蛍光発光過程からの発光を加えると理論上100%の発光を実現できる**。反対に三重項励起子から一重項準位への**逆系間交差**が可能となれば**100%の蛍光発光を実現できる**と考えられる。



【本技術に関するお問い合わせ先】

国立大学法人岩手大学工学部 応用化学・生命工学科  
〒020-8551盛岡市上田4-3-5  
Phone & Fax: +81-19-621-6343  
Email: doki@iwate-u.ac.jp

# 液相プロセスによる光電変換有機・無機ナノ結晶交互積層厚膜

岩手大学工学部 応用化学・生命工学科 准教授 土岐規仁

## ○. 本研究の概要

本研究では、この光応答性結晶多形制御法を、今まで開発してきた、高透明性有機・無機自発的交互積層厚膜「光-電変換デバイス」の製造プロセスに応用できる操作指針の確立を目指した。具体的には、多形の発現が容易な水素結合できるドナーとアクセプターが存在する有機化合物を用い、無機ナノ粒子との界面制御を行い、その際の有機結晶多形構造を、光応答により制御する指針を確立することが出来た。これにより、非接触での汎用性の高い光-電変換デバイスのモジュール作成が可能である。

### 本操作の簡略図

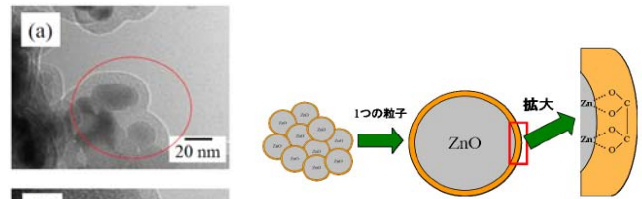
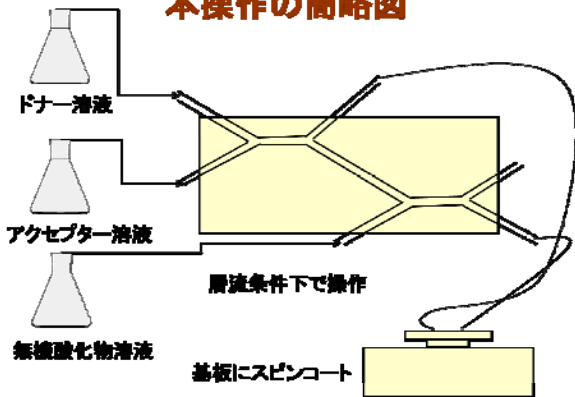
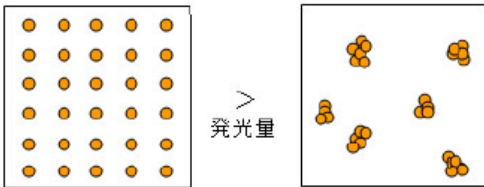
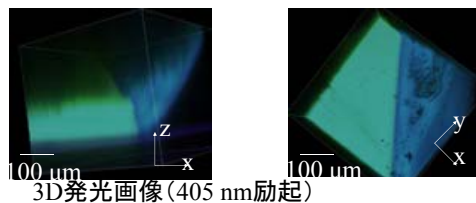
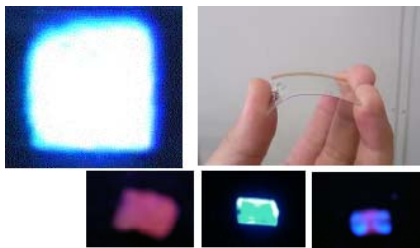
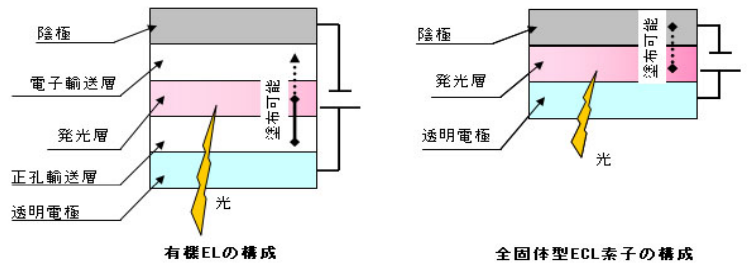
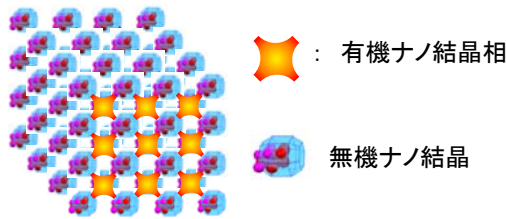
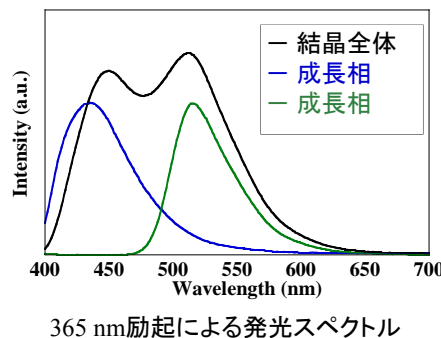


Figure. 配位のモデル図

Figure. 作製した生成物のTEM像 [(a)ZnOナノ粒子を用いた場合、(b)Zn<sup>2+</sup>からの亜鉛酸化物の場合]



ホスト構造	結晶組成モル比	量子収率 (%)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.14 × 10 <sup>-4</sup>	0.0
	1.02 × 10 <sup>-3</sup>	0.0
	3.40 × 10 <sup>-5</sup>	0.8
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.57 × 10 <sup>-5</sup>	11.7
	1.57 × 10 <sup>-4</sup>	28.0
	7.51 × 10 <sup>-3</sup>	32.1
	1.99 × 10 <sup>-2</sup>	32.3
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.88 × 10 <sup>-4</sup>	55.4
	8.95 × 10 <sup>-4</sup>	35.6
	3.16 × 10 <sup>-3</sup>	17.3



pH変化により発光色が変化する特性に注目し、結晶化の最中にpHを変化させることによりホスト結晶内に取り込まれる有機物の構造を変化させることで、青色および、緑色の2色発光を示す結晶の作製を行った。pHの調整条件は、60°Cから20°Cの結晶析出・成長の初期段階をpH 11.0、20°Cから2°Cの結晶成長段階後期をpH 1.0に調整して行った。生成したハイブリッド結晶の365 nm UV照射時の発光の様子および、405 nmのレーザー照射による共焦点レーザー顕微鏡写真を示す。ここから、pH 11.0の条件で作製したハイブリッド結晶相は緑色、pH 1.0で作製したハイブリッド相は青色にそれぞれ発光しているのがわかる。

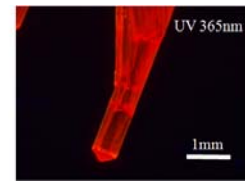
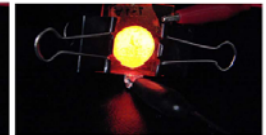
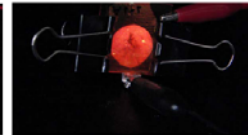
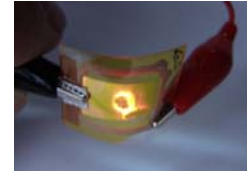
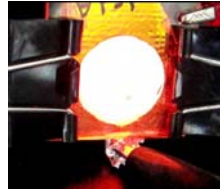
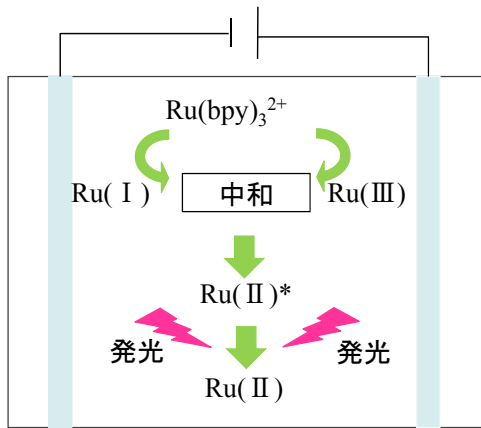
### 【本技術に関するお問い合わせ先】

国立大学法人岩手大学工学部 応用化学・生命工学科  
 〒020-8551盛岡市上田4-3-5  
 Phone & Fax: +81-19-621-6343  
 Email: doki@iwate-u.ac.jp

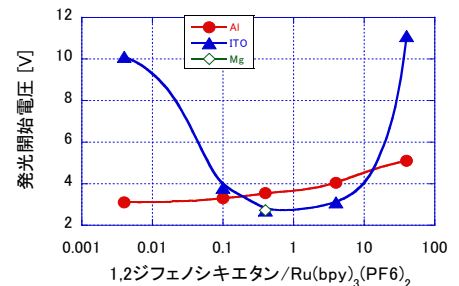
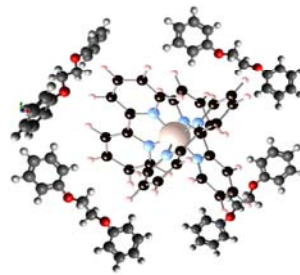
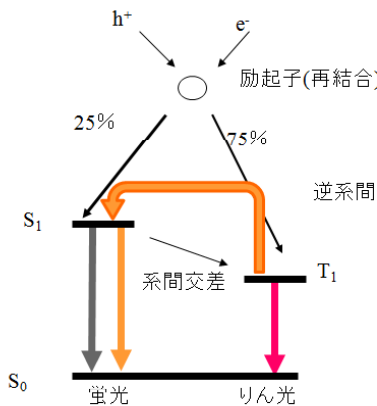
# 液相プロセスによる光電変換有機・無機ナノ結晶交互積層厚膜

岩手大学工学部 応用化学・生命工学科 准教授 土岐規仁

有機・有機自発的交互積層厚膜「光-電変換デバイス」の製造プロセスに応用できる操作指針の提案をしている。具体的には、照射条件(光の波長差条件)での、有機金属錯体と未利用資源成分を用いた逆系間交差現象を発現する熱活性型遅延蛍光材料構造の生成制御と、有機ナノ粒子との界面制御を、非接触の連続操作ですることが出来た。さらに、得られた生成物の熱安定性を高めることも出来た。系間交差を起こすために遷移金属錯体としてRu(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>を使用する。Ru(bpy)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>を用いた発光は有機溶剤に溶解させ、電極間に挟み電圧を印加することで発光することが分かっている。



## 逆系間交差現象を用いた熱活性型遅延蛍光材料の開発



### 【従来技術・競合技術との比較】

従来の技術は、多成分の添加や、pHの調整、有機溶媒の使用などにより、有機結晶の制御が行われており、加えて、熱安定化することは、非常に難しかった。本研究により、照射条件(光の波長差条件)での、有機金属錯体を用いた逆系間交差現象を発現する熱活性型遅延蛍光材料構造の生成制御と、無機ナノ粒子との界面制御による熱安定性を高めることが出来、新たな技術として進められるものと考えられる。

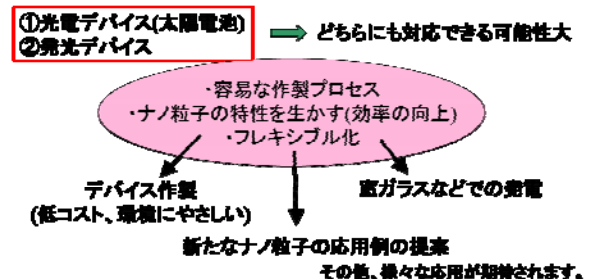
### ○想定される用途

- ①光電デバイスの開発(太陽電池等)
- ②発光デバイスの開発

### ○メリット

- ・容易な作成プロセス
- ・ナノ粒子の特性を活かした作成プロセス(効率の向上)
- ・フレキシブル化

### 想定される用途



### 【本技術に関するお問い合わせ先】

国立大学法人岩手大学工学部 応用化学・生命工学科  
 〒020-8551盛岡市上田4-3-5  
 Phone & Fax: +81-19-621-6343  
 Email: doki@iwate-u.ac.jp