

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Enhancement of EL performance and flexibility of Perovskite-light emitting diodes
著者(和文)	沈基亨
Author(English)	Kihyung Sim
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12202号, 授与年月日:2022年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細野 秀雄,真島 豊,平松 秀典,松石 聡,北野 政明,片瀬 貴義
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12202号, Conferred date:2022/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	沈基亨	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	細野 秀雄	特命教授	北野 政明	准教授
	審査員	真島 豊	教授	片瀬 貴義	准教授
		平松 秀典	教授		
松石 聡		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

ハロゲン化物ペロブスカイトは、その優れた発光特性から次世代ディスプレイへの応用が期待されている。有機 EL と比べて発光の色純度が高く、液相合成が可能という優位性がある。しかしながら、高い電流発光 (EL) 効率と優れたフレキシビリティの両方を満足する LED の実現は未だ挑戦の段階にある。一般に EL デバイスは異なる機能をもつ 7 層の積層構造から構成されるが、各層とその間の界面がいずれも曲げストレスに対してロバストである必要がある。これが課題の実現を困難にしている。

本論文で著者はアモルファス酸化物半導体 (AOS) をペロブスカイト発光デバイス (PeLED) の電子輸送層 (ETL) に用いて研究を展開している。AOS は優れた電子物性と低温成膜が可能という特徴を生かして、最先端ディスプレイのピクセルのスイッチング用 TFT のチャネル層として実用化されている。ここでは、PeLED の電子輸送層として用いるため、発光層の伝導帯下端 (E_{CBM}) よりもさらに小さな電子親和力を有し、しかも伝導度を広い範囲で制御でき、有機分子の ETL よりも桁違いに大きな電子易動度を有するアモルファス $ZnO-SiO_2(a-ZSO)$ を選択している。

本論文は全 5 章から構成されている。

第 1 章“**General Introduction**”では、PeLED の研究の背景と解決すべき技術的課題について述べている。次に本研究の目的を述べ、その肝となる AOS の ETL への応用についての狙いと動機を記載している。

第 2 章“**Performance boosting strategy for perovskite light-emitting diodes**”では高輝度 PeLED の試作について述べている。光励起発光では発光部位が低次元の物質の方が、3 次元 (3D) 物質よりも発光のオリジンとなる正孔と電子が発光部位に閉じ込められるために、蛍光量子効率が高い。しかし、電流注入発光 (EL) では電極から発光層 (EML) での励起子発光までのキャリア輸送が加わるので、発光層としては易動度の大きな 3D 構造の方が低次元よりも有利になる。一方、3D 物質の励起子の結合エネルギーは大きくなるので、EML 層として用いるには、電子と正孔をその層内に閉じ込める必要がある。ハロゲン化ペロブスカイトでは、価電子帯トップの位置が高いので、正孔の閉じ込めに適した物質は数多く存在する。一方、伝導帯の底の位置 (E_{CBM}) が高いので、電子を閉じ込める ETL 層の選択が難しい。この課題を a-ZSO の ZnO/SiO_2 比を変えることで、電子の閉じ込めと電子輸送特性の両方を満足させることで解決した。試作した $CsPbBr_3$ を EML とする PeLED は、2.9V で $10,000 \text{ cd/m}^2$ 、電力効率 35 lm/W を達成され、発表当時の世界最高性能となっている。

第3章 **High performance foldable perovskite LED using core-shell structure**”では、2章の結果を基に、高電力効率で曲げに対してタフな性質を兼ね備えた PeLED の作製について記載している。実現のキーは素子を構成する層と界面の数の減少であると考え、透明電極として使われている酸化化物/金属（銀）/酸化化物という OMO 三重積層構造の透明電極と発光層へコアシェル構造を適用した。すなわち、前者では a-ZSO は銀とオーミック接触できるので、透明伝導性を損なわずに金属層を a-ZSO 層の中に埋め込むことが可能となった。これによって、ペロブスカイト前駆体などによる銀の腐食を防止し、かつ界面数の減少によって機械的ロバストネスが向上した。また、発光層となる物質の前駆体溶液にポリエチレンオキシドを適量添加するとスピコートで作製された薄膜は、ネットワーク状になることを見出し、これを利用し a-ZSO(OMO 電極の O 層)上に EML 層を形成した。そして、その上に HTL を堆積してコアシェル構造を作製した。この構造では EML が存在しない部分は ETL と HTL によってエネルギー障壁の大きい PN 接合が自然に形成される。これによって EML が存在しない部分のリーク電流が防げる。一方、EML 層がベタ膜ではなく、ネットワーク状なので機械的曲げに対して有利になる。この2つの構造の工夫によってデバイス構成する層数は4まで減少した。こうして50ミクロン厚のプラスチック基板上に作製した PeLED は、曲げ半径4mmで100,000回まで曲げ試験を行っても EL 特性の劣化は見られなかった。

第4章 **“Suppression of interfacial chemical reaction in perovskite LED”** では、2および3章で記載した ZSO ETL を有機無機ハイブリッドペロブスカイト関連素子へ応用する際に、問題となる界面反応の制御について述べている。無機の ETL 層としては ZnO がよく知られているが、a-ZSO の場合と同様にその上に EML 層の前駆体溶液をスピコートすると、溶液に Zn^{2+} が溶出してしまい、優れた LED 特性が得られない。その防止策として OLED と同様に LiF のような層間物質を挿入することが行われている。しかし、これらの物質は絶縁体なので数 nm の厚みでも LED の閾値電圧の増大を招いてしまう。そこで前駆体溶液に Zn^{2+} と選択的に包接錯体を形成する分子成分を添加することで反応を抑制することを検討した。その結果、18-crown 6-ether (18C6) を添加すると、閾値電圧の増大なしに優れた LED 特性 (3.2 V で 10,000 cd/m²) が実現できることを見出した。

第5章 **“General Conclusion”** では本研究で得られた主な結論を総括し、最後に残された課題を記載している。

以上を要するに、本研究はハライド系ペロブスカイトを発光層とし、優れた電子物性を有するアモルファス ZnO-SiO₂ (a-ZSO) を電子注入層に用いることで、最高輝度の緑、赤色発光の LED を実現した。さら a-ZSO の特性を生かしてコアシェル構造を透明電極層と発光層に採用することで、発光特性を損なうことなく、折り曲げ耐性に優れた LED 素子を実現した。これらの成果は Applied Physics Review 誌と Small 誌に掲載されている。よって、博士 (工学) に値すると認める。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。