

山形大学の研究グループは、ペロブスカイトナノ結晶に金属塩ドープ処理することで耐熱性および分散安定性を改善し、当該量子ドット発光材料を用いてインクジェット印刷による高い発光量子収率で優れた色純度を持つ緑色 LED を作製することに成功した。

研究機関名	山形大学大学院有機材料システム研究科 有機エレクトロニクス研究センター		
研究内容	有機エレクトロニクスや有機無機ハイブリッドデバイスの基礎及び世界最先端の研究を推進する		
所在地	〒992-8510 山形県米沢市城南4丁目3-16		
TEL	0238-26-3585	URL	https://organic.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html

【本技術の概要】

山形大学大学院有機材料システム研究科の千葉貴之准教授らの研究グループは、ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶^(注1)が高い発光量子収率や優れた色純度を示し、可視光領域における発光波長の制御が容易なことに着目し、本材料を用いてインクジェット印刷による緑色 LED を作製することに成功した。インクジェット印刷はオンデマンドな成膜による自在なパターン形成やスピコートより少ないインク量で成膜が可能であることから、ペロブスカイトナノ結晶 LED の最適な作製プロセスとして期待されている。しかし、インクジェット印刷では高粘度かつ高沸点溶媒を使用するため、高温でのアニール処理が必要になり、ペロブスカイトナノ結晶の耐熱性が求められていた。当研究グループは、金属塩ドープ処理によりペロブスカイトナノ結晶の耐熱性および分散安定性を改善し、インクジェット印刷に応用できることを明らかにした。

(注1) 1 粒子の大きさが直径 1 nm-数 10 nm であるペロブスカイト構造を持つ半導体ナノ結晶。高い発光量子収率、色純度であり、可視光領域における発光波長の制御が容易なため発光波長の変異等の優れた光学特性を示す (図1、図2)。



図1. ペロブスカイト量子ドットの各種蛍光インク

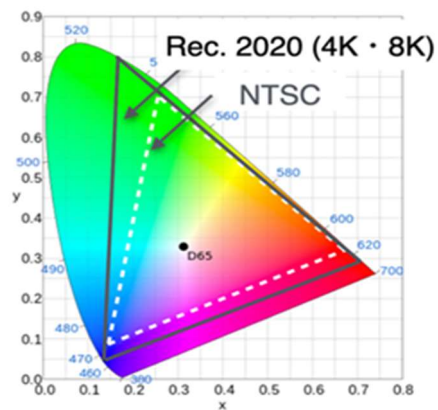


図2. 高色域・高色純度

【実験方法・結果】

インクジェット印刷を用いた高温アニール処理下でのペロブスカイト量子ドット LED のプロセスを図3に示した。緑色発光を示す CsPbBr₃ ナノ結晶に臭化鉛(Ⅱ)を添加し、80℃で3時間攪拌することで金属塩をドーピングした (Step1)。スピコート用のインクにはオクタン分散したナノ結晶を用いた (Step2)。インクジェット印刷では、高粘度・高沸点溶媒であるデカリンとオクタンの混合溶媒を使用し、調整したインクをカートリッジに充填し、大気下で成膜した (Step3)。シュリンク抑制と残留溶媒を除去するために、二段階のアニール工程が重要であることを明らかにした。スピコート膜では、200℃でアニール処理することで発光量子収量が67.3%から30.6%に低下し、立方晶から斜方晶に相転移することを確認した。一方で、インクジェット成膜では、アニール処理においても高い発光量子収率(61.8%)を示し、立方晶構造を維持することを明らかにした (図4)。インクジェット印刷により作製したペロブスカイトナノ結晶 LED は、最大輝度 1890 cd/m²、最大外部量子効率 5.9%を達成し、スピコート後に高温アニール処理した LED よりも6倍も高い効率を示した (図5、図6)。

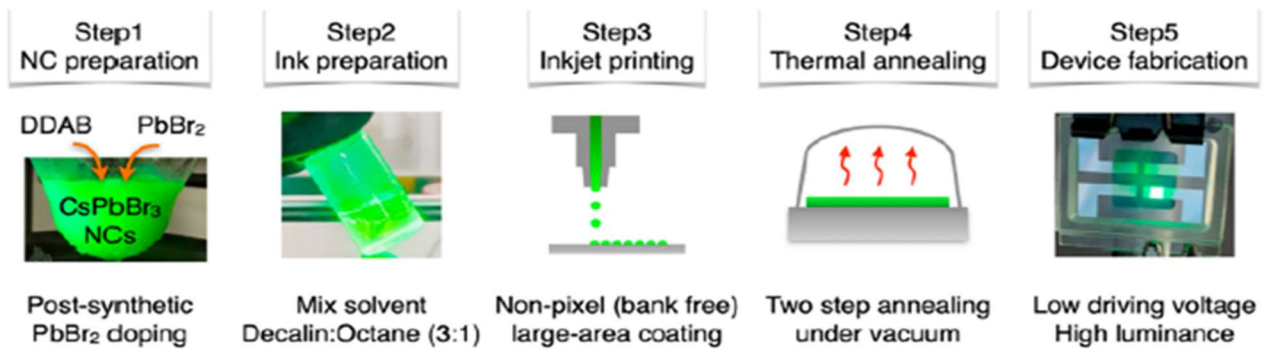


図3. インクジェット印刷によるLED 作製プロセス

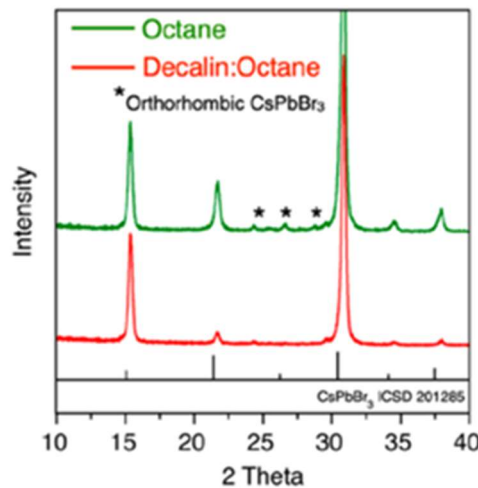


図4. 200℃アニール条件下でのXRD (X線回折法) 測定結果

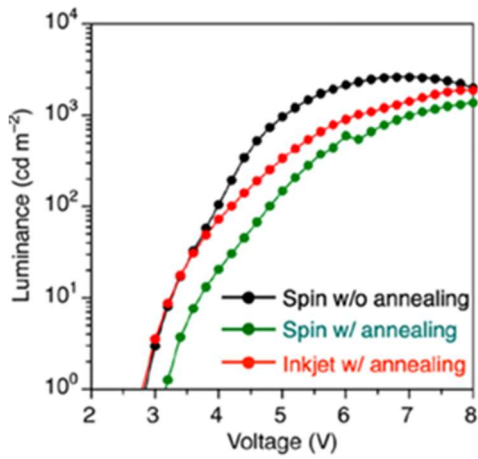


図5. 輝度-電圧特性

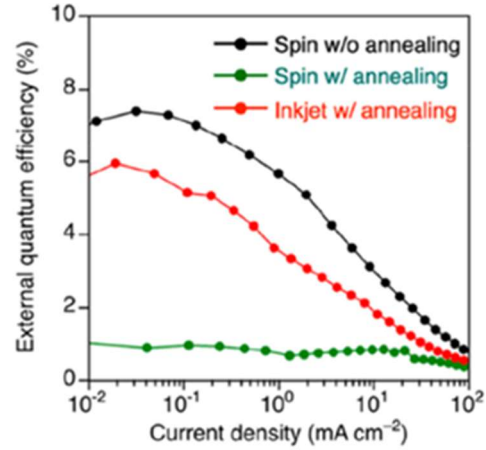


図6. 外部量子効率-電流密度特性

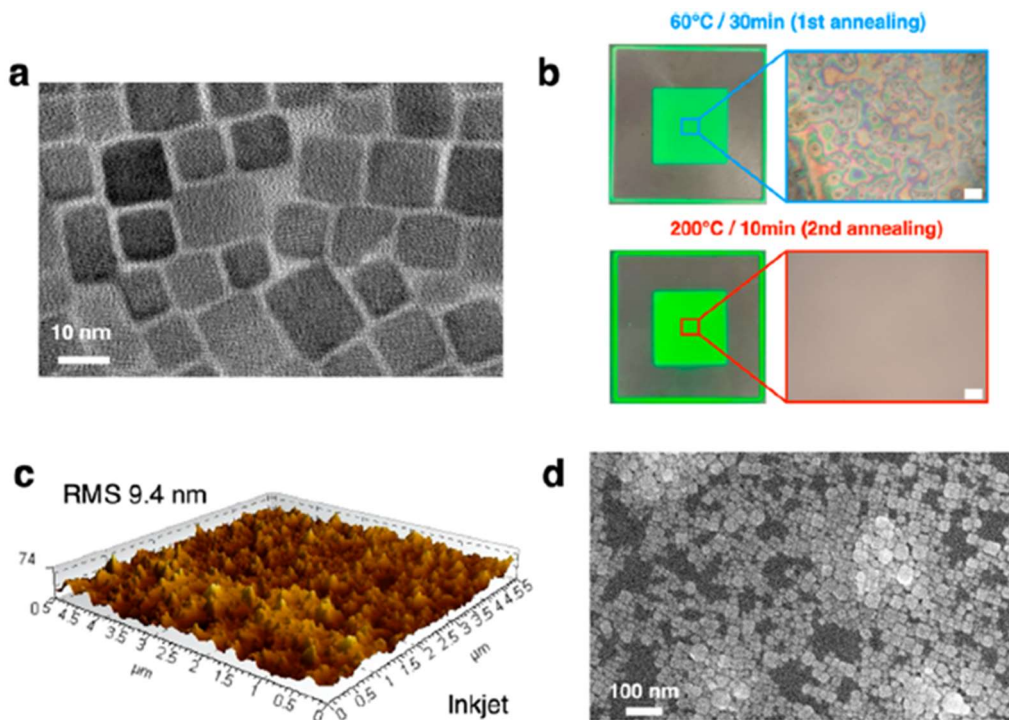


図7. 高温アニールを用いたインクジェット印刷によるペロブスカイトナノ結晶の表面観察

- (a) 混合溶媒中の CsPbBr₃ TEM (透過型電子顕微鏡) 写真
- (b) CsPbBr₃ NC フィルムのアニール時のデジタルマイクロスコープ写真
(上, 60° C for 30 min ; 下, 200 ° C for 10 min),スケール 50 μm.
- AFM (原子間力顕微鏡 : C) と SEM (走査電子顕微鏡 : d) によるインクジェット印刷による CsPbBr₃ NC フィルム.写真

引用先 : K.Satake,T.Chiba et al. ACS Appl. Optical Mater.1, 282-288 (2023)

【応用研究】

＜ペロブスカイトナノ結晶蛍光インク（PeNC）＞

PeNC は発光特性や色純度に優れ、構成元素のハロゲン元素を変えるだけで発光色を可視光全域で制御可能な高性能発光性ナノ粒子である。また、PeNC は、簡便なプロセスででき、合成は PeNC 分散液に樹脂を混合するだけで汎用性の高い PeNC 蛍光インクを作製できる点が最大の強みである。従って、本製品は汎用性の高い材料であることから、インクジェット印刷法による広色域ディスプレイなどへの応用展開の可能性を検討している。

＜ペロブスカイトナノ結晶波長変換フィルム＞

当研究グループでは、市場のニーズを見据えた新たな製品・技術の開発を行い、高付加価値化した新規製品の提供を目指し研究している。基盤材料であるペロブスカイトナノ結晶（PeNC）を樹脂と混合した光波長変換フィルムなどの応用研究にも着手している。PeNC を搭載した光波長変換フィルム（NCEF）は、紫外線を含む、短波長域の光を吸収し、特定の波長に変換して発光する。この NCEF は、PeNC 分散液に樹脂を混合するだけで作製可能な PeNC 蛍光インクを加工することで作製可能である。PeNC の優れた光学特性を有する QDEF（Quantum Dot Enhancement Film）^(注2) は、ディスプレイのカラーフィルターへの応用が期待される汎用性の高い製品になっている。

（注2）QDEF は差し込み式のフィルムで、液晶ディスプレイメーカーの既存の生産プロセスに統合することが可能である。量子ドット（Quantum Dot）の発光特性により、液晶ディスプレイ用のバックライトとして用いることができる。

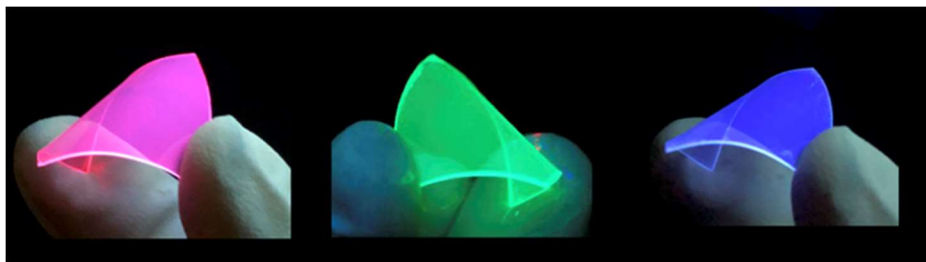


図8. ナノ結晶波長変換フィルム

【今後の進め方】

PeNC は、エネルギーロスが少なく、色純度が高いことから広色域ディスプレイを始めとして、農業用光変換部材、X線シンチレーターなど様々な光学デバイスへの応用展開が期待されている。特に、産業のオンライン化に伴い視認できる色を忠実に再現する量子ドットディスプレイへの PeQD 実装に対するニーズが高まっている。例えば、山形大学の有する「世界トップの有機 EL 技術」と PeNC を組み合わせることで、視認できる色の大半を再現できるディスプレイの作製が可能になる。当グループでは、PeNC を可視光の様々な発光波長に調整する技術を開発し、既に応用研究に着手している。

【関連技術の受賞歴等】

- ・2023年 7月：「量子ドットのサイズ制御とグアニジウム置換による赤色量子ドットの開発」を学長定例記者会で発表。
- ・2023年 4月：千葉貴之准教授が令和5年度文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞。

【有望技術紹介 No.102】

- ・2022年12月：「優れた発光特性を有する混合カチオンペロブスカイトナノ結晶と自己修復性ポリマーの融合」を発表。Advanced Materials (Impact Factor of 32.086) に掲載された。
- ・2022年11月：「高温アニールを用いたインクジェット印刷によるペロブスカイトナノ結晶発光ダイオードの作製」K.Satake, T. Chiba et al. *ACS Appl. Opt. Mater.* 2023, 1, 282-288 掲載。

【主要出願特許】

- ・「ペロブスカイト量子ドットの製造方法およびペロブスカイト量子ドット発光デバイスの製造方法」
千葉貴之、城戸 淳二、江部 日南子、佐藤 純、高橋 佳人
：出願番号（特願 2019-062462） 公開番号（特開 2020-161442）
国立大学法人 山形大学

専門家による目利きコメント

開発された本技術は、ペロブスカイトナノ結晶の発光波長を粒子サイズだけでなく素材の元素を変えることで発光波長の制御を可能にしたものでもある。ペロブスカイトナノ結晶を用いた広色域ディスプレイなどへの応用展開の可能性が期待される。

お問い合わせ

〒992-8510 山形県米沢市城南4丁目3-16
山形大学大学院有機材料システム研究科 准教授 千葉 貴之
Tel : 0238-26-3595 Fax : 0238-26-3412
E-mail : T-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp