

平成30年6月12日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02203

研究課題名(和文) 超高性能有機-無機ハイブリッドLED(HLED)の開発

研究課題名(英文) Ultra high efficiency organic-inorganic hybrid light emitting device

研究代表者

城戸 淳二 (Kido, Junji)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：50214838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,900,000円

研究成果の概要(和文)：ハロゲン化鉛ペロブスカイト量子ドットCsPbX₃ (X = Cl, Br, I)は、高い発光量子収率と半値幅の狭い発光スペクトルを示すことから、次世代型LEDへの応用が期待されている。本研究では、ペロブスカイト量子ドットにおける発光量子収率の低下要因となるアニオン欠陥の制御手法の確立を目指し、ハロゲンアニオン含有アンモニウム塩を用いた配位子交換と低い誘電率を有するエステル溶媒による洗浄を実施した。ペロブスカイト量子ドットの界面および化学組成を精密に制御することで、駆動電圧2.6 Vおよび外部発光量子効率8.7%を示す世界最高水準の高性能緑色ペロブスカイト量子ドットLEDの開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：All-inorganic perovskite (CsPbX₃, X = Cl, Br, or I) quantum dots (QDs) have recently attracted considerable interest for light-emitting device (LED) applications such as thin film displays and solid-state lighting, owing to electroluminescence emission with narrow full width at half maximum (FWHM), tunable color properties in the visible light range, and ease of solution processability. Here, we demonstrated low driving voltage and high efficiency CsPbBr₃ QDs light-emitting devices (QD-LEDs) using a ligand exchange method and washing process with an ester solvent to remove excess ligands. The LED with ligand exchange CsPbBr₃ QDs exhibited a low turn-on voltage of 2.6 V and EQE of 8.7%. Control of the interfacial perovskite QDs through ligand removal and energy level alignment in the device structure are promising methods for obtaining high PLQYs in film state and high device efficiency.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機LED 有機無機ハイブリッド 量子ドット ペロブスカイト

1. 研究開始当初の背景

有機 LED は真空および塗布プロセスの両面から研究開発が推進されており、スマートフォンやテレビ用のディスプレイとして普及し始めている。材料開発も盛んに行われおり、配向性リン光発光材料を用いることで内部量子効率が 100% に到達している。また、三重項から一重項への逆項間交差を利用した熱活性化遅延蛍光材料についてもリン光材料と同様に高い効率が報告されている。デバイス構造の観点では、電荷発生層を介して発光ユニットを直列に接続したタンデム構造の開発や光取出し技術の向上により非常に高い発光効率と長寿命化を実現している。

また近年、発光性ナノ粒子である量子ドットと有機 LED 技術を複合化した量子ドット LED (QLED) が注目されている。特にペロブスカイト量子ドット PQD (CsPbX₃; X = Cl, Br, I) は、半値幅の狭いシャープな発光スペクトルを示し、次世代国際色域規格 BT.2020 を十分に満たすことができることから、次世代のディスプレイ材料として注目を集めている。長鎖アルキルのオレイン酸とオレイルアミンで PQD 表面を被覆することで、有機溶媒への分散性を付与し、塗布プロセスへと応用することができる。また、カドミウム系量子ドットに比べ、低温かつ容易に合成が可能であり、可視光全域を再現することができる。しかし、有機 LED と比較すると依然としてデバイス効率が低いことから、PQD の合成・精製手法を確立し、デバイス構造の最適化を進める必要がある。

2. 研究の目的

ペロブスカイト量子ドット (PQD) の表面制御技術の確立と高性能 PQD-LED の創出

3. 研究の方法

(1) PQD の合成

オレイン酸とオレイルアミンを配位子とした緑色発光を示す CsPbBr₃ をホットインジェクション法により合成した。三口フラスコにオレイン酸、1-オクタデセンを入れ、真空下 120 °C で 1 時間脱気した。炭酸セシウムを加え、120 °C で 1 時間脱気した後、窒素下にて 160 °C に加熱することで前駆体であるセシウムオレイン酸を合成した。

200 mL の四口フラスコに、ハロゲン化臭素、オレイルアミン、オレイン酸、1-オクタデセンを加え、120 °C 1 時間脱気した後、窒素下にて 170 °C に昇温し、セシウムオレイン酸を素早く注入し 5 秒間反応させた後、氷水で急冷することで反応を停止した。

(2) PQD の精製手法の確立

再沈殿法と遠心分離処理により、CsPbBr₃ の精製と単離を実施した。合成後の母液を遠心分離により生成物を沈殿させ、上澄みを取り除き、CsPbBr₃ を回収した。その後、沈殿物に対してトルエンを加え再分散させ、貧溶

媒を加え、遠心分離処理により不純物を除去し、PQD を精製・回収した。貧溶媒の誘電率を系統的に変えることで、最適な洗浄溶媒の導出を試みた。

(3) PQD の配位子交換の確立

臭素アニオン含有のジドデシルジメチルアンモニウムブロミド (DDAB) を用いて配位子交換を実施することで、化学組成および配位子鎖長による発光および電気化学特性の与える影響を検証した。再沈殿法と遠心分離により精製・単離した CsPbBr₃ に、極少量のオレイン酸を添加した後、素早く DDAB を注入することで、オレイン酸とオレイルアミンから DDAB へ配位子を交換した。

(4) PQD の光学・化学組成・表面解析

トルエン分散中および薄膜状態における UV-vis 吸収スペクトル、PL スペクトル、PL 量子収率、PL 減衰寿命をそれぞれ実施し、光学特性を評価した。¹H-NMR および FT-IR 測定から、CsPbBr₃ 表面の配位子状態を解析した。X 線光電子分光測定により、CsPbBr₃ の化学組成を評価した。

(5) PQD-LED の高性能化

PQD の価電子帯および伝導帯は有機 LED 材料と同程度のエネルギー準位を有することから、有機 LED と同様のデバイス構造を採用することができる。本研究では、ホール注入層に導電性高分子ポリ(エチレンジオキシチオフェン); ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT:PSS)、ホール輸送層にポリブチルフェニルジフェニルアミン (poly-TPD)、電子輸送材料にベンゾイミダゾール (TPBi) を使用し、PQD-LED の作製と評価を実施した。

4. 研究成果

CsPbBr₃ の合成スキームを図 1 に示す。合成後の母液には、反応溶媒である 1-オクタデセン、未反応物のオレイン酸やオレイルアミン、臭化鉛、セシウムオレイン酸、副生成物であるオレイン酸鉛などの不純物が含まれている。これらの不純物を除去するため、良溶媒と貧溶媒を用いた再沈殿法と遠心分離処理により CsPbBr₃ を洗浄した。

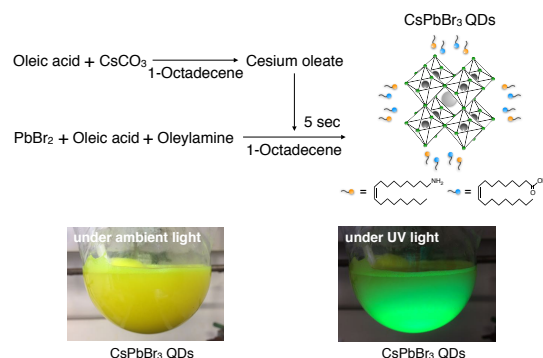


図 1. CsPbBr₃ の合成スキーム

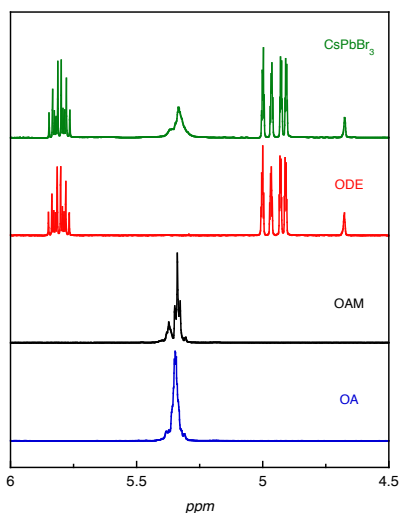


図 2. $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

オレイン酸やオレイルアミンなどの長鎖アルキル配位子に対して、トルエンなどの低極性溶媒は良溶媒、アルコールなどの極性溶媒は貧溶媒として作用する。そこで、トルエンを良溶媒、ブタノールを貧溶媒としてそれぞれ使用した。洗浄後における CsPbBr_3 の $^1\text{H-NMR}$ 測定により、5.8 ppm と 4.9 ppm にオクタデセン由来のピークが観測され、洗浄が不十分であることが確認された(図 2)。また、薄膜状態の CsPbBr_3 の X 線光電子分光法により、鉛：臭素の化学組成比が 1 : 2.78 であることが明らかになった。通常、ペロブスカイト結晶は ABX_3 構造(鉛を 1 としたとき臭素の存在比が 3)となることから臭素アニオン欠陥の存在が示唆された。過剰な鉛は電荷のトラップサイトや非放射失活サイトとして振る舞うことが知られており、PL 量子収率を低下させる要因となる。そこで、臭素アニオン欠陥を効果的に抑制し、高い PL 量子収率を得るため、臭素アニオン含有の DDAB を用いて、オレイン酸およびオレイルアミンからの配位子交換を検証した。配位子交換手法および DDAB の添加量と PL 量子収率の相関を図 3 に示す。DDAB 添加量の増加に伴い、PL 量子収率が 84% まで向上することから、DDAB の臭素アニオンが CsPbBr_3 の臭素アニオン欠陥を補填していることが示唆された。

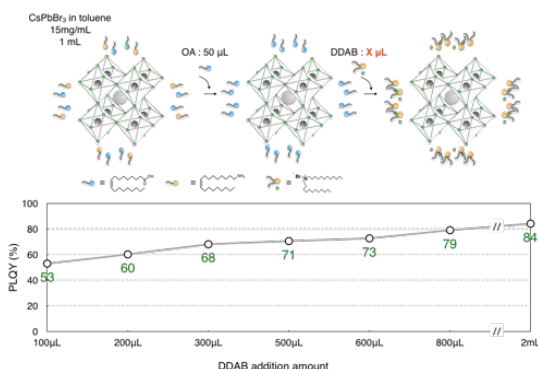


図 3. DDAB の添加量に伴う PL 量子収率

DDAB を用いた配位子交換後の X 線光電子分光測定より、鉛：臭素の化学組成比が 1 : 3.07 となり、臭素アニオン欠陥を効果的に抑制されたことを明らかにした。さらに、薄膜状態における PL 量子収率は、交換前の 15% から交換後は 42% と大きく向上した。配位子交換後の CsPbBr_3 には、合成時から配位していたオレイン酸やオレイルアミンに加え、反応溶媒であるオクタデセン、過剰の DDAB が存在しており、洗浄工程が極めて重要になる。再沈殿法で用いる貧溶媒の誘電率に着目し、ブタノール($\epsilon = 17.1$)よりも誘電率の小さい酢酸ブチル($\epsilon = 5.01$)を用いて配位子交換後の CsPbBr_3 を洗浄した。高誘電率なブタノールを用いた再沈殿法では、配位子の脱離が促進され、精製回数を増やすことが困難であった。一方、低誘電率な酢酸ブチルを用いた場合、配位子の脱離が緩和され、精製回数を増やすことができる。FT-IR スペクトルから、ブタノール洗浄した CsPbBr_3 では、 1710 cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動と 3310 cm^{-1} の N-H 伸縮に由来するピークから、オレイン酸とオレイルアミンの存在を確認した。しかし、酢酸ブチルを用いて 2 回洗浄した場合、これらのピークが確認されず、オレイン酸とオレイルアミンを完全に除去することができた(図 4)。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルより、ブタノール洗浄ではオクタデセン(4.9, 5.8 ppm)およびオレイン酸やオレイルアミン(5.3 ppm)を確認できるが、酢酸ブチル 2 回洗浄では、これらの不純物由来のピークは消失しており、効果的に不純物を除去できることが明らかになった。

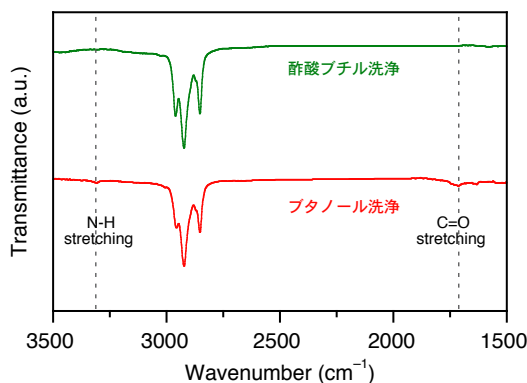


図 4. 配位子交換後の FT-IR スペクトル

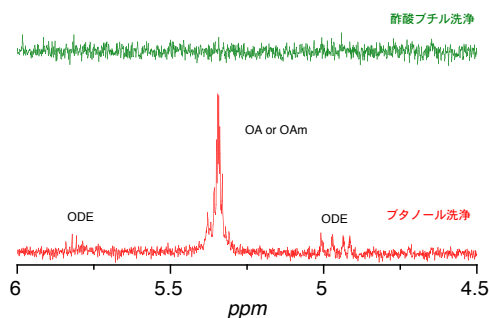


図 5. 配位子交換後の $^1\text{H-NMR}$ 測定

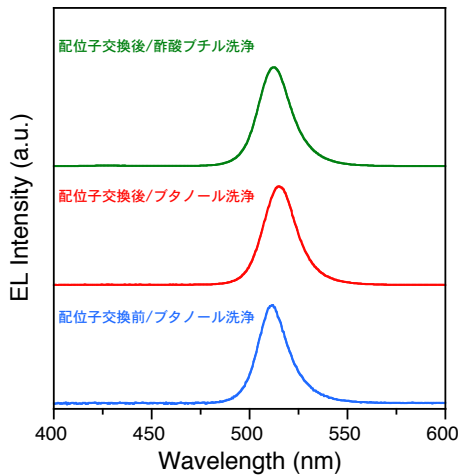


図 6. EL スペクトル

以上の結果から、PQD の洗浄には、低誘電率な貧溶媒を用いて再沈殿法を複数回繰り返す必要があることを明らかにした。

DDAB への配位子交換と酢酸ブチルにより洗浄した CsPbBr₃ を用いて、PQD-LED を作製し、配位子交換と低誘電率な貧溶媒による洗浄効果を検証した。図 6 に各デバイスの EL スペクトルを示す。配位子交換前後および洗浄溶媒では EL スペクトルの発光波長や半値幅が変化しないことを確認した。DDAB へ配位子交換を行い、酢酸ブチルで洗浄した CsPbBr₃ の EL スペクトルは、極めて狭い半値幅 (17 nm) を示した。発光開始電圧は 2.6V であり、配位子交換前のオレイルアミンおよびオレイルアミンと比較すると、1.7 V もの低電圧化を達成した。紫外光電子分光測定より見積もった配位子交換した CsPbBr₃ の価電子準位は 5.5 eV であり、配位子交換前の 6.1 eV から低エネルギー側にシフトすることを確認している。つまり、DDAB への配位子交換により PL 量子収率のみならずホール注入性を向上することが可能になる。ホール輸送層との注入障壁の低減により、低電圧化することが考えられる。図 7 に外部量子効率を示す。

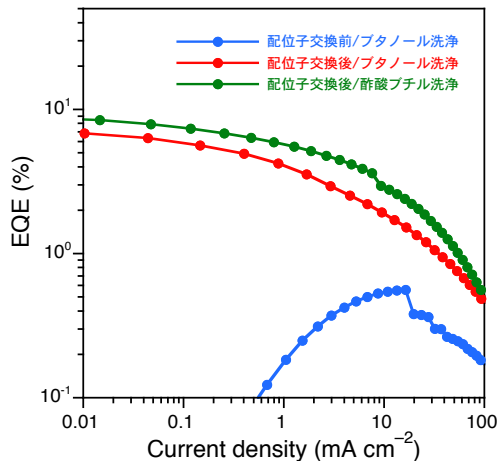


図 7. 外部量子効率-電流密度特性

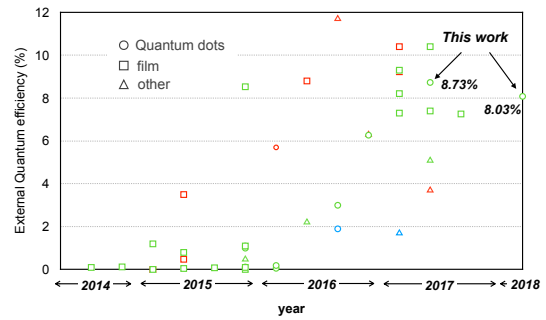


図 8. PQD-LED における外部量子効率の推移

配位子交換後の酢酸ブチル洗浄では、最大外部量子効率 8.7% を達成した (2018 年 3 月時点で PQD-LED の世界最高効率：図 8)。配位子交換前よりも 15 倍、配位子交換後のブタノール洗浄と比較すると 1.3 倍の高性能化を実現した。

最後に、PQD-LED の将来展望について述べる。現在、ディスプレイ業界の主役は有機 LED であり、2020 年までの市場規模は 200 億米ドルに迫ると試算されている。また、PQD 以外の先行技術であるカドミウム系量子ドット関連材料も年々市場規模を拡大させており、高い将来性をもつ次世代型 LED の研究競争は今後も続いていくであろう。PQD-LED は、半値幅の狭い発光スペクトルから超高精細なディスプレイ用途への展開が強く期待され、国際色域規格 BT.2020 を十分に満たすことができる。また、電気・電子機器における特定有害物質の使用制限指令である RoHS では、鉛はカドミウムの 10 倍である 1000 ppm まで使用可能であり、製品展開が可能である。研究用途でのニーズはすでに高く、今後さらなる高効率・長寿命化を目指す革新的技術の創出が強く望まれる。

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 7 件、すべて査読有)

- 1 H. Ebe, Y. Takahashi, J. Sato, T. Chiba, S. Ohisa, J. Kido, "Interfacial Engineering of Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Devices Using Alkyl Ammonium Salt Layer", *J. Photopolym. Sci. Tec.* Accepted.
- 2 T. Chiba, K. Hoshi, Y.-J. Pu, Y. Takeda, Y. Hayashi, S. Ohisa, S. Kawata, J. Kido, "High-Efficiency Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Devices by Effective Washing Process and Interfacial Energy Level Alignment", *ACS Appl. Mater. Interf.* 9, 18054-18060, (2017). DOI: 10.1021/acsami.7b03382 (Highly Cited)
- 3 T. Chiba, Y.-J. Pu, T. Ide, S. Ohisa, H. Fukuda, T. Hikichi, D. Takashima, T. Takahashi, S. Kawata, J. Kido, "Addition of Lithium 8-Quinolinate into Polyethylenimine Electron-Injection Layer in OLEDs: Not

- Only Reducing Driving Voltage but Also Improving Device Lifetime”, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 9, 18113-18119, (2017). DOI: 10.1021/acsami.7b02658
- 4 T. Chiba, Y.-J. Pu, J. Kido, “Organic Light-Emitting Devices with Tandem Structure”, *Topics in Current Chemistry*, 374(3), 1-17, (2016). DOI: 10.1007/s41061-016-0031-5
 - 5 T. Chiba, “Solution-Processed Tandem Organic Light-Emitting Devices”, *Kobunshi Ronbunshu*, 73, 464-474, (2016). DOI: 10.1295/koron.2016-0028
 - 6 T. Chiba, A. Fukada, M. Igarashi, S. Ohisa, Y.-J. Pu, J. Kido, “A Solution-Processable Small-Molecule Host for Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices”, *J. Photopolym. Sci. Tec.* 29, 317-321, (2016). DOI: <https://doi.org/10.2494/photopolymer.29.317>
 - 7 T. Chiba, Y.-J. Pu, J. Kido, “Solution-Processable Electron Injection Materials for Organic Light-Emitting Devices” *J. Mater. Chem. C*, 3, 11567-11576 (2015). DOI: 10.1039/c5tc02421h
- 〔学会発表〕（計 26 件、以下抜粋）
- 1 林幸宏, 千葉貴之, 大久哲, 城戸淳二, ハロゲンアニオン交換による赤色ペロブスカイト量子ドットを用いた高性能発光デバイス, 第 65 回応用物理学会春期学術講演会, 早稲田大学, 2018 年 3 月 17 日 (口頭発表)
 - 2 熊谷大地, 千葉貴之, 宇田川和男, 城戸淳二, 有機 EL・有機薄膜太陽電池デュアルモード素子, 第 65 回応用物理学会春期学術講演会, 早稲田大学, 2018 年 3 月 17 日 (口頭発表)
 - 3 J. Kido, Recent Progress in Organic Light-Emitting Devices, International Conference on Advanced Polymer Science and Technology 2018-ICAPST, National Taipei University of Technology, Taiwan, Jan 11, 2018. (Invited)
 - 4 K. Hoshi, T. Chiba, Y.-J. Pu, Y. Takeda, Y. Hayashi, S. Ohisa, S. Kawata, J. Kido, High-Efficiency Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Devices by Effective Washing Process and Interfacial Energy Level Alignment, 2017 MRS Fall Meeting, Boston, USA, Nov 30, 2017. (Poster)
 - 5 保志圭吾, 千葉貴之, 夫勇進, 武田裕也, 林幸宏, 大久哲, 河田総, 城戸淳二, 効果的な洗浄工程によるペロブスカイト量子ドット LED の高効率化, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場, 2017 年 9 月 6 日 (口頭発表)
 - 6 T. Chiba, K. Hoshi, Y.-J. Pu, Y. Takeda, Y. Hayashi, S. Ohisa, S. Kawata, J. Kido, “High-Efficiency Perovskite Quantum-Dot Light-Emitting Devices by Effective Washing Process and Interfacial Energy Level Alignment”, The 17th International Meeting on Information Display, Busan, Korea, Aug 31, 2017. (Invited)
 - 7 H. Ebe, K. Hoshi, T. Chiba, J. Kido, “Solution Processed Perovskite Quantum Dot LED using Ligand Desorption Method”, *The 9th Asian Conference on Organic Electronics*, Korea, Oct, 2017. (Poster)
 - 8 H. Ebe, K. Hoshi, T. Chiba, J. Kido, “Solution Processed Perovskite Quantum Dot LED using Ligand Desorption Method”, *Join Symposium of Yamagata University-Donghua University*, China, Nov, 2017. (Oral)
 - 9 千葉貴之, 夫勇進, 引地達也, 井出貴文, 河田総, 大久哲, 城戸淳二, 塗布型電子注入層による有機 EL 素子の低電圧化と長寿命化, 第 64 回 応用物理学会春期学術講演会, 神奈川、パシフィコ横浜、2017 年、3 月 14 日 (口頭発表)
 - 10 T. Chiba, Y.-J. Pu, S. Ohisa, J. Kido, Solution-Processed Polymer and Small-Molecule Tandem OLED, Display Week 2017, LA, USA, May 24, 2017. (Poster)
 - 11 T. Chiba, Y.-J. Pu, S. Ohisa, J. Kido, "Solution-Processed Multi Photon Emission Organic Light-Emitting Devices", 11th International Conference on Electroluminescence and Organic Optoelectronics, Raleigh, USA, Oct 10, 2016. (Oral)
- 〔図書〕（計 1 件）
1. T. Chiba, Y.-J. Pu, J. Kido, “Solution Processed Organic light-emitting devices”, *Organic Electronics Materials and Devices*. 195-219, (2015)
- 〔産業財産権〕
○出願状況（計 2 件）
- 名称：LED およびその製造法
発明者：千葉貴之, 城戸淳二, 保志圭吾, 林幸宏, 江部日南子, 佐藤純
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2018-024037
出願年月日：2018 年 2 月 14 日
国内外の別：国内
- 名称：有機ハイブリッドデバイス
発明者：千葉貴之, 城戸淳二, 宇田川和男, 熊谷大地
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2018-024191

出願年月日：2018年2月14日
国内外の別：国内

〔その他〕

<http://oled.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

城戸 淳二 (Kido Junji)

山形大学有機材料システム研究科・教授

研究者番号：50214838

(2)研究分担者

千葉 貴之 (Chiba Takayuki)

山形大学有機材料システム研究科・助教

研究者番号：20751811