

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(ポスター講演): 12.1 作製・構造制御

[16p-P05-1~27] 12.1 作製・構造制御

[16p-P05-1]

マグネシウムフタロシアニン系ナノ・バルク単結晶における対イオンの効果

○織部 太智^{1,2}、長谷川 裕之^{1,2}、山田 俊樹²、大友 明²、芥川 智行³ (1.島根大院自然、2.情報通信研究機構、3.東北大多元研)

[16p-P05-2]

インクジェット法を用いた分布ブラッグ反射鏡の作製における溶媒調整による成膜面の均一化

○中浜 健伸¹、一野 祐亮¹、田岡 紀之¹、森 竜雄¹、清家 善之¹ (1.愛知工大院)

[16p-P05-3]

バイオセンサー応用を目指した溶液塗布熱分解法による酸化バナジウム薄膜構造・電子状態とpHセンサー感度の関係

○(M1C)山本 青依¹、楯 凱貴¹、広藤 裕一¹、小池 一步¹、良知 健²、長沼 康弘²、熊代 良太郎³、廣芝 伸哉¹ (1.大阪工大ナノ材研、2.神奈川産技術研、3.東北大AIMR)

[16p-P05-4]

気体透過測定と分子動力学計算を用いたイオン液体膜のCO₂透過性解析○(D)加藤 将貴¹、安藤 輝紀¹、和泉 廣樹^{1,2}、横倉 聖也^{1,2}、島田 敏宏^{1,2} (1.北大院総化、2.北大院工)

[16p-P05-5]

長鎖アルキルイミダゾリウム系イオン液体薄膜のポストアニール過程における構造変化と準安定スメクチック液晶相

○(M2)君塚 文彦¹、丸山 伸伍¹、神永 健一¹、松本 祐司¹ (1.東北大院工)

[16p-P05-6]

3元共重合構造をもつ誘電体ポリマーの薄膜構造と電気物性

○沖田 裕介¹、日高 芳樹¹、岡部 弘高¹、木口 拓也²、疋田 育之²、石田 謙司¹ (1.九大院工、2.(株)デンソー)

[16p-P05-7]

異なる官能基を有する屈曲型極性分子の分子配向の評価

○(B)杉本 鈴奈¹、田中 正樹¹ (1.東京農工大)

[16p-P05-8]

極性官能基の修飾位置に着目した自発配向分子の設計

○(B)宮本 珠羽¹、田中 正樹¹ (1.農工大工)

[16p-P05-9]

自己組織化単分子膜上に成膜した真空蒸着薄膜の配向分極特性

○(B)小島 莉奈¹、田中 正樹¹ (1.農工大工)

[16p-P05-10]

ペンタセン薄膜の低温成長における核密度と異方的な核成長の解析

○(M2)井櫻 泰雅¹、松原 亮介¹、久保野 敦史¹ (1.静岡大院総科)

[16p-P05-11]

亜鉛フタロシアニン一軸配向ナノワイヤの作製と評価

○千代延 祐希¹、小柴 康子^{1,2}、堀家 匠平^{1,2,3}、石田 謙司⁴、舟橋 正浩^{1,2} (1.神戸大院工、2.神戸大先端膜工学セ、3.神戸大環境セ、4.九大院工)

[16p-P05-12]

真空蒸着法による色素分子薄膜の吸収スペクトルシフトと凝集状態の関係

○竹内 直矢¹、松原 亮介¹、久保野 敦史¹ (1.静岡大院総科)

[16p-P05-13]

蒸着重合法を用いた高分子薄膜形成におけるモノマー反応性との関係

○大隅 萌香¹、田畑 諒²、村下 聖佳¹、松原 亮介¹、久保野 敦史^{1,2} (1.静岡大院総科、2.静岡大院自然科学)

[16p-P05-14]

油脂材料の単結晶育成と放射光X線による構造評価

○(M1)伊藤 大智¹、及川 大夢¹、藤田 尚也²、大西 清美²、米山 明男³、廣沢 一郎³、武田 洋一¹、藤崎 聡美¹、吉本 則之¹ (1.岩手大院総合、2.日清オイリオグループ(株)、3.九州シンクロトロン)

[16p-P05-15]

酵素分解可能なDNAペーストを用いたバイオプラスチック作製

藤田 隆誠¹、小西 星歌¹、ティティ レイ¹、森田 勇人¹、○阪田 知巳¹ (1.城西大理)

[16p-P05-16]

バーコートを利用したカーボンナノチューブ/ポリマーコンポジット配向自立膜の作製

○笹田 幹弥¹、小柴 康子^{1,2}、舟橋 正浩^{1,2}、堀家 匠平^{1,2,3} (1.神戸大院工、2.神戸大先端膜工学セ、3.神戸大環境セ)

[16p-P05-17]

ジアミン架橋剤による強誘電性高分子の架橋ネットワーク化と構造・物性評価

○久保 佑一郎¹、小柴 康子^{1,2}、堀家 匠平^{1,2,3}、石田 謙司^{1,2,4}、舟橋 正浩^{1,2} (1.神戸大院工、2.神戸大先端膜工学セ、3.神戸大環境セ、4.九大院工)

[16p-P05-18]

高分子スタンプ法によるPBTTTホモ接合トランジスタの作製と評価

○(M1)中島 佑一¹、高山 和輝¹、野田 啓¹ (1.慶應大理)

[16p-P05-19]

塗布型有機フローティングゲート層の構造制御による有機トランジスタメモリの高性能化

○シ ウテイ¹、小林 隆史^{1,2}、内藤 裕義^{1,2,3}、永瀬 隆^{1,2} (1.大阪公立大学、2.大阪公立大 分子エレクトロニクスデバイス研、3.立命館大 RISA)

[16p-P05-20]

青色半導体レーザー光還元法による高精細銀メッシュ型透明電極の開発

○島田 青空¹、隼瀬 真衣¹、小野 篤史¹ (1.静岡大学)

[16p-P05-21]

キラル部位を有するTTF誘導体/F₄TCNQ錯体からなる分子集合体電磁ナノコイル構造の作製と電気物性評価

○秋山 雄貴¹、久保本 莉湖¹、西原 禎文^{3,4}、芥川 智行⁵、中村 中村 貴義^{3,6}、南 豪²、帯刀 陽子¹ (1.農工大院工、2.東大生研、3.広島大院先進理工、4.JSTさきがけ、5.東北大多元研、6.北大電子研)

[16p-P05-22]

その場測定に向けたポータブルナノポアデバイス開発

○植垣 史恩¹、山崎 洋人^{1,2} (1.長岡技大、2.産学トップランナー)

[16p-P05-23]

多段階界面制御法で作製する有機無機層状ハイブリッドペロブスカイト薄膜の表面形態

○赤城 嘉也¹、三浦 康弘¹、青山 哲也²、竹岡 裕子³ (1.浜松医大医、2.理研 RAP、3.上智大理工)

[16p-P05-24]

ヨウ化ドデシルアンモニウムのバルクと薄膜における相変化

○(M2)阿部 錬¹、丸山 伸伍¹、神永 健一¹、松本 祐司¹ (1.東北大院工)

[16p-P05-25]

ペロブスカイト薄膜の作製における前駆体溶液温度の影響

○奥山 椋太¹、林 亮太郎¹、岡田 大地¹、山下 兼一¹ (1.京都工芸繊維大工)

[16p-P05-26]

レーザープロセッシングによる構造の次元性を制御した臭化鉛ペロブスカイトの合成

○(M1)宮澤 隆之介¹、濱中 泰¹、葛谷 俊博² (1.名工大院、2.室蘭工大)

[16p-P05-27]

光-原子移動ラジカル重合によるポリマーブラシ被覆ペロブスカイトナノ結晶の合成

○石川 凜太郎¹、松井 淳²、江部 日南子² (1.山大院理工、2.山大理)

マグネシウムフタロシアニン系ナノ・バルク単結晶における対イオンの効果

Counter ion effect on Magnesium(II) Phthalocyanine-based
Nano- and Bulk Single Crystals島根大院自然¹, 情報通信研究機構², 東北大多元研³○(D1)織部 太智^{1,2}, 長谷川 裕之^{1,2}, 山田 俊樹², 大友 明², 芥川 智行³Shimane Univ.¹, NICT², Tohoku Univ.³○Taichi Oribe^{1,2}, Hiroyuki Hasegawa^{1,2}, Toshiki Yamada², Akira Otomo², Tomoyuki Akutagawa³

E-mail: n24d202@matsu.shimane-u.ac.jp

ナノ電解法^[1]は、電気分解によりナノスケールの有機単結晶材料を電極基板上に作製、配置可能な独自の電気化学的手法である。特に交流で電気分解することで、2つの電極の微小ギャップ（幅 5 μm ）にナノ単結晶を位置選択的に作製可能であり、電気分解時の電極を再利用して物性測定やデバイス応用が可能となった。

本研究では、ナノ電解法を用いて新規有機ナノ単結晶を作製し、優れた電子機能の発現を目指している。これまでの研究で、電子デバイス材料として有望なフタロシアニンに着目し、中でも可溶性のマグネシウムフタロシアニン ($\text{Mg}(\text{Pc})$) を出発原料に用いた $\text{Mg}(\text{Pc})$ 系ナノ単結晶の作製を試みてきた^[2]。その結果、支持電解質に tetrabutylammonium tetrafluoroborate ($\text{TBA}\cdot\text{BF}_4$)、溶媒にテトラヒドロフランを用いた際にナノ単結晶が得られた。このナノ単結晶は新規物質であったため、電気化学的手法で作製したバルク単結晶の構造解析と電子特性測定を行ったところ、得られたバルク単結晶は $\text{Mg}(\text{Pc})$ が酸化され、対イオン BF_4^- とともに結晶化した高伝導性ラジカルカチオン塩である可能性が示唆された。

今回、対イオンによる構造・電気物性への効果を検討するため、対イオンの種類を変えた $\text{Mg}(\text{Pc})$ 系ナノ・バルク単結晶の作製を試みた。まず、支持電解質に tetrabutylammonium perchlorate ($\text{TBA}\cdot\text{ClO}_4$) を選択し、電解結晶成長法によりバルク単結晶作製を試みたところ、 $\text{TBA}\cdot\text{BF}_4$ を用いた際に得られたバルク単結晶と類似した黒～紫色の板状結晶の作製に成功した (Fig. 1)。この単結晶について、室温、真空中 (10^{-3} Pa) で二端子法により電流-電圧 (I - V) 特性測定を行ったところ、Fig. 2のような結果が得られた。オーミックであると仮定し、比抵抗を概算したところ、 $10^1 - 10^2 \Omega\cdot\text{cm}$ で、 $\text{TBA}\cdot\text{BF}_4$ を用いたバルク単結晶と比べると、同程度か1桁大きい値であった。

これらのナノ・バルク単結晶について、結晶作製や位置選択的作製の詳細、及び結晶構造と電子特性測定による構造と物性の相関、ナノ単結晶のデバイス化の試みについて議論する予定である。

[1] H. Hasegawa, *21st Century Nanoscience - A Handbook Vol. 2*, Ch. 19, ed. K. D. Sattler, CRC Press, Boca Raton, 2019.

[2] 織部太智, 長谷川裕之 他, 第70回応用物理学会春季学術講演会 (2022).

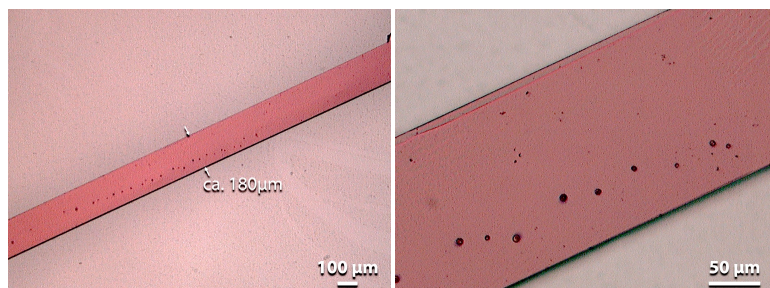


Fig. 1 Digital microscope image of $\text{Mg}(\text{Pc})$ -based bulk single crystals fabricated by applying a constant current of 1.8 μA for 7 days using $\text{TBA}\cdot\text{ClO}_4$ as the supporting electrolyte.

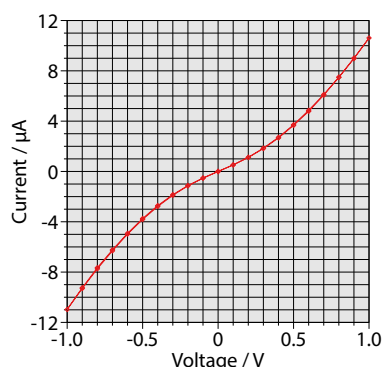


Fig. 2 The I - V characteristics measured under vacuum using the crystals shown in Fig. 1.

インクジェット法を用いた分布ブラッグ反射鏡 の作製における溶媒調整による成膜面の均一化

Uniformization of Deposition Surface by Solvent Tuning in the Fabrication of Distributed Bragg Reflector Using the Inkjet Method

愛知工大院 ○(M2) 中浜 健伸, 一野 祐亮, 田岡 紀之, 森 竜雄, 清家 善之

Aichi Inst. of Tech., ○Kenshin Nakahama, Yusuke Ichino,

Noriyuki Taoka, Tatsuo Mori, Yoshiyuki Seike

E-mail: y_seike@aitech.ac.jp

我々は、暗褐色を示すペロブスカイト太陽電池の意匠性の向上のために、分布ブラッグ反射鏡 (DBR) を搭載し、カラフルな太陽電池の作製を行った^[1]。本報告の目的は、インクジェット法を用いたドット形状の DBR の作製のために、溶媒を調整して成膜面の均一化を行うことである。

DBR は Copper (I) Thiocyanate (CuSCN) と Cellulose Acetate (CA) を交互に積層させることで作製される。Fig.1(a), Fig.2(a) は、インクジェット法により成膜した、ジアセトンアルコールを溶媒に用いた CA のドットの顕微鏡画像と断面図を示す。CA の高分子鎖が凝集したため、膜面が粗く形成されている。それにより、CuSCN の上に CA を積層した 2 層の DBR は CA 膜の影響により干渉色が不規則に現れた (Fig.1(b))。Fig.1(c), Fig.2(b) は、ジアセトンアルコールとアセトンを 1:1 の体積比で混合させた溶媒を用いた CA のドットの顕微鏡画像と断面図を示す。ジアセトンアルコールは 2.9 cP の粘度と 166 °C の沸点を持ち、アセトンは 0.32 cP の粘度と 56 °C の沸点を持つ。混合溶媒はジアセトンアルコールよりも粘度が小さくなり、液滴が基板上で均一に広がるため、CA の拡散速度が増加し、高分子鎖の凝集が減少する。また、沸点も小さくなり揮発速度が速いため、揮発分布の偏りが減少し、膜全体が均一に乾燥する。そのため、Fig.1(a) と比較して CA 膜が均一に形成され、2 層の DBR は均一な干渉色が現れた (Fig.1(d))。この結果は、CA に上記の混合溶媒を用いることで、ドット形状の DBR が作製されたことを示唆している。

[謝辞]

本研究は、JSPS 科研費の助成 23K03627 および愛知工業大学プロジェクト共同研究の支援を受けたものである。

[参考文献]

[1] Y. Isogawa, *et al.*, “Fabrication of Perovskite Solar Cells with Dielectric Mirror”, EM-NANO, Ishikawa, Japan, PC-18, 2023.

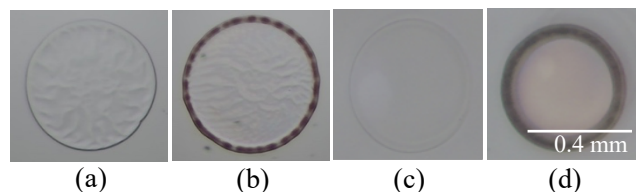


Fig.1. Comparison of deposition surfaces by different solvents. (a) CA with diacetone alcohol as solvent. (b) CuSCN/CA_(a). (c) CA with a diacetone alcohol/acetone = 1/1 vol% solvent. (d) CuSCN/CA_(b).

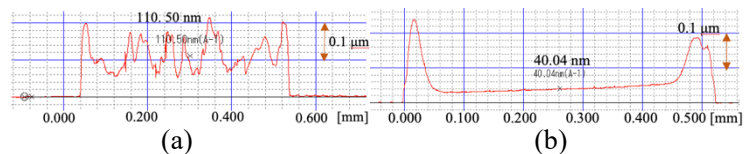


Fig.2. Cross section of CA. (a) Diacetone alcohol as solvent. (b) Diacetone alcohol/acetone = 1/1 vol% solvent.

バイオセンサー応用を目指した溶液塗布熱分解法による 酸化バナジウム薄膜構造・電子状態と pH センサー感度の関係

Relationships between pH sensitivity, crystal structures, and its electronic states of vanadium
oxide thin films by a chemical solution deposition method for biosensor applications

¹大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター,

²神奈川県立産業技術総合研究所, ³東北大 WPI-AIMR

○山本青依¹, 楯凱貴¹, 広藤裕一¹, 小池一步¹, 良知健², 長沼康弘², 熊代良太郎³, 廣芝伸哉¹

¹NMRC, Osaka Inst. of Tech., ²KISTEC, ³AIMR Tohoku Univ.,

○Aoi Yamanoto¹, Yoshiki Tate¹, Yuichi Hirofuji¹, Kazuto Koike¹, Takeshi Rachi²,

Yasuhiro Naganuma², Ryotaro Kumashiro³, Nobuya Hiroshiba¹, E-mail: m24343@st.oit.ac.jp

はじめに

我々は、バイオセンサー応用を目指し pH センサーの電極材料に酸化バナジウム(VO_x)を用いると、ネルンスト限界値を超える高い pH センサー感度が得られることを報告してきた[1, 2]. 一方で、作製条件による VO_x 薄膜構造や電子状態が pH センサー感度へ及ぼす影響については未解明な部分が多く残されている. 本発表では作製条件が異なる VO_x 薄膜の構造評価と電子状態の評価を行ったので、pH センサー感度との関係性も含めて議論を行う.

実験方法

ガラス基板上に厚さ 300 nm の Ti 薄膜を非加熱でスパッタ成膜した. Ti 薄膜上にメタバナジン酸アンモニウム(AMV):ポリビニルアルコール(PVA):アンモニア水(NH_3aq)=1, 2:1:100, AMV:PVA:H₂O=1:1:100(重量比)の割合でそれぞれ混合した前駆体溶液(以降, AMV=2(NH_3aq), AMV=1(NH_3aq), AMV=1(H_2O)と表記)を 150 μL 滴下し、スピコート成膜を行った. 成膜後、200°C・10 分間乾燥させ、酸素雰囲気下で 600°C・120 分間の本焼成により VO_x 薄膜を得た.

作製した試料を原子間力顕微鏡(AFM)と走査電子顕微鏡(SEM)で表面形状を観察した. 次に X 線回析装置(XRD)と X 線光電子分光分析(XPS)で AMV 濃度及び、溶媒の違いによる VO_x 薄膜の構造解析と組成分析を行った. その後、 VO_x 薄膜を拡張ゲート(EG)電極とした電圧フォロア回路を構成し、EG 電極と Ag/AgCl 参照電極を異なる pH の被検液に入れ替えることで pH 応答を測定した.

実験結果

Fig. 1 に AFM による観察結果を示す. 異なる溶媒による表面形状の違いは見られなかったが、AMV 濃度を増やすことでより大きい凹凸構造が確認された.

Fig. 2 に XRD による構造解析結果を示す. AMV=2(NH_3aq) は低角度側に V_2O_5 由来の回折ピークが出現した. 他方で AMV=1(NH_3aq) は V_2O_5 と VO_2 が混在しており、AMV=1(H_2O) では下地の基板に由来するピークが見られたことから、非晶質であると考えられる. 本報告では、作製条件による結晶性、電子状態の違いを明らかにし、pH センサー感度への関与を詳細に議論する.

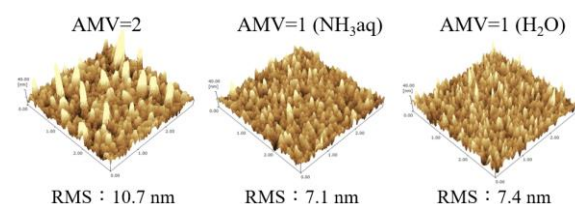


Fig. 1 Surface Observation of VO_x

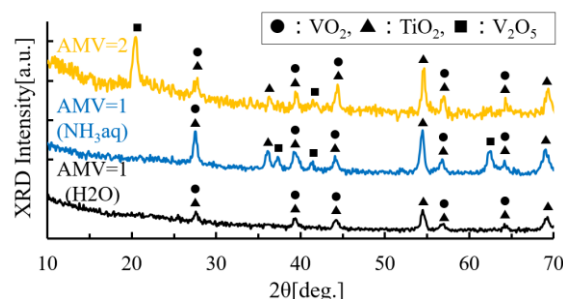


Fig. 2 Structural assessment by XRD

【参考文献】

- [1] 楯凱貴ほか:電気学会 電子材料研究会 2023, EFM-23-012.
- [2] 楯凱貴ほか: 第 71 回応用物理学会春季学術講演会講演会, 23p-P02-22.

気体透過測定と分子動力学計算を用いたイオン液体膜の CO₂ 透過性解析

CO₂ permeation analysis of supported ionic liquid membrane

with gas permeation measurement and molecular dynamic simulation

北大院総化¹, 北大院工², [○](D)加藤 将貴¹, 安藤 輝紀¹, 和泉 廣樹^{1,2}, 横倉 聖也^{1,2}, 島田 敏宏^{1,2}

CSE. ^{1&}, Eng. ² Hokkaido Univ., [○]Masaki Kato¹, Teruki Ando¹, Hiroki Waizumi^{1,2},

Seiya Yokokura^{1,2}, and Toshihiro Shimada^{1,2}

E-mail: kato_m@eis.hokudai.ac.jp

【緒言】カーボンニュートラルの実現に向けた CO₂ の回収法として、エネルギー効率の高い膜分離法が注目されている。しかし、従来の高分子分離膜には CO₂ の透過性能と CO₂ と N₂ などの分離性能の間にトレードオフの関係がある。このトレードオフを克服できる候補材料として、支持体の多孔質中にイオン液体を充填した支持イオン液体膜(SILM)が知られている。例えば多孔質材料である金属-有機構造体や共有結合性有機構造体の細孔中にイオン液体を充填した SILM は、高い CO₂ 透過性能と CO₂/N₂ 分離性能を両立できることがシミュレーションにより予想されている。本研究では規則正しい貫通孔を有する陽極酸化アルミニウム(AAO)をモデル多孔質体として用いて、SILM の CO₂ 透過分離性能について実験と計算の両面から詳細な解析を行った。

【実験】イオン液体は[BMpyr][DCA]と[EMIM][BF₄]を用いた(Fig. 1(a))。各イオン液体とそれらの体積比 1:1 混合物をそれぞれエタノールに溶解して 5 % 溶液とした。溶液に AAO (孔径 20 nm) を含浸した状態でエタノールを揮発し、SILM を作製した。SILM に CO₂、N₂、CH₄ をそれぞれ 1 atm で供給して気体透過性能を測定した。さらに LAMMPS を用いた分子動力学法によりイオン液体層への CO₂ の透過現象をシミュレーションした(Fig.1 (b))。

【結果と考察】[BMpyr][DCA]を充填した SILM は CO₂ 透過性能が 21.3 Barrer, CO₂/N₂ の理想選択性が 37.4 であった。透過電子顕微鏡 を用いた EDS マッピングにより、SILM の細孔中でイオン液体が不均一に分布する様子が確認された(Fig1 (c))。SILM の CO₂ 透過性の温度依存から、透過の活性化エネルギーは 3.0 kJ mol⁻¹ と求められた。この値は、シミュレーションにより得られた値(9.8 kJ mol⁻¹)と比較して約 1/3 の値であった。この計算と実験の差は、SILM 膜中のイオン液体の不均一な分布が形成する欠陥中においても CO₂ の透過が発生していることを示唆する。

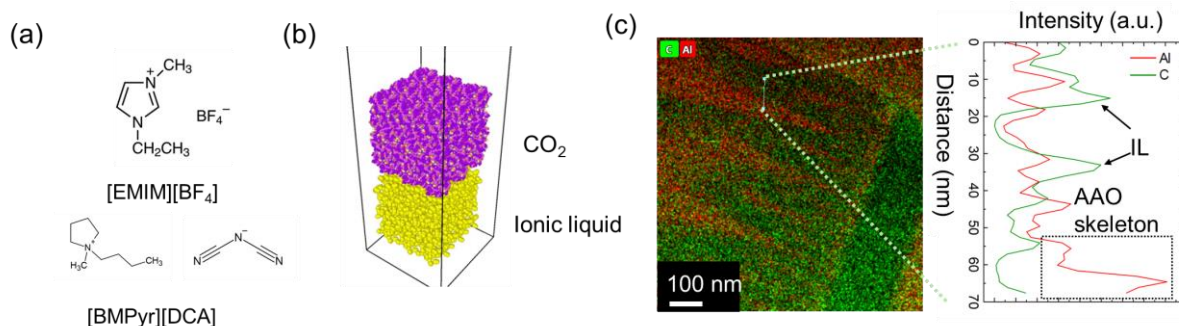


Fig. 1 (a) Structure of ionic liquids, (b) simulation model of SILM (c) EDS mapping of SILM

長鎖アルキルイミダゾリウム系イオン液体薄膜の ポストアニール過程における構造変化と準安定スメクチック液晶相

Structural changes and metastable smectic liquid crystal phase

in long alkyl chain ionic liquid thin films during post annealing process

東北大院工 ○君塚 文彦, 丸山 伸伍, 神永 健一, 松本 祐司

Tohoku Univ., °Fumihiko Kimiduka, Shingo Maruyama, Kenichi Kaminaga, Yuji Matsumoto

E-mail: fumihiko.kimiduka.s8@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】イオン液体・液晶を電子デバイスへ応用するためには、それらの薄膜作製技術の確立が重要である。これまでに我々は、長鎖アルキル基を有するイミダゾリウム系イオン液体 1-eicosyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([C₂₀mim][TFSA]) (Fig.1)の薄膜作製プロセスを確立し、高い大気暴露安定性をもつことを報告してきた^[1]。一方、この材料は、バルクの示差走査熱量測定 (DSC) から、降温過程の 51.8-48.6°C においてのみ準安定なスメクチック A 液晶を示すことや、X 線反射測定から、液体相表面で数分子程度の表面液晶相が発現することが報告されている^[2]。そこで、本研究では、[C₂₀mim][TFSA]薄膜のポストアニール過程における構造変化について調査した。

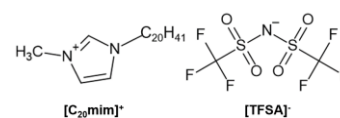


Fig.1 Molecular structures of the cation and anion of [C₂₀mim][TFSA].

【実験方法】赤外レーザ真空蒸着法を用いて、Si 基板上に、膜厚 100 nm の[C₂₀mim][TFSA]を室温で真空蒸着した。この試料を N₂ 雰囲気下、30-70°C の温度範囲で、5°C ステップで昇温・降温しながら、X 線回折 (XRD) を用いて評価した。

【結果と考察】Fig.2 に昇温 (左)・降温 (右) 過程における XRD パターンを示す。加熱前の 30°C においては、層間隔 3.04 nm に相当する 001 回折ピークが高次まで観測され、高い秩序をもつ結晶相の形成が示唆されたが、昇温過程の 60°C においてピークが消失した。この温度はバルクの融点 (61.2°C) ^[2] とほぼ対応しており、[C₂₀mim][TFSA]薄膜が融解したと考えられる。一方、降温過程の 45°C において、結晶相由来の 001 ピークに加えて、層間隔 3.95 nm に相当する回折ピーク (図中で LC と表記) が高次まで現れた。この層間隔は、報告されている準安定スメクチック A 相 (3.93 nm) とほぼ一致したことから、結晶相と液晶相が共存している状態であることが示唆された。さらに、この液晶相ピークは、結晶相由来のピークと同様に試料を 30°C まで降温した後も残り続けたが、約 1 日大気中に静置した後には消失し、結晶相由来のピークのみとなった。当日は、[C₂₀mim][TFSA]薄膜のポストアニールがモルフォロジーに及ぼす影響等についても、併せて詳しく報告する。

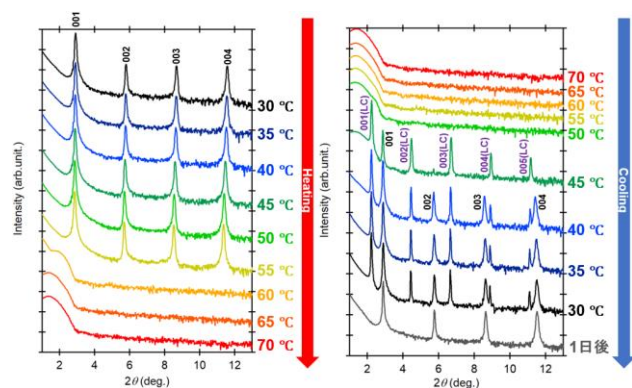


Fig.2 In situ XRD patterns of a [C₂₀mim][TFSA] thin film during heating and subsequent cooling processes.

[1] 君塚ほか, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-B205-2, (2023)

[2] D. Pontoni et al., J. Phys. Chem. C, 123, 3058–3066 (2019).

3 元共重合構造をもつ誘電体ポリマーの薄膜構造と電気物性

Film Fabrication and Electrical Characterization of Dielectric P(VDF-TrFE-CFE) Polymer

九大院工.¹, (株)デンソー² ○沖田裕介¹, 日高芳樹¹, 岡部弘高¹, 木口拓也², 疋田育之², 石田謙司¹

Kyushu Univ.¹, DENSO CORP.² ○Y. Okita¹, Y. Hidaka¹, H. Okabe¹, T. Kiguchi², Y. Hikita², K. Ishida¹

E-mail: ishida.kenji.383@m.kyushu-u.ac.jp

【1. 緒言】

フッ素系高分子は良質な絶縁体であり、中でも P(VDF-TrFE) は適切な分極処理を施すことにより強誘電性を発現することが知られている。その基本構造である VDF 基(CH₂CF₂)、TrFE 基(CHFCF₂)に、F 原子より vdW 半径の大きな Cl 原子を含む第三の重合官能基を加えることで、PVDF や P(VDF-TrFE) より大きな誘電率を示す 3 元共重合ポリマーが開発されて注目を集めているが、その構造や物性については多様な議論が行われている過程であり、詳細は明らかになっていない。本研究では 3 元共重合ポリマーとしてフッ化ビニリデン・三フッ化エチレン・クロロフルオロエチレン共重合体 (P(VDF-TrFE-CFE)) に注目し、その基本的な熱物性、薄膜構造、電気特性を詳細調査したので報告する。

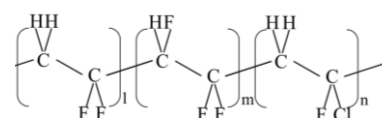


Fig.1 Chemical structure of P(VDF-TrFE-CFE)

【2. 実験結果と考察】

P(VDF-TrFE-CFE)(Fig.1)の源試料粉末を示差走査熱量測定(DSC)した (昇温/降温速度 : 10°C/min)。昇温時に融解に伴う発熱ピーク(129°C)、降温時に凝固に伴う発熱ピーク(101°C)が観測された。昇温/降温どちらにも 14°C 付近にベースライン変化が観測されガラス転移等の可能性を示唆した。本結果より膜アニール温度を 80°C(凝固点以下)、130°C(融点)、180°C(融点以上)の 3 種とした。

次に、ガラス基板上にスピンコート法にて P(VDF-TrFE-CFE)薄膜を作製した。表面段差計測定の結果、膜厚は平均 900 nm であった。アニール処理温度の違いによる膜表面構造の変化を、原子間力顕微鏡(AFM)にて観察した結果を Fig.2 に示す。アニール処理を行わなかった as-spun 薄膜の表面には 10 nm 程度の微小穴が観察され、溶媒蒸発時に形成されたと推測した。アニール処理(80°C)により微小穴はなくなり、融点付近でのアニール処理(130°C)により幅 50 nm 長さ 100 nm 程度の針状構造が確認された。更にアニール処理温度を 180°C まで上げた薄膜では、長さ 2 μm 程度まで伸びた針状構造が観測された。これは、針状方向に垂直に分子が折りたたまれてラメラ構造を成長させたことを示唆している。

Fig.3 には、Al 電極にて誘電体キャパシタ構造とした P(VDF-TrFE-CFE)薄膜の誘電率の測定結果を示す。アニールなしの場合、0.1~100 kHz にて $\epsilon = 18 \sim 20$ 程度の値を示したが、アニール処理に伴って誘電率は増加し、130°C 以上のアニール温度において $\epsilon = 55 \sim 60$ (1 Hz~1 kHz) を示した。これは、融点以上の熱処理により、膜の凝集・結晶化が促進し、印加電場に対する配向分極成分が大きくなったと考えられる。その他、電流密度-電界特性などの詳細について、当日報告する。

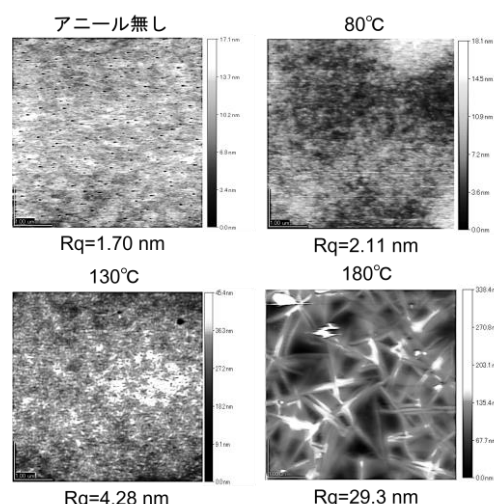


Fig.2 AFM images of P(VDF-TrFE-CFE) thin films annealed with 80°C, 130°C, 180°C

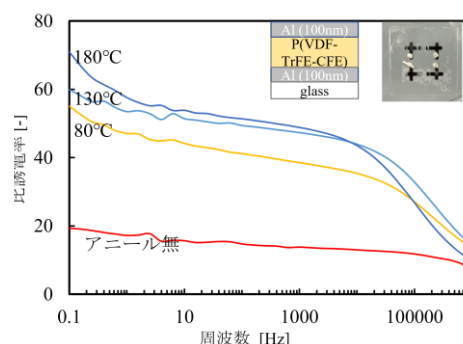


Fig.3 Frequency variation of the dielectric constant of these P(VDF-TrFE-CFE) thin films.

異なる官能基を有する屈曲型極性分子の分子配向の評価

Molecular orientation of bent-shaped polar molecules with different functional groups

東京農工大¹, [○](B) 杉本 鈴奈¹, 田中 正樹¹Tokyo Univ. Agri. Tech.¹, [○]Rena Sugimoto¹, Masaki Tanaka¹

E-mail: s210875v@st.go.tuat.ac.jp

【緒言】有機材料を用いた薄膜デバイスの高効率化には分子配向を制御することが不可欠だが、分子配向のメカニズムは未だ解明されていない点が多い。われわれのグループでは、分極率が小さい CF_3 基を用いて、自発配向分極を示す極性分子を開発し、薄膜の分極の大きさや極性を制御できることを明らかにしてきた^[1]。しかし CF_3 基以外の官能基が分子配向に及ぼす影響は未解明な部分が多い。そこで本研究では、 CF_3 基を有する屈曲型分子である 6F-2PI^[2] (Fig. 1(a)) に着目し、屈曲部位に異なる官能基を導入した分子の配向性評価により、官能基が分子配向に及ぼす影響を検討した。

【実験】屈曲型分子の屈曲部位にそれぞれ異なる官能基や分子構造を有する分子を合成した (Fig. 1)。これらの永久双極子モーメント (PDM) は Gaussian16 (DFT B3LYP/6-31G(d)) で計算した。洗浄した ITO 基板上に各分子をそれぞれ室温、約 1.0 Å/s で真空蒸着した後、表面電位はケルビンプローブを用いて測定した。分子の配向方向は、表面電位の極性および PDM の方向 (Fig. 1) から推定した。

【結果・考察】Fig. 2 にケルビンプローブを用いて

測定した、膜厚に対する表面電位の変化を示す。Fig. 2 より、それぞれの分子は膜厚に比例して増大する負の巨大表面電位 (GSP) を示すことがわかった。それぞれの分子の膜厚に対する GSP の傾きは、FL-2PI : -48.4 mV/nm 、CH-2PI : -89.9 mV/nm 、6F-2PI : -147 mV/nm であった。これらの結果からそれぞれの分子は、分子の屈曲部位を薄膜の表面側に向けた配向になっていると示唆される。当日は、さらに他の官能基を有する分子に関する結果も合わせて報告する。

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 科研費 JP23K13716、JST 創発的研究支援事業 JPMJFR223S および公益財団法人マツダ財団の支援を受けて行われた。

【参考文献】

[1] M. Tanaka et al., *Nat. Mater.* **21**, 819-825 (2022).

[2] M. Tanaka, under review.

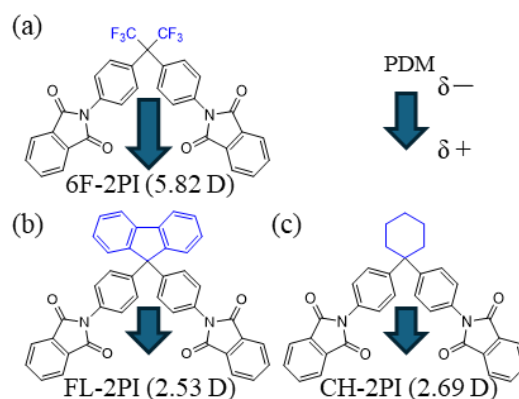


Fig. 1. The molecular structures of (a) 6F-2PI, (b) FL-2PI, and (c) CH-2PI.

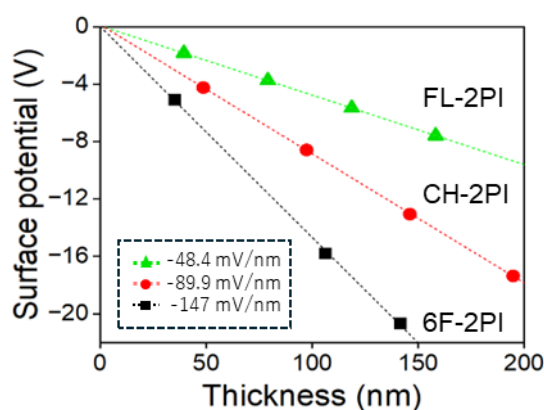


Fig. 2. Surface potential of vacuum-deposited films of each molecule as a function of thickness.

極性官能基の修飾位置に着目した自発配向分子の設計

Design of polar molecules exhibiting spontaneous molecular orientations based on the modification position of a polar functional group

東京農工大¹, [○](B)宮本珠羽¹, 田中正樹¹

Tokyo Univ. Agri. Tech.¹, [○]Suzuha Miyamoto¹, Masaki Tanaka¹

E-mail: s216655t@st.go.tuat.ac.jp

有機 EL 素子に使われる多くの極性分子は、真空蒸着過程で永久双極子モーメント (PDM) が平均的な向きを膜厚方向に揃えて自発的に配向分極することが知られている[1]。分子の自発配向により膜厚方向に分極が生じ、薄膜表面には巨大表面電位 (GSP) が発生する。GSP の極性は有機電子デバイスの性能に影響するため、GSP の極性制御に資する分子設計の確立が必要である。我々は、トリフルオロメチル (CF₃) 基を有する自発配向性極性分子を開発し、導入する極性官能基の種類により、分子の PDM 方向を調整し GSP 極性を制御できることを明らかにしている[2]。先行研究では、CF₃基に対してより強力な電子求引性を示すベンゾニトリル (BN) 基を組み合わせることで、CF₃基を有する極性分子の PDM を反転させたが、このような強力な電子求引性官能基の種類は限られる。そこで我々は、極性官能基の修飾位置による分子 PDM 方向の制御に着目し、位置異性体を利用した GSP 極性の制御を試みた。

本研究では、含 CF₃骨格としてヘキサフルオロプロパン及びフタルイミドから成る 6FDI 骨格を、また、末端極性官能基として *p* 位または *o* 位修飾の BN 基を用いた (Fig. 1)。BN 基は-CN 基の方向に強力な双極子を生じるため、それぞれの分子で PDM の方向が異なると期待できる。ケルビンプローブ法により真空蒸着薄膜の表面電位を測定した結果、6FDI-2*p*BN では正の GSP、6FDI-2*o*BN では負の GSP が観測された (Fig. 2)。この結果は位置異性体間の異なる PDM により、GSP 極性が制御できたことを示している。当日は *m* 位修飾の分子の結果についても報告する予定である。

[謝辞] 本研究の一部は、JSPS 科研費 JP23K13716、JST 創発的研究支援事業 JPMJFR223S および公益財団法人旭硝子財団の支援を受けて行われた。

[参考文献]

[1] E. Ito et al., *J. Appl. Phys.* **92**, 7306 (2002). [2] M. Tanaka et al., *Nat. Mater.* **21**, 819-825 (2022).

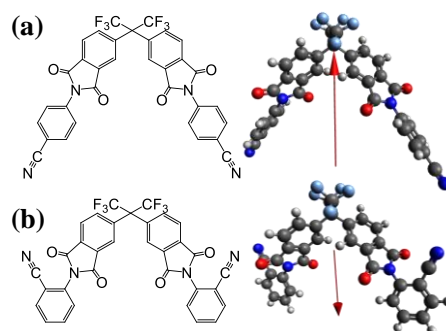


Fig 1. The molecular structures of (a) 6FDI-2*p*BN and (b) 6FDI-2*o*BN.

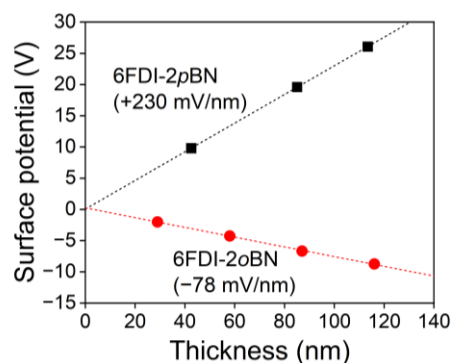


Fig 2. Thickness dependence of the surface potentials of the vacuum-deposited films.

自己組織化単分子膜上に成膜した真空蒸着薄膜の配向分極特性

Orientation polarization properties of vacuum-deposited films on self-assembled monolayers

東京農工大¹, [○](B)小島莉奈¹, 田中正樹¹

Tokyo Univ. Agri. Tech.¹, [○]Rina Kojima¹, Masaki Tanaka¹

E-mail: s219116q@st.go.tuat.ac.jp

【緒言】我々のグループは、トリフルオロメチル (CF₃) 基を導入した極性分子の真空蒸着薄膜が、巨大な表面電位 (GSP) を示すことを報告した[1]。蒸着過程で分子内の CF₃ 基が膜表面側に優先的に配向し、永久双極子モーメント (PDM) が膜厚方向に対して平均的に向きを揃えて配向することで、大きな GSP を有する薄膜が形成される。自発的な配向分極に影響を及ぼす可能性がある因子として、基板の表面特性が挙げられるが、その効果は未解明な部分が多い。そこで本研究では、自己組織化単分子膜 (SAM) の形成により表面特性の異なる基板を作製し、各種基板上での自発配向分子の配向分極特性を評価した。

【実験】9,9-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)fluorene dianhydride および 4-amino-3',5'-bis(trifluoromethyl)biphenyl を原料として、配向性極性分子 FDI-2bisCF₃Ph (Fig.1(a)) を合成した。SAM は、decylphosphonic acid (DPA) と 2-(heptadecafluorooctyl)ethylphosphonic acid (FDPA) を用いた (Fig. 1(b) and (c))。Ar グローブボックス中で、混合

溶媒 (クロロホルム:エタノール=2:1) に SAM 原料分子を溶解した後、ITO 基板を溶液に一晩浸漬し、ホスホン酸の ITO への化学吸着により SAM を形成した。SAM 形成基板表面の水との接触角は、DPA-SAM で 100°、FDPA-SAM で 110°程度であり、撥水性の基板であることを確認した。各種基板上に FDI-2bisCF₃Ph を蒸着し、ケルビンプローブで薄膜の表面電位を測定した。

【結果と考察】Fig. 2 に各基板上に成膜した FDI-2bisCF₃Ph 薄膜の表面電位の膜厚依存性を示す。それぞれの蒸着薄膜は膜厚に比例する負の GSP を示し、GSP の傾き (GSP slope) は ITO 基板、DPA-SAM、FDPA-SAM でそれぞれ-285 mV/nm、-290 mV/nm、-281 mV/nm であった。この結果より、FDI-2bisCF₃Ph の PDM 配向は、ITO および撥水性 SAM 上で基板に依存せず、配向度は同程度であることが示唆された。当日は他の SAM を利用した結果も合わせて報告する予定である。

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 科研費 JP23K13716、JST 創発的研究支援事業 JPMJFR223S および公益財団法人マツダ財団の支援を受けて行われた。

【参考文献】

[1] M. Tanaka *et al.*, *Nat. Mater.* **21**, 819-825 (2022).

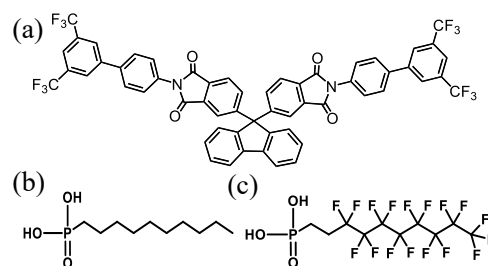


Fig. 1. The molecular structures of (a) FDI-2bisCF₃Ph, (b) DPA, and (c) FDPA.

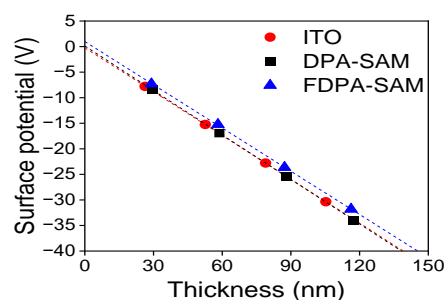


Fig. 2. Thickness dependence of surface potentials of vacuum-deposited FDI-2bisCF₃Ph films on the various substrates.

ペンタセン薄膜の低温成長における核密度と異方的な核成長の解析

Nucleation density and anisotropic nucleation growth of pentacene thin films

grown at low temperature

静岡大院総科¹ °井櫻泰雅¹, 松原亮介¹, 久保野敦史¹Shizuoka Univ.¹, °Taiga Izakura¹, Ryosuke Matsubara¹, Atsushi Kubono¹

E-mail: kubono.atsushi@shizuoka.ac.jp

【緒言】 ペンタセンは、有機半導体薄膜成長研究におけるモデル分子として長年研究されてきた。垂直配向したペンタセンサブモノレイヤー薄膜に関する研究は多数報告されているが[1]、平行配向の場合の研究は限定的である。我々はこれまでに、基板温度 (T_s) を -20°C 以下に設定し、蒸着レートを一定に保ちながら成膜時間を変化させることで、平行配向したペンタセンアイランドの異方的成長過程を観察してきた。この温度範囲において、約 2.0 nm の一定の高さを有するアイランド集団が観察された。アイランド形状の解析により、面内成長方向の基板温度依存性について調査した (2024 年春季応物)。本研究では、低温域での核密度の基板温度・蒸着速度依存性とアイランド成長方向の関連性について調査した。

【実験方法】 基板は 300 nm の熱酸化膜付き Si 基板を用い、アセトン中にて 10 分間の超音波洗浄を 2 回行った後、室温で 15 分間の UV/O_3 処理を行った。ペンタセンの蒸着は $5.0 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 以下の真空中で行い、蒸着レートは 0.1 nm/min に設定し、基板温度を -20°C 以下で変化させた。水晶振動子式膜厚計により平均膜厚をリアルタイムに評価しながら垂直配向換算 ($1\text{ ML} = 1.54\text{ nm}$) で異なる被覆率の薄膜を作製し、得られた膜の表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM) により測定した。

【結果と考察】 AFM 高さ像から、 T_s -20°C 以下の条件下で形成された凝集体が垂直配向していないことを確認した。Fig. 1 はアイランド 1 つ 1 つの平均半径 (被覆面積から算出) に対する平均高さの分布を示しており、被覆率増加に伴うアイランドの面内・面外成長を観察できる。このグラフから、アイランドは三次元的に成長しているが、一定の高さを持つ領域(ii)のアイランド集団は面内方向にのみ成長していることが観察された。領域(ii)が形成された T_s $-20^{\circ}\text{C} \sim T_s$ -50°C の範囲において、核密度の基板温度依存性を調べたところ (Fig. 2)、基板温度の低下に伴い核密度が増加するという従来の知見とは異なり、核密度がほとんど変化しないことが分かった。講演では、蒸着速度依存性の結果も

用いて、面外成長が抑制される条件下における核成長と核密度の関係について検討する。

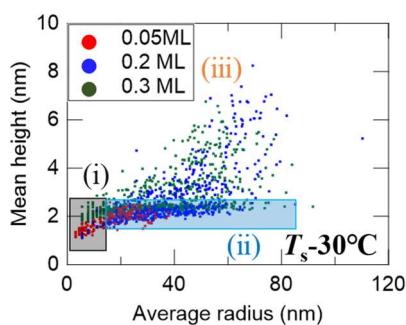


Fig. 1 Distribution of island height with respect to average radius

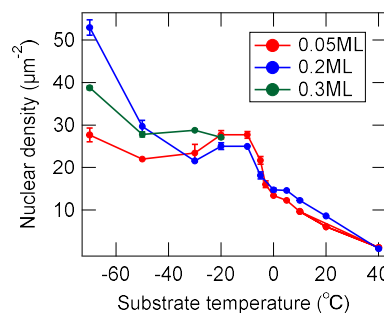


Fig. 2 Evolution of nucleation density with decreasing substrate temperature

References

[1] S. Pratontep and M. Brinkmann, Phys. Rev. B, 69, 165201 (2004).

亜鉛フタロシアニン一軸配向ナノワイヤの作製と評価

Fabrication and characterization of uniaxially oriented zinc phthalocyanine nanowires

神戸大院工¹, 神戸大先端膜工学セ², 神戸大環境セ³, 九大院工⁴

○(M1) 千代延祐希¹, 小柴康子^{1,2}, 堀家匠平^{1,2,3}, 石田謙司⁴, 舟橋正浩^{1,2}

Kobe Univ.¹, Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe Univ.²,

Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.³, Kyushu Univ.⁴

°Yuki Chiyonobu¹, Yasuko Koshiba^{1,2}, Shohei Horike^{1,2,3}, Kenji Ishida⁴, Masahiro Funahashi^{1,2}

E-mail: funahashi.masahiro@phoenix.kobe-u.ac.jp

1. 緒言

次元制御されたナノ構造体は、バルクにはない機能の発現が期待される。本研究では、有機半導体の1次元ナノ構造体であるナノワイヤに注目し、有機半導体として亜鉛フタロシアニン(ZnPc)を用い、ZnPc ナノワイヤの作製と一軸配向制御を試みた。配向誘起層として PTFE 摩擦転写膜^{1,2}を用い、真空蒸着中の基板温度と膜厚を制御することで、ZnPc ナノワイヤの面内一軸配向膜を作製し、構造・物性評価を行った。

2. 実験方法

Si 基板上に掃引速度 60 mm/min、基板温度 150 °C、加重圧力 5.0×10^5 Pa の条件で PTFE 摩擦転写膜を作製した。Si 基板上又は PTFE 摩擦転写膜上に、種々の水晶振動子膜厚、基板温度条件(T_s)にて ZnPc を真空蒸着した。FE-SEM により、作製した薄膜のモルフォロジーを観察し、in-plane XRD 測定により薄膜の構造を評価した。

3. 結果と考察

Si 基板、および PTFE 摩擦転写膜上に基板温度 $T_s=120$ °C、膜厚 20 nm で真空蒸着した ZnPc 薄膜の FE-SEM 像を Fig. 1(a), (b)に示す。Si 基板上では面内方向に結晶が広がった構造となり、ワイヤの一方方向への成長は観察されなかったが、PTFE 摩擦転写膜上では直径 50-80 nm のナノワイヤが摩擦転写方向と平行に 5 μ m 以上に成長し一軸配向した構造が観察された。

これらの薄膜の in-plane XRD($2\theta/\phi$)測定の結果を Fig. 2 に示す。Si 基板上に作製した薄膜については、90°異なる 2 方向、PTFE 摩擦転写膜上に作製した薄膜については、摩擦転写膜の掃引方向に対して、平行方向と垂直方向の 2 方向に存在する格子面による回折を観測できるように測定した。いずれの測定においても $2\theta=7.2^\circ$ に ZnPc の α 型結晶の(002)面に由来する回折ピークが観測された。Si 基板上に作製した薄膜では、回折強度が基板の向きに依存せず、面内で無配向であることが分かる。一方、PTFE 摩擦転写膜上に作製した薄膜では、転写方向と平行な面からの回折強度が大きくなっており、ZnPc 分子の π - π スタッキング方向である b 軸がナノワイヤの長軸方向に配向成長していると考えられた。

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費、(公財)川西記念新明和教育財団の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) Wittmann *et al.*, Nature, 352, 414-417 (1991)
- 2) Ueda *et al.*, J. Electron. Microsc., 43, 99-103 (1994)

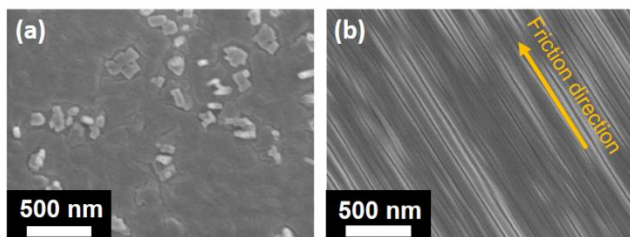


Fig. 1. FE-SEM images of ZnPC films formed on (a) Si substrate and (b) friction-transferred PTFE thin film.

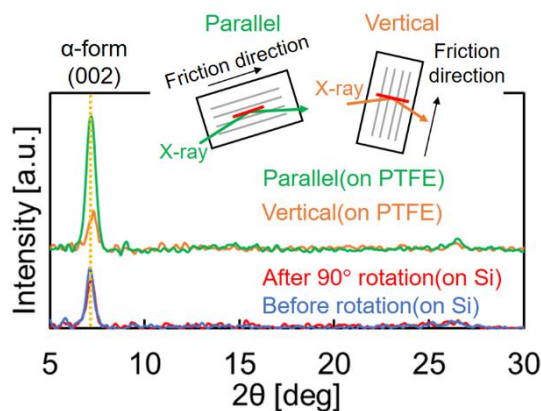


Fig. 2. Incident-angle dependencies on in-plane XRD ($2\theta/\phi$) patterns of ZnPC films formed on Si substrate and friction-transferred PTFE thin film.

真空蒸着法による色素分子薄膜の 吸収スペクトルシフトと凝集状態の関係

Relationship between absorbance spectral shift and aggregation state of dye molecule thin films prepared-by vapor deposition

静岡大院総科¹ ○竹内直矢¹, 松原亮介¹, 久保野敦史¹

Shizuoka Univ.¹, ○Naoya Takeuchi¹, Ryosuke Matsubara¹, Atsushi Kubono¹

E-mail: kubono.atsushi@shizuoka.ac.jp

【緒言】色素分子は凝集状態によって電子状態が変化するため、実用化には凝集状態を制御することが必要である^[1]。色素分子の薄膜を作製する際、一般的にはスピコート法などの湿式法が用いられるが、分子配向の制御が困難であり、凝集状態によるスペクトルの精密な制御が難しい。本研究では、色素分子の一種であるスクアリリウム分子を乾式法である真空蒸着法により成膜し、得られた薄膜の吸収スペクトルと分子凝集状態の関係に着目した。

【実験方法】スクアリリウム分子を蒸発源、ソーダガラスを基板として使用した。基板洗浄はアセトン中にて超音波洗浄後、UV/O₃ 洗浄を行った。真空蒸着は基板温度 60°C、圧力は 4.0×10^{-4} Pa 以下で行い、水晶振動子式膜厚計によって平均蒸着レートを 0.2 nm/min に制御し、30 nm 成膜した。スピコート膜は 0.037 wt %のエタノール溶液を 10 μ L 滴下し、800 rpm で 20 秒間保持することで作製した。UV-Vis 分光光度計により、薄膜の吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】Fig. 1 に原料、スピコート法および真空蒸着法により成膜した薄膜の UV-Vis スペクトルを示す。すべてのスペクトルは最大吸光度で規格化されている。スペクトルのピーク分離を行った結果、670 nm に H 凝集体、710 nm に π - π^* 遷移による吸収が確認された^[3]。溶液、スピコート膜、蒸着膜の 670nm のピーク面積/最大吸光度のピーク面積の値はそれぞれ 0.489、1.61、1.97 であり、蒸着膜において H 凝集体の割合が増加していることが確認された。さらに、スピコート膜と比較して、蒸着膜の方が 710 nm 付近の吸収ピークの長波長シフトが大きいことが確認された。真空蒸着法において、分子は吸着し基板表面を拡散後、分子同士が衝突してクラスターを形成する。基板温度が高い場合、エネルギー的に不安定なクラスターは再蒸発し、安定なクラスターが残存し、表面を拡散している分子を捕獲して連続膜となる。そのため、蒸着膜はスピコート膜と比較して分子間相互作用が増大し、分子同士が凝集した安定構造をとると考えられ、分子間距離の短縮により遷移エネルギーが低下したと考えられる。

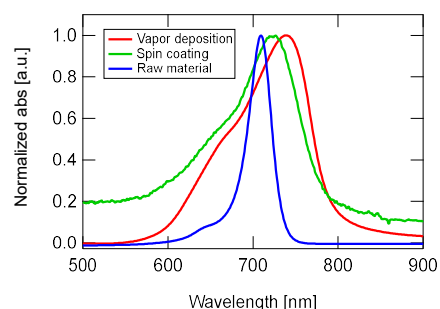


Fig. 1 UV/Vis spectra of squarylium of raw material (blue), and thin films using spin coating (green) and vapor deposition (red).

References

- [1] Law KY.; et al. *J. Phys. Chem.* 1989, 93,2533-2538.
- [2] Volpati D.; et al. *J. Phys. Chem. B* 2008,112 (13),3894-3902.
- [3] J H Yum.;et al. *Nanotechnology* 2008,42,(19),424005.

蒸着重合法を用いた高分子薄膜形成におけるモノマー反応性との関係

Relationship between monomer reactivity and formation of polymer thin films

using vapor deposition polymerization.

静岡大院総科¹ 静岡大院自然科学² 大隅萌香¹, 村下聖佳¹, 田畑諒², 松原亮介¹, 久保野敦史^{1,2}

Grad. Sch. of Int. Sci. and Tech. Shizuoka Univ.¹, Grad. Sch. of Sci. and Tech. Shizuoka Univ.²

[○]Moeka Osumi¹, Seika Murashita¹, Ryo Tabata², Ryosuke Matsubara¹, Atsushi Kubono^{1,2}

E-mail: kubono.atsushi@shizuoka.ac.jp

【緒言】 蒸着重合法は真空蒸着法を応用した乾式成膜法であり、二種類の二官能性モノマーを加熱蒸発させ基板上で重合反応することで高分子薄膜を作製する方法である。モノマーの組み合わせによって様々な高分子薄膜を得ることができるが、使用するモノマーの反応性が低い場合モノマー同士の重合反応が起こらないため、それぞれのモノマーが基板上に混合付着し、高分子薄膜が得られないことが確認されている^[1]。そのため、蒸着重合法によって高分子薄膜の形成が確認されているポリ尿素、ポリアゾメチン、形成困難であるポリウレタンの反応速度を高速赤外分光法 (FT-IR) により測定し、モノマーの反応性と高分子薄膜形成の関係について検討した。

【実験方法】 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) およびテトラエチレングリコール (アミン) (TEG(amine)) を使用しポリ尿素を、テレフタルアルデヒド (TPA) およびオキシジアミン (ODA) を使用しポリアゾメチンを、MDI およびテトラエチレングリコール (TEG) を使用しポリウレタンを作製した。溶媒としてはジメチルスルホキシドを用いた。窒素雰囲気下で赤外分光光度計 (FT/IR-6100、日本分光製) の減衰全反射法を用いて反応速度定数を算出した。

【結果と考察】 Fig. 1 に (a) MDI-TEG(amine)のイソシアナート由来のピーク (2270 cm^{-1})、(b) TPA-ODA のアルデヒド由来のピーク (1697 cm^{-1}) および (c) MDI-TEG のイソシアナート由来のピーク (2270 cm^{-1}) の吸光度の時間変化を示す。(a) (c) イソシアナート、(b) アルデヒドを滴下した時点を 0 秒とした。約 20 秒後、(a) (b) ジアミン、(c) ジオールを滴下した直後から (a) (c) イソシアナートおよび (b) アルデヒド由来のピークの減少が確認された。この減少分だけポリマーが生成したと仮定し、一次反応の積分速度式で fitting を行い、反応速度定数 (k) を算出したところ、それぞれ 8.6×10^{-1} 、 3.8×10^{-1} 、 1.1×10^{-2} (s^{-1}) であった。これは蒸着重合における高分子薄膜の形成頻度と相関があることが確認された。当日は蒸着重合中の反応速度を算出し、反応速度と高分子薄膜形成頻度の関係を検討する。

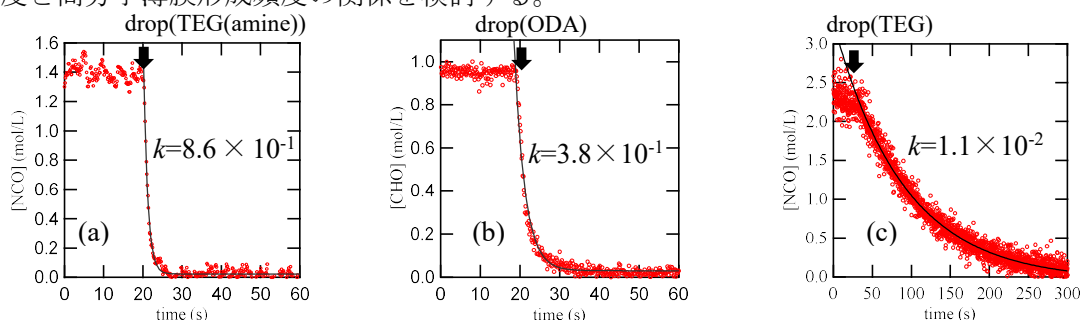


Fig. 1 Time evolution of the absorbance at (a) 2270 cm^{-1} (polyurea) and (b) 1679 cm^{-1} (polyazomethine), (c) 2270 cm^{-1} (polyurethane).

[1] 飯島他, 応用物理, **66**(10): 1084-1088 (1997).

油脂材料の単結晶育成と放射光 X 線による構造評価

Single crystal growth of fats and oil and structural evaluation by synchrotron radiation

岩手大院総合¹, 日清オイリオグループ(株)², 九州シンクロトロン³,○(M1)伊藤大智¹, 及川大夢¹, 藤田尚也², 大西清美²,米山明男³, 廣沢一郎³, 武田洋一¹, 藤崎聡美¹, 吉本則之¹Iwate Univ.¹, The Nisshin Oil Group, Ltd.², SAGA-LS³,°Taichi Ito¹, Hiromu Oikawa¹, Naoya Fujita², Kiyomi Oonishi², Akio Yoneyama³,Ichiro Hirosawa³, Yoichi Takeda¹, Satomi Fujisaki¹, Noriyuki Yoshimoto¹

E-mail: g0324016@iwate-u.ac.jp

はじめに：私たちの身の回りにある食用油脂は、多種類のトリアシルグリセロール(TAG)で構成されている混合物である。油脂製品の特性は主に TAG 結晶の構造・組織及び物性によって決定されるため、TAG の微小组織や温度変化に伴う相挙動を知ることは、油脂製品の品質制御のために極めて重要である。また、有機材料は分子間相互作用の異方性が大きく結晶の成長速度が遅いため、一般的な単結晶の育成法の適用には制限がある。チョクラルスキー法(Cz 法)は、結晶が容器と接触することなく良質の単結晶を育成できる融液法である。本研究では、油脂材料の単結晶育成と X 線 CT を用いて油脂の微小组織を可視化し、評価した。

結果と考察：今回用いた単結晶育成装置を Fig.1 に示す。ギアボックス付きステッピングモーターとボールねじを接続し、引き上げ方向の移動を制御することで 0.02mm/h の低速引き上げによる単結晶の育成が可能である。成長炉にはリングヒーター、銅ステージ、鏡面加工した Mo るつぼを用いることで、融液温度の均一化を行った。また引き上げ軸に金属ワイヤーをつなげ、重りを用いることで種結晶の歳差運動を減らした。ナイロン線を種結晶として用い、Fig.2 に示すトリミリスチンの単結晶を育成した。

X 線 CT 測定には試料としてチョコレートに使用される油脂であるココアバター(CB)を使用し、微小组織の可視化を試みた。

CB には TAG の固体成分と液体成分が混在していることが知られているが、その構造や組織は不明である。油脂中の固体と液体は電子密度差が小さく、CT 再構成像に吸収コントラストとして映し出すことは難しい。我々は、造影剤を CB に拡散させることで、CB 内の固体と液体によって形成される組織を可視化することに挑んだ。得られた CT 像を解析し、高密度領域と低密度領域の割合をボクセル体積から求めたところ、温度の上昇につれて低密度領域(固体)が減少する傾向を示し、この固体脂含有量は NMR によって測定されたものと良い一致を示した。



Fig.1 Set-up for the Czochralski growth of triglycerides.

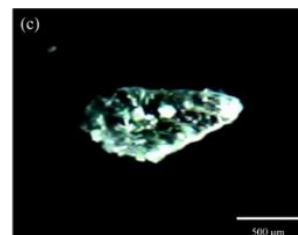


Fig.2 Single crystal of Trimyristin

酵素分解可能な DNA ペーストを用いたバイオプラスチック作製

Fabrication of bioplastics using enzymatically degradable DNA paste

城西大学 (B) 藤田 隆誠, 小西 星歌, ティティ レイ, 森田 勇人, °阪田 知巳

Josai Univ., Ryusei Fujita, Seika Konishi, Thithi Lay, Hayato Morita, °Tomomi Sakata

E-mail: sakata@josai.ac.jp

【序論】マイクロプラスチックは人間の血液や内臓器官, 心臓から脳に至るまで様々な場所で検出されており, 世界的に注目される社会問題の一つとなっている。プラスチックは自然に分解されないのが環境中 (海域) に長期滞留し, これを水棲生物が摂取し, さらにそれらを人が食べることで人体への健康被害が懸念されているためである。我々は, 酵素分解可能なバイオプラスチックに着目し, その作製について検討を行っている。本報告では, サケ精液由来の DNA-Na をペースト化し, これを用いたバイオプラスチックの作製を検討したので結果について報告する。

【実験・結果】50 mg のサケ精液由来 DNA-Na (～1000 bp) に 25% グルタルアルデヒド 5 mL を滴下して一晩浸漬したがこの段階では反応は起こらなかった。これは塩基のアミノ基が DNA 螺旋の内側を向いているためと考えられる。そこで, 上記溶液を 80℃ で 5 分加熱し, その後, 室温下で更に一晩放置した。その結果, Fig. 1 に示すペースト状の粘性液体 (以下, DNA ペースト) が得られた。使用した DNA-Na の融解温度 (72.1℃ ; GC% 法による計算値) より高い温度で加熱したことで, 螺旋構造が解け, アミノ基が螺旋の外側を向くことができ, 結果, アルデヒド基との反応が可能になったためと考えられる。次に, スライドガラスを基板としてスピンコート法 (最大回転数 2000 rpm ; 50 s)

による成膜を行い, 70℃・30 分間キュアすることで 3.5 μm 厚のプラスチックを得た。そして, これを約 5 mm 角に切断し, PBS (pH=8.0) の中に入れ, そこに Micrococcal Nuclease (DNA 分解酵素) を 40 U/mL となるように滴下し, 37℃ で保温した。その後, 所定時間ごとに上澄み液を採取し, UV-Vis 測定を用いて分解生成物 (3'-モノヌクレオチド @ $\lambda_{\text{max}} = 234 \text{ nm}$) の挙動をモニターした。Fig. 2 に示すように, 酵素分解量は時間とともに増加し, 約 120 分で 100% に達した。このとき, 薄膜の消失も視認している。上記結果より, 本 DNA ペーストを用いて作製したバイオプラスチックは DNA 分解酵素により完全分解できることが実証できた。

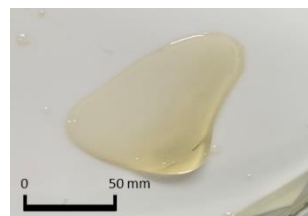


Fig. 1 Optical micrograph of DNA paste.

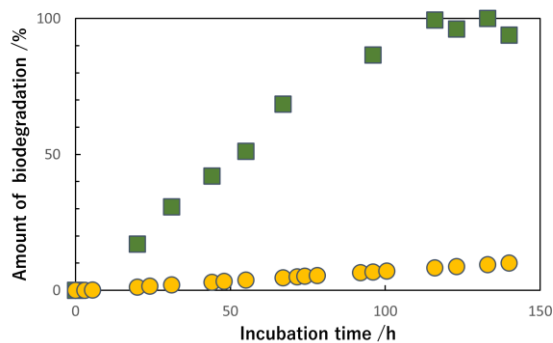


Fig. 2 Relationship between amount of biodegradation and incubation time. Square is for 40 U/mL. Circle is for 0 U/mL.

バーコートを利用したカーボンナノチューブ/ポリマーコンポジット 配向自立膜の作製

Self-standing, aligned carbon nanotube/polymer composite films by bar-coating

神戸大院工¹, 神戸大先端膜工学セ², 神戸大環境セ³

°(M2) 笹田 幹弥¹, 小柴 康子^{1,2}, 舟橋 正浩^{1,2}, 堀家 匠平^{1,2,3}

Kobe Univ.¹, Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe Univ.², Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.³

°M. Sasada¹, Y. Koshiba^{1,2}, M. Funahashi^{1,2}, S. Horike^{1,2,3}

E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

1. 研究背景

カーボンナノチューブ (CNT) は筒状のナノ炭素材料であり、軸方向と直交方向で物性に異方性を持つことから、その配向を一軸方向にそろえることが機能性向上につながる。

これまで当グループは、摩擦転写法を CNT/ポリマーコンポジットに適用することで、基板上に CNT を一軸配向薄膜化可能であることを示してきた¹。一方、CNT の均一な薄膜の作製が困難な課題もあった。

今回、バーコート法による CNT/ポリマーコンポジットの配向化を検討した結果、バーの掃引方向 (コーティング方向) に CNT が配向し、かつ自立膜として得られたので、電気特性の異方性評価の結果とともに報告する。

2. 実験方法

単層 CNT 粉末、ポリ酢酸ビニル (PVAc)、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) をジルコニアビーズ ($\phi 10$ mm) とともにボールミル装置にて 500 rpm、10 min×6 cycle の撹拌によって粉碎・混合した。Fig. 1a に示すように、得られたコンポジットをガラス基板の端に配置し、バーコートによる掃引を行った。80 °C のホットプレート上で DMF を除去しつつ、基板から膜の剥離を行った。バー高さ (0.20–0.01 mm)、バー掃引速度 (10.0–86.8 mm s⁻¹) をパラメータとして作製した膜について、FE-SEM による観察、ラマン分光による配向評価、四探針導電率の異方性測定を行った。

3. 結果と考察

代表してバー高さ 0.1 mm、掃引速度 86.8 mm s⁻¹ にて作製した膜の結果を示す。Fig. 1b に示す膜の写真では、バーコートの掃引方向に筋形状が確認された。Fig. 1c に示す FE-SEM 像では、掃引方向に対して CNT バンドルと考えられる繊維状構造の配列が観察された。

CNT の配向を確認するためにラマン分光測定を行った。CNT に特有の G⁺バンドの強度は、励起光の偏光方向が CNT の軸方向と平行な場合に最大となる²。この性質を利用して、励起光の偏光方向に対して掃引方向が 0°–90° となるように基板角度を回転させ、スペクトルを測定した。Fig. 1d に示す通り、G⁺バンドの強

度は励起光の偏光方向と平行 (90°) に近い場合に大きくなり、垂直 (0°) に近づくほど小さくなる傾向がみられた。以上のことから、膜中の CNT はバーコートの掃引方向に対して平行に配列していることがわかる。

導電率の異方性評価には、直線状に配置した四探針プローブを利用した。バーコートの掃引方向に対して、測定角度を変えて導電率を評価した結果を Fig. 1e に示す。導電率の値も G⁺バンドの強度と同様の異方性を示した。

以上より、バーコート法も摩擦転写と同様に CNT 一軸配向手段として有用であることを示すとともに、配向化が電気特性に与える影響として導電率の異方性を確認した。

謝辞 本研究の一部は、科研費、近藤記念財団助成金の支援のもと実施されました。

参考文献

- 1) 笹田ほか, 応用物理学会秋季講演会(2023).
- 2) Duesberg et al., *Phys. Rev. Lett.* 85, 5436 (2000).

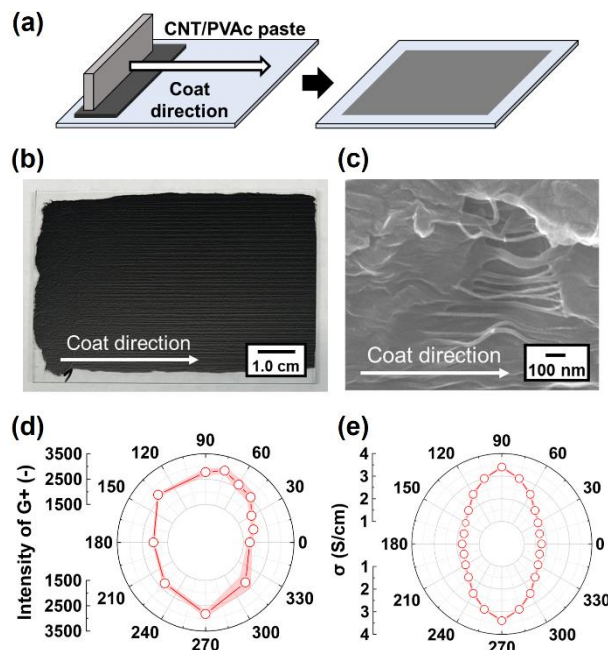


Fig. 1 (a) Schematic of bar-coating. (b) Photo and (c) FE-SEM images of the prepared film. Anisotropy of (d) G⁺-band intensity and (e) electrical conductivity (σ).

ジアミン架橋剤による強誘電性高分子の架橋ネットワーク化と 構造・物性評価

Characterization of Ferroelectric Polymers Chemically Cross-linked with Diamine Crosslinkers

¹神戸大院工, ²神戸大先端膜工学セ, ³神戸大環境セ, ⁴九大院工
○久保佑一郎¹, 小柴康子^{1,2}, 堀家匠平^{1,2,3}, 石田謙司^{1,2,4}, 舟橋正浩^{1,2}
^{1,2,3}Kobe Univ., ⁴Kyushu Univ.,
○Y. Kubo¹, Y. Koshiba^{1,2}, S. Horike^{1,2,3}, K. Ishida^{1,2,4}, M. Funahashi^{1,2}
E-mail: funahashi.masahiro@phoenix.kobe-u.ac.jp

【緒言】

強誘電性高分子は、強誘電性、圧電性、焦電性を併せ持ち、センサ、アクチュエータ等への応用が期待される材料である。これまでに我々は、強誘電性高分子の分子構造改変を目的とし、過酸化剤架橋剤と架橋助剤を用いた化学架橋を試みてきた。本研究では、反応性が高く、ポリマー骨格に付加反応すると考えられるジアミン架橋剤に着目した。分子内にシロキサン構造を含むジアミンを用い、強誘電高分子フッ化ビニリデン・三フッ化エチレンランダム共重合体(P(VDF-TrFE))(Fig.1(a))の化学架橋を試み、架橋前後の強誘電高分子膜の構造・電気特性評価を行った。

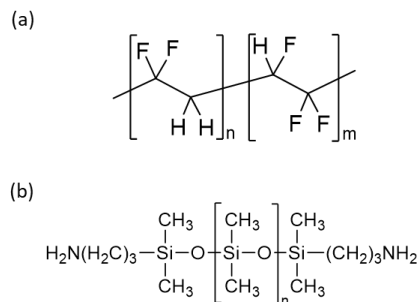


Fig.1 Chemical structures of (a) P(VDF-TrFE), and (b) bis(3-aminopropyl) terminated poly(dimethylsiloxane).

【実験と結果】

架橋剤にはアミノプロピル末端ポリジメチルシロキサン(Fig.1(b))を使用した。P(VDF-TrFE)をDMFに溶解し、P(VDF-TrFE)に対し1~10wt%の架橋剤を添加し混合した。混合溶液をガラス上にドロップキャストし、真空中で溶媒を蒸発後、架橋反応進行と強誘電相結晶化のため加熱処理を行い、P(VDF-TrFE)架橋膜を作製した。加熱処理後のP(VDF-TrFE)架橋膜をエタノールに浸漬、洗浄し乾燥後にFT-IR(ATR)測定を行った。P(VDF-TrFE)膜、および架橋剤添加量1, 3, 10wt%のP(VDF-TrFE)架橋膜のFT-IRスペクトルをFig.2に示す。1020 cm^{-1} に鎖状シロキサンのSi-O-Si逆対称伸縮、800 cm^{-1} にSi-C伸縮、1261 cm^{-1} にSi-CH₃中のCH₃変角振動のピークが観測され架橋膜へのシロキサン構造の導入が確認できた。一方、P(VDF-TrFE)の強誘電相であるI型結晶相に由来する1182 cm^{-1} のCF₂非対称伸縮、1291 cm^{-1} のCF₂対称伸縮、1400 cm^{-1} のCC非対称伸縮振動ピークも確認でき、強誘電結晶相の存在が示唆された。

導電性高分子PEDOT:PSS(Denatron)電極をP(VDF-TrFE)架橋膜の両面に製膜し強誘電特性評価を行った。Fig.3にP(VDF-TrFE)膜、およびP(VDF-TrFE)架橋膜の電荷密度-電界(D-E)ヒステリシス曲線を示す。いずれの架橋剤濃度においても強誘電性を示すヒステリシスループが観測された。架橋剤添加無しのP(VDF-TrFE)膜で61.3 mC/m^2 であった残留分極量は、架橋剤添加量の増加に伴い、46.8(1wt%)、45.7(3wt%)、27.0(10wt%) mC/m^2 と減少し、抗電界は低電界側にシフトした。シロキサン構造をもつジアミン架橋剤での架橋ネットワーク化によりI型結晶相は減少したが、外部電場に応答しやすくなったと考えられた。

(1) 鶴村ほか、第67回応用物理学会春季学術講演会、12a-PB3-3(2020)

【謝辞】本研究の一部はJSPS科研費の助成を受けたものである。

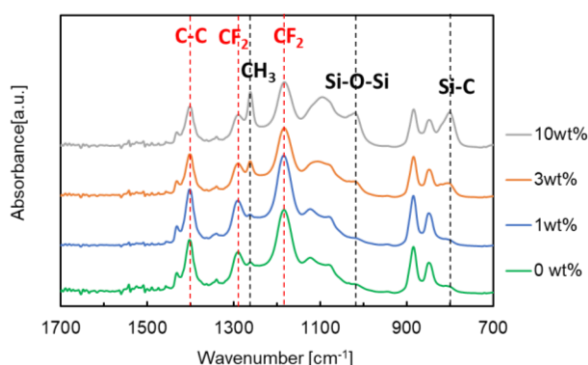


Fig.2 FT-IR spectra of cross-linked P(VDF-TrFE) films.

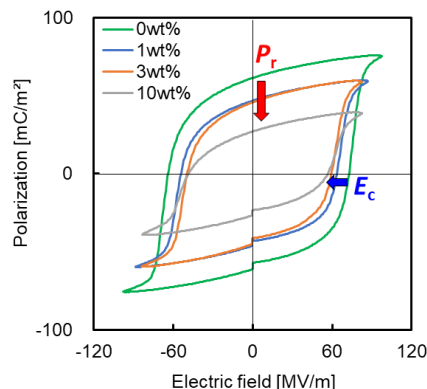


Fig.3 D-E hysteresis loops of cross-linked P(VDF-TrFE) films.

高分子スタンプ法による PBTTT ホモ接合トランジスタの作製と評価

Fabrication and evaluation of PBTTT homojunction transistors by polymer stamping

慶應大・理工 ○中島 佑一, 高山 和輝, 野田 啓

Keio Univ. ○Yuichi Nakajima, Kazuki Takayama, Kei Noda

E-mail: yuichi.nakajima@keio.jp

【背景と目的】有機半導体デバイス分野では、低温・大気下での溶液プロセスによる薄膜形成が盛んに研究されている。しかし、液相プロセスで有機多層膜を連続成膜する場合、上層堆積時に用いる溶媒が下層有機膜を剥離・溶解する問題が生じる。我々は高分子スタンプを用いた半乾燥プロセスによりこの問題を回避し、有機薄膜を積層させたホモ接合トランジスタの作製と評価を進めてきた[1]。本稿では、スタンプ法で高分子半導体である poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno(3,2-b)thiophene) (PBTTT) を連続成膜することによりホモ接合トランジスタを作製し、その電気特性評価を行った。

【方法】高分子スタンプには poly(dimethylsiloxane) (PDMS) を用いた。温度勾配をつけた2枚の PDMS シートで PBTTT 溶液(溶媒: 1,2-ジクロロベンゼン)を挟み、片方の PDMS 表面に薄膜を形成させるプッシュコート法によって、PBTTT 薄膜を成膜した。その後、別途作製したパターンマスターに PBTTT 薄膜を押し付けた後、サイトップ (CYTOP) 被覆した SiO₂ ゲート絶縁膜上に PBTTT 薄膜パターンを転写した。続いて、その試料を tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F4TCNQ) 溶液(溶媒: アセトニトリル)に浸すことで導電性を向上させ、ソース・ドレイン電極とした。その上にノンドープ PBTTT 薄膜を新たにプッシュコート法で堆積させ、ボトムゲート・ボトムコンタクト (BGBC) 型の PBTTT ホモ接合薄膜トランジスタ (図 1(a)) を作製した。

【結果】図 1(b)に示すように、最小チャネル長 20 μm の PBTTT ホモ接合トランジスタを作製した。作製したトランジスタのドレイン電流-ドレイン電圧特性 (出力特性) とドレイン電流-ゲート電圧特性 (伝達特性) (図 1(c), 1(d)) は p チャネル動作を示し、CYTOP コート SiO₂ 絶縁膜を用いることで、ゲートヒステリシスが抑えられることを確認した。

[1] 高山和輝 他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23a-1BB-2 (2024).

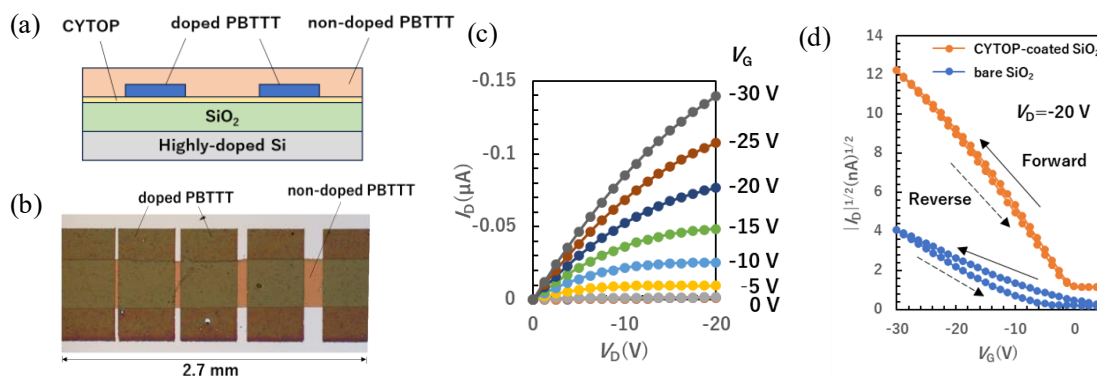


図 1. (a) BGBC 構成の PBTTT ホモ接合トランジスタの断面概略図. (b) CYTOP コート SiO₂ ゲート絶縁膜上に作製した PBTTT ホモ接合トランジスタの光学顕微鏡像. (c) 出力特性、および (d) 伝達特性 (チャネル長 80 μm).

塗布型有機フローティングゲート層の構造制御による 有機トランジスタメモリの高性能化

Performance enhancement of organic transistor memories through
the structural control of solution-processed organic floating-gate layers
大阪公立大¹, 大阪公立大 分子エレクトロニックデバイス研², 立命館大 RISA³

◦(M2)シ ウテイ¹, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2,3}, 永瀬 隆^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, RIMED², Ritsumeikan Univ. RISA³

◦(M2)Yuting Shi¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Hiroyoshi Naito^{1,2,3}, Takashi Nagase^{1,2}

E-mail: si23328b@st.omu.ac.jp

はじめに これまでに我々は、高分子絶縁体 (PMMA) と可溶性低分子半導体 (TIPS-ペンタセン) の混合膜で自発的に生じる垂直相分離現象を利用して有機フローティングゲート (FG) 層を形成し、直交溶媒 (酢酸ブチル) を用いて高分子半導体膜上に積層することでトップゲート構造の OFET メモリを溶液プロセスで作製できることを報告した[1,2]。図 1(a)に示す様な半導体層に真空蒸着したペンタセンを用いた OFET メモリでは、電流の立ち上がり特性と書込消去後のオンオフ比を大きく改善できるが[3]、閾値電圧 (V_{th}) シフト量が小さく、多ビット記録には課題があった。一方、半導体層に真空蒸着膜を用いた場合には有機 FG 層の成膜に様々な溶媒を用いることが可能となる。本研究では、トップゲート有機 FG メモリの更なる高性能化を目的とし、真空蒸着した有機半導体層を用いた OFET メモリの有機 FG 層の成膜条件とメモリ特性の関係を調べた。

結果及び考察 図 1(b)にペンタセン膜上に酢酸ブチルを用いてスピコート法により成膜した PMMA:TIPS-ペンタセン混合膜 (重量比 80:20) の AFM 像を示す。TIPS-ペンタセンは表面エネルギーと分子量が小さいことで、混合膜の表面に偏析し易く、凝集することで膜表面に FG を形成する[1,2]。酢酸ブチルを用いてペンタセン膜上に成膜した混合膜の表面構造は、P3HT 膜上に成膜した場合と異なり、1 μm 程度の大きな凝集体が形成されることが分かった。これは P3HT 膜とペンタセン膜の表面エネルギーが大きく異なるためと考えられる。図 1(c)は低沸点溶媒のクロロホルムを用いて成膜した後、低温で熱処理した混合膜の AFM 像であり、TIPS-ペンタセンの結晶化が抑制され、粒状の多数の微小な凝集体が形成されることが分かった。図 1(d)、1(e)に各溶媒を用いて成膜した有機 FG 層を有する OFET メモリの書込消去後の伝達特性に示す。 V_{th} シフト量は有機 FG 層の表面構造によって大きく変化し、クロロホルムを用いた場合に 25 V 程度まで増加させることが可能となった。当日は、ジフェニル DNTT で得られた結果についても報告する予定である。

参考文献 [1] F. Shiono *et al.*, Org. Electron. **67**, 109 (2019). [2] H. Abe *et al.*, Appl. Phys. Express **14**, 041007 (2021). [3] シ ウテイ他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 講演予稿集 11-333 (2023).

謝辞 本研究は関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団、双葉電子記念財団、マツダ財団及び科学研究費補助金 (JP20K21007, JP21H04564, JP24K00931, JP24K01330) の助成を受けて行われた。ジフェニル DNTT をご提供いただいた日本化薬株式会社に深く感謝いたします。

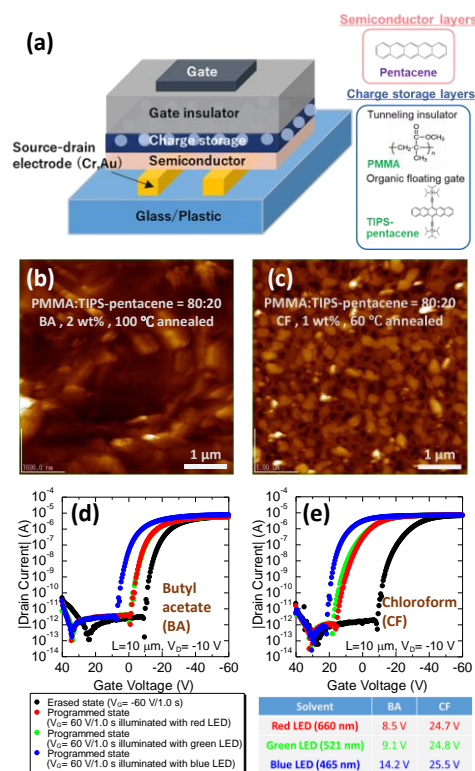


Fig 1. (a) Structure of top-gate OFET memory. AFM images of PMMA:TIPS-pentacene (80:20) composite films spin-coated from (c) butyl acetate (BA) and (d) chloroform (CF) on pentacene films. Transfer characteristics measured after programming under LED light (5 mW/cm²) and erased in the dark in OFET memories with FG layers spin-coated from (d) BA and (e) CF solvents.

青色半導体レーザー光還元法による高精細 銀メッシュ型透明電極の開発

Development high-definition silver mesh transparent electrode by
blue semiconductor laser induced photoreduction

静大院工¹, °(M2) 島田 青空¹, 隼瀬 真衣¹, 小野篤史¹

Shizuoka Univ.¹, °Sora Shimada¹, Mai Hayase¹, and Atsushi Ono¹

E-mail: ono.atsushi@shizuoka.ac.jp

本研究目的は次世代のタッチパネルとして使用される肉眼にて不可視な金属線幅により形成された金属メッシュ型フレキシブル透明電極の開発である。近年、ウェアラブルデバイスやタッチパネルディスプレイ等の使用用途拡大に伴い、透明電極のフレキシブル化や大面積化への対応が求められている。現在、汎用電子材料である酸化インジウムスズ(ITO)膜が透明電極としてタッチパネルに広く使用されている。ITO 透明電極膜は無機結晶であるため、屈曲に対して脆く破損しやすい。ITO 透明電極膜の抵抗率は $1.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 程度であり、大面積化に対して十分な応答速度が得られない。フレキシブル化、大型化の観点から ITO に代わる低抵抗かつ柔軟性を有する透明電極の開発が必須であり、金属メッシュ型構造が次世代の透明電極として注目されている[1, 2]。金属メッシュ型構造作製技術としてインクジェット法、リバースプリント法等が用いられている[3, 4]。金属線幅は $6 \mu m$ 程度であり、メッシュパターンが目視されることが課題である。我々は肉眼にて不可視な $4 \mu m$ 以下の金属線幅を有する金属メッシュ型構造作製技術としてレーザー光還元法に着目した。

本研究ではレーザー光還元法により微細銀導線をメッシュ状にパターンニングし、透明かつ低抵抗な高精細銀メッシュ型透明電極を開発した(図 1(a))。レーザー光還元法はマスクレス方式であるため、銀導線のメッシュ間隔によるシート抵抗値および透過率の調整が容易である。光還元材料としてポリイミド前駆体に硝酸銀を混合したポリマーを使用した。電極材料としてよく用いられる銀は抵抗率が低く展延性に優れており、屈曲による電気伝導率の悪化が抑制される。光源として波長 405 nm の青色半導体レーザーをポリマーに集光照射した。焦点域にて局所的に銀イオンを還元し、レーザー走査により連続した銀導線を作製した。作製された銀導線の最小線幅は $2.0 \mu m$ であり、レーザーパワー 7 mW 、描画速度 $200 \mu m/s$ の条件にて最小抵抗率 $2.2 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ を達成した(図 1(b))。微細銀導線をメッシュ状にパターンニングし、可視光透過率 86% かつシート抵抗値 $14 \Omega/sq$ の銀メッシュ型透明電極の開発に成功した(図 1(c))。

謝辞：本研究は JSTA-STEP(JPMJTR202F)、天田財団、株式会社レーザーシステム、三井化学株式会社の支援を受けて行われた。

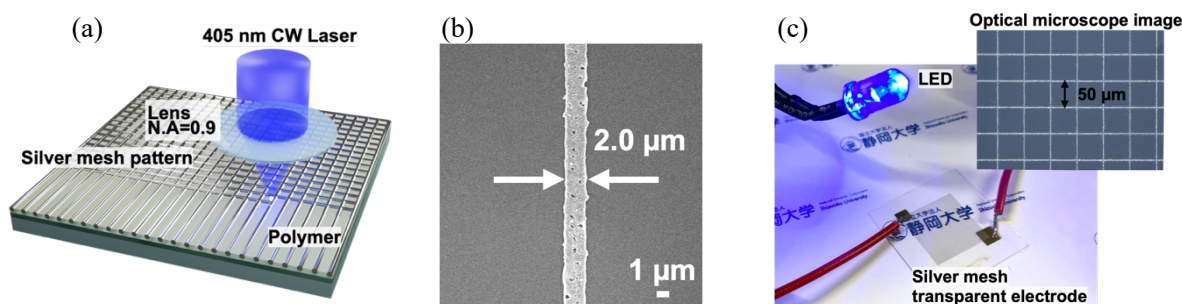


Fig.1 (a) Fabrication of silver mesh pattern by laser induced photoreduction.

(b) The SEM image of the fabricated silver line. (c) Photo of silver mesh transparent electrode.

[1] D-S-Hecht *et al.*, Adv. Mater. **23**, 1482-1513(2011). [2] H.Zhou *et al.*, ACS Appl. Matter. Interfaces **13**, 3493-3511(2021).

[3] Y.Jang *et al.*, J. Phys. **46**, 155103(2013). [4] Z.Jinang *et al.*, Adv. Mater. **30**, 1707526(2018).

キラル部位を有する TTF 誘導体/F₄TCNQ 錯体からなる分子集合体電磁ナノコイル構造の作製と電気物性評価

Fabrication and electrical properties of molecular assembly electromagnetic nanocoil structures composed of TTF derivatives/F₄TCNQ complexes with chiral moieties

農工大院工¹, 東大生研², 広島大院先進理工³, JST さきがけ⁴, 東北大多元研⁵, 北大電子研⁶

°(M1)秋山 雄貴¹, 久保本 莉湖¹, 西原 禎文^{3,4}, 芥川 智行⁵, 中村 貴義^{3,6},

南 豪², 帯刀 陽子¹

Tokyo Univ. of Agri. and Tech.¹, Univ. of Tokyo², Hiroshima Univ.³,

JST PRESTO⁴, Tohoku Univ.⁵, Hokkaido Univ.⁶

°Yuki Akiyama¹, Riko Kubomoto¹, Sadafumi Nishihara^{3,4},

Tomoyuki Akutagawa⁵, Takayoshi Nakamura^{3,6}, Tsuyoshi Minami², Yoko Tatewaki¹

E-mail: s242583s@st.go.tuat.ac.jp

近年、電子デバイス素子の微小化に伴い、分子に立脚したエレクトロニクスの実現が期待されている。中でも、低次元性、半導体性、超電導性など特異な物性を示す電荷移動錯体は、有力なデバイス構築材料として期待されている。我々は、螺旋構造を有する電荷移動錯体に注目し研究を進めている。らせん構造を有する分子集合体については、ポリマー材料などを中心に光物性に関する研究が多く報告されているものの、導電性を有する螺旋構造の構築と電磁物性に関する研究はほとんど無い。そこで本研究は末端にキラル部位を持ち、らせん構造の形成が期待される TTF 誘導体、**R-TTF-4UM** (Figure 1)を、F₄TCNQ 錯体とすることで導電性を付与し、基板上に分子集合体電磁ナノコイルを作成することを試みた。

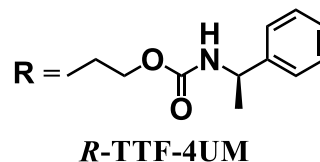
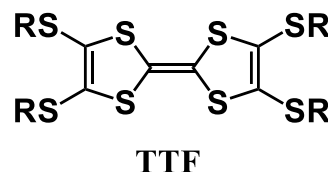


Figure 1 Structure of **R-TTF-4UM**

R-TTF-4UMのクロロホルム溶液(10 mM)とF₄TCNQのアセトニトリル溶液(10 mM)を1:1で混合し、マイカ、ガラスおよびPETフィルムの基板上にキャストした後、室温で30分間密閉乾燥させることで試料を作製した。これらの試料についてAFM観察を行った結果、いずれの場合も、高さ20 nm、幅100 nm、ピッチ90 nm、長さ10 μm以上の分子性電磁コイルが形成していた。(Figure 2)。電極ギャップ50 μmの金電極上にキャストして作製した分子性電磁ナノコイルの誘導起電力を測定したところ、すべての基板上において1.2 - 1.4 mV程度の誘導起電力の発生が見られた。

(**R-TTF-4UM**)(F₄TCNQ)錯体電磁ナノコイルを用いて、分子集合体レベルで発電を可能とする新たな素子を作製できる可能性がある。

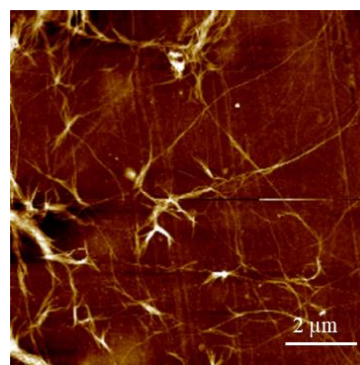


Figure 2 AFM image of nanocoil structures composed of (**R-TTF-4UM**)(F₄TCNQ) on substrate of PET film.

その場測定に向けたポータブルナノポアデバイス開発

Development of Portable Nanopore Device for *in-situ* measurement

長岡技大 工学部¹, 長岡技大 産学融合トップランナー養成センター²

○(B4) 植垣 史恩¹, 山崎 洋人^{1,2}

Nagaoka Univ. of Tech. Department of Engineering¹, Nagaoka Univ. of Tech. Top Runner Incubation Center for Academia-industry Fusion², Shion Uegaki¹, Hirohito Yamazaki^{1,2}

E-mail: s233012@stn.nagaokaut.ac.jp

ナノポア計測とは、DNA やタンパク質などのナノ物質を単一分子分析する技術である。近年、絶縁破壊法の開発によりナノポア作製が安価になり、研究室レベルでナノポアの実験を行えるようになってきた。しかし、絶縁破壊法では、ナノ薄膜に複数のナノポアができてしまう可能性や壊れやすい薄膜 10nm 程度のナノ薄膜でないと加工ができないことが問題である。これらの問題点があり、ポータブルナノポアデバイスとしてのその場計測が困難である。そこで、本研究室では、独自技術である絶縁破壊法とレーザーエッチングが単一のナノポアを壊れにくい薄膜 50nm 程度のナノ薄膜に作製できることに着目した。本研究では、ポータブルナノポアデバイスの開発を行い、屋外でのその場ナノポア計測を目指す。ポータブル化に伴い、これまでと比べて、レーザーの集光が困難となることが予想されるため、低倍率の対物レンズで加工できるかを確認した。レーザー強度 30mW、印加電圧 20V、対物レンズの倍率 10 倍での実験を行い、50nm 相当のナノポア作製に成功した。この結果から、低倍率の対物レンズでナノポア加工ができることが分かった。この実験結果を参考にして、Fig.1 に示すようなポータブルナノポアデバイスを作製した。事前調査としてポータブルデバイスの電子回路系で電圧を印加し、ナノポア作製を行えるか確認した。レーザー強度 150mW、印加電圧 10V、対物レンズの倍率 40 倍での実験を行った。Fig.2 にナノポア作製時の電流波形を示す。レーザー照射・電圧印加から概ね 8 秒程度でナノポア作製を示す電流上昇が見られ、ポータブルデバイスの電子回路系でナノポア作製に成功した。作製したナノポアの IV 特性を Fig.3 に示す。IV 特性から概算したところ、260nm 相当することがわかった。今後の展望として、レーザーもポータブル化し、ポータブルナノポアデバイスで、ナノポアを作製し、屋外環境でのナノ物質のその場検出を目指す。



Fig.1 ポータブルナノポアデバイスの外観

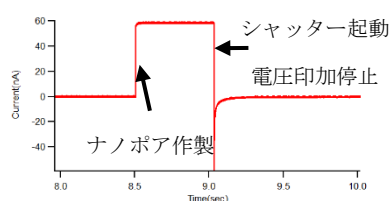


Fig.2 ナノポア作製時の電流波形

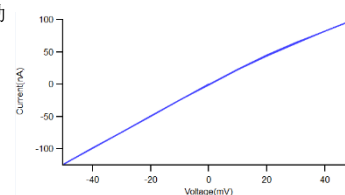


Fig.3 作製したナノポアの IV 特性

多段階界面制御法で作製する有機無機層状ハイブリッドペロブスカイト薄膜の表面形態

Surface Morphology of Thin Films of Organic-inorganic Layered Hybrid Perovskites Using a Multistage Interface Control Method

浜松医大医¹, 理研 RAP², 上智大理工³

○赤城 嘉也^{1*}, 三浦 康弘¹, 青山 哲也², 竹岡 裕子³

Hamamatsu Univ. Sch. of Med.¹, RIKEN RAP², Sophia Univ.³,
 ○Yoshiya Akagi^{1*}, Yasuhiro F. Miura¹, Tetsuya Aoyama², Yuko Takeoka³
 *E-mail: akagi@hama-med.ac.jp

2次元層状ハイブリッドペロブスカイト(2DLHP)は、太陽電池, PL, EL, 非線形光学効果, シンチレーター等, 多彩な機能が注目される。しかし, 溶液プロセスで作製した膜は不均一で多形を含む場合も多いため, 構造と機能の関係の解明が容易ではない。均一で高秩序な薄膜モデル系が求められる。我々は, 多段階界面制御法 (FIG. 1) を用いて, 厚さ 10 nm~100 nm のハロゲン化鉛系 2D LHP 膜を作製し, その構造と光学吸収特性を報告してきた [1,2]。オクタデシルアミン(ODA)の LB 膜を作製し(FIG. 1a), PbX_2/HX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)水溶液に浸漬すると, 秩序の高い $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3)_2\text{PbX}_4$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ or I) の 2D LHP 薄膜を作製することができる(FIG. 1b)。さらに最近, FIG. 1a~1b の過程で作製した $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ 薄膜を HY ($\text{Y}=\text{Cl}, \text{or Br}$) の蒸気に曝露すると (FIG. 1c), 486 nm の励起子吸収帯が徐々に高エネルギー側にシフトし, 331 nm ($\text{Y}=\text{Cl}$), または 401 nm ($\text{Y}=\text{Br}$) に達することも報告した。膜中のヨウ素が塩素または臭素と置換し, 先ず, 混晶系 $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_4]$, または $(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Cl}_x)_4$ が形成され, 十分な曝露時間の後に元素置換が完了すると考える。特筆すべき点は, 混晶系の膜の光学吸収特性も室温・大気中で安定である点である。

既に, XRD から何れの膜系も高度な c 軸配向を持つことを報告している。しかし, 表面形態の評価は十分に行っていない。今回, 我々は, 多段階界面制御法の各段階を経た膜の形態を詳しく調べて比較した結果を報告する。

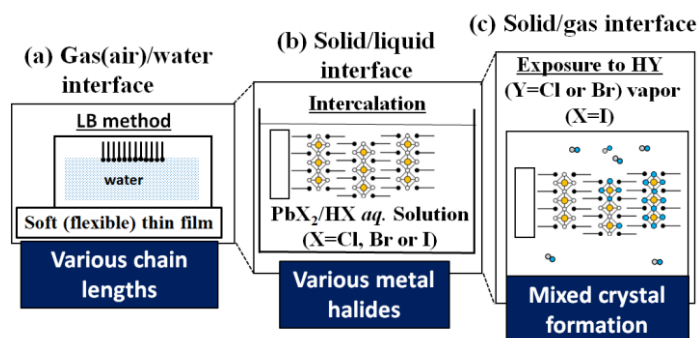


FIG. 1 A schematic picture of multistage interface control method, which consist of three stages: (a) LB method, (b) intercalation, and (c) exposure to HY ($\text{Y}=\text{Cl}$, or Br) vapor

【参考文献】 [1] Y. F. Miura, Y. Akagi, D. Hishida, and Y. Takeoka, *ACS Omega*, 7, 47812-47820, 2022.;
 [2] 三浦 康弘, 赤城 嘉也, 田中 利彦, 青山 哲也, 山下 翔太郎, 竹岡 裕子, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 2024.

ヨウ化ドデシルアンモニウムのバルクと薄膜における相変化

Phase Transitions in Bulk and Thin Film of Dodecylammonium Iodide

東北大院工¹ ○(M2)阿部 錬¹, 丸山 伸伍¹, 神永 健一¹, 松本 祐司¹

Tohoku Univ.¹, ○Ren Abe¹, Shingo Maruyama¹, Kenichi Kaminaga¹, Yuji Matsumoto¹

E-mail: ren.abe.q2@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】ヨウ化ドデシルアンモニウム (DDAI) は、高い大気安定性を示す太陽電池材料の開発に向けた有機無機層状ハイブリッド材料の原料として注目されている^[1]。我々は、真空蒸着法による DDAI を原料とした層状ハイブリッド材料の作製を報告してきたが^[2]、DDAI の構造そのものに関する研究報告は限られており^[3]、特に薄膜に関するものは皆無である。そこで本研究では、真空蒸着法により作製した DDAI 薄膜の相変化挙動を調査し、バルク粉末試料の結果と比較した。

【実験】DDAI 粉末試料について、窒素中 30-100°C の範囲で温度可変 X 線回折 (XRD) 測定を行った。また、Si 基板上に 30°C で真空蒸着法により作製した DDAI 薄膜試料についても、同様に温度可変 XRD 測定を行った。さらに、試料を一定期間、室温大気中に静置した後、室温で XRD 測定を行った。

【結果と考察】Fig.1a に、DDAI 粉末の XRD パターンの温度依存性を示す。加熱前の 30°C においては、1.69 nm の層間隔に由来する 00 l 回折ピークが観測されたのに対して、100°C では、ほぼ倍の 3.10 nm の層間隔に相当する 00 l' 回折ピークが現れ、30°C に戻した直後も層間隔は 2.96 nm であった。類似のハロゲン化アルキルアミンである塩化デシルアンモニウム (DACI) についての報告^{[4][5]}

から、この層間隔の変化は、アルキル鎖が^{かんごう}嵌合構造から非嵌合構造へ変化したためと推測される。さらに、加熱後の試料を室温大気中に 1 週間静置したところ、元の 1.69 nm の層間隔をもつ嵌合構造に戻ることが分かった (Fig.1b)。このようなエージングの効果は、DACI でも報告されており、非嵌合構造をもつ相が準安定相であることを示唆している。一方、薄膜試料では、as-deposited 状態において、非嵌合構造と推測される 2.91 nm の層間隔に相当する 00 l 回折ピークが確認され、100°C まで加熱と 30°C までの冷却直後も、近い層間隔が保たれた (Fig.2a)。しかし、as-deposited 薄膜を室温大気中に一晚静置したところ、as-deposited 薄膜で観測された相に加えて、層間隔 2.51 nm の新たな相が現れた (Fig.2b)。当日は、より詳細な相変化挙動について報告する。

【参考文献】[1] H. Kim *et al.*, Adv. Energy Mater., 9, 1902740(2019). [2] R. Abe *et al.*, Chem. Lett., 53, upae073(2024). [3] A. S. Kertes *et al.*, J. Appl. Cryst., 4, 93(1971). [4] R. Kind *et al.*, Physical Review A, 26, 816(1982). [5] Reynhardt, E. C. *et al.*, Molecular Physics, 77, 257(1992).

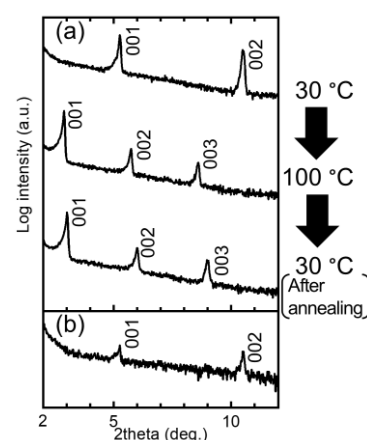


Fig.1 XRD patterns of a sample of DDAI powder (a) during the course of annealing and (b) after 1 week aging of the sample.

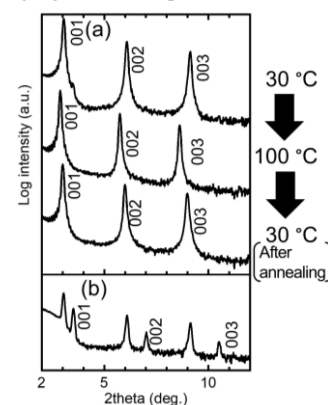


Fig.2 XRD patterns of an as-deposited thin film sample of DDAI (a) during the course of annealing and (b) after 1 night aging of another as-deposited one.

ペロブスカイト薄膜の作製における前駆体溶液温度の影響

Effect of precursor solution temperature on the preparation of perovskite thin films

京都工芸繊維大工¹, °奥山 椋太¹, 林 亮太郎¹, 岡田 大地¹, 山下 兼一¹,Kyoto Inst. Technol.¹, °R. Okuyama¹, R. Hayashi¹, D. Okada¹ and K. Yamashita¹E-mail: m4621005@edu.kit.ac.jp

【はじめに】高効率太陽電池としての実用化や量産化に向けては、多結晶であるペロブスカイト薄膜を均質に再現性良く作製することが重要であるが、前駆体溶液を使用する作製手法であるため、温度や湿度などの周辺環境に左右されやすく、作製条件に対する基礎的知見がまだまだ不足している。本研究では、ペロブスカイト薄膜の安定的な作製手法の実現に向けて、2段階法と呼ばれる成膜プロセスにおける表面形態に着目した。ペロブスカイト薄膜は、先行研究 [1] をもとに作製し、1step 目の滴下時の溶液温度に特に着目して研究を行った。

【実験・結果】本研究では、まず 1step 目を成膜する際の溶液の温度を 25°C、50°C、70°C、90°C として下地となる PbI_2 層を作製し、その膜質を走査電子顕微鏡(SEM)観察により調査した(Fig.1)。その結果、50°Cと70°Cの時には多孔質で比較的均質な膜が得られており、25°Cと90°Cの条件では大きな針状の PbI_2 結晶が多くみられた。25°Cでは溶解度が小さく溶質の析出が早くなるため針状結晶がみられたと考えられ、90°Cでは溶媒の揮発が進むことにより、溶質の析出が早くなり針状結晶がみられたと考えられる。

次に、2step 目の FAI との反応により合成されるペロブスカイト薄膜を SEM 像観察により調査した(Fig.2)。その結果、下地の PbI_2 が針状結晶でないことが、ペロブスカイト薄膜のムラと残留 PbI_2 を減少させることが分かった。ムラが生じる理由として針状結晶と多孔質な薄膜では FAI との反応速度が違うことが考えられる。また、 PbI_2 が針状結晶と FAI との反応は薄膜の表面上でしか起こらないため、ペロブスカイト薄膜内部に多く残留 PbI_2 が存在していると予想される。

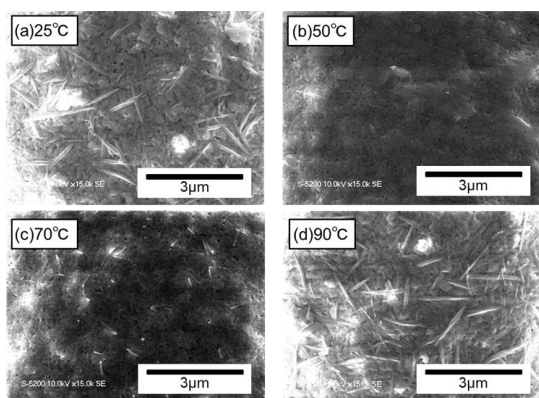
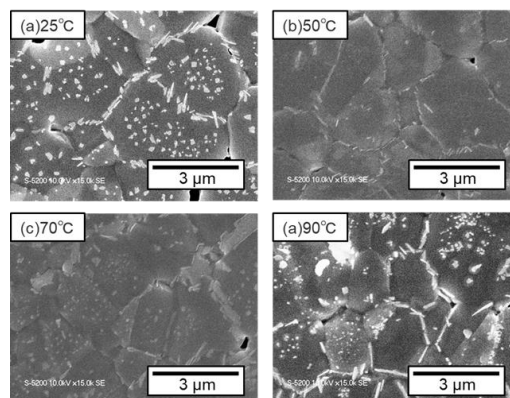
Fig.1: SEM images of PbI_2 underlayers

Fig.2: SEM images of perovskite layers

[1] Yang Zhao et al., SCIENCE, Vol377, Issue 6605, 531-534 (2022).

レーザープロセッシングによる構造の次元性を制御した 臭化鉛ペロブスカイトの合成

Synthesis of lead halide perovskite with controlled structural dimensionality by laser processing

名工大¹, 室蘭工大² ◯(M1)宮澤 隆之介¹, 濱中 泰¹, 葛谷 俊博²

Nagoya Inst. Tech.¹, Muroran Inst. Tech.², ◯R. Miyazawa¹, Y. Hamanaka¹, T. Kuzuya²

E-mail: r.miyazawa.168@stn.nitech.ac.jp

【背景】有機無機ハロゲン化鉛ペロブスカイトには、3次元(3D)構造の MAPbBr₃ (MA:メチルアンモニウム、X:ハロゲン)の他に、低次元の多様なバリエーションがある[1]。2次元(2D)ペロブスカイトは、ハロゲン化鉛半導体の単層シートと有機カチオンからなる絶縁体層の交互積層構造をとる。2D ペロブスカイトや半導体層が2層以上の準2D ペロブスカイトでは、キャリアが厚さ方向に量子閉じ込め効果を受け、半導体層の厚さに依存した波長に鋭い吸収・発光ピークを示す。我々は、直鎖アルキルアミンを添加した溶媒中で MAPbBr₃ に液相レーザーアブレーション(LPLA)をおこない、2D ペロブスカイトを合成することに成功した[2]。同様の方法で、準2D ペロブスカイトの合成を試みた。

【実験方法】トルエンに、DMF に溶解させた MABr とブチルアミン(BA)を添加し、この中で MAPbBr₃ 単結晶に LPLA をおこなった。BA の添加量を一定として、MABr は MABr:BA=0~1/5 と変化させた。MA が準2D ハロゲン化鉛シートを、BA がシート間の絶縁体層を構成して準2D ペロブスカイトが形成されることが狙いである。

【結果と考察】Fig.1 は、LPLA により得られた生成物の発光スペクトルである。全ての条件で2D ペロブスカイト(BA)₂PbBr₄ の発光(3 eV)が観測された。また、MABr の添加量が多いと、3D ペロブスカイトの発光(2.35 eV)も観測された。これらに加えて、2.7 eV、2.8 eV の発光が観測される添加条件があった((c),(d))。準2D ペロブスカイトの半導体層は2D と3D の間の厚さをとるため、これらは準2D ペロブスカイトの示す発光である可能性が高い。実際、半導体層が2層(2.87 eV)、3層(2.76 eV)の臭素系準2D ペロブスカイトと発光エネルギーがほぼ一致した [3]。今後は、BA と MABr の添加量や LPLA の条件を詳細に検討し、準2D ペロブスカイトの収率の向上を図る。

[1] C. Zhou, H. Lin, S. Lee, M. Chaaban, B. Ma, *Mater. Res. Lett.* 6, 552 (2018).

[2] Y. Fukuda, T. Miyata, and Y. Hamanaka, *J. Mater. Chem.* C11, 910 (2023).

[3] Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa, and K. Sanui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79, 1607 (2006).

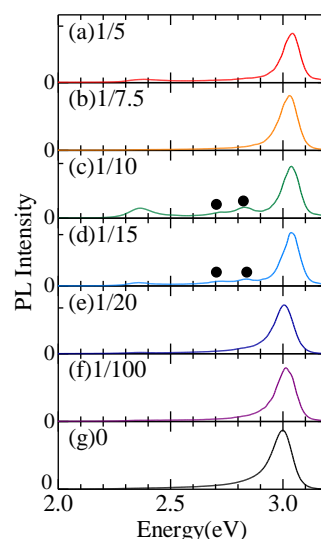


Fig.1 PL spectra of the products by LPLA.

光-原子移動ラジカル重合によるポリマーブラシ被覆 ペロブスカイトナノ結晶の合成

Synthesis of Perovskite Surface Coated Polymer Brush by Photo Atom Transfer Radical Polymerization

山形大院理工¹, 山形大理², [○]石川凜太郎¹, 松井淳², 江部日南子²

Graduate School of Science and Engineering¹, Faculty of Science², Yamagata Univ.

Rintaro Ishikawa¹, Jun Matsui², Hinako Ebe²

E-mail: s243248m@st.yamagata-u.ac.jp

ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) は、高い色純度および発光量子収率を有する半導体ナノ結晶であり、次世代の発光デバイス材料として期待されている^[1]。また、PNC の周期配列を発光波長の正数倍と一致させることで、光閉じ込めを発現し、光共振器として用いることができる。これまでのペロブスカイト型フォトニック結晶はポリスチレンテンプレートや無機ナノディスク配列との組み合わせなど、他材料を鋳型とした複雑な材料設計が用いられてきた^[2]。また PNC は水分などで容易に分解されるため、高分子などの表面被覆材が必要である。そこで我々は、PNC 表面の被覆材を高密度かつ均一鎖長の高分子鎖とする事で、PNC の安定性だけでなく自己組織的に PNC フォトニック結晶が創出できると考えた。そのため本研究では光-原子移動ラジカル重合 (p-ATRP) を用いた温和な重合条件により PNC 表面からの直接重合を試みた。これらの直接重合法は、配位子置換法に比べ均一鎖長かつ高密度な高分子鎖を PNC 表面に導入することが期待できる。今回、結晶構造および形態観察、核磁気共鳴測定 (¹H-NMR)、光学特性により、PNC 表面への PMMA の直接重合の有無を評価した。

ホットインジェクション法により、緑色発光の CsPbBr₃ を合成した。得られた CsPbBr₃ は、再沈殿精製法により不純物を除去した後^[3]、酢酸エチル溶媒に重合開始剤の 12-(2-bromoisobutyramido)dodecanoic acid (BrC₁₂) を溶解させ、精製過程において PNC 表面への導入を試みた (PNC-BrC₁₂)。次に p-ATRP (照射光波長 397 nm、放射強度 0.97 mW/cm²) により PNC-BrC₁₂ 表面から PMMA の重合を試みた。重合後、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いたサイズ分離により PNC-PMMA、非被膜 (フリー) PMMA および過剰なアルキル配位子を分離した。得られた PNC-PMMA は、光学特性測定および、結晶構造解析により材料物性を評価した。

PNC 表面への BrC₁₂ の導入はフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) において、BrC₁₂ のアミド結合に由来する吸収 ($\nu_{\text{C=O amide}} = 1715 \text{ cm}^{-1}$) より確認した。次に得られた PNC-BrC₁₂ を用いて、p-ATRP による PMMA の直接重合を試みた。6 時間の光反応後、CsPbBr₃ に由来する緑色発光が見られた (Fig. 1a-b)。次に GPC による PNC-PMMA の分離を試みた。GPC はサイズ分離により、PNC-PMMA とフリー PMMA、オレイン酸およびオレイルアミンを分離することができる。分離した PNC-PMMA の ¹H-NMR および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。¹H-NMR では Fig. 1c より、PMMA に由来するピークが観察され、p-ATRP により PMMA が表面から重合している事が確認された。また、TEM 像 (Fig. 1b) より、球形のナノ結晶 (平均粒径 7 nm) が観測され、PNC 表面からの PMMA シェルの形成が示唆された。また PNC-PMMA の発光量子収率が PNC 単体よりも向上している事からも PMMA シェルの形成が支持された。

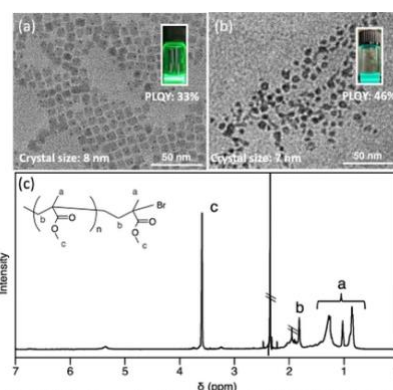


Fig. 1. TEM of images (inset image: polymerized PNC-PMMA solution). (a) PNC-pristine. (b) PNC-PMMA isolated by GPC. (c) ¹H-NMR spectra of PNC-PMMA.

【参考】[1] L. Protesescu et al., *Nano Lett.*, **15**, 3692-3696 (2015). [2] Y. Zhan et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 16456-16462 (2019). [3] T. Chiba et al., *ACS Appl. Mater.*, **9**, 18504-18060 (2017).

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.1 作製・構造制御

[18a-C32-1~9] 12.1 作製・構造制御

[18a-C32-1]

Anisotropic Emission of Self-Assembled Cubic Perovskite Nanocrystals

○(P)Retno Miranti^{1,2}, Ryutaro Komatsu¹, Kazushi Enomoto¹, Daishi Inoue¹, Yong-Jin Pu¹
(1.RIKEN CEMS, 2.BRIN)

[18a-C32-2]

近接蒸着法によるCsPbBr₃結晶の成長○澤村 隆将¹、稲田 雄飛¹、山下 兼一¹、山雄 健史¹ (1.京工繊大)

[18a-C32-3]

KCl基板上にエピタキシャル成長させた有機結晶の偏光発光特性

○上芝 晃貴¹、水野 斎²、稲田 雄飛¹、山雄 健史¹ (1.京工繊大、2.富山県立大)

[18a-C32-4]

特異的に高い垂直配向を示すアントラセン蛍光分子

○小松 龍太郎¹、夫 勇進¹ (1.理研CEMS)

[18a-C32-5]

n 型有機半導体のための電子吸引基とピラジンを導入したπ共役系分子の合成と結晶化

○(M1)田 秀悟¹、横倉 聖也^{1,2}、和泉 廣樹^{1,2}、島田 敏宏^{1,2} (1.北大院総化、2.北大院工)

[18a-C32-6]

微細細孔を有するPTFE膜への蒸着重合モノマーの侵入傾向の調査

○田畑 諒¹、大隅 萌香²、松原 亮介²、久保野 敦史^{1,2} (1.静岡大院自然科学、2.静岡大院総科)

[18a-C32-7]

Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ゲート絶縁膜上へのPh-BTBT-C_n薄膜成膜と構造評価北村 太慈^{1,2}、中澤 斗翔¹、高瀬 寛士¹、武本 凌河¹、酒井 悠太¹、河野 裕太^{1,2}、小池 一步^{1,2}、○廣芝 伸哉^{1,2} (1.大阪工大・工、2.大阪工大・ナノ材研)

[18a-C32-8]

フラーレン蒸着同時電子線照射によるフラーレン重合反応の制御

○(M1)阪野 太斗¹、中谷 真人¹、尾上 順¹ (1.名大院工)

[18a-C32-9]

加熱処理フラーレン・三酸化モリブデン複合膜のX線吸収微細構造解析

○山本 駿¹、中谷 真人¹、小川 智史¹、尾上 順¹ (1.名大院工)

Anisotropic Emission of Self-Assembled Cubic Perovskite Nanocrystals

○Retno Miranti^{1,2}, Ryutaro Komatsu¹, Kazushi Enomoto¹, Daishi Inoue¹, and Yong-Jin Pu¹

¹RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), Japan, ²Research Center for Advanced Materials, National Research and Innovation Agency (BRIN), Indonesia

Email: retno.miranti@riken.jp

All inorganic perovskite nanocrystals (PeNCs) have gained significant attention because of their outstanding optoelectronic properties and their wide-range potential applications. In this study, we report the optical anisotropy of CsPbBr₃ PeNCs self-assembled monolayer. We controlled surface chemical group on underlying substrate by alkoxy silane reagents: aminopropyltrimethoxysilane (APS) and octadecyl trimethoxysilane (ODS). Our dip-coating technique successfully fabricated a densely-packed self-assembled monolayer of PeNCs on the substrates. The angle-resolved absorption and photoluminescence (PL) of PeNCs monolayer on APS-treated substrate revealed energy shifts with varying detection angles which indicates the formation of anisotropic electronic states. On the other hand, when the quartz substrate is treated with the long-chain alkylsilane coupling agent (ODS), the absorption and PL exhibit no angle dependence, suggesting the disappearance of the anisotropy. To determine the orientation of the transition dipole moment (TDM), we combined measurements of the angular intensity profile of the *p*-polarized emission with optical simulations (Figure 1). Notably, the PeNCs monolayer on APS with almost 100% coverage exhibits anisotropic emission with high orientation factor values of 0.65 (refractive index 1.824). This suggests that the TDM aligns more vertically when APS is used for the underlying substrate modification. We also measured the angular intensity profile of self-assembled monolayer PeNCs film with various coverage rate. The orientation factor of vertical TDM increases as the coverage rate of the self-assembled monolayer decreases. The functional amino groups of APS on the quartz substrate selectively perturb a facet of cubic PeNCs that faces the substrate, leading to the anisotropic emission. Creating densely packed films of nanocrystals with controllable TDM orientation is immensely advantageous for practical applications in light-emitting diodes, solar cells, sensors, and various optoelectronic devices.

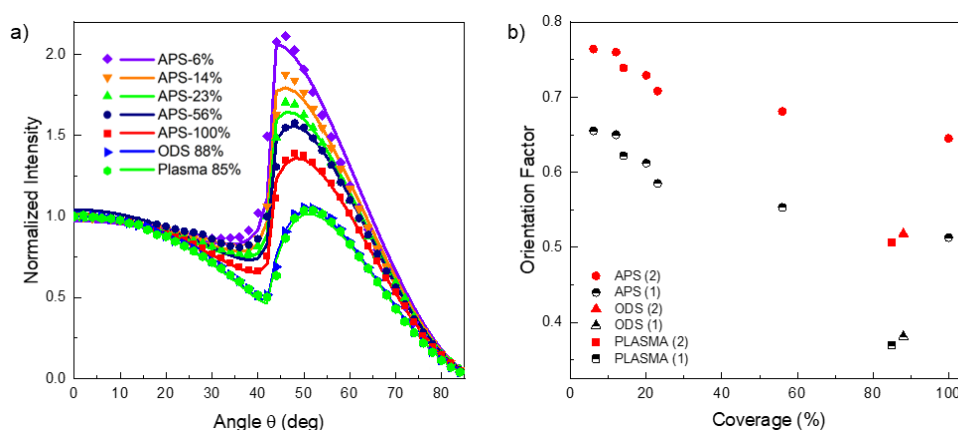


Figure 1. (a) Angular PL intensity profile of PeNCs monolayer with different surface modification and coverage rate. (b) Plot of orientation factor vs coverage of PeNCs, estimated with two different conditions: refractive index (1) 1.824 and (2) 2.036.

近接蒸着法による CsPbBr₃ 結晶の成長

Crystal Growth of CsPbBr₃ by Close-Spaced Evaporation

京工織大 [○](M2) 澤村 隆将, 稲田 雄飛, 山下 兼一, 山雄 健史

Kyoto Inst. Technol., [○]Takamasa Sawamura, Yuhi Inada, Kenichi Yamashita, Takeshi Yamao

E-mail: m3671015@edu.kit.ac.jp

【緒言】無機ペロブスカイト CsPbBr₃ は優れた半導体特性から、太陽電池やレーザーなどの光電子デバイスへの応用が期待される。デバイス応用には大面積の単結晶薄膜が求められており、これまで気相^[1]による CsPbBr₃ の結晶成長では、20 μm \times 20 μm 程度の結晶が報告されている。一方、我々の研究室では、大気圧窒素雰囲気下での近接蒸着により、広い面積 (460 μm \times 330 μm) の平板状有機半導体結晶を得た^[2]。本研究では、この近接蒸着を CsPbBr₃ に適用し、ドメイン・サイズ 70 μm \times 40 μm の結晶を得たのに加え、結晶の成長挙動についても観察した。

【実験】本研究で用いた結晶成長装置を Fig. 1 に示す。モル比 1:1 の CsBr と PbBr₂ を乳鉢で混合粉碎し、前駆体試料を用意した。カバーガラス上に乗せた前駆体試料をヒーターの上に置き、その上に厚さ 2 mm の Al スペースを介して酸化膜付きシリコン基板、もしくはガラス基板を置いた。どちらの基板も有機洗浄、酸洗浄、UV-オゾン洗浄後に表面を界面活性材で処理した。ヒーターを 550 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、大気中で結晶成長した。ガラス基板に対しては装置上部に設置した顕微鏡を用いて、CsPbBr₃ 結晶の成長の様子を観察した。

【結果】酸化膜付きシリコン基板上に成長した結晶を Fig. 2 に示す。比較的広面積 (70 μm \times 40 μm) のドメイン・サイズの四角い結晶の集合体を得られた。ガラス基板上で観察した結晶成長プロセスの一部を Fig. 3 に示す。蒸着開始から 50 秒で基板一面に液滴が付き始めた [Fig. 3(a)]。その後の時間の経過に伴い、液滴は周囲の液滴と合体して大きくなり、2 分後あたりから固形化し始めた [Fig. 3(b)]。それ以降、結晶として成長した。

【参考文献】

[1] J. Yu, et al., *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 6326.

[2] T. Yamao, et al., *Org. Electron.* **2009**, 10, 1241.

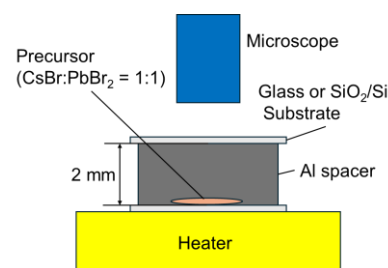


Figure 1. Schematic diagram of crystal growth apparatus.

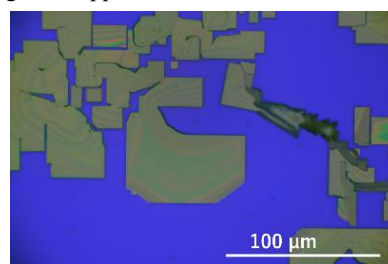


Figure 2. Micrograph of CsPbBr₃ crystals on a SiO₂/Si substrate.

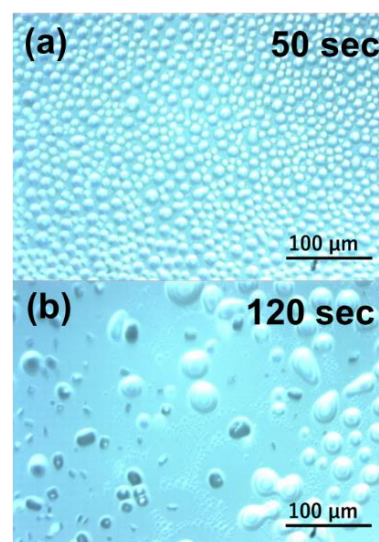


Figure 3. Micrographs of CsPbBr₃ on a glass substrate after (a) 50 seconds and (b) 120 seconds from starting crystal growth.

KCl 基板上にエピタキシャル成長させた有機結晶の偏光発光特性

Polarized Emission Properties of Organic Crystals Epitaxially Grown on a KCl Substrate

京工繊大¹, 富山県立大² ○(M2)上芝 晃貴¹, 水野 斎², 稲田 雄飛¹, 山雄 健史¹, 堀田 収¹

Kyoto Inst. Technol.¹, Toyama Pref. Uni.², ○Koki Ueshiba¹, Hitoshi Mizuno², Yuhi Inada¹, Takeshi Yamao¹, Shu Hotta¹

E-mail: m3671006@edu.kit.ac.jp

【緒言】芳香環が非縮合で一次元的に繋がった有機オリゴマー分子は、Fig. 1 (a) のように基板上に立って並びやすい。そのため、結晶は平板状になりやすいが、平板の法線方向への発光が弱いため、積層型の発光デバイスには不向きであった。我々は前回、近接蒸着により KCl 基板上に BP1T [Fig. 1 (b) の挿入図] 分子が水平配向した結晶膜 [Fig. 1 (b)] を報告した^[1]。分子のこのような配向は、面内での顕著な異方性に繋がると期待される。そこで今回、発光デバイス応用に向けて、結晶からの発光の偏光特性を調べた。

【方法】測定的光学系を Fig. 2 に示す。無偏光の紫外光（波長：380–420 nm）を励起光として結晶面の法線方向から照射し、結晶からの法線方向への発光を偏光板を通して分光器でスペクトル測定した。結晶膜内の分子の長軸方向と偏光板の偏光方向が一致するときを 0° とし、偏光板を 5° 刻みで回転させながら発光スペクトルを測定した。発光の異方性をピーク強度の変化で確認した。

【結果】 $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ のときの発光スペクトルを Fig. 3 (a) に示す。強度は異なるが、444、450、463、493、540 nm にピークをもつほぼ同様の形状のスペクトルであった。BP1T の蛍光最大ピーク波長 463 nm での発光強度の角度依存性を Fig. 3 (b) に示す。発光強度は偏光方向が分子長軸と平行である $\theta = 0^\circ, 180^\circ$ のときに極大を、垂直である $\theta = 90^\circ, 270^\circ$ のときに極小をとった。分子長軸と平行に放射される発光の強度は、垂直のものに比べて約 11 倍大きくなり、強い発光の異方性を確認した。

【参考文献】

[1] 上芝晃貴, 水野斎, 稲田雄飛, 山雄健史, 堀田収, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-B205-7 (2023).

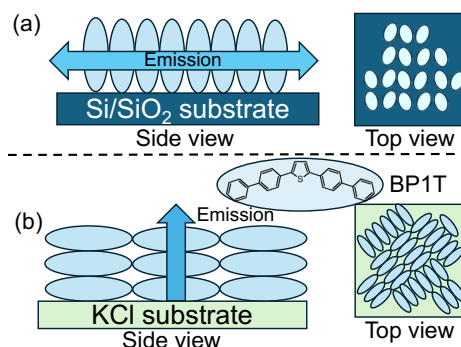


Figure 1. Schematic diagrams of (a) vertically and (b) horizontally oriented molecules in crystals. The inset of (b) shows the structural formula of BP1T.

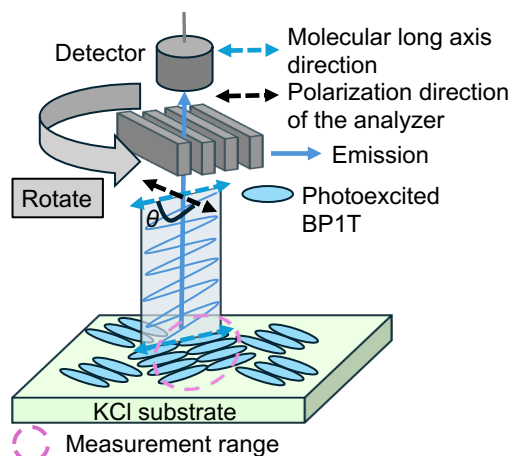


Figure 2. Schematic diagram of the experimental setup for an emission measurement of the BP1T crystals.

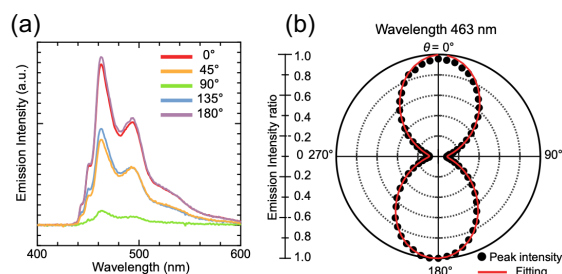


Figure 3. (a) Emission spectra at several polarization directions, and (b) polar plot of emission intensities of the BP1T crystals at 463 nm.

特異的に高い垂直配向を示すアントラセン蛍光分子

A Fluorescent Anthracene Molecule Showing Exceptionally High Vertical Orientation

理研 CEMS ○小松 龍太郎, 夫 勇進

RIKEN CEMS, °Ryutaro Komatsu, Yong-Jin Pu

E-mail: ryutaro.komatsu@riken.jp

【緒言】遷移双極子モーメントの配向制御は、光エレクトロニクス分野において重要である。なかでも、発光性有機分子における遷移双極子モーメントの水平配向化は、有機 EL 素子の光取り出し効率を向上できるため、多くの研究がされてきた。一方、垂直配向に関する報告例は極めて限られている^[1]。我々は、アントラセン化合物 DMA (図 1) が蒸着薄膜において特異的に高い垂直配向度を示すことを明らかにした。その配向特性と薄膜物性について報告する。

【実験・結果・考察】 アントラセン化合物 DMA、DMA-Ph、DMA2、DMA3 の化学構造を図 1 に示す。それぞれの化合物を真空蒸着法により、石英基板上に成膜し、光学特性および薄膜物性を評価した。角度分解 PL 測定の結果を図 2 に示す。プロットは実験値、実線は光学シミュレーションソフト (Setfos5.3) による fitting 結果である。解析に用いた屈折率は分光エリプソメトリー (VASE) 測定により求めた。DMA、DMA-Ph、DMA2、DMA3 の垂直配向度 ($\theta = P_z / (P_x + P_y + P_z)$) はそれぞれ 0.82、0.33、0.22、0.17 と見積られ、発光の遷移双極子モーメントが、DMA では垂直配向、DMA-Ph ではランダム配向、DMA2 および DMA3 では水平配向を示している。アントラセン発光の遷移双極子モーメントはアントラセン短軸方向にあるので、DMA 分子は基板垂直方向に分子長軸が配向していることが分かる。さらに、VASE 測定から求めた消衰係数からも、DMA、DMA-Ph、DMA2、DMA3 の垂直配向度を算出した。 θ はそれぞれ 0.79、0.34、0.18、0.16 となり、角度分解 PL 測定による結果と高い一致を示した。DMA 単膜の XRD 測定において、Out-of-plane 方向 (0,0,2) (0,0,4) (0,0,6) (0,0,8) に明確な繰り返しピークを観測した(図 3)。面間隔は 1.43 nm であり、単結晶構造解析における DMA 分子長軸方向の面間隔 (1.42 nm) と一致した。これらの結果は、DMA 分子が石英基板上において、分子長軸方向に垂直配向しながら積層していること示している。

[1] T. D. Schmidt *et. al.*, *Phys. Rev. Applied* **2017**, 8, 037001.

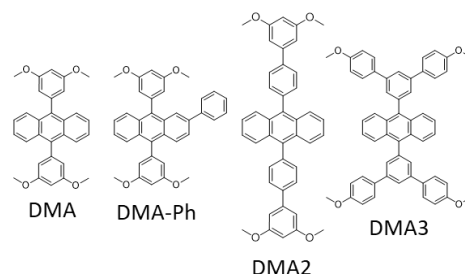


図 1. アントラセン化合物の化学構造

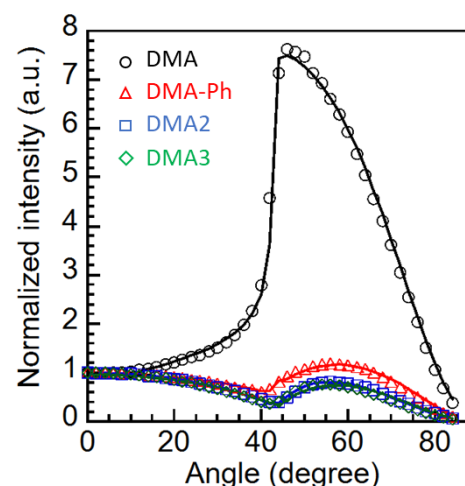


図 2. アントラセン化合物の角度分解 PL 強度

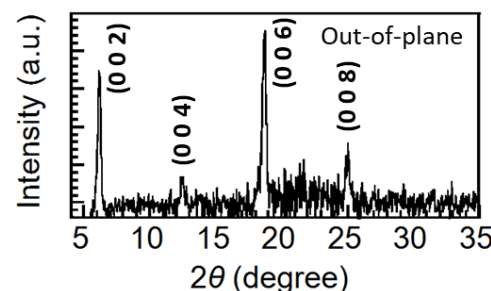


図 3. DMA 単膜の XRD パターン

n 型有機半導体のための電子吸引基とピラジンを導入した π 共役系分子の合成と結晶化

Synthesis and crystallization of π conjugated molecules introduced with electron withdrawing groups and pyrazine for n-type organic semiconductors

北大院総化¹、北大院工²、(M1)田秀悟¹、横倉聖也^{1,2}、和泉廣樹^{1,2}、島田敏宏^{1,2}

CSE.¹ and ENG.² Hokkaido Univ.^{1,2}, Suo JEON¹, Seiya YOKOKURA^{1,2}, Hiroki WAIZUMI^{1,2}, Toshihiro SHIMADA^{1,2}

E-mail:suo.jeon.x6@elms.hokudai.ac.jp

[緒言]

有機半導体は、その軽量性、機械的柔軟性、溶液処理の優位性から注目され太陽電池、電界効果トランジスタ、熱電素子など幅広いデバイスに応用されてきた。過去数十年にわたり、有機半導体は特に p 型有機半導体において大きな進歩を遂げてきた。しかし、n 型有機半導体の開発は、性能と材料の多様性の点でまだ遅れている。一般に、有機半導体が n 型で動作するには、LUMO 準位を深くする必要である。本研究では LUMO 準位の低い π 共役分子を得るために電子吸引基である cyano groups を導入した DCQDN 分子(Fig.1)を合成した。また、合成された分子はナフタレンフラックス法により結晶化され単結晶を得ることに成功した。量子化学計算により分子の物性を評価し、有機半導体としての性能を予測した。

[実験]

新規 π 共役分子である DCQDN を合成し、その構造を ¹H-NMR で確認した。得られた分子はナフタレンフラックス法により結晶化し、単結晶 XRD により結晶構造を決定した。量子化学計算により DCQDN の HOMO 準位と LUMO 準位を計算し、energy splitting in dimer method により HOMO-HOMO 間及び LUMO-LUMO 間の分子間移動積分を計算した。

[結果・考察]

DCQDN の構造式と LUMO を Fig. 1 と 2 に、結晶構造を Fig. 3 に示す。結晶の空間群は $P2_1/c$ で単斜晶であった。分子パッキングモチーフは、2 次元的電子構造が期待されるブリックワーク構造であった。分子軌道計算の結果、LUMO 準位は比較的低い -3.26 eV と見積もられ、n 型有機半導体として動作する可能性があることが分かった。移動積分を計算した結果、電荷キャリアが電子である場合に二次元的電荷移動を示すことが予測された。

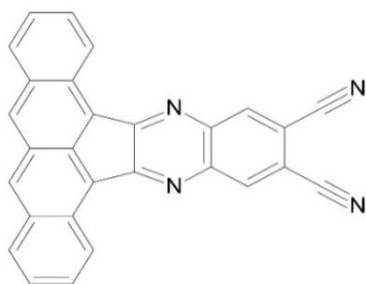


Fig. 1 Structural formula of DCQDN

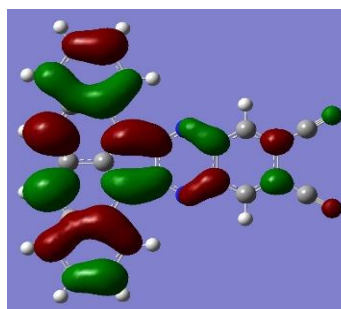


Fig. 2 LUMO of DCQDN

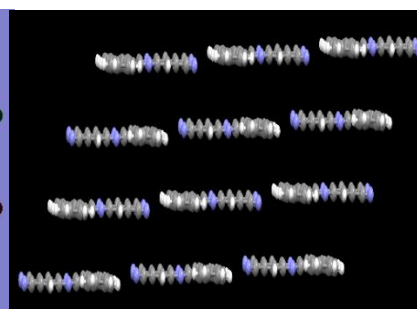


Fig. 3 Crystal structure of DCQDN

微細細孔を有する PTFE 膜への蒸着重合モノマーの侵入傾向の調査

Penetration tendency of vapor-deposited polymerizable monomers into

PTFE membranes with fine pores

静岡大院自然科学¹、静岡大院総科² °田畑 諒¹、大隅 萌香²、松原 亮介²、久保野 敦史^{1,2}

Grad. Sch. of Sci. and Tech. Shizuoka Univ.¹, Grad. Sch. of Int. Sci. and Tech. Shizuoka Univ.²,

°Ryo Tabata¹, Moeka Oosumi², Ryosuke Matsubara², Atsushi Kubono^{1,2}

E-mail: tabata.ryo.15@shizuoka.ac.jp, kubono.atsushi@shizuoka.ac.jp

【緒言】高分子薄膜のコンフォーマルコーティングは、水処理用分離膜の汚れ付着防止に必要とされている。蒸着重合（VDP）法は、高分子薄膜のコンフォーマルコーティングに応用可能な真空蒸着法である。本研究では、微細細孔を有する PTFE 膜に対して VDP を用いて高分子薄膜を成膜し、系の圧力と基板温度が VDP モノマーの侵入傾向に与える影響を調査した。

【実験】モノマーとして 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexane (H6XDI) と Tris(2-aminoethyl)amine (TAEA) を、基板として PTFE 膜（細孔径：3.0 μm 、膜厚：60 μm ）を用いた。蒸着中に排気する系（排気系、蒸着中の圧力： 2×10^{-2} Pa、成膜時間：2 時間、基板温度：30°C）と蒸着中に排気を停止する系（無排気系、蒸着中の圧力：100 Pa、成膜時間：20 分間、基板周辺温度：80°C）で VDP 法によりポリ尿素薄膜を成膜し、断面 SEM-EDX 測定によりモノマーの侵入傾向を評価した。

【結果】Fig. 1 に断面 SEM-EDX 分析により測定したポリ尿素のみに含まれる N 1s のピーク面積（ $A_{N_{K\alpha}}$ ）と PTFE 膜のみに含まれる F 1s のピーク面積（ $A_{F_{K\alpha}}$ ）の比（ $A_{N_{K\alpha}}/A_{F_{K\alpha}}$ ）と深さの関係を示す。深さ 0 μm （蒸着面）と 60 μm （裏面）における $A_{N_{K\alpha}}/A_{F_{K\alpha}}$ の比は、(a) 排気系で 0.10、(b) 無排気系で 0.61 であり、無排気系は PTFE 膜へのモノマーの侵入傾向が高いことが確認された。Fig. 2 に (a) 排気系と (b) 無排気系における分子侵入のモデルを示す。モノマーは PTFE 繊維に吸着後、再脱離を繰り返し膜内部に侵入すると考えられる。しかし、基板温度が高い条件では、再脱離頻度が高くモノマー同士は基板上で反応しない。一方、無排気系ではモノマーの平均自由行程が短く、基板に到達する前にモノマー同士が衝突し、重合反応によりオリゴマー体となる可能性がある。したがって、基板温度が高くモノマーが再脱離する条件下においても、オリゴマー体は吸着後、再脱離しないため、(b) は PTFE 膜の全面に高分子薄膜が成膜されたと考えられる。

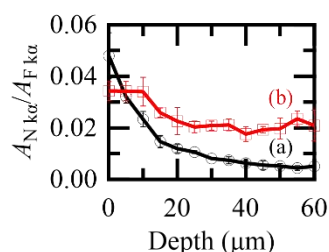


Fig. 1 Depth profiles and $A_{N_{K\alpha}}/A_{F_{K\alpha}}$ using EDX analysis for (a) exhaustion and (b) non-exhaustion methods.

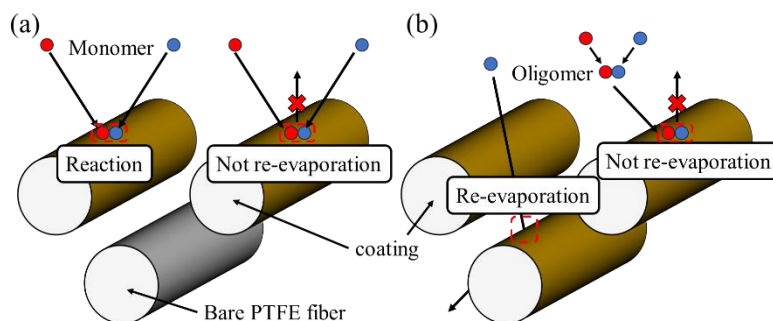


Fig. 2 Suggested model of molecular penetration for (a) exhaustion and (b) non-exhaustion method.

Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ゲート絶縁膜上への Ph-BTBT-C_n 薄膜成膜と構造評価

Fabrication and structural analyses of Ph-BTBT-C_n thin films

growth on Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ gate insulators

大阪工大・工¹, 大阪工大・ナノ材研²

北村 太慈^{1,2}, 中澤 斗翔¹, 高瀬 寛士¹, 武本 凌河¹, 酒井 悠太¹, 河野 裕太^{1,2},

小池 一步^{1,2}, ○廣芝 伸哉^{1,2}

Osaka Inst. Tech.¹, Osaka Inst. Tech. NMRC²

Daiji Kitamura^{1,2}, Towa Nakazawa¹, Hiroshi Takase¹, Ryoga Takemoto¹, Yuta Sakai¹,

Yuta Kawano^{1,2}, Kazuto Koike^{1,2}, °Nobuya Hiroshiba^{1,2}

E-mail: nobuya.hiroshiba@oit.ac.jp

はじめに

これまで、我々は溶液塗布熱分解法(CSD 法)および対向ターゲットスパッタ法 (FTS 法) を用いて作製した orthorhombic (ortho) 相を示す Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (HZO) 絶縁膜上への有機薄膜作製について報告を行ってきた[1,2]。ortho 相 HZO 薄膜は、高誘電性かつ強誘電性を示す絶縁体膜であり、低電圧駆動かつメモリ機能を有する有機 FeFET のゲート絶縁膜としての応用が期待されている。本発表では、スピコートなどの溶液塗布成膜を用いて、容易にアモルファスシリコンを超える非常に高い電界効果移動度を示す 7-phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (Ph-BTBT-C_n) に着目した。ortho 相 HZO ゲート絶縁膜上での Ph-BTBT-C_n 薄膜のモルフォロジーと結晶構造について詳細に調査した。

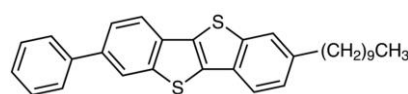


Fig.1 Molecular structure of Ph-BTBT-C10

実験と結果

n 型 Si 基板上に HZO 薄膜を CSD 法および FTS 法で成膜を行った。成膜後基板はアセトン、IPA 超音波洗浄を行い、CSD 法[1]および FTS 法[2]にて HZO 薄膜を成膜した。次に、それぞれの方法で成膜した HZO について、XRD 測定により ortho 相となっていることを確認した。作製した HZO/Si 基板、および SiO₂/Si 基板は超音波洗浄、UV/O₃ 処理を行った後、スピコート法により Ph-BTBT-C_n を成膜し 50℃で加熱乾燥を行った。図 2 に Ph-BTBT-C_n 薄膜の XRD パターンを示す。

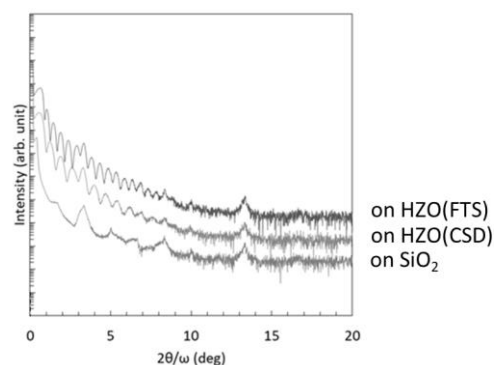


Fig.2 XRD patterns of Ph-BTBT-C10 grown on HZO(FTS), HZO(CSD) and SiO₂

HZO 上の XRD は低角側では、多重反射によるフリンジの影響でピークの確認は困難であるが、13.6°付近の明瞭な 00l が確認できた。本発表では熱処理による表面モルフォロジーへ影響や結晶構造の変化について議論する。

参考文献

- [1] 河野裕太ほか, 電気学会研究会資料「次世代デバイス応用へ向けたエコシステム材料の合成・物性評価」, 2023, EFM-23-007.
- [2] 北村太慈ほか, 第 71 回 応用物理学会 春季学術講演会 (2024 東京都市大), 23p-P02-4.

フラーレン蒸着同時電子線照射によるフラーレン重合反応の制御

Control of C₆₀ polymerization by electron-beam irradiation while C₆₀ deposition

名大院工, °(M1)阪野太斗, 中谷真人, 尾上 順

Nagoya Univ., °Taito Banno, Masato Nakaya, Jun Onoe

E-mail: j-onoe@energy.nagoya-u.ac.jp

【緒言】フラーレン(C₆₀)は大きなN型のゼーベック係数 α (~ 120 mV/K)を示すことから、人体装着型センサー用の独立電源として期待されている。実用化のためには、大きな $|\alpha|$ を保持しつつ非常に小さな導電率 σ (1.7×10^{-7} S/cm)を4桁以上向上させる必要があるが、C₆₀の電子線(EB)重合によって σ が5桁以上増加する^[1]一方、 α が 10 μ V/Kまで激減するトレードオフの関係にある。 α 減少の要因の1つとして、C₆₀薄膜のEB照射による一般化Stone-Wales転移(GSW)の不均一な進行によって、P型あるいはN型の電子構造を示す生成物が混在することを明らかにした^[2]。本研究では、C₆₀のEB誘起GSWによる生成物を均一化する新手法の開発へ向けて、C₆₀の真空蒸着と電子線照射を同時に行う効果を調べた。

【実験方法】試料作製とFT-IR分光による構造評価を真空一貫(10^{-6} Pa)で行った。CsI基板上に一定蒸着速度(1.67 nm/min)でC₆₀を蒸着しながら、ドーズレート 1.31×10^{11} electrons \cdot s $^{-1}$ \cdot cm $^{-2}$ の条件で4~10 keVの入射エネルギーを持つEBを同時に照射した。

【実験結果】Fig. 1にEB照射無し(a)および7 keV-EB同時照射(b)の各条件で製膜したC₆₀薄膜のFT-IRスペクトルを示す。EB照射せずに製膜した場合は、C₆₀由来の4つのピーク(1428, 1182, 575, 526 cm $^{-1}$)が観測された(Fig. 1a)。一方、7 keV-EBを照射しながら製膜すると(Fig. 1b), 1140 cm $^{-1}$, 950 cm $^{-1}$, 605~800 cm $^{-1}$ に新たなピークが現れた。C₆₀薄膜へEB照射すると、GSWによって分子間結合様式が8段階(P01~P08)に変化しながら重合が進行することが報告されている^[3]、新たに現れたIRピークはP05構造で連結したC₆₀重合体(Fig. 1c)の理論スペクトルと良く対応する。Fig. 1dにEB入射エネルギーに対するC₆₀由来のピーク(青: 526 cm $^{-1}$)とP05重合体由来のピーク(赤: 1140 cm $^{-1}$)の面積強度変化の結果を示す。P05重合体由来のピークは、5~7 keVの範囲で現れており、これは、C₆₀蒸着とEB照射を同時に行う場合、EBエネルギーによって生成物の結合様式を制御できる可能性を示唆する。当日は、作製したC₆₀重合体薄膜の電気伝導特性についても議論する。

[1] M. Nakaya *et al.*, *Carbon* **152**, 882 (2019).

[2] 和泉竜馬 他, 第83回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-C106-7, 2022年9月。

[3] A. Takashima *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 485302 (2012).

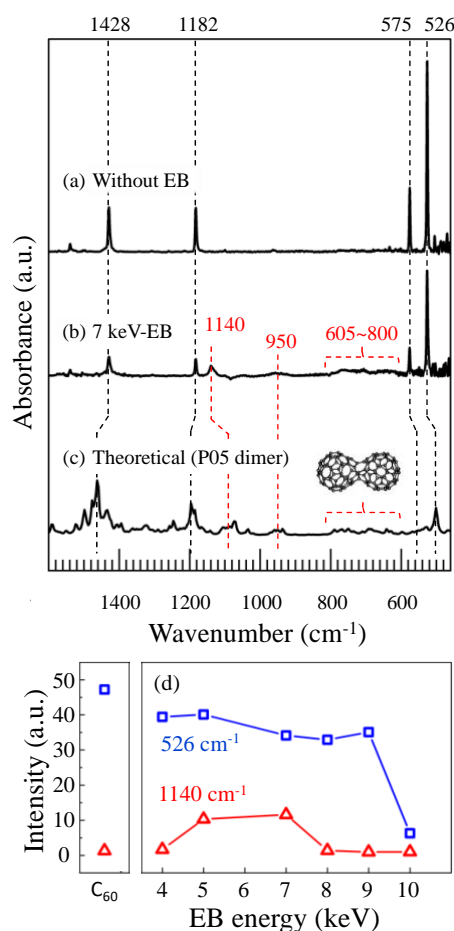


Fig. 1. FT-IR spectra of C₆₀ films formed without (a) and with simultaneous 7 keV-EB irradiation (b) along with theoretical IR spectra of P05 C₁₂₀ isomer (c), and the change in the intensity of IR peaks attributed to pristine C₆₀ (blue: 526 cm $^{-1}$) and to P05 C₁₂₀ (red: 1140 cm $^{-1}$) as a function of EB incident energy (d).

加熱処理フラーレン・三酸化モリブデン複合膜の X 線吸収微細構造解析

XAFS analysis of thermally-annealed $C_{60}(\text{MoO}_3)_x$ composite films

名大院工 ○(M1)山本 駿, 小川 智史, 中谷 真人, 尾上 順

Nagoya Univ. °Shun Yamamoto, Satoshi Ogawa, Masato Nakaya, Jun Onoe

E-mail: j-onoe@energy.nagoya-u.ac.jp

【緒言】 C_{60} 薄膜は室温において非常に大きな負のゼーベック係数 α (-121 mV/K) を示すため、高性能 N 型熱電材料への応用が期待されているが、実用化のためには極めて低い電気伝導度 σ ($< 10^{-6} \text{ S/cm}$) の増大による出力因子 ($PF = \sigma\alpha^2$) の向上が必須である。これまで我々は、 C_{60} と三酸化モリブデン (MoO_3) を真空共蒸着で作製した複合薄膜が大きな $|\alpha|$ 値を保持しつつ σ が向上することで C_{60} 薄膜に比べ約 100 倍大きな PF を示すことを報告してきた。複合膜中では、 MoO_3 ナノクラスター $[(\text{MoO}_3)_x]$ から C_{60} へ正孔ドープされ P 型熱電特性が発現するため^[1], π 型熱電素子の構成要素としても有望である。さらに、 $C_{60}(\text{MoO}_3)_x$ 複合膜を加熱処理することで N 型特性が発現することも見出した^[2]。本研究では、 $C_{60}(\text{MoO}_3)_x$ 複合膜の加熱による $(\text{MoO}_3)_x$ ドーパントの化学状態変化を X 線吸収微細構造解析 (XAFS) で調べたので報告する。

【実験方法】 複合膜の作製および加熱処理を超高真空 ($8 \times 10^{-7} \text{ Pa}$) で一貫して行った。供給量比を変えることにより組成比 x の異なる複合膜を作製し、加熱処理による複合膜の化学状態変化を X 線光電子分光法 (XPS) と X 線吸収微細構造法 (XAFS, Aichi SR BL5S1) を用いて評価した。

【結果と考察】 Fig. 1a は $C_{60}(\text{MoO}_3)_{11.8}$ 複合膜の Mo-K 吸収端近傍を測定した蛍光 XAFS スペクトルである。加熱前の複合膜では Mo-K 吸収端が MoO_3 結晶と比べて約 1.0 eV 低エネルギーシフトしており (Fig. 1b), 複合膜中では、 $(\text{MoO}_3)_x$ から C_{60} への正孔ドープによって Mo 価数 n が $4 < n < 6$ 範囲で減少していることを示している。さらに、 400°C , 1 時間での加熱処理後は吸収端がさらに低エネルギーシフトし、 n がさらに減少している。この条件で加熱した複合膜では、 σ の減少や N 型特性発現が誘起されるので^[2], 加熱による n の減少は C_{60} へのキャリアドープでは説明できない。これに対して EXAFS 領域の振動成分をフーリエ変換することで Mo 配位構造を調べたところ (Fig. 1c), Mo の第一近接 O 原子の配位数が加熱処理によって減少することが分かった。さらに四重極質量分析器で加熱中に放出されるガス種を分析したところ, Mo の価数が増える温度領域で、 CO_2 が放出されることが分かった。このことから、 $(\text{MoO}_3)_x$ の一部が近接 C_{60} と反応して化学的に還元された MoO_3 にドナーとしての機能が発現したと考えられ、 $C_{60}(\text{MoO}_3)_x$ 複合膜中の n によって P/N 特性を制御できる可能性が示唆される。

[1] M. Nakaya *et al.*, *J. Chem. Phys.* **158**, 054701 (2023).

[2] 山本 駿ら, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-D903-6, 2023 年 9 月.

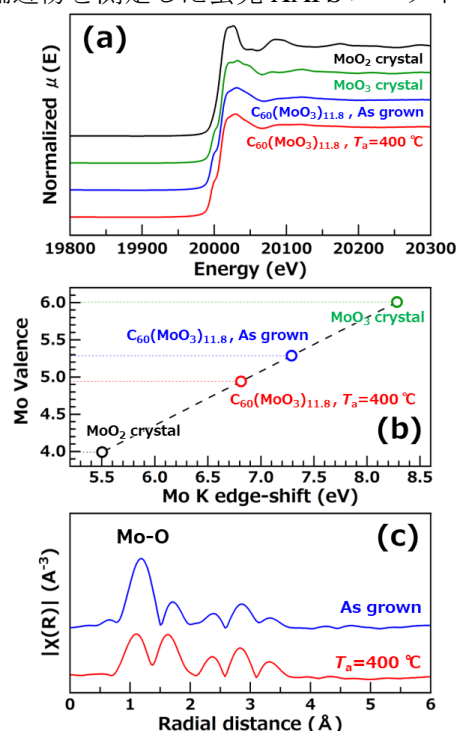


Fig. 1. (a) XAFS (Mo K-edge) spectra of $C_{60}(\text{MoO}_3)_{11.8}$ film before (blue) and after (red) thermal annealing at 400°C for 1 h, along with that of MoO_3 (green) and MoO_2 (black) crystals as a reference. (b) Change in Mo valence with respect to the absorption edge shift. (c) Change in EXAFS of $C_{60}(\text{MoO}_3)_{11.8}$ film before (blue) and after (red) thermal annealing at 400°C for 1 h.

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.1 作製・構造制御

[18p-D63-1~17] 12.1 作製・構造制御

[18p-D63-1]

[第22回有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 奨励賞受賞記念講演] 自発配向分極を示すフッ化アルキル極性分子の開発

○田中 正樹¹ (1.農工大院工)

[18p-D63-2]

カフェ酸の巨大表面電位

○赤池 幸紀¹、下位 幸弘¹、細貝 拓也¹、小野 裕太郎²、山田 洋一² (1.産総研、2.筑波大)

[18p-D63-3]

棒状分子による高密度な表面偏析単分子膜の形成と非対称な電気伝導特性の発現

○横山 高穂¹、但馬 敬介¹ (1.理研CEMS)

[18p-D63-4]

低温下におけるペリレンジイミド蒸着膜の分子配向成長

○杉本 恵美¹、塩谷 暢貴¹、岡 昂徹¹、長谷川 健¹ (1.京大化研)

[18p-D63-5]

赤外分光法とX線回折法で解明する Ph-BTBT-10 薄膜トランジスタの最適なアニール条件

○(D)岡 昂徹¹、塩谷 暢貴¹、中野 博貴²、飯野 裕明²、長谷川 健¹ (1.京大化研、2.東工大未来研)

[18p-D63-6]

液晶相温度で加熱後の Ph-BTBT-10 多結晶薄膜における高移動度を示すための最適な熱アニール処理条件

○中野 博貴¹、岡 昂徹²、塩谷 暢貴²、長谷川 健²、飯野 裕明¹ (1.東工大未来研、2.京大化研)

[18p-D63-7]

C8-BTBT 薄膜における液晶状態からの結晶化挙動の膜厚による制御

○(M1)中野 佑亮¹、丸山 伸伍¹、神永 健一¹、松本 祐司¹ (1.東北大院工)

[18p-D63-8]

集光レーザービームを用いたフラーレン結晶化の時空間制御

○伏本 航¹、高橋 秀実¹、丸山 美帆子¹、鈴木 凌²、橘 勝²、杉山 輝樹³、吉川 洋史¹ (1.阪大院工、2.横浜市大院生命ナノ、3.陽交大応化)

[18p-D63-9]

ブルー相液晶の異方的結晶成長と核成長起点の制御

○(DC)仲嶋 一真¹、尾崎 雅則¹ (1.阪大工)

[18p-D63-10]

界面对称性により誘起される強誘電性ネマティック液晶の分極状態

○上藤 大和^{1,2}、仲嶋 一真^{1,2}、中瀬 蒔優¹、塚本 脩仁¹、菊池 裕嗣³、尾崎 雅則¹ (1.阪大院工、2.特別研究員 DC1、3.九大先導研)

[18p-D63-11]

Observation of Precursor Film Growth from Smectic Liquid Crystal State of Vacuum-deposited 4,4'-Didodecyloxyazoxybenzene Thin Film

OMEIYU CHEN¹, Shingo Maruyama¹, Keita Aizawa¹, Naoya Otsuka¹, Eita Shoji¹, Kenichi Kaminaga¹, Yuji Matsumoto¹ (1.Tohoku Univ.)

[18p-D63-12]

有機無機ハイブリッド含水結晶の擬似可逆クロミズム

○桑田 隼¹、松尾 匠^{1,2}、林 正太郎^{1,2} (1.高知工大理工、2.高知工大総研)

[18p-D63-13]

温度応答性共重合体とPEDOT:PSSブレンド膜によるOECTの作製

○奈良 紘太郎¹、山本 俊介^{1,2}、三ツ石 方也¹ (1.東北大学院工、2.京都大学院工)

[18p-D63-14]

Photopolymerization of Polydiacetylene using Evanescent Waves

○Hongfei Sun¹, Feng Wei¹, Dai Taguchi¹, Takaaki Manaka¹ (1.Tokyo Tech)

[18p-D63-15]

Relationship between molecular packing and high degree of orientation in azo dye films

○(D)Jian Yu^{1,2}, Atsuya Muranaka³, Kiyohiro Adachi⁴, Masamitsu Ishitobi⁵, Hirohito Umezawa⁶, Masanobu Uchiyama³, Daisuke Hashizume⁴, Yutaka Yamagata², Toshihiko Tanaka², Shinya Matsumoto^{1,2}, Tetsuya Aoyama² (1.Yokohama Nat. Univ., 2.RIKEN RAP, 3.RIKEN CSRS, 4.RIKEN CEMS, 5.Central Glass Co., Ltd., 6.NIT, Fukushima College.)

[18p-D63-16]

浮遊薄膜転写法を用いた高分子偏光電気化学発光セルの作製

○長尾 永遠¹、安川 雅城¹、パンディ シャム¹、三崎 雅裕²、永松 秀一¹ (1.九州工大、2.奈良高専)

[18p-D63-17]

浮遊薄膜転写法を用いたp-i-n構造室内光有機薄膜光電池の作製

○中道 龍信¹、パンディ シャム¹、永松 秀一¹ (1.九州工大)

自発配向分極を示すフッ化アルキル極性分子の開発

Fluoroalkyl-based polar molecules exhibiting spontaneous orientation polarization

東京農工大¹ ○田中 正樹¹

Tokyo Univ. Agri. Tech.¹, ○Masaki Tanaka¹

E-mail: m-tanaka@me.tuat.ac.jp

Alq₃などの極性分子が真空蒸着過程で永久双極子（PDM）を膜厚方向へ平均的に配向し、自発的な配向分極（SOP）を示すことが報告されている^[1]。PDM配向のメカニズムは未解明の部分が多いが、蒸着速度や基板温度によりSOPを制御できることが見出されている^[2]。一方で、薄膜内部の分子の平均的な配向方向を改善するための本質的な分子設計はほとんど開発されていない。本研究では、真空蒸着による分子配向形成が、成膜過程における分子の異方的な相互作用に由来すると考え、フッ化アルキル（CF₃）基を部分的に導入した極性分子を設計した^[3]。CF₃基は分極率が小さいため、分子間の相互作用が相対的に弱まることで、成膜過程表面でCF₃基が表面（真空）側に優先的に配向し、分子配列方向が平均的に揃った薄膜を形成できると期待した。

開発したフッ化アルキル極性分子の真空蒸着薄膜の膜厚に対する表面電位の変化をFig. 1示す。 δ^- に分極したヘキサフルオロプロパン（6F）基を有する極性分子6F-2TRZの真空蒸着薄膜は膜厚に比例して増大する負の表面電位を示した。負の表面電位極性は、6F基が平均的に薄膜表面側へ配向していることと対応しており、6F骨格を利用した配向制御が可能であることがわかった。また、6F基の配向誘起効果を利用してSOP極性を制御するために、強い電子求引性を示すベンゾニトリル基を導入した6F-2BNを新たに設計した。相対的に δ^+ に分極した6F基を有する6F-2BNの蒸着薄膜は正の表面電位を示したことから、6F骨格分子において、分子内のPDM方向を制御することで、正・負のSOPを自在にデザインできることがわかった。これまでに、大きなPDMと高配向を両立する極性分子を開発しており、大きなSOP（単位膜厚あたりの表面電位：200 mV/nm 以上）を実現したので、本講演で合わせて紹介する予定である。

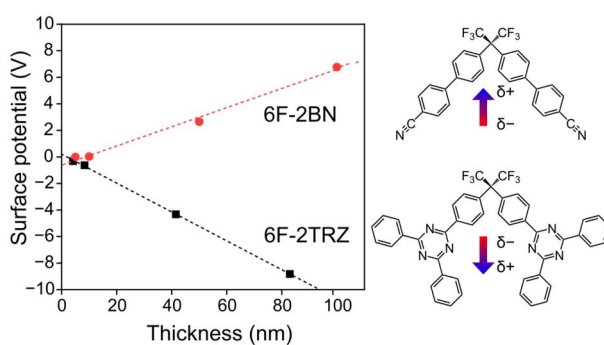


Fig. 1. Thickness dependence of surface potentials on vacuum-deposited films of polar molecules.

[謝辞]共同研究者：九州大学 安達千波矢教授、中野谷一准教授、Morgan Auffray 博士。本研究の一部は、JSPS 科研費、JST 創発、稲森財団、マツダ財団、服部報工会、カシオ財団、新世代研究所、徳山科学技術振興財団の助成を受けて行われました。

[参考文献][1] E. Ito et al., *J. Appl. Phys.* **92**, 7306 (2002).[2] Y. Noguchi et al., *Synth. Met.* **288**, 117101 (2022). [3] M. Tanaka et al., *Nat. Mater.* **21**, 819-825 (2022).

カフェ酸の巨大表面電位

Giant Surface Potential of Caffeic Acid

産総研¹, 筑波大² ○赤池 幸紀¹, 下位 幸弘¹, 細貝 拓也¹, 小野 裕太郎^{1,2}, 山田 洋一²

AIST¹, Univ. of Tsukuba², °Kouki Akaike¹, Yukihiro Shimoi¹, Takuya Hosokai¹, Yutaro Ono^{1,2}, Yoichi Yamada²

E-mail: kouki.akaike@aist.go.jp

地球規模の問題となっている電子ゴミの廃棄環境負荷を低減するため、生分解性材料、植物由来材料をエレクトロニクスに応用する動きが出てきている[1]。我々は、コーヒーなどに含まれるカフェ酸(CfA、Fig. 1)を電極修飾層に応用し、有機エレクトロニクス分野で用いられる各種電極表面の仕事関数を増やし、ホール注入障壁を低下させることで、単層デバイスに流れる電流密度を増幅できることを報告した[2]。CfA は、アクリル酸に金属と相互しやすいカテコール基が結合している。この官能基が優先的に金属表面に吸着することで永久双極子をある程度揃え、双極子層を形成すると考えられる。最近、超高真空ケルビンプローブ(KP)を用いて CfA の膜厚に対する表面電位の変化を改めて調べた。その結果、双極子層の形成後に CfA をさらに堆積すると、電位勾配は小さいが、巨大表面電位(GSP)が発生することを発見したので、本講演で発表する。

インジウムスズ酸化物(ITO)基板を溶媒洗浄後、CfA を高真空中(5×10^{-4} Pa)、1 Å/s で蒸着した。得られた試料を超高真空中(ベース圧： 3×10^{-7} Pa 以下)で、*in situ* で KP 測定を行った(Fig. 1)。水晶振動子で測定した膜厚が 1 nm 前後で、表面電位が -500 mV 上昇し(仕事関数の増加に対応)、2 nm までは変化がなかった。これは、文献[2]と同様に、界面双極子層の形成を示唆する。2 nm 以降も徐々に表面電位が変化し、30 nm 以降では、-6.85 mV/nm の傾きで表面電位が上昇するため、GSP が発生したと考えられる。この GSP は、大気曝露すると消失した。最近、バイカレインなどの漢方成分でも GSP が生じることがわかってきたが[3]、極性植物分子で負の GSP が初めて観測された例となる。

なお、CfA を 50 nm まで逐次堆積した試料の大気中 KP 測定では、10 nm 程度の膜厚で仕事関数の値が飽和した[2]。この結果は、界面双極子層の形成を実験的に裏付けられたが、GSP は発生しないと結論づけた[2]。

<文献>

- [1] Su *et al.*, *Prog. Polym. Sci.* **125**, 100917 (2022).
- [2] Akaike *et al.*, *Adv. Mater. Interf.* **10**, 2201800 (2023).
- [3] Akaike *et al.*, *Sci. Rep.* **13**, 19402 (2023).

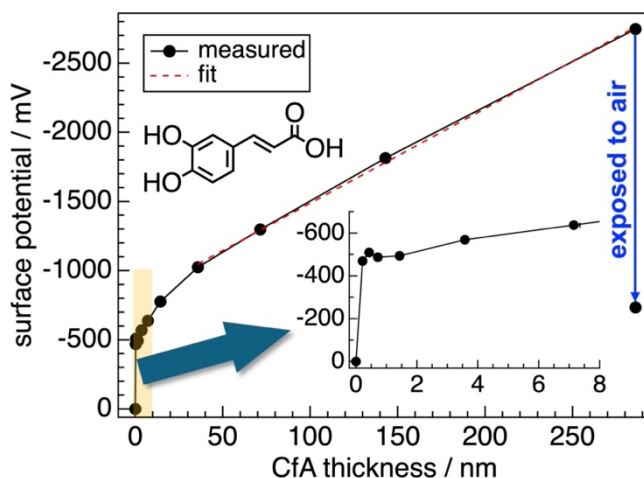


Fig. 1 Evolution of CPD against thickness of CfA. The inset magnifies the change in CPD in the range of 0-8 nm. The molecular structure of CfA is also illustrated.

棒状分子による高密度な表面偏析単分子膜の形成と 非対称な電気伝導特性の発現

Surface Segregated Monolayers of Fluoroalkylated Rod-like Molecule for Asymmetric Charge Transport at Organic Semiconductor Interfaces

理研 CEMS¹, °横山 高穂¹, 但馬 敬介¹

RIKEN CEMS¹, °Takaho Yokoyama¹, Keisuke Tajima¹

E-mail: takaho.yokoyama@riken.jp

表面偏析単分子膜(SSM)は、表面エネルギーの低い部分を有する分子が、自由エネルギーの最小化を駆動力として有機薄膜上に自発的に形成する2次元層を指す[1]。SSMはこれまで、有機半導体分子の一部を修飾することで形成されてきたが、薄膜材料に合わせた合成が必要であった。そこで本研究では、薄膜の分子との類似性に依らない分子設計により高密度なSSMを形成することを目的として、Fig. 1内に示すビフェニルとフルオロアルキルを有する棒状分子(F-BiPh-Ph)を合成した。ポリチオフェン系の半導体高分子であるP3HTとF-BiPh-Phの混合溶液を用いて基板上にスピコートで製膜を行い、表面偏析挙動と電子物性に関する各種評価を行った。

紫外線光電子分光(UPS)によってイオン化ポテンシャル(IP)を評価したところ、溶液中のF-BiPh-Ph濃度とともにIPが増加し、飽和を迎えた(Fig. 1)。IPの増加は、F-BiPh-Phが有する双極子モーメントがSSM内で配列することで生じる真空準位(E_{vac})のシフトに由来する。飽和となる濃度で製膜した際のF-BiPh-Phの表面被覆率を角度分解X線光電子分光(AR-XPS)により評価したところ、 2.9 nm^2 と見積もられ、自己組織化単分子膜(3.3 nm^2)[2]に近い密なSSMが形成されることを見出した。

薄膜転写法[3]によりSSMをP3HTの間に導入し電流密度-電圧(J - V)特性を評価したところ、電流の方向に依存した非対称な伝導性が観測された(Fig. 2)。この非対称性は、SSMによる E_{vac} のシフトによりホール伝導に際してエネルギー障壁が一方向で生じるためと考えられる。

以上、新規棒状分子によるSSMの形成とそれに伴う界面での電気伝導特性への影響を明らかにした[4]。

[1] K. Tajima, *Polym. J.* **2019**, 51, 1117.

[2] K. Tamada, *et al. Langmuir* **2001**, 17, 1913.

[3] Q. Wei, *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, 1, 1865.

[4] T. Yokoyama and K. Tajima, *ACS Appl. Electron. Mater.*

Accepted for publication

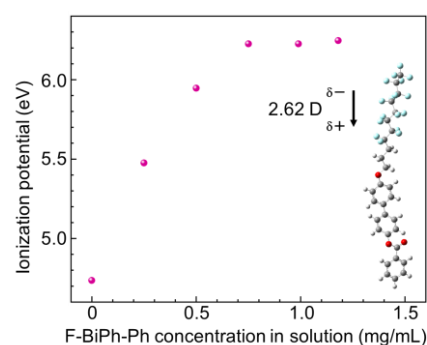


Fig. 1 Ionization potential of P3HT films with SSM prepared by variable concentration of F-BiPh-Ph. The inset shows the molecular structure and the calculated dipole moment of F-BiPh-Ph.

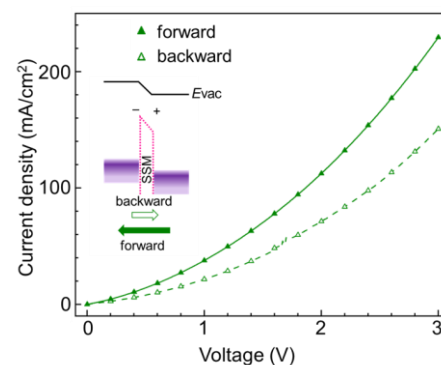


Fig. 2 Direction dependent J - V characteristics of P3HT films with SSM in between. The inset shows energy level alignments of the HOMO band of P3HT (purple boxes) near the interface.

低温下におけるペリレンジイミド蒸着膜の分子配向成長

Molecular Orientation Growth of Perylene Diimide in Low-Temperature Deposited Films

京大化研¹ °(M2)杉本 恵美¹, 塩谷 暢貴¹, 岡 昂徹¹, 長谷川 健¹

Kyoto Univ.¹, °Emi Sugimoto¹, Nobutaka Shioya¹, Takayuki Oka¹, Takeshi Hasegawa¹

E-mail: sugimoto.emi.38n@st.kyoto-u.ac.jp

有機半導体の薄膜中における分子配向はデバイスの物性に大きく影響を与えるため、薄膜デバイスの高効率化には、分子配向を自在に制御する技術の開発が長い間望まれている。例えば、低分子系の半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池では、Face-on 配向膜が優れた特性を示すことが報告されている^[1, 2]。しかし、実際に使われる低分子性半導体材料の多くは、薄膜中で典型的に End-on 配向を示すため^[3]、Face-on 配向に制御する手法が特に望まれている。これまでに我々の研究グループは、基板温度を低温に制御し蒸着することで、ペンタセンやペリレンジイミド誘導体 (PTCDI- C_n ; Fig. 1) の Face-on 配向を実現している^[4]。このように低温蒸着法は薄膜中の分子配向を制御する手法として有用である一方、低温下における配向成長の機構は未だ明らかになっていない。本研究では、PTCDI- C_n をモデル化合物として選び、低温下における薄膜の成長機構を明らかにするため、膜厚が異なる薄膜試料の構造を二次元微小角入射 X 線回折法 (2D-GIXD) および赤外 p 偏光多角入射分解分光法 (pMAIRS) により解析した。

PTCDI- C_n 蒸着膜の分子配向を 2D-GIXD および pMAIRS を用いて解析した結果、厚さが数十 nm 以上の薄膜においては、これまでの結果と同様にして、分子は主として Face-on 配向を示すことが分かった。他方、10 nm 以下の超薄膜では、低温蒸着法を用いているにもかかわらず、室温で製膜した場合と同様な End-on 配向が形成されるという予想外の結果が得られた。実際、膜厚の異なるこれら薄膜のオーダーパラメータを pMAIRS スペクトルから求めると、膜厚との間に明確な相関関係が認められた。一般的に、常温下で作製した蒸着膜においては、膜厚に対してこのような劇的な配向変化を示さないため、本研究結果は興味深い。発表当日は、本研究で明らかにした膜厚に依存する分子配向の制御機構を考察する。

References 1) N. A. Ran, et al., *Nat. Commun.* **2017**, 8,

79. 2) B. P. Rand, et al., *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 2987. 3) A. Sugie, et al., *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 9765. 4) N. Shioya, et al., *Sci. Rep.* **2019**, 9, 579.

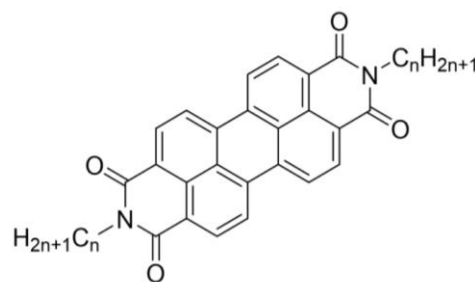


Fig 1. Chemical structure of PTCDI- C_n .

赤外分光法と X 線回折法で解明する Ph-BTBT-10 薄膜トランジスタの最適なアニール条件 Optimal Annealing Conditions for Organic Thin Film Transistors Using Ph-BTBT-10 Revealed by Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction

京大化研¹, 東工大未来研² °岡 昂徹¹, 塩谷 暢貴¹, 中野 博貴², 飯野 裕明², 長谷川 健¹

ICR, Kyoto Univ.¹, FIRST, Tokyo Tech.²

°Takayuki Oka¹, Nobutaka Shioya¹, Hiroki Nakano², Hiroaki Iino², Takeshi Hasegawa¹

E-mail: oka.takayuki.58v@st.kyoto-u.ac.jp

低分子有機半導体材料は、有機物の軽量かつ柔軟な性質を利用したフレキシブルデバイスへの応用や、溶液プロセスによる大面積加工の産業的価値の観点から注目を集めている。特に、2-decyl-7-phenyl[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (Ph-BTBT-10 ; Fig.1a)は、p 型半導体材料として大きな注目を集めている[1]。この化合物の薄膜は熱アニールによって電荷輸送特性が大幅に向上するため[1]、その構造-物性相関を調べることは重要である。これまでの研究によると、熱アニールに伴い“薄膜相”と呼ばれる薄膜に特有の構造から単結晶と同じ構造である“バルク相”へと変化することが調べられている[1]。加えて、熱アニールの温度や室温までの冷却速度に依存して、形成されるバルク相の分子パッキングに乱れが生じることが X 線回折法 (XRD) から調べられている[2,3]。一般的に、このような分子パッキングの乱れは電荷輸送に負の影響を及ぼすため、Ph-BTBT-10 を用いたトランジスタの高性能化には、秩序性の高いバルク相の薄膜を得ることが必要不可欠である。本研究では、XRD と赤外分光法を用いて、結晶構造解析と“官能基単位のパッキング解析”を組み合わせることで、薄膜中で分子パッキングの乱れが生じる原因を解明した。得られた知見に基づいて、乱れを抑制するための最適なアニール条件を検討した。

スピスコート膜に液晶相転移点 (423 K) 以上で熱アニールを行った場合、高温状態からの急激な冷却によって分子パッキングの乱れが生じることを XRD の解析結果から明らかにした (Fig.1c)。また、赤外スペクトルの解析結果から、乱れた分子パッキングを有する薄膜においては、アルキル側鎖のコンフォメーションも一部乱れていることを見出した (Fig.1b)。つまり、加熱により部分的に溶融したアルキル側鎖が分子の結晶化を阻害していることが示唆される。発表ではアルキル側鎖のコンフォメーションに注目し、分子パッキングの乱れを制御するための最適なアニール条件について詳しく述べる。

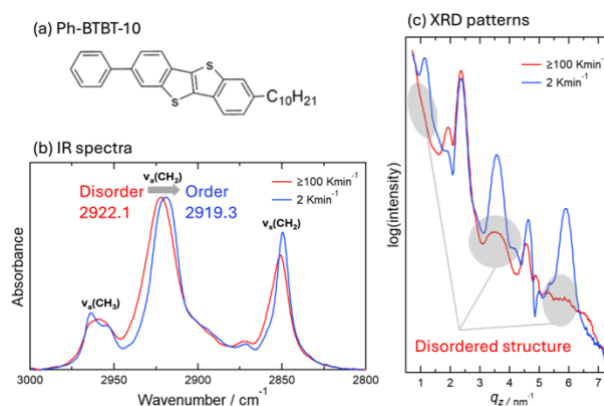


Fig.1 (a) Chemical structure of Ph-BTBT-10. (b) IR spectra and (c) XRD patterns of thin films.

References 1) Iino, H.; et al. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6828. 2) Hofer, S.; et al. *Chem. Mater.* **2021**, 33, 1455.
3) Shioya, N.; et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, 13, 11918.

液晶相温度で加熱後の Ph-BTBT-10 多結晶薄膜における 高移動度を示すための最適な熱アニール処理条件

Optimal annealing conditions for Ph-BTBT-10 polycrystalline thin films after heating
at liquid crystal temperature

東工大未来研¹, 京大化研² °中野 博貴¹, 岡 昂徹², 塩谷 暢貴², 長谷川 健², 飯野 裕明¹

FIRST, Tokyo Tech.¹, ICR, Kyoto Univ.²

°Hiroki Nakano¹, Takayuki Oka², Nobutaka Shioya², Takeshi Hasegawa², Hiroaki Iino¹

E-mail: nakano.h.aj@m.titech.ac.jp

液晶性有機半導体である 2-decyl-7 phenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (Ph-BTBT-10: Fig.1(a)) は、液晶薄膜を前駆状態として高い配向秩序性を有しながら平坦、均一な多結晶薄膜が実現可能であり、その優れた特性から有機薄膜トランジスタへの応用が期待されている。さらに Ph-BTBT-10 は、143～210℃までの温度領域にて固体に近い高秩序の液晶相であるスメクチック E (SmE) 相を発現することで、有機溶媒への高い溶解性と有機半導体薄膜の高い耐熱性を実現する材料になる。Ph-BTBT-10 結晶薄膜の加熱過程では 143℃までは結晶状態を保持できるが、143℃以上の SmE 相温度に加熱すると Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜の移動度が低下する傾向がある[1]。工業的には、デバイス作製時に様々な熱プロセスへの耐久性が求められ、143℃以上の SmE 相温度に加熱しても移動度が高く保たれることが求められる。そこで本研究では、SmE 相温度である 150℃に加熱後の Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜に対して、最適な熱アニール処理を行うことで高移動度のトランジスタの実現を目指した。

Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜を熱酸化膜付きのシリコンウェーハ上に溶液プロセスであるスピンコート法にて製膜する。冷却過程で液晶相を示す温度で製膜し液晶薄膜を前駆状態とすることで、平坦な多結晶薄膜を形成することができる。この多結晶薄膜を 150℃の SmE 相温度に加熱し、その後、急冷や徐冷など様々な熱アニール条件で熱処理を行った。移動度はボトムゲートボトムコンタクト構造のトランジスタを作製し、その特性より求めた。

Ph-BTBT-10 の多結晶薄膜において、120℃で 15 分間の熱アニールを行うとバイレイヤー結晶構造（バルク相）が形成され、移動度は $1.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ を示した (Fig.1(b) annealed)。一方、Ph-BTBT-10 多結晶薄膜を SmE 相の温度である 150℃で 15 分間の加熱を行った後、急冷すると移動度は $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ まで低下した (Fig.1(b) 150℃_rapid)。再度 120℃で 15 分間の熱アニールを行っても、移動度は $0.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ までしか向上しなかった。一方で、SmE 相温度で加熱した SmE 薄膜を室温まで徐冷した多結晶薄膜は、追加の熱アニールをしなくても移動度は $1.2\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達した (Fig.1(b) 150℃_slow)。当日は、前講演の赤外線分光法と X 線回折法で明らかになった構造・物性相関と合わせて、最適な熱アニール処理条件について考察する。

[1] H. Iino et al., *Nat. Commun.* **6**, 6828 (2015).

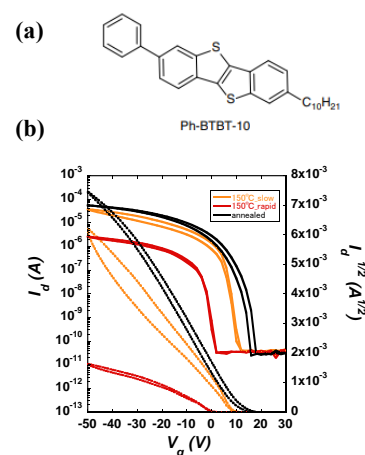


Fig.1 Transistor characteristic of Ph-BTBT-10. (a) Chemical structure. (b) Transfer characteristics.

C8-BTBT 薄膜における液晶状態からの結晶化挙動の膜厚による制御

Crystallization behavior of C8-BTBT thin films

from the liquid crystal state controlled by film thickness

東北大院工[○](M1) 中野 佑亮、丸山 伸伍、神永 健一、松本 祐司

Tohoku Univ., [○]Yusuke Nakano, Shingo Maruyama, Kenichi Kaminaga, Yuji Matsumoto

E-mail: nakano.yusuke.r6@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】高品質な結晶性有機半導体薄膜の作製技術は、デバイス特性の向上において重要である。特に、SiO₂膜やガラスなどの非晶質基板上に単結晶性の薄膜を大面積成長させる薄膜プロセスが求められている。我々のグループでは、SiO₂/Si 基板上に真空蒸着した 2,7-ジオクチル[1]ベンゾチエノ[3,2b]ベンゾチオフェン (C8-BTBT) について、ポストアニールによる液晶状態を経由した結晶化プロセスを、基板温度の勾配を用いて制御することで、mm スケールの比較的大きなドメインを有する薄膜が作製できることを報告してきた^[1]。しかし、この方法は温度勾配を実現するための特殊な基板ステージを必要とすることから実用性は低かった。そこで、本研究では、一般的な蒸着装置でも容易に実現可能な、基板内の膜厚の変化を用いて薄膜の結晶化挙動を制御することを目指し、C8-BTBT 薄膜の液晶状態からの結晶化挙動の膜厚依存性を調査した。

【実験方法】C8-BTBT 薄膜は、赤外レーザー蒸着法を用いて、室温で SiO₂/Si(100)基板上に蒸着速度 6 nm/min で製膜した。この際、蒸着面積を一定にするためにメタルマスクを用いた。結晶核形成および成長速度の膜厚依存性を調査するために、膜厚 400-2400 nm の試料を作製した。これらの試料を、窒素 200 Torr 雰囲気下で C8-BTBT の液晶転移温度 (110℃) 以上である 115℃まで昇温して膜全体を液晶状態にした後、105℃まで 50℃/min で降温して静置し、偏光顕微鏡を用いて結晶化過程のその場観察を行った。

【結果と考察】Fig.1 に膜厚 1600 nm における偏光顕微鏡観察の結果を示す。105℃に到達した時間を 0 s として、3222 s 後に結晶核が形成し、169 μm/s の速度で放射状に結晶化が進行した。同様の観察を、異なる膜厚をもつ C8-BTBT 薄膜に対して行い、結晶化進行速度と核形成時間を膜厚に対してプロットした (Fig.2)。結晶化進行速度は、膜厚に大きく依存せず 130-200 μm/s の値を示した。一方で、核形成時間は膜厚に反比例して減少した。この挙動は、均一核形成の理論によって説明できる^[2]。当日は、この実験結果に基づいて、基板内の薄膜の膜厚変化を利用した C8-BTBT 薄膜の結晶成長制御についても報告する。

【参考文献】[1] K. Tsujita *et al.*, *CrystEngComm*, **25**, 64-71 (2023).

[2] L. Yu *et al.*, *Sci. Adv.*, **3**:e1602462 (2017).

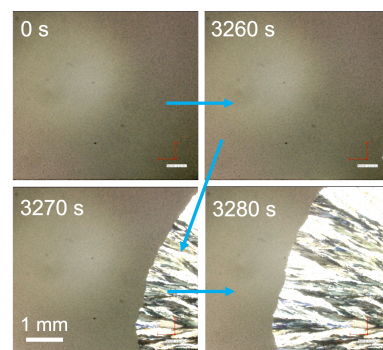


Fig. 1 POM images during crystallization.

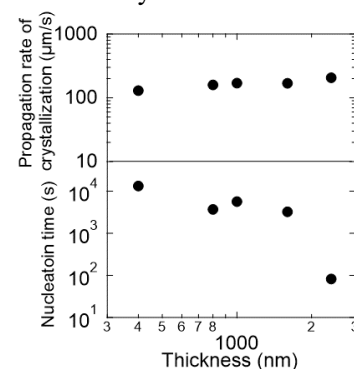


Fig.2 Dependences of the propagation rate of crystallization and the nucleation time on the film thickness.

集光レーザービームを用いたフラーレン結晶化の時空間制御

Spatiotemporal Control of Fullerene Crystallization with Focused Laser Beam

阪大院工¹, 横浜市大院生命ナノ², 陽交大応化³

○(M2) 伏本 航¹, 高橋 秀実¹, 丸山 美帆子¹, 鈴木 凌², 橘 勝², 杉山 輝樹³, 吉川 洋史¹

Osaka Univ., Japan¹, Yokohama City Univ., Japan², National Yang Ming Chiao Tung Univ., Taiwan³

°Wataru Fushimoto¹, Hozumi Takahashi¹, Mihoko Maruyama¹, Ryo Suzuki², Masaru

Tachibana², Teruki Sugiyama³, and Hiroshi Y. Yoshikawa¹

E-mail: fushimoto.w@mp.ap.eng.osaka-u.ac.jp

【序論】高開口数の対物レンズを用いて集光されたレーザービームは光力や局所的な温度上昇など種々の物理現象を誘起することができる。近年、本技術は分子を捕捉対象として、集光領域に分子を濃縮させることで結晶の核発生や成長を時空間制御する手法としても活用されている[1]。本研究では、集光レーザービームを用いた結晶化制御の新しい対象としてフラーレンに着目した。フラーレンは弱い分子間引力（例: van der Waals 力）によって様々な形状・構造の分子性結晶を形成することが知られており、また分子性結晶としては非常に大きな弾性変形を示すなど、特異な力学的・電気的性質を示す材料として注目されている[2]。そこで本研究ではフラーレン結晶の形状・構造を制御可能な新規手法開発を目指し、フラーレン結晶の成長の速度や方向、結晶の力学特性に集光レーザービームが与える影響を評価した。

【実験】結晶形成の実験では、フラーレン C₆₀ を乳鉢/乳棒で 30 分粉碎し、トルエン中でさらに 30 分間超音波を印加しながら溶解させた。溶解度の最も高い 5 °C の保冷庫で 24 時間、室温下でさらに 24 時間静置させた溶液を PTFE (0.2 μm) フィルターでろ過することでフラーレンの過飽和溶液（溶解度 @25°C: 2.9 mg/mL）を調製した。この溶液を特注石英セルへ加え、対物レンズ (50×, NA=0.8, Olympus) を用いて近赤外波長の連続発振レーザー (λ=1064 nm, 直線偏光, レンズ透過後出力 1 W) を気液界面へ集光照射した。結晶化の様子は CMOS カメラを用いて透過像として撮影した。結晶成長の実験では、上記のトルエン過飽和溶液を石英セル中で蒸発させることで種結晶を作製し、その結晶の近傍 (15-20 μm) にレーザーを集光照射した。力学特性の評価には微小探針の押込みによるインデンテーション試験を実施した。

【結果】図 1a には巨大結晶が得られた際の様子を示す。5 分で約 10 μm の結晶が形成され、10 分で約 100 μm の巨大結晶へ成長した。図 1b にはシート状結晶（幅 50 μm, 厚さ 10 μm）の近傍に集光レーザービームを照射した際の様子を示す。レーザー照射直後から照射領域方向への成長が促進され、成長速度が最大で約 20 倍増加することがわかった。本結果は、集光レーザービームがフラーレンの結晶化（結晶核生成・成長）を促進する効果があることを明確に示している。また、レーザーで結晶を強制的に成長誘起させた結晶はヤング率が低下する結果を得ており、力学特性への影響についても報告する。

[1] T. Sugiyama, et al., *Acc. Chem. Res.* **45**, 11, 1946–1954 (2012). [2] Y. Funamori, et al., *Carbon* **169**, 65–72 (2020).

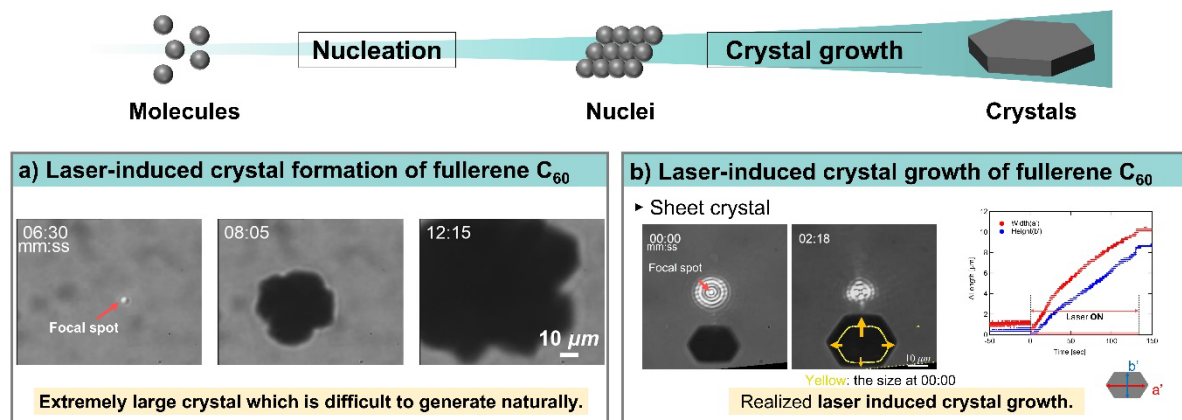


Figure 1. Overview of fullerene crystallization by using a focused laser beam.

ブルー相液晶の異方的結晶成長と核成長起点の制御

Anisotropic crystal growth and control of nucleation point

in blue phase liquid crystal

阪大工¹, ^{○(DC)}仲嶋 一真¹, 尾崎 雅則²

Osaka Univ.¹, ^{○(DC)}Kazuma Nakajima¹, Masanori Ozaki²

E-mail: knakajima@opal.eei.eng.osaka-u.ac.jp



ブルー相 (BP) 液晶は三次元周期構造を自己組織するキラル液晶相であり、コレステリック (Ch) 相と等方相との間で発現する。BP 液晶は光学的等方性やサブミリ秒の電界応答等の特性を有し、ディスプレイや位相変調素子への応用に向けて研究が行われている。BP 液晶の配向制御はデバイス性能向上に寄与するが、その複雑な液晶分子配列から、十分な結晶方位制御や巨大なドメインを得る配向手法は未だ開発されていない。本研究では、一様に配向させた Ch 相から BPI へと相転移させることで、BPI の巨大な単結晶が得られるとともに、BPI が結晶性固体のような結晶成長特性を示すことを見出した。また、Ch 相での配向状態に局所的な変化を印加することで、BPI の核生成位置を制御できることを実証した。

一様配向の Ch 相から相転移して結晶成長した BPI は、図 1 に示すように四角い形状となり、その形状と結晶軸が対応する。よって、BPI は結晶成長速度に異方性を有し、菱形十二面体となることが示唆された。また、Ch-BPI 相転移が局所的に大きな弾性エネルギーを有する領域から生じる特性を利用し^[1]、光配向によって Ch の配向状態を局所的に変化させることで、図 2 のように BPI の核生成位置を制御することに成功した。本研究は、ソフトマター結晶成長に関する興味深い知見を提供するとともに、巨大な BPI 結晶の作製技術を提供し、BPLC デバイスの電気的および光学的性能の向上に貢献することが期待される^[2]。

【謝辞】本研究の一部は、科学研究費助成金 (JP23H02038)

および特別研究員奨励費 (23KJ1507) の援助のもとに行われた。

【参考文献】 [1] K. Nakajima *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **17**, 046002 (2024).

[2] K. Nakajima *et al.*, *Soft Matter*, **20**, 4072 (2024).

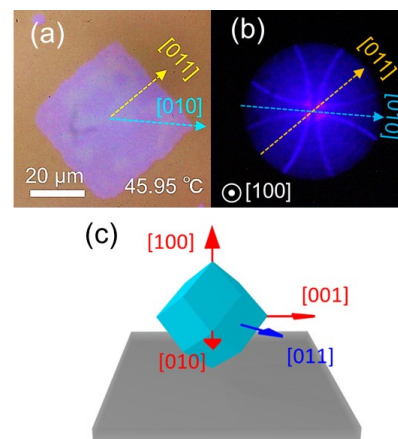


Fig 1. (a) POM image and (b) Kossel diagram of the BPI crystal transitioned from uniformly oriented Ch. (c) Schematic of BPI crystal geometry in perspective view.

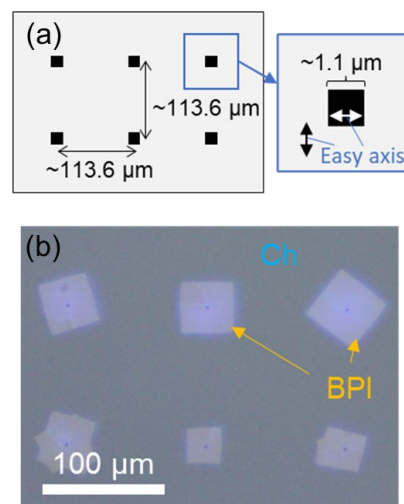


Fig 2. (a) Schematic of photoalignment pattern with locally disordered easy axis. (b) POM image of Ch-BPI phase transition on the pattern.

界面对称性により誘起される強誘電性ネマティック液晶の分極状態

Polarization State of Ferroelectric Nematic Liquid Crystal Induced by Interfacial Symmetry

阪大院工¹, 特別研究員 DC1², 九大先導研³ ○(D1)上藤 大和^{1,2}, 仲嶋 一真^{1,2},
中瀬 蒔優¹, 塚本 脩仁¹, 菊池 裕嗣³, 尾崎 雅則¹

Osaka Univ.¹, JSPS Research Fellow.², Kyushu Univ.³, °Hirokazu Kamifuji^{1,2}, Kazuma Nakajima^{1,2},
Mahiro Nakase¹, Yuji Tsukamoto¹, Hirotsugu Kikuchi³, Masanori Ozaki¹

E-mail: hkamifuji@opal.eei.eng.osaka-u.ac.jp

【緒言】近年、流動性を有しながら対称性の高い相状態で固体強誘電体に匹敵する強誘電特性を発現する強誘電性ネマティック液晶 (NFLC) が発見され^[1], 液晶性と強誘電性を兼ね備えた新規の応用が期待されている. これらの応用には, 基板界面での配向処理により分子・自発分極の配列を意図的に制御した分極ドメインのデザインが求められる. しかし, NFLC の分子配向メカニズムには未解明な要素が多く, 最も汎用的なラビング処理をポリイミド膜に施した場合においても, 基板界面において分極方向が一様に固定されることが明らかになったが^[2] 直接的な要因は明らかでない. 本研究では, 配向処理により界面に付与されるパラメータの内, 後述する界面の対称性に関するものが分子配向に大きく影響すると考え, それらが NFLC の分極状態に及ぼす影響を調査した.

【実験】本研究では界面でのパラメータとして, 主に界面近傍での分子傾斜である「プレチルト」と「配向膜の極性」に着目した. プレチルトの効果の調査のため, ポリイミド系・アゾ系配向剤にそれぞれラビング・斜め光照射処理を施すことでプレチルトを付与した. 最後に2枚の基板を貼り合わせ NFLC を封入した. 同時にプレチルトを付与しない素子も作製し, その配向状態を偏光顕微鏡 (POM) により観察した. 配向膜の極性の効果及びその他の結果の詳細については当日発表する.

【結果・考察】Fig. 1 に各条件の素子における POM 像を示す. 同一配向膜においてそれぞれの POM 像は全く異なるが, プレチルトに着目した際, POM 像のテクスチャがそれぞれ類似していることが読み取れる. ここで, プレチルトがある素子に対して先行研究のモデル^[2] を仮定した透過率シミュレーション, プレチルトがない素子に対して電界応答観察を行うことで, プレチルトがそれぞれの界面の分極状態に及ぼす効果を調査した. これらの実験より, プレチルトがある場合, 界面での分極方向が一様に固定され, プレチルトがない場合, 界面で分極方向が一様に固定されず2つの安定状態が混在していることが明らかになった (Fig. 2). これは, プレチルトによって界面での極角方向の対称性が崩れ, 界面の分極方向に起因する2つの安定状態に有意な差が生じたためであると考えられる.

【謝辞】本研究の一部は, 文部科学省科研費 (20H00391, 21K18722), JSPS 科研費 (23H00303) 及び特別研究員奨励費 (24KJ1622) の支援を受けた. また, 試料の一部は JNC から提供支援を受けた.

【参考文献】

- [1] H. Nishikawa *et al.*, *Adv. Mater.*, **29**, 1702354 (2017).
[2] H. Kamifuji *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **16**, 071003 (2023).

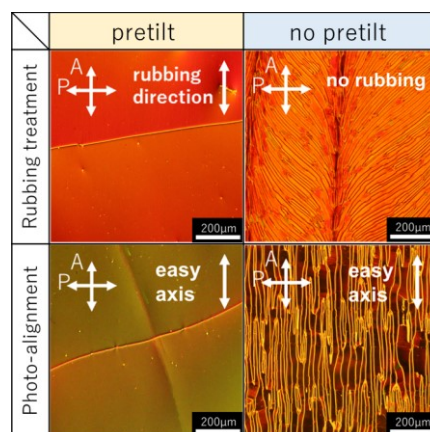


Fig. 1. POM images under each pretilt condition.

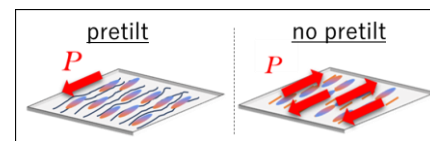


Fig. 2. Effect of pretilt on the polarization state of NFLC at the substrate interface.

Observation of Precursor Film Growth from Smectic Liquid Crystal State of Vacuum-deposited 4,4'-Didodecyloxyazoxybenzene Thin Film

Tohoku Univ., °(M2)Meiyu Chen, Shingo Maruyama, Keita Aizawa, Naoya Otsuka, Eita Shoji,

Kenichi Kaminaga, Yuji Matsumoto

E-mail: chen.meiyu.s2@dc.tohoku.ac.jp

[Introduction] The macroscopic wetting spread of a droplet is often accompanied by its molecular-level thick precursor film extending ahead of the front of the droplet contact line.^[1] Although there have been conducted many studies on precursor films for various liquid materials such as polymers, the precursor films of liquid crystal materials have been still poorly understood.^[1,2] We have reported the growth of precursor film from thin-film 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (C8-BTBT) in the SmA phase.^[3] In this study, we investigated the growth of precursor film from thin film 4,4'-Didodecyloxyazoxybenzene (D12AB, Fig.1 (a)), which reportedly has a smectic C phase at 78-121°C.^[4]

[Experimental] ~80-nm-thick D12AB thin films were vacuum-deposited on Si (100) substrates. The substrates were cleaned by soaking in piranha solution ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) before they were introduced into the deposition chamber. To prepare a bare substrate region for precursor film growth adjacent to the deposited film on a sample, a metal mask was used to limit the deposition area, as shown in Fig.1. To observe the precursor film growth, we used a method of phase-shifting imaging ellipsometry (PSIE).^[5]

[Results & Discussion] Fig. 2(a) shows PSIE images of a sample taken at 110°C. Precursor films were observed to start growing from the edges of the deposited areas when the sample temperature became above 78°C, the transition temperature to the smectic C phase. The growth length of the precursor film (d), defined as the distance from the edge of the deposited area to the growth front, was found proportional to the square root of time (t) for any investigated sample temperature as shown in Fig. 2(b). This behavior indicates that D12AB molecules are diffusively transported from the deposited area to the growth front.^[6] In addition, the growth rate (slope) of the precursor film increased with the temperature. In the presentation, we will discuss more details on the temperature dependence of precursor film growth.

[References] [1] M. N. Popescu et al., J. Phys.: Condens. Matter, 24, 243102 (2012). [2] L. Xu et al., Phys. Rev. Lett., 84, 1519 (2000). [3] K. Tsujita et al., The 85th JSAP Autumn meeting, 20p-C106-4 (2022). [4] W. E. Acree et al., J. Phys. Chem. Ref. Data, 35 1051 (2006). [5] E. Shoji et al., Optics and Lasers in Engineering, 112, 145-150 (2019). [6] R. Lucht and Ch. Bahr, Phys. Rev. Lett. 85, 4080 (2000).

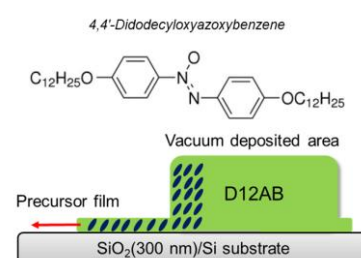


Fig.1 Molecular structure of D12AB and cross-sectional illustration of the sample during precursor film growth.

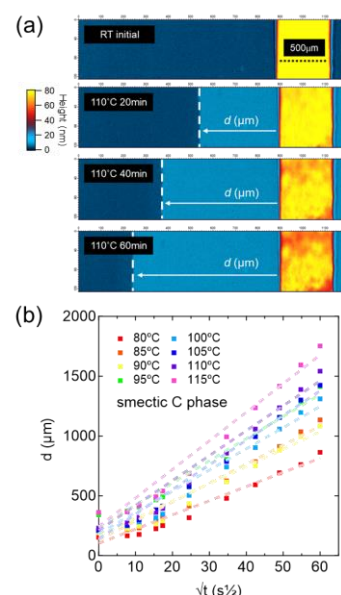


Fig.2 (a) PSIE images taken during the course of annealing. (b) d vs. $t^{1/2}$ plots for different sample temperatures.

有機無機ハイブリッド含水結晶の擬似可逆クロミズム

Pseudo-reversible chromism of an organic-inorganic hybrid water-inclusion crystal

高知工大理工¹ 高知工大総研² ○(B) 栗田 隼¹, 松尾 匠^{1,2}, 林 正太郎^{1,2}

Kochi Univ. of Tech.¹, Res. Int. KUT², °Jun Kuwada¹, Takumi Matsuo^{1,2}, Shotaro Hayashi^{1,2}

E-mail: 250211y@ugs.kochi-tech.ac.jp

有機分子結晶は構成分子の骨格を設計することで所望の機能が得られることや、結晶化プロセスにより様々な単結晶が作製できる点で魅力的な材料である。近年、ガス状分子や溶媒分子を包摂する有機分子結晶に関する研究が盛んに行われているが¹⁾、包摂分子を取り除くと容易に結晶が崩壊するため、その過程で単結晶性を維持するものはわずかである²⁾。

本研究では、水和されやすく³⁾、嵩高く強力な Lewis 酸 tris(pentafluorophenyl)borane (TPFB) と、対となる基質をスクリーニングすることにより選ばれた 2,5-dimethoxyterephthalaldehyde (DMTP) の共結晶のユニークな物性について評価した。単結晶 X 線回折(SXRD)解析や熱重量分析(TGA)、蛍光スペクトル等により、構造転移と光学特性に基づく擬似可逆性現象が明らかとなった。

TPFB と DMTP の結晶化により、緑色発光を示す黄色結晶(C1)が得られた。C1 についての SXRD 解析により、複数の水分子を取り込んでいることが明らかとなった。そこで、TGA 測定に基づく C1 の 110°C までの加熱観察を行なったところ、赤色発光を示す赤色結晶(C2)へ変化した。発光色の変化は、TGA と C2 の SXRD 解析から、一部の水分子の脱離に伴う充填構造の変化に起因することが示唆された(Figure 1)。興味深いことに、C2 を大気下で放置すると、大気中からの水分子包摂によって C1 と同様の発光を示す結晶へと変換し、SXRD 解析から C1 の結晶構造と一致することが明らかとなった(Figure 1)。これらの変化の過程において明確な結晶性の低下は見られず、水分子の吸脱着を伴う擬似可逆的な単結晶—単結晶転移を誘起する共結晶の創出を達成した。

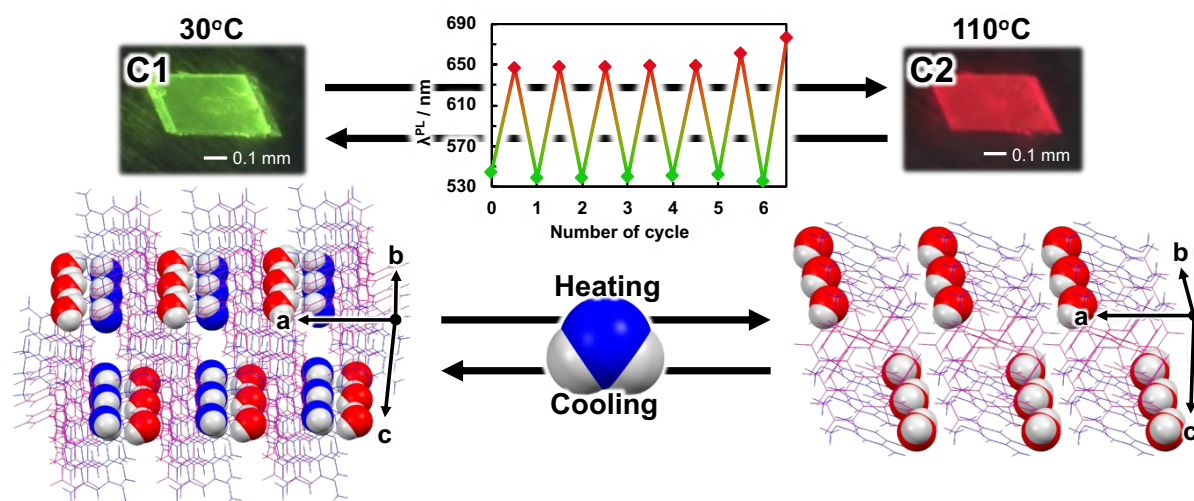


Figure 1. Pseudo-reversibility based on water adsorption/desorption. Images and crystal structures of C1 and C2.

1) T. Ono, M. Sugimoto and Y. Hisaeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 9519-9522.

2) Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki and H. Sakurai, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 9687-9690.

3) A. A. Danopoulos et al., *Chem. Commun.*, **1998**, 22, 2529-2560.

温度応答性共重合体と PEDOT:PSS ブレンド膜による OEET の作製

OEET with temperature-responsive copolymer and PEDOT:PSS blend films

東北大院工¹, 京大院工² °(M2)奈良 紘太郎¹, 山本 俊介^{1,2}, 三ツ石 方也¹

Tohoku Univ.¹, Kyoto Univ.², °Kotaro Nara¹, Shunsuke Yamamoto^{1,2}, Masaya Mitsuishi¹

E-mail: nara.kotaro.s5@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】有機電気化学トランジスタ(OEET)は生体適合性や柔軟性の観点からウェアラブルデバイスへの応用が期待されている。以前の報告で PNIPAM と導電性高分子 PEDOT:PSS (Fig.1a)のブレンド膜では表面への PNIPAM の偏析が確認された。本研究では偏析の改善を目指し、P(NIPAM-co-SSNa)の合成を行い、PEDOT:PSS ブレンド膜の作製と OEET 活性層としての使用を検討した。

【実験】フリーラジカル重合によって温度応答性共重合体である PNIPAM と種々の組成のランダム共重合体 P(NIPAM-co-SSNa) (Fig.1b)を合成した。合成したポリマーと PEDOT:PSS 水分散液を混合した後、GOPS と PEGDE の混合架橋剤を添加し、スピンコーティングによってブレンド膜を作製した。作製したブレンド膜の構造評価、OEET 測定を行った。

【結果と考察】P(NIPAM-co-SSNa) は PNIPAM 同様、温度上昇に伴いポリマーが水溶性から非水溶性へと相転移する下限臨界溶液温度(LCST)を示し、共重合体にしても温度応答性が変化しないことが確認された。ブレンド膜の SEM 画像 (Fig.2) では表面に網目状の構造が確認され、P(NIPAM-co-SSNa)中の SSNa 割合の増加に伴い網目構造が不明瞭化していくことが確認された。続いて、ブレンド膜を OEET の活性層に用いて OEET 測定を行った (Fig.3)。ブレンド膜 OEET は正のゲート電圧(V_G)を印加することによりドレイン電流(I_D)の減少が確認され、PEDOT:PSS の neat 膜の OEET 同様、ディプレッションモード動作を確認した。ブレンド膜に P(NIPAM-co-SSNa)を用いることで OEET の性能指標となる g_m が PNIPAM ブレンド膜よりも向上することを確認した。以上より P(NIPAM-co-SSNa)を混合した PEDOT:PSS ブレンド膜は OEET デバイスへ応用可能であることが示された。

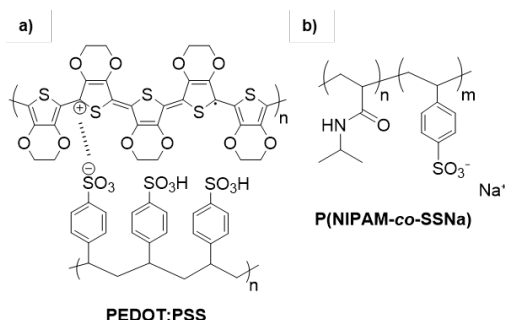


Fig.1 Chemical structures of (a) PEDOT:PSS, and (b) P(NIPAM-co-SSNa).

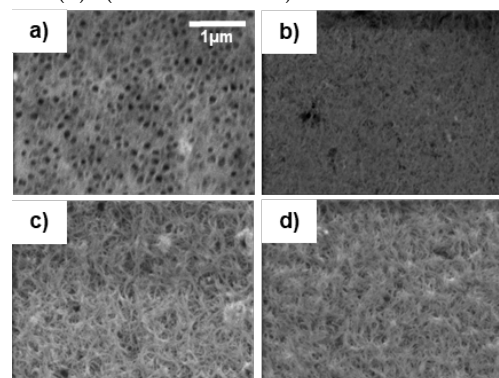


Fig.2 SEM images of 1:2 blend films (PEDOT:PSS / Polymer = 1:2 blend): (a) NIPAM / SSNa = 100:0, (b) 76:24 (c) 54:46 and (d) 29:71.

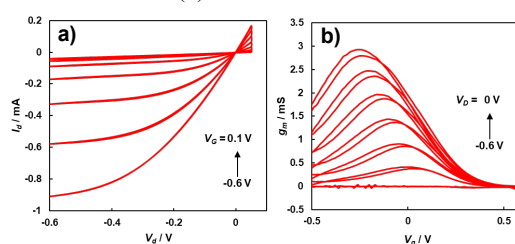


Fig.3 (a) Output and (b) transfer curves of 1:1 blend film (P(NIPAM-co-SSNa) of NIPAM:SSNa = 50:50).

Photopolymerization of Polydiacetylene using Evanescent Waves

Tokyo Tech, [○]Hongfei Sun, Feng Wei, Dai Taguchi, Takaaki Manaka

E-mail: sun.h.ad@m.titech.ac.jp; manaka.t.aa@m.titech.ac.jp

Evanescent waves are electromagnetic waves, usually generated by total internal reflection at the interface between two different media, in which energy is concentrated in very thin layer (often on the nanoscale) near the interface. Photopolymerization using such evanescent wave is a powerful technique for producing nanoscale polymer structures with high precision, offering significant advantages for applications in micro-optics and nanotechnology[1]. However, research on using evanescent waves to initiate polymerization reactions are still relatively limited, and in most cases the reaction requires the introduction of a photoinitiator[2]. In this study, we succeeded for the first time in synthesizing polydiacetylene (PDA) using evanescent waves without the use of photoinitiators, exploring a novel polymerization method.

In the experiment, we used an mercury-xenon light source to ensure sufficient ultraviolet (UV) light energy to excite 10,12-tricosadiynoic acid (TDA) monomer and initiate the polymerization reaction (see the experimental setup in Fig.1). Figure 2 shows the time evolution of polymerization at different UV light intensities. As shown in the figure, the light intensity had a significant effect on the polymerization rate of PDA. Specifically, polymerization was completed gradually as the irradiation time increased, and the higher light intensity accelerated the polymerization without changing the degree of polymerization of the final product. By adjusting the incident light intensity and irradiation time, we can control the polymerization process of PDA.

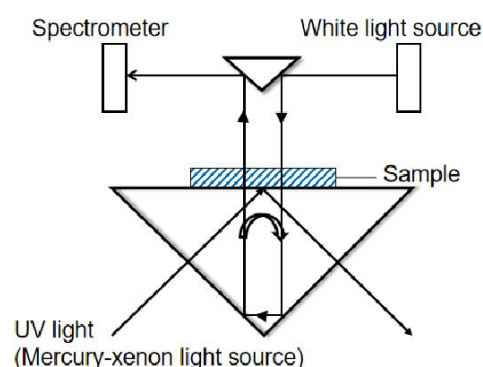


Fig.1 The experimental setup.

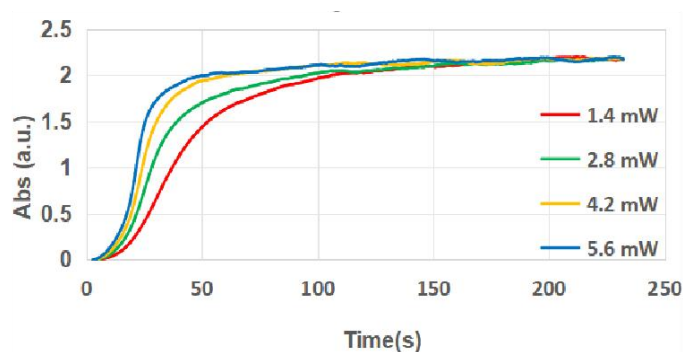


Fig.2 Normalized absorption spectra for different irradiation power.

Power represents the total power over the entire wavelength range emitted from the light source.

References:

- [1] M. Jakusch, et al., Anal. Chem., 71, pp.4786-4791 (1999).
- [2] Y. Fuchs et al., Chem. Mater., 23, pp.3645-3651 (2011).

浮遊薄膜転写法を用いた高分子偏光電気化学発光セルの作製

Polarized Light-emitting Electrochemical Cells using Polyfluorene and Polycaprolactone Blend Film by Floating-film Transfer Method

九工大情工¹, 九工大生命体², 奈良高専³ ○長尾 永遠¹, 安川 雅城¹, シyam パンディ²,
三崎 雅裕³, 永松 秀一¹

Kyutech CSSE¹, Kyutech LSSE², Nara KOSEN³ ○Towa Nagao¹, Masaki Yasukawa¹,
Shyam S. Pandey², Masahiro Misaki³, Shuichi Nagamatsu¹

E-mail: nagamatsu@phys.kyutech.ac.jp

高分子電気化学発光セル (PLEC) は、発光高分子 (LEP)、イオン液体 (IL)、およびイオン溶媒和性高分子のブレンド膜で構成され、透明電極と対向する金属電極に挟まれた単層サンドイッチ型素子構造を持つ。複数層の積層が必要な有機発光ダイオード (OLED) と比較して簡易なプロセスで作製が可能である。一方、IL 存在下での LEP の分子配向制御は容易ではなく、偏光発光するサンドイッチ型 PLEC の作製は困難である。我々は LEP である poly(9,9-dioctylfluorene) (PF8) にイオン溶媒和性高分子である polycaprolactone (PCL) をブレンドした薄膜に、後処理により IL を効率的に浸透させることが可能であることを報告した。[1] 今回、PF8 と PCL のブレンド溶液を浮遊薄膜転写法 (FTM) に適用することで、PF8 主鎖が一軸配向した PF8:PCL ブレンド配向薄膜を作成し、後処理により IL を浸透させることで PLEC 発光層とし、偏光発光するサンドイッチ型 PLEC の作製を試みた。

ITO 電極上部に、PF8 と PCL を重量比 10:1 で混合し FTM により成膜した。PF8:PCL 薄膜をイオン液体である EMIm:TFSI に浸漬し 5 分間静置することで、イオン液体の浸透を施した。最後に上部電極としてアルミニウムを真空蒸着することでイオン液体浸透型 PLEC を作製した。FTM により形成した PF8:PCL 薄膜内で PF8 主鎖は一軸配向しており光吸収・蛍光特性共に明確な二色性を示した。作製した PLEC の偏光発光特性を Fig.1 に示す。電気化学発光においても、PF8 主鎖の一軸配向に由来する明確な偏光特性を得ることができ、偏光発光するサンドイッチ型 PLEC の作製に成功した。

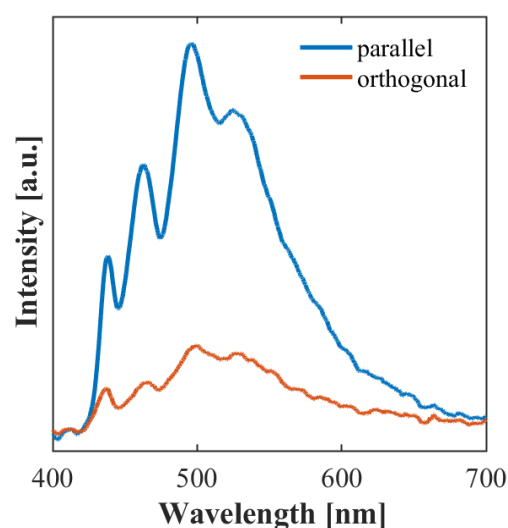


Fig. 1. Polarized ECL spectra

References

- [1] 長尾永遠 他, 2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 22a-B205-4

浮遊薄膜転写法を用いた p-i-n 構造室内光有機薄膜光電池の作製

Fabrication of p-i-n type Indoor Organic Photovoltaics

using Floating-Film Transfer Method

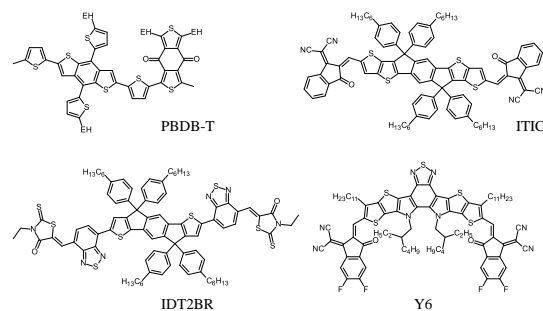
九工大情工¹, 九工大生命体² ○中道 龍信¹, シヤム パンディ², 永松 秀一¹

Kyutech CSSE¹, LSSE², Ryusin Nakamichi¹, Shyam S. Pandey², °Shuichi Nagamatsu¹

E-mail: nagamatsu@phys.kyutech.ac.jp

我々は新たな高分子薄膜作成手法として浮遊薄膜転写法 (FTM) を提案してきた。[1,2] FTM は、導電性高分子溶液を親水性粘性液体面上に展開することで、液面上に導電性高分子薄膜を得る手法である。我々は種々の導電性高分子を FTM に適用し成膜を試み、薄膜の形成および薄膜内部での分子配向について報告してきた。また、数 10 μ l の高分子溶液から大面積の薄膜を得ることが可能な材料利用効率の高さを有している成膜手法である。更に、FTM では液面上の高分子薄膜をスタンプ法により基板上に転写するため、薄膜の積層による膜厚の制御および有機薄膜を所望の順序で積層することが可能である。今回 FTM を用い、ドナー高分子とアクセプター分子からなる p-i-n 構造室内光有機薄膜光電池 (OPV) の作製を試みた。

陰極に PEI 修飾した ITO を、n 層に PCBM スピンコート膜を用い、i 層としてドナー高分子 (PBDB-T) とアクセプター分子 (ITIC, IDT2BR, Y6) の混合溶液をエチレングリコール上で FTM することで得た FTM 混合膜を、p 層として PBDB-T の FTM 薄膜を形成し、最後に陽極として MoOx:Al を形成することで p-i-n 型 OPV とした。作製した p-i-n 型 OPV は整流比 10⁴ 以上の良好な整流特性を示した。Fig. に 1000 lx の白色 LED 照射下の各 p-i-n 型 OPV 特性を示す。すべてのデバイスで良好な光電変換特性を示し、Y6 を用いた場合、短絡電流密度 (J_{sc}) 48 μ A/cm²、開放端電圧 (V_{oc}) 0.48 V、フィルファクター (FF) 0.50、変換効率 (η) 3.7 %を示した。FTM を用いることで各有機層の積層が可能となり、p-i-n 構造 OPV を容易に作製することに成功した。



Schematic Structure of Materials

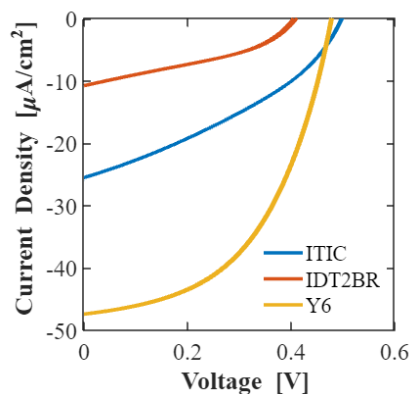


Fig. Characteristics of Fabricated p-i-n type OPV

References

- [1] T.Morita et al, Appl.Phys.Express, 2(2009)111502
- [2] M.Pandey et al, J.Mater.Chem.C. 7(2019)13323-13351

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.1 作製・構造制御

[19a-A34-1~8] 12.1 作製・構造制御

[19a-A34-1]

[6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester薄膜による縦型構造素子の抵抗スイッチ

○(M1)相原 和貴¹、平馬 拓真¹、竹井 慎登¹、菅 洋志¹、塚越 一仁² (1.千葉工学、2.物材機構)

[19a-A34-2]

3回対称軸を持ち分子末端にキラル部位を有するディスク状TTF誘導体からなる螺旋らせん組織体の作製

○廣瀬 史哉¹、西原 禎文^{2,3}、南 豪⁴、芥川 智行⁵、中村 貴義^{2,6}、帯刀 陽子¹ (1.農工大院工、2.広島大院先進理工、3.JSTさがけ、4.東大生産研、5.東北大多元研、6.北大電子研)

[19a-A34-3]

イオン液体充填による金属有機構造体の骨格変調効果~アニオン種依存性~

○(M2)小関 海斗¹、鄭 雨萌¹、齋藤 智彦¹、木下 健太郎¹ (1.東理大先進工)

[19a-A34-4]

IL充填によるCu₃(BTC)₂のCu周りの電子状態及び結合状態の解明

○天野 健太郎¹、小関 海斗¹、鄭 雨萌¹、齋藤 智彦¹、木下 健太郎¹ (1.東理大先進工)

[19a-A34-5]

新規有機配位子H₄TBACPAと種々の金属イオンを用いたMOFの水熱合成

○(M1C)鎌田 美穂¹、横倉 聖也^{1,2}、和泉 廣樹^{1,2}、島田 敏宏^{1,2} (1.北大院総化、2.北大院工)

[19a-A34-6]

有機溶媒中3D-AFMを用いた材料表面がDMF溶媒和に与える影響の評価

○正木 南萌¹、森本 将行¹、浅川 雅¹ (1.金沢大)

[19a-A34-7]

PEDOT:PSS薄膜への接着性高分子ポリドーパミンの表面修飾

○阿部 咲響¹、山本 俊介^{2,1}、三ツ石 方也¹ (1.東北大院工、2.京大院工)

[19a-A34-8]

交互吸着法によるPEDOT:PSS薄膜上への金属有機構造体薄膜の成長

○渡辺 壮之亮¹、山本 俊介^{1,2}、三ツ石 方也¹ (1.東北大院工、2.京都大院工)

[6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester 薄膜による縦型構造素子の抵抗スイッチ
Resistance switching in [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester thin film
of vertical structural element

千葉工大¹, 物材機構², (M1)相原和貴¹, 平馬拓真¹, (D)竹井慎登¹, 菅洋志¹, 塚越一仁²
Chiba-Tech¹, NIMS², Kazuki Aihara¹, Takuma Hirama¹, Masato Takei¹,
Hiroshi Suga¹, and Kazuhito Tsukagoshi²

E-mail: hiroshi.suga@it-chiba.ac.jp, TSUKAGOSHI.Kazuhito@nims.go.jp

背景・目的

C₆₀ フラーレンの分子間の接合は電圧印加により変化することが走査型トンネル顕微鏡像で確認されている。¹ 近年、フルーレンにカルボキシ基を付与した誘導体 C₆₀ ピロリジントリス酸(以下, CPTA)を用いて、シリコン基板上でフルーレン接合を形成する試みがなされ、フルーレン接合の変化による抵抗スイッチ素子ができた動作が報告された。² フルーレン粒子間接合による現象は、原理的に C₆₀ に限るものではなく、例えば、C₆₀ フルーレンと比較して高い電子受容能力を持つ C₇₀ フルーレンなどでも発現するはずであるが、これを確かめた例はない。そこで、本研究は、C₇₀ の高い電子受容能力に着目し、C₇₀ 誘導体である [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester(以下, PC71BM)を用いてフルーレンの抵抗素子を作製し、スイッチ動作を評価した。

実験方法

Figure. 1 に PC71BM 素子の概略図を示す。厚さ 525 μm の Si 層に厚さ 250 nm の SiO₂ 層を成膜させた基板上に電子線リソグラフィ法で下部電極パターンの作製を行い、抵抗加熱蒸着機を用い AuPd(Au: Pd=8:2) の下部電極を作製した。2 mg の PC71BM を 10 mL のクロロベンゼンに溶解させた PC71BM 溶液からスピコート法で PC71BM 層を形成した。その後、絶縁性の PC71BM 層の一部(導電領域とするチャネル部)に電子ビームを照射して導電チャネルを形成した。上部電極は、メタルマスクを介して AuPd(Au: Pd=8:2) を蒸着した。電気伝導計測は、室温、真空環境下(1.0×10⁻² Pa 以下)で行った。Fig. 2 に示した電圧シーケンスを素子に印加すると、CPTA 素子と同様に、PC71BM 素子においても抵抗スイッチ現象が観測された。2 つの抵抗状態 “High Resistance State (HRS)” と “Low Resistance State (LRS)” が、電圧印加で入れ替わる。HRS から LRS の変化を Set, LRS から HRS を Reset とし、100 Cycle の連続計測を行った。

結果

Fig. 3 (a) は Set 時の典型的な $I-V$ 特性であり、電圧を印加すると電流が急増して LRS に遷移する(電流の急増電圧を Turn-on 電圧とする)。一方、Fig. 3 (b) は Reset 時の典型的な $I-V$ 特性であり、印加電圧によって増加すると急に電流が減少し、HRS に遷移する(最大電流での電圧を Peak Voltage とする)。これらを 100 回繰り返し特性から分布をプロットした (Fig. 3 (c), Fig. 3 (d))。Set の Turn-on Voltage は約 2.9 V であり、Reset の Peak Voltage は約 3.3 V であった。これらの C₇₀ 基材とする PC71BM のスイッチ電圧は、これまでに調べた C₆₀ を基材とする CPTA よりも低電圧での動作傾向である。講演では、PC71BM のスイッチ特性に関して、チャネル膜厚依存性を中心とした系統的評価に関して、報告する。

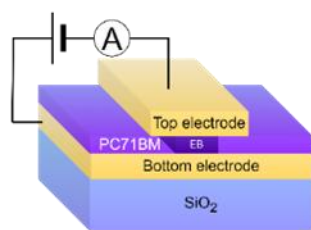


Fig. 1 Schematic diagram of PC71BM Memory.

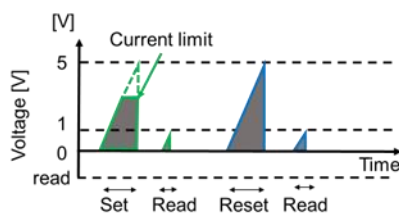


Fig. 2 Voltage application sequence.

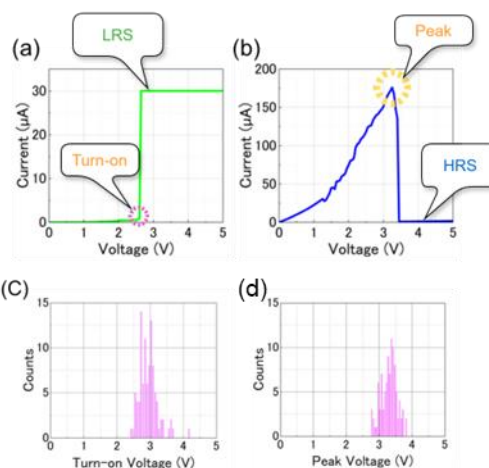


Fig. 3 $I-V$ characteristic of PC71BM memory.
(a) Transition to Low Resistance. (b) Transition to High Resistance. (c) Histogram of Turn-on Voltage. (d) Histogram of Peak Voltage.

参考文献

[1] M. Nakaya, *et al. dv. Mater.* **22**, 1622-1625 (2010). [2] T. Hirama, *et al. ACS Appl. Electron Mater.* **6**, 3404-3408 (2024).

3 回対称軸を持ち分子末端にキラル部位を有するディスク状 TTF 誘導体 からなるらせん組織体の作製

Preparation of helical structures composed of disk-shaped TTF derivatives with a
threefold symmetrical axis and chiral moieties at the molecular end

農工大院工¹, 広島大院先進理工², JST さきがけ³, 東大生産研⁴, 東北大多元研⁵, 北大電子研⁶

○(M1) 廣瀬史哉¹, 西原 禎文^{2,3}, 南 豪⁴, 芥川 智行⁵, 中村 貴義^{2,6}, 帯刀 陽子¹

TUAT¹, Hiroshima Univ.², JST PRESTO³, Univ. of Tokyo⁴, Tohoku Univ.⁵, Hokkaido Univ.⁶

○Fumiya Hirose¹, Sadafumi Nishihara^{2,3}, Tsuyoshi Minami⁴, Tomoyuki Akutagawa⁵,

Takayoshi Nakamura^{2,6}, Yoko Tatewaki¹

E-mail: s241988y@st.go.tuat.ac.jp

近年、電子デバイスの高性能化に向けて、ナノスケールの有機エレクトロニクスデバイス素子の開発が求められている。電荷移動錯体は低次元性、半導体性、金属伝導など特異な物性を示すことから、それらを用いたデバイスの開拓が期待されている。

本研究では、3 回対称軸を有するディスク状 TTF 誘導体である **S-TTF-Ts** を合成し、F₄TCNQ 錯体とすることで導電性を付与した組織体について、その電磁物性を評価した。**S-TTF-Ts** は、分子末端に立体障害により捻じれを生じさせるキラル部位を持つため、1 次元螺旋組織体らせん構造を形成することが期待される。**S-TTF-Ts** の THF 溶液と F₄TCNQ の CH₃CN 溶液の混合比率を変化させ作成した Job プロットでは、モル比 1:3 で混合した際に電荷移動量が最大となったことから、錯体の組成は(**S-TTF-Ts**)(F₄TCNQ)₃ であると予想される。**S-TTF-Ts** と F₄TCNQ を 1:3 に混合した 0.5 mM の DMSO 溶液を固体基板上にキャストしたサンプルについて UV-vis を測定したところ、367、489 nm に TTF カチオンラジカルの吸収が 683、883 nm に F₄TCNQ アニオンラジカルの吸収が見られた (Figure 1)。また、IR スペクトル測定では、2500 - 3000 cm⁻¹ に電荷移動錯体の形成に伴う CT バンドが確認できた。マイカ基板上にキャストして形成した膜について AFM 観察を行ったところ、幅 30、高さ 10、ピッチ 20 nm のらせん構造体が形成していることが明らかとなった。ギャップ 50 μm の金電極を蒸着したマイカ基板上に作製したらせん組織体からなる膜の伝導率は 2.3×10^{-3} S/cm であった。また、サンプルに交流磁場を印加したところ、1.30 mV 誘導起電力が発生し、らせん組織体はナノコイルとして働くことが示唆された。光学異性体である **R-TTF-Ts** を用いた結果については当日報告する。

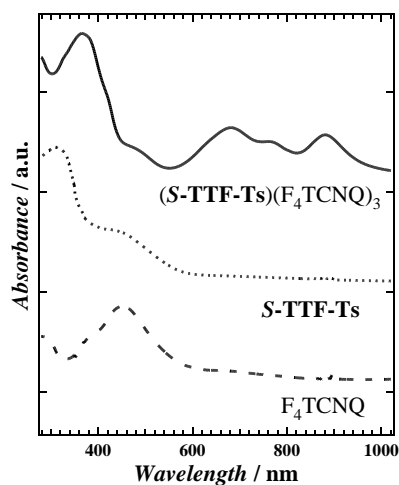


Figure1 UV-vis Spectra of cast films composed of (**S-TTF-Ts**)(F₄TCNQ)₃, **S-TTF-Ts** and F₄TCNQ.

イオン液体充填による金属有機構造体の骨格変調効果~アニオン種依存性~

Structural Changes of Metal-Organic Frameworks Caused by Ionic Liquid Filling: Anion Dependence

東理大先進工¹ (M2)小関海斗¹, 鄭雨萌¹, 齋藤智彦¹, 木下健太郎¹Tokyo Univ. of Sci.¹, Kaito Koseki¹, Yumeng Zheng¹, Tomohiko Saitoh¹, and Kentaro Kinoshita¹E-mail : 8423522@ed.tus.ac.jp

[序論] 金属有機構造体(Metal-organic frameworks: MOF)へのイオン液体(Ionic Liquids: IL)充填により MOF の水分耐性及び機械強度の向上が示され^[1], MOF のデバイス応用の進展が期待される. この様な物性の変調は MOF と IL の相互作用に起因すると考えられることから, MOF と IL の複合材料開発を進める上でその詳細を明らかにする必要がある. 前回, $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ への $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2, 4, 8$) 導入効果と側鎖長依存性について, XPS 等による電子状態変化を通じて議論し^[2], 短いカチオン側鎖長を持つ IL の導入が MOF 骨格により強く影響を及ぼすことが分かった. MOF 中の金属イオンとアニオンの相互作用が示唆されている^[3]ため, 本研究ではアニオンサイズが MOF 骨格与える影響におけるサイズについて調査した.

[実験方法] 代表的な MOF の一種である $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の大型単結晶を水熱法より合成した. IL のカチオンは $[\text{C}_4\text{mim}]$ に固定し、アニオンはサイズ依存性を考察するために $[\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{PF}_6]$ 等を起用し, $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶を IL に浸漬しながら真空加熱処理を施すことで $\text{IL}@\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ を作製した^[2]. IL 充填による MOF 骨格への影響を評価するため, $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ と $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]@\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の電子束縛状態を XPS にて評価した. なお, XPS 測定を実施する直前に $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 単結晶表面に付着しているバルク IL をキムワイプで除去した.

[結果/考察] $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ と $\text{IL}@\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ の XPS のピーク位置を Fig.1 に示す. XPS の結果から IL の導入により Cu の電子束縛エネルギーが低エネルギー側にシフトしたことがわかる. これは Cu-O 結合が伸長によると考えられる(Fig.2). Tf_2N に比べて PF_6 の方がピークシフト量が小さく, カチオンのサイズ依存性と逆の結果が得られた. 当初, サイズの小さい PF_6 の方が $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 骨格の Cu イオンと強く相互作用し, MOF により強い影響を及ぼすと期待されたが, 結果は異なった. よって, サイズ以外にも対称性なども踏まえた議論が必要である.

[参考文献] [1] S.-G. Koh, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 126, 6736 (2022). [2] 小関他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23a-1BC-3 [3] R., R. Dutta, *et al.*, *Sci. Rep.* 9.1, 14741 (2019).

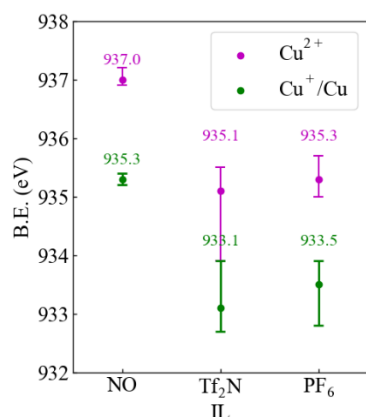


Fig.1 IL 導入による XPS ピークシフト (Cu 2p 3/2).

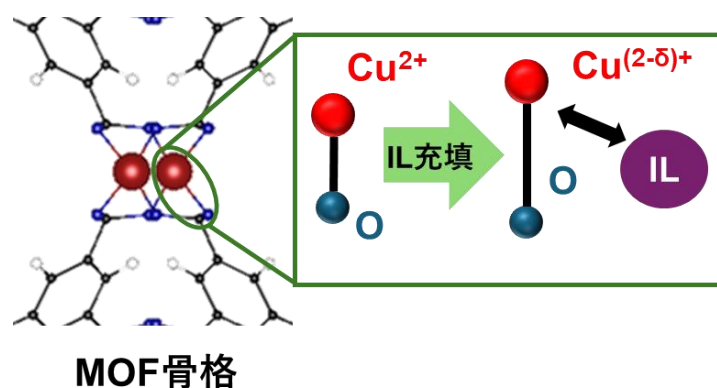


Fig.2 $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ 骨格の部分構造と IL 充填による影響の考察. (黒:C, 青 O, 赤:Cu, 白:H)

IL 充填による $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の Cu 周りの電子状態及び結合状態の解明

Investigation of the Electronic State and Bonding State around Copper in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ through IL Filling

東理大先進工¹, ^{○(M1)}天野健太郎¹, 小関海斗¹, 鄭雨萌¹, 齋藤智彦¹, 木下健太郎¹

Tokyo Univ. of Sci.¹ [○]Kentaro Amano¹, Kaito Koseki¹, Yumeng Zheng¹,

Tomohiko Saitoh¹ Kentaro Kinoshita¹

Email: 8424502@ed.tus.ac.jp

【序論】金属有機構造体 (Metal-organic framework: MOF) のナノ細孔にイオン液体 (Ionic liquid: IL) を充填した $\text{IL}@\text{MOF}$ は、IL と MOF の相互作用或いは閉じ込め効果による新物性、新機能の発現が期待される^[1]。我々はこれまでに、MOF-IL 間の相互作用を解明するため、代表的な MOF である $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ に IL アニオンのイオンサイズが異なる $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ を充填し、イオン伝導度の温度依存性から活性化エネルギーを求めた。活性化エネルギーはアニオンサイズが小さい程大きくなり、イオンサイズが小さい程 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 内の Cu^{2+} との相互作用が強いことが示唆された。本研究では IL を充填した際の Cu^{2+} 周りの電子状態を XPS で評価し、Cu-O の結合状態を FTIR で評価した。

【実験方法】水熱加熱法により $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 粉末を合成した。合成した $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 粉末に IL の濃度が 30 wt% になるように混合した。充填後、真空乾燥を施すことにより $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 粉末全体に IL が行き渡るようにした。同試料に対して XPS, FTIR 測定を実施した。IL のアニオン $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ のサイズはそれぞれ $7.9 \text{ \AA} \times 2.9 \text{ \AA}$, $5.1 \text{ \AA} \times 5.1 \text{ \AA}$, $4.5 \text{ \AA} \times 4.5 \text{ \AA}$ である^[2]。

【結果及び考察】 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ と $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の XPS の結果を Fig.1(a) に、 Cu^{2+} のピーク位置のアニオン種依存性を Fig.1(b) に示す。XPS の結果から、IL 導入により Cu の電子束縛エネルギーが低エネルギー側にシフトし、充填する IL のアニオンサイズが小さいほどシフト量は大きくなった。これは、アニオンサイズが小さいほど $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 骨格の Cu への接近が許容され、アニオン- Cu^{2+} 間の電子授受が起こりやすくなるため、Cu の実効的な酸化数が減少したためであると考えられる。次に、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 及び $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の FTIR の結果を Fig.2(a) に、Cu-O 伸縮モード起因ピーク位置のアニオン種依存性を Fig.2(b) に示す。FTIR の結果から IL を充填した $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ では $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, IL のそれぞれの結合モード起因のピークが観測された。特に Cu-O 伸縮モード起因のピーク位置を見ると充填する IL のアニオンサイズが小さい程ピーク位置が低波数側にシフトしていることが分かる。これは、小さいアニオンほど Cu サイトに接近し、Cu-O の結合を弱める(伸ばす)ことを示しており、XPS の結果と整合する。XPS, FTIR いずれの結果からもアニオンイオンサイズが小さいほど $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 内の Cu サイトと IL の相互作用が大きくなっていることが示唆される。

[1] S.-G. Koh *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 6736 (2022).

[2] L. Sun *et al.*, *Advanced Functional Materials*, **32**, 2203611 (2022).

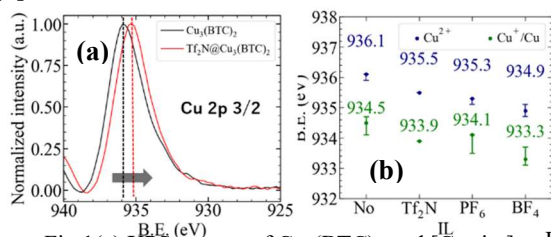


Fig.1(a) XPS spectra of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ and $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. (b) Cu^{2+} peak positions for each ionic liquid.

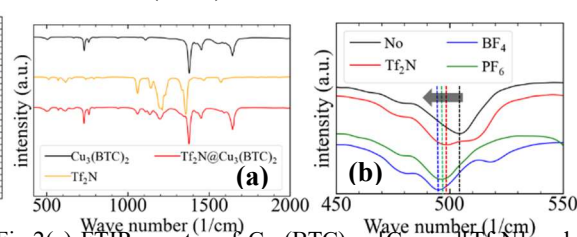


Fig.2(a) FTIR spectra of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. (b) Peak positions of Cu-O vibration mode for each ionic liquid.

新規有機配位子H₄TBACPAと種々の金属イオンを用いたMOFの水熱合成

Hydrothermal synthesis of MOF with original ligand, H₄TBACPA and various metal ions.

北大院総化¹, 北大院工², ○(M1C) 鎌田美穂¹, 横倉聖也^{1,2}, 和泉廣樹^{1,2}, 島田敏宏^{1,2}

CSE.¹ & Eng.². Hokkaido Univ., Miho Kamata¹, Seiya Yokokura^{1,2}, Hiroki Waizumi^{1,2}, Toshihiro Shimada^{1,2}

E-mail: kamata.miho.11@elms.hokudai.ac.jp

【緒言】

Metal Organic Frameworks (MOF)とは金属イオンと有機配位子の錯体から成る多孔性材料であり、ガス貯蔵や光触媒への応用が期待される。金属イオンや有機配位子の種類を変えることにより、MOFの物性を調節することができる。本研究ではHOMO-LUMOギャップが狭い有機配位子を用いることで、広い光学吸収域を有するMOFの構築を目指した。1,2,6,7-Tetraphenylcyclopenta[hi]aceanthrylene (TPCPA)は狭いHOMO-LUMOギャップを持つ半導体材料である。我々はTPCPAにカルボキシ基を4つ付加した新規の有機配位子1,2,6,7-tetrakis(p-benzoic-acid)cyclopenta[hi]anthrylene (H₄TBACPA)を合成した(図1)。さらに、H₄TBACPAと種々の金属イオンを用いMOFの合成を試みた。

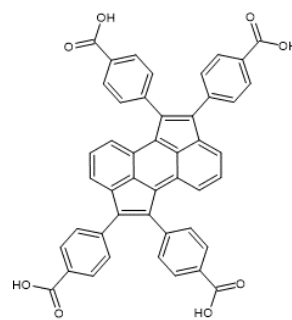


図 1 H₄TBACPA の構造

【実験方法】

まず既報¹を参考にH₄TBACPA分子を合成した。次にH₄TBACPAと種々の金属イオン硝酸塩を用いて水熱合成法によりMOFを合成した。Ni-H₂TBACPA, Bi-HTBACPA, Zn₂-TBACPAの3種類のMOFの単結晶が得られたため単結晶X線構造解析(SCXRD)により構造解析を行った。

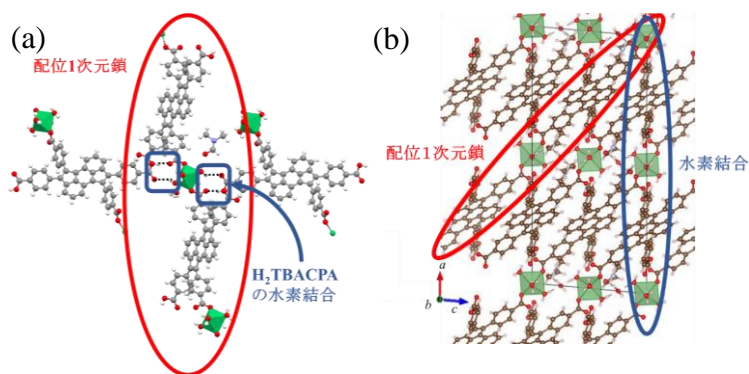


図 2 Ni-H₂TBACPA の(a)配位構造 (b)結晶構造

【結果と考察】

Ni-H₂TBACPAの組成式は[Ni(H₂O)₄(H₂TBACPA)] · 2DMF · H₂Oであり、結晶溶媒として水とDMFが含まれる。空間群はC2/cであり、Ni(II)にH₂TBACPA 2分子とH₂O 4分子が配位し、八面体構造が形成されている(図2(a))。この八面体ユニットがH₂TBACPA分子を介して連なり、配位一次元鎖を形成している。さらにこの配位一次元鎖同士は、Ni(II)に配位したH₂TBACPAのカルボキシ基と配位していないカルボキシ基の水素結合によって架橋されている(図2(b))。このように本物質では配位結合と水素結合により3次元ネットワークが形成されることがわかった。

【参考文献】

[1] E. Lütke *et al.*, *Chemistry - A European Journal* **2011**, 17 (45), 12756–12762.

有機溶媒中 3D-AFM を用いた材料表面が DMF 溶媒和に与える影響の評価

Evaluation of the effect of material surface on DMF solvation

by 3D-AFM in organic solvents

金沢大 °正木 南萌, 森本 将行, 浅川 雅

Kanazawa Univ., °Minamo Masaki, Masayuki Morimoto, Hitoshi Asakawa

E-mail: minamo0711@stu.kanazawa-u.ac.jp, hi_asa@staff.kanazawa-u.ac.jp

液中原子分解能を有する周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を発展させた 3 次元走査型原子間力顕微鏡(3D-AFM)は、固液界面に存在する水和構造や揺動構造の空間分布をサブナノメートル分解能で可視化できる。我々は水中計測に加えて、さまざまな有機溶媒中での 3D-AFM 計測を目指した自作装置を開発し、樹脂部品の膨潤によるドリフトや液体揮発による AFM 測定的不安定性を大幅に抑制してきた。有機溶媒など多様な液体中で使用可能な液中原子分解能 AFM 技術が進展することは、電極反応や結晶成長などの固液界面反応における局所溶媒和構造の影響を理解することにも貢献できる。水和構造の空間分布が材料表面の構造・性質に応じて変化することは報告されているが、有機溶媒による溶媒和構造が材料表面の違いによってどのような影響を受けるのかという検討の報告例は少なく、その理解は十分ではない。

そこで本研究では、汎用有機溶媒として高分子溶剤や材料合成で広く用いられる N,N-ジメチルホルムアミド(N,N-dimethylformamide, DMF)を用いて、まず DMF 溶媒和構造を可視化できるか 3D-AFM 計測を実施した。その後、材料表面の違いによって DMF 溶媒和構造がどのように変化するか検討した。特徴の大きく異なる 2 種類のモデル表面として、高密度の負電荷を有するモスコバイトマイカと無極性表面を有する高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用いた。この 2 種類のモデル表面で得られた DMF 中 3D-AFM 像を比較したところ、HOPG 上では DMF 溶媒和の層状構造の間隔(0.45 nm)が、マイカ表面の間隔(0.37 nm)より僅かに大きいことが分かった。これは極性分子の DMF がマイカ表面との相互作用により配向した結果、2 層目以降の溶媒和との相互作用にも影響を与えていると考えられる。得られた結果は、3D-AFM 計測が有機溶媒と固体表面の相互作用が溶媒和に与える影響を直接観察でき、広範な材料合成・界面反応の理解に貢献できる可能性を示した。

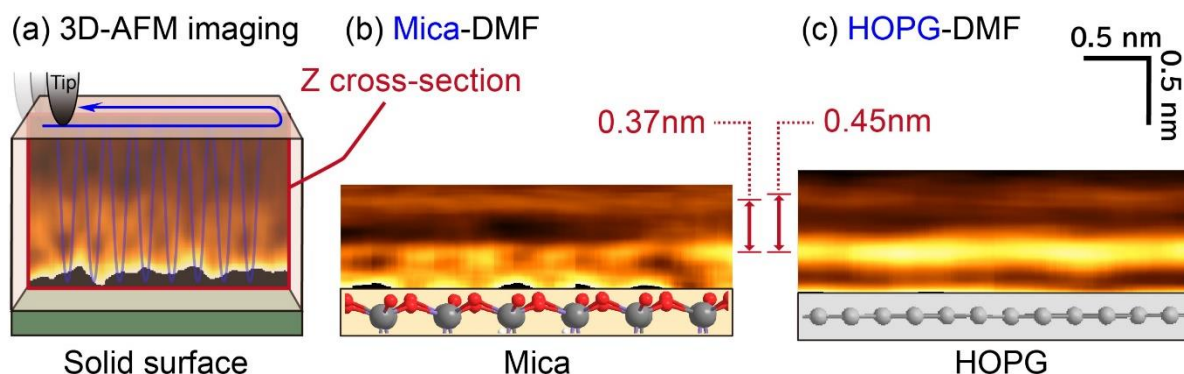


Figure 1. 3D-AFM experiments for comparison of mica-DMF and HOPG-DMF interfaces.

PEDOT:PSS 薄膜への接着性高分子ポリドーパミンの表面修飾

Surface modification of polydopamine on PEDOT:PSS thin films

東北大院工¹, 京大院工² [○](M2)阿部 咲響¹, 山本 俊介^{1,2}, 三ツ石 方也¹

Tohoku Univ.¹, Kyoto Univ.², [○]Sakyo Abe¹, Shunsuke Yamamoto^{1,2}, Masaya Mitsuishi¹

E-mail: sakyo.abe.p5@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】カテコール体は、水中でも様々な表面に可逆的な吸着・接着性能を示すことから、カテコール基を含有する機能性材料が注目されている。その一つに、Dopamine (Fig.1a)の酸化による重合で得られる接着性ポリマーpolydopamine(PDA)があるが、正確な構造や重合メカニズムは解明されていない。本研究では、PDA 重合方法の検討を行うとともに、導電性高分子 PEDOT:PSS (Fig.1b)薄膜に PDA を表面修飾し、機能性付加を検討した。

【実験】Tris 緩衝液中(pH = 8.2)および NaIO₄ を用いた酢酸緩衝液中(pH = 7.1)での 2 つの浸漬方法で、dopamine hydrochloride の酸化重合反応を行い比較した。スピコート法により作製した PEDOT:PSS 薄膜上に PDA を修飾し、表面観察特性評価を行った。作製した薄膜をシリカナノ粒子(SiO₂NPs)水分散液に一定時間浸漬し、吸着測定を行った。

【結果と考察】各浸漬時間で PDA 薄膜を作製し UV-vis 測定を行った結果、400 nm 付近に PDA に由来する吸収がみられ、400 nm での吸光度の時間変化を追跡したところ、NaIO₄を用いた重合では浸漬時間 30 分で 0.17 のピーク強度に達したが、Tris 緩衝液中での重合では同程度のピークを示すまで 24 時間を要し、成膜速度が大きく異なることが示された(Fig.2)。ピークが同程度になる浸漬時間で作製した薄膜において AFM 測定をした結果、Tris 緩衝液中での重合では薄膜表面が粗いのに対し、NaIO₄を用いた重合では薄膜表面が比較的均一であり、半分程度の膜厚であった。このことから、より高密度な薄膜ができていと考えられる。PEDOT:PSS との複合薄膜を作製し SiO₂ 粒子の吸着の様子を SEM で観察した結果、NaIO₄を用いた重合法での複合薄膜にのみ強い吸着が見られた(Fig.3)。このことから、PDA 薄膜によって吸着能が付与されたことが示された。

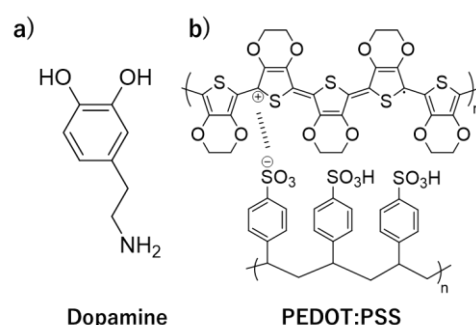


Fig. 1 Chemical structures of (a) Dopamine, and (b) PEDOT:PSS.

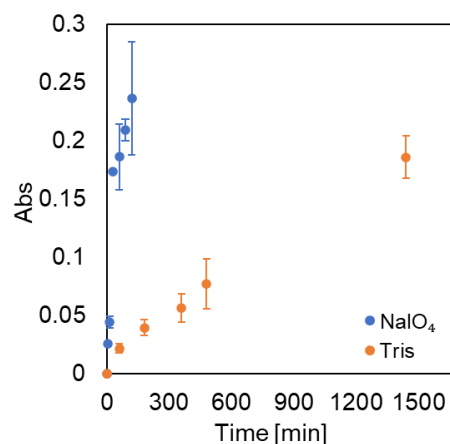


Fig. 2 Results of UV-vis measurements for each soaking time.

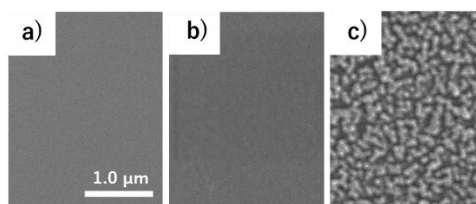


Fig. 3 Results of SEM observation of SiO₂ adsorption on thin films (a) PEDOT:PSS only (b) Surface modification by polymerization with Tris buffer (c) Surface modification by polymerization with NaIO₄.

交互吸着法による PEDOT:PSS 薄膜上への金属有機構造体薄膜の成長

MOF Film Growth on PEDOT:PSS Films by LbL Method

東北大工¹, 京都大工² ◯(M2) 渡辺壮之亮¹, 山本俊介^{1,2}, ミツ石方也¹

Tohoku Univ.¹, Kyoto Univ.², ◯Sonosuke Watanabe¹, Shunsuke Yamamoto^{1,2}, Masaya Mitsuishi¹

E-mail: sonosuke.watanabe.q4@dc.tohoku.ac.jp

【緒言】有機電気化学トランジスタ(OECT)は導電性高分子からなる活性層へのイオンの出入りにより動作する(図 1a)。こうしたイオン注入挙動は OECT 活性層表面の修飾によって制御可能であり、表面修飾による素子特性制御が期待される。そこで本研究では OECT の特性の制御に向け、LbL 法により PEDOT:PSS 薄膜上に金属有機構造体(MOF)である HKUST-1 薄膜(図 1b)の積層^[1]を試みた。

【実験】PEDOT:PSS 薄膜と比較用のポリビニルアルコール(PVA)薄膜はスピンコートにより基板上に作製した。HKUST-1 薄膜は、以下の順序を 1 サイクルとして基板を繰り返し浸漬することで作製した:酢酸銅(II)(Cu(OAc)₂)エタノール溶液、エタノール、1,3,5-benzene-tricarboxylate(BTC)エタノール溶液、エタノール。作製した HKUST-1 薄膜表面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、構造を偏光多角度入射分光法(pMAIRS)と X 線回折法(XRD)により評価した。

【結果と考察】LbL 法により作製した薄膜の SEM 像を図 2 に示す。PEDOT:PSS 薄膜表面(0 サイクル)から、サイクル数の増加に伴い結晶が形成され表面を覆っていることを確認した。次に、pMAIRS により 0、10、30、20、40 サイクルの IR スペクトルを取得したところ、スペクトルの吸光度がサイクル数に応じて増加した。ピーク位置から BTC のカルボキシ基と Cu の配位が確認でき、薄膜が HKUST-1 であると同定した。また、0~30 サイクルまでは各ピーク強度がサイクル数に対して線形に増加する一方で、40 サイクルでは強度が急激に増加した。この結果から、30~40 サイクル付近で HKUST-1 結晶の成長様式が変化したと考えられる。これらの結果から、サイクル数が増えるにつれ PEDOT:PSS 表面の影響が弱まり、より成長速度の速い(200)面での HKUST-1 の成長が優位になったと考えられる。さらに pMAIRS により、PEDOT:PSS 上と PVA 上の HKUST-1 薄膜の面内 (IP) と面外 (OP) スペクトルを測定した(図 3)。1375 cm⁻¹ 付近では、OP スペクトルに IP 側と同位置のショルダーピークが見られた。PEDOT:PSS のショルダーピークが PVA のそれより大きいことから、HKUST-1 は PEDOT:PSS 薄膜上でより無秩序であると推測できる。以上より、LbL 法による PEDOT:PSS 薄膜上への HKUST-1 薄膜の積層に成功し、PEDOT:PSS による HKUST-1 薄膜の構造への影響が明らかになった。

【参考文献】[1] H. Ohara *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(45), 50784.

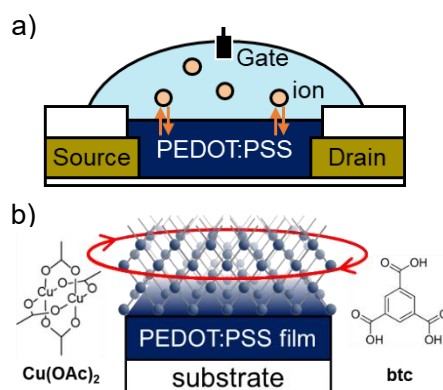


Figure 1 (a) Schematic of OECT, (b) LbL methods on the PEDOT:PSS film.

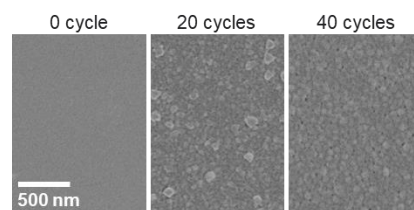


Figure 2 SEM images of the HKUST-1 films on PEDOT:PSS films with different cycles.

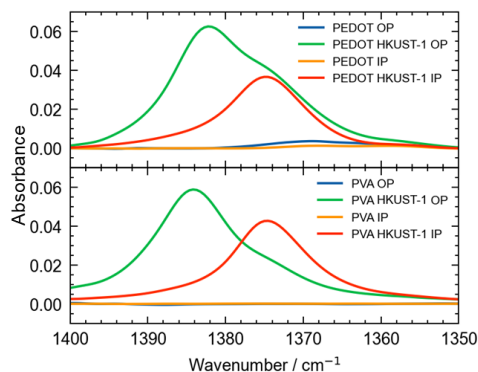


Figure 3 pMAIRS IP and OP spectra of HKUST-1 films deposited on (a) PEDOT:PSS and (b) PVA films.

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.2 評価・基礎物性

[16p-B6-1~23] 12.2 評価・基礎物性

[16p-B6-1]

GDMに現れる移動度の電場依存性を支配する空間相関

○大野 玲¹、新田 武父³、半那 純一²、飯野 裕明² (1.新居浜高専、2.東工大、3.東京高専)

[16p-B6-2]

ジメシチルポリルエチニルアントラセン誘導体非晶質膜が示す電子移動度の温度依存性

○三柴 健太郎^{1,3}、永田 晃基¹、田中 裕也²、飯野 裕明³ (1.都産技研、2.東工大化生研、3.東工大未来研)

[16p-B6-3]

原子スイッチナノ粒子ネットワークの電氣的機能モデリング

○宇佐美 雄生^{1,2}、Dang Thien Tan¹、田中 啓文^{1,2} (1.九工大院生命体工、2.九工大Neumorphセンター)

[16p-B6-4]

P3HT及びP3HT複合体ネットワークの電気特性

○樋口 歩高¹、三坂 朝基¹、大山 浩¹、松本 卓也¹ (1.阪大院理)

[16p-B6-5]

PEDOT/PSSナノグレインネットワークの電気特性

○(M2)西村 優汰¹、大山 浩¹、松本 卓也¹ (1.阪大院理)

[16p-B6-6]

金微粒子架橋による共鳴トンネル神経型デバイスの構築と特性

○(M1)若松 慈久¹、松尾 将矢¹、大山 浩¹、松本 卓也¹ (1.阪大院理)

[16p-B6-7]

Enhancing Computational Efficiency and Functionality in oriented RR-P3HT thin films

○(PC)Moulika Desu^{1,2}、Usami Yuki^{1,2}、Hirofumi Tanaka^{1,2} (1.Neuromorph Center, 2.LSSE,Kyutech)

[16p-B6-8]

ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)を用いたリザバー演算素子の配向性と演算性能の関係に関する研究

○(DC)中岡 佑輔¹、デス モウリカ¹、宇佐美 雄生^{1,2}、田中 啓文^{1,2} (1.九工大生命体工、2.九工大Neumorphセンター)

[16p-B6-9]

Nonlinear Electrical Conduction in Au Adsorbed PCBM for Neuromorphic Physical Computing

○Dong Han¹、Takashi Yamada¹、Tomoki Misaka¹、Hiroshi Ohoyama¹、Takuya Matsumoto¹ (1.Osaka Univ.)

[16p-B6-10]

Two-dimensional chiral recognition of thiaheterohelicene derivatives using molecular dynamics simulation.

○Changqing Ye¹、Takuma Hattori¹、Yuji Hamamoto¹、Pawel Krukowski²、Akira Saito¹、Hideji Osuga³、Yoshitada Morikawa¹、Yuji Kuwahara¹ (1.Osaka Univ., 2.Univ. of Lodz, 3.Wakayama)

Univ.)

[16p-B6-11]

位相分離ケルビンプローブ法による液体の分極特性の評価

○(M2)地引 遥人¹、鈴木 斗¹、大原 正裕¹、石井 久夫^{1,2,3} (1.千葉大融合、2.千葉大先進、3.千葉大MCRC)

[16p-B6-12]

高真空ケルビンプローブと熱平衡モデルシミュレーションを用いたPTCDAのギャップ内準位測定

○(M2)古川 侑生¹、吉田 弘幸^{1,2} (1.千葉大院工、2.千葉大MCRC)

[16p-B6-13]

カルバゾール dendrimer 蒸着膜の自発的配向分極

中尾 晃平¹、角町 駿太²、久村 絵理¹、安達 千波矢²、中野谷 一²、○アルブレヒト 建¹ (1.九大先導研、2.九大OPERA)

[16p-B6-14]

エチレングリコール添加したpoly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)の電気的特性

○(D)下川 大地¹、古川 行夫¹、朝野 剛² (1.早大院・先進理工、2.ENEOS株式会社)

[16p-B6-15]

ピラーアレイ型プラズモニクチップにおける蛍光増強の構造依存性

下坂 凌丘¹、○名和 靖矩¹、田和 圭子¹ (1.関西学院大 院理工)

[16p-B6-16]

DNTT薄膜相の結晶構造解析

○塩谷 暢貴¹、長谷川 健¹ (1.京大化研)

[16p-B6-17]

Probing Exciton Delocalization in n-Type Organic Semiconductor Perylenetetracarboxylic Diimide Using Stark Spectroscopy

○(D)Md Bulu Rahman¹, Toshifumi Iimori¹ (1.Muroran Tech.)

[16p-B6-18]

テnder-X線吸収分光による高分子電解質膜の電子状態解析

○(PC)倉橋 直也¹、菅 大暉² (1.分子研、2.高輝度光科学研究センター)

[16p-B6-19]

Spiro-OMeTADに対するイオン変調ラジカルドーピングによる仕事関数と電子準位の同時制御について

川島 雅哉¹、Tiankai Tiankai²、Wang Feng²、Gao Feng²、Fahlman Matz²、○吉田 弘幸^{1,3} (1.千葉大院工、2.リンショープینگ大学、3.千葉大MCRC)

[16p-B6-20]

角度分解低エネルギー逆光電子分光法によるグラファイト上の有機半導体薄膜の鏡像準位エネルギーバンド構造

○(M1)大西 智子¹、吉田 弘幸^{1,2} (1.千葉大院工、2.千葉大MCRC)

[16p-B6-21]

熱刺激電流の可視化解析によるポリフッ化ビニリデンの緩和過程の検討

○吉田 福蔵¹、上田 珠未²、大西 政宏²、森内(川上) 隆代² (1.大阪工大教育センター、2.大阪工大工)

[16p-B6-22]

熱活性化遅延蛍光材料における分子の過渡的構造の観測

○(M2)塩谷 海斗¹、高田 亜美²、西郷 将生²、五十幡 康弘³、宮田 潔志²、木幡 真太郎⁴、齋田 友梨¹、鈴木 弘朗⁵、石川 忠彦⁶、桑原 真人⁷、山田 洋一¹、林 靖彦⁵、腰原 伸也⁶、後藤 仁志³、中野谷 一⁴、恩田 健²、安達 千波矢⁴、羽田 真毅¹ (1.筑波大数理、2.九大理、3.豊橋技科大、4.九大OPERA、5.岡大自然、6.東工大理、7.名大工)

[16p-B6-23]

角度分解低エネルギー逆光電子分光法による導電性ポリマーPBTTTの伝導帯エネルギーバンド構造測定

○駿河 太一¹、伊藤 駿一郎²、竹延 大志²、吉田 弘幸^{1,3} (1.千葉大院工、2.名大院工、3.千葉大MCRC)

GDM に現れる移動度の電場依存性と空間相関

Spatial Correlations Controlling of Field Dependence of Mobility

新居浜高専¹, 東京高専², 東工大³, [○]大野 玲¹, 新田 武父², 半那 純一³, 飯野 裕明³

NCT Niihama Col.¹, NCT Tokyo Col.², Tokyo Tech,

[○]Akira Ohno¹, Takenori Nitta, Jun-ichi Hanna, Hiroaki Iino²

E-mail: a.ohno@niihama.kosen-ac.jp

【背景と目的】アモルファス有機半導体などの電荷輸送は Gaussian Disorder Model (GDM) によって移動度の特異な電場・温度依存性の特性が解析されてきた[1]。当初のモデルではエネルギー及び分子配置の Gaussian disorder により電場依存性も温度依存性も両方説明ができるとされたが、後に電場依存性はディスオーダーと無関係ではないが、空間相関によるものとして解釈され、GDM を改良した Correlated Disorder Model (CDM)が提案された。[2]

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{c\sigma_T}{kT} \right)^2 \right] \exp \left[\left\{ C_0 \left(\frac{\sigma_d}{kT} \right)^{3/2} - \Gamma \right\} \sqrt{\frac{eaE}{\sigma_d}} \right] \quad (1)$$

ここで $\sigma_T^2 = \sigma_{vdW}^2 + \sigma_d^2$ であり、エネルギーのディスオーダーのトータル σ_T はキャリア-誘起双極子相互作用などによる van der Waals のディスオーダー σ_{vdW} とキャリア-永久双極子相互作用などによる双極子ディスオーダー σ_d の寄与を合わせたもので、一方、誘起双極子には空間相関がなく、電場依存性には σ_d のみ用いられた。

しかし永久双極子のみが空間相関を有するとすると、永久双極子のない系での移動度の電場依存性に説明がつかない。そこで誘起双極子相互作用について、ディスオーダーが小さい系を想定して一軸方向にのみ並進の秩序パラメータを導入し、キャリア-誘起双極子相互作用による空間相関のあるディスオーダーを我々が昨年度開発した方法[3]で作成し、Disorder Model を実施してキャリア-誘起双極子相互作用の空間相関への寄与を検討した。

【結果と考察】簡単のため分子の分極率は等方的であるとして $\alpha=10\text{\AA}^3$ とし、層に垂直な方向のみ並進の秩序パラメータ $\beta=0.6$ として相関のあるディスオーダーを導入した。この時の CDM による移動度の電場依存性を Figure (b)に示した。エネルギーのディスオーダーは $\sigma_{vdW}=93\text{meV}$ となった。(a)に比較のため同様のディスオーダーで相関のない GDM の場合の電場依存性を示す。(d)に示すように GDM では高電場領域では大きな電場依存性が現れるものの低電場領域で電場依存性は消滅する。CDM において電場依存性は小さいものの、低電場領域まで電場依存性が維持されている。したがってキャリア-誘起双極子相互作用についての空間相関は GDM における電場依存性を十分に示すものであることがわかった。発表では秩序性が本シミュレーションのテストケースとしてスメクティック液晶 Ph-BTBT-4S3 の TOF 法により測定した移動度の電場依存性と比較し、キャリア-誘起双極子の相互作用の寄与を議論する。

references

- [1] L. B. Shein, J. Phys Chem. C, 115, 6939 (2011).
- [2] S.V. Novikov *et al*, Phys. Rev. Lett., 16, 4472 (1998).
- [3] 大野玲, 半那純一, 飯野裕明, 応用物理学会春季学術講演会 23p-1BB-16 (2024).

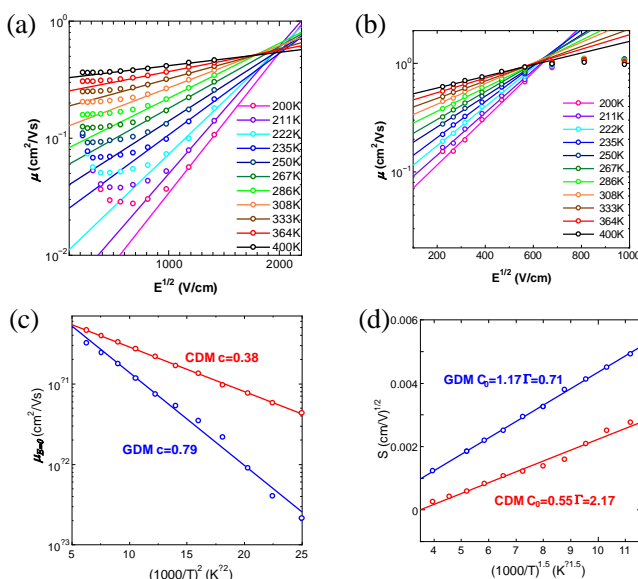


Figure (a), (b) Filed dependence of mobility in GDM and CDM based on carrier-induced dipole. (c) Temperature dependence of zero field mobility (d) Temperature dependence of slope of Poole Frenkel characteristic.

ジメシチルボリルエチニルアントラセン誘導体非晶質膜が示す 電子移動度の温度依存性

Temperature Dependence of Electron Mobility in an Amorphous Film of a Dimesitylborylethynylantracene Derivative

都産技研¹, 東工大化生研², 東工大未来研³ ○三柴健太郎^{1,3}, 永田晃基¹, 田中裕也², 飯野裕明³

TIRI.¹, CLS. Tokyo Tech², FIRST. Tokyo Tech³ ○Kentaro Mishiba^{1,3}, Kohki Nagata¹,

Yuya Tanaka², Hiroaki Iino³

E-mail: mishiba.kentaro@iri-tokyo.jp

電子欠乏な3配位ホウ素原子を π 共役系に含む有機ホウ素化合物は高い電子受容性を示す。そのため、この性質を活かした電子輸送材料への応用が期待されている。その中で当グループでは独自の有機ホウ素化合物”ジメシチルボリルエチニルアントラセン誘導体”に注目し、材料応用に取り組んできた。¹⁾ 特に、アントラセン骨格 10 位にフェニル基(Ph)を導入した誘導体 **1A10Ph** は、その非晶質膜においてアモルファス系材料としてトップクラスの電子移動度 $\mu(E=0) \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を大気雰囲気下で示すことが示されている。²⁾ 本研究では、**1A10Ph** について電子移動度の温度依存性をタイムオブフライト(TOF)法により評価し、当該材料の示す高電子移動度の起源を理論的に解析しようと試みた。

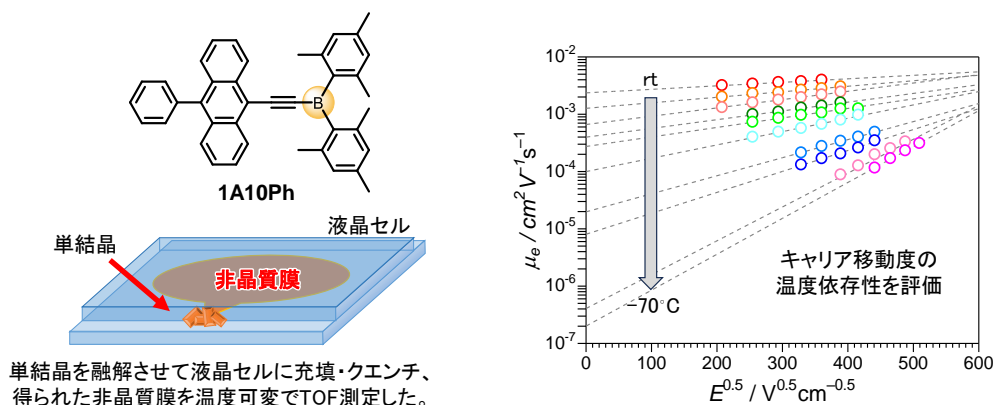


Figure 1. ジメシチルボリルエチニルアントラセン誘導体**1A10Ph**の電子移動度-温度依存性評価の概要

1A10Ph の非晶質膜はグローブボックス中で単結晶を加熱・融解させたものをサンドイッチ型セル構造(厚さ : $\sim 4.5 \mu\text{m}$, 電極 : ITO)に毛細管現象で注入し、急冷させることで調製した。急冷後の非晶質膜は真空雰囲気下、クライオスタットで室温から -70°C まで温度を変化させ、窒素パルスレーザー(337 nm)を励起光源とした TOF 評価装置で各温度における電子の走行時間を見積もった。測定した電子走行時間は低温域になるほど長くなり、強い温度依存性を示した。当日の発表では電子移動度の温度依存性をディソオーダーモデルで解析した結果について議論する。

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 JP22K05074 の助成を受けたものである。

【参考】1) K. Mishiba, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 5432. 2) 三柴健太郎, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-1BB-17

原子スイッチナノ粒子ネットワークの電氣的機能モデリング

Modelling electrical functions of atomic switch nanoparticle network

宇佐美 雄生^{1,2}、Dang Thien Tan¹、田中 啓文^{1,2} (1.九工大院生命体工、2.九工大 Neumorph センター)

Yuki Usami^{1,2}, Dang Thien Tan¹, Hirofumi Tanaka^{1,2} (1. Kyushu Inst. Tech. LSSE, 2. Kyushu Inst. Tech. Neumorph Center)

E-mail: usami@brain.kyutech.ac.jp

[序] 近年、脳機能の動作原理をナノ材料ランダムネットワークの電荷移動を用いて模倣し、効率的な演算処理を行うシステムが注目されている。種々の材料を用いて非線形電気特性を発現させることで演算機能を発揮することが明らかになってきた一方で[1]、ランダムネットワーク構造の演算機能への寄与は自明ではない。近年、原子スイッチナノワイヤネットワーク系において、グラフ表現を用いてランダムネットをモデル化し、実際の材料と同様のパルス電圧応答が得られた[2]。本研究では、ランダムネットの演算機能のシミュレーションに向けた取り組みとして、これまで我々が実デバイスで検討してきた原子スイッチナノ粒子ネットワーク系にグラフ表現を適用し、パルス電圧応答性やランダムネットの経路依存性、ナノワイヤ系との差異について検討したので報告する。

[実験] ナノ粒子ネットワークのグラフ表現およびパルス電圧印加のシミュレーションは、既報のナノワイヤのグラフ表現を参考に Python を用いて行った。グラフ表現におけるノードをナノ粒子、エッジを接触ナノ粒子間の電位差で生じる架橋フィラメントとし、ナノ粒子ネットワークの接続状態をモデル化した。ナノ粒子のサイズは材料評価で得られた数値(直径 $38 \pm 16 \text{ nm}$ の円)を用い、 $1 \mu\text{m}$ 四方の空間にランダムに分散させネットワークを表現した。電圧印加のシミュレーションに関しては、特定のナノ粒子にソースおよびグラウンド電極を接続し、パルス電圧を印加して電位差を発生させ、時間発展によるナノ粒子間のコンダクタンス変化[3]を捉えることでパルス電圧の過渡応答をシミュレーションした。

[結果と考察] 図1に1500個のナノ粒子を分散させたネットワークのグラフ表現を示す。赤丸がナノ粒子、青線が架橋フィラメントを有するナノ粒子間を結合している。ほぼ全てのナノ粒子が電氣的に接続されており、クラスタ化していることがわかる。距離約 $1 \mu\text{m}$ のナノ粒子間に10Vのパルス電圧を印加した際のコンダクタンス変化を図2に示す。パルス時間を長くすることでコンダクタンス変化が増大し、ランダムネットの電氣的経路が強化された。距離がほぼ同等の異なるナノ粒子間に電極を接続したところ、異なる過渡応答、コンダクタンス変化が得られ、ランダムネットの経路に依存して電氣的な応答性が変化することを示した。ナノワイヤ系とナノ粒子系のネットワークの接続性を比較したところ、ナノ粒子系ではより少ない数でネットワーク全体がクラスタ化され、一粒子当たりの他の粒子との接続数も多いことから、ナノ粒子系の方がより複雑なネットワークを構築することが明らかになった。講演では実デバイスの応答性と比較し、本モデリングの有用性について議論する。Refs: [1] Y. Usami et al., *Adv. Mater.* **33**, 2102688 (2021). [2] G. Milano et al., *Neural Netw.* **150**, 137 (2022). [3] E. Miranda et al., *IEEE Trans. Nanotechnol.* **19**, 609 (2020).

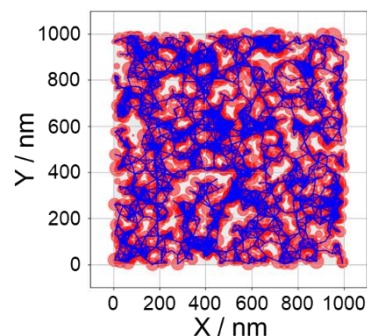


Figure 1 Graph representation of nanoparticle network.

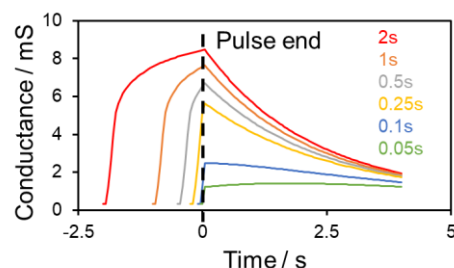


Figure 2 Conductance-time plot with different pulse width of graph-represented nanoparticle network.

P3HT 及び P3HT 複合体ネットワークの電気特性

Electrical properties of P3HT and P3HT composite networks

阪大院理¹, [○](M2) 樋口 歩高¹, 三坂朝基¹, 大山 浩¹, 松本 卓也¹

Osaka Univ.¹, Hodaka Higuchi, Tomoki Misaka, Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹

E-mail: higuchih23@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序論】ニューラルネットワークの一種であるリザバーコンピューティング(RC)は、リザバー層で行われる演算を物理現象に置換することができ、物質の乱雑さを活かすことが可能である[1]。このような系は物理リザバーと呼ばれ、RC 計算のためにはリザバー層に多様な非線形応答が必要となる。ドナー型高分子であるポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(P3HT)(Fig.1)とアクセプター型分子であるフェニル C61 酪酸メチルエステル(PCBM)(Fig.2)の組み合わせは、有機薄膜太陽電池に利用されている。P3HT と PCBM のドメインが不均一に存在するため、混合比やアニール処理時間、ドーピングなどの条件によって電気伝導度が変わることが知られている[2][3]。我々はこのような多彩な電気特性変化を利用して物理リザバーへの展開が可能であると考えた。本研究では P3HT 複合体を用いて多様な非線形電気特性を得ることを目的とし、P3HT 複合体膜の電気伝導測定と RC デバイスへの展開を検討した。

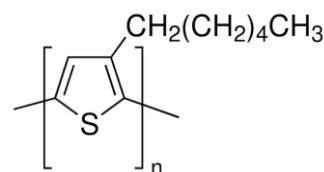


Fig.1 Molecular structure of P3HT

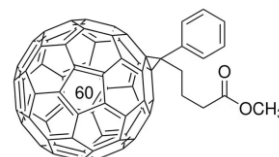


Fig.2 Molecular structure of PCBM

【実験】混合溶液(重量比 P3HT/PCBM=1:1)10μL を滴下し、スピコート法(2000rpm, 60s)により成膜した。その上から、幅 30μm の金電極(Fig.3)を蒸着した。10⁻⁴ Pa の高真空環境下かつ遮光条件下で、1 入力端子-1 出力端子の構成で、電気伝導測定を行った。

【結果と考察】I-V 測定の結果を Fig.4 に示す。電極の組み合わせを変えることで Fig.4(a)(b)に示す多様な非線形電気特性が得られた。これは混合膜内の P3HT や PCBM、ドーパントの不均一性が原因であると考えられる。このような多様な電気特性は物理リザバーへ有用である。

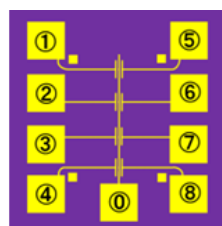


Fig.3 8+1 electrode

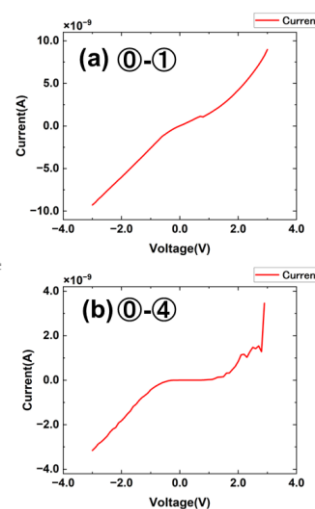


Fig.4 I-V curve of P3HT-PCBM blend film

本発表では、成膜条件を変えた時の電気特性についても議論する。

【参考文献】 [1] G. Tanaka et al., Neural Networks, 115, 100 (2019).

[2] A.M. Al-Harthi, et al., Opt. Mater., 124 (2022), 112009

[3] L. Jhamba et al., Opt Quantum Electron, (2020), 52:403

PEDOT/PSS ナノグレインネットワークの電気特性

Electrical properties of PEDOT/PSS nano-grain network

阪大院理¹ [○](M2)西村 優汰¹, 大山 浩¹, 松本 卓也¹

Osaka Univ.¹, [○]Yuta Nishimura¹, Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹

E-mail: nishimuray22@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】 近年、材料の乱雑さを活かしたニューロモルフィックネットワーク型デバイスが注目されている。ニューロモルフィックデバイスを開発するためには、デバイス内に非線形応答性が必要である。ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)は絶縁性の PSS に導電性の PEDOT のコアが覆われたようなグレイン構造を形成することが知られており、ニューラルネットワーク型の構造を本質的に有していると期待できる。我々はこれまでにナノギャップ電極上に PEDOT/PSS 薄膜を形成することで非線形応答を得ることに成功している[1]。しかし、非線形性が弱く、電流量も小さいことから、情報処理への応用には不十分であった。本発表では、エチレングリコール (EG) の添加によるグレインサイズの増大を試みた[2]。PEDOT/PSS のグレインサイズを変化させることで、電子ホッピングの回数やグレイン内部の導電性を調整し、情報処理応用への最適化が可能であることを報告する。

【実験】 EB リソグラフィー法を用いて、多入力-多出力のナノギャップ電極の作成を行った。PEDOT/PSS に EG を加えることで PEDOT/PSS のグレインサイズを変化させた(Fig.1)。これらの PEDOT/PSS 水溶液を極少量($3 \times 10^{-5}\%$, 500 pL)電極ギャップパターン上に滴下・乾燥し成膜した。 10^{-5} Pa の真空下で、このデバイスの電気伝導特性を測定した。

【結果と考察】 作成したデバイスにおける 1 入力-1 出力の I-V 測定の結果を Fig.2 に示す。グレインサイズを変えることで、非線形応答を維持しながらより大きな電流値を持つ応答を得られた。これはグレインサイズが大きくなることで電子ホッピングの回数が減り、またグレイン内部の結晶性が向上したためであると考えられる。これらの出力を用いて、波形生成学習を試みたところ、Fig.3 に示したように EG 添加後において添加前より高い精度を得られた。現在 EG の添加量を調整することで幅広いグレインサイズにおける電気特性の測定を試みている。

【引用文献】 [1] 西村ら, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-D903-15, (2023).

[2] T. Takano et al., *Macromolecules* **45**, 3859-3865 (2012).

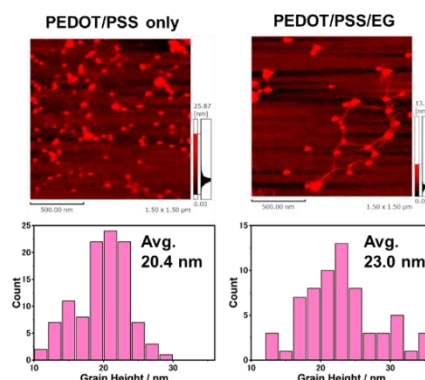


Fig.1 AFM image and grain heights of PEDOT/PSS and PEDOT/PSS/EG

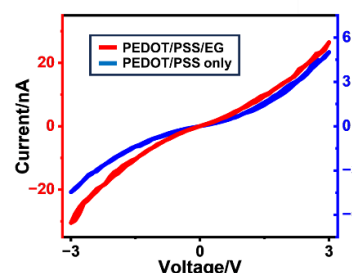


Fig.2 I-V curves of PEDOT/PSS and PEDOT/PSS/EG

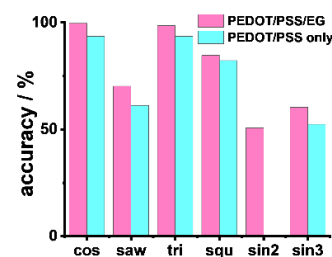


Fig.3 The accuracies of waveform generation task

金微粒子架橋による共鳴トンネル神経型デバイスの構築と特性 Construction and Characteristics of Resonant Tunneling Neuromorphic Devices by Cross-linking AuNP

阪大院理 ○(M1) 若松慈久, 松尾将矢, 大山浩, 松本卓也

Osaka Univ. °Yoshihisa Wakamatsu, Masaya Matsuo, Hiroshi Ohyama, and Takuya Matsumoto

E-mail: wakamatsuy23@chem.osaka-u.ac.jp

ニューラルネットワークの一種であるリザーバーコンピューティング(RC)のうち、リザーバー層で行われる演算を物理現象に置換したものは物理リザーバーと呼ばれ、近年注目を集めている。リザーバー層には信号を非線形変換するノード間でのネットワーク構造が必要で、分子を用いたネットワーク構造を用いることで、分子の特性を生かした非線形特性の発現が期待されている。我々はこれまでに、6-アミノ-1-ヘキサンチオール(6-AHT)単分子膜を形成したナノギャップ金電極上に Ru 錯体分子 N719 の分子膜を積層させ、金微粒子(AuNP)で架橋した Au/6-AHT/N719/AuNP 接合の電気測定を行ってきた。この系では明確な閾値を有する非線形な I-V カーブ得られている[1,2]。

本研究ではこれまでの成果を拡張し、計 16 個の電極パッドを有する十字型のナノギャップネットワークアレイ (Fig 2.) 上に多数の Au/6-AHT/N719/AuNP 接合を形成して、分子ネットワークデバイスの構成を試みた。このようなデバイスの作製には、アレイ上に金微粒子を十分に分散させるため、インクジェットによる多数回の水溶液滴下が必要となるので、電極上の分子膜が破壊される懸念があった。

エタノール中で電極上に 6-AHT と N719 の 2 層膜を形成した後、粒径 150 nm、クエン酸被膜 AuNP の水分散液をインクジェット装置で滴下し、水でリンスして Au/6-AHT/N719/AuNP 接合を作成した。この接合の Ru 錯体分子の安定性を調べるために行った X 線光電子分光測定(XPS)の結果を Fig 1 に示す。AuNP 水分散液滴下と水によるリンスによって分子膜が壊れないことが分かった。このデバイスは電極ごとに多様な非線形 I-V 特性を示し、物理リザーバー計算に有効であることが分かった。

[1] S. Nishijima et al., *Nanotechnology*, **29** 245205 (2018).

[2] Y. Otsuka et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2019) DOI:10.1021/acsami.9b05569

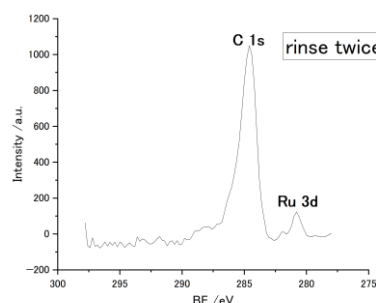


Fig 1. 水リンス後の XPS スペクトル

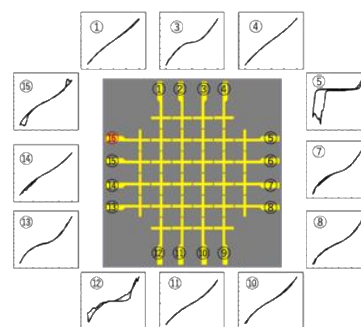


Fig 2. 十字型電極と多様な非線形 I-V 特性

Enhancing Computational Efficiency and Functionality in oriented RR-P3HT thin films

Moulika Desu^{1,2}, Yuki Usami^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,2}

1 Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology
2-4 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu, 808-0196, Japan

2 Research Center for Neuromorphic AI Hardware, Kyushu Institute of Technology
2-4 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu, 808-0196, Japan

Introduction: The growing interest in organic memory devices stems from their simple processing, mechanical flexibility, tunable properties through structural engineering, and cost-effective deposition techniques for the active semiconducting layer. Enhancing the performance of conjugated polymers (CPs) in these devices requires meticulous control over molecular orientation in thin films. We employed the Floating Film Transfer Method (FTM) to achieve this. FTM enables multi-layer casting of solution-processed polymer thin films without compromising the substrate's existing layers. Specifically, we used regio-regular poly(3-hexylthiophene) (RR-P3HT) to fabricate oriented thin films by FTM for its fast-switching behavior and non-volatility, making it ideal for memory devices.

Results and discussion: Figure 1(a) illustrates absorption spectra of oriented thin films generated via FTM, where polymer orientation, influenced by concentration, liquid substrate viscosity, and temperature, reached optimal conditions at 3% (W/V) polymer solution, EG:GL ratio of 3:1, and 55°C, resulting in a highest dichroic ratio (Absorption ratio (A_{\parallel}/A_{\perp})) of 4.6. Out-of-plane and in-plane XRD analyses in Fig 1(b) reveal high crystallinity in FTM-processed 40-layer thin films.[1].it is evident that even upon 40 layer (multi layered) it is maintained edge-on orientation without hindering the underlying layer. To know how the multi layered device facilitates reservoir computing,

we performed waveform production using linear regression as a benchmark task to validate our device's capabilities. The experiments were conducted with a constant 8Vpp input voltage in parallel and perpendicular electrical output configurations for single and multi-layered devices. Fig 1 (c) and (d) represent the waveform generation results of single and multi-layered devices, indicating accuracy in the parallel and perpendicular configuration. From the results, we can say that the parallel configuration of multi-layered devices showed better performance than perpendicular configuration of multi-layered devices and single-layered devices. This performance difference can be attributed to the enhanced planar charge transport, which includes both in-plane and out-of-plane charge movement in a parallel configuration without disrupting the properties of the underlying layer. This ensures that subsequent thin films do not hinder the characteristics of the underlying films, highlighting their potential for advanced computing systems.

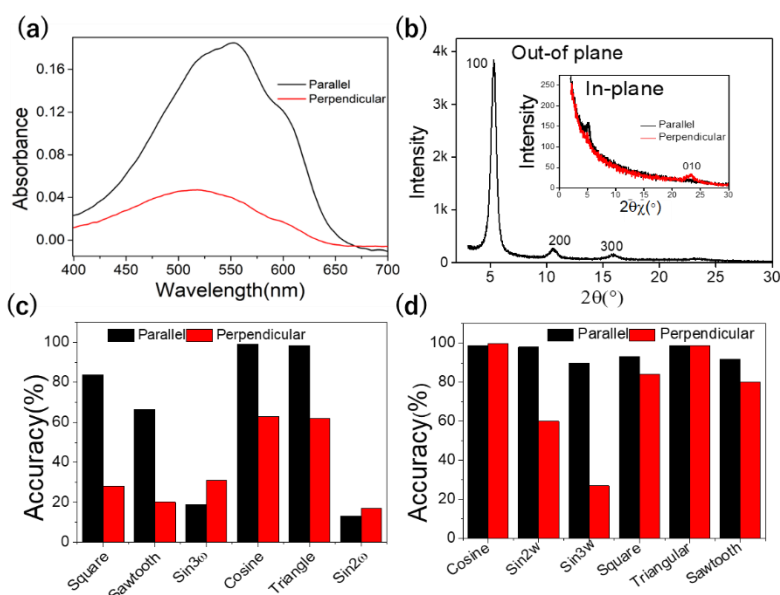


Fig 1(a): Polarized absorption spectra (b) Out-of-plane and In-plane XRD (inset) for 40 layers FTM processed thin films. (c)&(d) Waveform generation task of single and multi-layered devices in parallel and perpendicular configuration respectively.

This performance difference can be attributed to the enhanced planar charge transport, which includes both in-plane and out-of-plane charge movement in a parallel configuration without disrupting the properties of the underlying layer. This ensures that subsequent thin films do not hinder the characteristics of the underlying films, highlighting their potential for advanced computing systems.

Ref:[1] A.S.M. Tripathi et.al. Org. Electron. 65 (2019) 1–7.

ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)を用いたリザーバ演算素子の配向性と演算性能に関する研究

A Study of Reservoir Computing Performance by Orientation Dependence of Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Thin Films

九工大生命体工¹, 九工大 Neumorph センター²中岡 佑輔¹, Moulika Desu¹, 宇佐美 雄生^{1,2}, 田中 啓文^{1,2}

LSSE, Kyushu Inst. Tech.¹, Neumorph Center, Kyushu Inst. Tech.²

[○]Yusuke Nakaoka¹, Moulika Desu¹, Yuki Usami^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,2}

E-mail: tanaka@brain.kyutech.jp

【緒言】 リザーバ演算は再帰型ニューラルネットワーク (RNN) モデルの軽量版であり、中間層を非線形ノードのランダムネットワークに置き換えることで、中間層の重みが固定できるため低消費電力なモデルとして知られている[1]。この中間層を、非線形特性を有する材料に置換し作製した素子をマテリアルリザーバ素子と呼び、本研究ではマテリアルリザーバ素子のリザーバ部分にポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル) (P3HT) を用いた。P3HT は光応答性材料であり、配向性により応答特性が異なる。本稿では、マテリアルリザーバ素子としての配向性および光照射と演算性能の関係を調べた。

【結果と考察】 P3HT の薄膜作製には浮遊薄膜転写法 (FTM) およびスピンコート法を用いた[2]。XRD 分析結果 (図1) からスピンコート膜と FTM 膜の両方に基板に対して (100) のピークが観測された。さらに、FTM 膜では (200) および (300) のピークも得られた。これは、FTM 膜が基板に対してほぼ垂直に配向するエッジオン配向であることを示す。図2に非線形時系列予測タスクである NARMA2 タスクの結果を示す。ここでは、正規化平均二乗誤差 (NMSE) を用いて評価した。この結果から、FTM 膜の方がスピンコート膜より予測精度が高く、さらに光照射により精度が向上した。以上の結果、FTM で作製された P3HT 膜はマテリアルリザーバ素子として有用であり、光照射による性能向上が期待できる。

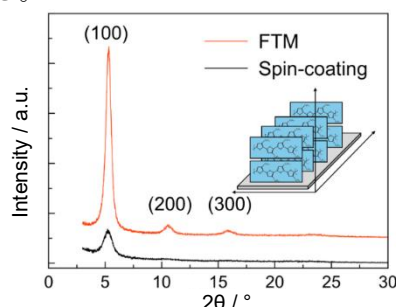


図1 FTM膜とスピンコート膜の out-of-plane XRD 測定結果

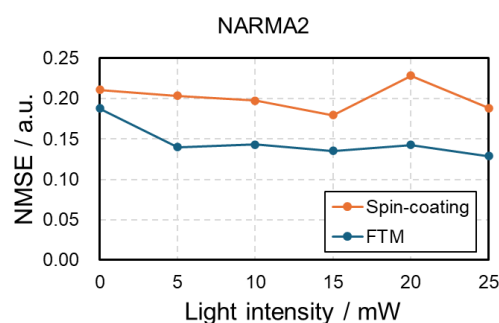


図2 FTM膜とスピンコート膜の NARMA タスク結果

[参考文献]

- [1] H. Jaeger, GMD Tech. Rep. 148, 13 (2001).
- [2] A. S. M. Tripathi et al., Appl. Phys. Lett. 112, 123301 (2018).

Nonlinear Electrical Conduction in Au Adsorbed PCBM for Neuromorphic Physical Computing

Osaka Univ.¹, ○ (D) Dong Han¹, Takashi Yamada¹, Tomoki Misaka¹, Hiroshi Ohoyama¹,
Takuya Matsumoto¹

Email: hand21@chem.sci.osaka-u.ac.jp

Recently, Artificial Neural Network that mimics the function of the human brain is becoming popular. Nonlinear classification has been demonstrated by using a system with a diluted doping in silicon.^[1] The nonlinearity of hopping conduction through a network of inhomogeneous in-gap states generated by boron doping is clarified. However, the nonlinear properties emerged only at low temperatures, and these devices are desired to work at room temperature for future applications. An organic molecular system with an appropriate dopant must become one of the possible candidates as a nonlinear network system working at room temperature. Here, we propose a PCBM ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) /Au molecule system as a such system.

As shown in Fig.1, it was found that the nonlinear I-V characteristic was occurred at room temperature in the PCBM /Au molecule system by using nano size gap electrode. It is a promising property for the next step application for Neuromorphic physical Computing. Thus, we made comparison about nonlinear I-V characteristic in two different structures of PCBM due to different conductivity property, in order to find the suitable condition. Because the relevant high current and nonlinearity are necessary for the application of the molecule device.

Then, as shown in the Fig.2, the V-t measurement was finished for Waveform generation task. It could be found that, the output current showed nonlinearity. In the meantime, the phase shift was occurred in the V-t curves, which means that the device has the potential ability for the next stage application of neuromorphic physical computing.

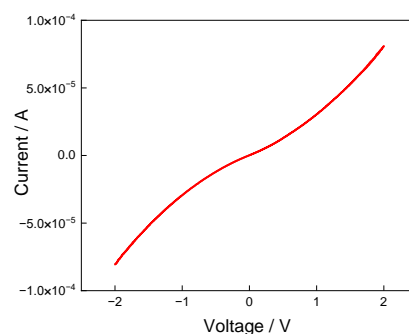


Fig.1. The nonlinear I-V characteristic

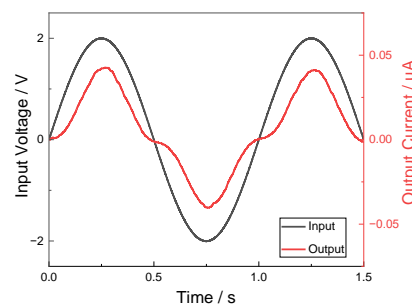


Fig.2. The V-t measurement result

[1] T. Chen, et al., Nature **577**, 341 (2020).

Two-dimensional chiral recognition of thiaheterohelicene derivatives using molecular dynamics simulation.

Grad. School of Eng. Osaka Univ.¹, Faculty of Phys. and Appl. Inform. Univ. of Lodz², Eng. Faculty
of Systems Eng. Wakayama Univ.³, °Changqing Ye¹, Takuma Hattori¹, Yuji Hamamoto¹, Pawel
Krukowski², Akira Saito¹, Hideji Osuga³, Yoshitada Morikawa¹, Yuji Kuwahara¹
E-mail: yechangqing@ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp

Chirality is one of the prevalent properties in nature. Helicene is one of the ideal model systems to study chiral recognition mechanism because of its simple helical structure, and has been extensively investigated using scanning tunneling microscopy (STM) with molecular resolution^[1]. In general, racemic and enantiopure molecules tend to form different ordered structures on surface. For instance, racemic carbo[7]helicene molecules form heterochiral zig-zagged chains, while the enantiopure ones form triplet patterns on the Ag(111) surface^[2]. Interestingly, we observed both racemic and (*M*)-type 2,13-bis(hydroxymethyl)-[7]thiaheterohelicene ([7]TH-diol, fig.1) to form similar self-assembled zig-zagged chains on the Au(111) surface using STM^[3]. However, determining the orientation of molecules in the chains, as well as the growth process through experimental studies are still open in debate. Thus far, we have evaluated the interactions among [7]thiaheterohelicene ([7]TH) using molecular dynamics (MD) simulation, and elucidated the growth process of its self-assembled structures^[4]. In this study, in order to clarify the origin of the similar chain structures, we investigated the aggregation behaviors of [7]TH-diol on the graphene substrate using MD simulation.

First, we analysed the adsorption geometry of [7]TH-diol. It was found that a [7]TH-diol molecule was adsorbed with its terminal rings lying parallel to the surface plane, which was similar to that of [7]TH. Our simulations with two different enantiomers and two (*M*)-type enantiomers showed similar results, that is, both of the enantiomers had face-to-face arrangements. The homochiral dimers became more stable than the heterochiral dimers, owing to the hydrogen bonding between hydroxymethyl groups of the two molecules. As the number of molecules increased, these dimers acted as elementary units and formed into long chains that consistent with the zig-zagged chains observed in STM images. For the racemic molecular arrangements, different enantiomers alternated to form zig-zagged chains caused by the steric effect of their helical skeletons. For enantiopure ones, in contrast, the (*M*)-type [7]TH-diol formed chains with hydrogen bonding between neighboring hydroxymethyl groups of the molecules.

[Reference]

- [1] P. Krukowski, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 2022, **589**, 152860.
- [2] J. Seibel, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 29135–29141.
- [3] S. Chaunchaiyakul, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2015, **119**, 21434–21442.
- [4] C. Ye, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2023, **127**, 43, 21305–21312.

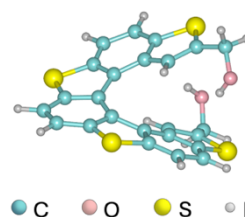


Fig.1 Structure of (*M*)-type [7]TH-diol.

位相分離ケルビンプローブ法による液体の分極特性の評価

Phase-separating Kelvin Probe to Evaluate Polarization Properties of Liquids

千葉大融合¹, 先進², MCRC³, ○(M1)地引 遥人¹, 鈴木 斗¹, 大原 正裕¹, 石井 久夫^{1,2,3}

GSSE¹, CFS², MCRC, °Haruto Jibiki¹, Masato Suzuki¹, Masahiro Ohara¹, Hisao Ishii^{1,2,3}

E-mail: jibikihrt@chiba-u.jp

【序論】ケルビンプローブ(KP)法は、真空中や大気中の固体の仕事関数測定法として広く用いられており、試料基板に対向させた参照電極を振動させることで電界強度を変調させ、流れる変位電流から接触電位差を求める手法である。我々は、この KP 法を液体中に適用し、後述の方法で誘電率を測定することで液体内部のエネルギーダイアグラムを評価する手法を以前の講演会で提案した[1]。KP 法による誘電率測定は、インピーダンス分光(IS)などの他の電気測定と異なり電極電位を変調しないため、界面の電気二重層(EDL)に干渉せず、バルク領域の電界変化を反映する。よって KP 法で求めた誘電率を他の手法と比較することで液体内部のエネルギーダイアグラムを評価していた。しかし、以前の KP 測定系では電気二重層(EDL)の充放電や電気化学反応など変位電流以外の成分も信号電流として検出していた。本報告では、KP 測定における信号電流を電極振動の位相で分離する位相分離KP測定を行い、変位電流成分を抽出して液体の誘電率を得ることで、液体内部のエネルギーダイアグラム評価について再議論する。

【実験】KP 法において、電界強度を E 、対向した電極面積を A 、電極振動の角周波数を ω とすると、検出される電流 I_{KP} は、

$$I_{KP}(t) = \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} A = I_{KP} e^{j\omega t}$$

となる。ここで、液体で満たした試料セルと空

の試料セルの電流比から原理的には液体の比誘電率が得られるはずである。ここで、液体中の KP 測定では変位電流以外の成分も含み、位相ずれを起こしていることを考えて、位相分離 KP 法測定系を構築し、無極性液体 octane と極性液体の octanol の誘電率を測定した。

【結果】octane の誘電率は KP 測定値(1.85)と IS 測定値(1.83)がほとんど一致した。一方で octanol では KP 測定値(1.63)は IS 測定値(9.1)より明らかに小さい値だった。これは octanol における KP 測定では、双極子モーメントや不純物イオンによって形成された EDL によって遮蔽されたバルク領域の電界を反映しているからだと考えられる。KP 測定値と IS 測定値の比がバルク領域と全体の電位ドロップの比に等しいとして液体内部のエネルギーダイアグラムを評価すると、EDL を形成するような極性液体 octane にも、バルク領域に小さくない電位ドロップが生まれることが分かった。

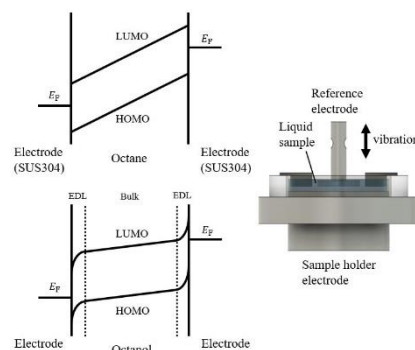


Fig.1 エネルギーダイアグラムと測定系

[1]石井 他, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 10p-Z25-7(2020)

高真空ケルビンプローブと熱平衡モデルシミュレーション を用いた PTCDA のギャップ内準位測定 Gap states of PTCDA measured using high vacuum Kelvin probe and thermal equilibrium simulation

千葉大院工¹, 千葉大 MCRC², °(M2)古川侑生¹, 吉田弘幸^{1,2}
Chiba Univ.^{1,2}, °Yuki Furukawa¹, Hiroyuki Yoshida^{1,2}
E-mail: yuki.furukawa@chiba-u.jp

有機半導体/金属の界面電子準位接続は、デバイスの電荷注入・収集効率を決定することから、重要な研究テーマである。この界面電子準位を決定づけるフェルミ準位の位置やバンドの曲がりなどは、有機半導体のギャップ内準位によって決まる¹。このようなことから、我々は電子輸送性(n型)有機半導体の代表である PTCDA と仕事関数(WF)が1~6 eV と異なる導電性基板上について、PTCDA の膜厚に対する WF をケルビンプローブ法(KP)で精密測定してきた²。本研究では、WF が小さい Cs₂CO₃ の測定を加え、熱平衡モデルに基づくシミュレーション¹によりギャップ内準位の状態密度(DOS)を考察した³。

PTCDA は真空蒸着し、大気にさらさずに KP 測定した。WF の測定精度は 0.01 eV と見積もった。蒸着直後は WF の時間変化が見られたため1~3日放置し安定するのを待った。試料を光照射または大気暴露しても変化がないことから、熱平衡が達成されていると判断した。シミュレーションは、文献3の方法に基づき DOS をガウス関数で近似し、HOMO と LUMO のピーク位置、ガウス関数の幅、フェルミ準位が実験結果と合うよう最適化した。

測定した WF の膜厚依存を Fig.1 に示す。PTCDA の膜厚の増加に伴い、20 nm まではバンドの曲がりを反映して大きく WF が変化した。Cs₂CO₃、Al、Ag、MoO₃ のどれでも最終的には 4.15~4.55 eV とほぼ一定値になった。Fig.1 の実線に示すように、シミュレーションによる WF の膜厚依存は実験結果をよく再現した。パラメータは、全ての基板において HOMO に関係なく、LUMO にのみに依存した。また、フェルミ準位は 4.2~4.5 eV であり、低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)で測定された LUMO 準位 4.11 eV⁴に近い。PTCDA はドーピングしていないにもかかわらず n 型半導体的挙動を示す。シミュレーションから得られた LUMO の DOS を Fig.2 に示す。矢印はシミュレーションから得られた PTCDA のフェルミ準位と実験による LUMO、HOMO のエネルギーを示す。Al 以外で長く裾を引く DOS が確認された。Fig.2 の点線は LEIPS スペクトルを示した。今回決定した DOS は、LEIPS スペクトルでノイズに埋もれたギャップ内準位を明らかにするものである。

謝辞: シミュレーションプログラムは、理化学研究所の中野恭兵博士、千葉大学の大原正裕博士に提供していただきました。

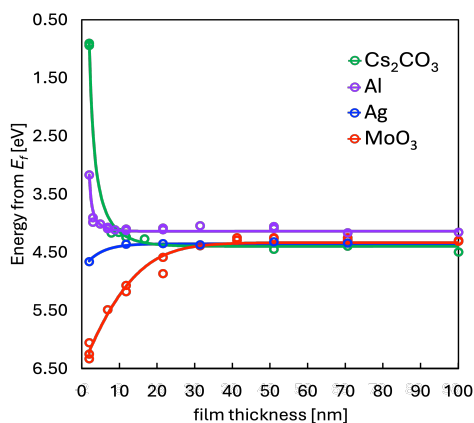


Fig.1. Thickness dependent work function of PTCDA on various substrates. Experimental (circles) and simulated (solid line) results.

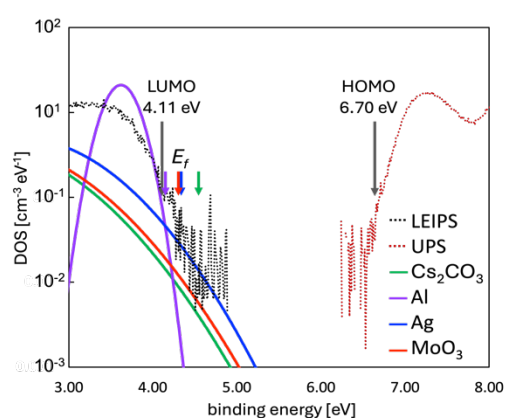


Fig.2. Simulated DOS of PTCDA on four different substrates. Dotted line shows LEIPS and UPS spectrums of PTCDA.

¹ M. Oehzelt, et al. Nat. Commun. **5**, 4174 (2014). ² 古川侑生 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25p-1BC-2(2024). ³ I. Lange, et al. Phys. Rev. Lett. **106**, 216402 (2011). ⁴ H. Yoshida. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **116**, 204 (2015).

カルバゾール dendrimer 蒸着膜の自発的配向分極

Spontaneous orientation polarization of vacuum deposited carbazole dendrimer films

九大先導研¹, 九大 OPERA², 中尾晃平¹, 角町 駿太², 久村絵理¹, 中野谷一², 安達千波矢²,
 °アルブレヒト建¹

IMCE, Kyushu Univ.¹, OPERA, Kyushu Univ.², °Kohei Nakao¹, Shunta Kakumachi², Eri Hisamura²,
 Hajime Nakanotani², Chihaya Adachi², and Ken Albrecht¹

E-mail: albrecht@cm.kyushu-u.ac.jp

有機半導体材料を蒸着した際に分子の双極子モーメント(PDM)が一部配向して膜厚に比例した表面電位が生じる現象が自発的配向分極(SOP)として知られている。SOPの結果として生じる巨大な表面電位(GSP)は有機ELなどのエレクトロニクスデバイス中でも特性に影響を与えていることが議論されており、振動発電素子などに使用可能なエレクトレット材料としても注目されている。SOPを示す分子の設計方法や配向度の制御方法については明らかでない部分も多いが、分子形状、PDMの大きさ、ガラス転移点といったパラメータに加えて、フッ素やホスフィンオキシドのような官能基を有する場合に配向制御が可能であるという報告がある。本研究では樹状に双極子モーメントを持つモノマーを配列できるため、PDMが比較的大きくガラス転移点も高いカルバゾール dendrimer に着目した。カルバゾール dendrimer にフッ素系置換基を導入して蒸着することで SOP に与える影響を調査したので報告する。

G2 及び G3 のカルバゾール dendrimer に対して、内層に CF₃ 基を導入した分子と外層末端をフッ素化した分子を合成し、比較のために無置換の dendrimer も合成した(Fig. 1)。PDM を DFT 計算によって求めたところ全ての分子が最内層の N-Ph 結合と同じ向きに内層に向かって大きな PDM を持ち、外層をフッ素化した FG3Ph では 14.2 D に達した。それぞれを 0.5 Å/s の蒸着速度で ITO 基板上に蒸着し各膜厚での表面電位を測定した(Fig. 2)。全体として dendrimer の世代が大きいくほど正の方向に大きな GSP スロープを示し、G3PhCF3 で最も大きな 103.6 mV/nm となった。CF₃ 基が真空側に配向したと考えられる。一方で FG3Ph は 74.5 mV/nm と大きな値が得られたものの正の値であった。フッ素置換基が真空側に配向したと考えると逆の極性を与えるはずであり、説明が困難である。分子形状から dendrimer の外層を基板方向に向けた方が多点での相互作用が起きやすいといった効果があるものと推測される。PDM やフッ素置換基の位置(有無)だけでなく分子形状が SOP の発現と極性に重要な役割を持っていると考えられる。

謝辞:この研究は、JKA 研究補助事業(オートレース)の補助を受けて実施しました。

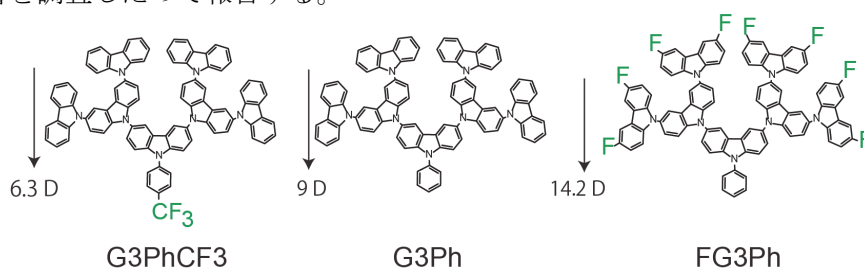


Fig. 1 Chemical structures and permanent dipole moment of studied carbazole dendrimers.

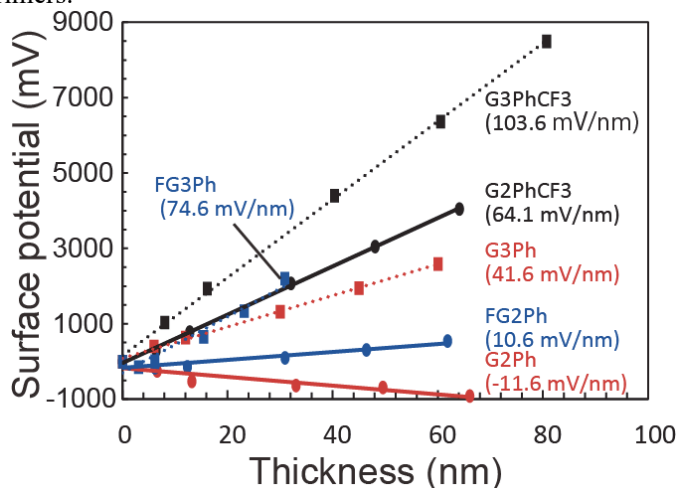


Fig. 2 Thickness dependence of surface potential for carbazole dendrimers.

この研究は、JKA 研究補助事業(オートレース)の補助を受けて実施しました。

エチレングリコール添加した poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate)
(PEDOT:PSS)の電気的特性

Electrical properties of ethylene glycol treated PEDOT:PSS

早大院・先進理工¹, ENEOS 株式会社², ○下川 大地¹, 古川 行夫¹, 朝野 剛²

Waseda Univ.¹, ENEOS Co.² ○Daichi Shimokawa¹, Yukio Furukawa¹, Tsuyoshi Asano²

E-mail: daichishimokawa@fuji.waseda.jp

【背景・目的】導電性高分子 PEDOT:PSS は研究や商業的な観点から最も成功した導電性高分子といえる。PEDOT:PSS の電気伝導率は室温で約 1 S/cm と小さいが、エチレングリコール(EG)などの極性溶媒の添加や硫酸処理により電気伝導率が上昇する。本研究では、電気伝導率 σ およびホール効果の温度依存性を測定し、EG 添加が PEDOT:PSS の電気的性質に与える影響を調べた。

【結果・考察】EG 添加した PEDOT:PSS の換算活性化エネルギー $W = d[\ln\sigma(T)]/d[\ln T]$ と T の log-log プロットを Fig. 1 に示す。傾きが負なので絶縁相であることが分かった[1]。PEDOT:PSS フィルムの σ は室温において 0.994 S/cm であったが、EG 添加を行うと 683 S/cm まで上昇した。 σ の温度依存性を Fig. 2 に示す。20~260 K の電気伝導率を、バンド伝導 $\sigma_B(T)$ とバリアブルレンジホッピング(VRH)伝導 $\sigma_{VRH}(T)$ の和 $\sigma(T) = \sigma_B(T) + \sigma_{VRH}(T) = 1/(aT + \rho_0) + \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/(d+1)}]$ (a : 温度係数, ρ_0 : 残留抵抗, T_0 : 特性温度, d : VRH 伝導の次元)に回帰させたところ、 $d=1$ でフィッティングされた。分割されたバンド伝導と VRH 伝導の温度依存性を Fig. 2 に示す。 σ_B は σ_{VRH} よりもかなり小さく、EG 添加を行うことでバンド伝導が生じたが、バンド伝導の寄与よりも VRH 伝導の向上が σ 上昇の主な原因であることが分かった。一方、硫酸処理による σ の向上は σ_B の増加が原因であり[2], 異なる結果となった。また、ホール効果からキャリアの符号は負であった。これまでの研究からキャリア符号は正であり、異常な結果が観測された。これはアモルファス状態が主である固体構造に起因する可能性が高い。

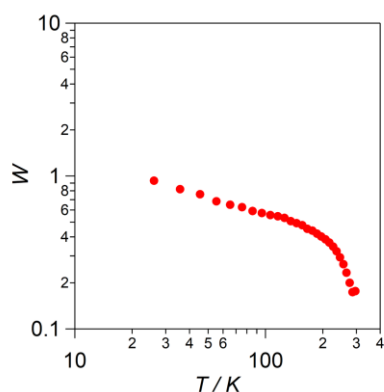


図 1. W as a function of T

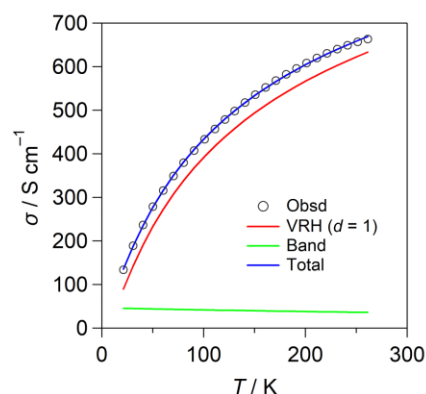


図 2. σ as a function of T

1. M. Ahlskog et al., J. Phys. Condens. Matter, 9 (1997) 4145.

2. 下川大地ら, 日本化学会第 103 春季年会, 2023 年 3 月.

ピラーアレイ型プラズモニックチップにおける蛍光増強の構造依存性

Structural dependency of fluorescence enhancement

in a plasmonic chip with pillar-array structure

関西学院大 院理工¹, 下坂 凌丘¹, 〇名和 靖矩¹, 田和 圭子¹Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin Univ.¹

E-mail: ktawa @kwansei.ac.jp

プラズモニックチップは、ガラス基板上に波長サイズの周期構造を有し、その上を金属薄膜で覆ったチップ型デバイスである。格子結合型表面プラズモン共鳴 (Grating-Coupled Surface Plasmon Resonance, GC-SPR) によって生じる増強電場は、蛍光増強に利用できる。これまでの研究から、蛍光増強においてホールアレイ型の二次元周期構造に比べて、その反転構造であるピラーアレイ型の光学特性が優れていることが示されている。また FDTD シミュレーションにおいて、電場増強度が Duty 比に依存することを確認している。Duty 比は構造周期に対するピラー幅の割合で表される。そこで本研究では、ピラーアレイ型プラズモニックチップを作製し、Duty 比およびピラーの高さを変化させることにより、蛍光増強度の向上を目指す。

ピラーアレイ型構造はナノインプリント法により作製した。Duty 比とピラーの高さは UV-オゾン処理により樹脂表面を分解することで変化させ、RF スパッタ法により Ti、Ag、Ti、SiO₂を成膜した。チップの表面形状は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて評価した。また光学特性は、入射角と反射率の関係を示す SPR スペクトルと、入射角を共鳴角に固定した場合の検出角と蛍光強度の関係を示す表面プラズモン増強蛍光 (Surface Plasmon Field-enhanced Fluorescence, SPF) スペクトルを取得し、評価した。光源として波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを用いて、濃度 16.6 nM の Cy5-streptavidin を計測した。

図 1(a), (b)に取得したピラーアレイ型構造の AFM 像を示す。UV-オゾン処理により、プラズモニックチップの Duty 比は 0.68 から 0.59 に、ピラーの高さは 33 nm から 18 nm に減少した。また、Duty 比とピラーの高さが減少することで、SPR スペクトルにおける共鳴角および dip の深さと幅が変化し、それに伴い SPF スペクトルにおける発光ピーク幅が減少し、発光増強度が増加した。以上の結果から、Duty 比およびピラーの高さを制御することで、蛍光増強度 E_p を向上できることが示唆された(図 2)。

謝辞 光硬化性樹脂を提供いただいた東洋合成工業に感謝します。

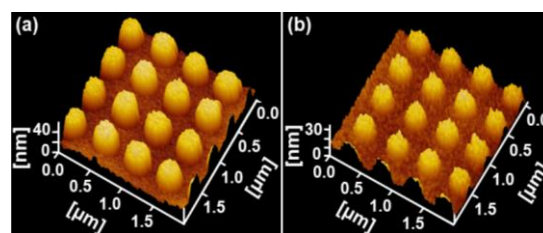


Figure 1. AFM images of the pillar-array plasmonic chip without (a) and with (b) UV-ozone treatment.

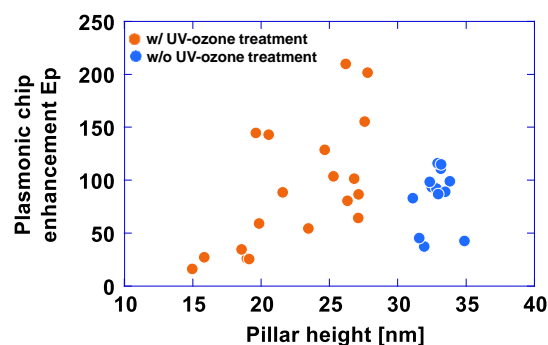


Figure 2. Relationship between plasmonic chip enhancement in fluorescence measurements and pillar height.

DNTT 薄膜相の結晶構造解析

Crystal Structure Analysis of the Thin-Film Phase of DNTT

京大化研 °塩谷 暢貴, 長谷川 健

Kyoto Univ., °Nobutaka Shioya, Takeshi Hasegawa

E-mail: nobutaka@env.kuicr.kyoto-u.ac.jp

低分子系の有機半導体材料は概して複数の異なる結晶構造（結晶多形）を有しており、この性質は分子性固体のポリモルフィズムと呼ばれる。特に、薄膜中では基板表面近傍でバルクとは異なる結晶構造（薄膜相）をとることができ、薄膜デバイスの電荷輸送特性と密接に関係している。したがって、有機半導体薄膜の結晶構造を解明することは、電荷輸送に関わる構造-物性相関を理解するために本質的に重要である。我々の研究グループはこれまでに、X 線回折の高分解測定によって、高性能半導体材料であるジナフトチエノチオフェン（DNTT）が”薄膜相”を有することを明らかにしている[1]。その一方で、薄膜相は分子層間隔のみによって特徴付けられており、その結晶構造は未解明であった。一般的に、薄膜試料の結晶構造は、二次元微小角入射 X 線回折（2D-GIXD）による実測の回折パターンに基づいて決定される[2-7]。しかし、DNTT の場合には、薄膜相が既知の単結晶構造（バルク相）と類似していることに加えて、純粋な薄膜相の回折パターンを得ることが難しいという問題もあったがために、これまで格子定数ですら決定できていなかった。本研究では、種々の製膜条件で DNTT の蒸着膜を作製し、得られた薄膜の回折パターンを 2D-GIXD 法により測定した。得られた薄膜の回折パターンを綿密に調べることによって、薄膜相に固有の回折ピークを同定することができた。これらの回折ピークの逆格子空間上での座標に基づいて、薄膜相の格子定数を決定した。

References:

- [1] Shioya, N.; et al. *Appl. Phys. Express* **2020**, *13* (9), 095505.
- [2] Hofer, S.; et al. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (51), 28039–28047.
- [3] Salzmann, I.; et al. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (2), 600–606.
- [4] Krauss, T. N.; et al. *Langmuir* **2008**, *24* (22), 12742–12744.
- [5] Nabok, D.; et al. *Phys. Rev. B* **2007**, *76* (23), 235322.
- [6] Schiefer, S.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (34), 10316–10317.
- [7] Yoshida, H.; et al. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (18), 181930.

Probing Exciton Delocalization in n-Type Organic Semiconductor
Perylenetetracarboxylic Diimide Using Stark Spectroscopy
 Muroran Institute of Technology¹, °Md. Bulu Rahman¹, Toshifumi Iimori¹
 E-mail: 22096511@mmm.muroran-it.ac.jp

π -conjugated organic semiconductors (OSCs) have the advantage because of their appealing characteristics, including intrinsic flexibility, functional tunability and greater availability compared to other inorganic semiconductors. N,N'-Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C₈) is regarded as the promising molecule in the fields of photovoltaics and sensors owing to their remarkable photostability, and high electron mobility which typically falls within the range from 0.6 to 2.2 cm²/Vs. In this study, the change in the absorption and fluorescence spectra of PTCDI-C₈ in the presence and absence of external electric fields was measured to investigate the delocalization of exciton.

PTCDI-C₈ was dispersed in polymethyl methacrylate (PMMA) matrix and samples with a layered structure of quartz/ITO/(PTCDI-C₈/PMMA)/Al were fabricated. The electric fields were applied to the PTCDI-C₈/PMMA film by using ITO and Al films as electrodes.

Fig. 1(a) shows absorption spectra of the PTCDI-C₈/PMMA. The molecule shows a broad absorption band with two well-resolved distinct peaks at approximately 524 and 490 nm, along with a shoulder peak at 460 nm. These peaks are attributed to the vibronic band of the S₁-S₀ π - π^* transition of the PTCDI-C₈ monomer. Fig. 1 (b) shows electroabsorption (EA) spectrum at a field strength of $F = 0.49$ MV/cm. The changes in dipole moment ($\Delta\mu$) and polarizability ($\Delta\bar{\alpha}$) between the ground state and excited state in the monomer of

PTCDI-C₈ were evaluated as 1.97 D and 71 Å³, respectively. Excimer-like fluorescence band was observed in the fluorescence spectra. This excimer-like fluorescence band was ascribed to the aggregates such as the dimer of PTCDI-C₈. The change in the polarizability was larger for the excimer-like fluorescence band than that for the monomer fluorescence band. The observed greater polarizability of the excimer-like band indicates the delocalization of exciton through the coherent energy transfer mechanism.

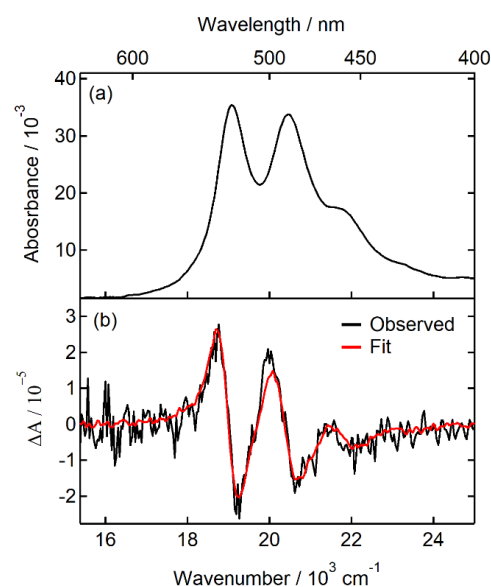


Fig. 1. (a) Absorption spectrum of PTCDI-C₈/PMMA. (b) The observed EA spectrum and the fitting curve.

テンダーX線吸収分光による高分子電解質膜の電子状態解析

Electronic structure analysis of polymer electrolyte membranes using tender

X-ray absorption spectroscopy



分子研¹, 高輝度光科学研究センター² ○(PC)倉橋 直也¹, 菅 大暉²

IMS¹, JASRI², °(PC)Naoya Kurahashi¹, Hiroki Suga²

E-mail: kurahashi@ims.ac.jp

典型的な高分子電解質膜 (PEM) であるナフィオンは末端に強酸基が存在し、ミクロ相分離と水和水によってプロトンチャンネルを形成することで高いプロトン伝導性を持つと考えられており、固体高分子形燃料電池などに利用されている。チャンネル内の水分子の運動性や電子状態については研究が進んでいるが、強酸基の電子状態や水和水との相互作用についての実験的研究は不足している。そこで本研究では、PEM の典型的な強酸基であるスルホン酸基 ($\text{R-SO}_3\text{H}$) の電子状態と含水率の関係を明らかにするために、測定雰囲気制御した硫黄の K-吸収端吸収分光測定 (S-XAS) を行った。

試料として市販のナフィオン懸濁液をアルミ基板に成膜したもの、市販のナフィオン膜をカーボンテープで貼り付けたものおよび、硫黄系参照試料を用意した。試料および基板を一定湿度の環境に 48 時間以上静置し、全体をカプトンフィルムで覆いガスケットで固定した。実験は SPring-8 BL27SU のテンダーX線吸収分光装置を用いて、部分蛍光収量法によって行った。

ナフィオンのようにフッ素を含む高分子材料は X 線によるダメージを受けることが知られているため、X 線照射時間を変化させて S-XAS 測定を行ったところ、わずか数秒間の照射でスペクトルが変化することが分かった (図)。このため、大面積の試料と大型の測定セルを作製し、測定中は常時試料を移動し続けることで、X 線ダメージを回避した。

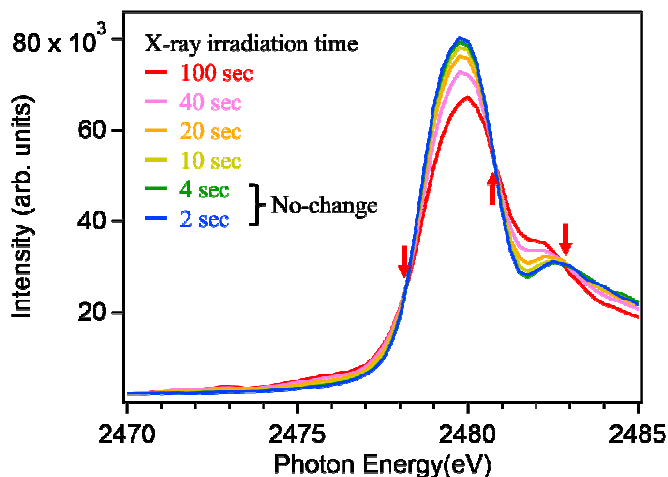


Fig. Results of sulfur X-ray absorption spectroscopy of Nafion membranes when the X-ray irradiation time is changed.

講演では X 線ダメージの評価・回避法の詳細と、S-XAS の含水率依存性の詳細について議論する。

Spiro-OMeTAD に対するイオン変調ラジカルドーピングによる仕事関数と電子準位の同時制御について

On the Simultaneous Control of Work Function and Energy Levels by Ion-Modulated Radical Doping for Spiro-OMeTAD

千葉大院工¹、リンショーピング大学²、千葉大 MCRC³

川島雅哉¹, Feng Wang², Feng Gao², Matz Fahlman², ○吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, Linköpings Univ.²,

Masaya Kawashima¹, Feng Wang², Feng Gao², Matz Fahlman², ○Hiroyuki Yoshida^{1,3}

E-mail: hyoshida@chiba-u.jp

ペロブスカイト太陽電池の代表的なホール収集層である Spiro-OMeTAD(以下 Spiro)は、ドーピングする必要があり、安定性に問題がある。イオン変調ラジカルドーピング(IMRD)法では、ドーパントに Spiro²⁺ TFSI₂、添加剤として tBMP⁺ TFSI(以下 Ionic Salt)を用いることで高い熱・湿度安定性を実現した[1]。さらに IMRD 法では、HOMO 準位と仕事関数を独立に制御できるが、その機構は明らかにされていない。そこで、本研究では、紫外光電子分光(UPS)法と低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)法[2]により観測した SUMO(半非占有分子軌道)-SOMO(半占有分子軌道)のエネルギー差から、分子上のクーロン反発エネルギーである Hubbard の U を実測した。

Spiro 溶液、Spiro に 14 mol%の Spiro²⁺ (TFSI)₂ 及び Ionic Salt の添加濃度が 0~50 mol%の IMRD-Spiro 溶液を用意し、スピスコート法により ITO ガラス基板上に製膜した。これらの試料について HeI 光源で UPS、検出波長 260 nm で LEIPS を測定した。

図 1a に Ionic Salt の濃度に対する IMRD-Spiro のエネルギー準位を示す。LUMO の値は Ionic Salt の濃度増加に伴って減少するが、HOMO の値はほとんど変化せずフェルミ準位の下 0.4 eV 付近にピン止めされている。SUMO は Ionic Salt の添加量が 20 mol%までは増加するが、以降は LUMO と似た挙動を示す。Ionic Salt 濃度が 12%以下では、SUMO ではなくドーパントである Spiro²⁺ (TFSI)₂ が観測されたと考え、20 mol%以降の SUMO-LUMO 差を使用して Ionic Salt 濃度が 12%以下の SUMO を予測した。一方、SOMO は HOMO と重なっていると仮定し、SUMO-SOMO エネルギー差から Hubbard U を求めたところ、図 1b のように、Ionic Salt の添加により Hubbard U が 0.6 eV も減少することを見出した。これが仕事関数を HOMO 準位とは独立に制御できる要因である。

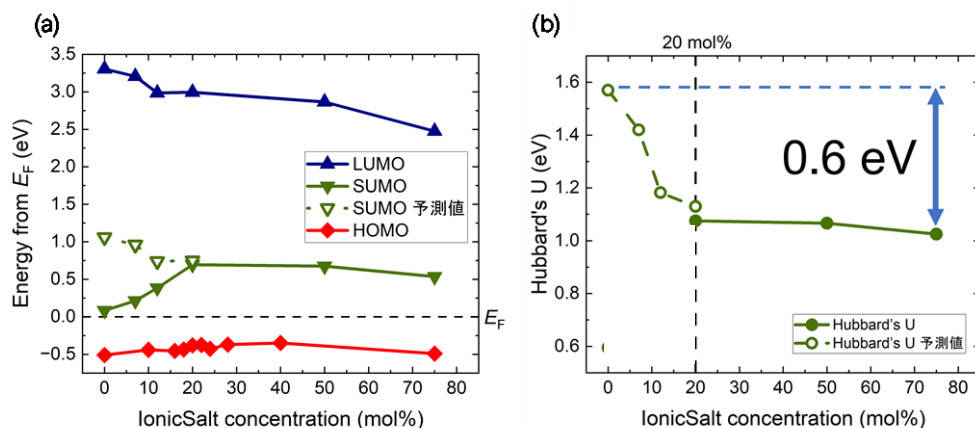


Fig. 1: Energy levels of (a) HOMO, LUMO, SUMO (b) Hubbard U , as a function of Ionic Salt concentration.

[1] T. Zhang, F. Wang, H. Yoshida, M. Fahlman, F. Gao, et al. *Science.*, **377**, 495 (2022)

[2] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.*, **539-540**, 180 (2012)

角度分解低エネルギー逆光電子分光法によるグラファイト上の有機半導体薄膜の鏡像準位エネルギーバンド構造

Energy band structure of image potential states of organic semiconductor on graphite studied by angle-resolved low-energy inverse photoelectron spectroscopy

千葉大院工¹、千葉大 MCRC² ○(M1)大西智子¹、吉田弘幸^{1,2}

Chiba Univ.^{1,2}, °Tomoko Onishi¹, Hiroyuki Yoshida^{1,2}

E-mail: 24wm2212@student.gs.chiba-u.jp

有機半導体は、軽量で柔軟性があるなどの特徴をもつ次世代半導体である。有機半導体デバイス性能は、有機半導体と導電性基板の界面での電子の挙動に依存する。鏡像準位は、導電性基板付近の電子が誘起する鏡像電荷の引力ポテンシャルによって保持される量子化された空準位である。鏡像準位は表面状態に敏感であるため、界面電子状態のプロブとして有用である。特にバンド構造(エネルギーと波数の分散関係)は、電子挙動についての詳細な情報を含んでいる。これまで、鏡像準位のバンド構造は、角度分解2光子光電子分光法(AR2PPE)による報告がある [1]。しかし2光子光電子分光法は、原理的に伝導帯を直接観測できない。このような状況の中で、当研究室では低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)を開発[2]し、有機分子試料を損傷なく高分解能で測定できるようになった。さらに、角度分解低エネルギー逆光電子分光(ARLEIPS)装置の開発に成功し、伝導帯の直接観測を可能にした[3]。本研究では、ARLEIPS を用いて導電性基板上に有機半導体薄膜を吸着した際の鏡像準位のバンド構造を直接観測した。

測定には、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に銅フタロシアニン(CuPc)を真空蒸着した試料を用いた。初めに、1ML の膜厚を決定するため LEIPS で CuPc の膜厚依存の測定

を行った。次に、1MLCuPc の ARLEIPS 測定を行った。測定波長はどちらも 285 nm とした。

得られた鏡像準位の ARLEIPS スペクトルを Fig1 に示す。Fig.1 のピークのエネルギーと電子の入射角度から求めたバンド構造は、放物線で表され鏡像準位が面内方向で自由電子的な性質をもつことを示す。バンド構造の二次曲線フィッティングから HOPG と CuPc/HOPG 上の鏡像準位の有効質量をそれぞれ 1.14 ± 0.02 , 1.33 ± 0.08 と求めた。この結果から、鏡像準位の電子は、HOPG に吸着した CuPc 分子のポテンシャルの影響を受けて有効質量が増加することがわかった。

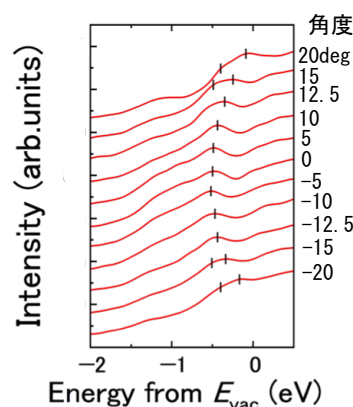


Fig.1 ARLEIPS spectra of image potential states of CuPc/HOPG.

[1] M. Shibuta et al, J. Phys. Chem. C, **115**, 19269 (2011).

[2] H. Yoshida, Chem. Phys. Lett., **539-540**, 180 (2012).

[3] Y. Kashimoto et al, Rev. Sci. Instrum., **94**, 063903 (2023).

熱刺激電流の可視化解析によるポリフッ化ビニリデンの緩和過程の検討

Discussion of Relaxation Process of Polyvinylidene Fluoride by Visualization Analysis of Thermally Stimulated Current

大阪工大教育センター¹, 大阪工大² ○吉田福蔵¹, 上田珠未², 大西政宏², 森内(川上)隆代²

Osaka Institute of Technology Education Center¹, Osaka Institute of Technology²

○Fukuzo Yoshida¹, Tamami Ueda², Masahiro Onishi², Takayo Moriuchi-Kawakami²

E-mail: fukuzo.yoshida@oit.ac.jp

熱刺激電流(TSC と略記)は,有機・無機諸材料中に形成される空間電荷や電気伝導機構に影響を与えるトラップの評価に用いられ,新規材料を開発するための熱測定のひとつとして重要である.更に TSC の高感度計測を利用すれば高分子の分子運動性の違いを調べることも可能である.本報告では,ポリフッ化ビニリデン(PVDF と略記)フィルムの緩和過程を TSC スペクトルの可視化解析およびパルス法 NMR による FID 信号から検討する.可視化解析とは,TSC の観測温度域に対して物性量,例えば活性化エネルギーの分布状態を可視化する理論であり,その結果,複数の緩和現象の検出から分離までひとつのグローバル TSC の測定でできる.

Fig.1 には,実験に使用した PVDF フィルムの XRD スペクトルの結果を示す.固有のピークが 20.4° にみられたことから β 型である. Fig.2 は PVDF フィルムのパルス法 NMR により得た FID 信号である.パルスシーケンスは Solid Echo 法を室温で利用して観測した. FID 信号から PVDF フィルムは,複数の緩和時間を持つと考えられる.

TSC は室温でバイアス電界(E_b)を 30 kV/cm , 5 min 間印加後,試料を急冷・ 200 K で短絡し,その後,短絡回路で昇温速度 3 K/min で脱分極電流を測定した. Fig.3 には, β 型 PVDF フィルムのグローバル TSC スペクトルを示す. TSC スペク

トルは,約 227 K と約 310 K にピークが確認できる複数の緩和過程である.詳細は発表にて行う.

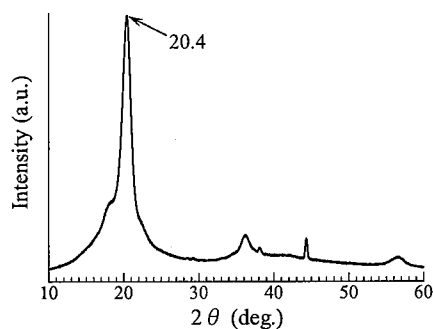


Fig.1 XRD pattern of PVDF film.

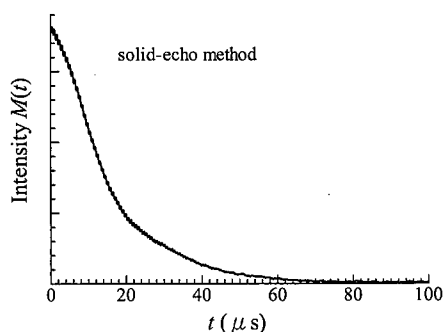


Fig.2 Spin-spin relaxation of PVDF film using solid-echo method.

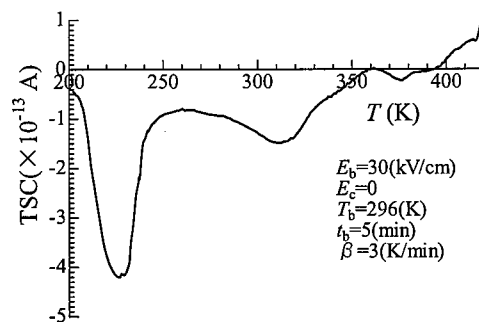


Fig.3 TSC global spectrum of PVDF film.

熱活性化遅延蛍光材料における分子の過渡的構造の観測

Observation of Transient Molecular Structures

in Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters

筑波大数理¹, 九大理², 豊橋技科大³, 九大 OPERA⁴, 岡大自然⁵, 東工大理⁶, 名大工⁷

○(M2)塩谷 海斗¹, 高田 亜美², 西郷 将生², 五十幡 康弘³, 宮田 潔志², 木幡 真太郎⁴,

齋田 友梨¹, 鈴木 弘朗⁵, 石川 忠彦⁶, 桑原 真人⁷, 山田 洋一¹, 林 靖彦⁵,

腰原 伸也⁶, 後藤 仁志³, 中野谷 一⁴, 恩田 健², 安達 千波矢⁴, 羽田 真毅¹

Univ. Tsukuba¹, Kyushu Univ.^{2,4}, Toyohashi Univ. Tech.³, Okayama Univ.⁵, Tokyo Tech⁶, Nagoya Univ.⁷

○Kaito En-ya¹, Ami Takada², Masaki Saigo², Yasuhiro Ikabata³, Kiyoshi Miyata², Shintaro Kohata⁴,
Yuri Saida¹, Hiroo Suzuki⁵, Tadahiko Ishikawa⁶, Makoto Kuwahara⁷, Yoichi Yamada¹, Yasuhiko Hayashi⁵,
Shin-ya Koshihara⁶, Hitoshi Goto³, Hajime Nakanotani⁴, Ken Onda², Chihaya Adachi⁴, Masaki Hada¹

E-mail: s2320260@u.tsukuba.ac.jp

有機 EL 材料は、薄型・軽量かつ優れた色再現性を有する発光素子としてディスプレイや照明等への応用が急速に進みつつある。特に、熱活性化遅延蛍光(TADF)材料は、分子設計を工夫することで本来は禁制遷移である項間交差を可能にし、熱失活する最低三重項励起状態(T_1)のエネルギーを最低一重項励起状態(S_1)に移動させて蛍光として利用する高効率な発光材料として注目されている[1]。項間交差を促進するためには、 S_1 と T_1 間のエネルギー差(ΔE_{ST})を小さくすることが重要である。代表的な TADF 材料 4CzIPN の ΔE_{ST} は、単結晶より溶液系の方が小さい。しかし、項間交差速度定数は、単結晶の方が大きい値を示すことが報告されている[2]。これは、 ΔE_{ST} の大小のみでは項間交差の速度定数を議論するのが困難なことを示している。単結晶などの固体では分子間相互作用が存在することから、分子の過渡的構造を含めて議論する必要がある。そこで、我々は 4CzIPN 単結晶に対して、時間分解電子線回折法を適用して光励起に伴う過渡的構造を観測した。前回の発表[3]では、4CzIPN 分子のカルバゾール基とベンゼン環の間に存在する 4 つの C-N 結合が伸縮するような分子変形を考えて、単位格子の構造推定を行った。今回は、時間分解分光計測の結果を踏まえて、カルバゾール基が C-N 結合を軸として回転するパラメータに変更し、再度構造推定を行った。カルバゾール基の回転運動は近紫外光照射から数百ピコ秒で生じた。また、ナノ秒からミリ秒のタイムスケールで緩和していく様子が観測された。これらは量子化学計算の結果と定性的に一致し、結晶中の S_1 と T_1 の分子構造はほとんど変わらないことが明らかになった。このことから、過渡的な構造の理解は項間交差の速度定数を理解する上で重要になることが分かった。

[1] H. Uoyama, et al., *Nature* **492**, 234–238 (2012).

[2] S. Kohata, et al., *Chem. Lett.* **51**, 989–992 (2022).

[3] K. En-ya, et al., *The 84th JSAP Autumn Meeting 2023*, 23p-B204-5.

角度分解低エネルギー逆光電子分光法による導電性ポリマーPBT TT の伝導帯エネルギーバンド構造測定

Observation of Conduction Energy Band Structure of Conductive Polymer PBT TT Using Angle Resolved Low Energy Inverse Photoelectron Spectroscopy

千葉大院工¹, 名大院工², 千葉大 MCRC³,

○(M1) 駿河太一¹, (D3) 伊藤駿一郎², 竹延大志², 吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, Nagoya Univ.²,

○Taichi Suruga¹, Shunichiro Ito², Taishi Takenobu², Hiroyuki Yoshida^{1,3}

E-mail: 24WM2215@student.gs.chiba-u.jp

半導体特性をもつポリマー材料は、有機発光素子、有機太陽電池、有機発電素子など電子デバイスへの応用が期待されている。伝導帯バンド構造(電子のエネルギーと波数の分散関係)は、これらのポリマーの電子伝導機構に関する最も基本的な情報である。しかし、適切な測定手段がなく、これまで測定できなかった。所属研究室では、2012年に低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)を開発し[1]、高分解能で有機半導体の空準位の測定が可能になった。2020年には、LEIPSを発展させた角度分解低エネルギー逆光電子分光法(ARLEIPS)により、低分子系有機半導体の伝導帯バンド構造測定に初めて成功した[2]。バンド構造測定には、方位の揃った結晶性薄膜が必要である。本研究では、ブレードコーティング法により製膜した。

poly[2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno(3,2-b)thiophene](PBT TT-C14)の配向膜[3]について、ARLEIPSにより、導電性ポリマーの伝導帯エネルギーバンド構造を観測した。

試料薄膜は、ITO基板上にPBT TT-C14のクロロホルム/ α -ジクロロベンゼン溶液をブレードコーティングすることにより製膜した。試料帯電を防ぐため、膜厚は15 nm~90 nmとした。ARLEIPSでは、大きなバンド分散が予想されるポリマー主鎖 Γ -Z 方向について、電子の入射角度を $0^\circ \sim 30^\circ$ 、測定波長は257 nm, 285 nmとした。また、十分なSN比を確保するため、1つの角度について約5時間積算した。電子照射による試料損傷を防ぐために電子線のエネルギーを5 eVにし、測定毎に電子照射位置を変えて測定した。試料損傷の有無はスペクトルの変化から判断し、損傷のないスペクトルのみを平均してから Savitzky-Golay 法により25~45点で4回行い、スペクトルの二次微分から伝導帯ピークのエネルギーを決定した。

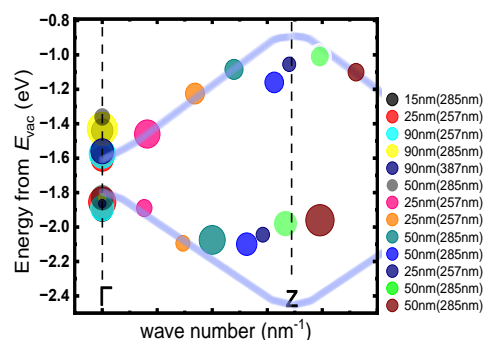


Fig 1. Conduction band structure along the Γ -Z direction. Experimental results(circles) and DFT calculations (blue line) are compared. The size of the circle shows the intensity of the second derivative. The legend shows the film thickness and measurement wavelength (in parentheses).

スペクトルの角度を波数に変換してバンド構造を得た。同じ測定を、波長を変えて、異なる膜厚の試料について測定した結果をまとめて図1に示す。DFT計算[4]と同様に二つのバンドに分裂し、 Γ -Z間方向に大きなバンド分散をもつ。しかし、DFT計算よりもバンド幅が狭くなった。これはポーラロンの形成による可能性がある。

本研究では、ITO基板上のブレードコーティング法によるPBT TT-C14薄膜についてARLEIPS測定した。これにより、 Γ -Z間方向における伝導帯エネルギーバンド構造が得られた。ポリマーの伝導帯エネルギーバンド構造を観測することができたのは初めてのことであり、ポリマーの電子伝導機構の解明に寄与するものである。

参考文献

- [1] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012).
- [2] H. Sato et al., *Nat. Mater.* **21**, 910 (2022).
- [3] D. Delongchamp et al., *ACS Nano*. **3**, 780 (2009)
- [4] L. Li et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 164503 (2013).

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(ポスター講演): 12.2 評価・基礎物性

[18p-P04-1~15] 12.2 評価・基礎物性

[18p-P04-1]

探針増強ラマン分光法のプローブ開発

○熊谷 怜士^{1,2}、Taemaitree Farsai^{1,2}、平井 健二^{1,2}、雲林院 宏^{1,2} (1.北大院情報、2.北大電子研)

[18p-P04-2]

広範囲メカニクス計測のためのパルスフォースAFM制御システム

○(M1)野島 拓樹¹、Chan Feng-Yueh²、小谷 崇博¹、利光 大雅¹、内橋 貴之²、岡嶋 孝治¹ (1.北大情報科学、2.名大院理)

[18p-P04-3]

リチウム内包C₇₀薄膜の電子状態計測○(M1)河野 優輝¹、鶴田 諒平¹、上野 裕²、山田 洋一¹ (1.筑波大数理、2.東北大)

[18p-P04-4]

Ag(110)上でのPhC₂-BQQDIの高配向多層膜成長○(M1)村上 凱洋¹、甲斐 将也²、鶴田 諒平¹、吉田 弘幸^{2,3,4}、熊谷 翔平⁵、岡本 敏宏⁵、山田 洋一¹ (1.筑波大数理、2.千葉大院融合、3.千葉大院工、4.千葉大MCRC、5.東工大物質理工)

[18p-P04-5]

光電子収量分光における自動解析の検討

- N・P型Siスペクトルの解析 -

○柳生 進二郎¹、長田 貴弘¹、劉 雨彬²、中島 嘉之² (1.NIMS、2.理研計器)

[18p-P04-6]

大気中光電子収量分光を用いた金属実表面の光電子放出特性の連続測定

○中島 嘉之¹、劉 雨彬¹、柳生 進二郎²、長田 貴弘² (1.理研計器、2.NIMS)

[18p-P04-7]

温度変化に依存した単分子磁石内包C₈₀フラーレンの配向変化○(PC)下ヶ橋 龍之介^{1,2}、Lee Wei Chuang²、Liu Fupin³、Popov Alexey A.³、Muntwiler Matthias⁴、Delley Bernard⁴、Kruger Peter⁵、Greber Thomas² (1.分子研、2.チューリッヒ大物研、3.ライプニッツ固材研、4.パウルシェラー研、5.千葉大院理工)

[18p-P04-8]

分子双極子の配向秩序による摩擦発電過程：双極子配向分極による自由エネルギーモデル

○田口 大¹、間中 孝彰¹、岩本 光正¹ (1.東工大)

[18p-P04-9]

Tender XAFS測定による有機半導体薄膜評価(II)

○瀬戸山 寛之¹、渡辺 剛²、竹内 雄賀³、胡 啓太³、藤崎 聡美³、吉本 則之³、廣沢 一郎¹ (1.九州シンクロ、2.JASRI、3.岩手大理工)

[18p-P04-10]

気相法によるSi(111)表面へのエポキシアルカンSAM形成

○(M2)郷田 雅幸¹、宇都宮 徹¹、一井 崇¹ (1.京大院工)

[18p-P04-11]

ボロン酸型蛍光プローブにおける光誘起電子移動のダイナミクス

○(M1)佐藤 滉也¹、田村 直哉¹、樺田 英之¹、橋本 剛¹、早下 隆士¹、江馬 一弘¹ (1.上智大学理工学研究科理工学専攻)

[18p-P04-12]

Disposable Surface Plasmon Resonance Sensor Utilizing UiO-66-NH₂ Modification Surface for Heavy Metal Detection

○(D)Wisansaya Jaikandee¹, Chutiparn Lertvachirapaiboon², Dechnarong Pimalai², Kazunari Shinbo¹, Keizo Kato¹, Akira Baba¹ (1.Niigata Univ., 2.NANOTEC, THAILAND)

[18p-P04-13]

Surface plasmon resonance-enhanced photoelectrochemical flexible biosensor using PEDOT:PSS thin film with AuNPs on PDMS substrate

○(D)Charin Seesomdee¹, Sachiko Jonai¹, Kazunari Shinbo¹, Keizo Kato¹, Akira Baba^{*1} (1.Niigata Univ.)

[18p-P04-14]

キラル2Dペロブスカイトにおける光ガルバノ効果の偏光依存性

○(M2)三木 哲平¹、音 賢一¹、山田 泰裕¹ (1.千葉大院理)

[18p-P04-15]

ミリスチン酸ラングミュア膜の2相共存領域における異なるサイズ階層間での成長相関

○鈴木 八雲¹、八田 英嗣¹、末岡 和久¹、アグス スバギョ¹ (1.北大院情)

探針増強ラマン分光法のプローブ開発

Fabrication of Nanowire Probes for Tip-Enhanced Raman Scattering

北大院情報¹, 北大電子研² ○(M2) 熊谷 怜士^{1,2}, Farsai Taemaitree^{1,2}, 平井 健二^{1,2}, 雲林院 宏^{1,2},

Grad. Sch. Inf. Sci. Tech. Hokkaido Univ.¹, RIES., Hokkaido Univ.²

°Reiji Kumagai^{1,2}, Taemaitree Farsai^{1,2}, Kenji Hirai^{1,2}, Hiroshi Uji-i^{1,2}

E-mail: shirokurokuma1023@eis.hokudai.ac.jp

探針増強ラマン分光法 (TERS) は走査型プローブ顕微鏡と表面増強ラマン散乱の組み合わせにより、光の回折限界を超えた微小領域の試料を分析する測定法である。レーザー光が金属ナノ探針の先端に集光されると、局在表面プラズモン (LSPRs) が励起されるため、探針の先端 10~20nm の領域の TERS シグナルを取得することが可能である。しかし、TERS は金属ナノ探針の長軸方向に平行な偏光によって LSPRs が励起されるため、グラフェンのように金属ナノ探針の長軸方向に平行な振動モードを持たない試料の分析は困難である。また、TERS では金属間の LSPRs による増強電場を利用するために貴金属基板(金など)が用いられることが多いが(gap mode)、試料に適した他の誘電体基板(シリコンなど)を用いた測定系(non-gap mode)の構築が望ましい。本研究では、Ag ナノワイヤー (AgNW) に Au をデポジットしたプローブを開発し、non-gap mode でのグラフェンの TERS 測定を試みた (Fig.1)。

ポリオール法で化学合成した AgNW をプローブ顕微鏡のカンチレバーに付着させた後、AgNW を適切な長さで電解切断した。切断後の AgNW 先端を金イオン水溶液に浸し、電圧を印可することで AgNW の先端に金ナノ粒子をデポジットした。このプローブを用いて、シリコン基板上の単層グラフェンの non-gap mode TERS 測定を行ったところ、グラフェンに由来する G-band (~1580 cm⁻¹) と D-band (~1400 cm⁻¹) が観測された (Fig.2)。このことから、non-gap mode TERS 測定に適したプローブを作成できたことが示唆される。

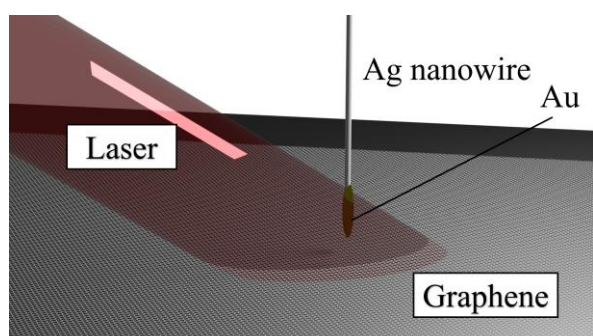


Fig.1 Schematic illustration of TERS for graphene

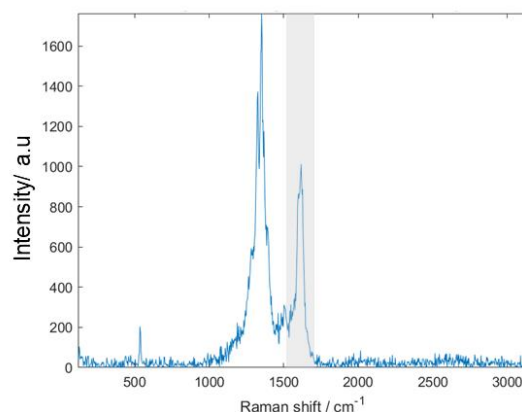


Fig.2 TERS spectrum of graphene

広範囲メカニクス計測のためのパルスフォース AFM 制御システム

Pulsed-force mode AFM system for mechanical measurement in a wide range

北大情報科学¹, 名大院理², 野島拓樹¹, Chan Feng-Yueh², 小谷崇博¹, 利光大雅¹,
内橋貴之², 岡嶋孝治¹

Info. Sci & Tech. Hokkaido Univ.¹, Nagoya Univ.², Hiroki Nojima¹, Feng-Yueh Chan²,
Takahiro Kotani¹, Taiga Toshimitsu¹, Takayuki Uchihashi², Takaharu Okajima¹

E-mail: nojima.hiroki.l8@elms.hokudai.ac.jp

原子間力顕微鏡(AFM)は、探針をサンプルに押し込み、サンプルの表面形状やその粘弾性特性を計測できる装置であり、液中の生体サンプルの力学特性の計測に広く用いられている。近年、AFM 力学計測法として、パルスフォース AFM 法(PF-AFM 法)が1細胞¹や組織²の力学特性の測定に用いられている。PF-AFM 法は、カンチレバーを正弦振動させ、探針をサンプルに間欠的に押し込みフォースカーブを取得する方法である。探針を一定速さで押し込むフォースボリューム AFM (FV-AFM)と比較して、高速化が可能である。一方で、PF-AFM は FV-AFM と比較して、複雑な制御を必要とする。本研究では、広範囲スキャナー(数 100 μ m 範囲)を利用して、広範囲メカニクス計測のための PF-AFM システムを構築した。広範囲走査を行うには、サンプルの凹凸に高速に追従するシステムの構築が不可欠である。そこで、本研究では、探針スキャン型的高速 AFM (HS-AFM) と一体化し、高速 AFM と広範囲スキャナーとを連動して制御する方法を、LabVIEW-FPGA 上で開発した。当日は、構築したシステムの詳細とその性能評価について報告する。

【参考文献】

1. Calzado-Martín, A., Encinar, M., Tamayo, J., Calleja, M., and San Paulo, A. (2016). Effect of Actin Organization on the Stiffness of Living Breast Cancer Cells Revealed by Peak-Force Modulation Atomic Force Microscopy. *ACS Nano* 10, 3365-3374. 10.1021/acsnano.5b07162.
2. Zhou, Y.X., Kastner, M.J., Tighe, T.B., and Du, J. (2020). Elastic modulus mapping for bovine cortical bone from submillimeter-to submicron-scales using PeakForce Tapping atomic force microscopy. *Extreme Mechanics Letters* 41, 101031. 10.1016/j.eml.2020.101031.

リチウム内包 C₇₀ 薄膜の電子状態計測

Electronic State Measurement of Lithium Endohedral C₇₀ Fullerene Thin Film

筑波大数理¹, 東北大² ○(M1)河野 優輝¹, 鶴田 諒平¹, 上野 裕², 山田 洋一¹

Univ. Tsukuba¹, Tohoku Univ.² ○Yuki. Kono¹, Ryohei. Tsuruta¹, Hiroshi. Ueno², Yoichi. Yamada¹

E-mail : s2420287@u.tsukuba.ac.jp

[はじめに] フラーレンの内部に Li⁺を内包したリチウム内包フラーレンは、Li⁺の存在によりフラーレンの非占有軌道のエネルギーが低下することから注目されている。特に、分子の周囲に大きく広がった超原子分子軌道(Superatom Molecular Orbitals, SAMO)のエネルギーも低下することが報告されている。SAMO は固体中で自由電子的なバンドを形成できるため、エネルギーが低減された SAMO は新たな電子輸送経路として期待される。我々はこれまで、Li@C₆₀の薄膜化と SAMO の直接観察に取り組んできた^[1]。今回、新たに合成された Li@C₇₀^[2]の SAMO に注目した。C₇₀の SAMO のエネルギーは C₆₀ より低いこと^[3]や、Li@C₇₀は塩において Li@C₆₀より LUMO のエネルギーが低いことが報告されていることから、薄膜での SAMO や LUMO の評価は重要である。本研究では Li@C₆₀と Li@C₇₀薄膜の詳細な電子状態を STM による直接計測により評価した。

[実験及び結果] Li@C₆₀, Li@C₇₀は、Li⁺@C₆₀[NTf₂]⁻塩、Li⁺@C₇₀[NTf₂]⁻塩として単離されたものを用いた。本研究では C₆₀, C₇₀が均一な吸着形態をとる Cu(111)基板を用いた。これらの塩を真空蒸着することで単分子膜を作製し、STM、STS により詳細な電子状態を計測した。

作製した Li@C₆₀, Li@C₇₀単分子膜の STM 像を Fig.1 に示す。これらの単分子膜は Li 内包フラーレン(明)と Li⁺が脱離したフラーレン(暗)からなり、Li 内包フラーレンの s-SAMO を画像化している。この Li@C₆₀, Li@C₇₀薄膜における dI/dV スペクトルを Fig.2 に示す。これらの 2 つのスペクトルでは、HOMO、LUMO、LUMO+1 に由来すると考えられるピークがそれぞれ観察された。C₆₀と比較すると、非占有軌道の LUMO、LUMO+1 のエネルギーが低下しており、Li⁺によりフラーレンの軌道が安定化していると考えられる。また、Li@C₇₀は Li@C₆₀より LUMO のエネルギーが低下しており、塩の場合と同様の結果が得られた。本研究ではさらに、Li@C₆₀と Li@C₇₀薄膜の s-SAMO、p-SAMO の電子状態についても議論する。

[1] Y. Yamada, et al., J. Phys. Chem. Lett. 12, 7812 (2021), Carbon 133, 23 (2018)

[2] H. Ueno, et al., Chem. Eur. J. 30, e202303908 (2023)

[3] J. Zhao, et al., ACS Nano 3, 853 (2009)

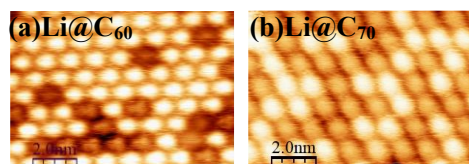


Fig.1 STM images of monolayers

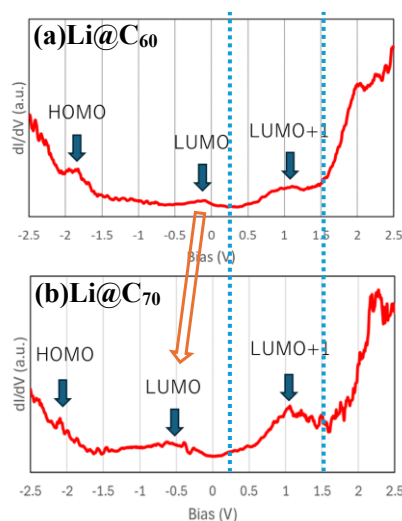


Fig.2 dI/dV spectra of monolayers

(Blue lines: LUMO and LUMO+1 of C₆₀)

Ag(110)上での PhC₂-BQQDI の高配向多層膜成長

Growth of well-ordered PhC₂-BQQDI multilayer on Ag(110)

筑波大数理¹, 千葉大院融合², 千葉大院工³, 千葉大 MCRC⁴, 東工大物質理工⁵

○ (M1) 村上 凱洋¹, (M2) 甲斐 将也², 鶴田 諒平¹, 吉田 弘幸^{2,4}, 熊谷 翔平⁵,
岡本 敏宏⁵, 山田 洋一¹

Univ. of Tsukuba¹, Chiba Univ.^{2,4}, Tokyo Tech⁵, ○Yoshihiro Murakami¹, Masaya Kai²,
Ryohei Tsuruta¹, Hiroyuki Yoshida^{2,4}, Shohei Kumagai⁵, Toshihiro Okamoto⁵, Yoichi Yamada¹

E-mail: s2420320@u.tsukuba.ac.jp

1. はじめに

近年研究開発された n 型有機半導体分子 PhC₂-BQQDI は、ブリックワーク型の特徴的な結晶構造をとるが、この構造における電子移動度は $3.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり優れた電子輸送材料として期待されている[1,2]。本研究では、PhC₂-BQQDI 電極界面での構造や、特に電子輸送に関わる非占有軌道の電子状態を詳細に決定することを目的としている。本研究ではその第一段階として原子レベルで平坦な単結晶基板上に PhC₂-BQQDI のよく規定された単分子層や多層膜を作製し、その分子配列構造や化学状態を走査トンネル顕微鏡(STM)や放射光光電子分光法によって調べた。特に結晶性の良い多層膜を得るための基板のアニール条件を検討した。

2. 結果・考察

PhC₂-BQQDI の多層膜では、アニール効果が膜質に大きく寄与していることがわかった。図 1(a)に示すように、基板温度 180°C で mica に成膜することにより、広いテラスの層状成長が促進されることがわかった。この知見に基づき、Ag(111)上に蒸着後、140°C で加熱した単層 (図 1(b)) を作製した。単分子膜の STM 像からは、PhC₂-BQQDI 分子の特徴的な形状がはっきりと確認され、平坦吸着していることがわかった。また、PhC₂-BQQDI は高秩序の充填構造であった。PhC₂-BQQDI の配向性への基板のテンプレート効果を確認するため、原子配列の異方的な Ag(110)上に蒸着後、260°C で加熱した単層 (図 1(c)) を作製した。STM 像からは Ag(111)上の単層と非常によく似た配向が確認できた。このことから、PhC₂-BQQDI の分子間相互作用が非常に強いことが考えられる。また、Ag(110)上の PhC₂-BQQDI 多層膜(8 ML)の SEM 像を図 1(d)に示す。結晶粒が成長している部分もあるが、層の成長領域は数 μm であることがわかった。今後、アニールプロセスの最適化により、Ag(110)上の層成長領域を拡大することで、非常に結晶性の良い膜の形成が可能になると考えられる。

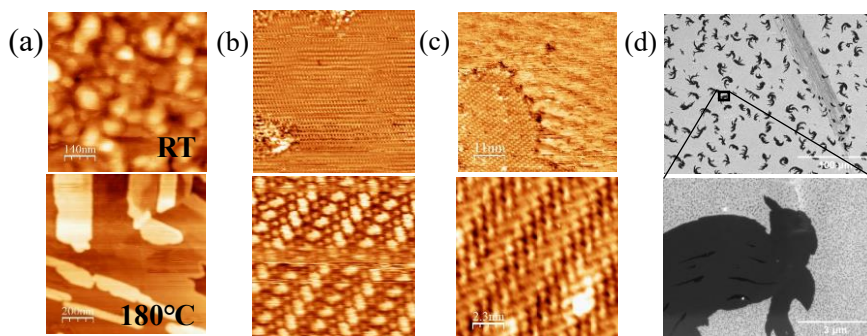


Fig.1 (a) AFM images of multilayer PhC₂-BQQDI on mica formed at RT and 180°C. STM images of monolayer PhC₂-BQQDI on (b) Ag(111) (c) Ag(110). (d) SEM images of multilayer PhC₂-BQQDI on Ag(110).

[1] T. Okamoto, et al., *Sci. Adv.* **6**, 18(2020). [2] C. P. Yu, et al., *Commun. Chem.* **4**, 155(2021).

光電子収量分光における自動解析の検討 - N・P 型 Si スペクトルの解析 -

Investigation of Automated Analysis in Photoelectron Yield Spectroscopy

-Analysis of N and P type Si spectra-

NIMS¹, 理研計器² °柳生 進二郎¹, 長田 貴弘¹, 劉 雨彬², 中島 嘉之²

NIMS¹, Rikenkeiki² °Shinjiro Yagyū¹, Takahiro Nagata¹, Yubin Liu², Yoshiyuki Nakajima²

E-mail: YAGYU.Shinjiro@nims.go.jp

光電子収量分光(PYS)は、金属材料の仕事関数や半導体材料の価電子帯準位や HOMO レベルの情報を得ることができる。現状ではこの情報を得るために、手動でのスペクトル解析が行われおり、多くの時間を要するとともに、解析者による解析の揺らぎが避けられず、定量評価が難しい。そこで、我々は自動解析の手法を開発した。PYS スペクトルはべき乗で増加するスペクトルであり、この時の特徴パラメータは閾値 (べき乗増加が始まる位置) とべき乗数である。開発した 1/n-Power Plot 法は、べき乗数は物理モデルから $n=2$ または 3 の可能性があることから、スペクトル強度を $1/2$ と $1/3$ 乗したスペクトルに対して、どちらの方が線形であるかを決定係数の比較から判断する [1]。また、半自動となるが、スペクトルが途中で変化している場合などは、セグメント回帰を用いた PW 法 [2] を用いて解析することができる。

HF により表面酸化膜を取り除いた Si 試料 (N 型、P 型、高抵抗、低抵抗の 4 種類) の測定は、理研計器社 AC-5 装置にて行った。HF 処理後、大気中での測定によって閾値変化を測定するために 60 回の連続測定を行った。このような大量のスペクトルを手動解析する場合、1 スペクトル当たり 30 秒として、60 回×4 種類×0.5 分=120 分かかるが、自動解析では汎用レベルの PC を用いて数分程度で終了する。低抵抗 N 型 Si の 1/n-Power-Plot 法と PW 法で解析したスペクトル例と連続測定の結果を図に示す。スペクトルは、べき乗で一様に増加しておらず、途中で変化がみられる。1/n-Power-Plot 法では一様増加を仮定して推定しているのに対し PW 法では、いくつかの変化点を推定することができる。

[1] S.Yagyū, M.Yoshitake, T.Nagata. J. Surface Analysis. 30 [2] (2023) 98-112 10.1384/jsa.30.98

[2] S.Yagyū, M.Yoshitake, T.Nagata.. J. Surface Analysis. Accepted.

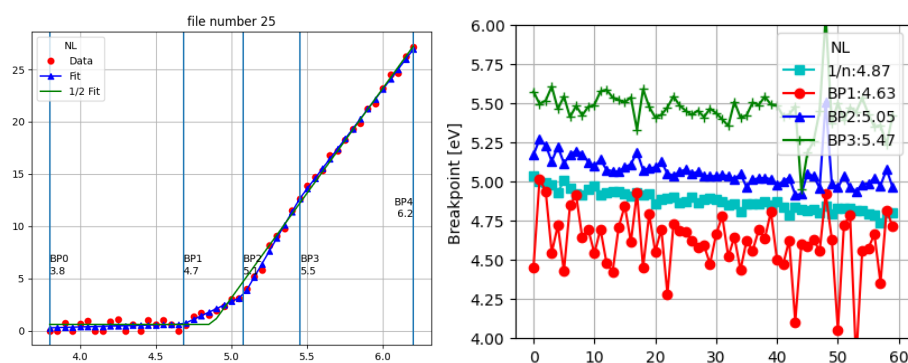


図 低抵抗 N 型 Si の 1/n-Power-Plot 法及び PW 法で解析したスペクトルと 60 回連続測定の結果

大気中光電子収量分光を用いた金属実表面の光電子放出特性の連続測定

Series measurement of photoelectron properties emitted from real metal surfaces using Photoemission Yield Spectroscopy in Air

理研計器¹, NIMS² ○中島 嘉之¹, 劉 雨彬¹, 柳生 進二郎², 長田 貴広²

Rikenkeiki¹, NIMS² ○Yoshiyuki Nakajima¹, Yubin Liu¹, Shinjiro Yagyu², Takahiro Nagata¹

E-mail: yb-liu@rikenkeiki.co.jp

大気中光電子収量分光(PYSA)は、試料の光電子放出特性を大気中で極めて簡単に測定し、表面の情報を得る事ができる。試料が金属の場合、PYS スペクトル (図1) の光電子放出のしきい値エネルギーは仕事関数である。仕事関数は表面の変化に敏感であり、僅か、1分子層以下の吸着でも変化する。また、グラフの傾きは表面皮膜の厚さの指標となる[1]。大気中で金属実表面は汚染物や酸化物の皮膜に覆われている。多くの場合、下地の金属に比べて表面皮膜(汚染物や酸化物)の仕事関数は大きく、しきい値近傍では下地金属から放出された光電子が観察される。下地から放出された光電子数は皮膜を透過する際に減衰する。このため、皮膜の膜厚が薄ければ多くの光電子が皮膜を透過しグラフの傾きは大きくなる。逆に厚いと小さくなる。

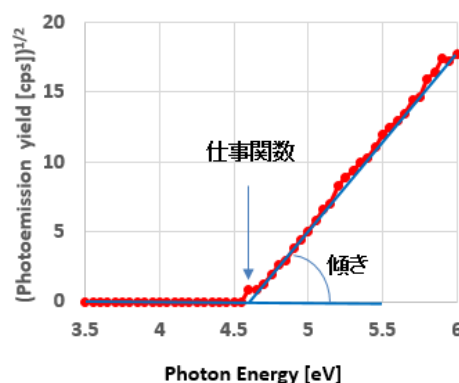


図1 PYS スペクトル

これらを利用して試料を真空中に入れずに「あるがままの実表面」の初期酸化や再汚染の過程を解明することが期待できる。図2にガラスエッジで表面を研削して酸化・汚染皮膜を除去した金圧延板とアルミニウムペレットの仕事関数(a)と傾き(b)の経時的変化をしめす。金の仕事関数は研削後しばらく小さくなってから横ばいになるが、アルミニウムは初めからほぼ横ばいである。一方、傾きは金がほぼ横ばいでアルミニウムは小さくなる。これは、金はガス分子の吸脱着を受けるが酸化は進行せず、アルミニウムは酸化が進行し膜厚が厚くなっていくためと考えられる。

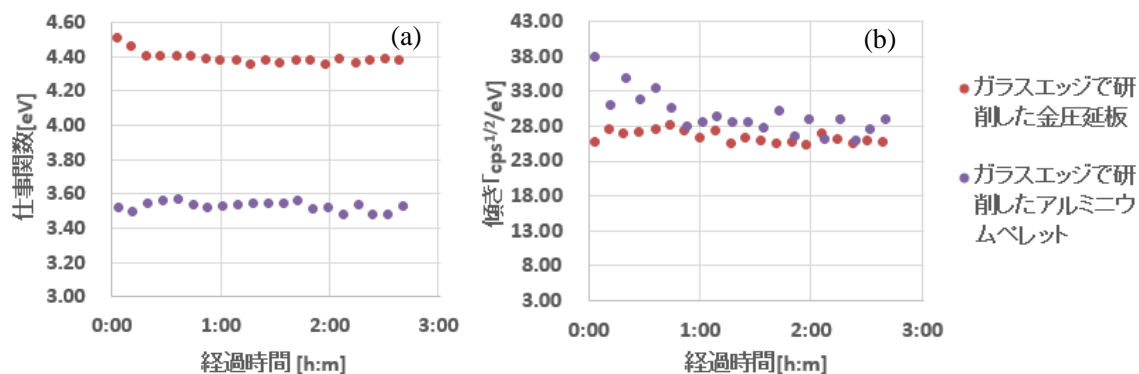


図2 ガラスエッジで表面を研削した金圧延板とアルミニウムペレットの仕事関数(a)と傾き(b)

[1] M. Uda, Jpn. J. Appl. Phys. 24,284 (1985)



温度変化に依存した単分子磁石内包 C₈₀ フラーレンの配向変化

Temperature dependent ordering change of endohedral C₈₀ fullerene with single molecule magnets

分子研¹, チューリッヒ大物研², ライプニッツ固材研³, パウルシェラー研⁴, 千葉大院理工⁵

○(PC)下ヶ橋 龍之介^{1,2}, (DC)Wei Chuang Lee², Fupin Liu³, Alexey A. Popov³, Matthias Muntwiler⁴, Bernard Delley⁴, Peter Krüger⁵, Thomas Greber²

IMS¹, Phys. Inst., Univ. of Zürich², IFW³, PSI⁴, Grad. Sch. of Sci. and Eng., Chiba Univ.⁵

○(PC)Ryunosuke Sagehashi^{1,2}, (DC)Wei Chuang Lee², Fupin Liu³, Alexey A. Popov³, Matthias Muntwiler⁴, Bernard Delley⁴, Peter Krüger⁵, and Thomas Greber²

E-mail: r-sagehashi@ims.ac.jp

フラーレン球に原子を内包した物質を原子内包フラーレンと呼び、このような形状をとること
でイオン物質を保持することが可能となる。過去の研究により、3つの希土類イオンと1つの窒
素原子を内包した C₈₀ フラーレンは強い磁気ヒステリシスを示すことが報告された[1,2]。このよ
うな単分子磁石の特徴から、次世代の情報記憶デバイス等への応用が期待されている。そのため
にはこれらの分子の配向を制御する必要がある。ここでは C₈₀ フラーレンに内包された DySc₂N イ
オン (DySc₂N@C₈₀) に着目し、X線吸収分光 (XAS) 測定による配向の温度依存性の観測を試み
た。この時、入射 X 線は直線偏光させたものを用いた[3]。

本測定では試料として Pt(111)基板上に DySc₂N@C₈₀ 分子を吸着させたものを用い、試料温度を
室温から 50 K 以下まで冷却および昇温させながら XAS 測定を行った。その結果、温度ごとの Dy-
M_{4,5} 吸収端における XAS スペクトル曲線の取得に成功し、
これらの比率が温度によって変化することが確認できる
(Figure 1)。比較のために、multiX プログラム[4]による XAS
スペクトルの理論再現も行った。ここでは配位子場におけ
る Dy-4f 軌道のエネルギー準位と Dy-3d₅4f₁₀ 終状態の多重項
を計算した。実験データとの比較により、異なる温度におけ
る DySc₂N イオンの分子配向を見積もった。その結果、低温
時に分子面が Pt(111)表面に対して平行に配列する傾向が確
認された。本講演では DySc₂N@C₈₀ の XAS 測定結果と分子
配向の温度依存性の推定について発表する。

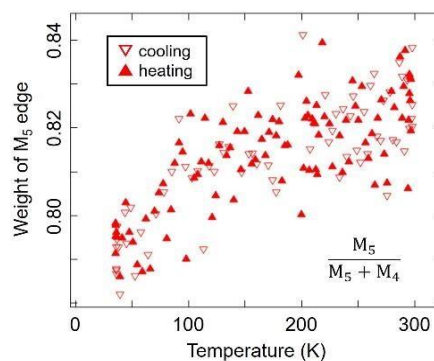


Figure 1: The weight of Dy-M₅ edge ($W_5 = M_5 / (M_4 + M_5)$) as a function of temperature.

[1] R. Westerström, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9840 (2012).

[2] R. Westerström, *et al.*, *Phys. Rev. Lett*, **114**, 087301 (2015).

[3] R. Sagehashi, *et al.*, *Phys. Rev. Mater.*, **7**, 086001 (2023).

[4] A. Uldry, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **85**, 125133 (2012).

分子双極子の配向秩序による摩擦発電過程： 双極子配向分極による自由エネルギーモデル

**Orientational ordering of molecular dipoles as an electrical power source for
triboelectric generators: Spontaneous free energy transitions during dipolar
depolarization**

東工大 °田口 大, 間中 孝彰, 岩本 光正

Tokyo Institute of Technology, °Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto

E-mail: taguchi.d.aa@m.titech.ac.jp

はじめに 摩擦の発生する静電気が摩擦発電で着目されている。一方で、摩擦の分子を配向させる働きが液晶デバイスのラビング法でしられている。我々は、摩擦による分子配向が分極を形成し、その脱分極電流が発電起源となることを提案した[1,2]。今回、さらに分子配向秩序に蓄えられる自由エネルギーから理論的に発電メカニズムを明確化したので報告する[3]。

理論 誘電体の自由エネルギーは、電界による内部エネルギー U とエントロピー ($\Delta S < 0$) による $-T\Delta S$ で、 $F = U - T\Delta S$ と表される[4]。摩擦により分子が配向し電界ゼロ ($E = 0$) の初期状態

(図 1) において自由エネルギーは $F_0 = \frac{P_0^2}{2(C_s - C_\infty)}$ (P_0 : 初期分極、 C_s : 静電容量、 C_∞ : 高周波での

容量) であり、全てエントロピーの寄与による。この状態は分子の向きが強制的にそろえられた高いエネルギー状態で、無秩序な低いエネルギー状態に自発的に移行する。この過程で脱分極電流が流れて外部抵抗に電氣的仕事 $F_0\eta \frac{C_s R}{\tau + C_s R}$ ($\eta = 1 - \frac{C_\infty}{C_s}$) が取り出され、最大で $F_0\eta$ となる。電力は双極子緩和時間 τ と回路時定数 $C_s R$ が一致する $\tau = C_s R$ (電力整合条件) の場合に最大化する。

まとめ 摩擦により生じた分子の配向秩序が無秩序化する過程で脱分極電流が流れ、機械的エネルギーを電氣的エネルギーに変換できる。摩擦帯電列で示される正負電荷に加えて、配向させた極性分子の双極子回転による摩擦発電が実現できる。

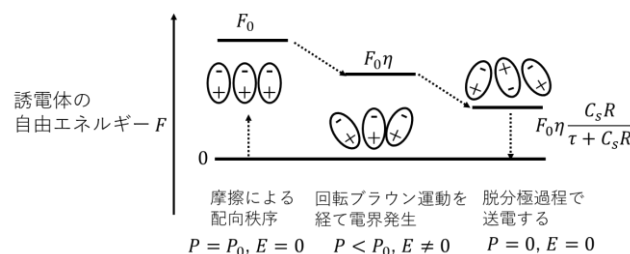


図 1 摩擦による分子配向秩序形成が発電源となる場合の自由エネルギーの変化。

- [1] 田口, 間中, 岩本「誘電分極による摩擦発電で流れる過渡電流の解析」, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-P05-4, 2021. (オンライン)
 [2] D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto “Dipolar polarization as an energy source of triboelectric power generator,” Appl. Phys. Lett., Vol. 119, 053302, 2021.
 [3] D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, J. Appl. Phys., Vol. 135, 2024. (in press)
 [4] フレーリッヒ著、永宮・中井訳「誘電体論」吉岡書店、POD 版、2000. 第 1 章。

Tender XAFS 測定による有機半導体薄膜評価 (II)

Characterization of Organic Semiconductor Thin Films by Tender XAFS Measurements (II)

九州シンクロ¹, JASRI², 岩手大理工³○瀬戸山寛之¹, 渡辺剛², 竹内雄賀³, 胡啓太³, 藤崎聡美³, 吉本則之³, 廣沢一郎¹SAGA-LS¹, JASRI², Iwate Univ.³○Hiroyuki Setoyama¹, Takeshi Watanabe², Yuga Takeuchi³, Keita Ebisu³, Satomi Fujisaki³,Noriyuki Yoshimoto³, and Ichiro Hirosawa¹

E-mail: setoyama@saga-ls.jp

有機半導体材料を用いたデバイスにおいて分子配向は OTFT の特性に大きな影響を与えるため、有機薄膜分子の C、N、O、F 等の軽元素を対象とした 1 keV 以下の軟 X 線による光電子分光や吸収分光 (NEXAFS) による化学状態評価や分子配向評価が行われている。一方でそれら手法での測定には高真空中環境が必須となるため、揮発成分を含んだ試料や液状試料の測定やデバイスとしてのオペランド計測は容易ではない。我々は、X 線のエネルギーが 2–5 keV 程度の Tender X 線を用いて大気圧 He 雰囲気下での計測が可能なる Tender X 線吸収分光 (XAFS) 装置を整備し、DNTT (Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene) OTFT の評価が行えることを示した[1, 2]。今回、分子配向評価を念頭に置き、DNTT と BTBT (Benzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophene) 誘導体 OTFT を対象とした S_K 端の角度依存 Tender XAFS 測定を行った。

Tender XAFS 測定は、九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) の BL11 にて、表面敏感性が高い転換全電子収量 (CEY) 法で行った。試料は、SiO₂ 熱酸化膜付き Si 基板上に製膜した DNTT および Ph-BTBT-10 の OTFT であり、どちらも膜厚は 30 nm とした。角度依存性は光軸に対して直入射 (0°) から斜入射 (70°) までを 10°おきに取得した。図 1 (A), (B) に取得した DNTT および Ph-BTBT-10 の S_K 端 XAFS スペクトルを示す。どちらも 2473 eV および 2475 eV 付近のピーク強度に明瞭な角度依存性が確認された。

以上の結果は、SAGA-LS BL11 に設置された本装置が、イオウを含有する OTFT 材料の分子配向評価に有用であることを示している。

[1] 瀬戸山ほか、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、19p-D903-5 (2023)。

[2] T. Watanabe ほか、M&BE11, AP2-15 (2024)。

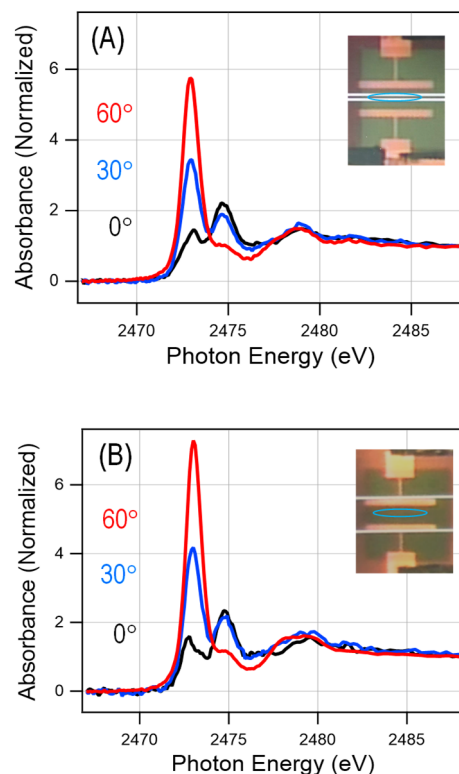


図 1. (A) Ph-BTBT-10 および (B) Ph-BTBT-10 の S_K 端 XAFS スペクトル。(写真: XAFS 測定中の試料。チャンネル中央青印付近が測定領域)

気相法による Si (111) 表面へのエポキシアルカン SAM 形成

1,2-Epoxyalkane SAM Formed on Si(111) Surface by gas-phase method

京大院工 ◯(M2) 郷田 雅幸, 宇都宮 徹, 一井 崇

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University

◯Masayuki Goda, Toru Utsunomiya, and Takashi Ichii

E-mail: masayuki.goda.45w@st.kyoto-u.ac.jp

自己集積化単分子膜 (SAM) とは有機分子が材料に化学吸着し、分子間力で自発的に集合することで形成される、分子配向性の高い単分子膜である。SAM の大きな特徴は、材料の最表面が吸着した有機分子の末端官能基で終端化されることであり、吸着分子を適切に選択することで材料表面の化学的機能をデザインすることができる。この特徴を活かし、有機デバイスや領域選択原子層堆積 (AS-ALD) などへの応用が期待されている[1]。特に、代表的な半導体材料であるシリコンへの SAM 形成は重要であり、当研究室では液相法による水素終端化 Si (111) 表面へのエポキシアルカン SAM 形成を報告してきた[2]。一方、気相法による SAM 形成プロセスは液相法と比較して、溶媒を使用せず廃液が少ない点や ALD などのドライプロセスへの組み込みが容易である点で優れる。そこで本研究では、1,2-Epoxydodecane (EDD) を前駆体とした気相法による水素終端化 Si (111) 表面への SAM 形成を目指す。

水素終端化した n 型 Si (111) 基板と 1 mL の EDD を入れたビーカーをともに PFA 容器に封入し、60 °C に加熱して 4 時間保持して EDD と反応させた。Table 1 に水滴接触角および XPS による定量分析結果を示す。EDD との反応後に水滴接触角が増加し疎水性が向上したことや、C の元素割合が増加していることから、EDD 分子が Si 表面に吸着して分子膜が形成されたことが示唆された。次に、Fig. 1 に EDD との反応前後の水素終端化 Si (111) 表面の AFM 像を示す。EDD との反応後も単原子ステップが観察されており、EDD 分子が Si 表面に均一に吸着したことが示唆された。

Table 1 Water contact angle and XPS quantitative analysis of H-terminated Si (H-Si) and EDD SAM on Si.

	WCA / deg.	XPS quantitative analysis / at. %		
		O	C	Si
H-Si	84.9	3.87	8.53	87.59
EDD	97.2	11.57	21.26	67.17

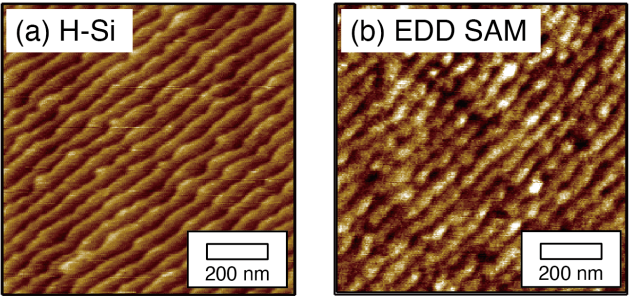


Fig. 1 AFM images of (a) H-terminated Si (H-Si) and (b) EDD SAM on Si.

参考文献

[1] G.N. Parsons and R.D. Clark, Chem. Mater. **32**, 4920 (2020).
[2] A.I.A. Soliman, S. Kokufu, T. Utsunomiya, T. Ichii, and H. Sugimura, Chem. Lett. **45**, 561 (2016).

ボロン酸型蛍光プローブにおける光誘起電子移動のダイナミクス

Dynamics of Photoinduced Electron Transfer in Boronic Acid-type Fluorescent Probes

上智大理工 (M1) 佐藤滉也, 田村直哉, 樺田英之, 橋本剛, 早下隆士, 江馬一弘

Faculty of Science and Technology, Sophia Univ., Koya Sato, Naoya Tamura, Hideyuki

Kunugita, Takeshi Hashimoto, Takashi Hayashita, and Kazuhiro Ema,

E-mail : k-sato-0e0@eagle.sophia.ac.jp

1. 研究目的と背景

ボロン酸型蛍光プローブ(C1-APB)はピレンとフェニルボロン酸がアミド結合した分子であり、本来光励起で発光するピレン (ドナー) が、フェニルボロン酸 (アクセプター) への光誘起電子移動 (Photo-induced Electron Transfer: PET) により消光している (Fig. 1)。しかし、フェニルボロン酸が糖と結合することで PET が阻害され発光が復活する[1]。これにより、C1-APB は糖認識センサーとしての機能を持つ。前回我々は、PET 速度(k_{PET})を DMSO/水の混合溶液中の発光時間分解測定により実験的に求め、 k_{PET} は溶液の水の割合によって急激に変化すること (Fig. 2)、その起源は水分子の配向と分子構造の変化が同時に起きている可能性を示した[2]。

2. 本研究の目的と実験結果

ピレンの $S_0 \rightarrow S_1$ は吸収が極めて弱いため、これまで、 $S_0 \rightarrow S_2$ へと励起させていた。このとき、 $S_2 \rightarrow S_1$ に落ちる緩和過程での余分なエネルギーが PET を促進する可能性がある。本研究では、PET ダイナミクスの詳細解明に向け、この緩和過程での影響を実験的に確認するため、 $S_0 \rightarrow S_1$ へと直接励起 (極めて弱い光励起は可能) させた時の PET の変化を観測した。その結果、 $S_0 \rightarrow S_1$ 励起でも PET が起こり、低水濃度では、 k_{PET} は $S_0 \rightarrow S_2$ 励起と同じであり、PET のエネルギーは周囲の溶媒の熱振動から受けていることが分かった。高水濃度での結果、および実験結果の詳細と解析は当日発表する。

[1] A. Yamauchi, *et al.*, in *Glucose Sensing Topics in Fluorescence Spectroscopy*, vol. 11, (Springer, New York, 2006), p237; Y. Tsuchido, *et al.*, *Anal. Sci.* **37**, 721 (2021).

[2] R. Yoshinaga, *et al.*, *Anal. Sci.* **39**, 213 (2023); 田村他, 2024 年応用物理学会春季学術講演会 21p-P14-6

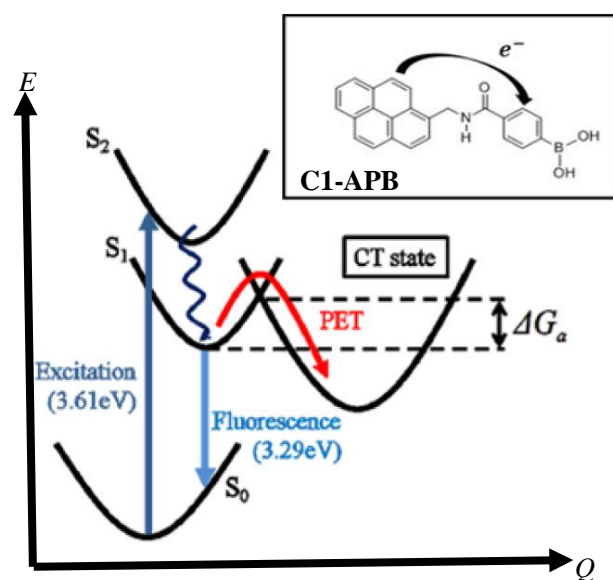


Fig.1 Energy diagram of PET process

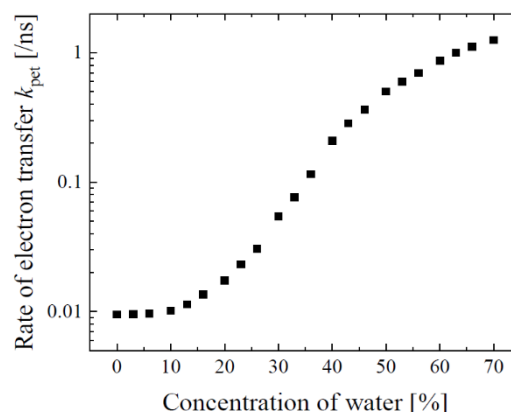


Fig.2 Water concentration dependence of k_{PET} at 20°C

Disposable Surface Plasmon Resonance Sensor Utilizing UiO-66-NH₂ Modification Surface for Heavy Metal Detection

Niigata Univ.¹, National Nanotechnology Center (NANOTEC, Thailand).²,

[○]Wisansaya Jaikeandee¹, Chutiparn Lertvachirapaiboon², Dechnarong Pimalai²,

Kazunari Shinbo¹, Keizo Kato¹, and Akira Baba^{1*}

E-mail: *ababa@eng.niigata-u.ac.jp

In this study, we developed a disposable surface plasmon resonance (SPR) sensor chip for heavy metal detection using UiO-66-NH₂ modified on a Norland Optical Adhesive 61 (NOA 61) prism. NOA 61 prisms, with a diameter of 6 mm, were fabricated using confined sessile drop techniques. Subsequently, a 3 nm chromium (Cr) and 47 nm gold (Au) was deposited onto the NOA 61 prism before modification with UiO-66-NH₂. UiO-66-NH₂ is a metal-organic framework (MOF) which has a zirconium (Zr) as the metal center coordinated with 2-aminoterephthalic acid. UiO-66-NH₂ was dispersed in deionized (DI) water and then applied to the Au surface through spin-coating. This method resulted in a uniform particle distribution on the gold surface. The fabricated prism was integrated with a 3D-printed microfluidic cell to create a disposable SPR sensor. We evaluated the sensor's performance in detecting heavy metals using arsenate ions (HAsO₄²⁻) at a 50 mg/mL concentration. The wavelength shifts for the disposable SPR sensor (NOA 61/Au), and the UiO-66-NH₂-modified disposable SPR sensor (NOA 61/Au/UiO-66-NH₂) were approximately 9.3 nm ($\Delta\lambda_1$) and 16.2 nm ($\Delta\lambda_2$), respectively. The significant wavelength shift observed for the UiO-66-NH₂-modified disposable SPR sensor chip enhances the adsorption capacity and sensitivity of the sensor compared with the unmodified version. This work introduces a novel and efficient approach to disposable sensors for heavy metal detection, offering reduced exposure and improved performance.

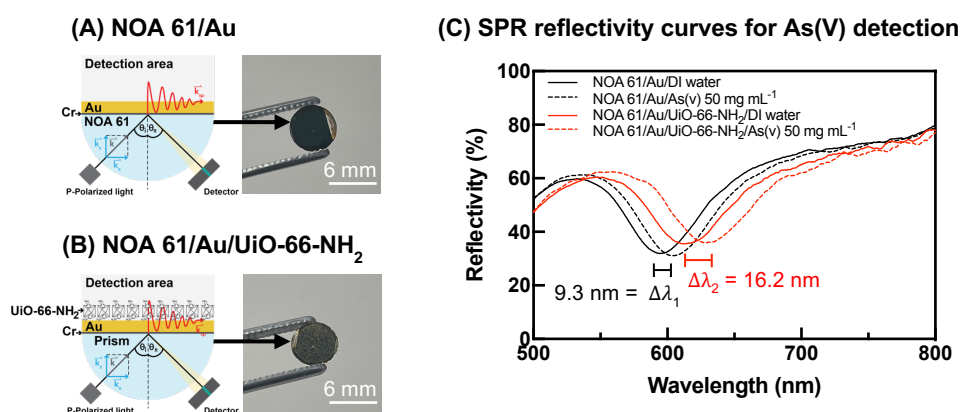


Fig. 1 Schematic diagrams and photographs of design disposable SPR sensor chips using (A) NOA 61/Au and (B) NOA 61/Au/UiO-66-NH₂. SPR reflectivity curves upon adsorption of As(V) ions in DI water at a concentration of 50 mg/mL with an adsorption duration of 1h under room temperature.

Reference

- [1] S. Nootchanat, W. Jaikeandee, P. Yaiwong, C. Lertvachirapaiboon, K. Shinbo, K. Kato, S. Ekgasit, A. Baba, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**, 11954-11960.
- [2] Z.W. Chang, Y.J. Lee, and D.J. Lee, *J Environ Manage*, 2019, **247**, 263-268.

Surface plasmon resonance-enhanced photoelectrochemical flexible biosensor using PEDOT:PSS thin film with AuNPs on PDMS substrate

Niigata Univ., °Charin Seesomdee, Sachiko Jonai, Kazunari Shinbo, Keizo Kato and Akira Baba*

E-mail: ababa@eng.niigata-u.ac.jp

In this work, a photoelectrochemical (PEC) flexible glucose sensor based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) with gold nanoparticles (AuNPs) on polydimethylsiloxane (PDMS) layers is presented [1]. To enhance the photoelectrochemical response, AuNPs were introduced in the PEDOT:PSS layer to utilize localized surface plasmon. PDMS was used as a flexible sensor substrate material. To study the performance of the flexible sensor, the PEDOT:PSS with AuNPs on glass substrate was used as a reference sensor. Furthermore, grating pattern was fabricated on the PDMS substrate to study the effect of propagating surface plasmon in addition to the localized surface plasmon. A substrate was prepared by depositing 50 nm of gold (Au) on both flexible and glass substrates via thermal evaporation. The PEDOT:PSS and AuNPs film layers were prepared by the cyclic voltammetry (CV) method [2]. The ability to facilitate electrochemical doping and higher charge density of PEDOT:PSS and AuNPs layers can enhance the performance of PEC flexible glucose sensor [3]. The PEC sensing properties studied under white light illumination demonstrated the enhanced photocurrent of a fabricated flexible sensor due to excitation of localized surface plasmon resonance excitation and propagating surface plasmon.



Fig. 1. The schematic drawing of a PEC flexible glucose sensor with a (a) flat PDMS (b) PDMS grating substrate and (c) fixed substrate.

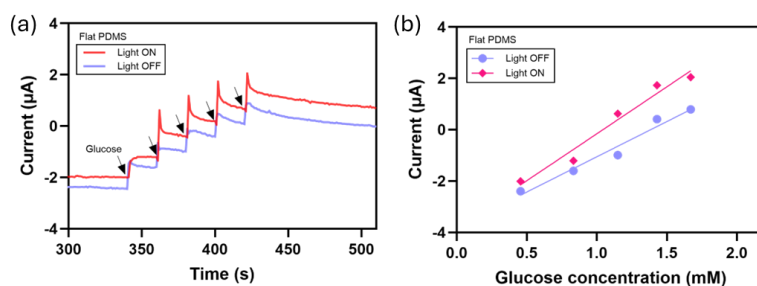


Fig. 2. (a) I-t curve and (b) Calibration curve of the PEC flexible sensor with AuNPs upon injection of glucose solution at 0.0 V.

References

- [1] J. N. Patel 1, B. L. Gray, B. Kaminska and B. D. Gates, "Flexible glucose sensor utilizing multilayer PDMS process", 30th Annual International IEEE EMBS Conference, Vancouver, British Columbia, Canada, pp.5749-5752, Aug. 2008.
- [2] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry", J. Chem. Educ., vol.95, no.2, pp. 197-206, February 2018.
- [3] S. Loch, S. Phetsang, K. Shinbo, K. Kato and A. Baba, "Study of SPR-enhanced Photoelectrochemical Biosensor using BBL-based Polymer/AuNPs Thin Film", Technical Committee on Organic Molecular Electronics (OME) 2023, Japan, Vol.123, pp.15-17, July. 2023.

キラル 2D ペロブスカイトにおける光ガルバノ効果の偏光依存性

Polarization dependence of the photogalvanic effect in chiral 2D Perovskite semiconductors

千葉大院理

○(M2) 三木 哲平, 音賢一, 山田 泰裕

Chiba Univ.

○Teppei Miki, Kenichi Oto, Yasuhiro Yamada

E-mail: 23wm2110@student.gs.chiba-u.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体の組成にキラリティのある有機分子 R-/S-methylbenzylamine(MBA)を含んだキラル 2D 有機無機ペロブスカイト半導体 (R-/S-MBA)₂PbX₄(X = I, Br, Cl)は、強いスピン軌道相互作用と空間反転対称性の破れなどの特性から光検出器や磁気メモリデバイスへの応用、また電子スピンを利用した機能開拓を行うスピントロニクス分野において注目されている。この物質に対して円偏光を照射すると、反転対称性の破れによるバンド分裂と円偏光選択則によりスピン偏極光電流が生じることが知られており、円偏光ガルバノ効果と呼ばれている[1][2]。一方で、このようなキラル系に直線偏光やベクトルビーム[3]などの円偏光とは異なる偏光に対する光電流の実験的観測はあまり行われていない。そこで本研究では、キラル系で生じる微小な光電流を測定できる測定系を構築し、偏光状態や入射方向を変えて測定することでキラル系と偏光の間の相互作用について探索することを目的とした。

(R-/S-MBA)₂PbI₄単結晶は温度降下法により作製した[4]。本研究では、作製した試料に対して波長 405 nm の CW レーザー光を偏光制御して照射した。その際に生じる電流を、試料の直近に電流・電圧変換アンプを設置し、光チョッパーによる変調を用いたロックイン検出により測定した。その結果、円偏光ガルバノ効果による pA オーダーの電流を測定することができ、またそれに加えて直線偏光を照射した際の光電流に特徴的なふるまいを見出した。このふるまいは入射電場の p 偏光、s 偏光成分によって記述することができるため、ラジアル光やアジマス光などのベクトルビームを入射した際にも、特徴的な光電流が生じることが考えられる。講演ではガルバノ効果の理論的背景およびそれぞれの測定結果と合わせ、非中心対称な系における光電流の偏光依存性について議論する。

[1] P. Huang *et al.*, Adv. Mater. **2021**, 33, 2008611.

[2] J. Wang *et al.*, ACS Nano **2021**, 15, 588–595 .

[3] Q. Zhan, “Cylindrical vector beams: from mathematical concepts to applications,” Adv. Opt. Photon. 1, 1-57 (2009).

[4] Y. Dang *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **2020**, 11, 1689–1696 .

ミリスチン酸ラングミュア膜の2相共存領域における 異なるサイズ階層間での成長相関

Hierarchical growth across length scales in the two-phase coexistence region of myristic acid Langmuir monolayers

○鈴木 八雲, 八田 英嗣, 末岡 和久, アグス スバギョ

Graduate School of IST, Hokkaido Univ.

○Yakumo Suzuki, Eiji Hatta, Kazuhisa Sueoka, Subagyo Agus

E-mail: suzuki.yakumo.c1@elms.hokudai.ac.jp

両親媒性分子を水面上に展開し、表面圧を印加することによりラングミュア膜と呼ばれる不溶性の水面上単分子膜が形成される。ラングミュア膜の研究は相転移現象や自己組織化等の基礎科学の観点から、またナノテンプレート、ガスセンサ等への応用が期待され、盛んに研究が行われてきている。特に、ラングミュア膜の相転移現象はラングミュア膜の形成過程および分子秩序構造を理解する上で極めて重要であり、表面圧 (π) – 1 分子占有面積(A)曲線 (π - A 曲線) の測定やブリュースター角顕微鏡(Brewster Angle Microscopy, BAM)による単分子膜ドメインの形状・テクスチャー観察等により、広く研究がなされてきている。ラングミュア膜を構成する分子は下層水の温度や pH、単分子膜の表面圧等を適当に選ぶことによりラングミュア膜に特有の中間相である液体膨張(Liquid Expanded, LE)相と液体凝縮(Liquid Condensed, LC)相からなる 2 相共存領域を有する一次相転移を生じることが知られている。 π - A 曲線の測定から相転移の存在や転移点を巨視的に評価することができ、さらには π - A 曲線と熱力学的定式化を組み合わせることにより、1 次相転移過程で形成されるナノクラスターサイズの表面圧依存性の評価が可能であることが先行研究により示されている[1]。本研究ではミリスチン酸ラングミュア膜の 1 次相転移過程での π - A 曲線測定とBAMによるミクロンスケールでの膜ドメイン観察を同時に行うことにより、ラングミュア膜の成長過程におけるナノ、マイクロスケールという異なるサイズ階層間での成長相関に関する知見を得ることを試みる。異なる温度における 1 次相転移中間点で観察を行った膜ドメインのBAM画像を図1に示す。この観察結果から、ドメインサイズ・テクスチャーの顕著な違いが認められる。この観察結果と同一温度での π - A 曲線から求められるナノサイズクラスターの表面圧依存性の比較から異なるサイズ階層間での成長相関に関する検討を行った結果は当日報告する。

[1] E. Hatta, T. Nishimura, J. Colloid and Interface Science **321** (2013) 111-115.

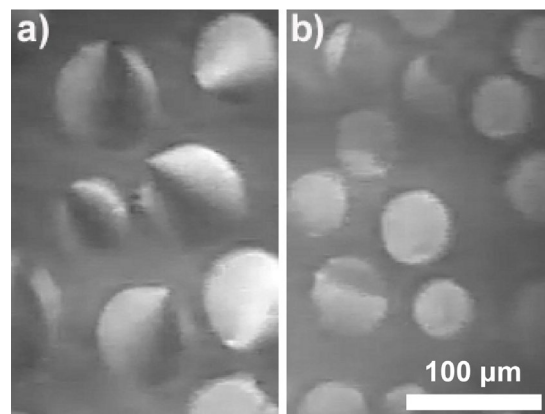


図1 ミリスチン酸ラングミュア膜における 1 次相転移中間点での BAM 画像。

a) $T = 13$ °C、 b) $T = 19$ °C。

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(ポスター講演): 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[18a-P05-1~32] 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[18a-P05-1]

蒸着ジアリアルエテン膜巨大表面電位の紫外光照射による低下メカニズムと光耐久性

○辻岡 強¹、川島 弘之²、小池 健仁²、松本 直樹²、沈 君偉³、中村 振一郎³ (1.大阪教育大学、2.東ソー(株)、3.熊本大学)

[18a-P05-2]

スピロピラン蒸着アモルファス膜における熱着色反応

○辻岡 強¹、沈 君偉²、中村 振一郎² (1.大阪教育大学、2.熊本大学院先導機構)

[18a-P05-3]

Transient Spectroscopy Study of Thiophene/Phenylene Co-oligomer Nanocrystals

○(D)Andi Marwanti Panre¹, Hitoshi Mizuno^{1,2}, Tomomi Jinjyo¹, Garrek Stemo¹, Hiroyuki Katsuki¹ (1.NAIST, 2.Toyama Pref. Univ.)

[18a-P05-4]

ピラジン縮環型イソチアナフテンキノイドの開発

○山本 恵太郎^{1,2}、陣内 青萌²、家 裕隆² (1.都産技研、2.阪大産研)

[18a-P05-5]

プッシュコート法で作製した高分子半導体薄膜における負性微分抵抗現象

○西嶋 快斗¹、金澤 俊¹、高山 和輝¹、野田 啓¹ (1.慶應大理工)

[18a-P05-6]

ケーブル型圧電センサを用いた1次元位置検出システム

○(M1)山添 雄介¹、中嶋 宇史¹、伊勢 健冬²、東 維成²、寺師 大助² (1.東理大物工、2.(株)フジクラ)

[18a-P05-7]

線形計画法を活用した圧電マトリクスセンサの面内応力計測

○渡辺 耕平¹、中嶋 宇史¹ (1.東理大物工)

[18a-P05-8]

波長応答性単一デバイスの電荷キャリア挙動と応答機能開発

○小林 泰¹、西久保 綾佑^{1,2}、佐伯 昭紀^{1,2} (1.阪大院工、2.阪大ICS-OTRI)

[18a-P05-9]

MXeneを用いた機能性複合材料の開発とフレキシブル圧力センサへの応用

○董 海韵¹、神谷 衣里²、奈良 健汰¹、堀 真由香¹、関根 智仁^{1,2} (1.山形大院有機、2.山形大工)

[18a-P05-10]

導電体の配合比最適化による湿度センサの感度向上と植物センシング応用

○鬼澤 好輝¹、澤田 遥希²、武田 泰典³、Wang Yi-Fei³、長峯 邦明^{1,2}、関根 智仁^{1,2} (1.山形大院有機、2.山形大工、3.山形大 INOEL)

[18a-P05-11]

柔軟性を有する貼付型薄膜湿度センサの開発と植物の蒸散活動計測

○堀井 辰衛¹、小此木 葵衣¹、藤田 創¹、高 梓宸¹、佐藤 峻²、岩瀬 英治³、藤枝 俊宣¹ (1.東工大生命理工、2.産総研SSRC、3.早大理工)

[18a-P05-12]

ポリマー半導体における巨大ゼーベック効果の探索

○木村 知喜¹、Pandey Manish¹、辨天 宏明¹、中村 雅一¹ (1.奈良先端大)

[18a-P05-13]

ルブレ単結晶の巨大ゼーベック効果に対する化学ドーピングの影響（2）

○木村 英明¹、服部 修也¹、阿部 竜¹、Pandey Manish¹、辨天 宏明¹、平本 昌宏¹、中村 雅一¹ (1.奈良先端大)

[18a-P05-14]

マルチレドックスシステムによる温度変化発電デバイス

○栗脇 賢¹、衛 慶碩^{2,3}、小柴 康子^{1,4}、舟橋 正浩^{1,4}、堀家 匠平^{1,2,4,5} (1.神戸大院工、2.産総研ナノ材、3.筑波大院理、4.神戸大先端膜工学セ、5.神戸大環境セ)

[18a-P05-15]

P(VDF-TrFE)/CNT積層型赤外線センサによる動的／静的熱源の同時検出

○大山 百代¹、小柴 康子^{1,2}、衛 慶碩^{3,4}、舟橋 正浩^{1,2}、石田 謙司^{1,2,5}、堀家 匠平^{1,2,3,6} (1.神戸大院工、2.神戸大先端膜工学セ、3.産総研ナノ材、4.筑波大院理、5.九大院工、6.神戸大環境セ)

[18a-P05-16]

有機強誘電体を用いた自己励振/自己変位検知フィルムの作製と評価

○松崎 健太¹、紫加田 京瑚²、日高 芳樹¹、岡部 弘高¹、小柴 康子²、堀家 匠平^{2,3}、石田 謙司^{1,2} (1.九大院工、2.神大院工、3.神大環境セ)

[18a-P05-17]

P3HTナノファイバークライオゲルの熱電変換特性と巨大ゼーベック効果

○(M1)中林 優介¹、下村 武史¹、兼橋 真二¹ (1.農工大院工)

[18a-P05-18]

ペロブスカイト-PEDOT:PSS積層構造の熱電特性評価

○(M1)米田 朗人¹、下村 武史¹ (1.農工大院工)

[18a-P05-19]

PEDOT:PSS自立膜の形成プロセスにおける溶媒種類依存性

○松本 こもも¹、山本 裕也¹、岸 直希¹ (1.名工大)

[18a-P05-20]

脱水材を利用した湿式紡糸法によるPEDOT:PSS導電繊維の作製と評価

○河原 慧太¹、岸 直希¹ (1.名工大)

[18a-P05-21]

耐久性に優れた導電糸を用いた人工筋肉の作製

○多田 和也¹ (1.兵庫県立大工)

[18a-P05-22]

直径20 μm の有機/金属薄膜ウィスパリングギャラリモード共振器におけるプラズモン消光効果の抑制

○(M2)高石 みなみ¹、横松 得滋²、前中 一介²、小簗 剛¹ (1.兵庫県大院理、2.兵庫県大院工)

[18a-P05-23]

有機/金属薄膜から成るウィスパリングギャラリモード共振器を用いた伝搬型表面プラズモンによる発光増幅

○宮本 晟那¹、今田 和希²、横松 得滋³、前中 一介³、小簗 剛² (1.兵庫県大理、2.兵庫県大院理、3.兵庫県大院工)

[18a-P05-24]

ウィスパリングギャラリーモード光共振機能を発現するフリースタンディングなシリカ/ π 共役系分子複合球体

○松尾 匠¹、谷久保 泰樹¹、林 正太郎¹ (1.高知工大)

[18a-P05-25]

トポロジカル構造を有する有機VCSELの作製と分散特性

○中島 昂大¹、塩冶 卓也¹、足立 雄志¹、岡田 大地¹、高橋 駿¹、山下 兼一¹ (1.京都工芸繊維大)

[18a-P05-26]

CsPbBr₃微小共振器における共鳴光励起による室温ポラリトン凝縮

○小倉 大暉¹、犬飼 剛也¹、岡田 大地¹、高橋 駿¹、山下 兼一¹ (1.京都工芸繊維大工)

[18a-P05-27]

Evaluation of Spatial Coherence of the Excited States from Single Crystals of a Cyano-substituted Thiophene/phenylene Co-oligomer

○(D)Nanang Adrianto¹, Hitoshi Mizuno^{1,2}, Andi Marwanti Panre¹, Tomomi Jinjyo¹, Garrek Stemo¹, Hiroyuki Katsuki¹ (1.NAIST, 2.Toyama Pref. Univ.)

[18a-P05-28]

積層磁石を用いた液晶ファブリ・ペロー共振器のミリ波透過特性

○笹山 有輝¹、本間 道則¹、伊東 良太¹、能勢 敏明¹ (1.秋田県大システム)

[18a-P05-29]

液晶素子に形成されるステップ状の大きな屈折率勾配とその電気光学特性

○大林 玄虎¹、森武 洋¹、井上 曜¹ (1.防衛大)

[18a-P05-30]

段階的光重合を利用した極角方向の液晶配向分布形成手法

○笠間 健士郎¹、森武 洋¹、井上 曜¹ (1.防衛大)

[18a-P05-31]

光描画した液晶マイクロ流路における配向の電界応答

○(M1)河内 奏太¹、新保 一成¹、大平 泰生¹ (1.新潟大)

[18a-P05-32]

自己推進型イオンゲル多体系に現れる集団運動

○高山 雪音¹、古川 一暁¹ (1.明星大院理工)

蒸着ジアリールエテン膜巨大表面電位の 紫外光照射による低下メカニズムと光耐久性

Mechanism of surface-potential decline films by UV light irradiation of
vacuum-deposited diarylethene films and their photo durability

○辻岡強^{*1}、川島弘之²、小池健仁²、松本直樹²、沈君偉³、中村振一郎³

¹大阪教育大学、²東ソー（株）、³熊本大学

T. Tsujioka¹, H. Kawashima², K. Koike², N. Matsumoto², J-W. Shen³, S. Nakamura³

¹Osaka Kyoiku Univ., ²Tosoh Corp., ³Kumamoto Univ.

*E-mail: tsujioka@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

真空蒸着で形成された低分子膜に巨大表面電位（GSP）が生じ、環境発電デバイスへの応用が期待されている。我々は、フォトクロミック性を示すジアリールエテン(DAE)でも GSP が発現し、その分子構造に依存して UV 光照射に対して急激に表面電位が低下する分子や、極めて安定な分子が存在することを報告してきた。本報告では、その光安定性を支配する因子について報告する。

真空蒸着によりガラス基板上に作成した種々の DAE は巨大表面電位を示すが、それに UV(365 nm, 330 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$)照射すると、アリール基がジフェニルアミンで修飾された DE-2A は数秒で表面電位が消失した。一方、ターシャルブチルを有する T-5 や全フッ素化されたアダマンタン誘導体(PTAA)膜の表面電位は全く低下せず 30 分後も変化しなかった。UV 安定な材料は極めて高い絶縁性を有することが判明した。次に UV 不安定な DE-2A と安定な PTAA の二層膜(DE-2A/PTAA) に UV 照射したところ、表面電位は PTAA が担う電位以下にまで低下した(図1)。また暗中で保管すると、徐々に電位は復帰する現象が見られた。これは表面に発生したキャリアが内部の分極を遮蔽しているためと考えられ、表面の過剰な電荷は膜外に表面から流出していると考えられる(図2)。

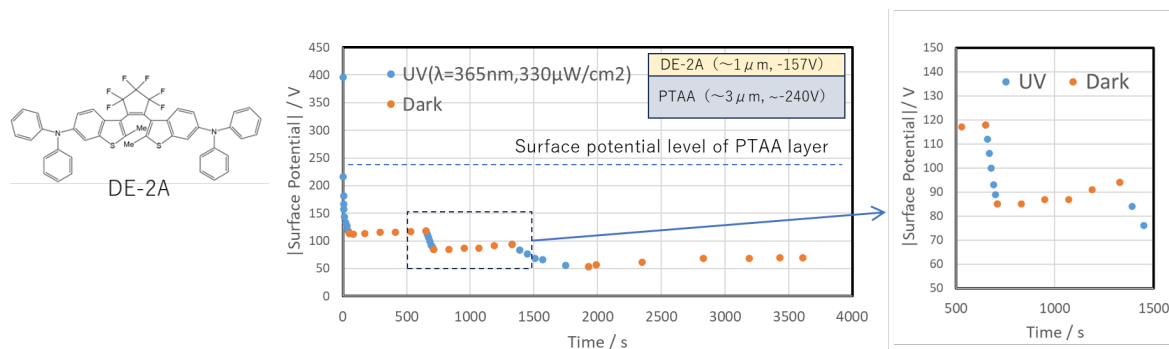


Fig. 1 Surface potential decline of DE-2A/PTAA bilayer sample by UV irradiation

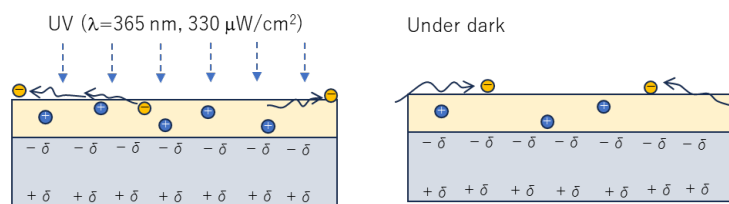


Fig. 2 Model for decrease in surface potential upon UV irradiation and its recovery in dark.

1) 2024 年春の応物 24p-1BC-18, 22a-P02-3

スピロピラン蒸着アモルファス膜における熱着色反応

Thermo-coloring reaction of vacuum-deposited amorphous spiropyran film

○辻岡強^{*1}、沈君偉²、中村振一郎²¹大阪教育大学、²熊本大学T. Tsujioka¹, J-W. Shen², S. Nakamura²¹Osaka Kyoiku Univ., ²Kumamoto Univ.

*E-mail: tsujioka@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

フォトクロミック・スピロピラン分子は、UV 光照射によりメロシアニン体 (MC) となって着色するが、室温レベルの温度でも熱消色してスピロピラン体 (SP) に戻ることはよく知られている。最近我々は、このような熱戻り型スピロピランの特定種において、真空蒸着形成した消色状態のアモルファス膜をそのガラス転移点 (T_g) 以上に加熱すると着色する現象を見出した。本発表では、この現象に加え蒸着アモルファス膜における表面 T_g との関係についても議論する。

スピロピラン (東京化成工業、D5626) のトルエン溶液に UV ($\lambda=365\text{nm}$) を照射すると、青色に呈色したが、室温では1分程度で速やかに消色した。この材料をガラス基板上に真空蒸着して膜厚 $1\mu\text{m}$ 程度のアモルファス膜を形成し、様々な温度で30分アニールしたところ、ガラス転移点 $T_g=54^\circ\text{C}$ 以上において着色する様子が観察され着色比率は $60^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ でほとんど変わらなかった(図1)。またこのような加熱による着色は、微結晶粉末を融点 $T_{mp}=163^\circ\text{C}$ 以上に加熱して熔融し熔融しても観察された。スピロピラン分子自体が極性を有することから、液化状態における周囲の極性分子の存在によってSP体とMC体の相対的なエネルギーレベルが変化した一種の環境クロミズムと考えられる。

真空蒸着時に膜の最表面は低 T_g 化して薄い過冷却液体状態が存在することが一般的に理解されているが、この薄い液体状態においてはこのような着色反応は見られない。これはバルクが液化した状態と真空蒸着時の最表面状態は異なることを示唆している。これに関しては、当日議論する

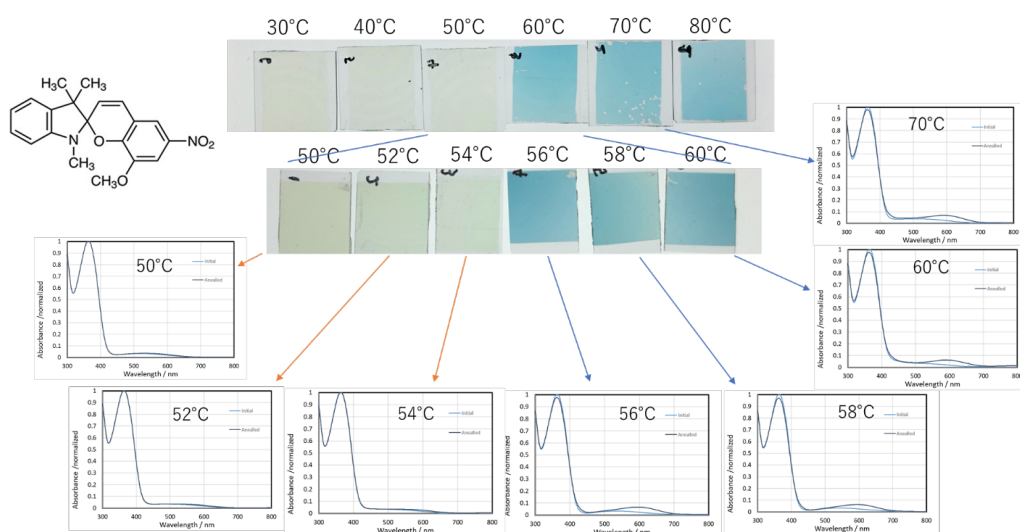


Fig. 1 Coloration of vacuum-deposited amorphous films upon heating and the corresponding absorption spectral changes

Transient Spectroscopy Study of Thiophene/Phenylene Co-oligomer Nanocrystals

Nara Institute of Science and Technology (NAIST)¹, Toyama Prefectural University²

°Andi Marwanti Panre¹, Hitoshi Mizuno^{1,2}, Tomomi Jinjyo¹, Garrek Stemo¹, and Hiroyuki Katsuki¹

E-mail: andi.marwanti_panre.aj9@ms.naist.jp

The photophysical properties of a 5,5'-bis(4'-cyanobiphenyl-4-yl)-2,2'-bithiophene (BP2T-CN) nanocrystal are investigated through transient absorption and steady-state spectra. Transient absorption spectroscopy directly visualizes the transition from a continuum of electronic states to discrete energy levels as nanocrystal size decreases [1]. Our investigation highlights the influence of nanocrystal size on photoluminescence (PL) and absorption spectra, as illustrated in Fig. 1(a), elucidating the significant impact of surface and quantum effects on optical properties [2]. Specifically, NCs #1, NCs #2, and NCs #3 correspond to nanocrystals with average sizes of 550 nm, 260 nm, and 86 nm, respectively. The 0-1 emission bands labelled with closed circles blue-shifted with decreasing nanocrystal size. Transient decay curve of 260 nm BP2T-CN amorphous

film and BP2T-CN nanocrystals with an average size of 550 nm are shown in Fig. 1(b) and 1(c). The decay curves are well fitted with three-term exponential decay functions. In amorphous materials, the decay constants with 2.1 ps, 13.6 ps, and 48.5 ps are considered to be complex carrier recombination influenced by numerous defects and traps due to structural disorder. In contrast, the nanocrystalline sample, with an average size of 550 nm, shows fast initial decay (0.6 ps and 2.3 ps) due to rapid surface recombination from a high surface-to-volume ratio, while the slower decay (75 ps) indicates quantum effects and core carrier recombination [3,4]. In the presentation, we will report the results of transient absorption spectral measurements using smaller nanocrystal sizes.

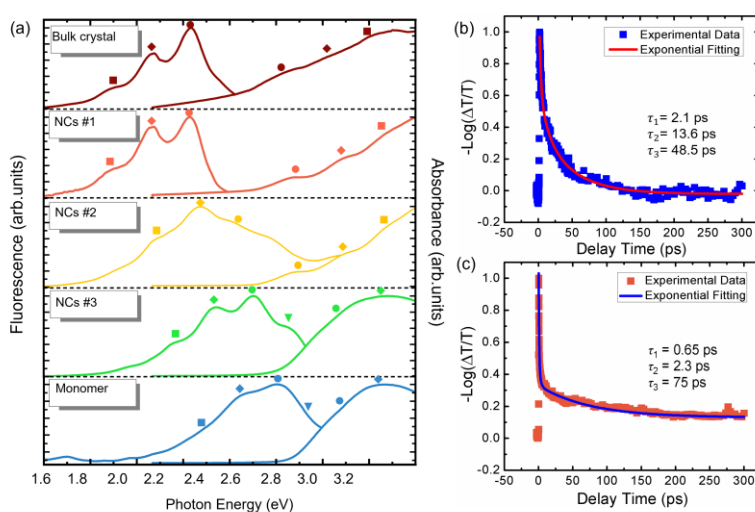


Fig 1(a) The photoluminescence and absorbance spectra dependent of BP2T-CN NCs size. Transient decay curves of amorphous film BP2T-CN (b) and BP2T-CN NCs (c) with average size of 550 nm.

film and BP2T-CN nanocrystals with an average size of 550 nm are shown in Fig. 1(b) and 1(c). The decay curves are well fitted with three-term exponential decay functions. In amorphous materials, the decay constants with 2.1 ps, 13.6 ps, and 48.5 ps are considered to be complex carrier recombination influenced by numerous defects and traps due to structural disorder. In contrast, the nanocrystalline sample, with an average size of 550 nm, shows fast initial decay (0.6 ps and 2.3 ps) due to rapid surface recombination from a high surface-to-volume ratio, while the slower decay (75 ps) indicates quantum effects and core carrier recombination [3,4]. In the presentation, we will report the results of transient absorption spectral measurements using smaller nanocrystal sizes.

References: [1] D. Linjie., *et al.*, Nature photonics, **2021**, 15, 696-700.

[2] T. Jinjyo., *et al.*, Adv. Photonics Res., **2022**, 3, 2100232.

[3] L. Yulu., *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., **2020**, 59, 14292-14295.

[4] Z. Yaohong., *et al.*, Chem. Soc. Rev., **2020**, 49, 49-84.

ピラジン縮環型イソチアナフテンキノイドの開発

Development of Pyrazine-annulated Isothianaphthene Quinoids

都産技研¹, 阪大産研² °山本 恵太郎^{1,2}, 陣内 青萌², 家 裕隆²

Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Inst.¹, SANKEN, Osaka Univ.²

°Keitaro Yamamoto^{1,2}, Seihou Jinnai², Yutaka Ie²

E-mail: yamamoto.keitaro@iri-tokyo.jp

【緒言】キノイド共役系分子は π 電子の非局在化に起因して、狭い最高被占軌道(HOMO)–最適空軌道(LUMO)エネルギーや、その HOMO–LUMO 遷移に起因した鋭い長波長光吸収能を有する。この観点から、キノイド共役系の鎖長を伸長させることは、狭バンドギャップ有機半導体や近赤外光応答性材料への展開の点から興味を持たれる。しかし一般的に、キノイド分子の鎖長を伸長させると、HOMO エネルギーの上昇およびジラジカル性(y_0)の増加による分子の不安定化が生じるため、その開発は限られている状況である。我々はこれまでに、高い芳香族性を有するベンゼン環をキノイド共役系に導入したイソチアナフテンキノイドが、ジラジカル性の抑制に寄与することを明らかとした。本研究では、芳香族性と電子求引性を併せ持つ、ピラジン環をキノイド共役系に縮環させた新規分子の開発を行った。

【結果】 Fig. 1 に開発したピラジン縮環型イソチアナフテンの分子構造(**1**, **2**)を示す。分子軌道エネルギーを調べるために、大気中光電子収量分光測定を行ったところ、ピラジン縮環型 3 量体 **1** は、その比較分子となる **3** と比較して、期待通り安定化した HOMO エネルギーを有することが示された。また、量子化学計算によって **1** とピラジン縮環型 6 量体 **2** の y_0 をそれぞれ算出したところ、いずれも 0.00 と完全にジラジカル性は抑えられており、Fig. 1 の共鳴構造において、右側の極限構造の寄与が支配的であることが示された。キノイド共役系へのピラジン環の導入は、ジラジカル性の抑制と HOMO エネルギーの安定化に寄与し、長鎖キノイド分子 6 量体までを得ることができた。また、**1** をアクセプターとする逆型構造の太陽電池素子(ITO/ZnO/PBDB-T:3TQ-B2Py/MoO₃/Ag)の作製を行い、性能を評価したところ、1.04%の発電効率を示した。本発表では、新規分子の合成と物性評価についても報告する。

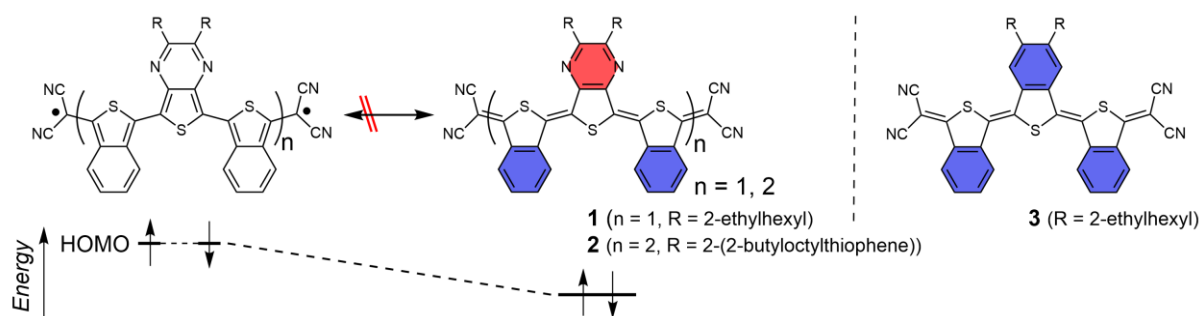


Fig. 1 Chemical structures of the molecules developed in this work and variation of their electronic state.

1) K. Yamamoto, S. Jinnai, T. Takehara, T. Suzuki, Y. Ie, *Org. Lett.*, 2020, **22**, 547–551.

プッシュコート法で作製した高分子半導体薄膜における負性微分抵抗現象

Negative differential resistance phenomenon in push-coated polymer semiconductor thin films

慶應大・理工 ○西嶋 快斗、金澤 俊、高山 和輝、野田 啓

Keio Univ. °Kaito Nishijima, Shun Kanazawa, Kazuki Takayama, Kei Noda

E-Mail : kaito_nishijima@keio.jp

【背景と目的】有機半導体は次世代のエレクトロニクスデバイスの材料として注目を集めている。しかし、その熱伝導率の低さにより、有機半導体を用いたデバイスにおいて無機半導体を用いたデバイスと比較して大きな蓄熱が起きるため、デバイスに自己加熱の影響が生じやすいと考えられる。その中で我々は有機半導体の自己加熱に基づく負性微分抵抗 (NDR) を伴った非線形な電流電圧特性に着目した研究を進めている[1]。本発表では、プッシュコート法で作製した高分子半導体薄膜の NDR 特性について報告する。

【実験】下部電極の ITO パターン上にプッシュコート法によって、ポリ[2,5-ビス(3-テトラデシルチオフェン-2-イル)チエノ[3,2-b]チオフェン] (PBTTT-C14) 薄膜を製膜後、上部電極として Au を蒸着したクロスバー構造のダイオードを作製した。その際、電極と有機半導体との間にテトラフルオロテトラシアノキノジメタン (F4TCNQ) によるコンタクトドープ層を形成した。(作製した試料の断面模式図を Fig. 1(a)に、光学顕微鏡像を Fig. 1(b)に示す。)その後、サーモカメラでデバイスの表面温度の変化を追いつながら、真空中において、四端子測定による電流駆動での電流電圧特性の測定を行った。

【結果】Fig.1(c)に示すように PBTTT-C14 を用いたクロスバー構造のダイオードにおいて NDR 現象が生じることを確認した。また、NDR 開始温度が 66.8°C と計測され、低分子半導体であるペンタセンにおける値 (40°C) よりも高い温度となった。これはプッシュコート法で製膜した高分子半導体膜に存在する、構造の不均一性や不純物に由来するトラップが NDR 開始温度に深くかかわっていることを示唆している。

[1]金澤 俊 他、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-P03-1(2023).

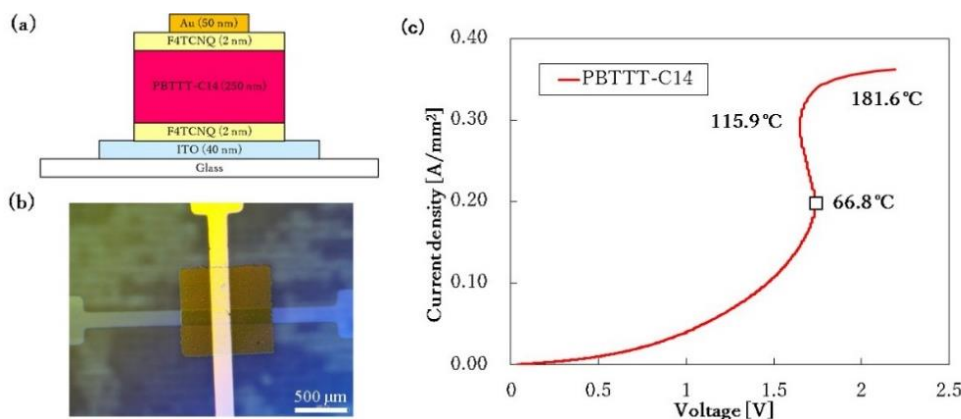


Fig. 1. (a) Schematic cross-section and (b) optical microscopic image of PBTTT film crossbar diode. (c) Current density-voltage curve with NDR behavior. The temperatures in the active area of the device measured with a thermo-camera are given in the figure.

ケーブル型圧電センサを用いた 1 次元位置検出システム One-dimensional position detection system using cable piezoelectric sensor

東理大物工¹, (株)フジクラ² ○(M1)山添雄介¹, 中嶋宇史¹,

伊勢健冬², 東維成², 寺師大助²

Dep. of Appl. Phys., Tokyo Univ. of Sci.¹, Fujikura Co., Ltd.²

○Yusuke Yamazoe¹, Takashi Nakajima¹, Kento Ise², Korenari Higashi², Daisuke Terashi²

E-mail: 8424544@ed.tus.ac.jp

【緒言】 近年、高感度かつ優れた柔軟性に注目した有機圧電センサの応用に関心が高まっている。従来の圧電センサの多くはフィルム型であり、自由曲面上のセンシングが困難である等、設置方法に制約がある。一方でケーブル型圧電センサは、設置の自由度が非常に高く、新たな応用も期待されるが、外部からの加圧に対して圧電応答信号が生じた際にその加圧位置の特定が困難という課題を有している。本研究では 1 本のケーブルから得られた信号からケーブルの加圧位置を特定すべく、ケーブルの内部構造と信号測定回路の改良、およびそれに対応した加圧位置特定アルゴリズムの適用により位置判別に成功したので、その結果について報告する。

【実験ならびに結果】 本研究では、1 本のケーブルを複数の区間に分割し、加圧された位置がどの区間に属するかを予測した。実験では複数のケーブルを直列に接続し、1 本のケーブルを 1 つの区間に対応させた。さらに、複数のケーブルを直列に接続して成す 1 本のケーブルの両端(CH1, CH2)に測定回路をそれぞれ接続し、どのケーブルを加圧するかによって変化する 2 つの応答信号の比較から加圧した区間を予測した。Fig.1 は、実際にケーブルを 5 区間に分割し各ケーブルを 20 N の力で加圧したときの電荷応答波形と加圧位置の予測結果である。加圧位置の予測精度は F1 score = 0.994 となり、極めて高い精度での位置検出に成功した。また、加圧の大きさについても両端の応答信号から決定することが可能であることを確認することができた。

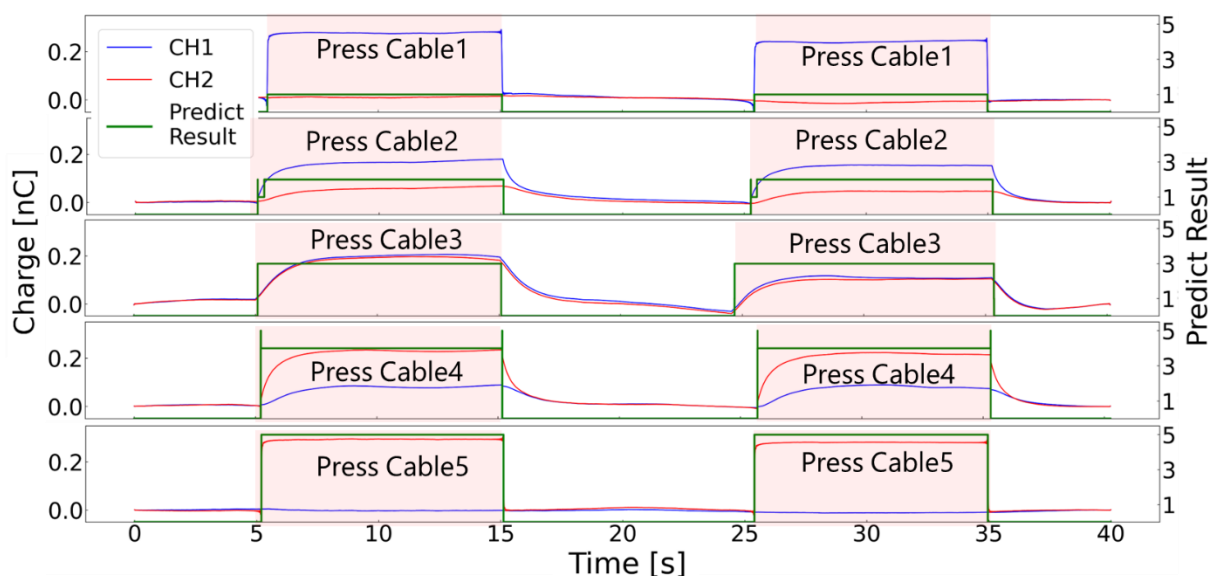


Fig.1 Charge response waveforms from five segmented piezoelectric cables and pressure position prediction.

線形計画法を活用した圧電マトリクスセンサの面内応力計測

In-plane stress measurement of piezoelectric matrix sensors using linear programming

東理大物工, [○](M2) 渡辺耕平, 中嶋宇史

Dep. of Appl. Phys., Tokyo Univ. of Sci., [○]Kohei Watanabe, Takashi Nakajima

E-mail: 8423553@ed.tus.ac.jp

【緒言】 近年ウェアラブルデバイスなどの分野の発展に伴い、柔軟で高精度な圧電センサに大きな期待が寄せられている。既存の圧電センサの配線方式の多くが、複数のセンサ素子間で電極が独立したアイランド方式を採用しているが、この方式ではセンサ素子数の増化に伴い必要な配線数が膨大となる。一方、複数のセンサ素子間の電極を共通化した単純マトリクス方式(Fig.1)は、前述の方式に比べて配線数を大幅に削減できるが、この方式ではセンサ素子間の配線共通化により、非加圧点にもクロストークと呼ばれる小さな信号が伝播し、正確な信号取得が困難となる。本研究では正確な信号を取得すべく、クロストークが重畳した観測信号とそれを除去した最適化信号との関係の定式化、及び数理最適化を用いたアルゴリズムの適用によるクロストーク除去に成功したので、その結果について報告する。

【実験ならびに結果】 本研究で考案したクロストーク除去アルゴリズムは加圧位置検出と、最適化された加圧信号波形の取得に分かれる。加圧位置検出ではまず、各電極の信号の有無から加圧点として可能性のある素子の抽出を行った。続いて、それらの候補全てに対して定式化した線形計画問題を解き、観測信号と最適化信号の差が最も小さいものを加圧点として確定し、最適化された信号波形を取得した。実際に自作したマトリクスセンサから得た信号分布に対してこのアルゴリズムを適応し、性能評価を試みた。加圧点検出性能は複数点同時加圧時においても F1 score = 0.88 であり、良好な検出性能を示すことが分かった。また、最適化した信号波形においても Fig.1 のようなクロストーク除去ができることを確認した。

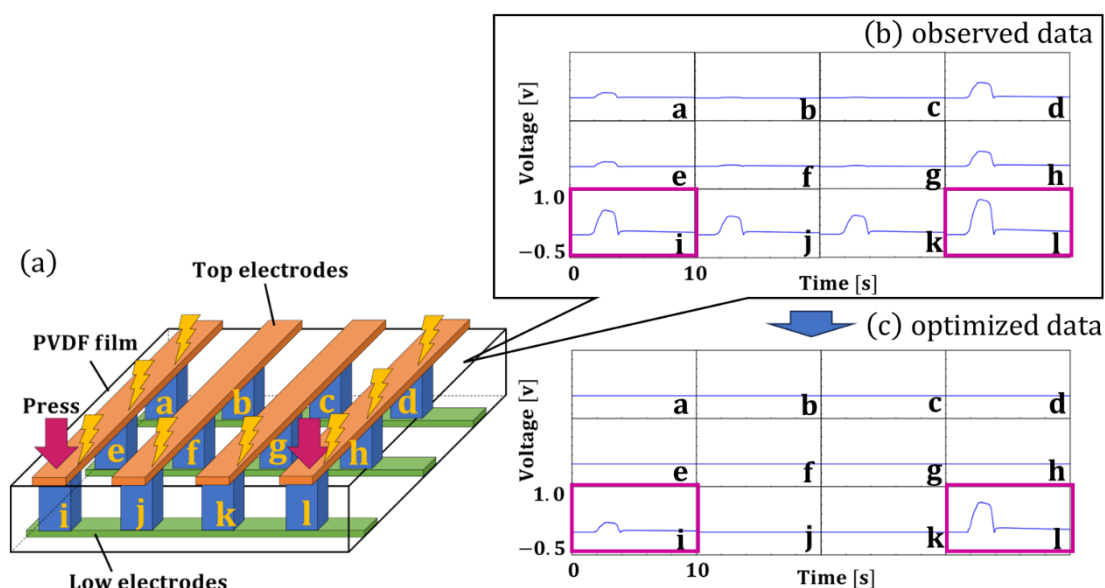


Fig.1 Piezoelectric matrix sensors (a) with observed output waveform (b) and optimized waveform by using linear programming (c).

波長応答性単一デバイスの電荷キャリア挙動と応答機能開発

Wavelength-Recognizable SbSI:Sb₂S₃ Photovoltaic Devices:

Elucidation of the Mechanism and Modulation of their Characteristics

阪大院工¹, 阪大 ICS-OTRI² °(M1)小林泰¹, 西久保綾佑^{1,2}, 佐伯昭紀^{1,2}

Osaka Univ.¹, ICS-OTRI² °Tai Kobayashi¹, Ryosuke Nishikubo^{1,2}, Akinori Saeki^{1,2}

E-mail: nishikubo@chem.eng.osaka-u.ac.jp

光電変換素子の出力特性は一般にショックレーのダイオード式に従い、その出力特性は照射強度で大きく変化するが特定の波長選択性はない。しかし当研究室では、TiO₂/SbSI:Sb₂S₃/PCPDTBTの構造を持つ p-i-n 型光電変換素子において、照射波長に応じて電圧が可逆に変化する新現象 Wavelength-dependent photovoltaic effect (WDPE)を見出した^[1]。本現象は単一素子による波長識別を初めて実現したものであり、イメージセンサの高解像度化への応用が期待されるが、波長応答に数秒程度かかってしまうという問題点がある。加えて本現象の機構については光電気測定や電子スピン共鳴測定の結果から一定の知見が得られているものの、原理解明にはまだ遠い。また以前に正孔輸送層に異なる有機半導体である PTAA を用いた素子では PCPDTBT とは異なる波長応答特性を示す系も存在しており、素子の作製条件が WDPE 特性の発現にもたらす影響も検討事項である^[2]。そこで本研究では素子作製条件や測定条件の変化から原理についての考察を行い、それを基として波長応答特性の改善に取り組んだ。

WDPE 特性の湿度依存性評価を行ったところ、高湿度中において応答性が大幅に向上することが判明した (Fig.1)。このことから WDPE の発現に大気中の水分子のインターカレートが重要であることが示唆された。そこで素子構造中に Polyvinyl alcohol (PVA)や Polystyrene sulfonic acid (PSS)といった親水性膜を導入し、水分子侵入の促進を試みた (Fig.2)。その結果、PVA や PSS の導入により波長応答速度 (電圧変化にかかる時間) が大幅に向上した。応答速度をさらに改善させるための新たな指針となる結果が得られ、今後の更なる発展が期待される。

また、多様な素子構造の検討と電圧変化プロファイルから、波長応答現象の機構についても新たな知見を得ており、当日はそれらの知見に関しても発表を行う。

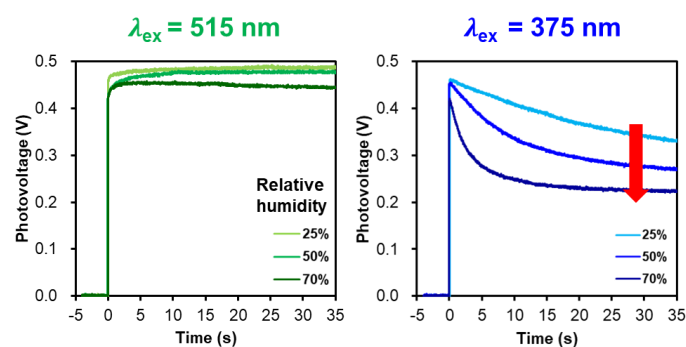


Figure 1. Humidity dependence of wavelength responsivity.

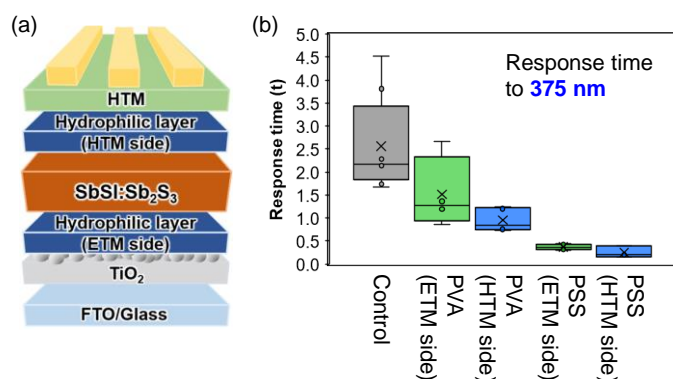


Figure 2. (a) The device structure of hydrophilic layer introduced device. (b) Changes in response time by introducing hydrophilic layers.

[1] R. Nishikubo, S. Li, A. Saeki, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2201577.

[2] T. Kobayashi, R. Nishikubo, Y. Chen, K. Marumoto, A. Saeki, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, 2311794.

MXene を用いた機能性複合材料の開発とフレキシブル圧力センサへの応用 Development of Functional Composite Materials Using MXene and Application to Pressure Sensors

○董 海韵¹, 神谷 衣里², 奈良 健汰¹, 堀 真由香¹, 関根 智仁^{1,2}

(1. 山形大院有機, 2. 山形大工)

○Kaiin Tou¹, Eri Kamiya², Kenta Nara¹, Mayuka Hori¹ and Tomohito Sekine^{1,2}

(1. Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Fac. of Engineering, Yamagata Univ.)

E-mail: t231162m@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】 我が国の労働力不足を解決する方法の一つに、産業/協働ロボットの自動化によるスマートインダストリーが注目されている^[1]。なかでも、柔らかい対象物をヒトと同じく把持できるソフトエンドエフェクタに触覚を付与できるデジタルスキンが重要視されており、そのセンシングシステムの開発は急務である^[2]。これまで我々は、導電性層状炭化物 MXene を用いたウェアラブル圧力センサを提案してきた^[3]。一方、当該センサを構成する材料が溶液中で凝集することでセンサの応答速度を低下させることが課題であった。本研究では、MXene と深共晶溶媒による機能性複合材料による高速応答可能な抵抗変化型圧力センサを作製し、その特性評価を行ったので報告する。

【実験】 PEN 基板上に PVP 膜をスピコート法にて成膜し、その上に対向電極として PEDOT:PSS をステンシル印刷し、120 °Cで 30 分のアニール処理をした。その後、PVA、MXene、深共晶溶媒 (DES: 尿素と塩化コリンを質量比 1:1 で混合) の複合インク (PVA: 37 wt%, MXene: 40 wt%, DES: 23 wt%) を感圧層として鋳型に流し、-20 °Cで 2 時間、4 °Cで 2 時間の冷凍・冷蔵サイクルを 5 回繰り返してゲル化させたのちに鋳型から外し圧力センサを作製した (Fig.1)。

【結果・考察】 圧力試験機でセンサに対して垂直方向に応力を印加し、そのときのセンサの抵抗値変化を測定した (印加圧力: 約 10~100 kPa) (Fig.2)。本デバイスに 85 kPa の圧力印加時におけるセンサの抵抗値変化を Fig.3 に示した。圧力に対する明確な抵抗変化が確認でき、応答速度は約 20 ms の高速応答性を示すことが分かった。当日は、より詳細なセンサの電気特性についても議論する。

【参考文献】 [1] M. Tabaa et al., *Energy Rep.*, **6**, 430 (2020). [2] J. Zhang et al., *Nat. Commun.*, **13**, 5076 (2022). [3] 董ら, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 18-B409-9 (2023).

【謝辞】 本研究の一部は JSPS 科研費 23K13805、および文部科学省世界で活躍できる研究者戦略育成事業学際融合グローバル研究者育成東北イニシアティブ (TI-FRIS) の支援を受けたものです。

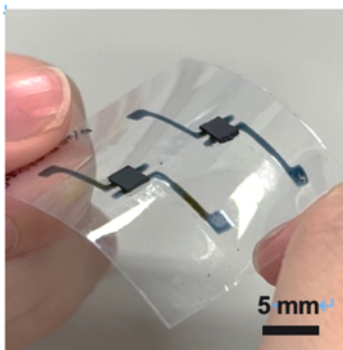


Fig.1 Schematic image of the fabricated pressure sensor.

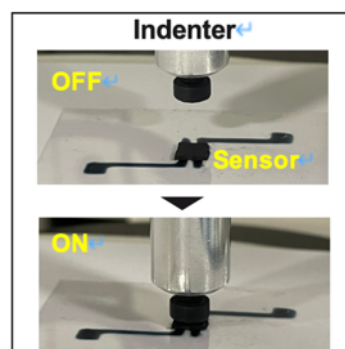


Fig.2 Sensitivity monitoring using a mechanical compression indenter.

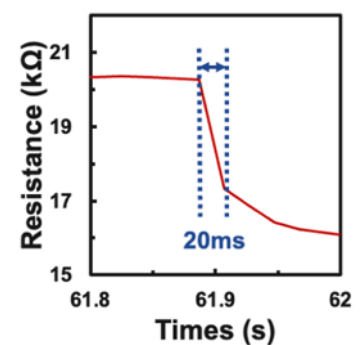


Fig.3 Measured response time.

導電体の配合比最適化による湿度センサの感度向上と植物センシング応用
Characterization of Flexible Humidity Sensor by Optimizing Blending Ratio of Conductors
and Their Application to Wearable Plants Monitoring

○鬼澤 好輝¹, 澤田 遥希², 竹田 泰典³, Wang Yi-Fei³, 長峯 邦明^{1,2}, 関根 智仁^{1,2}

(1. 山形大院有機 2. 山形大工 3. 山形大 INOEL)

○Yoshiki Onizawa¹, Haruki Sawada², Yasunori Takeda³, Yi-Fei Wang³,
Kuniaki Nagamine^{1,2}, and Tomohito Sekine^{1,2}

(1. Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ.

2. Fac. of Engineering, Yamagata Univ. 3. Yamagata Univ. INOEL)

E-mail: t231980m@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】我が国の少子高齢化による労働力不足を解決する方法の一つに、ウェアラブルセンサを活用したスマート農業が注目されている^[1]。なかでも、農業に対する植物のストレス定量化が重要視されており、そのセンシングシステムの開発は急務である^[2]。これまで我々は、葉表面の蒸散量から植物のストレス値を計測するため、カーボンブラックとイオン液体を組み合わせたフレキシブル湿度センサ^[3]を提案してきたが、比較的低湿度領域（概ね 60 RH%以下）における感度向上とデバイス特性改善が課題であった。

そこで、本研究では、導電体とイオン液体の配合比最適化によりフレキシブル湿度センサの高感度化を行い、その特性評価と植物センシング応用を行った。

【実験】PEN 基板 (25 μm) 上に、電極としてカーボンインク (JELCON CH-8) をスクリーン印刷し、150 °C で 30 min アニールした。その後、セルロースナノファイバー (CNF)、カーボンブラック (CB)、イオン液体 (EMIM+TFSI)、界面活性剤 (TX-100)、純水からなる機能性溶液を Tab.1 の配合比でそれぞれ作製し、感湿層としてスクリーン印刷法で成膜後、120 °C で 30 min アニールした。

【結果・考察】Fig.2 に作製した湿度センサの特性変化を示した。CB の含有量が少ないほど低湿度領域において特性が向上した。特に、CB を 0.5 mg 含有した湿度センサ①は低湿度領域において線形的に動作しており、良好な感度を示すことが分かった。当日は、より詳細な特性解析および植物の蒸散量測定などのデバイス応用性について議論する。

【参考文献】 [1] S. Iwasa et al., *Sci. Rep.*, 12, 13598 (2022). [2] G. Lee et al., *Sci. Adv.*, 9, eade2232 (2023). [3] 鬼澤ら, 応用物理学会春季学術講演会, 22a-P03-16 (2023).

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 23H02333 の助成を受けたものです。

Tab. 1 Contents of the prepared inks. The unit is “mg”.

	①	②	③	④	⑤
CB	0.5	0.8	1.75	1.75	-
Ionic liquid	100	100	100	-	100
CNF	400	400	400	500	400
Water	500	500	500	500	500
TX-100	5	5	5	5	5

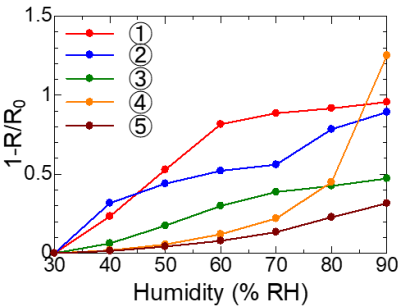


Fig. 2 Relative resistance changes of sensors with different CB and Ionic liquid ratios at various humidity levels.

柔軟性を有する貼付型薄膜湿度センサの開発と植物の蒸散活動計測

Flexible Thin-Film Humidity Sensor for Monitoring Transpiration Activity of Plant

東工大生命理工¹, 産総研 SSRC², 早大理工³ [○]堀井 辰衛¹, 小此木 葵衣¹, 藤田 創¹, 高 梓宸¹,
佐藤 峻², 岩瀬 英治³, 藤枝 俊宣¹

Sch. Life Sci. and Tech., Tokyo Tech. 1, SSRC, AIST 2, Fac. Sci. and Eng., Waseda Univ. 3,

[○]Tatsuhiko Horii¹, Aoi okonogi¹, Hajime Fujita¹, Zichen Gao¹, Takashi Sato², Eiji Iwase³, Toshinori Fujie¹

E-mail: t_fujie@bio.titech.ac.jp

【緒言】

近年、葉面蒸散量を長期測定可能な耐水性、柔軟性を有する蒸散センサが求められている。従来のセンサは硬質基材や金属酸化物を用いるため、柔軟な植物葉面への貼付、長期留置が困難である。そこで、我々は導電性高分子の抵抗値の湿度依存性を利用した薄膜フレキシブル蒸散センサの開発を目的とした。本研究では、センサ全体を薄膜で構成し葉面への取付けに接着剤を用いないことで、既報研究^[1,2]よりも植物の生育に影響の少ないセンサの開発を目指した。エラストマー薄膜の表面に金電極層と導電性高分子を含有した導電性複合膜を形成することで薄膜状の湿度センサを作製し、その湿度応答性を評価した。また、当センサを用いて LED の照度変化に応じた植物葉面の蒸散活動を計測した。

【実験】

自己ドーピング型ポリアニリン水溶液 (aquaPASS) に polyvinyl alcohol (PVA) を添加し、固形成分比 aquaPASS:PVA=1:1.1 になるように溶液を調製した。この溶液をガラス基板上に製膜し、80℃で乾燥後、140℃で1時間加熱することで、水に不溶な導電性複合薄膜を得た。次に、ガラス基板上に金電極をインクジェット印刷し、電極の一部を覆うように複合薄膜を製膜した。さらに、センサの支持層として polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene (SBS)、犠牲層として PVA を複合薄膜上に製膜した。この積層体を基板から剥離し、PVA 層を水洗により除去し、金電極/複合薄膜/SBS からなる薄膜湿度センサを得た。葉裏面に貼付した薄膜湿度センサを LCR メータへ接続し、恒温恒湿層内にて LED ライト (約 1000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) を12時間おきに明滅させたときのセンサの抵抗値変化を測定することで植物の蒸散活動を観察した。

【結果考察】

恒温恒湿槽内 (20℃) の湿度を 55–75%RH 繰り返し変化させたところ、Fig.1 b に示す薄膜湿度センサ (膜厚: 約 5 μm , 重量: 約 5 mg) の抵抗値 ($\Delta R/R_0$) は湿度が上昇するとともに増加し、湿度が低下するとともに減少した (Fig. 1 a)。この応答は繰り返し確認され、抵抗値の最大変化率は 30%程度であった。さらに、湿度センサをポトス (*Epipremnum aureum*) の葉の裏に貼付して恒温恒湿器内に設置し、20℃, 55%RH の条件下で LED ライトを点灯および消灯したときのセンサの抵抗値は、LED の明滅に応じて律動的に変化した。このことから、光合成に基づく植物葉の蒸散活動を計測できることが示唆された (Fig. 1 c)。本湿度センサは軽量で接着剤などの固定を必要せず、葉面蒸散量の長期リアルタイム計測に適したセンサであると考えられる。

【参考文献】

- [1] Lan, L. et al., Biosens. Bioelectron, 165, 112360 (2020).
[2] Yuyao Lu et al., ACS Nano, 14, 10966-10975(2020).

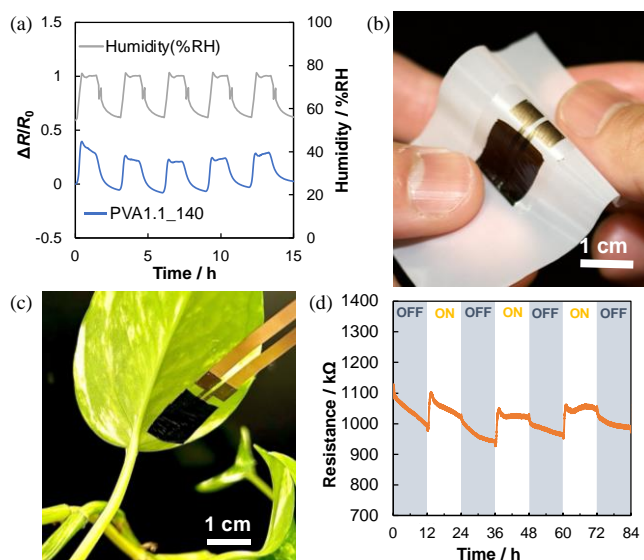


Fig. 1 (a) Resistance changes of the thin-film sensor during periodic humidity changes. Photographs of the thin-film sensor attached to (b) a nylon mesh, and (c) the leaf surface. (d) Measurement of the transpiration activity of a pothos leaf in response to changes in illumination using the thin-film sensor.

ポリマー半導体における巨大ゼーベック効果の探索

Exploring the giant Seebeck effect in polymer semiconductors

奈良先端大, [○](M2) 木村 知喜, Pandey Manish,

辨天 宏明, 中村 雅一

NAIST, [○]Tomoki Kimura, Manish Pandey,

Hiroaki Benten, Masakazu Nakamura

E-mail: kimura.tomoki.kp6 @ms.naist.jp

〔緒言〕 次世代情報社会の実現には大量の IoT 機器が必要となるが、それらへの電力供給に課題がある。使用環境の未利用エネルギーを電気エネルギーに変換するエナジーハーベスティングが電力供給の課題を解決できるとして注目されており、その一つとして熱を電気に変換する熱電変換技術が有望視されている。我々の過去の研究により、有機低分子半導体の高純度薄膜や単結晶において 10 mV/K を超える巨大なゼーベック係数が見いだされた[1-3]。これにより熱電デバイス構造の単純化、高性能な熱電デバイス開発に繋がると期待されている。

これまでに巨大ゼーベック効果を発現することが確認されている有機低分子半導体は高い結晶性により大気ドーピングの影響を受けにくいため、巨大ゼーベック効果を発現しやすいと考えられる。従って、これまでに巨大ゼーベック効果が確認されていないポリマー半導体も、配向させ構造秩序を高めることで不純物や大気ドーピングの影響を受けにくくなり、巨大ゼーベック効果が発現するのではないかと考えた。より柔軟性があるポリマー半導体によって巨大ゼーベック効果が発現すれば、フレキシブル熱電素子の実現が容易となる。そこで、本研究では、UFTM 法[4][5]で作成した 2 種類の高配向ポリマー半導体薄膜 (DPPT-TT, PBTTT) について大気中と窒素雰囲気中での熱電特性を評価した。

〔結果〕 金電極を形成した DPPT-TT (HOMO: -4.07 eV, LUMO: -5.33 eV) および PBTTT (HOMO: -3.2 eV, LUMO: -5.1 eV) 薄膜における大気中と窒素雰囲気中、300 K における導電率とゼーベック係数の測定結果を Fig.1 に示す。DPPT-TT は n 型、PBTTT は p 型のゼーベック係数を示した。大気中では、双方とも巨大ゼーベック効果が発現していない。一方、窒素雰囲気中では、PBTTT は大気中とあまり変わらないゼーベック係数を示したが、DPPT-TT については 100 mV/K を超える n 型の巨大なゼーベック係数が観測された。PBTTT については大気ドーピングされやすく、窒素雰囲気中でも大気ドーピングの影響を軽減できなかったため、巨大なゼーベック係数を観測することが出来なかったと考えられる。DPPT-TT については、窒素雰囲気中で測定を行うことにより酸素や大気中の水分によるドーピング効果が軽減したために、これまでポリマー半導体において観測されたことがなかった巨大なゼーベック係数が観測できたと考えられる。

ゼーベック係数、導電率、導電率活性化エネルギーなどの温度依存性について測定した結果を交え、より詳細な議論を当日報告する。

[1] H. Kojima et al., *Appl. Phys. Express* 8, 121301 (2015).

[2] H. Kojima et al., *Mater. Chem. Front.* 2, 1276 (2018).

[3] M. Nakamura et al., *Faraday Discuss.* 250, 361–376 (2024).

[4] Atul S. M. Tripathi et al., *Appl. Phys. Lett.* 112, 123301 (2018).

[5] M. Pandey et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 38534–38543

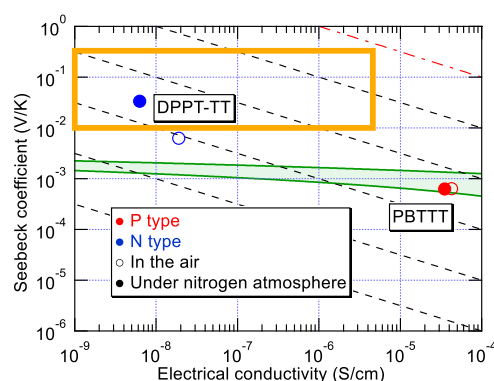


Fig. 1 Seebeck coefficient and conductivity of DPPT-TT and PBTTT films in air and nitrogen atmosphere. Hatched area indicates the expected values by the normal Seebeck effect.

ルブレ単結晶の巨大ゼーベック効果に対する 化学ドーピングの影響 (2)

Influence of chemical doping on the giant Seebeck effect in rubrene single crystals (2)

奈良先端大, [○](M2) 木村 英明, 服部 修也, 阿部 竜, Pandey Manish,
辨天 宏明, 平本 昌宏, 中村 雅一

NAIST, [○]Hideaki Kimura, Shuya Hattori, Ryo Abe, Manish Pandey,
Hiroaki Benten, Masahiro Hiramoto, Masakazu Nakamura

E-mail: kimura.hideaki.kf2@ms.naist.jp

〔緒言〕 IoT 機器の普及に伴い、それらを動作させるための孤立電源の必要性が高まっている。身の周りの未利用エネルギーを回収するエナジーハーベスティング技術の一つとして、人体や電子機器から排出される熱を利用する熱電変換技術が注目されている。我々の過去の研究によって、有機低分子半導体の薄膜や単結晶において 10 mV/K を超える巨大なゼーベック係数が見いだされた[1,2]。この巨大ゼーベック効果の発現メカニズムはまだ仮説の域を出ていないが、これが実用化することで素子構造の革新的単純化が成されることが考えられる[3]。

前回、ルブレ単結晶に強いアクセプタである F₄TCNQ をドーピングし、巨大ゼーベック係数と高導電率が両立することを報告した[4]。今回は、F₄TCNQ 真空蒸着～熱拡散処理～熱電特性評価という一連の実験をチャンバー中で連続して行えるよう評価装置を整備し、同一サンプルでドーピング量を変化させたときの熱電特性の変化をその場測定によって調べることを試みた。

〔実験方法〕 Physical Vapor Transport 法で作製したルブレ単結晶をガラス基板上に立てた逆 L 字型の 2 本の金線に橋渡しするように接着させることでサンプルを作製した。このサンプルを熱電特性評価装置内にセットし、超高真空下で F₄TCNQ を真空蒸着した後、100 °C で熱拡散処理を行った[5]。I-V 測定の結果得られた電気抵抗並びに、光学顕微鏡によって測定した単結晶の寸法を用いて導電率を算出した。また、ベース温度を一定に維持しながら試料の両端に温度差を段階的に加えることで各温度差での熱起電力を測定し、ゼーベック係数を求めた。

〔結果〕 F₄TCNQ をそれぞれ膜厚 10 nm および 20 nm 相当蒸着した後に熱処理したルブレ単結晶のゼーベック係数と導電率を、300 K～370 K の範囲でその場測定した結果を Fig.1 に示す。比較として、前回報告したドーピングと測定を別の高真空蒸着装置で行った結果も合わせて示す。未ドーピングでは n 型であるのに対して、ドーピング後はすべて正のゼーベック係数が得られ、p 型化していることが分かる。前回は膜厚 30 nm 相当であったのに対して、今回は 10 nm 相当でも 2 桁近く高い導電率となっており、20 nm ではさらに高い導電率が得られている。高真空での蒸着/熱処理と超高真空での蒸着/熱処理とでドーピングの効率が異なっている可能性も考えられる。発表では、この結果を受けて、より少ないドーピング量から実験を行った結果について報告する。

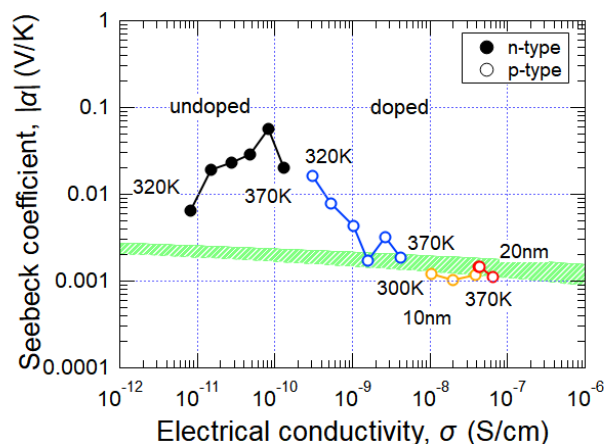


Fig.1 Conductivity and Seebeck coefficient of undoped and doped rubrene single crystals. Yellow and red circles are those obtained in this work with a rubrene crystal doped with 10 nm and 20 nm of F₄TCNQ, respectively. The black and blue lines are the previously reported results. The hatch area indicates where the expected values from the normal Seebeck effect appear.

[1] H. Kojima et al., *Appl. Phys. Express* **8**, 121301 (2015). [2] H. Kojima et al., *Mater. Chem. Front.* **2**, 1276 (2018). [3] M. Nakamura et al., *Faraday Discuss.* **250**, 361 (2024). [4] 木村他, 2024 年春季応物講演会, 24a-1BC-11. [5] 平本他, 2023 年秋季学術講演会, 20a-D903-5.

マルチレドックスシステムによる温度変化発電デバイス

Multiple-redox system for power generator from temperature changes

神戸大院工¹, 産総研ナノ材², 筑波大院理³, 神戸大先端膜工学セ⁴, 神戸大環境セ⁵

○(M1) 栗脇 賢¹, 衛 慶碩^{2,3}, 小柴 康子^{1,4}, 舟橋 正浩^{1,4}, 堀家 匠平^{1,2,4,5}

Kobe Univ.¹, AIST², Tsukuba Univ.³, Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe Univ.⁴, Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.⁵

○K. Kuriwaki¹, Q. Wei^{2,3}, Y. Koshiba^{1,4}, M. Funahashi^{1,4}, S. Horike^{1,2,4,5}

E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

1. 研究背景

IoTの普及が進む中、膨大なセンサの電源確保が課題となっている。センサ用の自立型電源のひとつとして熱化学電池が研究されている。1種類のレドックス対を含む電解液を電極で挟持し、電極間に温度差を与えることで、酸化還元反応に伴うエントロピー変化に比例した起電力が発生するが、デバイスの温度差を維持するため複雑な電気・熱的設計が必要となる。そこで、反応エントロピーの符号を異とする2種の熱化学電池をセパレータで分離したマルチレドックスシステム (Fig.1a) を構築し、よりユニークな“温度変化”をエネルギーソースとした発電デバイスを提案する。

2. 実験方法

2種のレドックス対として、フェリシアン化カリウム/フェロシアン化カリウム ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$) およびヘキサシアノ鉄酸鉄 ($Fe_4[Fe(CN)_6]$) を用いた。前者は各濃度 0.4 M、0.3 M の水溶液として、後者は水溶性が低いので、ボールミルでカーボンナノチューブ (CNT) とともに粉碎後、自立膜に加工し固体複合膜として用いた。一価の陽イオン透過膜を介して Fig. 1a に示すデバイスを構築した。Pt 電極側にはフェリシアン化カリウム/フェロシアン化カリウム水溶液、CNT/ $Fe_4[Fe(CN)_6]$ 電極側には塩化カリウム水溶液 (1.7 M) を導入した。恒温槽でデバイスに 0.1°C/min の温度変化を与えながら開放端電圧を計測した。

3. 結果と考察

デバイスに対し 28°C を境にした温度変化を与えた際の電圧応答を Fig. 1b に示す。CNT/ $Fe_4[Fe(CN)_6]$ 電極をアースとした。高温側では負、低温側では正の起電力が観測され、温度変化に基づく起電力の発生が確認された。

Fig. 1c のように、デバイスに与えた温度に対して起電力をプロットしたところ、その傾き (起電力の温度係数) は $-1.34 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ となった。温度差ではなく温度変化に対するこうした

応答は単一の熱化学電池では生じえず、当マルチレドックスシステムならではの挙動である。一日の気温変化など、ベース温度を挟んだ温度変化から連続的に交流起電力を発生する微小発電デバイスとしての利用が期待される。

講演では、負荷抵抗を接続した際の出力評価結果のほか、サイクリックボルタメトリーを使用した酸化還元電位の温度依存性データをもとに、上記温度係数に関する考察も報告する。謝辞 本研究の一部は、NEDO 未踏チャレンジ 2050、科研費の支援を受けて実施されました。

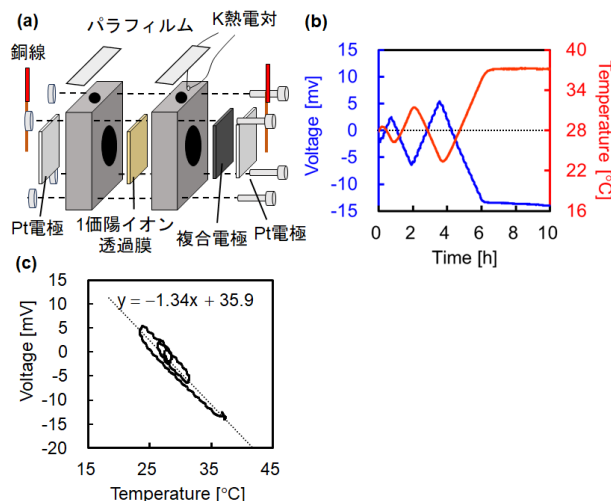


Fig. 1 (a) Schematic of device structure. (b) Voltage response of the device shown in panel a under temperature change. (c) Voltage-temperature plots produced from the data shown in panel b.

P(VDF-TrFE)/CNT 積層型赤外線センサによる動的／静的熱源の同時検出

Simultaneous detection of dynamic and static heat sources

by P(VDF-TrFE)/CNT stacked infrared sensors

神戸大院工¹, 神戸大先端膜工學セ², 産総研ナノ材³, 筑波大院理⁴, 九大院工⁵, 神戸大環境セ⁶

○(M2) 大山 百代¹, 小柴 康子^{1,2}, 衛 慶碩^{3,4}, 舟橋正浩^{1,2}, 石田 謙司^{1,2,5}, 堀家 匠平^{1,2,6}

Kobe Univ.¹, Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe Univ.², AIST³, Tsukuba Univ.⁴,

Kyushu Univ.⁵, Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.⁶

°M. Oyama¹, Y. Koshiba^{1,2}, Q. Wei^{3,4}, M. Funahashi^{1,2}, K. Ishida^{1,2,5}, S. Horike^{1,2,6}

E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

1. 緒言

人感・ガス検知分野で重要な焦電型赤外線センサにおいて、従来、含鉛材料である PZT が多用されてきた。これに対し、低環境負荷な有機強誘電体に注目が集まっている。

自発分極を有する強誘電体は、赤外線受光に伴う温度変化によって分極状態が変化し、その補償電荷が外部回路に取り出される焦電効果により赤外線を検知する。そのため、動きのある熱源検出に適している。一方、静止熱源の検出においては、温度変化を与えるためのチョッパが別途必要となり、センサの小型化や省エネの観点において不利となる。

対して熱電型センサは、温度差から電圧が発生するゼーベック効果にて赤外線を検出する。温度差が維持される限り電圧が発生し続けるため、チョッパレスで静止熱源を検知することが可能である。特に単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、光熱変換機能と高いゼーベック係数 (S) を示すことから、熱電型センサ用材料としてのポテンシャルが高い。

上記背景のもと、焦電および熱電の機能を統合した、有機強誘電体 P(VDF-TrFE)/SWCNT 積層系を構築することにより、動的・静的熱源の同時検出を目指した。

2. 実験方法

石英基板上に金属薄膜 (Al, Ni) の真空蒸着と P(VDF-TrFE) 薄膜のスピコートを行った。また、Ni 電極と SWCNT フィルム ($S=+55\sim+60\ \mu\text{V/K}$) をインジウムにて接合し、オーミック接触を形成した (Fig. 1a)。Ni と Al 間に電界印処理を施した (残留分極量: 約 $60\ \text{mC/m}^2$)。SWCNT 膜の一端に赤外線 LED を照射し、焦

電・熱電応答を同時評価した。焦電応答は電流電圧変換回路を介して測定した。

3. 結果と考察

照射された赤外線は、SWCNT により熱に変換され、P(VDF-TrFE) の温度変化に基づく焦電効果や、SWCNT そのもののゼーベック効果を誘発すると期待される。

Fig. 1b に、積層型素子に断続的な光照射を行った際の焦電/熱電応答を示す (照射周波数 $0.1\ \text{Hz}$)。P(VDF-TrFE) 層は、断続的な赤外線照射に伴うスパイク状の焦電応答を示し、約 $4.5\ \text{mV}$ の出力電圧を示した。SWCNT の熱電応答は、P(VDF-TrFE) の焦電応答に比べゆるやかであり、ベースラインに対し $1\sim2\ \mu\text{V}$ 程度を示した。このことから、焦電応答は動的な熱源の検出に有効であることが分かる。

Fig. 1c に、積層型素子に連続的な光照射を行った際の焦電/熱電応答を示す。P(VDF-TrFE) 層は、赤外線照射直後に $3.8\ \text{mV}$ の鋭い電圧ピークを示したものの、速やかに減衰した。このような応答は、温度変化を高感度に検出するために有効であるが、温度変化が生じない (熱源が静止した) 状況では検出不可能である。一方、SWCNT 層は、入射直後から約 $3.5\ \mu\text{V}$ の電圧を生じ、焦電応答が減衰した後も定常的に応答を継続した。したがって、静止熱源の検知が可能であると言える。総じて、チョッパレス赤外線センサとしての利用可能性を示した。

講演では、照射赤外線の波長依存性についても報告する。

謝辞 本研究の一部は、科研費の支援を受けて実施されました。

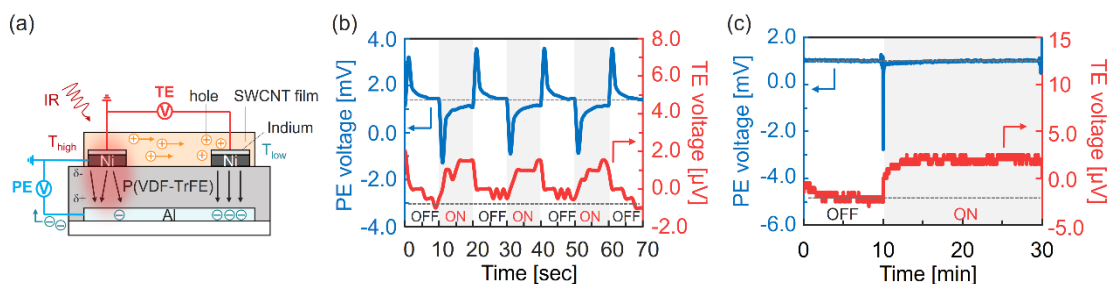


Fig. 1. (a) Schematic of proposed CNT/P(VDF-TrFE) IR detector that can generate both pyroelectric (PE) and thermoelectric (TE) signals. PE and TE responses under (b) intermittent and (c) continuous IR irradiations.

有機強誘電体を用いた自己励振/自己変位検知フィルムの作製と評価

Fabrication and Characterization of Self-actuation/sensing Films using Organic Ferroelectrics

九大院工.¹, 神大院工.², 神大環境セ.³, [○]松崎健太¹, 紫加田京瑚²,

日高芳樹¹, 岡部弘高¹, 小柴康子², 堀家匠平^{2,3}, 石田謙司^{1,2}

Kyushu Univ.¹, Kobe Univ.^{2,3}, [○]Kenta Matsuzaki¹, Keigo Shikata²,

Yoshiki Hidaka¹, Hirotaka Okabe¹, Yasuko Koshihara², Shohei Horike^{2,3}, Kenji Ishida^{1,2}

E-mail: ishida.kenji.383@m.kyushu-u.ac.jp

【1.緒言】

強誘電体は強誘電性、焦電性に加えて、圧電性を併せ持つため、逆圧電効果と正圧電効果の両機能を発現する。逆圧電効果では電圧印加に伴う構造変形を、正圧電効果では構造変形に伴って電荷発生を生じ、それぞれアクチュエータや変位センサ等に応用されている。有機強誘電体ではフレキシブル・大面積の特徴を活かした圧電応用について盛んに研究が行われているが、逆圧電/正圧電を同時活用した素子例は少なく、変形量や周波数を検知し、フィードバックしながら動作するソフトアクチュエータ等への開発が期待される。本研究では有機強誘電体であるポリフッ化ビニリデン三フッ化エチレンランダム共重合体(P(VDF/TrFE))にて作製したバイモルフ型積層素子を活用して、逆圧電効果による自己励振と正圧電効果による自己変位検知を可能とするカンチレバー型圧電素子の作製とその評価を行った。

【2.実験方法及び結果と考察】

下部 Al 電極を真空蒸着したポリエチレンナフタレート(PEN)フィルム基板に P(VDF/TrFE)をスピコート成膜した。結晶化促進のためのアニール処理後、上部 Al 電極を蒸着し励振用圧電キャパシタとした。その後 PEN フィルム裏面に同様に圧電検知用圧電キャパシタを作製することで Fig.1 に示すような PEN フィルム裏表面に圧電キャパシタを有するバイモルフ構造とした。その後レーザーカッターで任意形状に切り出すことで片持ち梁構造とし、カンチレバー型バイモルフ素子とした。三角波電圧を印加して分極処理を施し、表面/裏面素子の残留分極量を 60mC/m^2 、 62mC/m^2 と同様に揃えた。分極方向は測定目的に応じて任意に Up/Down 制御した。自己励振/自己変位検知の動作状況を調査するため、表面素子に正弦波電圧を印加して逆圧電効果による素子変形を促し、レーザー干渉変位計を用いて変位量の時間依存性を測定した。同時に裏面素子を用いて正圧電効果によって生じた圧電電圧を測定した。Fig.2 に(a) 励振用素子への入力電圧(1Hz, 20Vp-p) (b)バイモルフ型素子全体の振動変位量 (c)検知用裏面素子で測定した正圧電出力の時間依存性を示す。入力電圧の増減にほぼ同期しており、素子全体として $30\mu\text{m}$ 程度の振動変位となっている。また振動的な素子変形に伴って、検知素子からの圧電出力も $\pm 1\text{mV}$ 程度の振動出力が観測された。この圧電出力をフィードバックすることで、任意の変形量や周波数での変位応答に利用できよう。

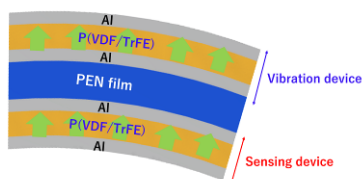


Fig.1 Structure of bimorphic multilayer device.

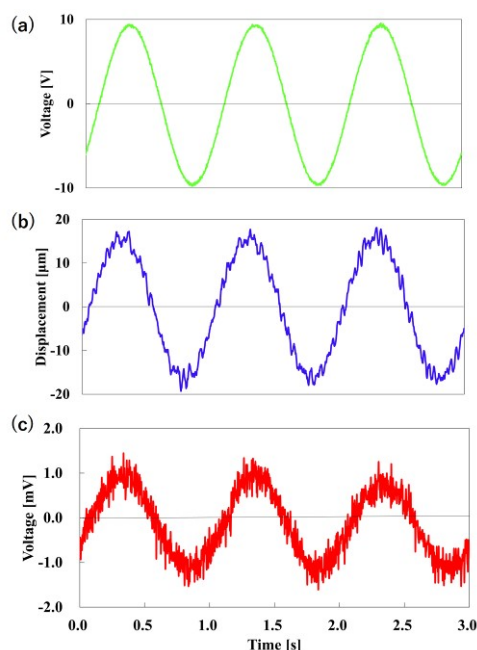


Fig.2 (a) Input voltage (b) vibration displacement

(c) output voltage from sensing element on our self-actuation/sensing film.

P3HT ナノファイバークライオゲルの熱電変換特性と巨大ゼーベック効果

Thermoelectric properties and giant Seebeck effect of conducting polymer nanofiber cryogel.

農工大院工¹ ○(M1) 中林優介¹, 下村武史¹, 兼橋真二¹

Tokyo Univ. Agricul. & Technol., Yusuke Nakabayashi, Takeshi Shimomura

E-mail: s245749v@st.go.tuat.ac.jp

【緒言】

地球温暖化等の問題からエネルギーハーベスティング技術の一つであるゼーベック効果を用いた熱電変換が盛んに研究されている。有機熱電変換の既往研究は、ほとんどが厚さ $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ の薄膜を用いた研究であるが、冷却面を自然放冷に頼る限り、膜の両面の温度差は消失し熱電変換を起こすことができない。効率的な熱電変換を起こすためには少なくとも cm オーダーの厚い膜が必要となる。Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ナノファイバーを凍結乾燥することでクライオゲルを作製し、その熱電変換特性を評価したところ、 10 mV K^{-1} を超える巨大ゼーベック係数を観測した。本研究では、このクライオゲルの電気物性の特徴およびドーパント種と巨大ゼーベック効果との関係について考察する。

【実験操作】

P3HT と polystyrene (PS) を p-xylene へ溶解後、析出法によりナノファイバーを析出させた。それを液体窒素で予備凍結後、凍結乾燥を行った。得られたクライオゲルはヨウ素を用いた場合は気相ドーピング、他のドーパントを用いた場合は、ドーパント溶液に含浸後、再び凍結乾燥を行った(凍結乾燥ドーピング)。この方法によりクライオゲルが乾燥時に収縮することを避けることができることがわかった。電気物性の温度依存性の他、ドーパント種によるスピン密度・導電率とゼーベック係数の関係等を調査した。凍結乾燥ドーピングでは含浸時の溶液の濃度によりドーパント量を調整した。

【結果・考察】

ドーパントとしてヨウ素を用い、ドーピング量を変化させながら導電率とゼーベック係数の関係を測定したところ、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 付近を境にして二つの異なる依存性がクロスオーバーしており、その境界付近で巨大ゼーベック効果がみられることがわかった。次に、凍結乾燥ドーピングを用いてドーパントをヨウ素から塩化金、 F_4TCNQ 、ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) へと変更を行った。この結果、Fig.1 に示すように DBSA に関してはヨウ素と同様に巨大なゼーベック効果を発現した一方、他のドーパントでは $10 \mu\text{V K}^{-1}$ オーダーのゼーベック係数を観測するにとどまった。ドーパントの作用とゼーベック効果との関係を調べるために ESR の測定を行ったところ、いずれのドーパントを用いた場合にも有意なスピン密度を観測することができ、同じ程度のスピン密度にあわせてゼーベック係数を比較すると DBSA だけが巨大なゼーベック効果を示すことがわかった。以上から、巨大ゼーベック効果にはドーパント種依存性があることがわかった。

また、Fig.2 に示すように DBSA においてドーピング量を増やしていくと、はじめはポーラロンが形成されスピン密度が上昇するが、その後にスピン密度が頭打ちとなり、導電率だけが上昇するバイポーラロンの生成が優勢となる領域に突入した。しかし、このバイポーラロン生成が優勢な領域において、ゼーベック係数はあまり上昇していないことが明らかとなった。バンド描像からはバイポーラロンの方がポーラロンよりもゼーベック効果への寄与が大きいはずであるため、結果はこの描像と矛盾し、説明には別の論理が求められる。

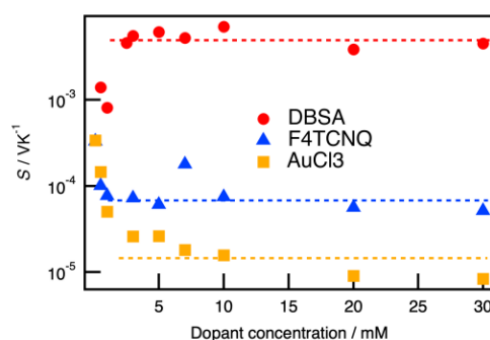


Fig1. Dopant concentration dependence of Seebeck coefficient with changing dopant species.

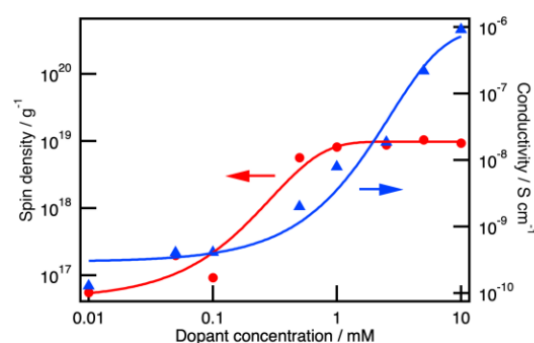


Fig2. Dopant concentration dependence of spin density and conductivity.

ペロブスカイト-PEDOT:PSS 積層構造の熱電特性評価

Fabrication and evaluation of perovskite-PEDOT:PSS bilayer for thermoelectric conversion.

農工大院工 ○(M1) 米田朗人, 下村武史

Tokyo Univ. Agricul. & Technol., Akito Yoneda, Takeshi Shimomura

E-mail: s247569t@st.go.tuat.ac.jp

【緒言】

排熱の有効活用法として熱電変換材料に着目した。熱電材料の性能はゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率の3つで決まる。この三つのパラメータは全てキャリア濃度の関数であり、独立に制御できないため、材料の高性能化が難しいとされている。

本研究では高いゼーベック係数をもつペロブスカイトを、キャリア供給層とし、導電性高分子である PEDOT:PSS をキャリア輸送層とした。この二つの材料を積層することで役割を分担させ、トレードオフを超えた高いゼーベック係数と導電率をもつ材料の開発を試みた。

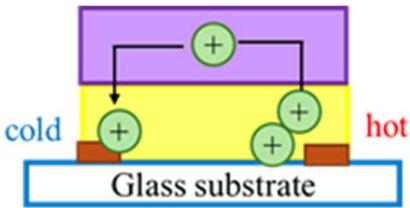


Fig1 Perovskite-PEDOT:PSS laminated structure

【実験操作】

本研究では二種類の積層構造を作製した。一つは、電極付きガラス基板に Perovskite をキャストし、その上に PEDOT:PSS をキャストしたものである。この積層構造を PEDOT /Pv 積層とした。二つ目は、PEDOT:PSS をキャストし、その上から Perovskite をキャストしたものであり、これを Pv/PEDOT 積層とした。作製した材料の導電率とゼーベック係数の測定を行った。

【結果と考察】

PEDOT/Pv 積層で得られたゼーベック係数は、PEDOT:PSS 単体とほぼ同じであった。これは、Perovskite で発生したキャリアが、PEDOT:PSS に流れ込むことで、PEDOT:PSS のキャリア濃度が増加し、温度勾配によってできる電荷分布の偏りが小さくなっていくことに

起因すると考えられる。また、導電率については大幅に向上していた。これは Perovskite の影響で一次ドーピングあるいは二次ドーピングされたことが原因だと考えられる。

Pv/PEDOT 積層で得られたゼーベック係数と導電率は、PEDOT:PSS と Perovskite の中間の性能となった。これは、界面での双方のやり取りより、両方の材料が単体で出した性能がそのまま反映されたからではないかと考えられる。二つの積層構造の SEM 画像を見ると PEDOT:PSS の配向性が異なることが確認できた。この配向性の影響で界面での二つの材料のやり取りに差が生まれているのではないかと考えられる。

総評としては、PEDOT:PSS と Perovskite を積層させることで単体よりも性能の高い熱電変換材料の作製に成功した。

Table1 Performance comparison

材料	導電率 /S cm ⁻¹	ゼーベック係数 /μV K ⁻¹	パワーファクター /μW m ⁻¹ K ⁻²
PEDOT / Pv積層	6.89	22.3	0.343
Pv/PEDOT積層	0.0236	70.3	0.0117
PEDOT:PSS単体	0.381	21.0	0.0168
ペロブスカイト単体	0.00444	112	0.00557

PEDOT:PSS自立膜の形成プロセスにおける溶媒種類依存性

Solvent Type Dependence of the Formation Process of PEDOT:PSS Free-Standing Films

名古屋工業大学, ○松本こもも, 山本裕也, 岸 直希

Nagoya Institute of Technology,

○Komomo Matsumoto, Yuya Yamamoto, Naoki Kishi

E-mail: kishi.naoki@nitech.ac.jp

1. はじめに

近年、我々の身の回りでは、IoT機器が普及し始めている。今後のより広い普及に向け、身の回りの未利用エネルギーを用いたエネルギーハーベスティングや、配線レスでフレキシブルな電源が求められている。これらを実現する手法として温度差から電気を生み出す熱電変換発電が注目されている。

有機系熱電変換材料の中でも、ポリ（4-スチレンスルホン酸）をポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）にドーピングした導電性高分子PEDOT:PSSは、特に期待が高い。しかし、無機系熱電変換材料と比べて低い熱電特性の改善、実用化に向けた機械特性の更なる向上が課題となっている。

PEDOT:PSS 自立膜の作製手法として溶媒中への浸漬により作成する手法がある [1-3]。これまでに我々もこの手法を用いることにより熱電特性などの特性が向上することを報告してきたが、更なる作製条件の探索が必要である。

本研究では、作製プロセス中に用いる溶媒種類に着目した。本発表では、特にアルコールを溶媒に用いた場合における溶媒種類依存性を報告する。

2. 実験

媒液中への浸漬により PEDOT:PSS 自立膜の形成を行った。形成時に用いる溶媒として、メタノール、エタノール、2-プロパノールを用いた。シート抵抗、膜厚およびゼーベック係数の測定から熱電特性の評価を、引張試験から機械特性の評価を行った。

3. 結果

Fig.1 に PEDOT:PSS 自立膜の導電率の溶媒種類依存性を示す。

自立膜の導電率はプロセスにおいて用いる溶媒種類に依存することが確認できる。特にメタノール、エタノール、2-プロパノールでの比較においては、アルコールの分子量に応じて導電率が高くなることがわかる。その他、熱電特性や機械特性の詳細は当日報告を行う。

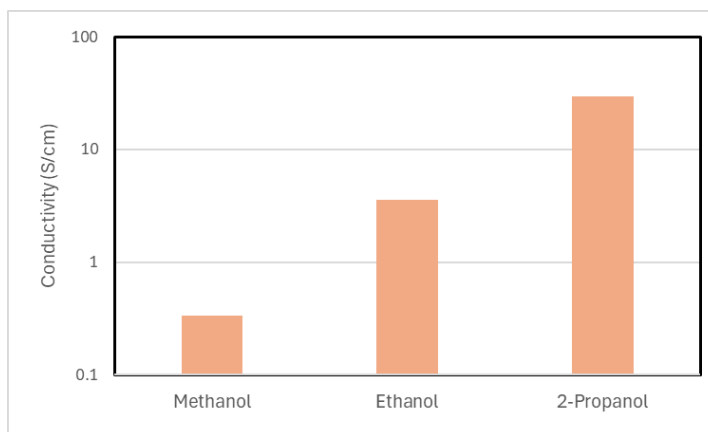


Fig.1 導電率の溶媒種類依存性

- [1] Z. Li et al., Angew. Chem., 128 (2016) 991. [2] R. Maeda et al., Mater. Lett., 251 (2019) 169.
[3] 山本、岸 他、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会(2022)

脱水材を利用した湿式紡糸法による PEDOT:PSS 導電繊維の作製と評価

Fabrication and characterization of PEDOT:PSS conductive fibers

by wet spinning using dehydrated materials

名古屋工業大学、○河原 慧太、岸 直希

Nagoya Institute of Technology, ○Keita Kawahara, Naoki Kishi

E-mail: kishi.naoki@nitech.ac.jp

1. はじめに

身体に取り付け利用するウェアラブルデバイスが注目されている。デバイスを身に着けるため、デバイスを構成する材料には軽量かつ柔軟であることが求められる。我々はウェアラブル用途として衣服などへの搭載するセンサデバイス、熱電発電素子、および配線などへの応用を目指し、軽量かつ柔軟な導電繊維材料の開発を行っている[1]。導電繊維に用いる材料として導電性高分子である PEDOT:PSS がある。PEDOT:PSS は水分散液の状態で得られることからその繊維化の手法として湿式紡糸を利用することができる。PEDOT:PSS の湿式紡糸において PEDOT:PSS の粘度や凝固液中における溶媒の除去速度など多くの要因により紡糸性が決定される。例えば PEDOT:PSS への PVA の複合が紡糸性を向上させることに効果的であることが報告されている[2]。本研究では PEDOT:PSS の湿式紡糸における紡糸性向上手法の探索を行った。本研究では PEDOT:PSS に混合する材料として脱水剤に着目し、その添加が紡糸性に与える影響について検討した。

2. 実験内容

湿式紡糸法により、PEDOT:PSS の繊維化を行った。PEDOT:PSS 水分散液に脱水剤を添加した分散液を準備し、凝固液中に吐出した。その後、大気中で加熱処理して PEDOT:PSS 導電繊維の作製を行った。評価は SEM による断面観察、電気抵抗測定、また引張試験機による機械特性評価を行った。

3. 結果

Fig.1 に脱水剤を PEDOT:PSS に混合し作製した PEDOT:PSS 導電繊維の断面 SEM 像を示す。断面積 $2 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ 程度の導電繊維を得ることができた。脱水剤を用いない場合と比べ安定した紡糸を得ることができ、PEDOT:PSS の湿式紡糸において、脱水剤の混合が紡糸性の向上に効果的であることが分かった。導電繊維の電気特性、機械特性については当日報告する。

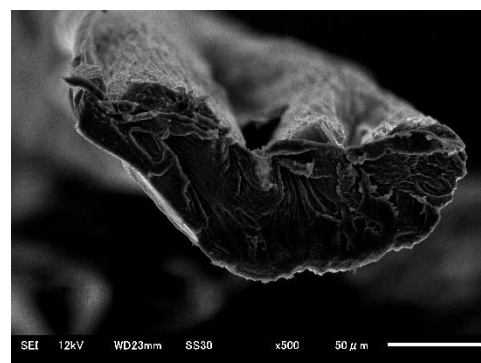


Fig.1 SEM image of PEDOT:PSS conductive fiber

[1] 神, 岸 他 第 68 回応物学会春季学術講演会(2021) [2] H. Miura et. al., Adv. Eng. Mater., 16 (2014)550.

耐久性に優れた導電糸を用いた人工筋肉の作製

Preparation of artificial muscles using a conductive thread with high durability

兵庫県立大工, °多田 和也

Univ. of Hyogo, °Kazuya Tada

E-mail: tada@eng.u-hyogo.ac.jp

柔軟な有機高分子を用いたアクチュエータは人工筋肉としての利用が期待されている。このような人工筋肉は、ある程度の柔軟性を持った素材で、かつ最小及び最大サイズが物理的に規定されているという点で、高い安全性が求められる用途に向いていると考えられる。ナイロンなどを素材とする市販の糸にねじりを加えることで自己コイル化を誘発させて得られるばね状の物体は、軽量の熱収縮型人工筋肉として利用できる。また、銀メッキなどが施された導電糸を利用することで、電氣的に直接駆動することもできる[1]。人工筋肉用途ではないとはいえ、すでに市場で評価された材料が比較的安価で入手できることから、早期の実用化が期待できる。

導電糸はさまざまな小売店で裁縫用に市販されているものの、供給元や諸元が明示されていない場合が多く、これらを使用した研究には再現性の確保という点で問題が残る。これまで、筆者らは安定して入手できる Shieldex 社の製品（以下 Shieldex#92）[2]を使用して検討してきたが[3-4]、図 1 に示すように、空気中での銀メッキの劣化が比較的迅速に起こるなど、耐久性に問題があった。ここでは、耐久性に優れたフジックス社の Smart-X を材料として人工筋肉を作製した結果について報告する。

図 2(a)に、作製時にかけた荷重(以下、作製荷重)に対する、Smart-X を用いた場合の人工筋肉の作製成功率の依存性を示す。各荷重について 10 回試行した。一般的に、作製荷重が軽いともつれが生じ、重いと糸が切れることで作成に失敗する。40~70 g と比較的広い作製荷重の範囲で 100% 成功した。また、同図(b)に示すように、素材の糸の長さを一定にした場合、得られる人工筋肉の長さは作製荷重と線形関係にあり、最大 1.5 倍程度の範囲で作り分けることが可能であった。

謝辞 卒業研究として実験に取り組んだ土田芽依氏に感謝する。

[1] C. S. Haines *et al.*, Science, Vol. 343 (2014) 868. [2] <https://www.jameco.com/Jameco/Products/ProdDS/2144489.pdf> [3] K. Tada and M. Kaku, IEICE Trans. Electron., E103-C (2020) 59. [4] K. Tada, IEICE Trans. Electron., E106-C (2023) 232.



図 1 購入後に保管していた Shieldex #92 の劣化(フィルムに被覆されていない部分が着色)

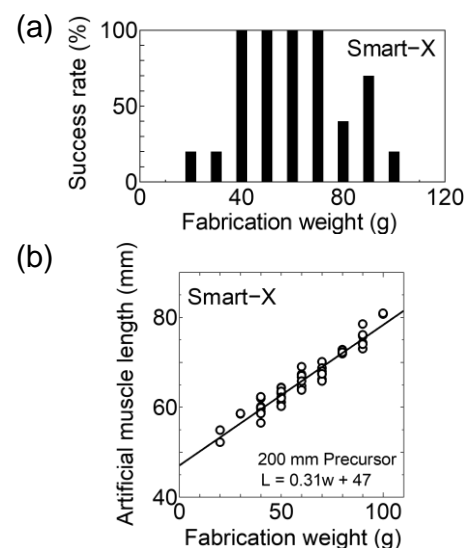


図 2 Smart-X を用いて作製した人工筋肉の(a)作製成功率と作製荷重の関係と(b)人工筋肉の長さの作製荷重依存性

直径 20 μm の有機/金属薄膜ウィスパーリングギャラリーモード共振器におけるプラズモン消光効果の抑制

Suppression of plasmon quenching effects in 20 μm diameter organic/metal thin film whispering gallery mode resonators

兵庫県大院理¹, 兵庫県大院工² ○(M2) 高石 みなみ¹, 横松 得滋², 前中 一介², 小簗 剛¹

Grad Sch. Sci., Univ Hyogo.¹, Grad Sch. Eng., Univ. Hyogo.²,

○Minami Takaishi¹, Tokuji Yokomatsu², Kazusuke Maenaka², Takeshi Komino¹

E-mail: ri23v017@guh.u-hyogo.ac.jp

【はじめに】金属の表面では、表面プラズモンによる電場増強効果が発現する。近年、この特性を Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation (SPASER)^[1] に応用する研究が進められている。我々は、SPASER におけるデバイス構造のプラットフォームとして、利得が容易に得られる Whispering Gallery Mode (WGM) に注目している。WGM は光路長が長い程光をよく閉じ込める特徴を有するが、表面プラズモンの伝搬長よりも長い光路長では伝搬型表面プラズモン (SPP) による励起子の消光が懸念される。そこで本研究では、励起子消光の抑制が可能なプラズモニック WGM 共振器の作製を試みた。

【実験】直径 20 μm のシリカマイクロビーズ上に金属 (10 nm) / スペース (100 nm) / 発光層 (250 nm) の構造を有するお椀型の WGM 共振器を作製し [Fig1(a)], その発光スペクトルを測定した。また、波動光学計算ソフト COMSOL[®]を用いて有限要素法による固有周波数解析を行い、WGM の分散関係と SPP の伝搬長を求めた (結果と解釈は講演にて議論する)。

【結果】有機層と厚さ 10 nm の Al または Ag 層を含む WGM 共振器で自然放射増幅光 (ASE) によるスペクトルの先鋭化を観測した [Fig1(d)]。この結果は、WGM が ASE の生成と SPP による消光の抑制を両立し得ることを示唆する^[2]。

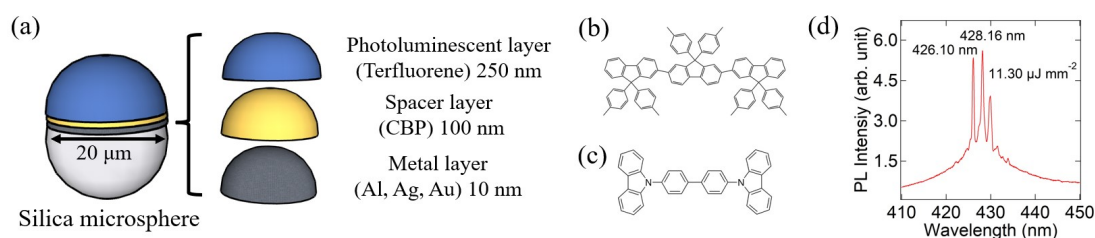


Fig.1 (a) Schematic model of WGM resonator. The chemical structures of (b) Terfluorene and (c) CBP. (d) Typical PL Spectra in the device where aluminum is used.

【謝辞】本研究は科研費 (23K04881), カシオ科学振興財団, 池谷科学技術振興財団 (0351173-A), 双葉電子記念財団 (233042), コニカミノルタ科学技術振興財団, 日本板硝子材料工学助成会の研究助成により実施されたものである。

【参考文献】

- [1] D. Bergman and M. Stockman, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90, 027402.
 [2] M. Takaishi, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 26, 10796-10803. (プレスリリース: <https://www.u-hyogo.ac.jp/news/pressrelease/45b00cb072775a13844de60d70417841a16975e6.html>)

有機/金属薄膜から成るウィスパーリングギャラリーモード共振器を用いた伝搬型表面プラズモンによる発光増幅

Photoluminescence amplification by propagating surface plasmon in whispering gallery mode resonators fabricated from organic/metal thin films

兵庫県大理¹, 兵庫県大院理², 兵庫県大院工³

○(B)宮本 晟那¹, 今田 和希², 横松 得滋³, 前中 一介³, 小簀 剛²

Fac. Sci., Univ Hyogo.¹, Grad. Sch. Sci., Univ Hyogo.², Grad. Sch. Eng., Univ Hyogo.³,

○Seina Miyamoto¹, Kazuki Imada², Tokuji Yokomatsu³, Kazusuke Maenaka³, Takeshi Komino²

E-mail: rg21r078@guh.u-hyogo.ac.jp

【はじめに】金属の表面では表面プラズモンによる電場増強が発現し、近傍に励起子が存在する場合にはその発光増強が生じることが知られている。一方で、バルクの金属を用いた場合、伝搬型表面プラズモン (SPP) が励起子のエネルギーを吸収しつつそのサイトから離れ去ることで消光が生じる。最近、我々は、シリカマイクロビーズに薄い金属薄膜を挿入した有機/金属薄膜から成る Whispering Gallery Mode (WGM) 共振器において、この消光を抑制することに成功した^[1]。これは、共振器を用いることにより伝搬型プラズモンを励起子のサイトに局在させられたことに起因する。この成果に立脚し、本研究では、消光抑制のみならず発光増幅を発現させるプラズモニック WGM 共振器の作製を試みた。

【実験】フォトリソグラフィーを用いてガラス基板表面にミクロンスケールのディスク構造を作製し、その上から金属薄膜 (銀またはアルミニウム)、スペーサー層 (CBP, Fig. 1a)、発光層 (terfluorene, Fig. 1b) の順に蒸着成膜することで WGM 共振器を作製した (Fig 1c)。金属薄膜の膜厚を 10 nm 以下の極薄膜にすることで長距離伝搬モードによる発光増強を狙った。作製した共振器を用いて発光スペクトルの測定を行った。

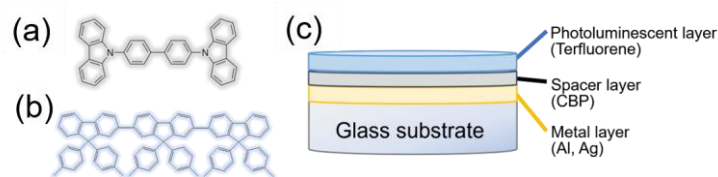


Fig. 1 The chemical structures of (a) CBP and (b) Terfluorene. (c) Schematic of WGM resonator.

【結果】得られた発光スペクトルに現れる楕型のピークに着目して発光の入出力特性を取得し、共振器モードによる発光の先鋭化が起こる励起光強度の閾値を調べた。特に、金属薄膜を含まない参照試料に比して金属薄膜を含む共振器における励起光強度の閾値が低減するか否かを調査した。講演では、有限要素法を用いた固有周波数解析の結果を併せて示し、発光増幅効果の有無およびその起源について議論する。

【謝辞】本研究は科研費 (23K04881), カシオ科学振興財団, 池谷科学技術振興財団 (0351173-A), 双葉電子記念財団 (233042), コニカミノルタ科学技術振興財団, 日本板硝子材料工学助成会の研究助成により実施されたものである。

【参考文献】 [1] M. Takaishi, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 26, 10796-10803.

ウィスパリングギャラリーモード光共振機能を発現するフリースタンディングなシリカ/ π 共役系分子複合球体

Free-standing composite spheres of silica/ π -conjugated molecules exhibiting whispering gallery mode optical resonance

高知工大¹, °松尾匠¹, 谷久保泰樹¹, 林正太郎¹

1. Kochi Univ. of Tech.¹, °Takumi Matsuo¹, Hiroki Tanikubo¹, Shotaro Hayashi¹

E-mail: matsuo.takumi@kochi-tech.ac.jp

[概要] ウィスパリングギャラリーモード(WGM)光共振器は共振器内での光の全反射により高 Q 値共振器として機能する. これにより WGM 光共振器は高感度センサーや低閾値レーザーなどへの応用が期待される.^[1,2] また WGM 光共振器は分子の自己組織化によっても得られている.^[1] 本研究ではフリースタンディングなシリカ/ π 共役系分子(π -CM)複合体を作製し, それらが WGM 光共振器として機能することを見出した. また揮発性有機化合物(VOC)のセンシング評価を行った.

[結果と考察] シリカ粒子(直径 5 μm)粉体と π -CM のクロロホルム溶液を混合した懸濁液を調製し, これを吸引ろ過・真空乾燥することで粉体としてフリースタンディング複合粒子: Silica/ π -CM を作製した. Figure1 にそれらの蛍光写真と π -CM の化学構造(分子 **1** 及び **2**)を示した. これをガラス基板上に振りまき, 粒子 1 個を集光レーザー励起し顕微蛍光スペクトル測定を行ったところ, 球体内での WGM 共振に基づく発光が観測された(Figure 2). また Silica/ π -CM を密閉容器内で濃度 350 ppm のトルエン蒸気に暴露し, 暴露前後のスペクトルを比較したところ WGM 共振ピークはおよそ 5 nm シフトした. このときのトルエンへのセンシング能は 14 pm/ppm と算出され, 既報でのシリカ WGM 共振器でのトルエンセンシング能よりも一桁大きい値を示した.^[2] この粒子をオーバーナイトで真空乾燥させ再度スペクトル測定を行うと, WGM 共振ピークはトルエン暴露前の波長に戻った(Figure 3). よって作製した Silica/ π -CM は繰り返しセンシングが可能であることが示唆された. 講演では上記の実験の詳細と, 元素分析・窒素吸脱着測定等の評価結果も併せて示す.

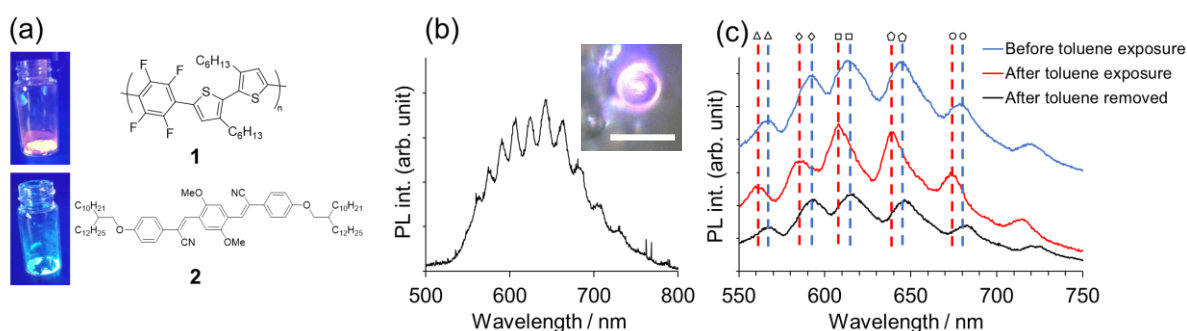


Figure 1. (a) Fluorescence photographs of silica/**1** (upper) and silica/**2** (lower) powder contained in vials showing chemical structures of **1** and **2**. (b) WGM photoluminescence (PL) spectrum measured for silica/**1**. The inset exhibits PL microscope image taken under focused laser beam excitation; scale bar: 5 μm . (c) WGM PL spectra measured before/after toluene exposure, and after toluene exposure exhibiting reversible shift of WGM peak position.

References: [1] S. Kushida *et al. Adv. Optical. Mater.* **2017**, 5, 1700123. [2] C. Lemieux-Leduc, R. Guertin, M.-A. Bianki, Y.-A. Peter, *IEEE*, **2018**, 115–116.

トポロジカル構造を有する有機 VCSEL の作製と分散特性

Fabrication and dispersion characteristics of organic VCSEL with topological structure

京都工芸繊維大工, °中島 昂大, 塩冶 卓也, 足立 雄志, 岡田 大地, 高橋 駿, 山下 兼一

Kyoto Inst. Technol. °K. Nakajima, T. Enna, Y. Adachi, D. Okada, S. Takahashi, and K. Yamashita

E-mail: m4621027@edu.kit.ac.jp

【はじめに】共振器ポラリトンは微小共振器に閉じ込められた光子と励起子の強い相互作用によって形成される準粒子である。有機半導体を用いると室温で形成可能で、微小共振器面内にフォトニック構造を組み込むことで、バンドギャップによって分離された複数のバンドを持つ固体中の電子バンドと類似した分散関係を得ることができる。このような性質から、室温で操作可能な量子ビットへの応用が期待されている[1]。共振器面内へのフォトニック構造の作製には、イオンビームミリングなどの手法が用いられるが、これらの作製方法は非常に高度な技術が必要となる。本研究では、簡便な作製方法である UV ナノインプリント法によりトポロジカル構造である SSH(Su-Schrieffer-Heeger)ジグザク構造を共振器面内に作製した。作製したデバイスの発光分散測定から、トポロジカル構造によるエッジモードが観測されたので報告する。

【実験・結果】本研究で作製したデバイス構造を fig.1 に示す。中心反射波長 500 nm の DBR ミラーを洗浄したのちに、光硬化性樹脂を DBR ミラー上にスピコート法により製膜した。その後、UV ナノインプリント法により、ボトム DBR ミラー上に SSH ジグザク構造を作製した(fig.2)。活性層は有機半導体である DADSB(1,4-Bis[4-(di-p-tolylamino)styryl]benzene)をドーブした光硬化性樹脂である。活性層をスピコート法により製膜し、トップ DBR ミラーを重ねることでトポロジカル構造を有する有機 VCSEL を作製した[2]。作製した有機 VCSEL の SSH 構造部分を波長 405 nm の CW レーザによって励起した。サンプルからの発光をレンズのフーリエ変換作用、分光器を使用することで分散特性を測定した。Fig.3 に示すように、3 meV のバンドギャップを持つ s バンドと p バンドが確認された。s バンド (2.400 – 2.408 eV) と p バンド (2.411 – 2.421 eV) の間にはフラットなバンドが見られ、ナノインプリントを利用した簡便な手法により作製されたデバイスにおいて、トポロジカル欠陥モードの出現が実証された。

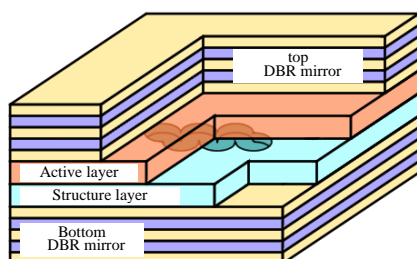


Fig.1 : Structure of organic VCSEL with topological structure

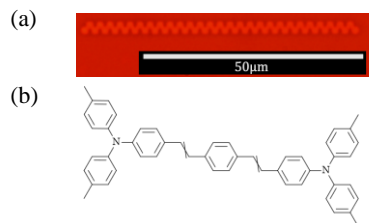


Fig.2 : (a)SSH zigzag structure made on bottom DBR mirror (b)The molecular structure of DADSB.

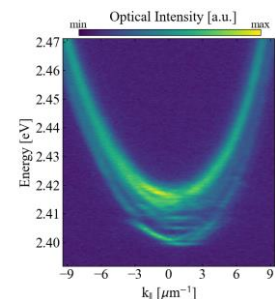


Fig.3 : Angle-resolved measurements of SSH zigzag structure

[1] Suárez-Forero, D.G. et al. “Quantum hydrodynamics of a single particle” Light Sci. Appl 9, 85 (2020).

[2] Enna, T. et al. ”Microstructured Organic Cavities with High-Reflective Flat Reflectors Fabricated by Using a Nanoimprint-Bonding Process” Adv. Opt. Mater 12, 2302956, (2024).

CsPbBr₃微小共振器における共鳴光励起による室温ポラリトン凝縮

Resonant photoexcitation of polariton condensation at room temperature in a CsPbBr₃ microcavity

京都工芸繊維大学工¹〇(M1)小倉 大暉¹, 犬飼 剛也¹, 岡田 大地¹, 高橋 駿¹, 山下 兼一¹

Kyoto Inst. Technol¹,^〇T. Ogura¹, T. Inukai¹, D. Okada¹, S. Takahashi¹, and K. Yamashita¹

E-mail: m4621006@edu.kit.ac.jp

【はじめに】光と物質のハイブリッド状態である共振器ポラリトンは、比較的高温でボーズ・アインシュタイン凝縮（ポラリトン凝縮）を引き起こすことができ、次世代型量子デバイスへの応用に期待されている[1]。共振器ポラリトンを形成するための活性層材料として、鉛ハロゲン化ペロブスカイトの一種であるCsPbBr₃が有望視されている。現在、CsPbBr₃微小共振器において非共鳴光励起下での研究は盛んに行われているが、凝縮メカニズムの詳細解明に有用なポラリトン分散曲線上への共鳴光励起下での調査はほとんど行われていない。本研究ではCsPbBr₃微小共振器において共鳴光励起を行い、ポラリトン凝縮が発生することを確認したので報告する。

【実験・結果】CsPbBr₃微小共振器はキャストキャッピング法を用いて作製した。共振器の表面ミラー (Top DBR) として中心波長 500 nm, R = 99 % のもの、裏面ミラー (Bottom DBR) として中心波長 550 nm, R = 99 % のものを使用した。共鳴光励起には波長可変のピコ秒レーザを使用し、励起光パルスの入射角度を調整してポラリトン分散曲線上への共鳴光励起を実現した。フーリエスペーシメーキング法を採用することで発光モードの波数空間でのエネルギー分散を測定したところ、特定の結晶において閾値以下では波数方向に広がりのあるポラリトン分散モードが観測され [Fig.1(a)]、閾値以上ではエネルギー及び波数方向に状態が凝縮することが分かった [Fig.1(b)]。この凝縮発光は、励起光強度の増加に伴う発光ピーク強度の非線形増加、ピークエネルギーのブルーシフト、閾値付近での線幅の狭窄 [Fig.2] を示したため、ポラリトン凝縮であると結論付けた。以上の結果から、CsPbBr₃微小共振器は共鳴光励起下においても、ポラリトン凝縮を引き起こすことが可能であると示した。このことから、CsPbBr₃微小共振器におけるポラリトン凝縮は、有機半導体とは異なり、リザーバー準位からの直接のエネルギー緩和を介していないと考えられる。

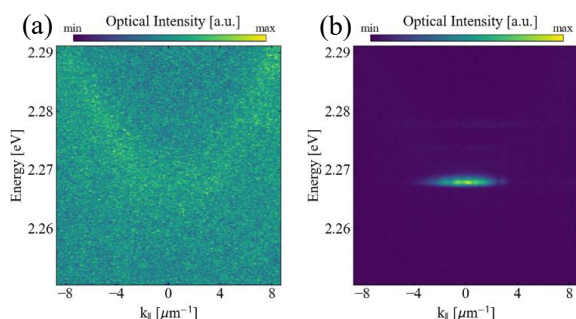


Fig.1: Angle-resolved PL results. (a) Below threshold.
(b) Above threshold

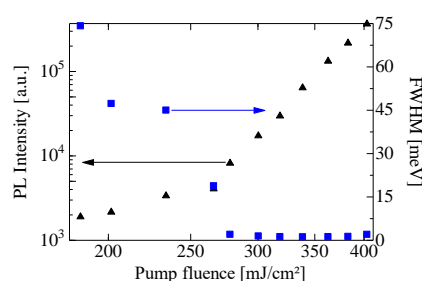


Fig. 2: Pump-fluence dependence of polariton PL.

[1] A. Kovokin et al., Nat. Rev. Phys. 4, 435-451 (2022).

Evaluation of Spatial Coherence of the Excited States from Single Crystals of a Cyano-substituted Thiophene/phenylene Co-oligomer

Nara Institute of Science and Technology (NAIST)¹, Toyama Prefectural University²

○Nanang Adrianto, Hitoshi Mizuno^{1,2}, Andi Marwanti Panre¹, Tomomi Jinjyo¹, Garrek Stemo¹,
Hiroyuki Katsuki¹

E-mail: adrianto.nanang.ai3@naist.ac.jp

The delocalization area of excited states refers to the spatial extent over which the wavefunctions in these states are distributed in a bulk material. Understanding this excited state is crucial for optimizing the performance of organic electronic and photonic devices. However, it can vary depending on the specific electronic structure of the molecule or material. Thiophene/phenylene co-oligomer (TPCO) single crystals are the most promising candidates owing to their high photoluminescence (PL) quantum efficiency, high carrier mobilities, robustness, and excellent semiconducting properties [1,2] and it is possible to tune their crystal morphologies, crystal structures, and fluorescence properties by changing the crystal growth methods [3]. In this study, we explore the crystal growth conditions using cyano-substituted TPCO, 2,5-bis(4'-cyanobiphenyl-4-yl)thiophene (BP1T-CN), to fabricate one-dimensional rod-like crystals

suitable for interference measurements. The lasing properties of the prepared BP1T-CN crystals were also investigated. The blue-emitting (triclinic) were prepared using physical vapor transport, and green-emitting (monoclinic) crystals were prepared by solution-growth methods. These crystals exhibited Fabry-Pérot lasing under optical pumping

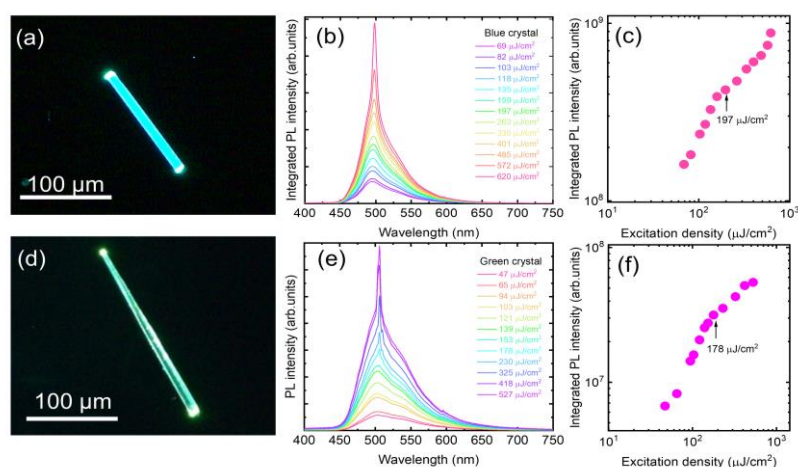


Figure 1. Fluorescence micrographs, excitation density dependence of PL spectra, and integrated PL intensity of 0-1 band in blue- (a, b, c) and green-emitting (d, e, f) BP1T-CN crystals.

above threshold excitation densities of 197 and 178 μJ/cm², respectively (Fig. 1). In the presentation, we will report the results of a double-slit experiment to investigate PL interference from two different regimes of excited states in BP1T-CN crystals, which will yield information about their spatial distribution.

References:

- [1] S. Kanazawa, *et al.*, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 1881.
- [2] H. Mizuno, *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* **2014**, 2, 529.
- [3] T. Jinjyo, *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2023**, 11, 1714.

積層磁石を用いた液晶ファブリ・ペロー共振器のミリ波透過特性

Millimeter-Wave Transmission Properties of Liquid-Crystal Fabry-Perot Resonators with Magnet Stacks

秋田県立大 ○(M1)笹山 有輝, 本間 道則, 伊東 良太, 能勢 敏明

Akita Prefectural Univ., Yuuki Sasayama, Michinori Honma, Ryota Ito and Toshiaki Nose

E-mail: mhonma@akita-pu.ac.jp

【はじめに】 電氣的にマイクロ波を制御する素子として、金属板と液晶を周期的に組み合わせた素子が提案されている。この素子では、波長よりもはるかに狭いスリットを有する積層金属板に電磁波を入射すると、入射面と射出面間での多重反射に基づいた共振（ファブリ・ペロー共振）によって、ある周波数において透過率が增大する。このとき、液晶はミリ波帯において誘電異方性を有するため、配向方向を電氣的に変化させることで電磁波の伝搬を制御することができる。これまで、電圧印加によって透過率が可変できることが示されたが、透過率は高くない。また、液晶デバイスは半導体（ダイオード）、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）および強誘電体デバイスと比較すると応答速度の観点から改善が求められる。そこで本研究では、広いギャップによる透過率の増加および磁場による応答速度の向上を狙いとして、2枚のガラス基板の間に積層磁石を組み込んだ液晶セルを提案する。電圧印加によるミリ波の透過率と共振周波数の変化および液晶の配向変化について考察した。

【結果および考察】 Fig.1 に作製した液晶セルの構造を示す。2枚のガラス基板($t = 145 \mu\text{m}$)の間に積層したNd磁石 ($T = 2 \text{ mm}$ 、 $W = 4 \text{ mm}$ 、 $d_{LC} = 480 \mu\text{m}$)をサンドイッチした構造となっている。Nd磁石の表面にはNiメッキが施されているため金属板として作用する。液晶層には負の誘電異方性を持つ#619 (LCC)を用いた。また、VNA (Vector Network Analyzer) により素子のミリ波透過率の測定を行った。測定した透過特性をFig.2に示す。図から分かるように、電圧の印加(220 V、1 kHz、正弦波)によって共振周波数がおおよそ 0.5 GHz 高周波側にシフトする結果が得られた。これは、電圧無印加時に磁場に沿って配向していた液晶が、電圧印加によりその配向方向を変化させ、それに伴い誘電率が減少したためだと考えられる。また、電圧の印加により 57 GHz においておよそ 5 %の透過率変化が確認できた。

【まとめ】 本研究により、電場と磁場の組み合わせに基づいて液晶の配向を変化させるタイプのミリ波制御デバイスの実現の可能性が示された。

【参考文献】

- 1) F. Yang and J. R. Sambles, Appl. Phys. Lett, **79**, 3717 (2001).

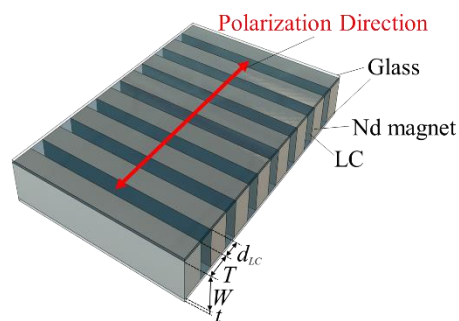


Fig.1 Fabricated liquid-crystal cell.

($t = 145 \mu\text{m}$, $T = 2 \text{ mm}$, $W = 4 \text{ mm}$, $d_{LC} = 480 \mu\text{m}$)

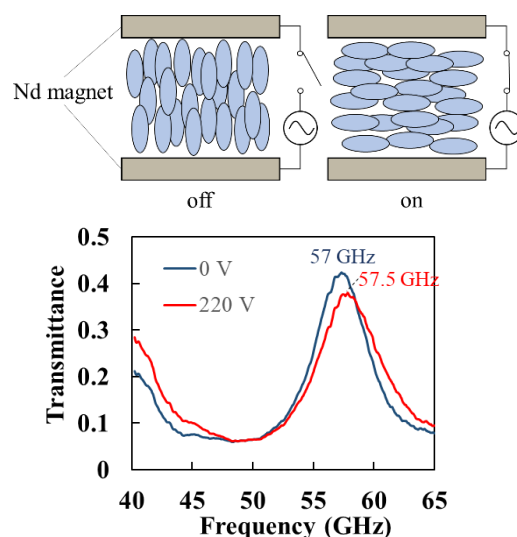


Fig.2 Relationship between the transmittance and frequency.

液晶素子に形成されるステップ状の大きな屈折率勾配とその電気光学特性

Stepwise large refractive index gradient formed in a liquid crystal device and its electro-optical characteristics

防衛大電気電子 °大林 玄虎, 井上 曜, 森武 洋

National Defense Academy, °Taiga Obayashi, Yo Inoue, Hiroshi Moritake

E-mail: em63019@nda.ac.jp

近年、自動運転技術の発展に欠かせない赤外線 LiDAR の需要に伴い、液晶を用いた波面制御型ビームステアリング技術の研究が盛んに行われている。これまで我々は、液晶素子面内にポリマー濃度分布を持つ高分子安定化液晶素子を作製し、電界印加により誘起される屈折率勾配を利用した新規ビームステアリング手法を提案してきた。しかしながら、従来技術では屈折率勾配を十分に大きくすることが困難であり、ステアリング角度が小さくなってしまいう課題があった。本研究では、マスクレス紫外線露光装置と光重合性液晶を組み合わせた新規配向パターン形成技術を提案し、屈折率勾配を最大化することでステアリング角の改善を目的とした研究を行った。

ネマティック液晶(LCC,E8)に光重合性液晶(DIC,UCL-011NT1)を 20 wt%の比で混合した液晶を作製し、水平配向処理が施された ITO 電極付きサンドイッチセル(素子厚さ 6 μm)に注入した。そのガラスセルに電界を印加しながら、マスクレス露光装置(NEOARK, DDB-701-DL4)を用いて UV 光を局所的に照射し、段階的な部分重合を行った。図 1 は段階的な露光をする領域の形状とサイズを示しており、また各領域を露光する直前に印加された電界強度を記述した。図 2 に光重合後の液晶素子のクロスニコル下における偏光顕微鏡観察像を示す。各領域において透過色が異なっており、ステップ状に複屈折が変化した領域が形成されていることがわかる。発表ではこの素子の屈折率分布を定量評価したデータ、及び各領域の電気光学特性についても報告する。

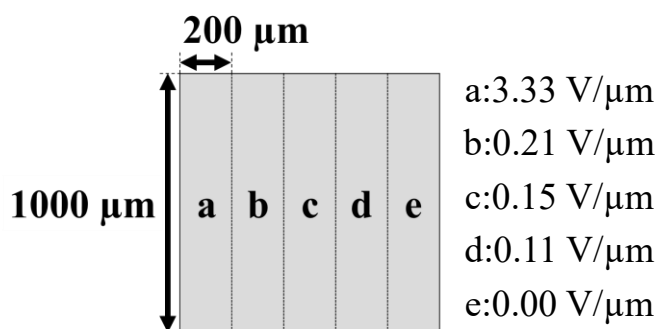


Fig.1 UV irradiation pattern and the applied electric field intensity in each region.

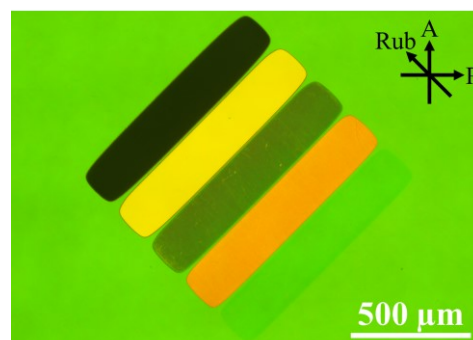


Fig.2 Polarization optical micrograph of the LC device under crossed polarizers.

謝辞：液晶材料を提供していただいた DIC 株式会社に感謝いたします。また、本研究の一部は科研費(#22K19075)によって補助されている。

段階的光重合を利用した極角方向の液晶配向分布形成手法

Patterning of LC alignment in polar angle through the stepwise polymerization procedure

防衛大電気電子 〇笠間 健士郎, 井上 曜, 森武 洋

National Defense Academy, 〇Kenshiro Kasama, Yo Inoue, Hiroshi Moritake

E-mail: em62007@nda.ac.jp

近年、波面制御型ビームステアリングデバイス、及び焦点可変レンズ等の液晶を用いた動的な光学素子の研究開発が注目を集めている。これらの技術基盤には、液晶分子の配向分布を素子内に埋め込む技術が必要であり、これまでは光配向の手法により配向分布をデザインすることが実現されてきた。一方、本研究では光重合性液晶と段階的光重合を利用した極角方向の配向分布を液晶素子内に埋め込む手法を提案する。段階的光重合過程においては、液晶素子に印加する電界を逐次変化させながら紫外線を局所露光することで、極角方向の配向分布を形成することが可能である。

ネマティック液晶(LCC, E8)に対して光重合性液晶(DIC, UCL-011NT1)を 20 wt%添加した液晶材料を作製した。その液晶を水平配向処理が施された ITO 電極付きサンドイッチセル(素子厚さ 6 μm)に注入した。その後、液晶セルの任意の領域にマスクレス露光装置 (NEOARK, DDB-701-DL4-10L2-NDAJ)を用いて紫外線を局所露光するが、図 1 に示すように各照射領域は幅 100 μm の円環領域と中央の円形領域が形成されるように狙って段階的に露光した。ただし、各領域へ紫外線を照射する際には、図中に示すような強度の電界を印加し、液晶分子の極角方向の配向を逐次制御した。図 2 に重合後の液晶素子のクロスニコル下における偏光顕微鏡観察像を示す。局所露光された各領域において、透過色が異なっており、複屈折の分布が形成されていることがわかる。すなわち、電界印加により誘起された液晶のチルト角が段階的光重合により逐次固着されたことを示しており、提案された手法は 2 次元的な極角方向の配向分布を形成する技術として利用可能であることがわかった。

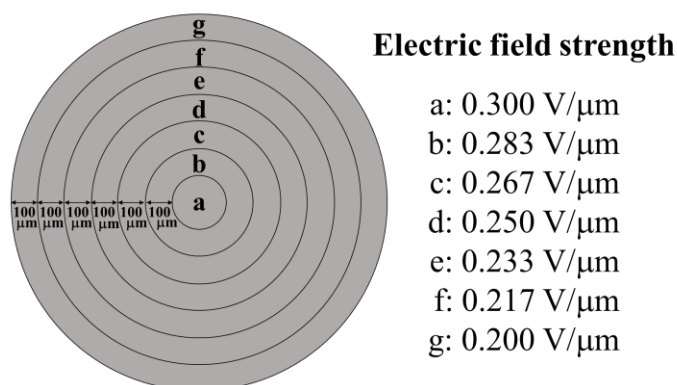


Fig.1 UV irradiation pattern and the applied electric field strength in each region.

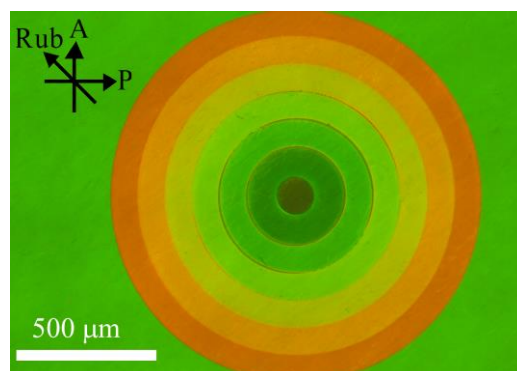


Fig.2 Polarization optical micrograph of the LC device under crossed polarizers.

謝辞：DIC 株式会社からの材料提供に感謝致します。また、本研究の一部は科研費(#22K19075)によって補助されている。

光描画した液晶マイクロ流路における配向の電界応答

Electric response of molecular alignment in an optically-drown micro flow channel of liquid crystal

新潟大¹, [○](M1)河内 奏太¹, 新保 一成¹, 大平 泰生¹

Niigata Univ.¹, [○]Kawachi Sota¹, Kazunari Shinbo¹, Yasuo Ohdaira¹

E-mail: ohdaira@eng.niigata-u.ac.jp

【はじめに】液晶マイクロ流路は人工ニューラルネットワーク素子への応用が期待できる。液晶マイクロ流路を用いた光信号のスイッチングや変調のためには、液晶流路における分子配向制御が重要となる。本研究室ではこれまでにガラスセルの基板間に架橋したアゾベンゼン分子含有液晶マイクロ液柱の光トラップと光操作について調べてきた[1]。本研究ではさらに液晶柱の光操作による液晶のマイクロ流路形成とその配向制御法を開発することを目的としている。ITO ガラスセル内に形成したネマティック液晶のマイクロ流路の電界印加による配向変化を評価した。

【実験方法】図1に実験系の概略図を示す。ITO ガラスに PMMA-co-DR1 アゾ分子と PVA を製膜、ラビングし、厚さ 10 μm のスペーサーによりラビング方向が直交する TN セルを形成した。セル形成時に、セル内側にアゾ分子を分散させた 5CB 液晶を滴下し、外部から加圧することでセル内に液晶柱を架橋した。波長 532 nm レーザーの集光スポットにより液晶柱を光トラップし、セル内で走査することで基板上に液晶マイクロ流路を形成した。クロスニコル配置の偏光顕微鏡により観測し、セル電圧に対する透過光量の変化から、液晶マイクロ流路の分子配向の変化を評価した。

【結果と考察】図2に形成した液晶流路のクロスニコル像の例を示す。この液晶マイクロ流路に周波数 1 kHz、振幅 10 V の交流電圧を印加した。1 V/5 s の割合で印加電圧を 10 V まで上昇させた後 0V まで電圧を低下させた際に生じた、図2の領域 A および B における透過光量の積分値の変化を図3に示す。領域 A と B はセル下面のラビング方向にそれぞれ平行および直交する方向に形成した液晶マイクロ流路に対応する。領域 A では電圧印加に対して透過光量がより大きく低下した。ラビング方向と平行な方向に配向した液晶分子が電圧印加により配向変化したことが予測される。領域 B に比べ領域 A では透過光量の変化量が小さくなっている。互いの領域ではマイクロ流路の方向が直交していることから、ラビング方向と液晶マイクロ流路の形成方向の組み合わせが液晶分子配向に影響する可能性が考えられる。

【参考文献】 [1] 浅川他, 応物秋, 21p-P02-4 (2021)

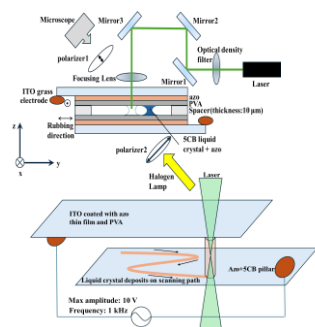


Fig.1 Experimental setup

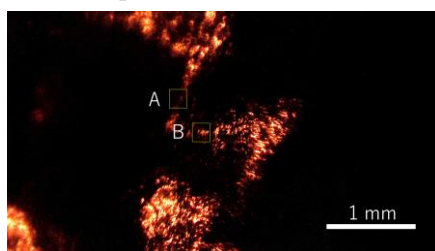


Fig. 2 Optical polarization microscopy image of microfluid of liquid crystal (Brightness and contrast are adjusted.)

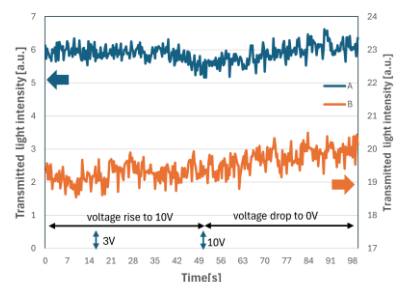


Fig. 3 Applied voltage dependence of transmitted light intensity of area A and B indicated in Fig. 2

自己推進型イオンゲル多体系に現れる集団運動 Collective motion appearing in self-propelled ion gels

明星大院理工¹ ○高山 雪音¹, 古川 一暁¹

Meisei Univ.¹ ○Yukine Takayama¹, Kazuaki Furukawa¹

E-mail: 24m1002@stu.meisei-u.ac.jp

【はじめに】 アクティブマターとは自発的に運動を示すものを指し、その例としては微生物や水面を動く樟脳が挙げられる。私たちはこれまでに水面で自律運動を発現する新たなアクティブマター、自己推進型イオンゲルについて報告してきた¹⁾。鳥が群れを形成するように、アクティブマターは時に特徴的な集団運動を示すことが知られている。しかし自己推進型イオンゲルの集団運動については未解明である。本研究では自己推進型イオンゲル粒子 100 個が示す集団運動を観察・解析した結果を報告する。

【実験】 EMIM-TFSI と Poly(VDF-co-HFP)を原料とする自己推進型イオンゲルを作製した。観察のためイオンゲルに顔料を加え着色した。蒸留水を入れたシャーレ(φ 65 mm)にφ 1.5 mm のイオンゲル粒子 100 個を導入し、集団運動の様子を観察・解析した。

【結果と考察】 水面に導入した直後は、100 個の粒子は互いに衝突しながらシャーレ全体に広がって運動した(Fig.1a)。時間が経過するにつれてシャーレの中心付近で集合体を形成した(Fig.1b,1c)。形成した集合体は静止してはおらず、その広がりには時間的な変動が観察された。以上のことは、実験開始直後にはイオンゲル粒子の自己推進力が優位であったが、時間経過に伴って自己推進力が減少して粒子間に働く水の表面張力と拮抗するようになり、集合体を形成したと説明できる。

Fig.1d,1e にイオンゲル粒子 100 個の重心と各粒子との距離の総和($\sum d$)の時間変化を示す。集合体形成後(Fig.1e)を拡大してみると、時間的な変動が確認された(Fig.1f)。 $\sum d$ の変化は観察された集合体の広がり時間的な変動と一致した。イオンゲル粒子数と集合体形成の相関についても報告する。

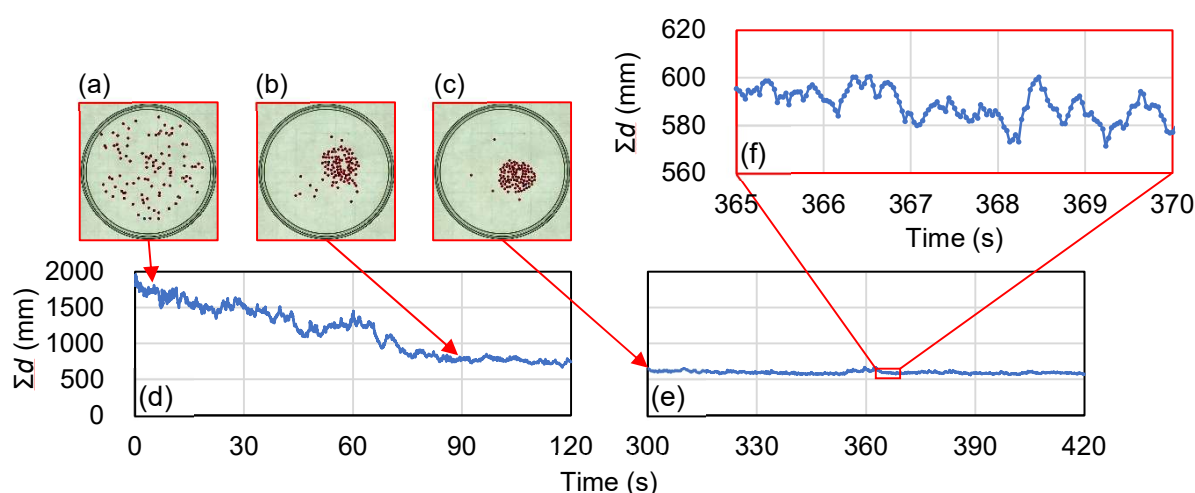


Fig.1 The collective movement of ion gels at (a) 5 s, (b) 90 s, (c) 300 s. The sum of the distances between each particle and the centroid of all ion gels at (d) 0~120 s, (e) 300~420 s. (f) The magnification of the plot at 365~370 s.

1) K. Furukawa et al., Sci Rep, 7, 9323 (2017).

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[19a-B6-1~9] 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[19a-B6-1]

有機光検出器の電子輸送層用ZnO膜のドライアニール効果

○多川 友作¹、染谷 隆夫¹、横田 知之¹ (1.東大工)

[19a-B6-2]

極薄ゴム基板を用いた着脱可能な構造を有する有機光検出器の開発

○(M2)佐々木 光生¹、山岸 健人¹、染谷 隆夫¹、横田 知之¹ (1.東大院)

[19a-B6-3]

異なる波長域光を選択的に検出可能な有機光検出器の作製

○(M1)栗倉 幸¹、佐々木 光生¹、染谷 隆夫¹、横田 知之¹ (1.東大工)

[19a-B6-4]

光学式流量計測のための有機受光素子一体型容器の作製

○廣中 厚祐¹、公文 広樹¹、赤堀 亘¹、山田 秀直¹、原 滋郎¹ (1.浜松ホトニクス)

[19a-B6-5]

一段階溶液プロセスを用いた電荷移動錯体-ペロブスカイトナノ結晶複合膜の創出

○服部 秀生¹、松井 淳²、江部 日南子² (1.山形大院理工、2.山形大理)

[19a-B6-6]

双性イオン配位子の置換基間隔の制御によるペロブスカイト量子ドットの光安定性の向上

○(B)飯塚 琢朗¹、森川 結策²、千葉 貴之^{3,6}、柏木 幹文⁴、浅倉 聡⁵、増原 陽人^{6,2} (1.山形大工、2.山形大院理工、3.山形大院有機シス、4.日本ゼオン、5.伊勢化学、6.山形大有機材料シスセ)

[19a-B6-7]

光刺激により硬さが変化するポリシロキサン触覚提示応用

○大久 哲¹、本村 玄一¹、藤崎 好英¹、萩原 啓¹、本多 智² (1.NHK技研、2.東京大学)

[19a-B6-8]

シャッタで仕切られた2槽水槽内での2個の自己推進型イオンゲルの分布制御

○棚橋 達紀¹、古川 一暁¹ (1.明星大院理工)

[19a-B6-9]

アルギン酸カルシウムハイドロゲルを構成する糸状構造体の構造観察

○青柳 稔¹ (1.日工大)

有機光検出器の電子輸送層用 ZnO 膜のドライアニール効果

Dry Annealing Effects of ZnO Layer for Electron Transport of Organic Photodetectors

東大工¹, ○多川友作¹, 染谷隆夫¹, 横田知之¹The University of Tokyo¹

E-mail: tagawa@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

有機光検出器 (OPD) は、その幅広い波長選択性、柔軟性、低コストプロセスの利点から有望視されている。OPD は一般に、陰極／電子輸送層 (ETL) ／活性層／正孔輸送層 (HTL) ／陽極の 5 層で構成される。ETL 及び HTL は、移動度の低い活性層のキャリア輸送効率向上・マイノリティキャリアのブロッキング・劣化の激しい活性層材料の安定性向上のために導入される。代表的な ETL 層として酸化亜鉛が多用されているのは、その優れた電子輸送特性に加えて、酢酸亜鉛二水和物を用いた溶液塗布プロセス (ゾルゲル法) で薄膜が作製できるためである。良質な酸化亜鉛の成膜には、一定湿度を有する環境が必要である[1]。一方、逆型構造 OPD において、ETL との界面を接続する活性層の塗布・乾燥プロセスは一般的に O₂ や H₂O の低い環境下が好ましい。

そこで本研究では、酸化亜鉛薄膜のドライアニールによる OPD の特性向上とそのメカニズムの解明を目指す。典型的な近赤外(NIR)-OPD 構造として、ITO/ZnO/PMDPP3T:PC₆₁BM/MoO₃/Ag 構造を作製した (図 1)。パターニングされた ITO 基板を用い、100 W、10 秒の酸素プラズマを行った。酢酸亜鉛二水和物を 2-メトキシエタノールとアミノエタノールで溶解し、調湿ボックスを用いて室温かつ 50%RH の条件下で 5000 rpm、30 秒間スピコートした。調湿ボックス内にて 180℃で 30 分間アニールし、50℃まで冷却した後、試料をグローブボックス (GB) に移し、様々な温度で 10 分間乾燥させた。その後、PMDPP3T:PC₆₁BM の混合溶液を GB 内で 300 rpm、120 秒間スピコートした。MoO₃/Ag 層は、高真空チャンバー下で熱蒸着により成膜した。

OPD 特性を図 2 に示す。暗電流は GB 中でドライアニールなしの場合より -0.5 V で 3 倍低い。この OPD 特性はこれまで報告にあった高性能な NIR-OPD と遜色なく[2]、酸化亜鉛及びその活性層との界面水分子が特性に及ぼす影響を示唆する結果である。

【参考文献】 [1] H. Song, et al. *Applied Surface Science* **512**, 145660, 2020. [2] D. Zhu, et al. *Journal of Materials Chemistry C* **10**, 37, 13312-13323, 2022.

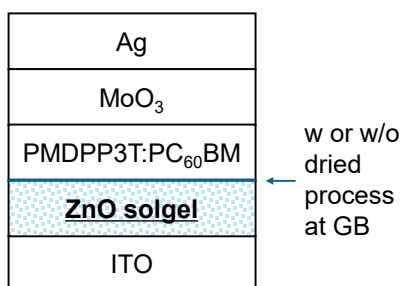


Fig.1 Structure of OPD.

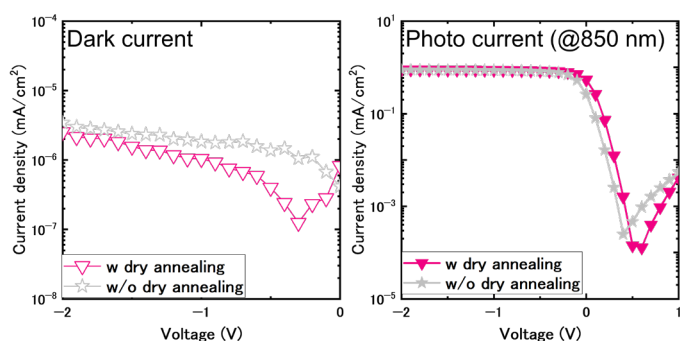


Fig.2 IV measurement of (left) dark and (right) photo circumstance.

極薄ゴム基板を用いた着脱可能な構造を有する有機光検出器の開発

Development of removable-structure OPD with ultrathin elastomer substrate

東大院¹, ○(M2)佐々木 光生¹, 山岸 健人¹, 染谷 隆夫¹, 横田 知之¹

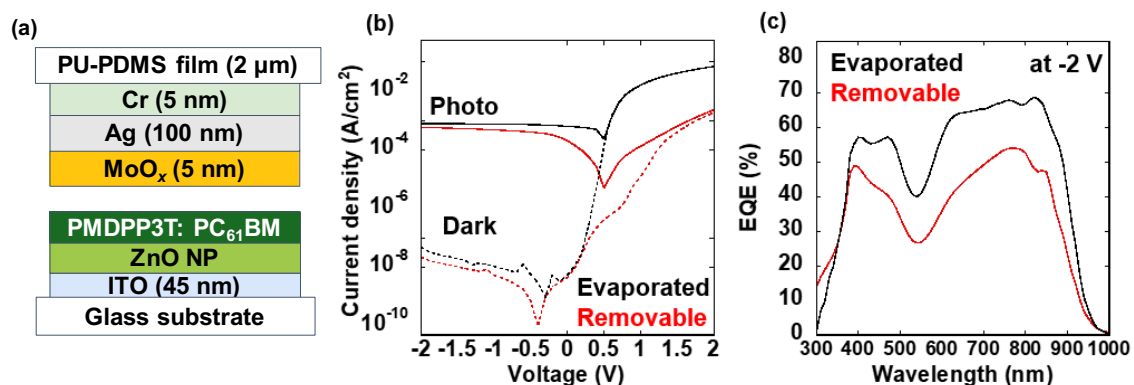
°Kosei Sasaki¹, Kento Yamagishi¹, Takao Someya¹, Tomoyuki Yokota¹

E-mail: sasaki-kosei0130@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

近年、有機フォトディテクタ(OPD)の劣化メカニズムを評価することができる構造として、着脱可能な構造を有する OPD が注目を集めている^[1,2]。着脱可能な電極を用いた OPD は、基板上に透明電極、電子輸送層、活性層が形成された下部電極シートと、ゴム基板上に電極、ホール輸送層が形成された上部電極シートから構成されている。この 2 枚のシートを分子間力によって接触させることで OPD として動作が可能となり、さらに有機半導体層にダメージを与えずに上部電極シートを取り外すことが可能である。これまでに、我々のグループではデバイスの動作後に上部電極シートを取り外すことで、光照射や大気中での活性層の劣化を直接かつ連続的に観察することに成功した^[1,2]。一方で、従来の蒸着型デバイスと新構造の OPD の性能には乖離があった。本研究では、上部電極基板としてポリウレタン(PU)を埋め込んだ厚み 2 μm の極薄ゴム基板を用いた着脱可能な構造を有する OPD を作製することで、デバイス特性の改善を行った。

図 1a に今回開発した着脱可能な構造を有する OPD のデバイス構造を示す。本研究では、近赤外光に感度ピークを持つ PMDPP3T と PC₆₁BM のバルクヘテロ構造を活性層として用いた。図 1b に着脱可能な OPD の J - V 特性を示す。-2 V における光電流密度は $5.9 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ であった(蒸着型: $7.9 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$)、暗電流密度は、-2 V において $2.2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ であった(蒸着型: $6.9 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$)。また EQE に関しては-2 V の印加時に 850 nm で 47%を達成した(蒸着型: 64%)。

[1]島ノ江 他、第 68 回応用物理学会春季学術講演会 [2]佐々木 他、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会



(a)Device Structure of the removable structure OPD (b) J - V characteristics (c)EQE

異なる波長域光を選択的に検出可能な有機光検出器の作製

Fabrication of Electrically Switchable Wavelength-Selective Organic Photodetectors

東大工¹, [○](M1)栗倉 幸¹, (M2)佐々木 光生¹, 染谷 隆夫¹, 横田 知之¹Univ. of Tokyo¹, [○]Sachi Awakura¹, Kosei Sasaki¹, Takao Someya¹, Tomoyuki Yokota¹

E-mail: awakura@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

生体認証の主要な例である指紋認証や静脈認証は、人体に可視光と近赤外光をそれぞれ照射した際の反射光や透過光の強度分布を測定することで行われる。従来の有機光検出器(OPD)は、電極間に光を吸収する活性層が1層挟まれている構造であったため、活性層の材料によって検出することができる波長域が決まっていた。一方で、指紋認証と静脈認証を同時に行おうとすると、1つのOPDに対して可視光と近赤外光の光源を二種類用いるか、1つの光源に対して可視光と近赤外光に応答するOPDを2種類用いる必要があった。本研究では、異なる吸収波長域を持つ2つの活性層を積層した新しい構造のOPDを開発することで、検出波長のスイッチングを実現した。

作製したOPDの断面構造をFigure 1 (a)に示す。まずガラス基板上にITO透明電極を成膜した。次に、電子輸送層としてZnOナノ粒子、可視光に吸収を持つ活性層としてP3HT:PCBM、正孔輸送層としてPEDOT:PSS、近赤外に吸収を持つ活性層としてPMDPP3T:PCBM、電子輸送層としてZnOナノ粒子を順にスピコートにて成膜した。最後に上部電極としてAgを真空蒸着により成膜した。作製したOPDのEQE特性をFigure 1 (b)に示す。逆バイアスを印加した際は可視光領域で、順バイアスを印加した際は近赤外領域でそれぞれ高いEQEを示している。作製したOPDの暗電流および波長550 nmの可視光と830 nmの近赤外光を照射したときの電流-電圧特性をFigure 1 (c)に示す。逆バイアスを印加したときに流れる電流から可視光を、順バイアスを印加したときに流れる電流から近赤外光をそれぞれ検出できる。

今回開発した新型構造のOPDを用いることで、1つのセルで2種類の波長が検出可能となり、イメージセンサの解像度を向上させることが可能となる。

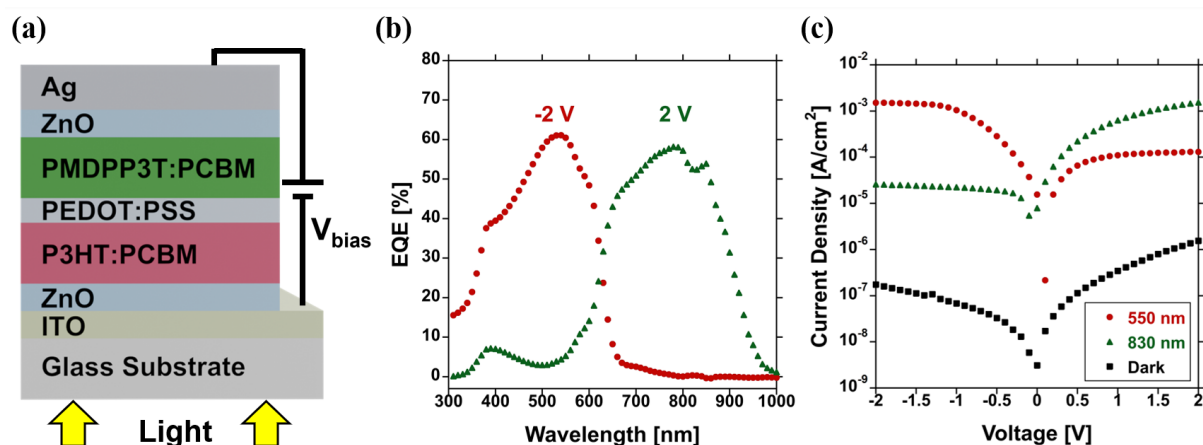


Figure 1 (a) Schematic of double active layer OPDs, (b) EQE spectra of the OPD measured at ± 2 V, (c) J-V curves of the OPD in the dark, under 5.65 mW/cm² of light with a wavelength of 550 nm, and under 5.74 mW/cm² of light with a wavelength of 830 nm.

光学式流量計測のための有機受光素子一体型容器の作製

Fabrication of a cell culture vessel with organic photodetectors for the measurement of flow rate

浜松ホトニクス¹, [○]廣中 厚祐¹, 公文 広樹¹, 赤堀 亘¹, 山田 秀直¹, 原 滋郎¹

Hamamatsu Photonics K.K.¹, [○]Kosuke Hironaka¹, Hiroki Kumon¹, Wataru Akahori¹, Hidenao Yamada¹, Shigeo Hara¹

E-mail: kosuke.hironaka@hpk.co.jp

【背景】

創薬等における動物実験では、ヒトとの種差が薬物動態予測を困難にしている。生体模倣システム (Microphysiological system: MPS) は生体内の環境や組織・臓器を模倣することが可能で、上記の課題を解決可能な手段として注目されている¹。MPSは搭載したマイクロ流路内に流れを伴った状態で細胞培養を行うことで生体内の環境を模倣しているため、常に MPS 内の流量をモニタリングすることが求められる。しかし、主な既存の流量計は大型である等の課題から MPS への適用は困難である²。本研究ではガラス基板上に塗布による作製が可能な有機受光素子 (Organic Photodetector: OPD)³を用いて、光学的に流量を測定する手法及び受光素子一体型の容器を提案する。

【コンセプト】

Lambert の法則から、透過率の対数は光路長 L と吸収係数 α との積であるということが知られている。我々はこの法則を用いて簡便な光学式流量計測手法を提案した (Fig.1)。さらに、OPD 一体型の容器を作製することで小型化を実現し、光軸ズレによる測定誤差抑制も期待できる。

【方法・実験】

Fig.2 に光学系及び作製した OPD 一体型容器を示す。細胞培養のための恒温槽内は、37 度、湿度約 100% に保たれており、光学素子、電気回路の結露、誤動作が懸念される。恒温槽内での使用を想定し、本実験では光源の導光に、耐環境性および小型化にすぐれている光ファイバを用いた入射系を構築した。Fig.3 に OPD 一体型容器の作製プロセスを示す。ガラス基板上に透明電極、有機光電変換層、金属電極の順に積層し、受光エリア 8×8 mm の OPD を作製した。容器は PDMS を用いて作製した。ガラス基板上の OPD と容器はプラズマ処理によって接合した。作製した 2 つの OPD 一体型容器をチューブで接続し MPS を模倣した。片方を圧力ポンプで加圧し、もう片方の容器に培地の送液を行った。この時、光ファイバカップラ、レンズを介して波長 $1.31 \mu\text{m}$ のレーザ光を一定光量で入射し測定を行い、OPD で測定した透過率の時間変化から流量を算出した。

【結果】

MPS を模倣した容器に OPD を直接接合することに成功し、小型な測定システムを構築した。さらに提案手法による流量計測で $100 \mu\text{L}/\text{min}$ の設定値に対して測定値 $100 \pm 20 \mu\text{L}/\text{min}$ を達成し、新たな流量計測システムとしての可能性を示した。

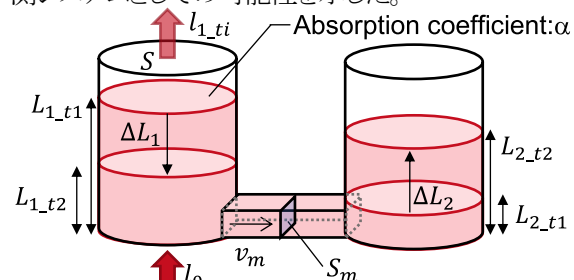


Fig.1 Concept of flow rate measurement

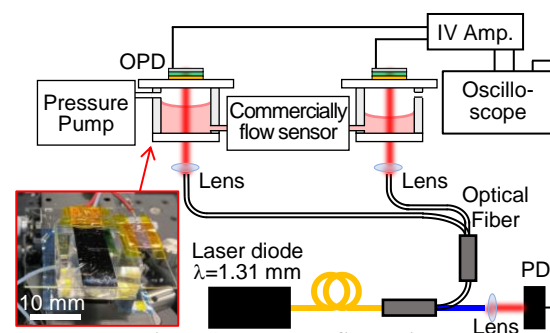


Fig.2 System configuration

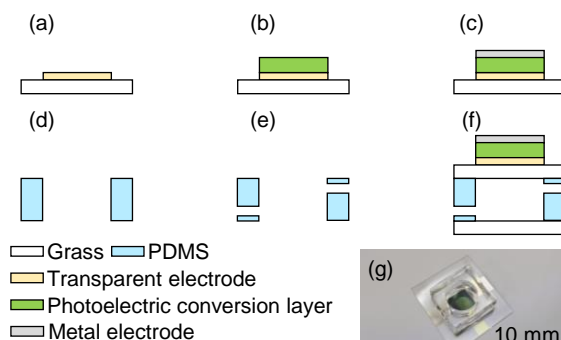


Fig.3 Fabrication process. (a) Prepare transparent electrode, (b) Coating photoelectric conversion layer, (c) Depositing metal electrode, (d) Molding PDMS, (e) Punching PDMS, (f) Bonding, and (g) A photograph of fabricated culture vessel with OPD.

【参考文献】

- 1) S.-M. Kang: BioChip Journal. **16** [1](2022)13.
- 2) C. Cavanagh, W. Cesar, S. Descroix and J.L. Viovy: Lab on a Chip. **22** [19](2022)3603.
- 3) H. Ren, J.D. Chen, Y.Q. Li and J.X. Tang: Advanced Science. **8** [1](2021)2002418.

一段階溶液プロセスを用いた電荷移動錯体-ペロブスカイト ナノ結晶複合薄膜の創出

Fabrication of Charge-transfer complex-Perovskite nanocrystal composite films using one-step solution process

山形大院理工¹, 山形大理² °服部秀生¹, 松井淳², 江部日南子²

Graduate School of Science and Engineering¹, Faculty of Science², Yamagata Univ.

°Shusei Hattori¹, Jun Matsui², Hinako Ebe²

E-mail: s233127m@st.yamagata-u.ac.jp

有機電荷移動 (CT) 錯体は、電子ドナーおよび電子アクセプター分子間の CT 相互作用に基づき共結晶を形成し、特異的な光電特性を発現することができる^[1]。しかしながら、これらの有機共結晶は、分子間の強い凝集力により単一材料では薄膜形成が困難であり、PMMA などのポリマーホスト材料の導入による薄膜化が達成されてきた^[2]。本研究では、新たに機能性ホスト材料としてハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ結晶 (PNC) の導入を試みた。PNC は、CT と同条件の室温溶液プロセスにより薄膜形成が可能であり、溶液プロセスにより容易に CT-PNC 複合膜を形成することができる。また、PNC は高い光吸収係数 ($10^7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以上^[3]) を有し、エネルギー/電子ドナーとしての役割が期待できる。我々は、シンプルな一段階溶液プロセスにより CT-PNC 微細構造膜の作製に成功した。また、前駆体溶液中の CT 錯体濃度と微細構造の依存性を明らかにするため、膜形態観察および結晶構造解析、光学特性評価により材料間相互作用を検討した。

CT-PNC 複合膜は一段階スピコート法により作製した。CT-PNC 前駆体溶液は、PNC 前駆体の臭化鉛、ホルムアミジニウム臭化水素塩、2-フェネチルアミン臭化水素塩、CT 錯体前駆体のピレン、1,2,4,5-テトラシアノベンゼンを DMF に溶解させ調整した。次に、石英基板上に前駆体溶液をスピコート (3000 r.p.m. / 30 秒) することで CT-PNC 複合膜を作製した。

得られた膜の X 線回折測定および UV-Vis 吸収スペクトル測定より、CT 錯体および PNC の形成を確認した。また走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察より、前駆体溶液中の CT 錯体濃度を変化させることで、複合膜中の CT 結晶の微細構造が変化すること明らかにした。CT-PNC 複合膜の PL スペクトルより、PNC 発光 (発光波長 535 nm) の消光と CT 錯体発光 (発光波長 550 nm) の出現を示した (Fig. 1a)。さらに、PL 寿命測定では、複合膜において PNC 発光が短寿命化していることを明らかにした (Fig. 1b)。また CT 発光の励起スペクトル測定 (Fig.1c) においては PNC からの寄与が観測されなかった。以上より、PNC 消光挙動は電荷移動による可能性が示唆された。また当日は、CT-PNC 膜の微細構造と PNC 消光挙動の依存性について報告する。

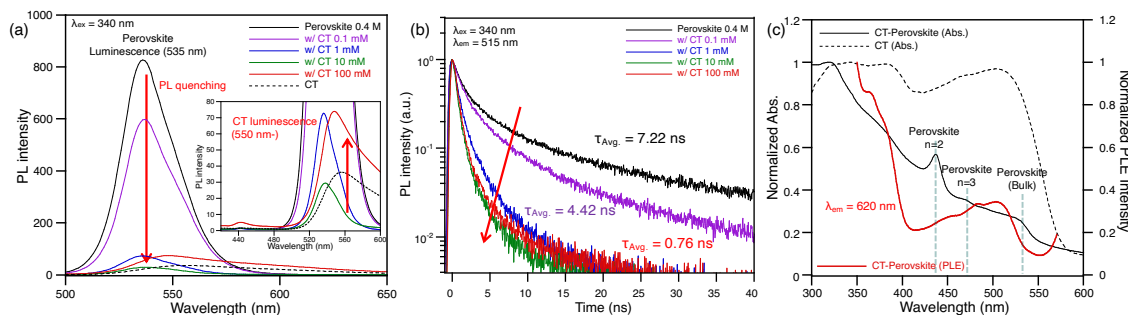


Fig. 1. (a) PL, (b) PL decay and (c) PLE spectra of CT-PNC composite films.

【参考】 [1] S-T. Lee et al., *Adv. Mater.*, 24, 39, 5345 (2012) [2] U. Ali et al., *Polym. Rev.* 55. 4. 678 (2015)
[3] M. A. Green et al., *Nat. Photonics.* 8, 506 (2014)

双性イオン配位子の置換基間隔の制御によるペロブスカイト量子ドットの光安定性の向上

Enhancing the Photostability of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots through Substituent Space Control of Zwitterionic Ligands

山形大工¹, 山形大院理工², 山形大院有機シス³, 日本ゼオン⁴, 伊勢化学⁵, 山形大有機材料シスセ⁶

飯塚 琢朗¹, 森川 結策², 千葉 貴之^{3,6}, 柏木 幹文⁴, 浅倉 聡⁵, 増原 陽人^{2,6}

Fac. of Eng., Yamagata Univ.¹, Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.², Grad. Sch. of Org. Mat. Sci., Yamagata Univ.³, Zeon Corp.⁴, Ise Chem. Corp.⁵, FROM, Yamagata Univ.⁶

°Takuro Iizuka¹, Yusaku Morikawa², Takayuki Chiba^{3,6}, Motofumi Kashiwagi⁴, Satoshi Asakura⁵, Akito Masuhara^{2,6}

E-Mail: t212291@st.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】ペロブスカイト量子ドット (PeQDs) は、高発光量子収率 (PLQY > 80%)、狭帯域発光 (FWHM < 25 nm) など優れた光学特性を示す発光材料である。その一方で、PeQDs の励起に必要な光の照射によって、光学特性の著しい低下が引き起こされる。これは、光を照射した際に PeQDs を保護する配位子が脱離することで、表面欠陥を形成と、凝集を引き起こすことが原因と考えられている¹⁾。これに対し先行研究では、2つの置換基を有する双性イオン配位子であるステアリルスルホベタイン (SB3-18) を用いることで、キレート効果による PeQDs 表面の配位子の脱離を抑制し、光安定性の向上に成功したことが報告されている²⁾。しかしながら、双性イオン配位子を用いた先行研究では、PeQDs 表面に対する最適な置換基間隔とその光安定性への影響は依然不明である。そこで本発表では、光照射時に生じる PeQDs 表面からの配位子の脱離抑制に効果的な置換基間隔の検討とそれに伴う光安定性への影響を報告する。

【実験項】置換基がスルホ基と 4 級アンモニウム基からなるスルホベタイン系にて、異なる置換基間隔の双性イオン配位子 (SB2-18, SB3-18, SB4-18) を合成し、これを PeQDs 表面に配位させた。PeQDs の合成は、極性溶媒フリーの室温合成法³⁾を用いて、表面に弱配位性の配位子にて CsPbBr₃ PeQDs を合成した後、合成した双性イオン配位子の導入を行い、遠心分離にて精製した。また、双性配位子と同様の炭化水素基を持つ 4 級アンモニウム塩も上記と同様のプロセスにて導入した。その後、得られた PeQDs 分散液は、室温大気下にて光学特性を評価し、光照射器 ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$, 30 mW/cm^2) を用いて光安定性評価を行った。

【結果】4 級アンモニウム塩を用いた系では、光照射後に凝集が見られ、PeQDs の発光波長の長波長シフトと FWHM の増大に加え、PLQY の低下を確認した。また、双性イオン配位子の中でも置換基間隔が 2 及び 4 である SB2-18、SB4-18 も、同様の結果が得られた。一方で、SB3-18 は、光照射後も光学特性に大きな変化はなく、特に PLQY は 30 時間後も 100% を維持することを明らかにした (図 1)。当日は、本結果に加え置換基間隔の異なる双性配位子が光安定性に及ぼす影響を詳細な解析結果を交えて議論する。

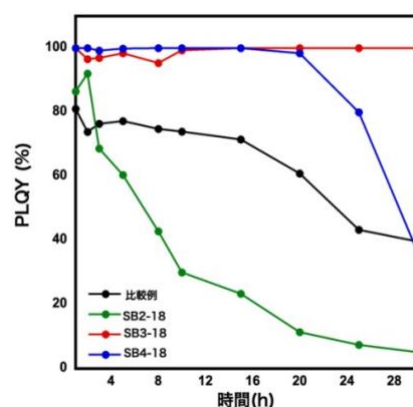


図 1 作製した PeQDs 分散液に光照射した時の PLQY の経時変化 ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$)

【参考文献】

- 1) S. Brinck, *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2019**, 4, 11, 2739.
- 2) S. Guo, *et al.*, *Langmuir* **2020**, 36, 24, 6775.
- 3) Q. Akkerman, *et al.*, *Science*, **2022**, 377, 6613, 1406.

光刺激により硬さが変化するポリシロキサンの触覚提示応用

Application of photo-metamorphic polysiloxanes toward tactile presentation

NHK 技研¹, 東京大学² [○]大久 哲¹, 本村玄一¹, 藤崎好英¹, 萩原啓¹, 本多智²

NHK STRL¹, Grad. Sch. of Arts and Sci., The Univ. of Tokyo²

[○]Satoru Ohisa¹, Genichi Motomura¹, Yoshihide Fujisaki¹, Kei Hagiwara¹, Satoshi Honda²

E-mail: oohisa.s-fw@nhk.or.jp

【緒言】

AR/VR など現実と仮想空間を結び付ける XR 技術により新たなメディア体験が生み出されている。現在は主に視聴覚体験のみであるが、ここに触覚体験が加わるとさらに深い没入感が得られる。従来より様々な触覚提示技術が開発されてきたが、実用化されているものは偏芯モーターなどを利用した振動による提示技術がほとんどである。振動の強度、周波数を変えることで多様な触覚表現ができる一方、人間の触感硬軟・粗滑・乾湿・温冷の感覚が組み合わさった多様な感覚であるため、振動だけでは表現できる範囲に限られることが課題になっている。このうち硬軟感認知的科学的に皮膚の接触面積の大きさが関係していることが報告されている^[1]。ある力により指で物を押した際、物が圧縮されて指の接触面積が広がるほど柔らかいと感じる。任意の硬さを表現するためには、材料の圧縮特性の能動制御が必要となる。そこで本研究では光刺激により硬さが変化する材料に着目し、硬軟感覚提示への応用を試みた。

【実験方法・実験結果】

Fig.1 に触覚提示に応用した光刺激応答性高分子材料の構造を示した。分岐構造をもつポリジメチルシロキサン (star-PDMS) の末端にロフィンを導入し、ロフィンの酸化を経て光応答性を持つヘキサアリアルビイミダゾール (HABI) へと変換することで本材料を合成した^[2]。本材料は、star-PDMS の末端で HABI を介して架橋されているために、ゴム状固体となる。HABI 中のイミダゾール間共有結合は 430 nm 波長の青色光を吸収して開裂し、二つのトリフェニルイミダゾリルラジカル (TPIR) となる。すなわち、HABI が開裂した状態では解架橋され高分子が動きやすくなり軟化する。一方、この TPIR 同士が二量化して HABI に戻ると再び架橋構造が形成され硬化する。したがって本材料は光照射による軟化、照射停止後の硬化を繰り返すことができる特徴をもつゴム材料といえる。指で材料を押した際の皮膚の接触面積の変化を大きくするためには、試料はミリメートル単位の厚みをもつことが望ましい。しかし、吸光係数が大きいと試料表面で照射光のほとんどが吸収され、試料全体に届かなくなる。そこで本研究では光を吸収する HABI の数密度を制御することで、430 nm における吸光係数を制御した材料を合成した。合成した試料の硬軟感覚提示への応用可能性を評価するために圧縮特性を調べた(**Fig. 2**)。サンプルの厚みは 2-3 mm である。光照射下では 1 mm 圧縮変形時の圧縮力が 0.71 N であったのに対し、光非照射下は 0.15 N となり軟らかく変化したことが確認された。

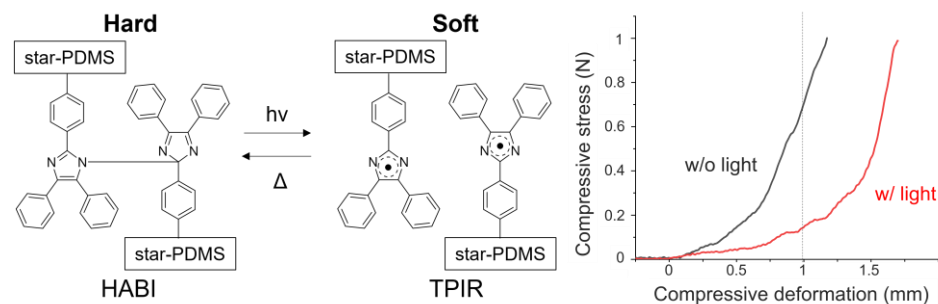


Fig.1. Mechanism of stiffness change. **Fig. 2.** Compressive deformation characteristics.

【参考文献】

- [1] Seiedmuhammad Yazdian, et al., *2014 IEEE Haptics Symposium*, **2014**, 13.
 [2] Minami Oka, et al., *Adv. Sci.*, **8**, **2021**, 2101143.

シャッタで仕切られた2槽水槽内での 2個の自己推進型イオンゲルの分布制御

Distribution control of two self-propelled ion gels in two-chamber separated by a shutter

明星大院理工¹ ◦棚橋 達紀¹, 古川 一暁¹

Meisei Univ.¹ ◦Tatsuki Tanahashi¹, Kazuaki Furukawa¹

E-mail: 24m1-003@stu.meisei-u.ac.jp

はじめに 私たちは EMIM-TFSI と Poly(VDF-co-HFP) からなるイオンゲルが水面上を自律的に運動することを見出した¹⁾。その多体系は相互作用せずランダムに運動し、気体分子運動のモデル実験系となることを報告している²⁾。本研究では、開閉操作可能なシャッタを備えた2槽水槽で、イオンゲル粒に仕事をすることなく2個のイオンゲル粒の位置を制御した結果を報告する。

実験 左右2つの円 ($\phi 30$ mm) を結合した形状を持つ水槽を作製し、その中心に開閉可能なシャッタを取り付けた。初期状態では、シャッタを閉じたまま左槽 (L)・右槽 (R) にそれぞれに青色(1)・赤色(2)イオンゲル粒 ($\phi 1.5$ mm) をそれぞれ1個ずつ導入した (Fig.1a)。その後タイミングよくシャッタを開閉し、2のみを右槽と左槽に繰り返し移動させる操作を試みた。

結果と考察 Fig. 2a に操作の結果を示す。青で示した直線は常に1が左槽にあること、また赤で示した折線は2が右槽・左槽に交互に存在することを表している。この結果は Fig.1a・Fig.1b の2つの状態を2分間で6回繰り返したことを意味する。Fig.2b はシャッタが無い状態での1・2の位置を示した対照実験である。シャッタが無ければ、1・2はどちらも左右槽を頻繁に往復した。

本研究では1を左槽に留めつつ、2は左右槽を往復させることに成功した。このことから、各イオンゲル粒の分布を独立に制御できたと考えている。より多くのイオンゲル粒数で分布を操作できれば、マクスウェルの悪魔のモデル化実験が可能であると考えている。

1) K. Furukawa et al., Sci Rep, 7, 9323 (2017).

2) 棚橋、古川 第71回応用物理学会春季学術講演会 22a-P02-19

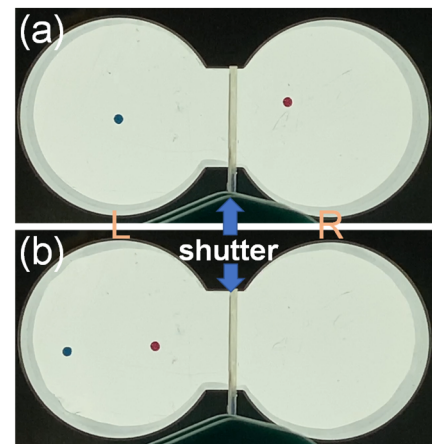


Fig.1 Distribution of 2-color ion gels on water surface. (a) Initial state. (b) Both ion gels are in the left room.

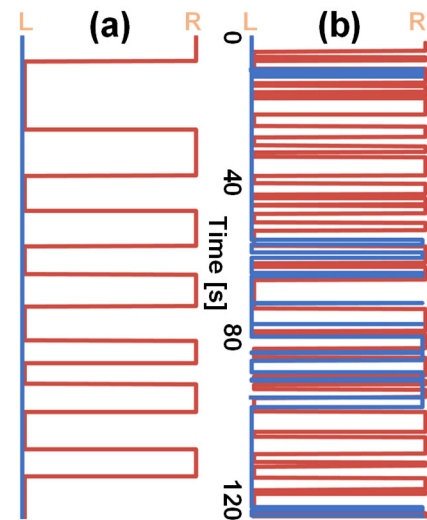


Fig.2 Time evolution of ion gels positions. (a) With the shutter. (b) Without the shutter.

アルギン酸カルシウムハイドロゲルを構成する糸状構造体の構造観察

Structural observation of filamentous structures constituting calcium alginate hydrogel

日工大 °青柳 稔

Nippon Institute of Technology °Minoru Aoyagi

E-mail: aoyagi@nit.ac.jp

【研究の経緯と目的】

L-グルロン酸と D-マンヌロン酸から構成されるウロン酸の重合体を、二価のカルシウムイオンを架橋剤としてエッグボックス構造によりハイドロゲルを形成する、アルギン酸カルシウムは、食品から医療分野まで広く使われているソフトマテリアルである。しかし、アルギン酸カルシウムハイドロゲルの構造は未だ確定しておらず、その検証は現在も続いている。その検証は、X 線構造解析、小角 X 線散乱解析、シミュレーションなどにより行われているが、アルギン酸カルシウムは、結晶構造を持たないため、構造解析を難しくしている。また、電子顕微鏡などによるその構造の観察に関する報告は、近年少なくなっている。

先の報告において^{1,2)}、アルギン酸カルシウムハイドロゲルを長期間カルセイン溶液に浸漬する事で、アルギン酸カルシウムハイドロゲルは糸状構造体で構成され、その糸状構造体を抽出できることを示した。本研究では、抽出した糸状構造体を STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) により観察し、その構造体の観察像を示す。

【観察試料の調整】

アルギン酸カルシウムハイドロゲルは、アルギン酸ナトリウム、硫酸カルシウム、リン酸三ナトリウム、グリセリン、水により作製した。作製したハイドロゲルを薄くスライスして、カルセイン液中に長時間浸漬することで、糸状構造体を抽出した。抽出した糸状構造体は、カルセインを湯煎洗浄後、100℃の乾燥をおこない、STEM で観察をおこなった。

【結果・考察】

図 1 に、薄くスライスしたアルギン酸カルシウムの試料の表面から抽出された糸状構造の SEM 画像を示す。この太さ数マイクロメートルの糸状構造体は、空洞部分と節を持った竹様構造をしている。この糸状構造体の STEM 像を

図 2 に示す。ナノメートルサイズのエッグボックス構造を観察する事は出来ないが、数ナノメートルの太さのウロン酸の重合体と思われる構造を観察することができた。

発表当日は、架橋剤として塩化カルシウムを用いて作製したアルギン酸カルシウムハイドロゲルの構造についても、アルギン酸ナトリウムの構造と比較して議論する。

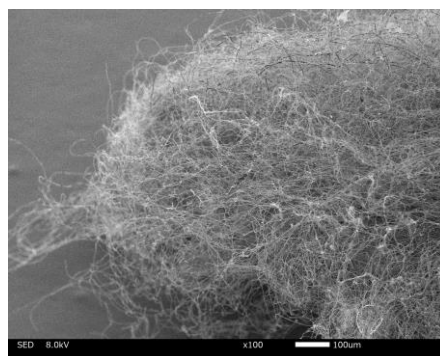


図 1 糸状構造体の SEM 像

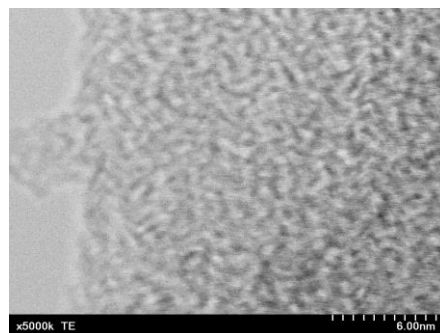


図 2 糸状構造体の STEM 像

参考文献

1. アルギン酸カルシウムハイドロゲルを構成する糸状構造体の抽出, 2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-D901-7, 青柳稔.
2. Observation of the Fibers Constituting Calcium Alginate Hydrogels Using Fluorescence and Electron Microscopy Techniques, J. Fiber Sci. Technol., 79(12), 288-296 (2023), Minoru Aoyagi, Naoki Fukuda, Takahiro Ueno.

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[19p-B6-1~18] 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[19p-B6-1]

流動する液体表面上における高分子半導体超薄膜の分子配向制御およびトランジスタ応用

○藤岡 秀太^{1,2}、石井 政輝^{2,3}、竹谷 純一^{1,2}、有賀 克彦^{1,2,3}、山下 侑^{1,2} (1.東大院新領域、2.物材機構、3.東理大院理工)

[19p-B6-2]

ひずみセンサ応用のための有機単結晶半導体のp型ドーピング状態の安定化

○村田 朋大¹、山下 侑^{1,2}、宇佐美 由久¹、田嶋 陽子¹、渡邊 俊一郎¹、竹谷 純一^{1,2} (1.東大院新領域、2.物材機構)

[19p-B6-3]

フレキシブル圧電体と高急峻FETを用いた高感度圧力センサの開発

○(M2)首藤 龍馬¹、二階堂 圭¹、井上 悟¹、長谷川 達生¹ (1.東大院工)

[19p-B6-4]

Smart socks with all textile-based pressure sensors

○Jingyi Jiang¹, Wakako Yukita¹, Kento Yamagishi¹, Tomoyuki Yokota¹, Takao Someya¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[19p-B6-5]

自己ドーピング型PEDOTを用いたナノシート電極による生体計測

○福澤 亮太¹、牛丸 智晶¹、山岸 健人¹、横田 知之¹、染谷 隆夫¹ (1.東大工)

[19p-B6-6]

S-PEDOTを用いた導電性ナノメッシュの開発

○(B)中込 満博¹、福澤 亮太¹、山岸 健人¹、横田 知之¹、染谷 隆夫¹ (1.東大工)

[19p-B6-7]

薄膜金電極を用いた電気化学アプタマーセンサのセンシング能評価

○(M1)寺井 健人¹、孫 健^{1,2}、藤枝 俊宣¹ (1.東工大生命理工、2.カリフォルニア大サンタバーバラ校)

[19p-B6-8]

シアノ基導入液晶エラストマーの弾性率温度性

○(M2)本松 大翼¹、石田 謙司¹、日高 芳樹¹、河野 真也¹、岡部 弘高¹ (1.九大院工)

[19p-B6-9]

2 スリットYoungの実験系での自己整合液晶光制御素子の否定論理動作

渡邊 智也¹、○岡田 裕之¹ (1.富山大工)

[19p-B6-10]

室温作製可能なチオフェン/フェニレンコオリゴマー単結晶レーザー

○松尾 匠¹、林 正太郎¹ (1.高知工大)

[19p-B6-11]

可逆的熱応答性と柔軟性を示す堅牢なアントラセン結晶

○(M1)野老山 瑞希¹、松尾 匠^{2,3}、林 正太郎^{2,3} (1.高知工大院工、2.高知工大理工、3.高知工大総研)

[19p-B6-12]

リング型およびディスク型WGMマイクロ共振器の作製およびその自然放射増幅光閾値の比較

○(M1)今田 和希¹、小簗 剛¹、横松 得滋²、前中 一介² (1.兵庫県大院理、2.兵庫県大院工)

[19p-B6-13]

極性液晶中におけるレーザー発振の第二次高調波変換

○岡田 大地^{1,2}、西川 浩矢²、荒岡 史人² (1.京都工芸繊維大学、2.理化学研究所)

[19p-B6-14]

交流駆動型有機ELの周波数に対する発光と電流の挙動

○筒井 真裕¹、稲田 雄飛¹、山雄 健史¹、堀田 収¹ (1.京工繊大)

[19p-B6-15]

交流駆動下における有機薄膜発光トランジスタの電流および発光強度の周波数依存性

○石黒 杏奈¹、稲田 雄飛¹、山雄 健史¹、堀田 収¹ (1.京工繊大)

[19p-B6-16]

有機結晶表面に同心四分円回折格子を加工した分布帰還型レーザーの発光特性

○多井 草布¹、稲田 雄飛¹、山雄 健史¹、堀田 収¹ (1.京工繊大)

[19p-B6-17]

変位電流評価法による加圧下にあるAlq₃有機MIS型素子の電荷挙動観察

○(M1)伊藤 蒼生¹、鈴木 孝明¹、田中 有弥¹ (1.群馬大院理工)

[19p-B6-18]

巨大表面電位を有する蒸着有機膜表面における自発的な水滴の動き

○辻岡 強¹、川島 弘之²、小池 健仁²、松本 直樹²、沈 君偉³、中村 振一郎³ (1.大阪教育大学、2.東ソー(株)、3.熊本大学)

流動する液体表面上における高分子半導体超薄膜の分子配向制御 およびトランジスタ応用

Alignment of polymeric semiconductor ultrathin films on flowing liquid surfaces and its transistor application

東大院新領域¹, 物材機構², 東理大院理工³

○(M2) 藤岡 秀太^{1,2}, 石井 政輝^{2,3}, 竹谷 純一^{1,2}, 有賀 克彦^{1,2,3}, 山下 侑^{1,2}

The Univ. of Tokyo¹, NIMS², Tokyo Univ. of Sci.³, °Syuta Fujioka^{1,2}, Masaki Ishii^{2,3}, Jun Takeya^{1,2},
Katsuhiko Ariga^{1,2,3}, Yu Yamashita^{1,2}

E-mail: fujioka-syuta429@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

有機半導体における分子配向化手法として、これまでに数々の報告がなされているが[1-3]、良好な Edge-on 配向、大面積性、簡便かつ精密な配向制御性を兼ね備えた手法は確立されていない。本研究では基板液体の流れによって液面上での高分子配向性を容易に制御する手法を開発し、高い π スタック結晶性を有する高分子: PDCBT(Fig. 1 (a))を用いて配向超薄膜の作製を行った。

高粘度を有するグリセリンを基板液体として Fig. 1 (b)に示すように円柱型のガラスを浸して一定の速度(20rpm)で回転させたまま、55℃で加熱した 0.3wt% の PDCBT 溶液をグリセリン上に一滴滴下した。溶液にはクロロホルムと 1-クロロナフタレンを重量比 9:1 で混合したものをを用いた。溶液滴下後、半導体薄膜の形成を確認してからガラスの回転を止め、任意の基板に薄膜の転写を行い、各種物性評価およびデバイスの作製を行った。

微小角入射広角 X 線散乱(GIWAXS)において、入射 X 線が基板液体の流れと平行(\parallel)になるように作製した薄膜を配置した場合、 π スタックに由来する明瞭な X 線散乱ピークが見受けられたが、垂直(\perp)のときには散乱ピークが消失した(Fig. 1 (c))。これより PDCBT の主鎖が流動する粘性液体に沿って配向したと考えられる。また、PDCBT 配向膜を用いて FET を作製したところ、大気下で $0.13\text{cm}^2/\text{Vs}$ と比較的高い移動度を示し(Fig. 1 (d))、加えて1か月ほど経過した後も大幅な移動度の低下がみられず、高い大気安定性を示した。以上より、液体の流れを配向モチベーションにすることで簡便かつ緻密に主鎖配向を制御することが可能であり、柔軟な流路設計等を通じて、本手法が大面積かつ高品質な高分子半導体超薄膜の汎用な作製技術となることが期待される。

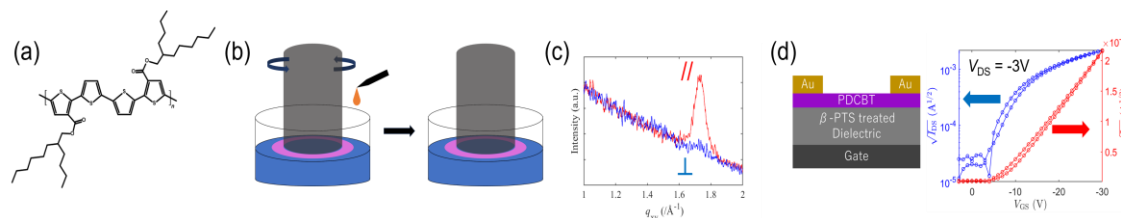


Fig. 1 (a) Chemical structure of PDCBT. (b) Illustration of the alignment process. (c) Results of x-ray scattering measurements with the incident x-ray parallel and perpendicular to the alignment direction. (d) Device structure of the fabricated transistor (left) and its transfer characteristics in air (right).

[1] L. Biniek *et al.* *Macromolecules* **46** (10), 4014-4023 (2013). [2] G. Giri *et al.* *Nature* **480**, 504–508 (2011). [3] W. Deng *et al.* *Adv. Mater.* **33**, 2005915 (2021).

ひずみセンサ応用のための有機単結晶半導体の p 型ドーピング状態の安定化

Stabilizing p-doped state of organic single crystals for strain sensor applications

東大院新領域¹, 物材機構²,

○村田 朋大¹, 山下 侑^{1,2}, 宇佐美 由久¹, 田嶋 陽子¹, 渡邊 俊一郎¹, 竹谷 純一^{1,2}

Univ. of Tokyo¹, NIMS²

○Tomohiro Murata¹, Yu Yamashita^{1,2}, Yoshihisa Usami¹, Akiko Tajima¹, Shun Watanabe¹,

Jun Takeya^{1,2}, E-mail: tmurata@edu.k.u-tokyo.ac.jp

近年、塗布プロセスによって 10 cm スケールに渡ってわずか数分子層の厚みの有機単結晶半導体が作製可能となっており、材料効率の良い安価なフィルム型デバイスの開発が期待されている。有機半導体 DNBDT-NW (Fig. 1)の単結晶は、ひずみの印加によって大きな抵抗変化を示すことが確認され[1,2]、分子スケールの厚みを持つ高感度ひずみセンサとしての応用が考えられる。

抵抗型センサ素子としての応用には、抵抗値がセンサとして扱いやすい範囲に安定して保たれることが不可欠である。有機半導体の抵抗値は化学ドーピングによって制御される。化学ドーピングは、不純物として酸化剤などの異種分子(ドーパント)を導入し、有機半導体分子との電子の授受を起こすことで進行する。DNBDT-NW の単結晶に対して化学ドーピングを実施すると、その結晶表面にホールが導入され、ドーパントイオンが堆積することが分かっている[2]。本研究では、様々ドーパントイオンを用いることができるイオン交換ドーピング[3]手法を活用し、イオン種が有機単結晶のドーピング状態の安定性に及ぼす影響を検証した。p 型ドーピングにおいて従来使用されていた TFSI アニオンよりもかさ高い BArF アニオンに変更することによって、高温環境への暴露後でも安定なドーピング状態を実現できることを示した(Fig. 1)。講演では、ドーピング過程やドーピング状態の安定化機構について議論する。

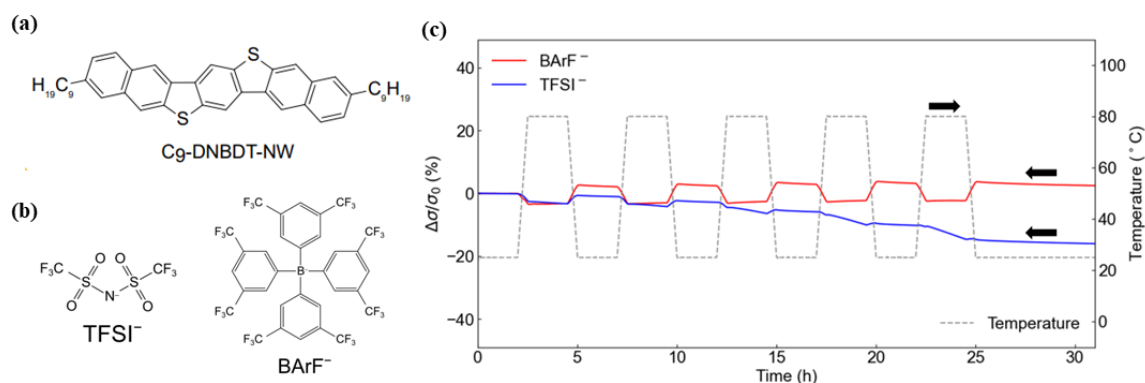


Fig. 1 (a) Molecular structure of DNBDT-NW, (b) Anions used in ion-exchange doping, (c) Conductivity changes under temperature cycles.

[1] T. Kubo *et al.*, Nat Commun 7, 11156 (2016). [2] S. Watanabe *et al.*, Adv Sci 8, 2002065 (2021).

[3] Y. Yamashita, *et al.*, Nature 572, 634 (2019).

フレキシブル圧電体と高急峻 FET を用いた高感度圧力センサの開発 Sensitive Pressure Sensor Using Flexible Piezoelectric and Sharp Switching FET

東大院工 〇(M2)首藤 龍馬, 二階堂 圭, 井上 悟, 長谷川 達生

U.Tokyo 〇Ryoma Shuto, Kiyoshi Nikaido, Satoru Inoue, Tatsuo Hasegawa

E-mail:shuto-ryoma814@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

近年、ロボティクスやウェアラブルデバイスの発展に向けて、人の触覚機能を代替・拡張する力覚センサの開発が注目を集めている。なかでも信号増幅や集積化が容易であるという利点から、電界効果トランジスタ(FET)を利用した圧力センサの開発が期待されている[1]。しかし、これまで報告されてきた FET 型圧力センサは、日常的に発生するソフトな物体間の接触に伴う小さな圧力(<1kPa)[2]に対する感度の点では全く十分ではなく、また高電圧の駆動が必要で、消費電力も大きいという課題がある[3]。本研究では、ソフトかつフレキシブルな有機圧電体と、層状有機半導体による高急峻スイッチング FET を組み合わせることにより、高感度な圧力センサデバイスを試作したので報告する。

本研究で作製した FET 型圧力センサの動作原理を Fig. a に示す。FET のソースドレイン間のみ電圧を印加し、ソースゲート間には加圧により圧電フィルムに生じた電圧が印加される。これにより加圧のない状態では FET に電流は流れず、加圧下ではその圧力の大きさに応じた電流が流れることで圧力をセンシングする。センサに用いる FET は、高純度の半導体-絶縁膜界面の構築により低電圧駆動($V_d=0.2\text{V}$)・高急峻スイッチング($SS=80\text{mV/dec}$)を示す OFET を塗布製膜により作製したものを用いた(Fig. b)。無加圧下では FET に電流は流れず(< 10^{-12}A)、小さい圧力($\sim 2\text{kPa}$)を圧電フィルムに加えると 10^{-7}A 程度の電流が流れることを確認した(Fig. c)。一方、圧電体の上部電極と下部電極の間を短絡し、FET を介することなく計測する場合は、圧力を加えた時と取り除いた時にのみ補償電荷による 10^{-9}A 程度の電流が生じ、その後減衰する様子が観察された(Fig. d)。以上の圧電体と FET の統合により、FET の高インピーダンスな絶縁層により減衰のない高急峻な信号増幅が可能なことを確認した。[1] J. Wang *et al.*, *Nano Energy*, **76**, 105050 (2020). [2] Y. Zang *et al.*, *Mater. Horiz.*, **2**, 140 (2015). [3] N. Yogeswaran *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 014102 (2018).

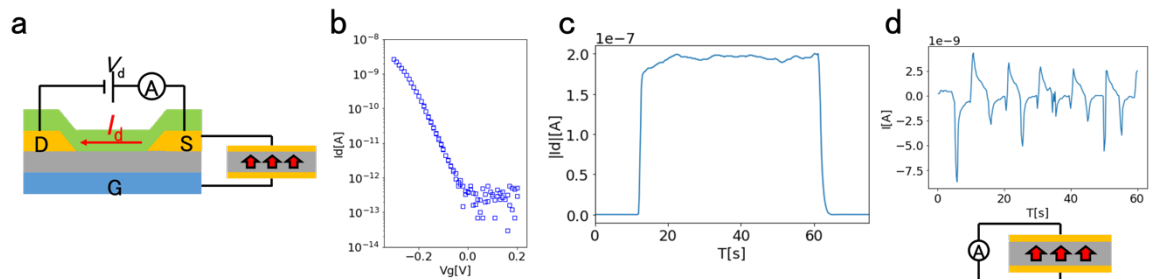


Fig. a, Device structure of pressure sensor using OFET and piezoelectric films. Fig. b, Transfer characteristic of printed OFET. Fig. c, Response of OFET to weak pressure ($\sim 2\text{kPa}$). Fig. d, Pressure response of the piezoelectric capacitive structure.

テキスタイル型圧力センサを実装したスマートソックス

Smart socks with all textile-based pressure sensors

東大工¹ ○(M2)江 静怡¹, 雪田 和歌子¹, 山岸 健人¹, 横田 知之¹, 染谷 隆夫¹

The Univ. of Tokyo¹, ○Jingyi Jiang¹, Wakako Yukita¹, Kento Yamagishi¹,

Tomoyuki Yokota¹, Takao Someya¹

E-mail: jiang@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

Gait is an important biosignal that enables the early diagnosis of gait-related symptoms, thus it is essential to monitor it.^[1] Among various platforms for long-term monitoring, socks are highly promising, as they provide portable measurements both indoors and outdoors. However, current methods for producing gait-monitoring socks have several drawbacks, such as the needing additional process (e.g., sewing)^[2], difficulties in data process^[3], and the underutilization of the advantage of textiles^[4]. In this study, we developed a structure-based all-textile pressure sensors that can be incorporated into gait-monitoring socks via only one fabrication step, while preserving the advantage of textiles.

Figure 1a shows the mechanism of the developed all-textile pressure sensor. The sensors consist of three-layer (top conductive layer, insulating layer, and bottom conductive layer). The sensors are securely integrated into the socks by the binding force inherent in the structure of knitted fabrics (**Figure 1b**). When pressure is applied to the sensor's surface, it causes the two conductive layers to connect through a hole. **Figure 1c** shows the resistance change of the sensor with different pressure. As the applying pressure to the sensor increased, the resistance decreased. The sensor also shows good repeatability (1000 times presses), and mechanical durability (1000 times stretches).

References. [1] Sensors 2015, 15(7), 16589-16613. [2] Amitrano F, Sensors 2020, 20(22), 6691. [3] Perrier, A., IRBM, 2014, 35(2), 72 – 76. [4] Guignier C., Sensors 2019, 19(13), 3011.

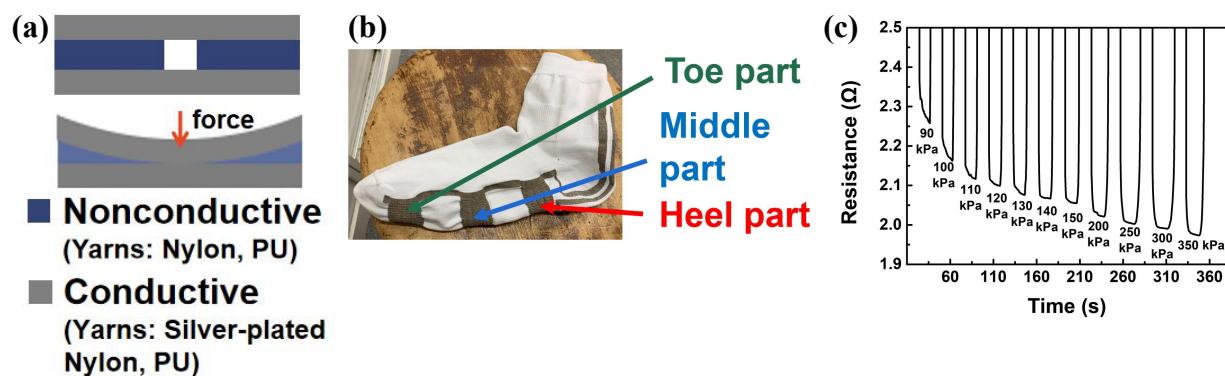


Fig1. (a) Schematic structure of sensors.(b) Smart socks with three sensors (c) Sensing performance of sensors.

自己ドーピング型 PEDOT を用いたナノシート電極による生体計測

Biosignal measurements using self-doped PEDOT nanosheet electrodes

東大工¹, [○]福澤 亮太¹, 牛丸 智晶¹, 山岸 健人¹, 横田 知之¹, 染谷 隆夫¹

UTokyo¹, [○]Ryota Fukuzawa¹, Chiaki Ushimaru¹, Kento Yamagishi¹,

Tomoyuki Yokota¹, Takao Someya¹

E-mail: fukuzawa@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

ウェアラブルデバイスによる長期生体信号計測にむけて、通気性、柔軟性、自己接着性を兼ね備えた生体適合性電極の開発が求められている。このような生体適合性電極の開発に向けて、我々のグループでは、ポリウレタン(PU)-ポリジメチルシロキサン(PDMS)ナノシート電極の開発に取り組んできた[1]。PU-PDMS ナノシート電極では、PU ナノファイバーシートを基材として PDMS をディップコートし、表面に Au を蒸着することで作製されるが、Au 蒸着に伴って著しく接着性が低下するという課題があった。そこで本研究では、ディップコートに用いるエラストマーそのものに導電性を付与することで、導電性と自己接着性を兼ね備えたナノシート電極を作製し、生体信号計測へと応用した。

今回我々は、生体適合性電極材料として、自己ドーピング型ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) (S-PEDOT)[2]に着目した。S-PEDOT は、導電性を有する PEDOT 骨格に、親水生のスルホン酸基を有する構造を取っており、水溶性に優れた材料である。また、PEDOT:PSS と異なり、高沸点材料などの二次ドーパントを用いることなく高い導電性 (~ 800 S/cm) を有している。我々は、S-PEDOT 水溶液を水分散 PU と混合させることで導電性エラストマーを作製した。作製した導電性エラストマーに PU ナノメッシュシートをディップコートし、乾燥させることで PU:S-PEDOT ナノシート電極を作製した(Fig.1)。電極の生体適合性評価のため、作製した電極の細胞毒性試験を行ったところ、毒性は検出されなかった。実際に、作製した電極を用いて心電計測を行ったところ、良好な心電信号を取得することができた (Fig.2)。

[1] Y. Wang *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118**, e2111904118 (2021). [2] H. Yano *et al.*, *Sci. Adv.* **5**, eaav9492 (2019).

本研究で使用した S-PEDOT は東ソー株式会社よりご提供いただいた。

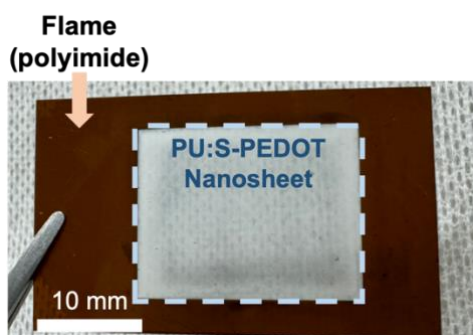


Figure 1 PU:S-PEDOT nanosheet electrode.

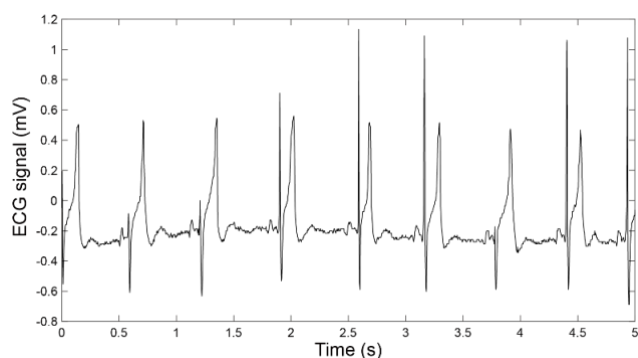


Figure 2 Electrocardiogram (ECG) signal taken by using the nanosheet electrodes.

S-PEDOT を用いた導電性ナノメッシュの開発**Development of conductive nanomesh with self-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene)****東大工¹ ○(B) 中込満博¹, 福澤亮太¹, 山岸健人¹, 横田知之¹, 染谷隆夫¹****The Univ. of Tokyo ○Michihiro Nakagome¹, Ryota Fukuzawa¹, Kento Yamagishi¹,****Tomoyuki Yokota¹, Takao Someya¹****E-mail: nakagome@ntech.t.u-tokyo.ac.jp**

【背景】近年、ウェアラブルデバイスを駆使した長時間の生体情報の計測手法が注目を集めている。特にナノメッシュデバイスはガス透過性、伸縮性を持ち、皮膚へのストレスを最小限に抑えながら長時間の測定を可能にする。現在金蒸着型ナノメッシュが開発されているが、これはメッシュ表面のみの導電性しか有しておらず、表裏の導電性を持つものではない。本研究ではポリウレタン(PU)と self-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(S -PEDOT)を混合させ、エレクトロスピンニング法を用いてデバイス全体に導電性を有するナノメッシュの開発を行なった。

【作製手法 1】N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)とメチルエチルケトン(MEK)が 7:3 の割合で混合された有機溶媒に分散された 30wt%の PU と、MEK 溶媒に分散された 1wt%の S-PEDOT を、DMF と MEK の比を 7:3、PU 濃度を 14wt%に固定しエレクトロスピンニング法によりナノメッシュを作製した。その後、ヒートプレス条件を変えてナノメッシュの導電性の変化を確認した。

【作製手法 2】次に、DMF と MEK の比がファイバー形成に与える影響を調べるため、有機溶媒の比を変えてスピニングを行なった。今回調合した溶液は導電性を有するため、PU 濃度が低い場合にもファイバーの形成が可能である。そのため、本実験では PU の濃度を 9wt%に固定して実験を行った。さらに、ファイバーの形状の確認とともに、S-PEDOT の割合の変化によるナノメッシュのシート抵抗の変化を同時に評価した。

【実験結果】図 1(a)に作製したナノメッシュの SEM 画像を示す。作製したナノメッシュのファイバー径は 400nm 程度であり、ビーズができていないことを確認できた。このナノメッシュに 150℃、60 秒間でヒートプレスを行ったところ、シート抵抗は 600k Ω /□から 200 k Ω /□まで減少することが確認できた。有機溶媒の比を変化させてエレクトロスピンニングした際のシート抵抗の変化を Figure.1(b)に示す。溶媒内の DMF の割合が少ないほど安定したナノメッシュが形成でき、S-PEDOT 割合が増加するにつれて導電性が向上することが確認できた。

【謝辞】本研究で使用した S-PEDOT を提供してくださった東ソー株式会社に感謝申し上げます。

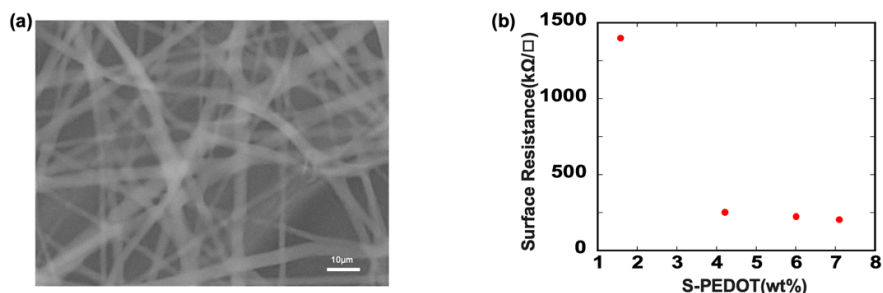


Fig1. (a) SEM image of the conductive nanomesh. (b) Sheet resistances with different S-PEDOT ratio.

薄膜金電極を用いた電気化学アプタマーセンサのセンシング能評価

Sensing Performance of Electrochemical Aptamer-Based Sensors

Using Thin-Film Gold Electrodes

東工大生命理工¹, カリフォルニア大サンタバーバラ校²

○(M1)寺井 健人¹, 孫健^{1,2}, 藤枝 俊宣¹

Sch. Life Sci. and Tech., Tokyo Tech¹, ICB, UCSB²

○(M1) Kento Terai¹, Kon Son^{1,2}, and Toshinori Fujie¹

E-mail: t_fujie@bio.titech.ac.jp

【緒言】 電気化学アプタマー (Electrochemical Aptamer-Based, EAB) センサは、メチレンブルー (Methylene Blue, MB) を修飾した DNA アプタマーとターゲット分子の特異的な結合により生じる分子の構造変化を利用したバイオセンサである^[1]。EAB センサは、リアルタイムで生体内の分子を捕捉可能なため、金線電極を基材とする埋め込み型センサへの応用が進められている^[2]。本研究では、ウェアラブル EAB センサの開発に向けて、皮膚などの生体組織に貼付可能な薄膜状金電極を作製し、電気化学特性、およびセンシング能を評価した。

【実験】 5 種類 (金線、スパッタ、蒸着、金ナノインク (Au-J)、バインダー粒子入り金ナノインク (Au-JB)) の金電極について、電極の構造、電気物性、EAB センサとしての機能評価をした。構造・物性評価として、表面構造 (SEM)、電気化学的面積 (CV)、電気化学インピーダンスを測定した。また、EAB センサの機能評価にあたり、モデル分子としてフェニルアラニン (Phe) アプタマーを金電極表面に修飾した際の MB の酸化還元電位での電流値を測定し、滴定試験およびスパイク試験から、センサ応答 (KDM) を算出した (Fig. 1)^[3]。

【結果と考察】 表面構造は金線、スパッタ、蒸着は平滑であったのに対して、Au-J と Au-JB は多孔質であった。また、電気化学的面積は Au-J が約 600 mm² で最大となり、次点で Au-JB が約 300 mm² を示した。加えて、Au-J と Au-JB のインピーダンスは低周波数領域で他電極の約 1/5 倍であった (Fig. 2a)。Au-J と Au-JB の多孔質構造が電気化学的面積を増大し、インピーダンスを低下させた^[4]と考えられる。

次に、各金電極に Phe アプタマーを修飾し電流値を測定したところ、スパッタと Au-J は、ベースラインが金線、蒸着、Au-JB と比較して 1~2 μA ほど高くなった (Fig. 2b)。電荷の蓄積は過電流に繋がり、センサ精度を低下させるため^[5]、これらの電極は長期使用に適さないことが示唆された。そこで、金線、蒸着、Au-JB を用いた EAB センサを用いて、Phe 濃度を計測したところ、滴定試験とスパイク試験において、センサ感度の指標となる解離定数 (Kd) は金線 7.41 mM、蒸着 22.75 mM、Au-JB 5.33 mM となり、KDM は Au-JB で最大となった (Fig. 2c, 2d)。以上の結果より、Au-JB からなる薄膜状金電極を用いて作製された EAB センサは、従来の金線を基材とする EAB センサよりも優れた電気化学特性と同等以上のセンシング性能を有することが見出された。

【参考文献】 [1] S-Barnes *et al*, Annu. Rev. Anal. Chem., **9**, 163-181, 2016, [2] Alex M. *et al*, ACS Sens. **7**, 2823-2832, 2022, [3] Alex M. Downs *et al*, Sci. Rep., **12**, 5535, 2022, [4] O.E. Barcia *et al.*, Electrochim. Acta, **47**, 2109-2116, 2002, [5] A. J. Bandodkar *et al*, ACS Sens., **1**, 464-482, 2016

$$\text{KDM}^* \% = \left(\frac{\text{Signal-on} - \text{Signal-off}}{(\text{Signal-on} + \text{Signal-off}) / 2} \right) \times 100$$

* Kinetic Differential Measurement

$$\text{Signal-on} = \frac{i_{200 \text{ Hz}}}{i_{200 \text{ Hz, conc.}=0}} \quad \text{Signal-off} = \frac{i_{25 \text{ Hz}}}{i_{25 \text{ Hz, conc.}=0}}$$

Figure 1. How to calculate KDM

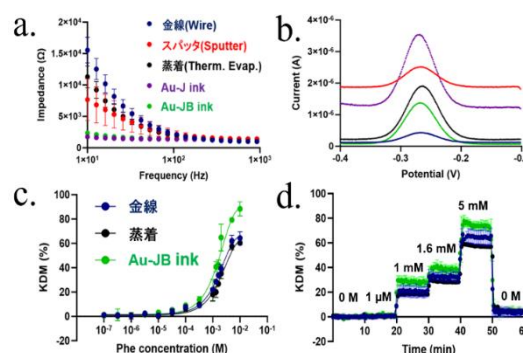


Figure 2. Gold electrode evaluation (a) Impedance (b) Current at MB redox potential (c) Titration (d) Spike test

シアノ基導入液晶エラストマーの弾性率温度依存性

Temperature-Dependence of the Elastic Modulus in Cyanobase-Modified Liquid Crystal Elastomers

九大院工, °(M2) 本松 大翼, 石田 謙司, 日高 芳樹, 河野 真也, 岡部 弘高

Kyushu Univ. °Daisuke Motomatsu, Kenji Ishida, Yoshiki Hidaka, Shinya Kawano, Hirotaka Okabe

E-mail: motomatsu.daisuke.258@s.kyushu-u.ac.jp

1. 研究背景、目的

我々はソフトマターアクチュエータとしての応用を目指し、Fig.1 に示した高分子ネットワークに液晶分子であるメソゲン基が結合した液晶エラストマー (Liquid Crystal Elastomer: LCE) の研究を行っている。今回はメトキシ基に比べてより大きな電気双極子を持つシアノ基型メソゲン基を導入し、弾性率にどのような影響を及ぼすかについて調べた。

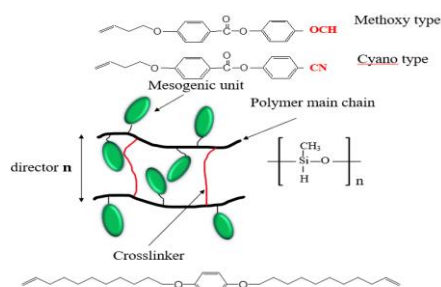


Fig.1 Structure of side chain LCE.

2. 実験方法

使用した試料は CN0-7、CN5-7、CN7-7、CN10-7 (CN 後の数字はシアノ基の割合[割]、最後の数字は架橋濃度[%]を示す) で、これらの試料をメソゲン基のダイレクター方向が試料の長辺方向と平行になる数ミリ角小片に切り出し、各温度でダイレクター方向に引っ張りながら応力を測定し、弾性率を求めた。

3. 実験結果と考察

Fig.2 に測定試料の弾性率温度依存性を示す。シアノ基を導入した試料 (CN5-7、CN7-7、CN10-7) ではシアノ基の割合増加に伴い、弾性

率が増加していることが分かる。これはシアノ基が増加すると、双極子相互作用によってダイマーを形成しやすくなりエネルギー弾性の影響が強くなるためだと考えられる。また、CN0-7 の試料については 40℃から 120℃に着目すると CN5-7、CN7-7 の試料よりも弾性率が高いことが分かる。これは、配向秩序度が高いことに起因する高分子ネットワークの束縛が双極子相互作用によるエネルギー弾性増加の影響よりも強く働くためだと考えられる。今後、温度制御下で SAXS を行い、各力学要素が弾性率に及ぼす影響の度合いを定量的に評価する予定である。

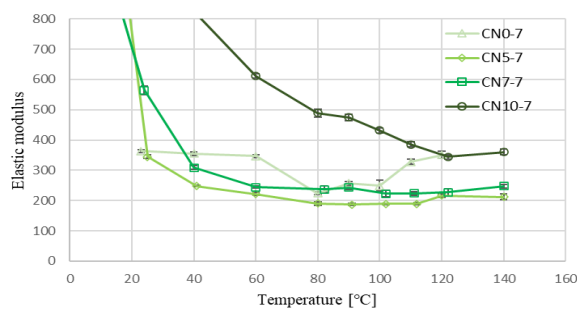
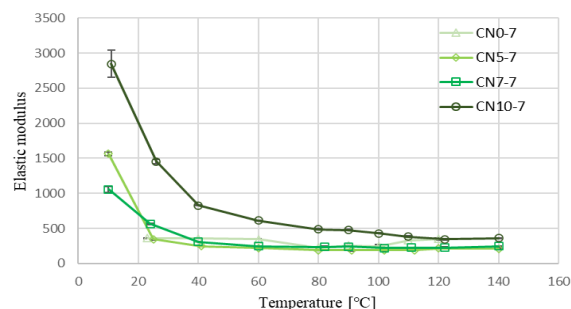


Fig.2 Temperature-Dependent Elastic Modulus. The figure below is an enlarged vertical scale of the figure above.

2スリット Young の実験系での自己整合液晶光制御素子の否定論理動作

NOT operation of self-aligned liquid crystal optical control devices

with 2-slit Young's experiment

富山大・工 渡邊 智也, [○]岡田 裕之¹

Univ. of Toyama Tomoya Watanabe and [○]Hiroyuki Okada¹,

E-mail: okada@eng.u-toyama.ac.jp

超薄型、超軽量、大面積化可能、フレキシブルの特徴を活かした有機エレクトロニクスの研究が盛んである。有機 EL テレビが実用化され、最近では近赤外域生体センシング光源の開発も始まった。一方、液晶は実用化されて半世紀以上の歴史が有り、現在、低電圧、低消費電力のディスプレイや光学素子として幅広く使用されている。これまで我々は、自己整合構造を持つ液晶デバイスによる 2 スリット Young の干渉実験で、一部の光干渉ピークが否定論理動作を確認してきた。^{1,2)} 今回、液晶配向を工夫し、全体の光干渉パターンの否定論理動作が出来たので報告する。

実験では、迷光を減ずるために、スリットと液晶間の距離を極限まで近づけた自己整合構造を適用した。自己整合技術を用いることでスリットと液晶の距離を最小限に近づけ、電極の加工精度も向上させた。その工程を図 1 に示す。ネガレジストを塗布した IZO に、(a) Ta をマスクとして背面露光、(b) 現像、(c) IZO エッチング、(d) レジスト剥離の順で加工した。その後、Cr 遮光部を設け、スリット部を 30 μm 、スリット間隔を 40 μm とした。液晶配向は、これまで直交した光入力を得るため 90°の方位差を取ってきたが、今回は Retardation の差のみを与える Anti-parallel 配向とした。以上の液晶デバイスを用い、He-Ne レーザー光(632.8nm)を 2 スリットに照射し、液晶素子通過後の光干渉状態を変化させる Young の実験を行った。電圧は、0、2.5、9V と変化させた。測定結果を図 2 に示す。一方の電極への電圧印加で干渉縞が大きく変化し始め、2.5V の電圧印加で全体の光強度が反転し、NOT 論理が確認できた。今後、微小量子光での研究を行ってゆく。

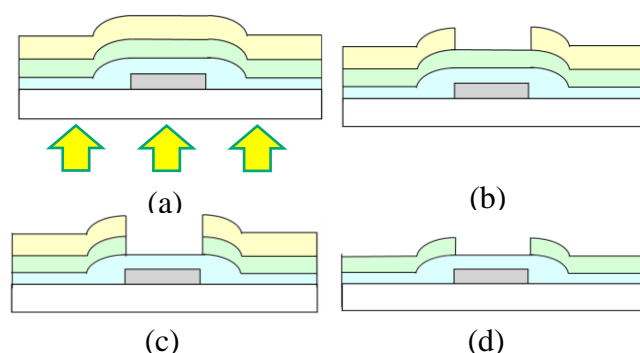


Fig.1 Self-alignment process

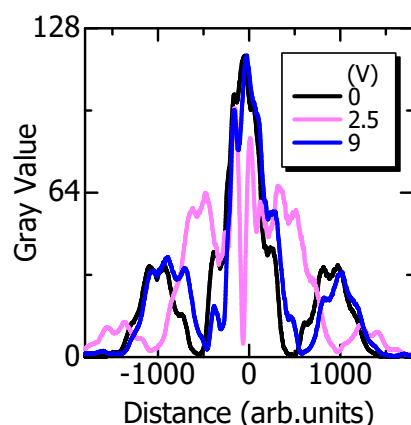


Fig. 2 Measured intensity varied with voltage.

1) T. Watanabe and H. Okada. Liq. Cryst. **50**, 691 (2023).

2) T. Watanabe and H. Okada. Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 02SP03 (2024),

室温作製可能なチオフェン/フェニレンコオリゴマー単結晶レーザー Single crystal lasers of thiophene/phenylene co-oligomers created at room temperature

高知工大¹, °松尾匠¹, 林正太郎¹

1. Kochi Univ. of Tech. °Takumi Matsuo¹, Shotaro Hayashi¹

E-mail: matsuo.takumi@kochi-tech.ac.jp

【概要】 最近, 有機レーザーダイオードが実現している.^[1] 一方, トランジスタ構造においても電流励起による狭線化増幅発光が報告されている.^[2] 後者の素子ではチオフェン/フェニレンコオリゴマー(TPCO)の単結晶を活性層として用いている. しかしこれまでに設計された TPCO 類は難溶性であり, 結晶作製は昇華法もしくは高温溶液中で行われる.^[3,4] フッ素導入により TPCO 類の溶解性が向上することを示した例はあるものの,^[5] 室温下での結晶作製は達成できていない. したがって室温下での温和な溶液プロセスが適用できないため, 無機半導体と比べた有機半導体の利点を失っている. 今回, レーザー機能を有する代表的な TPCO 分子; **1** (Figure 1a)をモデルとし, 溶解度向上を意図して分子中央にフッ素, また分子末端に *tert*-butyl を導入した分子 **2** (Figure 1a)を新たに設計・合成し, その結晶を室温下で作製することで単結晶レーザーの特性を調べた.

【結果と考察】 分子 **2** は鈴木・宮浦クロスカップリング反応によって合成した. 絶対蛍光量子収率は分子 **1** の結晶で 23%と報告されている一方,^[5] 分子 **2** の結晶では 28%であった. また室温下・ジクロロメタン中での分子の溶解度を調査すると, 分子 **1** では 0.1 mg/mL 未満, 分子 **2** では 1.1 mg/mL であった. よって発光性を低減させることなく, 溶解性を向上させた TPCO 分子を見出すことができた. 次に濃度 0.85 mg/mL の分子 **2** のジクロロメタン溶液を調製し, メタノールを貧溶媒とした蒸気拡散法での結晶化を室温下で行った (Figure 1b). その結果, 緑色蛍光を示す板状結晶がサブミリメートルのサイズスケールで得られた(Figure 1c). 単結晶 X 線構造解析を行ったところ, 分子 **2** は芳香環が分子間でスリップしてスタックする *pitched- π stack* のパッキングモチーフとなっていた. 一方で, 分子 **1** は分子間 CH- π 相互作用により *herringbone* パッキングを取る (Figure 1d).^[7] これらの結果は置換基導入によって分子 **2** の CH- π 相互作用が抑制され, 分子配向も変化することを示している. また分子 **2** の結晶では分子 **1** の結晶と同様にナノ秒パルスレーザー励起による増幅自然発光(ASE)やレーザー発振が観測された.

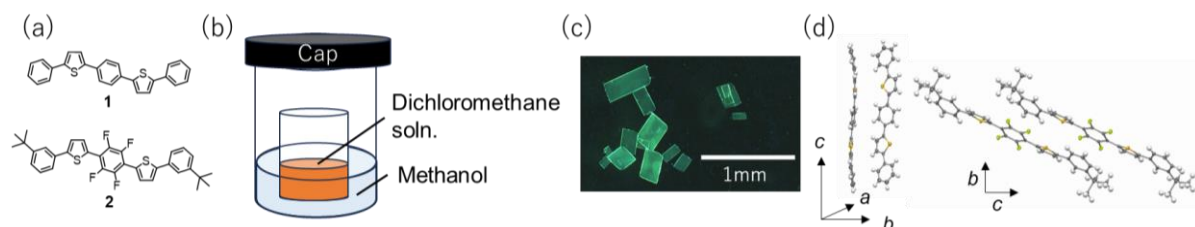


Figure 1. (a) Chemical structures of **1** and **2**, respectively. (b) Schematic depiction of crystal growth of **2**. (c) A photoluminescence microscope image taken for crystals of **2**. (d) Crystal structures of **1** (left) and **2** (right), respectively.

References: [1] K. Yoshida *et al.* *Nature* **2023**, 621, 746–752. [2] T. Yamao *et al.* *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3708–3712. [3] T. Yamao *et al.* *Thin Solid Films* **2008**, 516, 2527–2531. [4] T. Matsuo *et al.* *Appl. Phys. Express* **2022**, 15, 051002. [5] S. Kanazawa *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, 47, 8961–8964. [6] A. Y. Sosorev. *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 9507–9519. [7] T. Yamao *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, 46, 7478–7482.

可逆的熱応答性と柔軟性を示す堅牢なアントラセン結晶

A Reversible Thermal Responsibility, Flexible, and Robust Anthracene Crystal

高知工大院工¹, 高知工大理工², 高知工大総研³ ^{○(M1)}野老山 瑞希¹, 松尾 匠^{2,3}, 林 正太郎^{2,3}Grad. Eng., Kochi Univ. of Tech.¹, School Eng. Sci., Kochi Univ. of Tech.², Res. Inst., Kochi Univ. ofTech.³, ^{○(M1)} Mizuki Tokoroyama¹, Takumi Matsuo^{2,3}, Shotaro Hayashi^{2,3}

E-mail: 285070t@gs.kochi-tech.ac.jp

有機結晶は圧力・光・熱などの外部刺激により、化学構造や配列・配向変化を伴う結晶相転移が起こることがあり¹⁾、それに伴い形状や物理的性質が変化する。その中でも温度によって構造変化を起こし、発光色や形態が変化する温度応答性発光有機結晶は高感度マイクロサーモメーター、アクチュエーター、そしてロジックゲートへの応用に期待できる。しかし、可逆的な温度応答過程を伴う有機結晶の設計は困難であり、マイクロ温度センサーチップへ発展した例はない。本研究では、アントラセンの9,10位置換体(温度・機械応答性)とアクリロニトリル(発光性)、メトキシ(構造堅牢性)を分子設計指針とし、非破壊かつ単一刺激応答性で可逆的な発光スイッチングを示す有機結晶材料の創成を目指した(化学構造: **Fig. 1a**)。その結果、得られた結晶は熱刺激に対して発光色の変化を示し(**Fig. 1b**)、温度可変蛍光スペクトル測定(VT-PL)では30 °C から200 °Cまでの幅広い温度領域で連続的な温度応答性を示した(**Fig. 1c**)。さらに、発光色の変化は可逆的であり、加熱と冷却のサイクルを20回繰り返しても破壊されることなく変化した(**Fig. 1d**)。加えて、メトキシ同士の分子間双極子相互作用が働いている方向に対して弾性変形を示した。以上の結果から、結晶でウェアラブルな自己参照光学温度計を実現した。

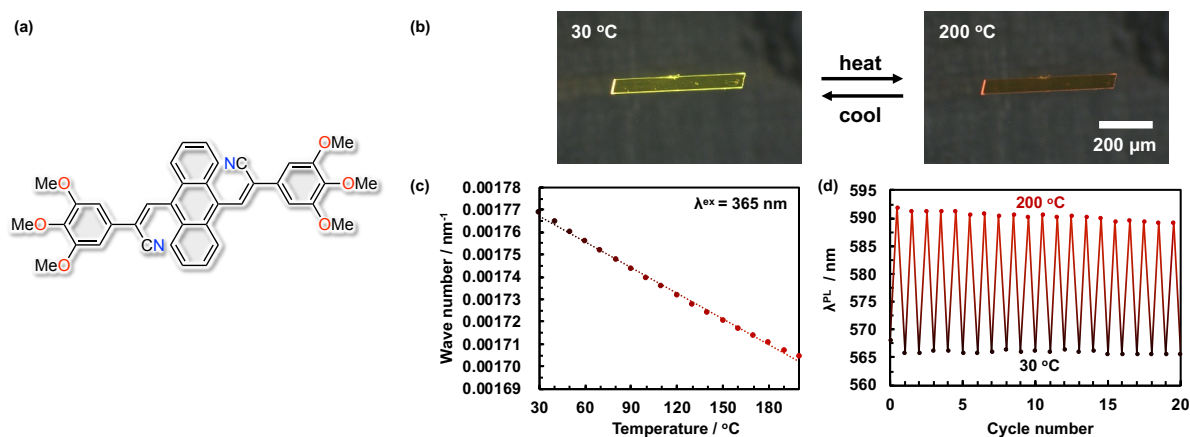


Figure 1. (a) Chemical structure. (b) Crystal images taken under UV irradiation at 30 °C and 200 °C. (c) VT-PL plots of maximum fluorescence wave number of crystals from 30 °C to 200 °C. (d) PL peaks of crystal measured at 30 °C and 200 °C.

1) Hino, Y.; Matsuo, T.; Hayashi, S. *ChemPlusChem* **2022**, 87, e202200157.

リング型およびディスク型WGMマイクロ共振器の作製および その自然放射増幅光閾値の比較

Fabrication of ring- and disk-shaped WGM microcavities and comparison of their amplified spontaneous emission thresholds

兵庫県大院理¹, 兵庫県大院工²

○(M1) 今田 和希¹, 小簗 剛¹, 横松得滋², 前中 一介²

Grad Sch. Sci., Univ. Hyogo.¹, Grad Sch. Eng., Univ. Hyogo.²,

○Kazuki Imada¹, Takeshi Komino¹, Tokuji Yokomatsu², Kazusuke Maenaka²,

E-mail: ri24z005@guh.u-hyogo.ac.jp

【背景・目的】我々は、有機薄膜を用いた萌芽的なウィスパーリングギャラリーモード (WGM) 共振器に関する研究を行っている。これまで、ディスク型共振器を研究対象としてきたが [1]、今回新たにリング型の共振器を設計し、両者の光学特性を比較した。特に、自然放射増幅光の発現するエネルギー閾値 (ASE 閾値) に焦点を絞り、ASE 閾値を決定づけるパラメータについて調査した。

【実験】フォトリソグラフィーを用いてガラス基板にガラスのディスクおよびリング構造を形成し、その上から 430 nm の発光波長をもつ terfluorene 誘導体の薄膜を蒸着成膜することで共振器を作製した。共振器下部のガラスの膜厚、共振器の直径 (ディスク直径とリングの外径)、terfluorene の膜厚は、それぞれ 1 μm 、20 μm 、300 nm とした。共振器に 5 ns の Nd:YAG パルスレーザー光 (355 nm) を照射し、発光スペクトルを取得した。

【結果・考察】典型的な発光スペクトルを Fig. 2 に示す。励起光強度の増大に伴う発光スペクトルの先鋭化が確認された。講演では、ASE 閾値と WGM 共振器構造の関係について系統立てて調査した結果を示し、その結果から考えられる ASE 閾値を決定づけるパラメータについて議論する。

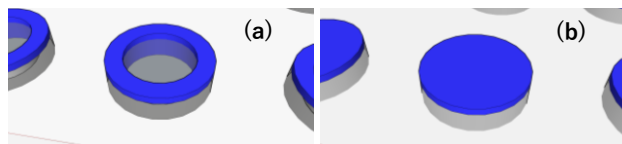


Fig. 1. Schematic of (a) the ring-shaped and (b) the disk-shaped WGM microcavities.

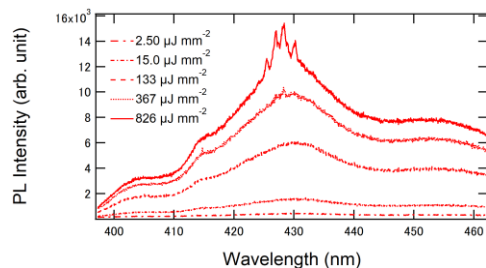


Fig. 2. Photoluminescence spectra of the disk-shaped WGM microcavity.

【謝辞】本研究は科研費 (23K04881), カシオ科学振興財団, 池谷科学技術振興財団 (0351173-A), 双葉電子記念財団 (233042), コニカミノルタ科学技術振興財団, 日本板硝子材料工学助成会の研究助成により実施されたものである。

【参考文献】 [1] A. Kameda et al., J. Phys. Chem. C 2021, 125, 14940-14946.

極性液晶中におけるレーザー発振の第二次高調波変換

Intracavity second-harmonic conversion of stimulated light emission inside polar liquid crystal

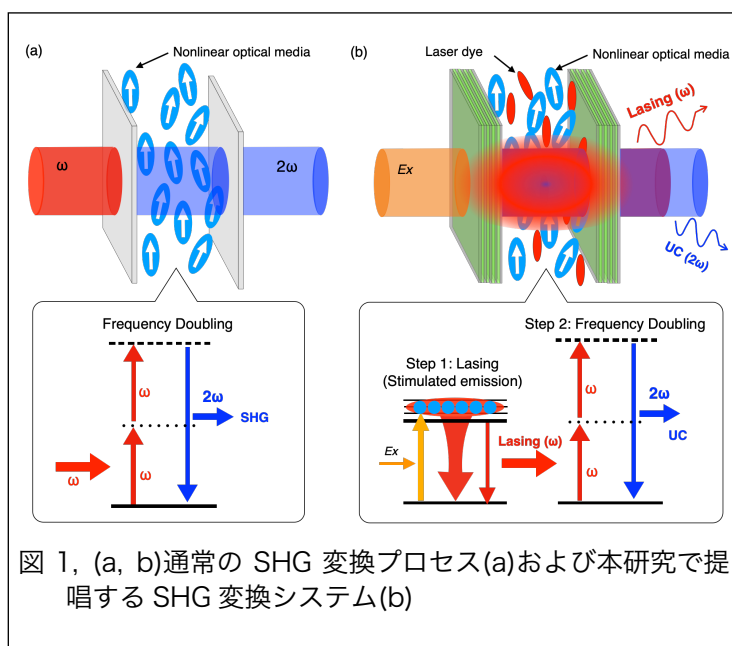
京都工芸繊維大学¹, 理研 CEMS² ○岡田 大地^{1,2}, 西川 浩也², 荒岡 史人²

RIKEN CEMS, ¹ Daichi Okada^{1,2}, Hiroya Nishikawa², Fumito Araoka²

E-mail: oka-d@kit.ac.jp

ポーラーネマティック液晶 (PNLC) は、流動性と強誘電性を併せ持つ新しいタイプの流体材料である。2017 年に発見された非常に新しい材料であり、柔軟性とその優れた光学的、電子的特性によって現在多くの注目を集めている。PNLC の最も魅力的な物理特性の一つに大きな非線形光学応答があり、その応答は、第二次高調波発生過程において、石英の二桁ほど大きい物性を示す。また、PNLC には流動性があるため、他の機能性分子をドーピングすることができ、その物理特性を変更することや、新しい機能を付与することが可能となる。

このような PNLC の利点を活かして、我々はコヒーレントな光学応答からなるフレキシブルアップコンバージョンシステムを実証した。具体的には、蛍光分子をドーピングした PNLC を、2 枚の誘電体多層膜ミラーからなる光学キャビティセル中に導入することで、レーザー発振過程と第二次高調波発生(SHG)の両方を共振器中にて発生させるのである(図 1)。ドーピングされた蛍光分子をパルスレーザー光にて励起すると、一定の励起閾値を超えた際に、明確で鋭い非線形増幅性有する発光ピークが確認された。また、発振ピークの半波長領域においても、発光ピークが検出され、これは、共振器中で発生したレーザー発振光が、同時に SHG 変換されているためと考えられる。通常、SHG は、2 光子プロセスと考えることができるため、2 次の非線形性を示すが、本システムの場合、レーザー発振の非線形増幅の影響も受けるため、入射光に対し非常に大きな非線形光学応答を示す。また、レーザー発振閾値が低い場合、SHG 効率は、単純な SHG 変換と比べて数百倍高くなることが明らかになった。また、液晶が有する柔軟性は、電場や温度によってその特性を変調することが可能であり、電場によるスイッチングが温度変調によるピーク変調を実現した。このような全く新しいタイプの柔軟なアップコンバージョンデバイスは、将来の光学・光電デバイスにとって有望である。



交流駆動型有機 EL の周波数に対する発光と電流の挙動

Light Emission and Current of Alternative Current Driven Organic Light Emitting Diodes as A Function of Frequency

京工織大 ◯(M1)筒井 真裕, 稲田 雄飛, 山雄 健史, 堀田 収

Kyoto Inst. Technol., ◯Mahiro Tsutsui, Yuhi Inada, Takeshi Yamao, and Shu Hotta

E-mail: m4671015@edu.kit.ac.jp

【緒言】 交流駆動型有機 EL (AC-OLED) は交流電場の印加により、発光層や電荷発生層の内部で電子、正孔、もしくはその両方を発生させ、それらを発光層内で再結合させて発光する。一般にどちらか、もしくは両方の電極が発光層から絶縁されており、その電極から直接電荷を注入する必要がなく、電極材料選択に制限のない利点がある。様々な構造の AC-OLED が研究されてきた^[1]が、交流電圧の位相に対する発光や電流の挙動はほとんど調べられていない。本研究では、AC-OLED をコンデンサーと発光素子が並列接続されたものと仮定して、発光と電流の位相波形の同時測定を試みた。

【方法】 ITO 電極付きガラス基板の上に、化学気相成長法で SiO₂ 絶縁層を 100 nm 作製した後、Fig. 1 に示す順に各構成材料を真空 ($\sim 10^{-4}$ Pa) 蒸着した。素子の交流駆動発光に Fig. 2 の回路を用いた。AC-OLED の Al 側が接地されている。抵抗 R の両端電圧から回路全体に流れる電流を、AC-OLED の両端電圧からコンデンサーに流れる変位電流を決定し、発光素子部に流れる電流を評価した。電圧振幅は 75 V、周波数は 20 Hz–20 kHz とした。

【結果と考察】 周波数 20 Hz、500 Hz、2 kHz の AC-OLED の両端電圧、発光強度、および発光素子部の電流の位相に対する波形を Fig. 3 に示す。発光素子部には電圧の極性に応じた電流が流れるが、2 kHz では、正の電流が流れているときの発光がより強かった。

【参考文献】 [1] A. Perumal et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 103307 (2012).

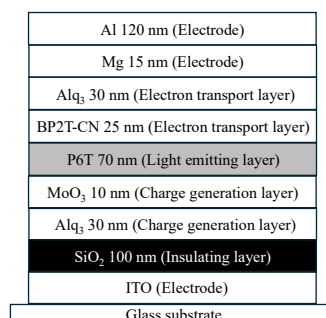


Figure 1. Schematic structure of the AC-OLED.

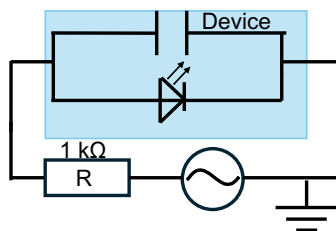


Figure 2. Equivalent circuit of the AC-OLED and measurement circuit.

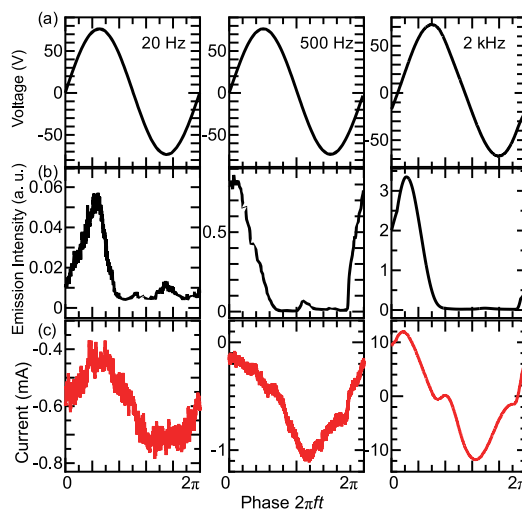


Figure 3. (a) Voltage, (b) light emission, and (c) current as a function of phase under the AC voltage application at 20 Hz, 500 Hz, and 2 kHz to the AC-OLED.

交流駆動下における有機薄膜発光トランジスタの 電流および発光強度の周波数依存性

Frequency Dependence of Current and Emission Intensity of Organic Thin Film Light-Emitting Transistors under AC Driving

京工繊大 [○](M1)石黒 杏奈, 稲田 雄飛, 山雄 健史, 堀田 収

Kyoto Inst. Technol., [○]Anna Ishiguro, Yuhi Inada, Takeshi Yamao, and Shu Hotta

E-mail: m4671002@edu.kit.ac.jp

【緒言】有機発光トランジスタ (OLET) は、ゲート (G) 電極の電圧を調整してソース (S) とドレイン (D) 電極から電子と正孔を有機発光層へ注入、再結合発光させるデバイスである。通常、OLET の3つの電極間には直流電圧を印加して駆動させる。しかし当研究室では、G 電極に交流電圧を印加することで強い発光を実現し、電流と発光の時間依存性の測定から両者の関係を調べた。その際、Fig. 1 に i_1 で示した有機層を流れる電流成分を導出するため、 i_2 や i_3 で示す交流電源からの電流成分を差し引く必要があった。 $i_2 = i_3$ と仮定した計算だったため、高い周波数において i_2 や i_3 の成分の影響が目立った。本研究では、交流電圧の時間微分から i_2 や i_3 を評価し、 i_1 の算出法の改善を試みた。

【方法】楕型の Au/Cr の S、D 電極が SiO₂ の G 絶縁膜上に形成された Si 基板に、BP1T (Fig. 1 挿入図) を真空蒸着して OLET を作製した。Fig. 1 の回路で、OLET に印加する直流の S 電圧 V_S と D 電圧 V_D 、交流の G 電圧振幅 V_G 、周波数 f (Fig. 2) を変化させ、電流 I_{DS} と発光の時間波形を測定した。抵抗 R_2 、 R_3 に流れる電流を各々 i_{R2} 、 i_{R3} とし、DG 間の容量 C_2 、SG 間の容量 C_3 を仮定し、 $i_{1,R2} = i_{R2} + i_2 = i_{R2} - C_2(dV_G/dt)$ 、 $i_{1,R3} = i_{R3} + i_3 = i_{R3} - C_3(dV_G/dt)$ より電流 i_1 を評価した。

【結果】電流と発光の時間波形を Fig. 2 に示す。 $C_2 = 2.6 \times 10^{-7}$ F、 $C_3 = 2.7 \times 10^{-7}$ F として i_1 を算出した。電流値は V_S と V_D の影響を消すため補正してある。 i_1 は V_G が負のときに最大値をとった。低周波では V_G が負のときに主に発光した。 f が上がるにつれ、 V_G が正のときに強く発光し、 $f = 500$ Hz のときにこの発光が支配的となった。

【参考文献】1) T. Yamao, Y. Shimizu, K. Terasaki, and S. Hotta, *Adv. Mater.*, **20**, 4109 (2008).

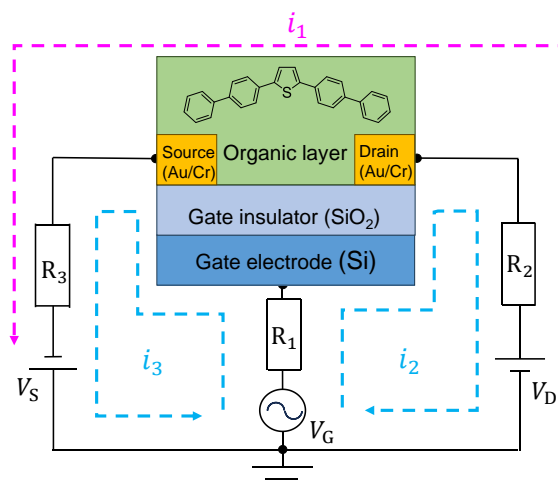


Figure 1. Schematic diagram of the OLET and operating electrical circuits. The inset shows a structural formula of BP1T.

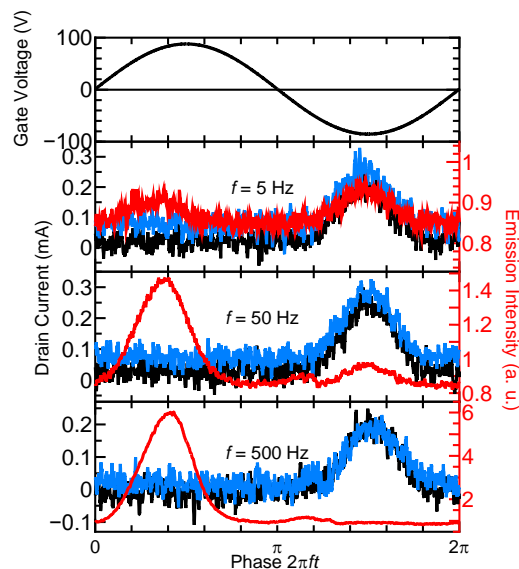


Figure 2. Gate-voltage-phase-resolved drain currents (black: $i_{1,R2}$, blue: $i_{1,R3}$) and emission intensities (red). The data were measured under the conditions of $V_D = -V_S = 50$ V, $V_G = 60$ V, and $f = 5, 50$, and 500 Hz.

有機結晶表面に同心四分円回折格子を加工した 分布帰還型レーザーの発光特性

Emission Properties of Distributed Feedback Lasers

with A Concentric Quadrant Grating Fabricated on An Organic Crystal Surface

京工織大 [○](M1)多井 草布, 稲田 雄飛, 山雄 健史, 堀田 収

Kyoto Inst. Technol., [○]Sofu Tai, Yuhi Inada, Takeshi Yamao, and Shu Hotta

E-mail: m4671012@edu.kit.ac.jp

【緒言】有機半導体レーザーの実現^[1]に向けた研究の中、当研究室では、有機結晶に回折格子を組み込んだ分布帰還 (DFB) 型レーザーの実現に尽力してきた。以前、有機結晶上に同心円回折格子を掘削した DFB 型構造から、有機結晶の異方性を利用したレーザー発振の波長変化を報告した^[2]。本研究では、同様の効果がより簡単な構造で得られることを期待し、有機結晶上に同心四分円回折格子 (Fig. 1) を掘削した DFB 構造を作製し、励起方向に対する発振波長の変化を調べた。

【実験】気相成長させた P5T (Fig. 2) の単結晶を酸化膜付きシリコン基板上に貼り付けた。P5T の蛍光最大波長 (625 nm) 付近がレーザー発振波長となるよう、P5T 結晶導波路の実効屈折率を計算^[3]し、Bragg の条件式から回折格子の周期を決定した。P5T 結晶表面に集束イオンビームとプラズマエッチングを組み合わせた方法^[4]で回折格子を掘削した。スリットで細長く成形した Nd:YAG レーザーの 2 倍波 (波長 532 nm) を用いて光励起した。P5T 結晶の偏光顕微鏡像が消光位を示すときの一つの偏光板の偏光方向を基準 (0°) として励起方向を 10 度ずつ回し (Fig. 1)、発振波長を測定した。

【結果・解析】発光スペクトルの励起角度変化を Fig. 3 に示す。

0°で 624 nm 付近に観測された発振波長は 80°に向けて 626 nm まで連続的に約 2 nm に変化した。40–80°においては、617 nm 付近にも発振ピークが観測された。発振波長と回折格子周期から算出した実効屈折率の波長依存性と、紫外光励起下の回折ピークの角度依存性から算出したもの^[5]との比較から、617 nm 付近の発振は TM₁ モード、625 nm 付近の発振は TM₀ モードと TM₁ モードが結合したものの^[6]であることが示唆された。

【参考文献】

- [1] T. Kanagasekaran et al., arXiv:1903.08869v2 (2019); A. S. D. Sandanayaka et al., *Appl. Phys. Express*, **12**, 061010 (2019).
- [2] 勝村健司 ら, 第 84 回春季学術講演会, 18a-B409-8 (2023).
- [3] 勝村健司 ら, 第 83 回秋季学術講演会, 23p-C105-8 (2022).
- [4] Y. Inada et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 120901 (2021).
- [5] T. Yamao et al., *J. Appl. Phys.*, **123**, 235501 (2018).
- [6] T. Miura et al., *Appl. Phys. Express*, **14**, 052007 (2021).

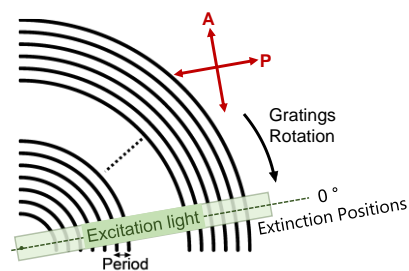


Figure 1. Schematic diagram of a concentric quadrant grating and a photoexcitation method.

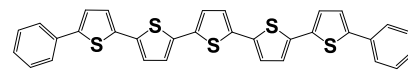


Figure 2. Structural formula of P5T.

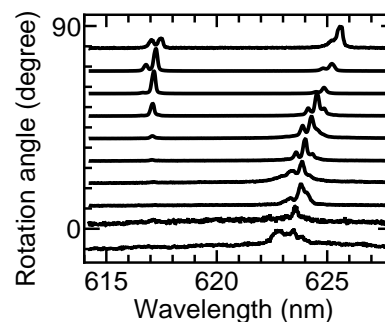


Figure 3. Rotation angle dependence of emission spectra of the P5T DFB laser.

変位電流評価法による 加圧下にある Alq₃ 有機 MIS 型素子の電荷挙動観察 Charge behaviors in compressed Alq₃-based organic MIS diodes observed by displacement current measurement

群馬大院理工¹, [○](M1)伊藤 蒼生¹, 鈴木 孝明¹, 田中 有弥¹

Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ. ¹, [○]Aoi Ito¹, Takaaki Suzuki¹, Yuya Tanaka¹

E-mail: t241b010@gunma-u.ac.jp

フレキシブルデバイスにおいては、加圧下にある有機半導体内の電荷挙動は素子性能を左右する。有機発光ダイオード (OLED) では圧縮応力による電流変化が報告されているが、そのメカニズムは完全には解明されていない[1,2]。したがって、加圧下にある有機デバイスへの電荷注入、蓄積、放出プロセスを観測することは非常に重要である。容量 (C) - 電圧測定的一种である変位電流評価法 (DCM) は有機デバイス内の過渡的な電荷の挙動を観察するために適用されてきた[3-5]。本研究では金属/絶縁体/有機半導体からなる有機 MIS 型素子に対し、加圧しながら DCM 測定が行える測定系を構築し、電荷の注入と放出を観察した。

DCM では、三角波電圧 (V) を素子に印加し、その応答電流 ($I=CdV/dt$) から C を求めることができる (Fig. 1)。有機 MIS 型素子に適用すると、電極からの電子注入、及び有機/絶縁層界面への蓄積によって、 C が有機層と絶縁体層の合成容量 ($C_{\text{Org+Ins}}$) から絶縁体層の C (C_{Ins}) に増加する。本研究では p⁺-Si/SiO₂ (300 nm)/tetratetracontane (TTC) (30 nm)/tris-(8-hydroxyquinolino)aluminum (Alq₃) (200 nm)/LiF (1 nm)/Al (300 nm) の構造を持つ Alq₃-MIS 型素子を準備し、全固体電池評価セル (KP-Solid Cell, 宝泉) を用いて加圧しながら DCM を行った。

Figure 2(a)は素子に加える圧力を 159 kPa から 1.59 MPa に増加させた場合の DCM 波形である。どちらも 20 V 付近から C が増加しており、電子が注入し絶縁層界面に蓄積していることがわかる。圧力増加に伴い C が増加するが、これは素子膜厚が減少したことを示唆している。加圧による電子注入、蓄積過程をより詳細に調べるため、空乏状態 (10 V) の C で規格化した。その結果を Fig. 2(b)に示しているが、電子の注入、蓄積過程 ($V > 20$ V) における C が減少していることがわかる。これは加圧により電荷の応答速度が減少していることを示唆している。

本研究の一部はJSPS 科研費 (24K01565,23K04877,22H01929), JSTA-STEP (JPMJTR22R5), NEDO (23200856-0), 群馬大学重点支援プロジェクトの支援を受けたものです。

[1] H. Zhou, J.-W. Park, Org. Electron. 24, 272 (2015). [2] Z.Y. Jiang, X.A. Cao, Appl. Phys. Lett. 97, 203304 (2010). [3] S. Ogawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 42, L1275 (2003). [4] Y. Noguchi et al., Appl. Phys. Lett. 92 203306 (2008). [5] Y. Tanaka et al., Org. Electron. 12, 1560 (2011).

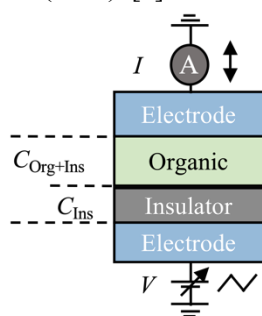


Fig. 1 Measurement system and device structure

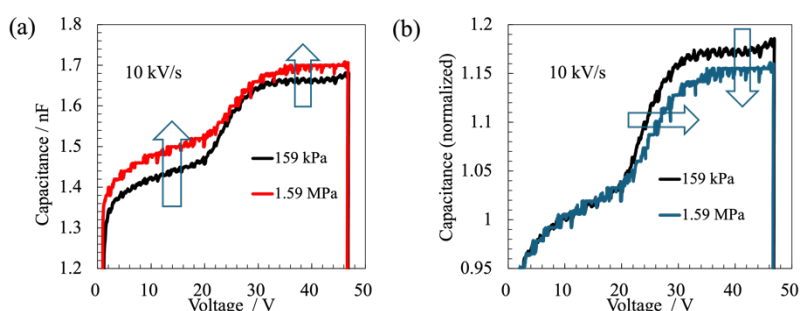


Fig. 2 DCM curves at 159 kPa and 1.59 MPa
(a) non-normalization (b) normalization

巨大表面電位を有する蒸着有機膜表面における自発的な水滴の動き

Spontaneous movement of water droplets on vacuum-deposited organic films with giant surface potential

○辻岡強^{*1}、川島弘之²、小池健仁²、松本直樹²、沈君偉³、中村振一郎³

¹大阪教育大学、²東ソー（株）、³熊本大学

T. Tsujioka¹, H. Kawashima², K. Koike², N. Matsumoto², J-W. Shen³, S. Nakamura³

¹Osaka Kyoiku Univ., ²Tosoh Corp., ³Kumamoto Univ.

*E-mail: tsujioka@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

我々は、フッ素化アダマンタン誘導体 (PTAA) の蒸着膜に巨大表面電位 (GSP) が生じ、それにより水滴が表面で自発的に動く現象を見出している¹。GSP は他のジアリールエテン(DAE)などの有機膜でも生じる²が、これまでこのような水滴動きは PTAA 表面でしか観察されなかった。本研究では、GSP で水滴が動くための表面物性を調査し、他の蒸着膜においても確認できたので報告する。

図1は PTAA 上での水滴の動きと、その原理図である。水滴が GSP 表面 (-100V 程度) に滴下されると、表面への水吸着により膜外部からの電荷流入で表面電荷量が低下し、水の未吸着部分との電位差による引力が働いて自発的に表面を移動する。PTAA、および GSP を示す様々な DAE に対して自発的な水滴の動きの有無を調べた。その結果、ガラス転移点 (Tg) 100℃以上の DAE では動きが見られなかったが、50℃～70℃の材料では動きが観察された。なお、Tg≤30℃では、室温における膜形成時の分子のランダム化によりそもそも GSP が発現しない。これらの材料膜に対して、原子間力顕微鏡により表面観察を行い、表面粗さ Ra と表面電位の関係をプロットした (図2)。白抜きマークは水滴の動きが観察されたことを表す。水滴が自発的に動くためには、表面電位の大きさ (≥ 100 V) だけでなく、表面の平滑さ (Ra≤1 nm) が重要である。Tg が 50℃～70℃程度であれば、蒸着時の表面分子拡散が最適化され表面平滑性が向上することが水滴の動きの原因であると考えられる。

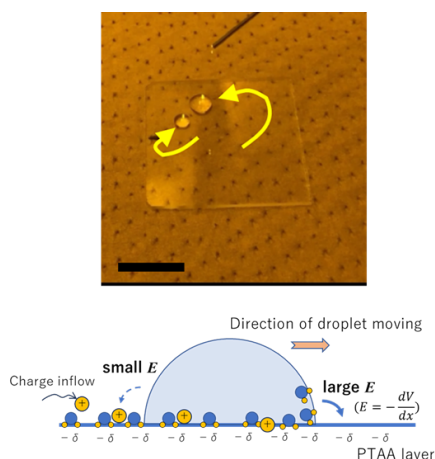


Fig. 1 Schematic of the spontaneous movement of a water droplet on a GSP surface

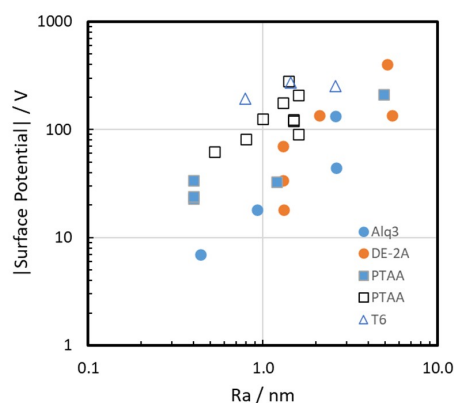


Fig. 2 Conditions for water droplets to move. (Filled mark: droplet don't move, open mark: move.)

1) 2024 年春の応物 24p-1BC-18. 2) 2024 年春の応物 22a-P02-3

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[20a-B6-1~9] 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[20a-B6-1]

カチオン包接体を導入したハイドロゲルの熱化学電池への応用

○(M2)五百川 創志¹、蒲谷 勇樹¹、木戸脇 匡俊²、下村 武史¹ (1.農工大院工、2.芝浦工大院理工)

[20a-B6-2]

有機熱電デバイスの原理検証と高性能化

○亀山 真奈¹、今岡 健太郎¹、安達 千波矢^{1,2} (1.九大OPERA、2.九大 WPI-I2CNER)

[20a-B6-3]

半導体性カーボンナノチューブを用いた高感度赤外熱電センサ

○(M2)石原 誠之¹、鈴木 大地²、山雄 健史¹、野々口 斐之¹ (1.京工繊大院工芸、2.産総研)

[20a-B6-4]

n型導電性高分子PBFDOの電気特性および熱電素子への応用

○古賀 聡一郎¹、古川 行夫¹、渡邊 孝信²、朝野 剛³ (1.早大先進理工、2.早大基幹理工、3.ENEOS株式会社)

[20a-B6-5]

機械学習を搭載したデータ補完型V₂O₅ナノワイヤ温度センシングシステム○中村 悠希¹、江崎 遼太²、松村 紅怜²、福井 暁人²、桐谷 乃輔³、竹井 邦晴¹ (1.北大、2.大阪公立大学、3.東大)

[20a-B6-6]

濡れ状態下での高感度信号検出を指向した指紋型すべり覚センサ

○安達 大空¹、石井 佑樹¹、竹田 泰典²、Wang Yi-Fei²、Fabrice Domingues Dos Santos³、宮保 淳⁴、関根 智仁¹ (1.山形大院有機、2.山形大 INOEL、3.Piezotech、4.アルケマ株式会社)

[20a-B6-7]

印刷法を用いた自己封止型温度センサの開発

○吉田 綾子¹、Wang Yi-Fei¹、竹田 泰典¹、奥山 義浩¹、熊木 大介¹、時任 静士¹ (1.山形大学 INOEL)

[20a-B6-8]

アニール処理時電界印加によるP(VDF/TrFE)薄膜の焦電性向上の評価

○酢谷 陽平¹、福住 正文¹、泉 宏和¹ (1.兵庫県立工業技術センター)

[20a-B6-9]

フェニル基を含むハイブリッドペロブスカイトの複合化によるCNT紡績糸の熱伝導率への影響

○近藤 雅¹、平井 将輝¹、Aghnia Dinan¹、Manish Pandey¹、辨天 宏明¹、中村 雅一¹ (1.奈良先端大)

カチオン包接体を導入したハイドロゲルの熱化学電池への応用

The hydrogel functionalized with host molecules for cations and its applications in thermogalvanic cell

農工大院工¹, 芝浦工大院理工² ○(M2) 五百川 創志¹, 蒲谷 勇樹¹, 木戸脇 匡俊², 下村 武史¹

Tokyo Univ. of Agri. and Tech.¹, Shibaura Inst. of Tech.²,

°Soshi Iokawa¹, Yuki Kabaya¹, Masatoshi Kidowaki², Takeshi Shimomura¹

E-mail: s232944q@st.me.tuat.ac.jp

[緒論] キャリアがイオンである熱電変換の一種として、一対の酸化還元種が高温側電極と低温側電極にてそれぞれ逆の反応を起こす、熱ガルバニ効果による発電デバイスが検討されている。ハイドロゲルでは、熱ガルバニ効果により Seebeck 効果を上回る、数 mV/K 程度の高い熱電性能が報告されている¹。本研究では、 Na^+ と相互作用する環状分子 Cucurbit[6]uril (CB[6])をハイドロゲルの骨格に固定することで、酸化還元種アニオン $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$ 輸送時のカチオンから受ける抵抗を低減し、熱電性能を向上させることを試みた(**Fig.1**)。

[実験] CB[6]水和物に OH 基を導入したのち、メタクリル酸エステル化した^{2), 3)}。得られた四官能性 CB[6]モノマーをアクリル酸および二官能モノマーと共重合させ、ハイドロゲルを合成した。得られたゲルを NaI_3/NaI 水溶液に浸漬させたのち、熱電変換性能の測定やインピーダンス測定(EIS)などをおこなった。

[結果と考察] Seebeck 係数(@300 K)は、CB[6]導入により 0.434 ± 0.046 mV/K から 0.643 ± 0.024 mV/K へと向上し、熱電変換性能の改善がみられた。また、EIS の結果から、イオン伝導度は CB[6]導入により 2.61 ± 0.46 mS/cm から 3.62 ± 0.36 mS/cm へと向上した。一方で **Fig.3** より、バルク抵抗 R_{sol} と電荷移動抵抗 R_{ct} の双方が低減していることから、CB[6]は当初想定した輸送過程の改善に加え、電極界面の電気二重層または酸化還元反応へ影響を及ぼしたことが推察される。

[参考文献]

- 1) Cheng Xu *et al.*, Adv.Energy.Mater. **2022**, **12**, 2201542.
- 2) Sang Y. Jon *et al.*, J.Am.Chem.Soc. **2003**, **125**, 10186-10187.
- 3) Yanli Li *et al.*, Polym.Int. **2021**, **70**, 1376-1385.

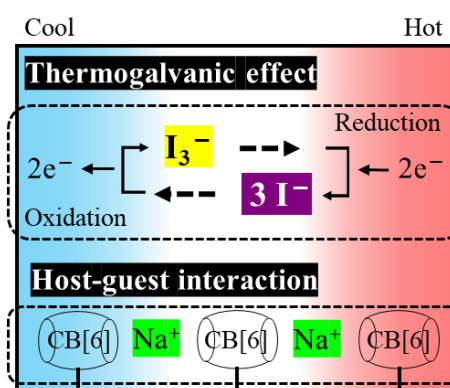


Fig.1 A schematic figure of thermogalvanic gel with CB[6]– $\text{NaI}_3/3\text{NaI}$.

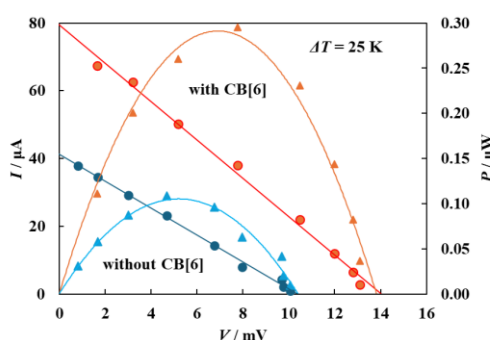


Fig.2 Power generation of thermogalvanic gel. @ 285–310 K

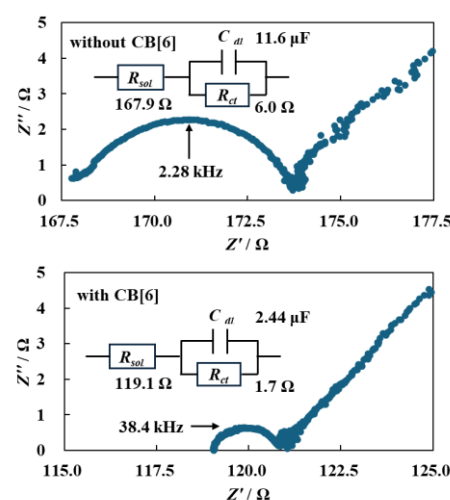


Fig.3 Nyquist plot of Electrochemical Impedance Spectroscopy. @ r.t.

有機熱電デバイスの原理検証と高性能化

Organic thermoelectric aiming for principle verification and high-performance

九大 OPERA¹, 九大 WPI-I²CNER²

°(M1) 亀山 真奈¹, 今岡 健太郎¹, 安達 千波矢^{1,2}

OPERA, Kyushu Univ.¹, I²-CNER, Kyushu Univ.²

°Mana Kameyama¹, Kentaro Imaoka¹, and Chihaya Adachi^{1,2}

現在、熱電発電の主流として無機半導体を中心にゼーベック効果が利用されている。ゼーベック効果による熱電変換効率の向上には高い電気伝導率 σ と低い熱伝導率 κ が必要とされるが、 σ と κ は独立に制御することができないため、デバイス性能向上の点において本質的な問題を抱えている。本研究では、室温程度の小さな熱エネルギーでキャリア分離を起こす電荷移動 (CT) 錯体を活用することで、新しいメカニズムに基づいた有機熱電デバイスの実現を目指している (Fig. 1-(a))。今回、キャリア輸送層の膜厚を最適化することで、最大出力 $P_{\max}=394 \text{ nW cm}^{-2}$ の有機熱電デバイスを実現した (Fig. 1-(b))。

Fig. 1-(a) に示す積層デバイスを真空蒸着法により作製した。キャリア輸送層として C_{60} (20 nm) / BCP (20 nm) を活用した **Device A** において、最大出力 28 nW cm^{-2} の発電を確認した。さらに、 C_{60} の膜厚を 20 nm から 3 nm へ、BCP の膜厚を 20 nm から 5 nm へ変化させたところ (**Device B**)、最大出力 394 nW cm^{-2} 、開放電圧 462 mV、短絡電流密度 $3.64 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ の高効率化を実現した。BCP の膜厚依存性を詳細に調べたところ (Fig. 1-(c))、膜厚減少に伴い発電効率が向上することが確認された。BCP なしのデバイスでは発電効率が低下したことから、キャリア移動度が遅い BCP 層を薄膜化し、BCP の gap state を経由することで電子の電極への取り出しが向上したことが示唆される^[1]。さらに、**Device B** について耐久性を測定したところ、大気暴露時間経過に伴い短絡電流密度は減少したものの、開放電圧は一定値を示した。

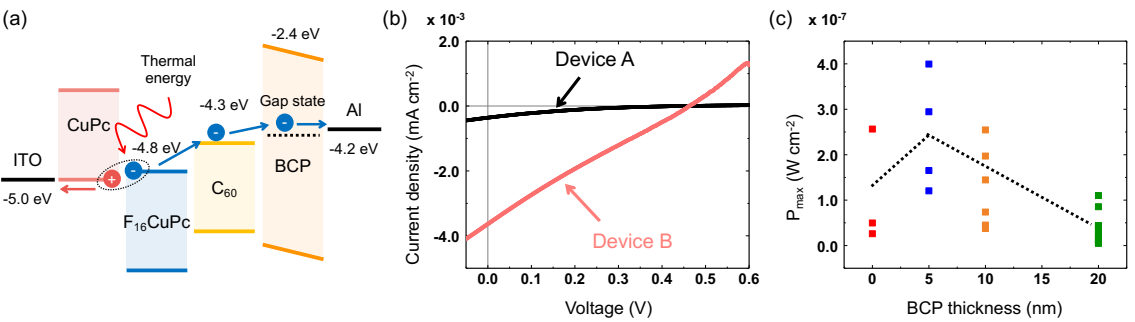


Figure 1: (a) The energy diagram of CT-based thermoelectric device structure. (b) J-V characteristics in **Devices A** and **B**. (c) BCP thickness dependence of P_{\max}

Ref. [1] I. W. Wu, et al., *Org. Electron.*, **13**, 13-17 (2012)

半導体性カーボンナノチューブを用いた高感度赤外熱電センサ

A semiconducting CNT-based infrared sensor showing mV-photo-thermoelectric response

京工繊大院工芸¹, 産総研² ◯(M2) 石原 誠之¹, 鈴木 大地², 山雄 健史¹, 野々口 斐之¹

Kyoto Inst. Tech¹, AIST², ◯Masayuki Ishihara, Daichi Suzuki, Takeshi Yamao, Yoshiyuki Nonoguchi

E-mail: m3671003@edu.kit.ac.jp

【緒言】単層カーボンナノチューブ (SWCNT) が示す遠赤外領域のプラズモン共鳴励起と後続する発熱、昇温による熱電応答を組み合わせることで赤外線を検出できることが知られている。この SWCNT が示す疑似的な光熱電 (PTE) 効果は非冷却および広帯域の光検出を可能とし、遠赤外線による非破壊検査の実現が期待される。ここで起電力向上のためには高いゼーベック係数を示す半導体性 SWCNT の利用が効果的と考えられる。そこで本研究では高純度半導体性 SWCNT の疑似 PTE 効果を利用した赤外熱電センサを作製し、遠赤外・テラヘルツ光照射により mV を超える疑似 PTE 応答を実証した。

【実験】Arc-discharge 法により合成された SWCNT 粉末を 0.05 wt%エチルセルローズ溶液に混合し、超音波照射、遠心分離を経て半導体性 SWCNT のテトラヒドロフラン分散液を分取した。この分散液をメンブレンフィルタ上に吸引濾過し、PEN フィルム上に転写したものを試料とした。水酸化カリウムとベンゾ-18-クラウン 6-エーテルを含むブタノール溶液を n 型ドーパント、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド銀のブタノール溶液を p 型ドーパントとし、半導体性 SWCNT 膜上で塗り分け、パリレンコーティングにより表面を保護した。作製したチップデバイスの p/n 界面に赤外光を照射することで、SWCNT の光応答性を調査した。光応答の評価では可視光周波数 564 THz (波長 532 nm)、および赤外光周波数 2.52 THz を使用した。

【結果と考察】作製した検出デバイスの可視光マッピングにより、p/n 界面において照射強度 30 mW で 5 mV 以上の光応答性を確認した (Fig.1)。

2.52 THz (22~27 mW) の光照射下、半導体性 SWCNT を搭載した検出器は 2~3 mV の PTE 応答を示した。これは半導体分取していない SWCNT を用いた場合と比較して約 9 倍の起電力であった。また検出性能を表す雑音等価電力は膜厚の増加とともに減少した。2.52 THz における光吸収は膜厚 500 nm 程度のドーブ SWCNT 膜でおよそ 99%に達し、これ以上の SWCNT 膜厚では抵抗減少がノイズ低減に寄与すると考えられる。発表では中赤外および遠赤外領域における光吸収、熱電特性、またデバイス安定性などの性能支配因子についても報告する。

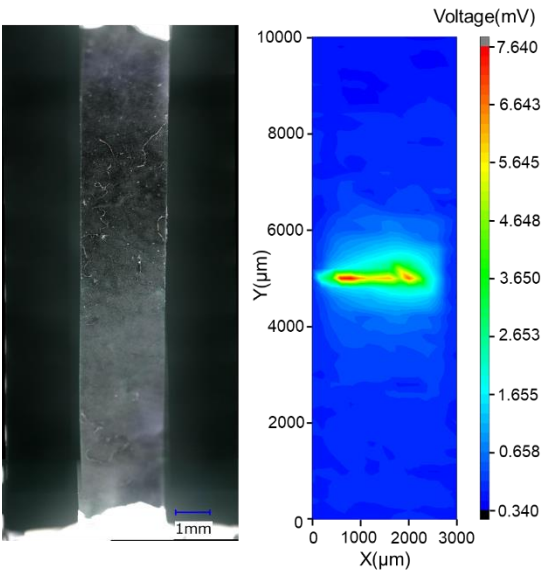


Figure.1 Real view(left) and potential mapping(right) of a PTE device.

n 型導電性高分子 PBFDO の電気特性および熱電素子への応用

Electric properties of n-type conducting polymer PBFDO and its application to thermoelectric devices

早大・先進/基幹理工¹, ENEOS² ○(M1)古賀 聡一郎¹, 古川 行夫¹, 渡邊 孝信¹, 朝野 剛²

Waseda University¹, ENEOS Co.² °Souichiro Koga¹, Yukio Furukawa¹, Takanobu Watanabe¹, Tsuyoshi Asano²

E-mail: soichiro.k@akane.waseda.jp

【背景・目的】 導電性高分子はフレキシブルで無機材料にはない多くの利点を有しており、熱電素子への応用が検討されている。高性能熱電素子には p 型と n 型の優れた熱電特性を有する材料が必須であるが、p 型として poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)が有望であるのに対し、n 型で有望な材料は少ない。最近、優れた電気特性と高い大気安定性を有する n 型導電性高分子 poly(benzodifurandione) (PBFDO)が発見された[1]。本研究では、PBFDO を合成して電気特性や構造を検討すると共に、熱電素子を作製して性能を検討した。

【実験】 3,7-dihydrobenzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-dione (モノマー) と tetramethyl-1,4-benzoquinone (酸化剤) を dimethyl sulfoxide (DMSO)中で反応させ、n 型にドーピングされた PBFDO の DMSO 溶液を得た。この溶液から PBFDO 膜を作製し、電気伝導率、ゼーベック係数、ホール効果、GI-XRD を測定した。5 vol%EG を添加して成膜した PEDOT:PSS と PBFDO を用いて、Fig. 1 に示すデバイス構造の熱電素子を作製し、片側を加熱して温度勾配を発生させて性能を評価した。

【結果・考察】 得られた PBFDO 薄膜は n 型にドーピングされ、電気伝導率の最高値は $1.29 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ であり、既存の n 型導電性高分子の中では非常に高い値を示した。ゼーベック係数は $-29 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ であった。ゼーベック係数の二乗と電気伝導率の積であるパワーファクターの最高値は $1.1 \times 10^2 \text{ } \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であり、導電性高分子の中で比較的高い値を示した。さらに、ホール効果測定から、キャリアの符号は負、室温のキャリア密度は $8.22 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、バンド伝導の寄与が大きいことが推察される。GI-XRD (Fig. 2) では $2\theta = 8.31^\circ$ に(100)に該当する鋭いピークが観測され、得られた PBFDO 薄膜は結晶性であることがわかった。高温側と低温側の温度差が 20 K の場合、熱電素子の開放電圧は 0.86 mV、最大出力電力は 21 nW であった。

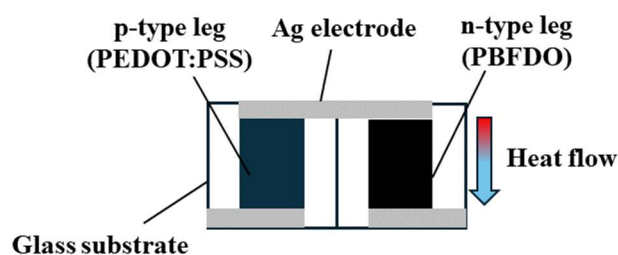


Fig. 1 Thermoelectric device

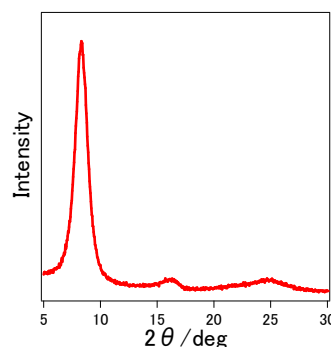


Fig. 2 GI-XRD

1. H. Tang et al., Nature, 611 (2022) 271–277.

機械学習を搭載したデータ補完型 V_2O_5 ナノワイヤ温度センシングシステム

Data interpolation temperature sensing system integrated with machine learning

北大¹, 大阪公大², 東大³ ○中村悠希¹, 江崎遼太², 松村紅怜², 福井暁人², 桐谷乃輔³,
竹井邦晴¹

Hokkaido Univ.¹, Osaka Metropolitan Univ.², Univ. of Tokyo³ °H. Nakamura¹, R. Ezaki²,

G. Matsumura², A. Fukui², D. Kiriya³, K. Takei¹

E-mail: nakamura.haruki.r6@elms.hokudai.ac.jp

【はじめに】 様々な物体の表面に貼り付けて、情報を取得できるフレキシブルセンサは、IoT (Internet of Things) 社会の発展に重要である。その1つとして本グループでは、 V_2O_5 ナノワイヤ(NW)を溶液プロセスにて形成したネットワーク薄膜による温度センサの提案を行ってきた。これにより大面積化可能なプロセスにおいて、安定性と感度を両立したフレキシブルセンサを実現した。しかしながら、センサ技術のさらなる発展には高い空間分解能と低消費電力を併せ持ったセンシングシステムが必要である。そこでその概念実証として、温度センサアレイをキューブ状に作製し、リザバーコンピューティング (RC) 解析を用いることで、センサが配置されていない場所での温度や触覚位置検知を目指した。機械学習の補間技術により、キューブの温度およびその変化位置 (辺・面) を高精度で検知可能であることがわかったので報告する。

【結果】 開発した V_2O_5 NW 温度センサは温度変化に対して、

小さいヒステリシスで抵抗変化を計測することが可能である (Fig. 1a)。このような性質を持つセンサをキューブの各面に配置されるように作製した (Fig. 1b)。合計6つの温度センサによりキューブ状の温度変化を同時に計測できるデバイスとした。このデバイスに対して、センサが配置されている面だけではなく、配置されていない辺も温度変化 (60~100 °C) させた際のセンサ出力のデータを取得した。そのデータを用いて RC 解析により学習及び検知した結果、実際の値に対して、~90%の再現率 (Recall) で検知することに成功した (Fig. 1c)。同様に、温度の変化位置、すなわち触覚位置に対しても解析を行い、再現率~93%の検知を実現した。

【まとめ】 データ補完を RC で実現させることで、センサが無い箇所も計測可能な温度・触覚センサシステムの開発を行った。センサ構造やデータ解析アルゴリズムを工夫することで、データ補完型の新たなセンサコンセプトを実証することができた。

【謝辞】 本研究は、学術変革領域研究 B (進化トロンクス)、基盤研究 A、JST AIP 加速課題、JST ALCA-Next の支援のもと実施されたものです。

【参考文献】 H. Nakamura *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 16, pp. 19198-19204, 2024.

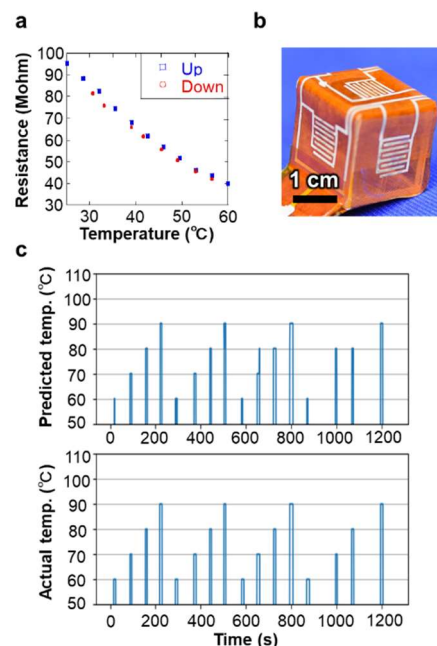


Figure 1. (a) Temperature dependence and (b) cubic device photo of temperature sensor. (c) Detection result of temperature.

濡れ状態下での高感度信号検出を指向した指紋型すべり覚センサ

Fabrication of Flexible Slippage Sensor with Fingerprint-pattern Orientation
High-sensitivity Signal Detection in Wet Conditions

○安達 大空¹, 石井 佑樹¹, 竹田 泰典², Wang Yi-Fei², Fabrice Domingues Dos Santos³,
宮保 淳⁴, 関根 智仁¹

(1. 山形大院有機, 2. 山形大 INOEL, 3. Piezotech, 4. アルケマ株式会社)

○Tsubasa Adachi¹, Yuki Ishii¹, Yasunori Takeda², Yi-Fei Wang², Fabrice Domingues Dos Santos³,
Atsushi Miyabo⁴, and Tomohito Sekine¹

(1. Grad. School of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Yamagata Univ. INOEL,
3. Piezotech, 4. ARKEMA K.K.)

E-mail: t231099m@st.yamagata-u.ac.jp

【背景】近年、ロボットや義手に応用可能なデジタルスキンの実現を目指したソフトな触覚センサが注目されている^[1]。中でも、対象物を把持するときに発生する動的すべり信号の検出は、当該把持動作において自発的なフィードバック制御を可能にすることから重要である^[2]。これまで我々は、センサ表面に被覆層を実装することで対象物との摩擦状態を変化させ、動的すべりを高速検出できるセンサを報告してきた^[3]。一方、対象物表面が濡れた状態では摩擦状態が液体によって変化することで、信号検出が困難になる課題があった。本研究では、液体浸漬された対象物に対する動的すべり信号検出を目指し、被覆層表面に指紋パターンを形成したすべり覚センサの作製と特性評価を行った。

【実験】PEN 基板(50 μm)上に架橋 PVP 溶液を成膜後、電極材料として酸化グラフェンを含有した PEDOT:PSS(SV4 STAB)をスクリーン印刷法で成膜し(膜厚: 750 nm)、150 °Cで 30 分間のアニールを行った。その後、感圧層として SWCNT を含有した P(VDF-TrFE)(Piezotech, FC-25) 溶液(12 wt%, 溶媒: N-メチル-2-ピロリジノン)を、スクリーン印刷法で成膜した(膜厚 5 μm)。また 135 °Cで 1 時間アニールを行った後、下部電極と同様に上部電極を成膜し、PEN 基板側に被覆層としてブチルゴムを接着した。また、レーザーカッターを用いて被覆層に指紋パターンを形成した(Fig.1)。最後に、センサを人工指に実装し、対象物上ですべり試験を行った(Fig.2)。

【結果・考察】センサを実装した人工指を、油で浸漬された対象物上で走査(速度 50 mm/s)したときの発生電圧を Fig.3 に示した。形成した指紋パターンに依存して発生電圧の強度が変化することが分かった。これは走査時にゴム表面の指紋内に侵入することで、センサと対象物間の直接的な接触面積が増加したためだと考えられる。当日は、より詳細な信号波形のパターン依存性についても議論する。

【参考文献】 [1] Y. Watanabe et al., *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2107434 (2022). [2] W. Navaraj et al., *Adv. Intell. Syst.*, **1**, 1900051 (2019). [3] R. Miura et al., *Micromachines*, **11**, 927 (2020).

【謝辞】本研究の一部は公益財団法人日揮・実吉奨学会の助成を受けたものです。

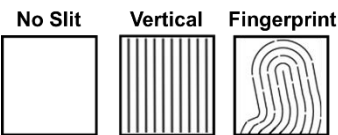


Fig.1 Overview of vertical- and fingerprint-patterns.

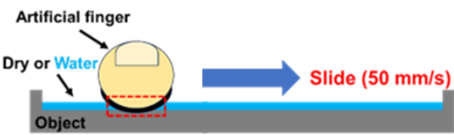


Fig.2 Schematic image of slip application for sensor with artificial finger.

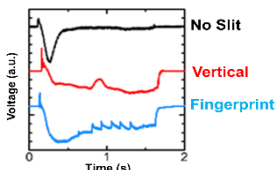


Fig.3 Friction coefficients as a function of the sensor patterns.

印刷法を用いた自己封止型温度センサの開発 Development of Self-Encapsulating Printed Temperature Sensor

吉田綾子, Wang Yi-Fei, 竹田泰典, 奥山義浩, 熊木大介, 時任静士
(山形大学 INOEL)

Ayako Yoshida, Yi-Fei Wang, Yasunori Takeda, Yoshihiro Okuyama,
Daisuke Kumaki, Shizuo Tokito

(Innovation Center for Organic Electronics (INOEL), Yamagata Univ.)

E-mail: ayako_yoshida@yz.yamagata-u.ac.jp

【背景】形状や設置場所に制約がない、薄くて軽くフレキシブルな温度センサは、バイタルの常時モニタリングを始め、産業機器分野や農業分野他様々な分野においても大きな期待が寄せられている。また IoT の到来に伴い要求される数も膨大になるため、低コストで生産性に優れていることも重要なファクターとなる。その要求にこたえるためのアプローチの一つが印刷技術である。PEDOT:PSS は、印刷との相性が良いことやフレキシブル性に優れていることから、フレキシブルな温度センサの材料として注目されている[1]。しかしながら、水分に対しても敏感であるため、コーティングやバリア膜で封止することが必要である[2]。本研究では、自己相分離を用いることで、シンプルなプロセスで作製可能な、かつ湿度に対する安定性に優れたフレキシブルな温度センサを検討したので報告する。

【実験方法】感温材料として PEDOT:PSS、封止材料として CYTOP、安定性向上のための架橋剤 GOPS を混合して自己相分離型感温複合ペースト作製した。この複合材料を、Ag からなるくし形電極を形成した PEN 基板上にステンシル印刷し、60℃30 分加熱後にさらに 140℃60 分で加熱することで抵抗変化型の温度センサを作製した。作製したセンサの感温特性は、温度の対するセンサの抵抗値の変化として評価した。

【結果と考察】作製した温度センサは、温度に対する感度が $0.6\%/^{\circ}\text{C}$ と高い感度を示し、温度センサとして機能していることが確認できた。またこのセンサの断面構造を観察したところ、PEDOT:PSS と CYTOP の相分離が確認できた。水系の材料である PEDOT:PSS とフッ素系材料である CYTOP が相分離することで自発的に封止層を形成することができたと推測する。当日はさらに詳細な結果を報告する。

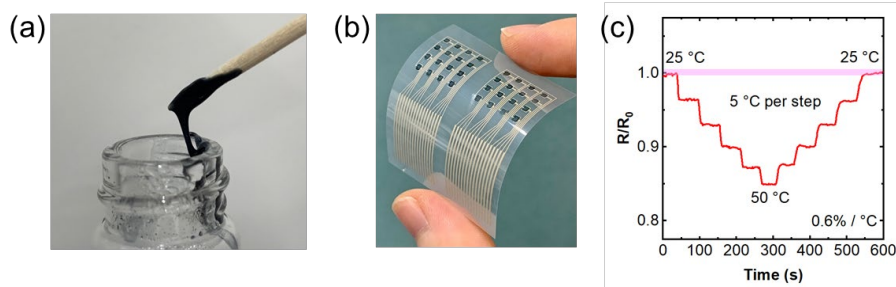


Fig. 1 (a) Composite Ink (b) Photograph of the developed temperature sensor (c) Resistance changes with temperature

[1] Y. Wang, Scientific Reports, 10, 2467(2020)

[2] [C. Bali et al., Material Today Communication, 3, 739(2016)]

アニール処理時電界印加による P(VDF/TrFE)薄膜の焦電性向上の評価

Evaluation of pyroelectricity enhancement of P(VDF/TrFE) thin film capacitor
by applying electric field during annealing

兵庫県立工業技術センター °酢谷 陽平, 福住 正文, 泉 宏和

Hyogo Prefectural Institute of Technology, °Yohei Sutani, Masafumi Fukuzumi, Hirokazu Izumi

E-mail: sutani@hyogo-kg.jp

【緒言】 センサやアクチュエータ材料として期待される強誘電性高分子である P(VDF/TrFE)は機能発現に必要な分極処理において、高電圧印加が必要という課題があったが、筆者はアニール処理中の分子運動性の高い状態での電圧印加により、低電圧でも P(VDF/TrFE)の分極処理が可能なことを報告した。また、低電圧での分極処理を施した素子は従来の高電圧による分極処理を行った素子よりも焦電性が向上することも報告している¹⁾。しかし、この焦電性が向上する要因となる電気特性の変化についてはわかっていない。本研究ではアニール処理中の電圧印加を行った P(VDF/TrFE)薄膜の電気特性を評価することで焦電性が向上する定量的な要因の解明を試みた。

【実験と結果】 Al 電極の蒸着と P(VDF/TrFE)のスピンコートにより素子を作製した。この素子のアニール処理中(融点以上の 150 °C)に電極間に電圧印加を行った。比較としてアニール処理(130 °C)のみを行った P(VDF/TrFE)薄膜キャパシタは従来の高電圧印加を行った。焦電型赤外線センサにおいて電圧感度と比検出能に関する焦電材料の性能指数があらわされ、比誘電率と誘電損失が小さいほど性能指数が大きくなる²⁾。Fig. 1 に誘電率の印加電圧依存性を示す。アニール処理中に電圧印加を行った素子について、印加電圧の値が大きくなるにつれて誘電率が低下した。また、従来の高電圧印加を行った素子と比較して、半分程度の印加電圧で同程度の誘電率になることが分かった。Fig.2 に誘電損失の印加電圧依存性を示す。従来の高電圧印加を行った素子では誘電損失が電圧印加を行っていない場合と同程度である一方、アニール処理中に電圧印加を行った素子は、印加電圧の値が大きくなるにつれて誘電損失が低下した。過去の研究で低電圧印加は焦電膜内に注入される電荷の量が少なくなることが分かっており³⁾、アニール処理中に電圧印加を行った P(VDF/TrFE)薄膜は、膜内の注入電荷が少ないため誘電損失が低下すると示唆される。以上より、アニール処理中に電圧印加を行った P(VDF/TrFE)薄膜の焦電性が向上する要因となる定量的な電気特性として、誘電率と誘電損失の低下が確認できた。

【謝辞】 本研究の一部は科研費の助成を受けたものである。

【参考文献】 1) Y. Sutani, et al, *Polymer* **288**, 123904 (2021).
2) M. Nakamoto, et al, *J. Illum. Eng. Inst. Jpn.* **68**, 534 (1984).
3) Y. Sutani, et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**. SDDF01 (2020).

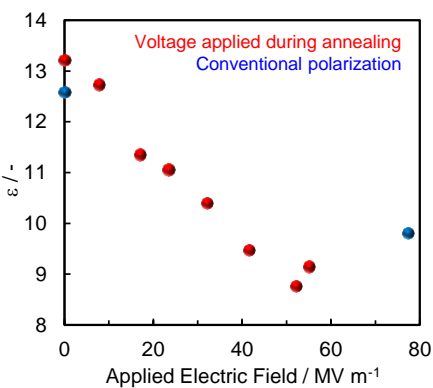


Fig.1. Electric field dependence of dielectric constant of P(VDF/TrFE) thin film capacitors.

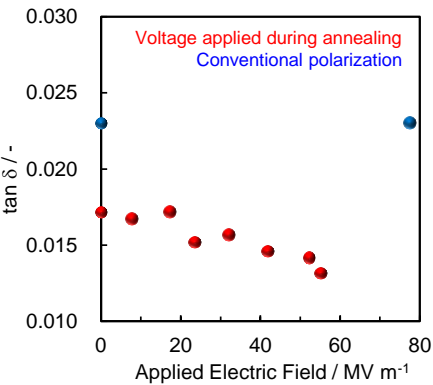


Fig.2. Electric field dependence of dielectric loss of P(VDF/TrFE) thin film capacitors.

フェニル基を含むハイブリッドペロブスカイトの複合化による CNT 紡績糸の熱伝導率への影響

Effect of hybrid perovskite composites containing phenyl groups on thermal conductivity of CNT spun yarn

奈良先端大^o近藤 雅, 平井 将輝, Aghnia Dinan Maulani HERIYANTO,
Manish Pandey, 辨天 宏明, 中村 雅一

NAIST,^oM. Kondo, M. Hirai, Aghnia Dinan Maulani HERIYANTO , Manish Pandey,
H. Benten, M. Nakamura

E-mail: kondo.masa.kj7@ms.naist.jp

[緒言] カーボンナノチューブ(CNT)は、柔軟で軽量かつ導電性が高く、ウェアラブルな熱電変換デバイスに適した材料である^[1]。熱電変換の効率は、 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ (ZT :無次元指数 α :ゼーベック係数 σ :導電率 κ :熱伝導率)として知られる無次元性能指数によって決定される。従って、 α や σ が大きく κ が小さいものが良い熱電材料である。それに対し、CNT は大きい σ を持つと同時に κ も大きく、高品質化、高密度化、高配向化によって σ を増加させると κ も増加し、 ZT 向上に繋がらないが多い。そこで当研究室では、熱伝導率を抑制するために CNT 間にタンパク質分子を結合させた複合紡績糸研究してきた^[2,3]。ただし、タンパク質には 50 °C程度以下の温度でしか使えないという制約があるため、それを補う新たな分子接合として、2 次元ハイブリッドペロブスカイトを用いて熱伝導率を抑制する方法を提案し、研究を進めている^[4]。本講演では、前回の報告で用いた有機層にアルキル鎖を持つペロブスカイトに加えて、芳香族を用いた場合になくなるかについて調べた結果を報告する。

[実験] CNT をグリセリンで分散させた後、タウロデオキシコール酸ナトリウム水溶液と混合し、超音波を印加して分散液を作製した。この分散液をメタノール中に吐出し、引き上げ乾燥させることで紡績糸を作製した。この糸に、 $\text{XA}_2\text{MA}_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n=5-6$)という組成の準 2D ペロブスカイトを 2 ステップ法で含浸させ、得られた複合体紡績糸の熱電特性を調べた。

[結果] 今回の実験では有機層を構成する XA としてフェニル基を持ち、それに接続されるアルキル鎖長が異なる 3 種の準 2D ペロブスカイトを比較した。図 1 に導電率と熱伝導率が有機層内のアルキル鎖長にどのように依存するかを示している。ペロブスカイトを含浸させることで、熱伝導率は 1/2 に減少し、導電率はペロブスカイトを挿入していない CNT 紡績糸よりも増加する傾向が確認された。アルキル鎖のみを有機層に用いた前回報告した実験との比較において、熱伝導率が鎖長によらない点は同じであるが、導電率も鎖長によらない点異なる。発表では、詳細な実験結果を報告し、フェニル基の役割についても議論する。

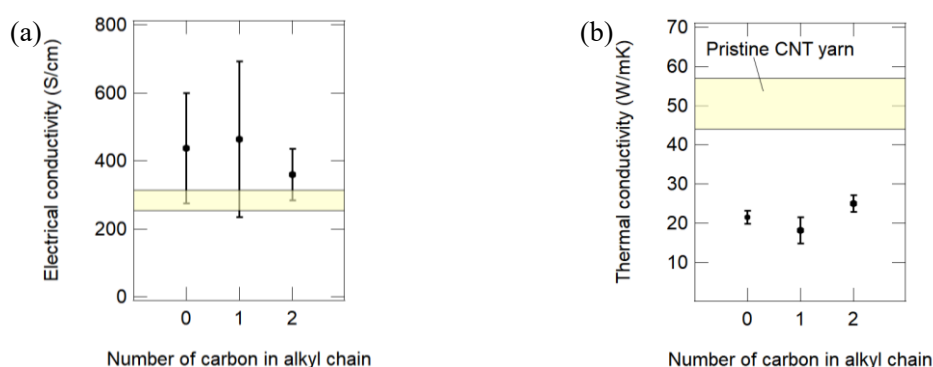


Fig.1 Dependence of the number of C atoms in alkyl part of phenylalkyl ammonium Q2D perovskite on (a) electrical and (b) thermal conductivities of CNT yarn.

[1] M. Ito et al., *J. Mater. Chem. A* **5**, 12068 (2017).[2] Y. Cho et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 3698 (2022).[3] M. Nakamura et al., *Jap. J. Appl. Phys.* **63**, 010803 (2023).[4]平井他, 2023 年秋応物講演会, 22a-P03-15.

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[20p-B6-1~9] 12.3 機能材料・萌芽的デバイス

[20p-B6-1]

ポリマー半導体の水溶液を用いた化学ドーピングにおける 溶存酸素とアニオン吸着の影響

○金古 梓吟^{1,2}、石井 政輝¹、酒井 健一²、酒井 秀樹²、竹谷 純一³、有賀 克彦^{1,2,3}、山下 侑^{1,3} (1.物材研、2.東理大院、3.東大院)

[20p-B6-2]

オクタシアノ銅フタロシアニンの合成と物性評価

○(M2)磯部 桃花¹、阿部 史弥¹、大井 裕翔¹、金井 要¹ (1.東理大創域理工物理)

[20p-B6-3]

鉄フタロシアニンポリマーの合成と物性評価

○(M1)大井 裕翔¹、磯部 桃花¹、岸川 莉子¹、阿部 史弥¹、森下 玄寛¹、高木 俊輔¹、中山 頌太¹、金井 要¹ (1.東理大創域理工物理)

[20p-B6-4]

スルホン化ポリイミド薄膜のLiイオン電池用有機溶媒滴下による組織構造形成とリチウムイオン伝導度の向上

○青木 健太郎¹、Athchaya Suwansoontorn¹、原 光生²、山本 勝宏³、是津 信行^{4,5}、永野 修作⁶、長尾 祐樹¹ (1.北陸先端大、2.香川大創造工、3.名工大院工、4.信大アクア・リジェネレーション機構、5.信大工、6.立教大院理)

[20p-B6-5]

ナノ液体ネットワーク形成のための局在表面プラズモンによるアゾポリマー微粒子操作

○(M1)細坪 航大¹、新保 一成¹、大平 泰生¹ (1.新潟大)

[20p-B6-6]

機械学習による有機半導体の充填構造予測

○關 拓和¹、篠崎 雄大¹、佐藤 俊輔¹、伊藤 良将¹、竹谷 純一^{2,3}、岡本 敏宏⁴、渡辺 豪^{1,5,6} (1.北里大院理、2.東大院新領域、3.物材機構、4.東工大物質理工、5.北里大未来工、6.神奈川県産総研)

[20p-B6-7]

計算科学と機械学習に立脚した有機半導体結晶の高効率かつ高精度な結晶構造予測

○篠崎 雄大¹、關 拓和¹、佐藤 俊輔¹、伊藤 良将¹、竹谷 純一^{2,3}、岡本 敏宏⁴、渡辺 豪^{1,5,6} (1.北里大院理、2.東大院新領域、3.物材機構、4.東工大物質理工、5.北里大未来工、6.神奈川産総研)

[20p-B6-8]

お椀型分子が形成する集合体構造に対する分子動力学シミュレーションによる構造安定性の比較解析

○佐藤 俊輔¹、Barun Dhara²、宮島 大吾³、渡辺 豪^{1,4,5} (1.北里大院理、2.理研CEMS、3.香港中文大理工、4.北里大未来工、5.神奈川県産総研)

[20p-B6-9]

電極界面におけるNafion薄膜のプロトン伝導度の評価

○長尾 祐樹¹、Bhardwaj Rahul¹、四反田 功² (1.北陸先端大、2.東理大創域理工)

ポリマー半導体の水溶液を用いた化学ドーピングにおける 溶存酸素とアニオン吸着の影響

Effects of dissolved oxygen and anion adsorption

in chemical doping of polymeric semiconductors using aqueous solutions

物質・材料研究機構 MANA¹, 東理大院創域理工², 東大院新領域³

○(M1)金古 梓吟^{1,2}, (P)石井 政輝¹, 酒井 健一², 酒井 秀樹²,

竹谷 純一³, 有賀 克彦^{1,3}, 山下 侑^{1,3}

NIMS MANA¹, Tokyo Univ of Science², Tokyo Univ.³

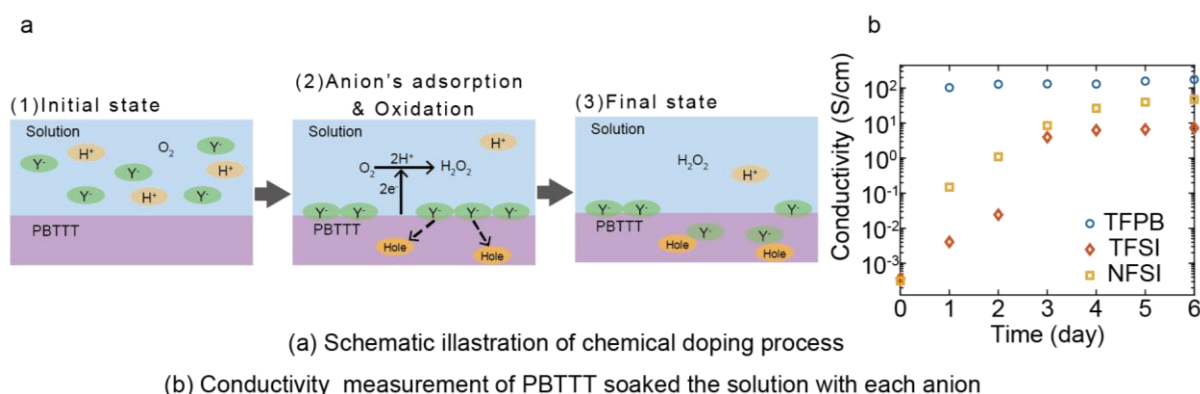
○Kaneko Shion^{1,2}, Masaki Ishii², Kenichi Sakai², Hideki Sakai²,

Junichi Takeya³, Katsuhiko Ariga^{1,3}, Yu Yamashita^{1,3}

E-mail: 7224516@ed.tus.ac.jp

化学ドーピングでは、酸化還元試薬との間で生じる電子移動反応を利用して有機半導体のキャリア密度を制御する手法である。従来は真空またはグローブボックス中において化学ドーピングは実施されており、これは水や酸素との酸化還元反応による試薬の劣化が問題となるからであった。最近に我々は大気下水溶液を用いた化学ドーピング手法の開発に成功した [1]。pH 制御によって酸化還元電位を制御することにより水溶液中で安定なドーピング手法を開発した。

酸素による酸化反応は反応速度が遅いために、ドーピング量に対する影響は小さいことが示唆されていた。しかしながら、溶存酸素がどの程度の影響を及ぼし、また、どのような条件において大きなドーピング効果を生じるかは明らかでなかった。本研究では酸素分子とドーパントアニオンによる半導体膜への吸着作用に着目してドーピング反応の速度を明らかにするとともに、溶存酸素を酸化剤とした大気下水溶液中でのドーピングプロセスも確立した。そこで図 a に示すように、半導体ポリマーである PBTTT に疎水性アニオンが吸着後、溶存酸素と PBTTT が酸化還元反応をすることで効率的な酸素による化学ドーピングに成功した。本手法では各ドーパントアニオンを含む水溶液に PBTTT 薄膜を浸漬することでドーピングを行い、電気伝導度測定により半導体のキャリア密度を確認した。アニオンの水溶性によりドーピングに必要な時間は変化し、より嵩高く疎水的な TFPB が最もキャリア密度が高くなった(図 b)。



[1] Ishii, M., Yamashita, Y., Watanabe, S., Ariga, K. & Takeya, *Nature* **622**, 285-+ (2023).

オクタシアノ銅フタロシアニンの合成と物性評価

Synthesis and characterization of octacyano-copper-phthalocyanine

東理大・創域理工物理¹ ○(M2)磯部 桃花¹, (M1)阿部 史弥¹, (M1)大井 裕翔¹, 金井 要¹

Department of Physics and Astronomy, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science¹

○Momoka Isobe¹, Fumiya Abe¹, Hiroto Oi¹, Kaname Kanai¹

E-mail: 6223504@ed.tus.ac.jp

金属フタロシアニン (MPc) は、代表的な光伝導体・有機半導体であり、可視紫外領域に強い吸収を持つ。MPc は、堅牢な骨格を持ち、化学的・熱的にも優れた安定性を持つことから、太陽電池材料や有機 EL、有機電界効果トランジスタなど、光電子機能性材料として様々な用途に活用されている。MPc は、中心金属 (M) と分子末端基の選択性があり、これらを変更することで電子状態の制御が可能である。前回、我々は、強い電子求引性を持つシアノ基を分子末端に持つオクタシアノ鉄フタロシアニン ($\text{FePc}(\text{CN})_8$) の合成と評価について報告した^[1]。 $\text{FePc}(\text{CN})_8$ は、シアノ基の影響で、FePc に比べフロンティア軌道が安定することで、強い n 型の特性を有し、高い電気伝導性を示すことを明らかにした^[2]。そこで、本研究では、中心金属を銅とした $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ を合成し、その電子状態や、諸種の物性について調べた。

図 1(a) に、本研究で合成した $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ の分子構造を示す。 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ は、TCNB (tetracyanobenzene) と CuCl_2 を原料とし、適切な加熱プロセスによる熱重合によって合成した。図 1(b) には、 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ と CuPc の THF (tetrahydrofuran) 溶液の可視紫外吸収分光 (UV-vis) スペクトルを示した。 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ も CuPc と同様、フタロシアニンに特有な Q-band と S-band と呼ばれる吸収帯が見られる。 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ のこれらの吸収帯は、 CuPc に比べ、長波長シフトしていることがわかる。これは、 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ のフロンティア軌道がシアノ基の影響によって安定化していることを示している。講演では、 CuPc と $\text{FePc}(\text{CN})_8$ との違いに焦点を当て、 $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ の結晶構造や電子状態、電気特性などの諸物性について議論する。

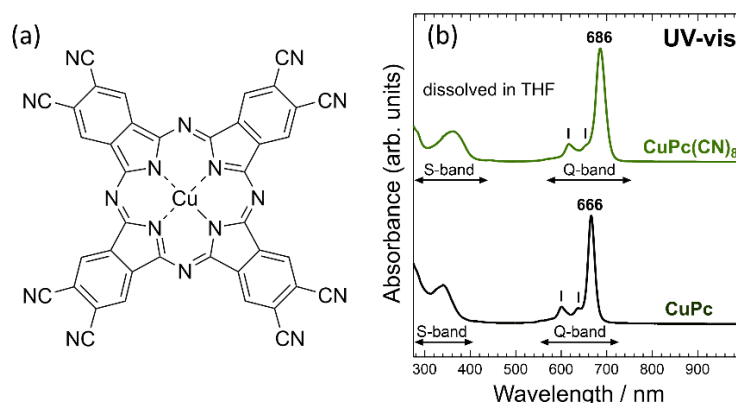


Figure1. (a) Molecular structure of $\text{CuPc}(\text{CN})_8$. (b) UV-vis spectra of $\text{CuPc}(\text{CN})_8$ and CuPc solutions.

[1] 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 15p-B409-9.

[2] M. Isobe, K. Kanai *et al.*, ACS Omega, **8**, 27264–27275, (2023).

鉄フタロシアニンポリマーの合成と物性評価

Synthesis and characterization of Fe-phthalocyanine-based metal organic framework

東理大・創域理工物理 [○](M1)大井 裕翔, (M2)磯部 桃花, (B)岸川 莉子,

(M1)阿部 史弥, (B)森下 玄寛, 高木 俊輔, 中山 頌太, 金井 要

Department of Physics and Astronomy, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of
Science,

[○]Hiroto Oi, Momoka Isobe, Riko Kishikawa, Fumiya Abe, Norihiro Morishita,

Shunsuke Takagi, Shota Nakayama, Kaname Kanai

E-mail: 6224507@ed.tus.ac.jp

金属フタロシアニン (MPc) は中心に金属が配位している環状化合物であり、代表的な有機半導体・光伝導体として知られている。また、MPc の中心金属と分子末端基は容易に変更することができ、これにより電子状態を変化させることができるため、用途に合わせた機能を付加することが可能な分子である^[1]。上記の特徴を有する MPc が分子末端のベンゼン環で縮合した構造を持つ金属フタロシアニンポリマー (MPc-MOF: Figure 1) は、微小なエネルギーギャップをもつ半導体になり、金属が正方格子上に周期的に配列しているため、二価の中心金属がスピンを持つ場合、強磁性や反強磁性などの様々な磁性の発現が理論的に予測されている^[2]。また、MPc-MOF は Lieb 格子と呼ばれる特異な構造を持つことから、フェルミ準位近傍に波数に対して線形な分散を持つディラックバンドと、局在性の高いフラットバンドを持つことが予測されている^[3]。これらの特徴から、MPc-MOF は新たな電子機能性材料としての応用が期待されるが、先行研究で合成されている粉末試料は結晶性が低く、基礎物性評価はほとんど行われていない。

そこで、本研究では、中心金属を鉄とした鉄フタロシアニン (FePc)を二次元ポリマー骨格内に取り込んだ粉末状の二次元材料 FePc-MOF (Fig. 1)を合成し、結晶構造解析や物性測定等を行った。講演では、作製した試料の構造や電気特性等の基礎物性について詳細な議論を行う。

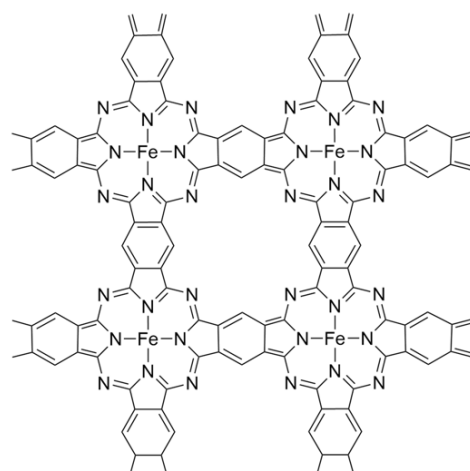


Figure1. Molecular structure of FePc-MOF

- [1] R. R. Cranston, *et al.*, *RSC Adv.*, **11**, 21716-21737 (2021)
- [2] J. Zhou, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15113-15119 (2011)
- [3] W. Jiang, *et al.*, *Nano Lett.*, **20**, 1959-1966 (2020)

スルホン化ポリイミド薄膜の Li イオン電池用有機溶媒滴下による組織構造形成とリチウムイオン伝導度の向上

Formation of an Organized Structure and Improved Ion Conductivity of

Sulfonated Polyimide Thin Films by adding Organic Solvent in Li-ion Battery

北陸先端大¹, 香川大創造工², 名工大院工³, 信大アクア・リジェネレーション機構⁴, 信大工⁵, 立教大院理⁶ ○青木 健太郎¹, Athchaya Suwansoontorn¹, 原 光生², 山本 勝宏³, 是津 信行^{4,5}, 永野 修作⁶, 長尾 祐樹¹

JAIST¹, Fac. of Eng. and Design, Kagawa Univ.², Grad. Sch. of Eng., Nagoya Inst. Tech.³, ARG, Shinshu Univ.⁴, Fac. of Eng., Shinshu Univ.⁵, Grad. Sch. of Sci., Rikkyo Univ.⁶,

○Kentarō Aoki¹, Athchaya Suwansoontorn¹, Mitsuo Hara², Katsuhiro Yamamoto³, Nobuyuki Zettsu^{4,5}, Shusaku Nagano⁶, Yuki Nagao¹

E-mail: aokik@jaist.ac.jp

Li イオン電池の性能向上に向けて、活物質の分解や電解液との副反応を抑制する人工カソード電解質界面(CEI)が注目を集めている。我々はリオトロピック液晶性を示す Li 型アルキルスルホン化ポリイミド(ASPI-2-Li、図 1)極薄膜を人工 CEI に活用することで、放電レート特性向上を見出した¹。この原因解明に向けて、本発表では電池用有機溶媒の炭酸エチレン(EC)–ジメチル炭酸(DMC)混合溶媒(EC–DMC)添加による Li 型 ASPI 薄膜の構造およびイオン伝導性評価を行った。

図 1 に示す主鎖骨格(芳香族(赤)および脂環式(青)ポリイミド)や側鎖運動性の異なる Li 型 ASPI 薄膜(膜厚: 約 500 nm)を作成し、EC–DMC 添加前後のイオン伝導度を検討した。その結果、EC–DMC 滴下後は溶媒和による Li イオン伝導度向上を見出した(図 2)。特に、ASPI-8-Li は EC–DMC の添加により、 10^7 倍の特異的なイオン伝導度向上を示した。また、斜入射 X 線散乱測定から、EC–DMC 滴下を滴下することで、先行研究の含水による組織構造よりも秩序性の高いラメラ構造形成を明らかとした。

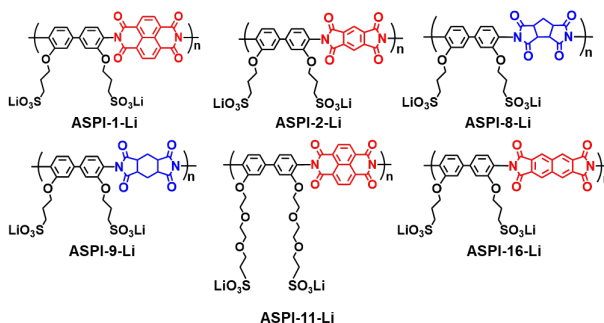


Figure 1. Chemical structures of ASPIs.

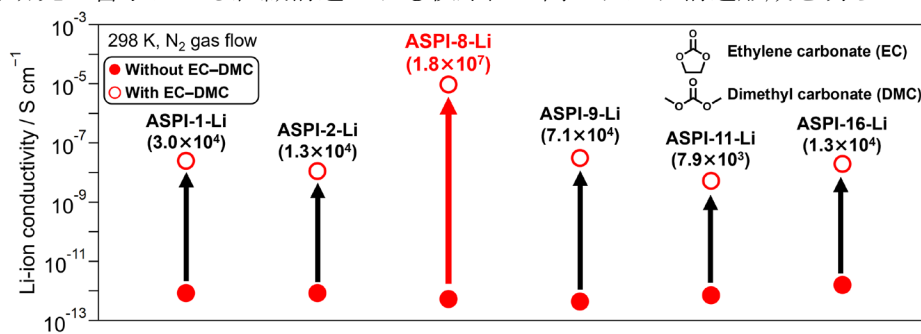


Figure 2. Li-ion conductivity of ASPIs with and without EC–DMC.

Reference: ¹Mayeesha Marium *et al.*, 2022 The Electrochemical Society of Japan Fall Meeting, 2G02.

Acknowledgement: This work was supported by JST CREST JPMJCR21B3.

ナノ液体ネットワーク形成のための局在表面プラズモンによる アゾポリマー微粒子操作

Azobenzene polymer nanoparticle manipulation using local surface plasmons for formation of nano liquid networks

新潟大¹ ○(M1) 細坪 航大¹, 新保 一成¹, 大平 泰生¹

Niigata Univ.¹ ○Kota Hosotsubo¹, Kazunari Shinbo¹, Yasuo Ohdaira¹

E-mail: ohdaira@eng.niigata-u.ac.jp

【はじめに】ナノ液体の形状の可変性と光学応答の多様性は、光ニューラルネットワークデバイスへの応用が期待できる。光異性化により形状操作できるアゾベンゼン微粒子[1]は、ナノ領域の液体分布を操作するアンカーとして有用である。本研究では、近接場光の局所偏光[2]で励起した金属ナノ粒子の局在表面プラズモンを用いた、アゾ微粒子形状の局所制御とナノ液体ネットワーク形成法の開発を目的としている。合成エバネッセント波の局所偏光で励起した金ナノ粒子の局在表面プラズモンによる、アゾ薄膜からのアゾ微粒子生成と形状の偏光依存性について調べた。

【実験方法】実験系の概要を図 1 に示す。PMMA-co-DR1 アゾポリマー溶液をスピコート法によりガラス基板上にアゾ薄膜を製膜した。アゾ薄膜上にリン酸緩衝液中に分散した直径約 40 nm の金ナノ粒子を 30 ml 滴下し自然乾燥させた。サンプル基盤をプリズムに結合し、波長 532 nm、強度 100 mW のレーザー光で発生させた合成エバネッセント波の局所偏光を 30 秒間照射した。このとき生じるアゾ薄膜上の金微粒子近傍の形状変化を原子間力顕微鏡(AFM)により評価した。

【結果と考察】局所偏光照射後のサンプル表面の AFM 像を図 2 に示す。局所偏光の空間分布に対応した周期約 380 nm の格子構造がアゾ薄膜上に形成され、格子の山部分において金ナノ粒子の近傍の形状に異方性が生じた。格子に平行または直交する傾向があるため、金ナノ粒子近傍の直線偏光で局在表面プラズモンが励起され、その増強電場による光異性化反応でアゾ分子が金ナノ粒子を覆うように変形したものと考えられる。局所形状を制御できるアゾ微粒子はナノ液体の空間分布を操作するアンカーとしての有用性が期待できる。本研究ではさらに熱処理による金属微粒子とアゾ微粒子の複合構造の自己組織化について調べている。詳細は当日報告する予定である。

【参考文献】 [1] Y. Ohdaira et al., Applied. Phys. 103104 (2019), [2] Y. Ohdaira et al., Opt. Express, 2915 (2008)

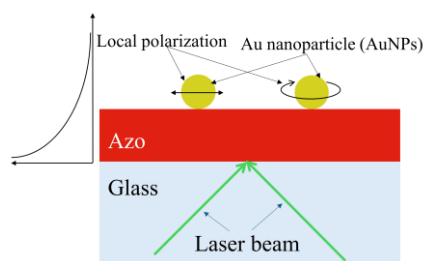


Fig. 1 experimental setup

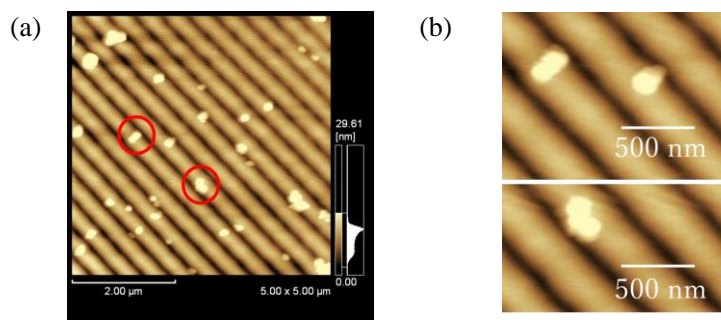


Fig. 2 (a) AFM image of azo thin film with AuNPs after irradiating local polarization of optical near-fields, (b) enlarged view near AuNPs indicated by red circles in Fig. 2 (a).

機械学習による有機半導体の充填構造予測

Machine Learning-Based Approach for
Determining Molecular Packing of Organic Semiconductors北里大院理¹, 東大院新領域², 物材機構³, 東工大物質理工⁴,北里大未来工⁵, 神奈川県産総研⁶○(D) 關 拓和¹, 篠崎 雄大¹, 佐藤 俊輔¹, 伊藤 良将¹, 竹谷 純一^{2,3}, 岡本 敏宏⁴,渡辺 豪^{1,5,6}Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ.¹, Grad. Sch. of Front. Sci., Univ. of Tokyo², NIMS³, Sch. of Mater.
and Chem. Tech., Tokyo Tech⁴, Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.⁵, KISTEC⁶○Takuya Seki¹, Yudai Shinozaki¹, Shunsuke Sato¹, Ryosuke Ito¹, Jun Takeya^{2,3},Toshihiro Okamoto⁴, Go Watanabe^{1,5,6}

E-mail: seki.takuya@st.kitasato-u.ac.jp

実用的な有機半導体の実現には、高いキャリア移動度、熱的・化学的安定性を有する有機半導体分子の開発が必須である。特に低分子の有機半導体単結晶の機能は、 π 共役系分子間の電子軌道の重なりを左右する結晶構造に大きな影響^[1]を受ける。現状、有機半導体開発は実験研究者の知識・経験則に基づいた分子設計が主に展開されている。材料開発の効率化の観点から、分子構造のみから結晶構造を予測できる計算科学的手法の確立が期待されているが、有機結晶特有の構造的自由度の高さに起因して容易ではない。そこで、本研究では有機半導体の π 共役骨格の2次元のパッキング構造を予測可能な機械学習モデルを構築し、分子シミュレーション手法と組み合わせることで精緻な結晶構造予測^[2]を目指した。

既報の有機半導体210分子の結晶構造から、分子構造とパッキング構造のライブラリを作成し、それを用いて分子が電荷輸送に有利なヘリングボーン (HB) 様式の充填構造を取るかどうかを予測する機械学習モデル (Fig. 1) を構築した。2種類の分子記述子 (MACCS keys、mordred) と3種類の機械学習モデル (artificial neural networks、LightGBM、random forest) の組み合わせを検証した結果、分子記述子はMACCS keys、学習モデルはLightGBMを用いることで、正解率91.0%にてHBパッキングを高精度かつ合理的に予測できることを確認した。

また、構築した学習モデルに対してSHAP値を算出したところ、特定の部分構造の有無がHBパッキングの決定に重要な役割を有していることも明らかになった。

加えて、当グループで提案している分子力学計算と分子動力学計算による結晶構造予測の手法^[3]と今回の提案する機械学習モデルの予測結果を組み合わせることで結晶構造を一意に決定できる可能性を見出したが、その詳細については当日報告する。

[1] S. Kumagai *et al.*, *Acc.Chem. Res.* (2022).[2] T. Seki *et al.*, submitted.

[3] 渡辺 豪 他, 特開 2024-004296, 2022-0628.

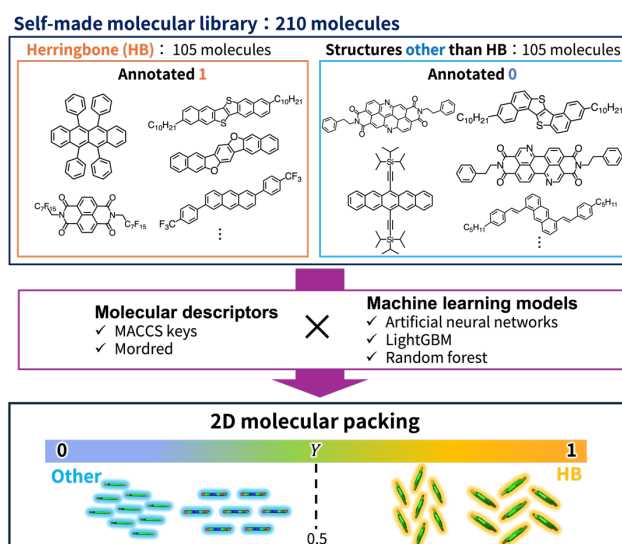


Fig. 1 Schematic representation of the proposed method for classifying the type of 2D molecular packing of organic semiconductors using the self-made library.

計算科学と機械学習に立脚した有機半導体結晶の 高効率かつ高精度な結晶構造予測

Prediction of Organic Semiconductor Crystal Structure by Using Computational Science and Machine Learning

北里大院理¹, 東大院新領域², 物材機構³, 東工大物質理工⁴,
北里大未来工⁵, 神奈川県産総研⁶

○(M2)篠崎 雄大¹, 關 拓和¹, 佐藤 俊輔¹, 伊藤 良将¹, 竹谷 純一^{2,3}, 岡本 敏宏⁴,
渡辺 豪^{1,5,6}

Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ.¹, Grad. Sch. of Front. Sci., Univ. of Tokyo², NIMS³,
Sch. of Mater. and Chem. Tech., Tokyo Inst. of Tech.⁴, Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.⁵, KISTEC⁶

○Yudai Shinozaki¹, Takuya Seki¹, Shunsuke Sato¹, Ryosuke Ito¹, Jun Takeya^{2,3},
Toshihiro Okamoto⁴, Go Watanabe^{1,5,6}

E-mail: shinozaki.yudai@st.kitasato-u.ac.jp

軽量かつフレキシブルな次世代有機デバイスへの応用が期待されている有機半導体には、有機溶媒への可溶性、化学的・熱的ロバスト性、高キャリア移動度を有していることが求められている。実際に有機半導体を合成し、結晶構造の同定から物性測定までを行うには多くの労力と時間を要する。もし分子構造のみから結晶構造の予測が可能となれば新規有機半導体の分子設計の大幅な効率化が期待できる。そこで本研究では、分子力学計算に基づいた結晶構造探索手法と機械学習、そして分子動力学 (MD) シミュレーションを併用した高精度な有機半導体の結晶構造予測手法の開発に取り組んだ。

対象とした分子は Fig. 1 に示す屈曲型 π 共役骨格 DNBDT 骨格にアルキル鎖を導入した分子群、 C_n -DNBDT-NW^[1]である。結晶構造探索プログラムである CONFLEX (ver. 9 Rev.A) を用い、分子力場には MMFF94s、空間群は有機半導体に多く見られる $P2_1$ 、 $P1$ 、 $P1$ 、 Pc という条件で結晶の候補構造を得た。別途、分子構造のみから得られる情報を基に、機械学習による結晶中での隣接分子の二面角を予測し、類似する候補構造をスクリーニングした。スクリーニングした構造について、GROMACS 2016.3 を用いた全原子 MD シミュレーションを実施した^[2]。シミュレーション結果をもとに、各原子の熱的揺動を表す B-factor や系全体の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和から構造の安定性を調べた。実際の結晶構造に類似する構造は、MD シミュレーションを行うことにより熱的にも安定であることを確認した。また、二面角によるスクリーニングを行うことで有機半導体の結晶構造予測に要する時間を大幅に削減することに成功した。

さらに開発した手法を応用することで、これまでにない結晶構造を取りうる新規分子の提案を目指している。

[1] C. Mitsui, *et al.*, *Adv. Mater.* (2014).

[2] T. Okamoto *et al.*, *Sci. Adv.* (2020).

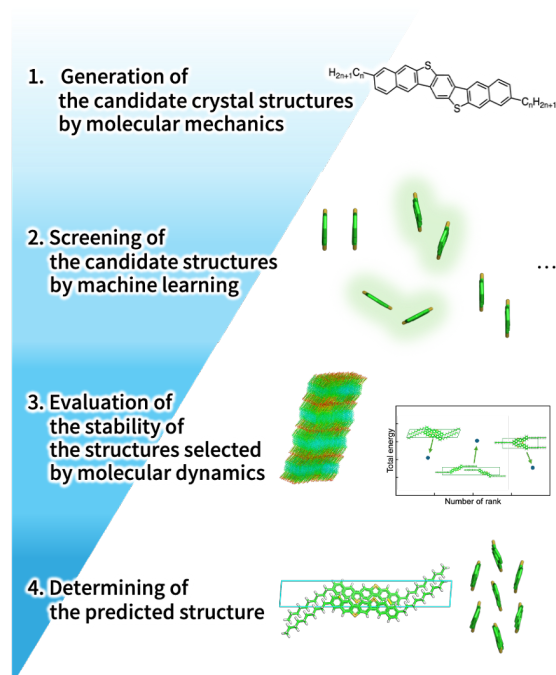


Fig.1 Overview of the crystal structure prediction procedure of C_n -DNBDT-NW

お椀型分子が形成する集合体構造に対する
分子動力学シミュレーションによる構造安定性の比較解析

Analysis of Structural Stability of Assembly Structures Formed by
Bowl-Shaped Molecules Using Molecular Dynamics Simulation

北里大院理¹, 理研 CEMS², 香港中文大理工³, 北里大未来工⁴, 神奈川県産総研⁵

○(D) 佐藤 俊輔¹, Barun Dhara², 宮島 大吾³, 渡辺 豪^{1,4,5}

Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ.¹, CEMS, RIKEN², Sch. of Sci. and Eng.,

The Chinese Univ. of Hong Kong³, Sch. of Front. Eng., Kitasato Univ.⁴, KISTEC⁵,

○Shunsuke Sato¹, Barun Dhara², Daigo Miyajima^{2,3}, Go Watanabe^{1,4,5}

E-mail: sato.shunsuke@st.kitasato-u.ac.jp

有機結晶はフレキシブルで低環境負荷な新規材料として期待されているが、有機分子の構造の僅かな違いが分子の相互作用の複雑な変化を引き起こし、結晶構造や材料特性に大きく影響する。このため、分子構造から結晶構造を予測する手法の開発が進められているが、精度や適用範囲には未だ課題が多い。本研究では、信頼性が高く幅広い対象に適用可能な結晶構造予測手法の確立のために、熱的な効果や単位格子よりも大きなスケールの構造変化を考慮して、集合体構造の安定性を高精度に評価できる分子動力学 (MD) シミュレーションのモデルと解析手法を検討した。

まず本研究では、サブフタロシアニン (SubPc) 誘導体を対象とした。SubPc 誘導体は、その“お椀型”の立体構造に起因して 1 次元的に積層したカラムを形成し、置換基の種類や位置に応じて隣接するカラムの向きなどが異なった結晶構造をとる^[1]。Fig. 1 に示した 2 種類の位置にそれぞれハロゲン原子を導入すると、立体異性体を同数含むラセミ体と一方の立体異性体のみを含むエナンチオ体とで、隣り合うカラムの配列方向やカラムにおける立体異性体の積層パターンが異なることがわかっている (Table 1)。そこで、SubPc 誘導体の分子構造の違いが集合体構造に及ぼす影響を定量的に評価可能なモデルと解析手法を構築するため、実験結果と MD シミュレーションでの評価結果が一致するような高精度な計算系の確立に取り組んだ。

Table 1 に示した各系について、実験で得られている構造に加えて、カラムの配列方向と積層パターンが異なる構造もモデリングし、合計 18 種類の初期構造を作成した。MD プログラムは GROMACS 2020.5、分子力場は generalized Amber force field (GAFF) を用い、100 K から 400 K の間の 100 K 刻みの 4 つの温度を設定し、それぞれ MD シミュレーションを実行した。

一例として SubPc(Cl) のラセミ体について、エネルギーランドスケープを求めたところ、実際に結晶構造が得られている集合構造が、結晶構造として優位であることを示す位置にプロットされ、実験と良く一致する結果が得られた。さらに各原子の熱的揺動の大きさを B-factor として表すと、B-factor の分布が均一で分子配列も維持されている集合構造が実際の結晶構造と一致していた (Fig. 2)。他の系でも同様の結果が得られたことから、本手法により有機結晶の安定性を高い信頼性で評価できると考えられる。

[1] C. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 3216 (2021).

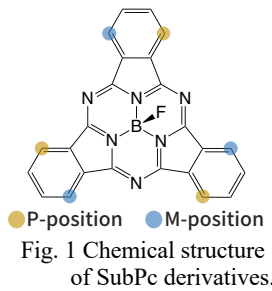


Table 1 Crystal structures of SubPc derivatives substituted with halogens.

Molecules	System	Alignment of columns	Molecular arrangement
SubPc(F)	racemate	parallel	random
	enantiomer	parallel	-
SubPc(Cl)	racemate	parallel	alternating
	enantiomer	anti-parallel	-
SubPc(Br)	racemate	parallel	alternating
	enantiomer	anti-parallel	-

* Brackets indicate substituent atoms.

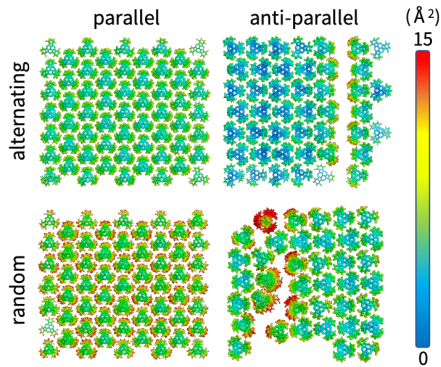


Fig. 2 Color-coded B-factor distributions obtained from MD simulations for SubPc(Cl).

電極界面における Nafion 薄膜のプロトン伝導度の評価

Evaluation of Proton Conductivity of Nafion Thin Films at Electrode Interfaces

北陸先端大¹, 東理大創域理工² [○]長尾 祐樹¹, Rahul Bhardwaj¹, 四反田 功²

JAIST¹, Tokyo Univ. Sci.², [○]Yuki Nagao¹, Rahul Bhardwaj¹, Isao Shitanda²

E-mail: ynagao@jaist.ac.jp

緒言

高分子材料の柔軟性や自己修復性は、折り曲げ可能でロバストな全固体電池の開発に寄与する。この実現には、固体電解質と電極および活物質との界面設計が不可欠である。イオンの電極への輸送における界面の拡散律速が、エネルギーデバイス性能向上の課題である。我々はこの課題解決のために、高分子の新たな分子設計を用いて電極界面におけるプロトンおよびアニオン伝導チャンネルの設計に取り組んできた。¹⁾ 高伝導性電極における電解質のイオン伝導度評価は、電極の高い伝導性のためにインピーダンス法では困難であった。本研究の目的は、電極とイオン伝導性高分子の界面におけるプロトン伝導度を評価し、固体エネルギーデバイスの界面設計に役立つ知見を得ることである。

実験方法

石英基板上にリソグラフィ技術で図 1 の楕形電極を作成し、炭素電極パッドを白金楕形電極に電氣的に絶縁して埋め込んだ。¹⁾ 炭素電極パッドを備えたものを **Pt-C IDE** (Pt-C Interdigitated Electrode)、持たないものを **Pt-Q IDE** (Pt-Quartz IDE) と定義する。ベンチマーク材料の Nafion 薄膜はスピコートで作製し、不要部分を除去した。

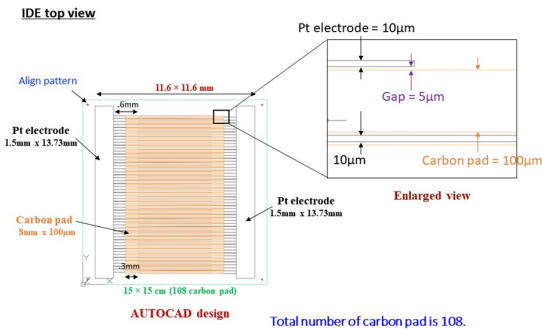


図 1 炭素電極パッド付楕形電極の設計図

プロトン伝導度評価は、窒素雰囲気下の湿度制御チャンバーでインピーダンス測定を実施した。

結果

窒素下相対湿度(RH)制御における Nafion 薄膜のインピーダンス応答により、Pt-C IDE および Pt-Q IDE 共に高周波領域で薄膜抵抗に帰属する半円が得られた。Pt-C IDE では、石英界面と炭素電極界面の二成分の薄膜抵抗由来の半円が予測されたが、実際には石英上の Nafion 薄膜の一成分のみが観測された。炭素電極パッド上の薄膜抵抗が観測されなかった理由は、電気二重層キャパシタンスの影響と考えられた。炭素電極パッドの長さを短くしてこのキャパシタンスを低減したところ、二成分目の薄膜抵抗を観測できることが確認された。これにより、炭素電極上の Nafion 薄膜のプロトン伝導度を 96%RH において 20-30 mS cm⁻¹ と評価した。炭素電極上のイオン伝導性高分子薄膜のプロトン伝導度を評価する手法を見出した。

Reference

1) R. Bhardwaj, K. Karan and Y. Nagao: ECS Trans., 109 (2022) 303.

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

[17a-B6-1~9] 12.4 有機EL・トランジスタ

[17a-B6-1]

Efficient Transparent Quantum-Dot Light-Emitting Diodes Using Polyethylenimine-Ethoxylated Buffer Layer

○Mian Wei^{1,2}, Junyu Ren¹, Huaibin Shen¹ (1.Henan Univ., 2.UTokyo)

[17a-B6-2]

小粒径 CsPbBr₃ を用いた純青色発光 LED○五十嵐 優奈¹、千葉 貴之¹ (1.山形大院有機)

[17a-B6-3]

頭部・尾部に着目した配位子設計によるペロブスカイト量子ドットの表面不動態化とデバイス応用

○木村 汰勢¹、吉田 謙伸¹、奈良崎 航平²、浅倉 聡³、千葉 貴之^{2,4}、増原 陽人^{1,4} (1.山形大院理工、2.山形大院有機、3.伊勢化学、4.山形大院有機材料シスセ)

[17a-B6-4]

スズ系CsSnBr₃ペロブスカイトナノ結晶の開発と応用○小林 亮太¹、柿崎 紗那¹、千葉 貴之¹ (1.山形大院有機)

[17a-B6-5]

Sn/Geハライドナノ結晶の開発と混合ハロゲン組成による発光波長制御

○柿崎 紗那¹、小林 亮太¹、千葉 貴之¹ (1.山形大院有機)

[17a-B6-6]

波長変換技術を用いた高輝度赤色CsPbI₃ナノ結晶LEDの開発○(M2)横田 大輔¹、阿部 遥²、齋藤 心護¹、柳橋 健人²、千葉 貴之²、大音 隆男¹ (1.山形大院理工、2.山形大院有機)

[17a-B6-7]

銀ナノ粒子を用いたCsPbI₃ナノ結晶の青色光吸収の増大○(M1)齋藤 心護¹、阿部 遥²、横田 大輔¹、柳橋 健人²、千葉 貴之²、大音 隆男¹ (1.山形大院理工、2.山形大院有機)

[17a-B6-8]

量子ドットを用いた有機光電気化学トランジスタのESR研究

○(M2)何 文皓¹、山口 世力^{1,2}、王 佳曦¹、岡部 沙代¹、陳 奕舟¹、下位 幸弘¹、丸本 一弘^{1,2,3} (1.筑波大院数物、2.筑波大量子スピン研、3.筑波大エネ物質科学セ)

[17a-B6-9]

界面機能化ペロブスカイトトランジスタのESR研究

○(M1)坂口 泰基¹、山口 世力^{1,2}、岡部 沙代¹、王 佳曦¹、下位 幸弘¹、丸本 一弘^{1,2,3} (1.筑波大院数物、2.筑波大量子スピン研、3.筑波大エネ物質科学セ)

Efficient Transparent Quantum-Dot Light-Emitting Diodes Using Polyethylenimine-Ethoxylated Buffer Layer

Henan Univ.¹, UTokyo², °Mian Wei^{1,2}, Junyu Ren¹ and Huaibin Shen¹

Email: wm3256@gmail.com

Transparent quantum-dot light-emitting diodes (Tr-QLEDs) enabling the information display on transparent panels, making them well-suited for next-generation applications. [1] However, the performance of Tr-QLEDs has suffered from the damage to the functional layers caused by the conventional deposition process of the top transparent indium-tin-oxide (ITO) electrode. [2, 3]

Here, we present a solution to the issue of top electrode deposition damage by adding a non-toxic polyethylenimine-ethoxylated (PEIE) buffer layer between the top electrode and the underlying layers. Using this method, the resultant Tr-QLEDs with PEIE buffer layer demonstrated a maximum external quantum efficiency (EQE) improved from 10.6% to 17.1% for total light emission, including the bottom and top emissions, representing a 1.6-fold increase compared to the devices without PEIE layer. The maximum brightness (L) improved from 42290 cd m⁻² to 85120 cd m⁻². And the current efficiency (CE) enhanced from 11.77 cd A⁻¹ to 24.61 cd A⁻¹. The Tr-QLEDs also demonstrated a transmittance of 82% at 626 nm. Furthermore, the PEIE layer suppressed the excessive flow of electrons, leading to an improved carrier injection balance, resulting in low efficiency roll-off at high brightness levels, maintaining an EQE of 16% at a brightness of 40000 cd cm⁻². Our strategy holds great potential for developing high performance Tr-QLEDs.

References

- [1] C. Luo *et al.*, *Adv. Mater.* **35**, 2303329 (2023).
- [2] D. M. Mattox, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 1105 (1989).
- [3] H. K. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 18 (2005).

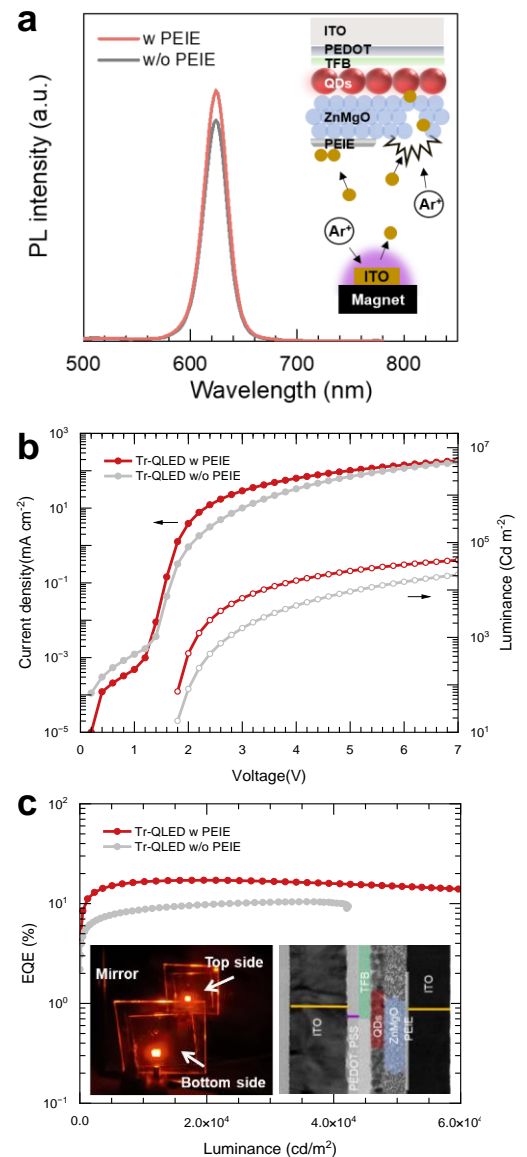


FIG a. The PL intensity **b.** J - V - L and **c.** EQE - L characteristics of the Tr-QLEDs with and without PEIE layer. The insert shows the photograph and cross-sectional TEM image of the Tr-QLEDs with PEIE layer.

小粒径CsPbBr₃を用いた純青色発光LED Small-Sized CsPbBr₃ for Pure Blue light emitting diodes

○五十嵐優奈¹、千葉貴之

(1. 山形大院有機)

○Yuna Igarashi¹, Takayuki Chiba

(1. Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.)

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

【緒言】

ペロブスカイト量子ドット (PeQD) は高い蛍光量子効率と高い色純度を示し、塗布成膜が可能なことから、次世代高精細ディスプレイ応用が期待されている。しかしながら、赤と緑の PeQD に比べて LED の性能が低いことが課題となっている。また、青色 PeQD として、混合ハロゲンの CsPb(Br/Cl)₃ や単一ハロゲンの CsPbBr₃ が存在するが、混合ハロゲンではデバイス駆動時にイオン拡散が生じ、発光スペクトルが変化することが知られている。そこで本研究では、量子サイズ効果を利用した単一ハロゲン組成の小粒径 CsPbBr₃ を合成した。従来の方法^[1]では、高濃度化および薄膜化が困難であったが、本研究では、前駆体溶液を滴下する貧溶媒 (トルエン 8mL) の本数を増やし、滴下後の攪拌時間および精製工程を最適化することで、CsPbBr₃ のトルエン分散液の高濃度化と薄膜化に成功した。

【実験方法・実験結果】

前駆体溶液を貧溶媒中にインジェクションする配位子支援再沈殿法 (LARP 法) を用いて小粒径 CsPbBr₃ を合成した。前駆体として臭化セシウム (CsBr)、臭化鉛 (PbBr₂) と配位子のリンゴ酸 (MLA)、オレイルアミン (OAm) を用いた。本手法では、一般的な LARP 法とは異なり、前駆体溶液を 6 秒に 1 滴ずつ滴下することで CsPbBr₃ を合成した。得られた溶液を遠心分離し、粗大結晶を除去した後、上澄みに Dimethyl Carbonate (DMC) を 0.5 倍量加え遠心分離により精製した。トルエン 8mL の貧溶媒に対して前駆体溶液を滴下する従来の手法^[1]では、高濃度の PeQD を得ることができず、薄膜化が困難であった。そこで、貧溶媒 8mL を 12 本のスクリーン管にセットしそれぞれに滴下することで高濃度化を目指した。しかしながら、滴下自体は 1 本ずつのため、12 本全てに滴下するまでに約 15 分かかるため、精製を開始するまでの攪拌時間に 12 本の間で 15 分の差が生じ、PLQY が低下することがわかった。そのため、滴下直後から攪拌中の反応を in-situ PL 測定で調べ、攪拌時間の最適化を行った (Fig. 1b)。滴下終了 30 分以降に発光強度が減少することを明らかにした。その後、12 本分 (8mL×12 本=96mL) の反応溶液をすべて精製し、濃度 5~10 mg/mL のトルエン分散液を調整した。スピコートにより成膜した CsPbBr₃ 薄膜は、発光波長 462 nm、半値全幅 13.4 nm の純青色発光を示し、極めて高い蛍光量子収率 (PLQY) 99%を示した (Fig. 1c)。

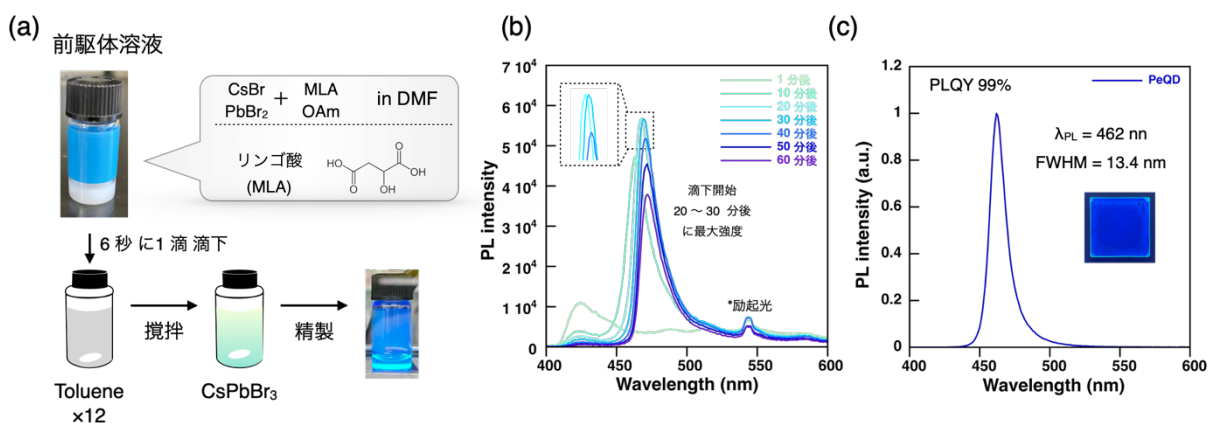


Fig. 1. (a) 合成法 (b) 反応中の in-situ PL スペクトル (c) 薄膜の PL スペクトル

【参考文献】

[1] O-Chevalier et al., J. Am. Chem. Soc., 2022, 144, 21146-21156

頭部・尾部に着目した配位子設計による ペロブスカイト量子ドットの表面不動態化とデバイス応用 Head and Tail Group-Oriented Ligand Design for Surface Passivation of Perovskite Quantum Dots and Their Device Applications

山形大院理工¹, 山形大院有機², 伊勢化学³, 山形大学有機シスセ⁴

○木村 汰勢¹, 吉田 謙伸¹, 奈良崎 航平², 浅倉 聡³, 千葉 貴之^{2,4}, 増原 陽人^{1,4}

Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.¹, Grad. Sch. of Org. Mat. Sci., Yamagata Univ.²,

Ise Chem. Corp.³, FROM, Yamagata Univ.⁴

Taisei Kimura¹, Kenshin Yoshida¹, Kohei Narazaki², Satoshi Asakura³,

Takayuki Chiba^{2,4}, Akito Masuhara^{1,4}

E-mail: t236850d@st.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】 ペロブスカイト量子ドット (PeQDs) は、コアであるハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶と、その表面を不動態化する配位子からなるナノ材料である。本材料は、発光スペクトルの非常に狭い半値全幅 (FWHM) や、高い発光量子収率 (PLQY)、可視光全域に渡る発光波長の可変性等の特徴から、次世代の発光材料として注目されている。しかしながら、PeQDs を発光層とする LED (PeQDs LED) は、外部量子効率 (EQE) の低下が依然として実用化を妨げている。この原因は、PeQDs 表面におけるハロゲン化物イオン欠陥の形成や配位子の長鎖アルキル基に由来する高い絶縁性に帰属される。そこで本研究では、PeQDs 表面と配位子の結合により、強固な不動態化を可能とするアミジニウム型配位子を合成した。一般的に用いられるアミン化合物と異なり、本配位子は、骨格構造として臭化アミジニウムを骨格に有する。これにより、臭化物イオンの供給により PeQDs の表面欠陥を補填するとともに、PeQDs-配位子間の複数点での水素結合により、PeQDs 表面を強固に不動態化し、新たな欠陥形成の抑制を可能とした。さらに、アルキル基の構造においては、4-フェニルブチル型を採用することすることで PeQDs の分散性を保障しながら結合力の向上^[1]と絶縁性の緩和を可能とした。これら包括的な戦略により、PeQDs LED の最大 EQE を 2 倍以上向上させることに成功した。

【実験項】 アミジニウム型配位子 (mNHBr-C4Ph) は、ニトリル前駆体から Pinner 反応を基盤として合成した (Fig. 1)。その後、合成した PeQDs (Pristine PeQDs) に対し、配位子交換により mNHBr-C4Ph を導入した (mNHBr-C4Ph/PeQDs)。

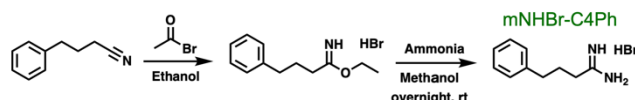


Fig. 1 Synthesis route of mNHBr-C4Ph.

【結果】 作製した PeQDs 分散液の光学特性を Fig. 2 (a) に示す。発光波長 536 nm, FWHM 22.6 nm, PLQY 75.0%を示した。この PeQDs へ mNHBr-C4Ph を導入したところ、PLQY が 90.8%にまで向上しており、多点水素結合型配位子による欠陥補填を裏付けている。また、この PeQDs を用いて LED を作製し、その特性を評価したところ、mNHBr-C4Ph により最大 EQE を 7.6%から 14.5%にまで大幅に向上させることに成功した (Fig. 2 (b))。

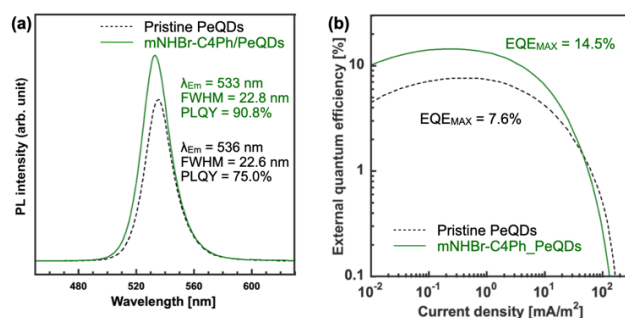


Fig. 2 (a) Photoluminescence spectra and optical properties of PeQDs as dispersions and (b) EQE-current density characteristics of PeQDs LED with and without mNHBr-C4Ph.

【参考文献】 [1] Y. Guo *et al.*, *Nat. Commun.*, **12**, 644 (2021). [2] R. Roger *et al.*, *Chem. Rev.*, **61**, 179 (1961) [3] F. Zhang *et al.*, *ACS Nano*, **9**, 4533 (2015).

スズ系CsSnBr₃ペロブスカイトナノ結晶の開発と応用 Development and application of tin-based CsSnBr₃ perovskite nanocrystals

○小林亮太¹、柿崎紗那¹、千葉貴之¹

(1. 山形大院有機)

[○]Ryota Kobayashi¹, Sana Kakizaki¹, Takayuki Chiba¹

(1. Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.)

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、高い発光量子収率や優れた色純度を示し、簡便な溶液プロセスが可能であることから次世代の光電子デバイス応用に期待されている^[1]。しかしながら、ナノ結晶は特定有害物質 (RoHS 指令規制) である鉛を含むため製品への含有が制限されており、産業化に向けて鉛を含まない環境調和型元素を使用した非鉛ペロブスカイトナノ結晶が求められる。一方で、環境調和型元素を用いたナノ結晶は大気中での安定性や、結晶構造が不安定であるため、合成や精製工程が確立されておらず、インク調整や薄膜形成、デバイス応用が困難である。本研究では、鉛の代替元素としてイオン半径や同様な電子配置を有するスズを用いて CsSnBr₃ ナノ結晶の合成と精製を行い、薄膜状態における光学特性を評価した。

【実験方法・実験結果】

スズ前駆体と長鎖アルキル配位子を 1:1 の比率に調整し^[2]、セシウム前駆体を急速に注入するホットインジェクション法により CsSnBr₃ ナノ結晶を合成した (Fig.1a)。合成後に貧溶媒を用いた再沈殿洗浄により CsSnBr₃ ナノ結晶を精製した。通常、非鉛系のナノ結晶は貧溶媒に対して不安定である。そこで本研究では、低誘電率なジメチルカーボネートを貧溶媒として用いることで再沈殿洗浄が可能であることを明らかにした。X 線回折測定 (XRD) の結晶構造解析より、得られた CsSnBr₃ ナノ結晶は立方晶の結晶構造を示した (Fig.1b)。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) より平均粒径 10.1 nm の立方晶構造を示す結晶が確認でき、CsSnBr₃ ナノ結晶の (100) 面に相当する格子面間距離 0.58 nm を確認した。これより、スズ前駆体と配位子比率の最適化により CsSnBr₃ ナノ結晶が形成されたことが示唆された。精製後のトルエン分散溶液の光学特性は、発光波長 663 nm、半値幅 67 nm と赤色発光を示した (Fig.1c)。さらに高い分散安定性を示すことから、スピコート法を用いて薄膜化に成功した。発光ダイオードなどのデバイス応用の詳細は当日報告する。

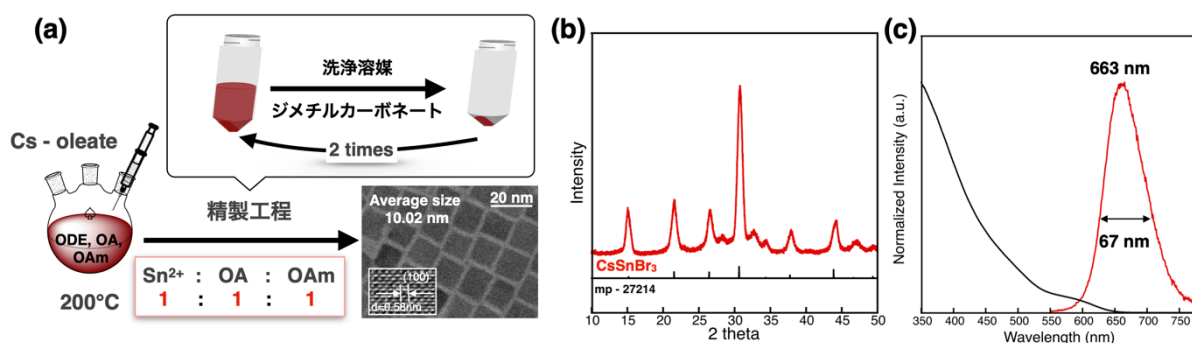


Fig. 1 合成・精製工程 (b) X 線回折測定 (c) CsSnBr₃ ナノ結晶の光学特性

謝辞：本研究の一部は、NEDO 若手サポート事業の支援を受けて行なわれた。

【参考文献】

- [1] L. Protesescu, *et al.*, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3692– 3696,
- [2] K. Gahlot *et al.*, *Adv. Mater.* **2022**, 2201353

Sn/Geハライドナノ結晶の開発と混合ハロゲン組成による発光波長制御

Development of Sn/Ge Halide Nanocrystals and Controlling Emission Wavelengths by Mixed Halides Composition

○柿崎紗那¹、小林亮太¹、千葉貴之¹

(1. 山形大院有機)

○Sana Kakizaki¹, Ryota Kobayashi¹, Takayuki Chiba¹

(1. Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.)

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は、高い発光量子収率と可視光領域における発光波長の制御が可能であることから、次世代の発光材料として注目される。しかしながら、有毒な鉛元素を含むことから、環境負荷の低い元素を用いたナノ結晶の開発が求められている。近赤外発光を示すスズハライドナノ結晶は、農業・医療・通信などの幅広い分野への応用が期待されている^[1]。一方で、それらは極めて低い発光量子収率やスズの酸化による安定性の低さが課題となっている^[2]。本研究では、非鉛型ハライドナノ結晶の発光量子収率と酸化耐性を向上するために、第14族元素同士のスズとゲルマニウムの混合組成を検証した。また、ハロゲン元素の置換により、発光波長の制御を行った。

【実験方法・実験結果】

臭化スズ (SnBr_2) と臭化ゲルマニウム (GeBr_2) を混合した前駆体にセシウム前駆体を注入するホットインジェクション法により、Sn/Ge ハライドナノ結晶を合成した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定から、平均粒径が 100 nm 程度であることを確認した (Fig. 1a)。貧溶媒を用いた再沈殿洗浄と減圧乾燥により、凝集することなく Sn/Ge ハライドナノ結晶の固体粉末を回収した。固体粉末状態で、発光波長 630 nm、半値幅 150 nm のブロードなオレンジ色の発光を示し、蛍光量子収率は 95% と非常に高い値を示した (Fig. 1b)。また、280 日後においても蛍光量子収率は 85% 以上と高い値を維持したことから、固体粉末の長期安定性を確認した。さらに、大気下においても 3 日間同一の発光波長を示したことから、優れた大気安定性を示した。また、Sn/Ge ハライドナノ結晶の固体粉末にヨウ化オレイルアンモニウム (OAml)^[3] のヘキサン溶液を加え、ポストトリートメントによりハロゲンアニオン置換を検討した。臭素とヨウ素の混合ハロゲン組成により、発光波長 670 nm を示し、40 nm の長波化に成功した (Fig. 1c)。

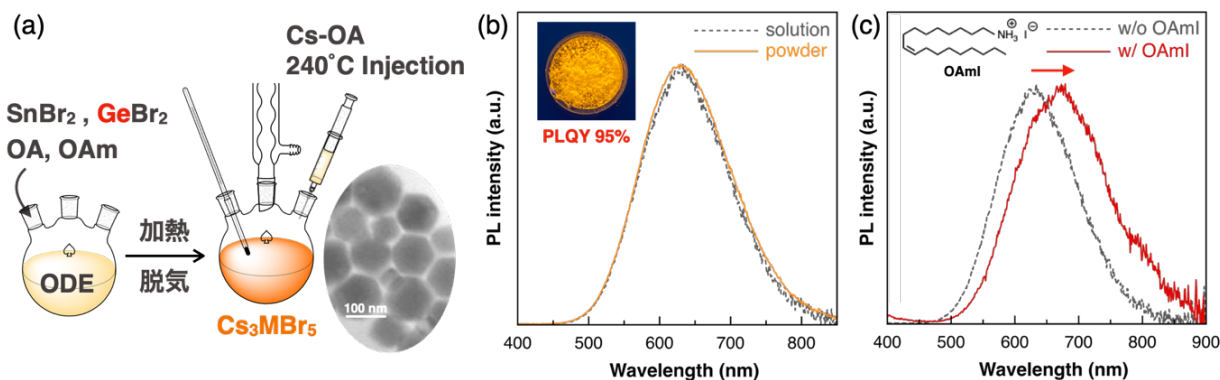


Fig. 1. (a) 合成経路と TEM 像, (b) PL スペクトル, (c) ハロゲン交換前後の PL スペクトル

【参考文献】

- [1] M. Vasilopoulou *et al.*, *Nature Photon.* **2021**, 15, 656-669
- [2] I. L. Fernández *et al.*, *Adv Funct Mater.* **2023**, 2307896
- [3] T. Chiba *et al.*, *Nature Photon.* **2018**, 12, 681-687

波長変換技術を用いた高輝度赤色 CsPbI₃ ナノ結晶 LED の開発

Development of high-brightness red CsPbI₃ nanocrystal LEDs

using wavelength conversion technology

山形大院理工¹, 山形大院有機²

○横田 大輔¹, 阿部 遥², 齋藤 心護¹, 柳橋 健人², 千葉 貴之^{2,*}, 大音 隆男^{1,**}

Yamagata Univ.^{1,2}, ○D. Yokota¹, H. Abe², S. Saito¹, K. Yanagihashi², T. Chiba², and T. Oto^{1,*}

E-mail: * T-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp, ** t-oto@yz.yamagata-u.ac.jp

金属ハライドペロブスカイト[CsPbX₃(X = Cl, Br, I)]は, X の組成比によって可視光全域で発光可能であるため, 超スマート社会に向けたマイクロ LED ディスプレイへの応用が期待されている. しかしながら, 特に青色領域では外部量子効率(EQE)が低く, 短寿命という問題がある. そこで, 化学的に安定な青色 InGa_{0.49}N LED と緑・赤色ナノ結晶(NC)を組み合わせた波長変換素子を提案した. このデバイス構造ではインクジェットなどの塗布プロセスにより RGB 素子が同一基板上に一体集積化でき, 窒化物半導体だけに電流注入するため, NC の劣化が抑制されて高輝度な発光が得られると期待される. 過去の報告では, CsPbI₃ NC をメタクリレート系のポリマーバインダーに分散することで, 表面再結合が低減し, 発光安定性を大幅に向上できることを示した[1]. 本研究では, 青色 InGa_{0.49}N LED 上に CsPbI₃ NC を組み合わせた赤色変換 LED を実際に作製し, 26.2%の EQE, 3.47 mW/cm²の光出力, 103 時間の半減寿命(LT₅₀)を達成したので報告する.

青色 InGa_{0.49}N LED 上にポリマーバインダー分散型 CsPbI₃ NC を UV 硬化樹脂で固定し, 波長変換型 LED を作製した. 図 1(a)に 1 mA (265 mA/cm²)時の青色 LED と作製した赤色変換 LED のスペクトルと発光時の写真を示す. 青色光は CsPbI₃ NC で 99.8%吸収されており, 明瞭な赤色発光が観測された. 点灯直後の発光強度・輝度はそれぞれ 3.47 mW/cm², 1.94 × 10³ cd/m²と CsPbI₃ NC の LED よりも一桁程度高く, LT₅₀ = 103 h と長い素子寿命が得られた[図 1(b)]. また, EQE の電流依存性を図 2 に示すが, 0.45 mA 時に EQE が最大値の 26.2%となった. なお, 得られた EQE は CsPbI₃ NC LED (~30%)と同程度で, 赤色 InGa_{0.49}N LED (10.5%)よりも高い値を達成した[2].

謝辞: 本研究の一部は, TI-FRIS, JSPS 科研費(#23K03936)の支援を受けて行なわれた.

[1] 横田, 千葉, 大音他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A307-8 (2023).

[2] D. -G. Lee, ..., S. Yoon, Appl. Phys. Lett. **124**, 121109 (2024).

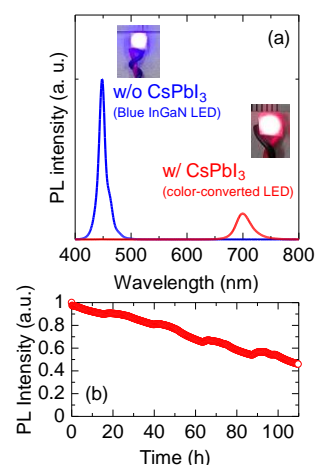


Fig. 1: (a) PL spectra of blue InGa_{0.49}N LED and color-converted red LED. (b) Time decay of PL intensity in color-converted red LED.

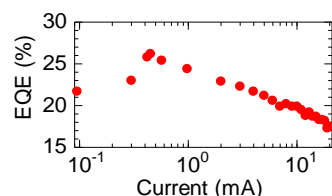


Fig. 2: EQE as a function of injection current.

銀ナノ粒子を用いた CsPbI₃ ナノ結晶の青色光吸収の増大Blue light absorption enhancement of CsPbI₃ nanocrystals using silver nanoparticles山形大院理工¹, 山形大院有機²○齋藤 心護¹, 阿部 遥², 横田 大輔¹, 柳橋健人², 千葉 貴之², 大音 隆男¹Yamagata Univ.^{1,2}, °S. Saito¹, H. Abe², D. Yokota¹, K. Yanagihashi², T. Chiba^{2,*}, and T. Oto^{1,**}E-mail: * T-chiba@yz.yamagata-u.ac.jp, ** t-oto@yz.yamagata-u.ac.jp

金属ハライドペロブスカイト(CsPbX₃, X = Cl, Br, I)ナノ結晶(NC)は高い発光量子収率を有し, ハロゲン原子の組成比によって可視光全域で発光可能なことから, マイクロ LED ディスプレイへの応用が期待されているが, 低安定性・短寿命という課題がある. そこで, 本研究グループは化学的に安定な青色 InGaN LED と緑・赤色ペロブスカイト NC を組み合わせた波長変換素子を提案した[1]. 波長変換素子で重要な点は青色 InGaN LED からの発光をペロブスカイト NC で完全に吸収することであり, 吸光度を向上する技術の開拓が必要である. 本研究では, CsPbI₃ NC に銀ナノ粒子(SNP)を導入することで, 青色領域で局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を生じさせ, 吸光度を向上させることを試みたので報告する.

SNP による吸光度の向上を理論的に調べるために, FDTD (有限差分時間領域)シミュレーションを行った. なお, SNP の直径は LSPR 波長と共分散のしやすさの観点から 6 nm とした. 赤色光に波長変換するために必要な SNP の個数濃度を計算した結果, $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ となった. 厚さ 200 μm の CsPbI₃ ナノ結晶を用いた波長変換素子は, $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の SNP の導入によって励起光の透過率は 5% から 0.03% に減少し, 波長変換後の赤色光は 90% 透過する結果となった. したがって, SNP の導入によって青色励起光の透過を大幅に抑制できるため, 赤色の純色性を高めることができ, 波長変換後の赤色光の光取り出しが可能であることを理論的に示した.

次に, 実際に 5wt% の SNP (直径 6~7 nm) を導入した厚さ~10 nm の CsPbI₃ ナノ結晶膜を作製し, 水分や酸素による劣化を抑制するために石英ガラスで封止した. CsPbI₃ ナノ結晶膜を青色 InGaN LED で励起して, 励起光の吸光度向上の原理実証を試みた. 積分球を用いて 2 π 配置で SNP の導入有無による波長変換効率を比較した結果を **図1(a)(b)**に示す. SNP の導入により波長変換効率が 2.2 倍に増大し, SNP による発光特性の向上を示した. なお, SNP 導入後の吸光度は 1.1 倍, PL 積分強度は 2.4 倍の増強率が得られた. 詳細は当日に報告する.

謝辞: 本研究の一部は, TI-FRIS, JSPS 科研費(#23K03936)の支援を受けて行なわれた.

[1] 横田, 千葉, 大音他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-A307-8 (2023).

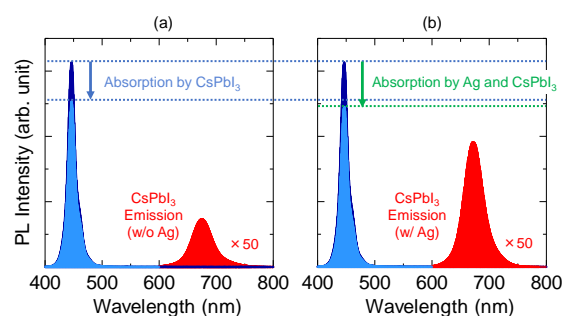


Fig. 1: Wavelength conversion efficiencies of CsPbI₃ NCs (a) without and (b) with SNPs.

量子ドットを用いた有機光電気化学トランジスタの ESR 研究

ESR Study on Organic Photoelectrochemical Transistors Using Quantum Dots

筑波大院数物¹, 筑波大量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³○(M2)何 文皓¹, 山口 世力^{1,2}, 王 佳曦¹, 岡部 沙代¹, 陳 奕舟¹, 下位 幸弘¹, 丸本 一弘^{1,2,3}Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, IQSST, Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³○Wenhao He¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Jiayi Wang¹, Sayo Okabe¹, Yizhou Chen¹, Yukihiro Shimoi¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2320386@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】従来のセンサーの信号増幅効果制限を超えるため、近年、大きな発展の可能性を秘めた有機光電気化学トランジスタ (OPECT) の開発が注目されている^[1]。OPECT は、有機電気化学トランジスタ (OECT) と量子ドット (QDs) 埋め込み電極 (PEC) を用いたセンサー^[2]の両方の長所を兼ね備えており、盛んに研究されている。本研究では、従来の OECT の電解質層にアスコルビン酸 (AA、**Fig. 1**) を添加し、ゲート電極に QDs を導入した。そして、電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いて、デバイスへのそれぞれの影響を微視的な視点から研究した。

【実験】作製した OPECT の構造を **Fig. 2** に示す。ゲート、ソースおよびドレイン電極として Ni/Au (3 nm/47 nm) を真空蒸着法により成膜した。得られたゲート電極上に 1,4-ベンゼンジチオール (BDT) 溶液を用いて自己組織化単分子膜 (SAM) を形成した。BDT 溶液から取り出した後、スピコート法により硫化カドミウム (CdS) QDs (~4 nm) を導入した。有機導電層として PEDOT:PSS をスピコート法により成膜した。電解質層は、イオン液体 ([EMIM][TFSI]) と共重合体高分子 (PS-PMMA-PS) で構成されるイオンゲルに AA を添加し、ドロップキャスト法により形成した。窒素雰囲気下で配線を行い、ESR 試料管に封入した後、ESR 測定を行った。

【結果】初めに AA の影響を検証するため、イオンゲルに AA を添加しない OECT と添加した OECT を作製し、測定を行った。伝達特性の結果から、AA を添加した OECT の電流値は小さく、ヒステリシスが大きくなることが分かった。これは電圧駆動下で、イオンゲルの中の AA が PEDOT:PSS 層に注入されることで PEDOT を脱ドーピングさせ、再びドーピングが生じるためにはある程度の時間の負のゲート電圧 (V_G) の印加が必要であるためだと考えている。また、ドレイン電圧 (V_D) を -0.3 V 印加しながら、 V_G を変化させて ESR 測定を行った。AA を添加した OECT のスピン数 (N_{spin}) とドレイン電流の絶対値 ($|I_D|$) の V_G 依存性を **Fig. 3** に示す。 V_G の変化に伴う $|I_D|$ および N_{spin} の変化は、PEDOT が脱ドーピングされ、電荷担体がバイポーラロンからポーラロンに変化したことに起因すると考えられる。QDs の導入によるデバイスへの影響については当日議論する。

参考文献: [1] J. Hu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **32**, 2109046 (2022)., [2] Z. Yue *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 8 (2013).

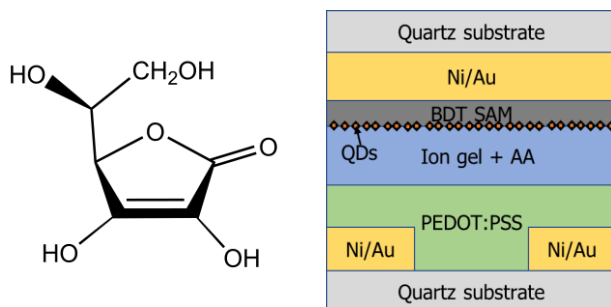


Fig. 1. Chemical structure of ascorbic acid.

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

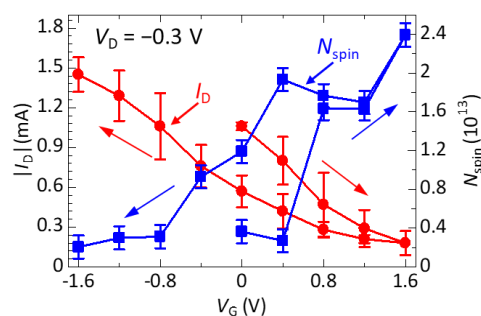


Fig. 3. Dependence of the N_{spin} and $|I_D|$ on the V_G for the OECT with AA.

界面機能化ペロブスカイトトランジスタの ESR 研究

ESR Study on Interface-Functionalized Perovskite Transistors

筑波大院数物¹, 筑波量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³

○(M1)坂口 泰基¹, 山口 世力^{1,2}, 岡部 沙代¹, 王 佳曦¹, 下位 幸弘¹, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, IQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³

○Taiki Sakaguchi¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Sayo Okabe¹, Jiaxi Wang¹, Yukihiro Shimoi¹,

Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2420354@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】近年、溶液プロセスによる低コストでの作製が可能な有機薄膜トランジスタが注目を集めている。ペロブスカイトは溶液プロセスでの製造が可能な移動度の高い材料であるが、化学的安定性が低く、誘電体層の選択性が低い。そのため、しきい値電圧は高くなる傾向にある。そこで、共役系高分子層をペロブスカイト層と電解質層の界面に挿入して低電圧駆動と高移動度を両立する界面機能化ペロブスカイトトランジスタが提案された^[1]。しかし、その動作機構は詳細に解明されていない。そのため、本研究では電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いることで電荷蓄積を直接的に観測し、素子の微視的な挙動と伝達特性との関係性を研究した。

【実験】作製した素子の構造を **Fig. 1** に示す。Al₂O₃ をスピコートした石英基板上にソース電極およびドレイン電極として Ni/Au (3 nm/97 nm) を、プラスチック基板上にゲート電極として Ni/Au (3 nm/57 nm) を真空蒸着法により成膜した。ペロブスカイト層 (MAPbI₃)、共役系高分子層 (P3HT) をスピコートにより成膜した。電解質層として、イオン液体 ([EMIM][TFSI]) と高分子 (PVDF-HFP) からなるイオンゲルをドロップキャスト法により形成した。窒素雰囲気下で配線を行い、ESR 試料管に封止した後、室温条件下で ESR 測定を行った。

【結果・考察】**Fig. 2** は、ゲート電圧を変化させながら測定した ESR スペクトルである。ゲート電圧 (V_G) を負に増加させることによる信号強度の減少は、ドーピングの進行によって P3HT ポーラロンが P3HT バイポーラロンに変化したことを意味している。これは、**Fig. 3** に示すスピン数 (N_{spin}) の減少に伴うドレイン電流 (I_D) の増加からも確認された。また、 N_{spin} と I_D のヒステリシスは、ペロブスカイト層のない素子と比較して小さかった。当日は、ペロブスカイト層を持たない素子との詳細な比較から、素子の微視的な動作原理について議論する。

参考文献：[1] V. Nketia-Yawson *et al.*, *ACS Mater. Lett.* **5**, 388 (2023).

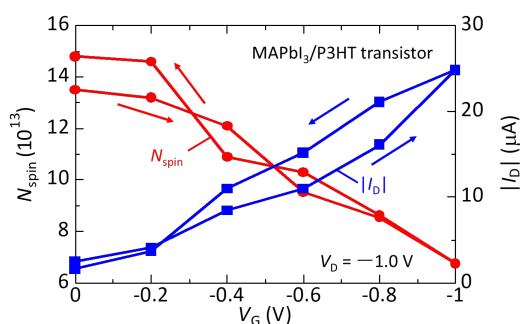
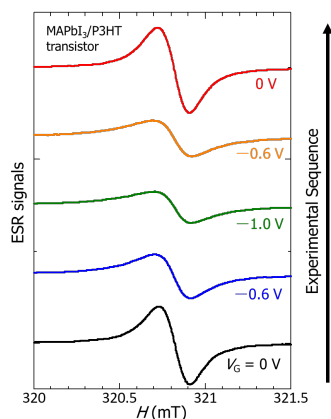
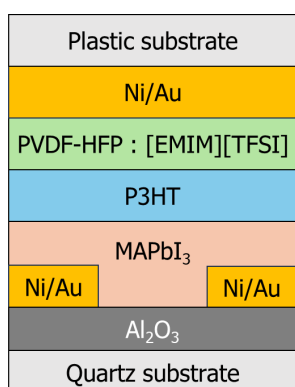


Fig. 1. Schematic diagram of the cross-section of the perovskite transistors used for this study.

Fig. 2. Dependence of the ESR spectra of the perovskite transistor on the gate voltage.

Fig. 3. Dependences of the N_{spin} and I_D on the V_G of the perovskite transistor.

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

[17p-B6-1~16] 12.4 有機EL・トランジスタ

[17p-B6-1]

[第22回有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 論文賞受賞記念講演] ウェットプロセスによる水蒸気ハイバリア構造

○硯里 善幸¹ (1.山形大INOEL)

[17p-B6-2]

Photoreaction and Photo-densification Process of PHPS under High-power VUV

○Luyang Song¹, He Sun¹, Yoshiyuki Suzuri¹ (1.Yamagata Univ.)

[17p-B6-3]

垂直相分離により自発形成させたドナー/アクセプター層を有する塗布型低電圧有機発光ダイオード

○奥田 萌斗¹、小林 隆史^{1,2}、内藤 裕義^{1,2,3}、永瀬 隆^{1,2} (1.大阪公立大、2.大阪公立大分子エレクトロニクスデバイス研、3.立命館大RISA)

[17p-B6-4]

TTU過程におけるアントラセンダイマーの濃度依存性

○(M1)原口 葵^{1,2}、合志 憲一^{2,3}、佐々木 祥真^{1,2}、安達 千波矢^{2,3} (1.九大工、2.九大OPERA、3.九大I-CNER)

[17p-B6-5]

紫外有機半導体レーザーの開発

○(M1)嘉屋 有晟¹、安部 彩乃¹、千歳 洋平⁶、Chenais Sebastien⁷、Poriel Cyril^{2,4}、Mathevet Fabrice^{1,2,3}、安達 千波矢^{1,5} (1.九大OPERA、2.CNRS、3.ソルボンヌ大、4.レンヌ大、5.九大I2CNER、6.九大CMS、7.ソルボンヌパリ北大)

[17p-B6-6]

低閾値発振に向けた高速放射速度定数を有するレーザー分子の開発

○(M2)永野 昌宏^{1,2}、合志 憲一^{2,3}、安達 千波矢^{2,3} (1.九大工、2.九大OPERA、3.九大I-CNER)

[17p-B6-7]

広波長域発光を示す多層発光型近赤外有機 EL

○阪 凜太郎¹、佐野 健志^{1,2}、花山 貴則¹、高下 太一¹、三村 龍之介¹、笹部 久宏^{1,3}、城戸 淳二^{1,2,3} (1.山形大院有機、2.山形大INOEL、3.山形大FROM)

[17p-B6-8]

TADF 分子を増感剤に用いた高効率・長寿命・狭半値幅緑色有機 EL

○三村 龍之介¹、中村 剛瑠¹、蔣 德豪¹、郡 悠真¹、城戸 淳二^{1,2,3}、笹部 久宏^{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)

[17p-B6-9]

フェノキサジン含有多重共鳴型TADF材料群と高効率・長寿命・緑色有機EL

○年眞 遙生¹、郡 悠真¹、目黒 直樹¹、三村 龍之介¹、城戸 淳二^{1,2,3}、笹部 久宏^{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)

[17p-B6-10]

熱活性化遅延蛍光を示す可溶性アルミニウム錯体群と塗布型有機 EL

○千葉 祐大¹、星 京吾¹、山田 拳輝¹、城戸 淳二^{1,2,3}、笹部 久宏^{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)

[17p-B6-11]

メシチレン含有多重共鳴型TADF材料と高効率・狭半値幅水色有機EL

○寒河江 友紀¹、年眞 遥生¹、熊田 健吾¹、吉田 波音¹、蔣 徳豪¹、佐藤 大斗¹、城戸 淳二^{1,2,3}、笹部 久
宏^{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)

[17p-B6-12]

Investigation on photophysical properties of 1,3,2,4 - Diazadiboretidine

○(B)Hyunje Jung¹, Youichi Tsuchiya¹, Keito Mizukoshi¹, Yoshiaki Shoji^{2,3}, Takanori Fukushima^{2,3},
Chihaya Adachi^{1,4} (1.OPERA, Kyushu Univ., 2.ASMat, Tokyo Tech., 3.CLS, Tokyo Tech., 4.I2CNER,
Kyushu Univ.)

[17p-B6-13]

同一平面上でHOMOとLUMOが重ならない分子設計

○夫 勇進¹ (1.理研 CEMS)

[17p-B6-14]

変位電流評価法を用いた青色有機発光ダイオードのキャリア挙動の観測

○(M1)小池 遼¹、鈴木 孝明¹、田中 有弥¹ (1.群馬大院理工)

[17p-B6-15]

PVCz： α -NPD分子分散型ハイブリッド有機ELの光学解析

○石川 幸輝¹、石山 湧斗¹、三上 明義¹ (1.金沢工業大学)

[17p-B6-16]

MoO₃堆積による有機整流素子の作製

○(M2)松本 峻誠¹、惟村 直輝¹、幡野 貫太¹、親松 謙臣¹、小野島 紀夫¹ (1.山梨大)

ウェットプロセスによる水蒸気ハイバリア構造

Moisture High-Barrier Structures for Flexible Devices Fabricated by Solution Process

山形大 INOEL¹ ○硯里 善幸¹

INOEL, Yamagata Univ.¹ ○Yoshiyuki Suzuri¹

E-mail: suzuri@yz.yamagata-u.ac.jp

フレキシブルデバイスには、屈曲性・軽量・安全性といった価値がある一方で、基材として樹脂フィルムを用いる場合、水蒸気や酸素からのデバイス保護が必要である。特に有機 EL やペロブスカイト太陽電池、有機太陽電池では水蒸気や酸素により敏感に特性劣化することが知られており、大気安定なデバイス研究に加え、水蒸気等の侵入を防ぐバリア構造（パッシベーション、封止、TFE : Thin Film Encapsulation 等）の研究が必要である。バリア構造に着目すると、水分子はおよそ 0.4nm のサイズであるため、高いバリア性能を達成するには緻密な無機膜が必要であり、真空成膜（Sputter 法、CVD 法 : Chemical Vapor Deposition 等）により形成されてきた。

講演者らは、ウェットプロセスにより高い緻密無機膜を形成するため、真空紫外光（VUV 光 : $\lambda=172\text{nm}$ ）による光緻密化に着目した。塗布可能な前駆体と光緻密化条件の検討を行った結果[1][2]、特に前駆体としてポリシラザン化合物を用い窒素下 VUV 光照射により、緻密な SiN_x 膜を得ることに成功し[3]、ウェットプロセスとして世界最高のバリア性能を達成した [4]。またデバイス保護のためには、デバイス下部（基材側）だけでなく、デバイス上部にもバリア構造を形成する必要がある。デバイス上部にウェットコートする際には、デバイスを形成している機能層に影響がない材料と溶剤でコートする必要があるとあり、講演者らは、シロキサンポリマーを用いることで解決している[5]。これらの成果を活用することで、有機エレクトロニクスの特徴の一つである「フレキシブルデバイス」が低コスト・低炭素プロセスで作製できると考えている。本講演では、バリア構造に求められる機能に加え、バリア前駆体や光緻密化の推定反応機構など、論文[4]を中心に、これまでの研究成果をまとめて紹介する。

[1] L. Sun, Y. Kurosawa, H. Ito, Y. Makishima, H. Kita, T. Yoshida, Y. Suzuri, *Organic Electronics*, 64, p176-180 (2019)

[2] L. Sun, Y. Kurosawa, T. Yoshida, Y. Suzuri, *J. Electrochem. Soc.*, 166 (9), 3176-3183 (2019)

[3] T. Sasaki, L. Sun, Y. Kurosawa, T. Takahashi, Y. Suzuri, *ACS Appl. Nano Mater.*, 4, 10, 10344-10353 (2021)

[4] T. Sasaki, L. Sun, Y. Kurosawa, T. Takahashi, Y. Suzuri, *Adv. Mater. Interfaces*, 2201517 (2022)

[5] L. Sun, K. Uemura, T. Takahashi, T. Yoshida, Y. Suzuri, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11(46), 43425-43432(2019)

Photoreaction and Photo-densification Process of PHPS under High-power VUV

INOEL, Yamagata Univ., ○Luyang Song, He Sun, Yoshiyuki Suzuri*

E-mail: sunhepeter@yz.yamagata-u.ac.jp, suzuri@yz.yamagata-u.ac.jp

OLEDs, PePVs and OPVs have been the focus of many investigations in the field of chemistry and physics for many years. However, most of materials used in organic electronic devices are not stable in the presence of oxygen and water vapor. Encapsulation with barrier materials can protect these devices. In 2022, a world-class performance perhydropolysilazane (PHPS)-based barrier film have been formed successfully by Sasaki et al ^[1]. Using VUV light under nitrogen, they formed a dense SiNx (PDSN) layer. A single cell with this layer achieved a WVTR of 2.2×10^{-4} g/m²/day, while three cells reached 4.8×10^{-5} g/m²/day. The process involves photo-dehydrogenation of PHPS to form Si-N bonds and subsequent photo-densification of the Si-N film. In this study, the intensity dependence of VUV light on PHPS films has been investigated to reveal the photo-densification process.

We investigated the relationship between VUV irradiation and photo-densification process of PHPS with high power lamps of 103 mW/cm², 229 mW/cm² and 309 mW/cm², respectively. It has been demonstrated that the higher lamp power not only reduces the time of VUV irradiation process, but also optimized densification process. The photochemical reactions of PHPS, characterized by the cleavage of N-H and Si-H bonds measured by FT-IR (Fig.1a), were mainly highly efficient single photon reactions in the initial stages. On the other hand, during the photo-densification process, we observed a significant dependence on lamp power, particularly at intensities above 290 mW/cm², where an acceleration effect was noted (Fig.1b). To clearly observe the relationship between refractive index and irradiation intensity, we compare the refractive index of the top 30 nm layer. We hypothesize that higher lamp power increases the simultaneous cleavage of Si-N bonds, altering the film dynamics and reducing free volume via bond rearrangement ^[2]. The use of high-intensity light significantly impacts this densification process, promoting rapid and extensive cross-linking and network reconstruction essential for achieving ultra-high barrier properties.

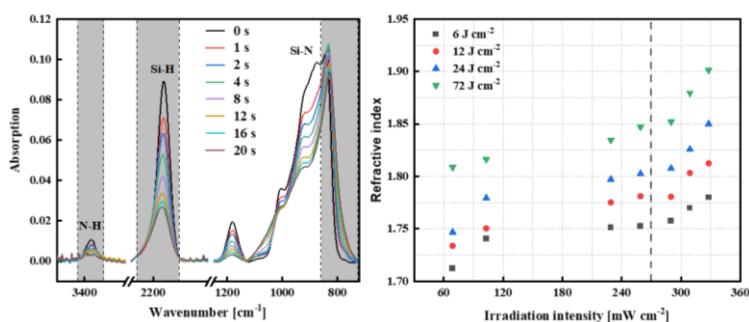


Figure 1. a) FTIR spectra changes of PHPS film irradiated by 103 mW/cm² VUV light. b) Relationship between refractive index (top 30nm) and irradiation intensity (69 to 328 mW/cm²).

[1] Tatsuki Sasaki, et al., Adv. Mater. Interfaces, 2201517 (2022).

[2] Tatsuki Sasaki, et al., ACS Appl. Nano Mater, 4, 10, 10344-10353 (2021).

垂直相分離により自発形成させたドナー/アクセプター層を有する 塗布型低電圧有機発光ダイオード

Solution-processed low-voltage organic light-emitting diodes with self-organized donor/acceptor layers through vertical phase separation

大阪公立大¹, 大阪公立大 分子エレクトロニックデバイス研², 立命館大 RISA³

○奥田 萌斗¹, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2,3}, 永瀬 隆^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, REMED, Osaka Metropolitan Univ.², Ritsumeikan Univ. RISA³

○Moeto Okuda¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Hiroyoshi Naito^{1,2,3}, Takashi Nagase^{1,2}

E-mail: si23010p@st.omu.ac.jp

1. はじめに

有機発光ダイオード (OLED) の駆動劣化を抑制し、素子寿命の向上させるうえで低電圧化は非常に重要な解決策の一つであり、近年ドナー/アクセプター (D/A) 層の界面で生成された電荷移動 (CT) 状態のエネルギーをドナーの三重項-三重項消滅 (TTA) を介してアップコンバージョン (UC) する低電圧化手法が注目を集めている[1]。UC-OLED のアクセプター材料としてこれまでに C₆₀ や C₈-PTCDI 等が検討されているが、ドナーとなるルブレンやアセン誘導体と良好な D/A 界面を形成するためには通常、真空蒸着を用いた積層化が必要となる。

本研究では、溶液プロセスにより作製可能な UC-OLED の開発を目的とし、アクセプター材料にナフタレンジイミド骨格を有する n 型高分子半導体である PNDI-T (図 1) を用い、塗布成膜した混合膜で自発的に生じる垂直相分離現象[2]を利用し、D/A 両層を同時形成することで低電圧 OLED を作製した。更に、D/A 混合膜に蛍光ドーパントとして DBP[3]を添加し、塗布成膜による OLED 作製を検討した結果、低電圧で高輝度発光を達成できることが分かった。

2. 結果及び考察

図 2、3 に、アクセプターに PNDI-T、ドナーに rubrene、更に rubrene に対して重量比 0.5 %で蛍光ドーパントの DBP[3]を添加し、クロロベンゼンを用いてスピコート法により作製した 2 種類の逆構造 OLED (iOLED) から得られた電流密度-輝度-電圧特性及び EL スペクトルをそれぞれ示す。両素子はルブレンのバンドギャップエネルギー (2.2 eV) よりも大幅に低い 1.1 V 付近から発光をはじめ、DBP を添加することで輝度特性が大きく向上し、1.7 V の電圧印加で 100 cd/m² の輝度を達成できることが分かった。PNDI-T:rubrene 混合膜から作製した素子からは 570 nm 付近に rubrene に由来した発光ピークが明瞭に見られ、DBP を添加した場合にはルブレンからのエネルギー移動による強い発光が観測された。以上の結果は、PNDI-T:rubrene 混合膜では十分な相分離が生じることで iOLED の陰極側に PNDI-T、陽極側に rubrene 及び DBP が偏析し、明瞭な D/A 界面を有する積層膜が形成されていることを強く示唆している。スピコート成膜から D/A 両層を同時形成する非常に簡便な溶液プロセスから低電圧 OLED を作製することが可能となった。

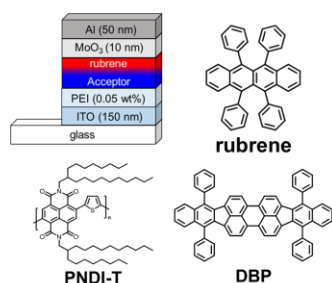


Fig. 1 Chemical structures of rubrene, PNDI-T, and DBP.

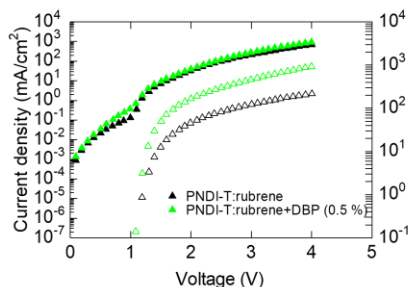


Fig. 2 Current density and luminance versus voltage characteristics of UC-iOLEDs

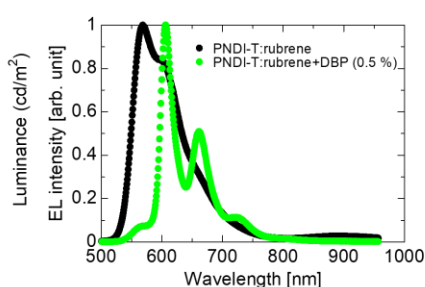


Fig. 3 EL emission spectra of UC-iOLEDs at 1.6 V

【参考文献】 [1] S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, *Adv. Opt. Mater.* **10**, 2101710 (2022). [2] W. H. Lee *et al.*, *Adv. Mater.* **21**, 4243 (2009). [3] K. Okamoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 013502 (2006).

【謝辞】 本研究は公益財団法人ひょうご科学技術協会及び科学研究費補助金 (JP20K21007, JP21H04564 and JP24K00931) の助成を受けて行われた。

[ここに入力]

TTU 過程におけるアントラセンダイマーの濃度依存性

Concentration dependence of anthracene dimers in TTU process

¹九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター (OPERA)、²九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I²CNER)○(M1)原口葵¹、合志憲一^{1,2}、(D)佐々木祥真¹、安達千波矢^{1,2}¹ Center of Organic Photonics and Electronics Research (OPERA), ² International Institute for Carbon Neutral Energy Research (I²CNER),○(M1)Aoi Haraguchi¹, Kenichi Goshi^{1,2}, (D)Shoma Sasaki¹, and Chihaya Adachi^{1,2}

E-mail: a-haraguchi@opera.kyushu-u.ac.jp

【諸言】アントラセンダイマーを用いた分子内三重項-三重項アップコンバージョン(TTU)は、濃度消光が抑制されるホスト-ゲスト系においても高い TTU 効率を示すことが期待されている^[1]。しかし、分子内 TTU が生じている明確な証拠が不十分であった。本研究では、分子内 TTU 固有の現象である三重項増感剤からダイマーの T₁ 状態への三重項エネルギー移動によって生じる二重増感機構に着目する (図 1 参照)。この機構は、三重項増感剤の濃度に比べてダイマー分子の濃度が十分に低い場合に支配的に生じると予想される。そこで、TTU 特性のダイマー濃度依存性について調べることで、分子内 TTU が生じている直接的な証明を検討した。

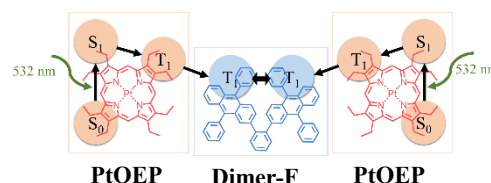


Fig. 1 A schematic diagram of intra-molecular TTU via double sensitizer.

【実験】クロロホルム溶液中において、三重項増感剤として PtOEP (10^{-4} M)、分子内 TTU 材料として Dimer-F ($10^{-4} \sim 10^{-6}$ M)を用い、励起光強度に対する TTU 特性のダイマー濃度依存性を調べた。比較としてモノマー分子の 9,10-diphenylanthracene (DPA) についても検討した。

【結果および考察】図 2 に励起強度に対する TTU 発光の励起強度依存性を示す。励起強度に対して 2 のべき乗から 1 のべき乗に変化する典型的な TTU 特性が得られた。図 2 の挿入図に、べき乗則が変化する励起強度で定義される TTU 閾値のダイマー濃度依存性を DPA の結果と比較して示す。DPA の閾値が低濃度側において、傾き-2 のべき乗に従うのに対し、Dimer-F では傾き-1 のべき乗に従う結果が得られた。分子内および分子間 TTU の解析モデルを構築した結果、それぞれの濃度依存性は分子間 TTU 機構と二重増感による分子内 TTU 機構に由来することが明らかとなった。

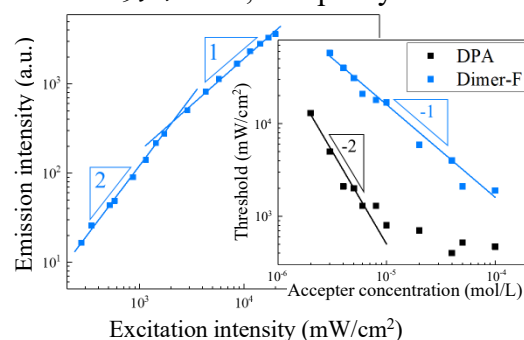


Fig. 2 Excitation intensity dependence of TTU emission.

DPA の閾値が低濃度側において、傾き-2 のべき乗に従うのに対し、Dimer-F では傾き-1 のべき乗に従う結果が得られた。分子内および分子間 TTU の解析モデルを構築した結果、それぞれの濃度依存性は分子間 TTU 機構と二重増感による分子内 TTU 機構に由来することが明らかとなった。

[1] S. Sasaki, *et.al.*, *Adv. Opt. Mater.*, **2023**, 12, 2301924.

紫外有機半導体レーザーの開発

Development of ultraviolet organic semiconductor lasers

九大 OPERA¹, 九大 CMS², ソルボンヌパリ北大³, CNRS⁴, レンヌ大⁵, ソルボンヌ大⁶,
九大 I²CNER⁷

°(M1) 嘉屋 有晟¹, 安部 彩乃¹, 千歳 洋平², Sebastien Chenais³, Cyril Poriel^{4,5},
Fabrice Mathevet^{1,4,6}, 安達 千波矢^{1,7}

OPERA, Kyushu Univ.¹, CMS, Kyushu Univ.², Sorbonne Paris North Univ.³, CNRS⁴, Univ. of Rennes⁵,
Sorbonne Univ.⁶, I²CNER, Kyushu Univ.⁷

°(M1) Yusei Kaya¹, Ayano Abe¹, Youhei Chitose², Sebastien Chenais³, Cyril Poriel^{4,5},
Fabrice Mathevet^{1,4,6}, and Chihaya Adachi^{1,7}

E-mail: y-kaya@opera.kyushu-u.ac.jp

近年、紫外レーザーはその高いエネルギーと短波長特性を活かし、バイオサイエンスをはじめとした様々な分野で活用されている。一方で、現在、OLED 技術を元にした次世代光デバイスとして有機半導体レーザー(Organic Semiconductor Laser: OSL)の開発が急速に進んでいる。OSL は機械的柔軟性や低い製造コスト等の OLED と同様の優れた特性が期待されている。紫外 OSL はこれらの特性を兼ね備えることで、フレキシブルな紫外光源を必要とするウェアラブルデバイスや医療用デバイス等の開発に革命的な進歩をもたらすことが見込まれ、その実現が切望されている。しかしながら、紫外領域でレーザー発振が可能な有機ゲイン材料の多様性は依然として低く、特に固体薄膜状態で 370 nm 以下の ASE 発振が可能な有機材料は、我々の知る限りでは未だ報告されていない^[1]。

我々は、ジスピロフルオレン系発光分子 DSFIF-para-syn-tbu^[2] (**Fig. 1-a**) のニート膜において、 $\lambda_{\text{ASE}}=368$ nm の紫外発振波長、 $E_{\text{th}}=180 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の閾値を有する ASE 発振を観測することに成功した (**Fig. 2**)。この発振波長は、これまで報告されている有機固体非結晶薄膜からの ASE 発振としては最も短波長である。さらに、本ニート膜は、濃度消光によって PLQY が~10%程度と低い値にも関わらず ASE 発振が可能である点で大いに興味深い。このことは、今後、適切な低分子やポリマー等のホストへの分散によって濃度消光を緩和することで、さらに閾値を低減できる余地があることを示唆している。また、構造異性体である DSFIF-para-anti-tbu (**Fig. 1-b**) は DSFIF-para-syn-tbu とほぼ同等の光学物性を持つにも関わらず、観測可能な励起強度域において ASE 発振を示さない。本研究では、これら 2 分子の詳細な光学物性解析とその比較によって、ASE 発振の支配因子の検討を行い、紫外 OSL 材料の設計指針を明らかにする。

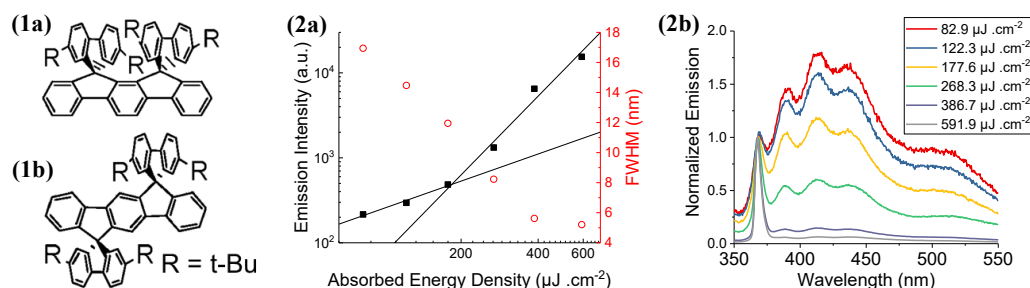


Figure 1. Chemical structures of (a) DSFIF-para-syn-tbu and (b) DSFIF-para-anti-tbu. **Figure 2.** (a) Emission intensities at λ_{ASE} and FWHM as a function of absorbed excitation energy density. (b) The normalized edge-emission spectra from a neat film of DSFIF-para-syn-tbu excited by different energies.

[1] M. Chen, et al., *J. Mater. Chem. C*, **8**, 14665-14694 (2019).

[2] C. Poriel, et al., *Org. Lett.*, **10**, 3, 373-376 (2008).

低閾値発振に向けた高速放射速度定数を有するレーザー分子の開発
Development of laser molecules having high radiative decay rate constants
aiming at low thresholds

九大 OPERA¹・I²-CNER² ○(M2)永野 昌宏¹, 合志 憲一^{1,2}, 安達 千波矢^{1,2}

OPERA, Kyushu Univ.¹, I²-CNER, Kyushu Univ.², [○]Masahiro Nagano¹, Kenichi Goushi^{1,2}, and
Chihaya Adachi^{1,2}

E-mail: nagano@opera.kyushu-u.ac.jp

有機レーザーは赤外から紫外まで優れた波長可変性を有しており、中でも電気励起によるレーザー発振が可能な有機半導体レーザー(OSLD)は、レーザーディスプレイや分光測定など様々な分野への応用が期待されている。しかし、OSLD には、より一層の低閾値でのレーザー発振が必要とされており、その課題解決のために、様々なレーザー分子の開発が行われてきた。低閾値化のための分子設計指針の一つとして、放射速度定数(k_r)の大きな分子が検討されている。その結果、スチルベン骨格を有する 4,4'-bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl (BSBCz) が開発され、低い自然放射増幅光(ASE)閾値と高い $k_r \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ が報告された^[1]。しかし、スチルベンユニットの trans-cis 異性化に伴う劣化から、電流励起下では安定性が極めて低いことが確認されている^[2]。

本研究では、高速放射速度定数と低閾値の実現に加え、電流励起下でも安定性に優れた分子の開発を目的とし、ベンゾオキサゾール骨格を基に、Fig. 1 に示す三つの分子 (BOX 誘導体) を新規に設計・合成した。ベンゾオキサゾール基は、優れた熱安定性や電子親和性に加え、平面性にも優れており^[3]、 π 共役の延長による放射速度定数の増加を容易にし、低閾値でのレーザー発振を促進する。Table 1 には、トルエン溶液中での k_r (濃度: $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$)、および 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) ホスト中に 2、6 wt% ドープした薄膜の ASE 閾値の結果を示す。ASE 閾値は $\sim 1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、放射速度定数は $10^9 \sim \text{s}^{-1}$ と、BSBCz とほぼ同程度の放射速度定数、ASE 閾値を示した。この結果から、ベンゾオキサゾール骨格は OSLD の発光層の材料として、有用であると考えられる。

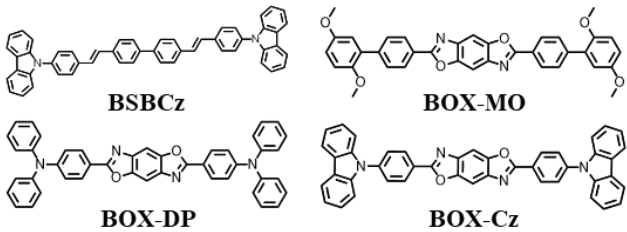


Fig. 1: BSBCz and benzoxazole (BOX) derivatives.

Table 1: PL characteristics of BSBCz and BOX derivatives in toluene solutions and ASE thresholds of 2 wt% and 6wt% emitters doped into CBP host films.

Compounds	Φ_{PLQY}	τ (ns)	k_r in toluene (10^8 s^{-1})	E_{th} (2 wt%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	E_{th} (6 wt%) ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
BSBCz	1.00	1.00	10.0	0.8	0.9
BOX-MO	0.95	0.75	12.7	1.0	1.0
BOX-DP	0.93	0.92	10.1	0.8	0.7
BOX-Cz	0.94	0.81	11.6	0.9	1.1

[1] T. Aimonio, et al, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 071110. [2] Y. Oyama, et al, *ACS Mater. Lett.* **2020**, 2, 2, 161-167. [3] X. Yin, et al, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 7589-7596.

広波長域発光を示す多層発光型近赤外有機 EL

Development of multi-layer near-infrared OLEDs having broad wavelength emission

阪 凜太郎¹、佐野 健志²、花山 貴則¹、高下 太一¹、三村 龍之介¹、笹部 久宏^{1,3}、

城戸 淳二^{1,2,3}

(1. 山形大院有機、2. 山形大 INOEL、3. 山形大 FROM)

Rintaro Ban¹, Takeshi Sano², Takanori Hanayama¹, Taichi Takashita¹, Ryunosuke Mimura¹,
Hisahiro Sasabe^{1,3} and Junji Kido^{1,2,3}

(1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Innovation Center for Organic Electronics,
Yamagata Univ., 3. Frontier Center for Organic Materials, Yamagata Univ.)

E-mail: takeshi.sano@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】近赤外光は生体組織に対する透過性を有し、脈波や酸素飽和度センサー、静脈や虹彩センサー、人感センサー、布地判別、糖度センサー、液体判別など幅広い応用が考えられている¹⁾。また、広い波長幅をカバーすることにより、多成分分析や、多用途に対応するセンサーの設計が期待される。しかし、波長 700 nm を超える近赤外領域では深赤色有機 EL²⁾ と比べ、有機 EL の外部量子効率が大きく低下することが知られている³⁾。本研究では、発光層の構成をホスト材料から増感剤 (Assist dopant) を経て、発光材料へと段階的かつ効率的にエネルギー移動を起こすことができる 3 成分系を導入することにより、素子性能の向上を行った。また、センサー応用に向けたブロードなスペクトルを実現するため、異なる発光波長を持つ発光層を同時に発光させる多層式の発光層を用いることで、600 nm から 1100 nm にかけて広い波長域での発光を示す近赤外発光有機 EL を実現した。

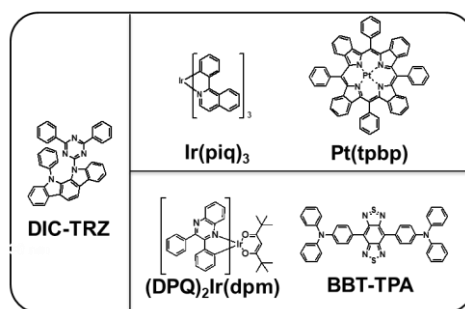


Fig. 1. 発光層に用いた材料の化学構造式

【実験方法】当研究室の先行研究より、りん光アシストドーパントを用いた素子によって 769 nm にて最大外部量子効率 10.6% を達成した³⁾、ホスト材料に DIC-TRZ、りん光増感剤に Ir(piq)₃、ゲスト材料に Pt(tpbp) を用いた 3 成分系の発光層を採用し、さらにブロードスペクトル実現のために 800 nm 以上で発光を示す材料として、蛍光材料である BBT-TPA をゲスト材料とした 3 成分系発光層を組み合わせた近赤外有機 EL 素子の作製を行った。素子構造は、[ITO (130 nm)/ polymer buffer layer (20 nm)/ NPD (20 nm)/ EML1, EML2 (30 nm)/ nBPhen (50 nm)/ nBPhen : 20 wt% Liq (20 nm)/ Liq (1 nm)/ Al (80 nm)] とした。

[EML1] DIC-TRZ : 35 wt% Ir(piq)₃ : 1 wt% Pt(tpbp)

[EML2] DIC-TRZ : 30 wt% : (DPQ)₂Ir(dpm) : 0.5 wt% BBT-TPA

【結果と考察】積層構造はタンデム構造と比べて高電圧化を防ぐことが出来るが、発光サイトの安定が難しく電圧の変化によりスペクトルが安定しにくい。EML1 / EML2 / EML1 の順に積層した三層式の素子では、発光波長 600 nm から 1100 nm にかけて安定した多成分の発光スペクトルが確認され、最大外部量子効率 1.2% を実現した。また、今回作製した素子は、2.8 V にて 1 mA/cm²、3.8 V にて 10 mA/cm² といった低い駆動電圧特性を示した。

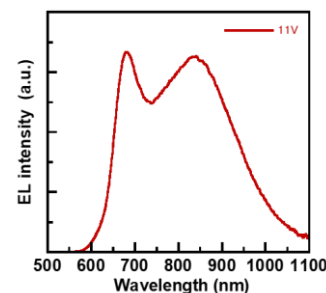


Fig. 2. EL スペクトル

【参考文献】

- 1) Y. Khan, D. Han, A. Pierre, J. Ting, X. Wang, C. M. Lochner, G. Bovo, N. Y.-Gross, C. Newsome, R. Wilson, A. C. Arias, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2018**, *47*, E11015.
- 2) H. Tsuneyama, H. Sasabe, Y. Saito, T. Noda, D. Saito and J. Kido, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2073-2079.
- 3) Y. Zhang, Y. Wang, J. Song, J. Qu, B. Li, W. Zhu, W.-Y. Wong, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800466.
- 4) T. Hanayama, T. Sano, Y. Saito, T. Nakamura, Y. Okuyama, H. Sasabe and J. Kido, *Appl. Phys. Express*, **2024**, *17*, 044002

【謝辞】本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的国際共同研究プログラム (SICORP JPMJSC2007) の支援を受けたものです。

TADF 分子を増感剤に用いた高効率・長寿命・狭半値幅緑色有機 EL

High efficiency, long life time, and narrow band green OLEDs using a TADF sensitizer

○三村龍之介¹、中村剛瑠¹、蔣德豪¹、郡悠真¹、城戸淳二^{1,2,3}、笹部久宏^{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)

° Ryunosuke Mimura¹, Takeru Nakamura¹, Dehao Jiang¹, Yuma Kori¹, Junji Kido^{1,2,3}, Hisahiro Sasabe^{1,2,3}

(1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics,

3. Frontier Center for Organic Materials)

E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】省エネルギー型の高精細ディスプレイの実現のために高い色純度で高効率・長寿命な有機 EL が求められている。熱活性化遅延蛍光 (TADF) 有機 EL は、高効率・長寿命化が進みつつあるが、発光スペクトルの半値全幅 (FWHM) が約 100 nm 程度と広く、色純度が低い問題がある。一方、多重共鳴型 (MR) TADF 材料を利用してスペクトル幅を狭くし、色純度を高める方法が報告されている¹⁾。現状、外部量子効率 は極めて高いが、寿命が短く留まる問題がある。当研究室では、これまでに緑色 TADF 材料 **4CzIPN**²⁾ を用いた素子の高効率・長寿命化に成功し、1000 cd/m² 時、外部量子効率 20%、輝度半減寿命 2 万時間超を実現している³⁾。本研究では、この基盤技術を利用し、**4CzIPN** を増感剤として用い、MR-TADF 材料 **GBN**⁴⁾ と組み合わせることで、狭半値幅緑色有機 EL の高効率化・長寿命化を試みた。

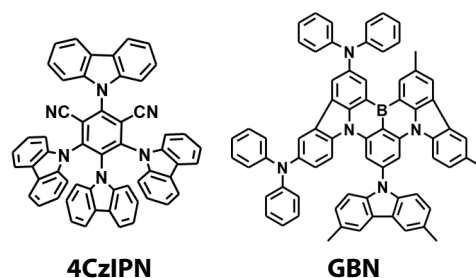


Fig. 1. 発光材料の化学構造

【実験方法】MR-TADF 材料 **GBN** の化学構造を Fig. 1 に示す。**GBN** は対応する臭化物を合成したのち、one-pot ホウ素化⁵にて合成した。NMR、質量分析および元素分析により同定し、熱・光学特性評価を行った。熱物性は TGA、DSC にて評価し、光学物性は UV-vis 吸収、PL スペクトルおよび PYS にて評価した。ホストに **mCBP**、増感剤に **4CzIPN**、ドーパントに **GBN** を用いた緑色素子を作製した。素子構造は [ITO (100 nm)/ polymer buffer layer (20 nm)/ NPD (10 nm)/ T1DBFBP (10 nm)/ EML (30 nm)/ DBF-TRZ (10 nm)/ nBPhen (40 nm)/ Liq (2 nm)/ Al (100 nm)] とした。発光層の構成を、EML 1: **mCBP**: 20 wt% **4CzIPN**: 0.5 wt% **GBN**, EML 2: **mCBP**: 20 wt% **4CzIPN**, EML 3: **mCBP**: 1 wt% **GBN** とし、素子の特性を比較検証した。

【結果・考察】希薄溶液の光学特性評価の結果、発光量子収率 100%、発光波長 534 nm、FWHM 38 nm の緑色発光を示した。**GBN** をホストにドーブした固体薄膜の PL スペクトルは、低温 6K に比べ、室温 300 K で蛍光強度の増加を示した。ついで、**4CzIPN** を増感剤として用いた蒸着型有機 EL (EML 1) を作製し、評価した。その結果、発光波長 540 nm、FWHM 52 nm、最大外部量子効率 21.1% を実現した (Fig. 2)。寿命を含めた素子特性の詳細は当日報告する。

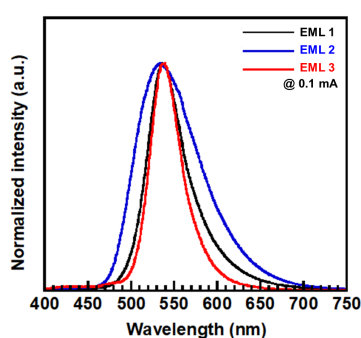


Fig. 2. EL スペクトル

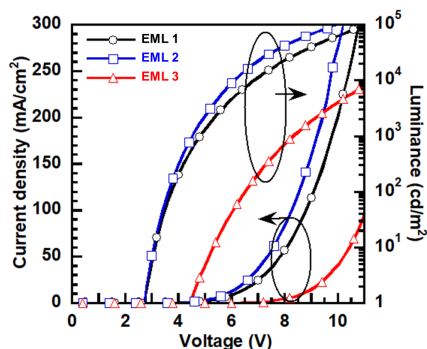


Fig. 3. J-V-L 特性

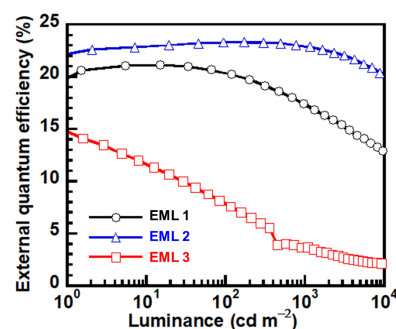


Fig. 4. EQE-L 特性

【参考文献】1) T. Hatakeyama *et al.*, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777. 2) C. Adachi *et al.*, *Nature*, **2012**, 492, 234-238. 3) S. Abe, H. Sasabe, J. Kido. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2023**, 8, 388. 4) D. Jiang, H. Sasabe, J. Kido *et al.*, *submitted*. 5) G. Liu, H. Sasabe, J. Kido *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2021**, 9, 8308.

【謝辞】本研究は、NEDO 官民による若手研究者発掘支援事業 (21502128-0)、JSPS 科研費 (基盤研究 B 23H02032) の助成を受けたものです。

フェノキサジン含有多重共鳴型 TADF 材料群と高効率・長寿命・緑色有機 EL

Phenoxazine-containing multiresonance TADF emitters for high-efficiency and long lifetime green OLEDs

○年眞遙生¹, 郡悠真¹, 目黒直樹¹, 三村龍之介¹, 城戸淳二^{1,2,3}, 笹部久宏^{1,2,3}

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

○Nemima Haruki¹, Yuma Kori¹, Naoki Meguro¹, Ryunosuke Mimura¹, Junji Kido^{1,2,3}, Hisahiro Sasabe^{1,2,3}

(1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics, 3. Frontier Center for Organic Materials)

E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp,

【緒言】省エネルギー型の高精細ディスプレイの実現のために、高色純度・高効率・長寿命な有機 EL が求められている。100%の電子-光変換効率と高い色純度を両立する技術として、多重共鳴型熱活性化遅延蛍光 (MR-TADF) 材料が注目されている¹。現状、外部量子効率は極めて高い報告がなされているが、寿命は実用化レベルに達していない。当研究室では、これまでに緑色リン光材料 Ir(ppy)₃ を用いた素子の高効率・長寿命化を行い、1000 cd/m² 時、外部量子効率 20%、輝度半減寿命 3 万時間超を実現している。本研究では、この基盤技術を利用し、Ir(ppy)₃ を増感剤として用い、新たな緑色 MR-TADF 材料群と組み合わせることで、緑色 MR-TADF 型有機 EL の高効率化・長寿命化を試みた。

【実験】フェノキサジン含有 MR-TADF 材料を新たに設計した (Fig. 1)。本誘導体群は対応する臭化物を合成したのち、one-pot ホウ素化²にて合成した。NMR、質量分析および元素分析により同定し、熱・光学特性評価を行った。最後に蒸着型有機 EL 素子に応用した。素子構造は [ITO / polymer-HIL(20) / NPD (10) / 4DBFHPB (10) / EML (30) / DBF-TRZ (10) / T3PyTRZ:20 wt% Lig (40) / Liq (1) / Al (100)] とした。

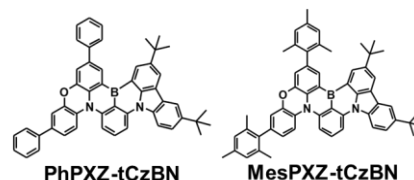


Fig. 1 開発した発光材料の化学構造

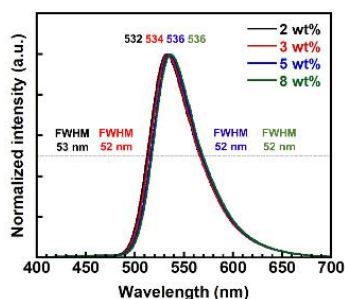


Fig. 2 EL スペクトル

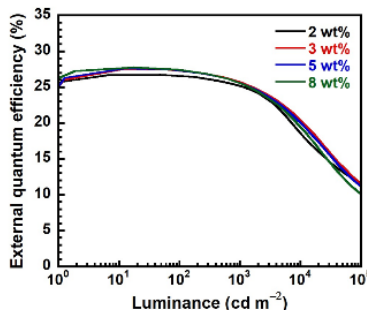


Fig. 3 外部量子効率-輝度特性

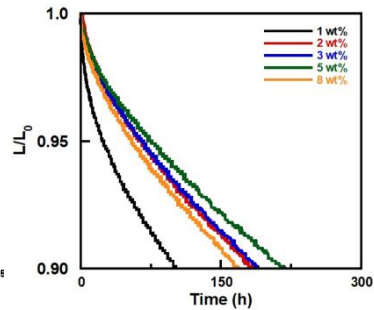


Fig. 4 素子寿命

【結果・考察】光学特性評価の結果、Ir(ppy)₃ を増感剤として用いた場合、発光量子収率 (PLQY) は PhPXZ-tCzBN が 83%、MesPXZ-tCzBN が 71% であった。スペクトルの半値幅 (FWHM) の減少が確認できたことから、エネルギー移動が確認できた。作製した素子の EL スペクトルの FWHM は約 52 nm であった (Fig. 2)。MR-TADF 材料のドーピング濃度を変化させたところ、8 wt% で外部量子効率は最大 28%を示し、一定電流密度 10 mA/cm² 時の 90% 輝度保持時間 (LT₉₀) は 220 時間超であった (Fig. 3, 4)。外部量子効率と駆動寿命は、MR-TADF 材料のドーピング濃度が増加するとともに向上した。末端の MR-TADF 材料の濃度が増加したことで、増感剤の Ir(ppy)₃ からのエネルギー移動が促進されたことが原因の 1 つと考えられる。

【参考文献】 1) T. Hatakeyama *et al.*, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777. 2) G. Liu, H. Sasabe, J. Kido *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 8308.

【謝辞】 本研究は、NEDO 官民による若手研究者発掘支援事業 (21502128-0)、JSPS 科研費 (基盤研究 B 23H02032) の助成を受けたものです。

熱活性化遅延蛍光を示す可溶性アルミニウム錯体群と塗布型有機 EL

A series of highly soluble aluminium complex exhibiting TADF for solution-processed organic light-emitting devices

○千葉祐大¹、星京吾¹、山田拳輝¹、城戸淳二^{1,2,3}、笹部久宏^{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)

○Yudai Chiba¹, Keigo Hoshi¹, Genki Yamada¹, Junji Kido^{1,2,3}, Hisahiro Sasabe^{1,2,3}

(1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics, 3. Frontier Center for Organic Materials)

E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料は有機 EL の効率を飛躍的に高める技術として注目されている¹⁾。近年、TADF 材料の高機能化のために、銅やアルミニウム (Al) などのありふれた金属元素を導入する例が報告されている²⁾。ごく最近、当研究室では、遅延蛍光性 Al 錯体を開発し、外部量子効率 20% 超の塗布型有機 EL を実現、増感剤への応用の可能性も示した³⁻⁵⁾。しかしながら、錯体化による溶解性の低下が原因で、デバイス化や増感剤への展開が困難な場合がある⁴⁾。本研究では、溶解性の改善を目的に、一連の可溶性 Al 錯体 TADF 材料群を開発し、塗布型有機 EL への応用を行った。

【実験】Al 錯体 TADF 材料 $\text{Al}(\text{DMACMeDK})_3$ 、 $\text{Al}(\text{PXZMeDK})_3$ の化学構造を Fig. 1 に示す。配位子には、電子供与性基のジメチルアクリジン、フェノキサジン、電子受容性基のジベンゾイルメタンを選択した。溶解性の向上を目的にメチル基を導入した。化合物は Buchwald-Hartwig アミノ化反応および配位子交換反応により合成した。熱物性は TGA、DSC にて評価し、光学物性は UV-vis 吸収、PL スペクトルおよび PYS にて評価した。カルバゾール誘導体ホスト材料 mCP or CBP に 1 wt% or 10 wt% ドープした薄膜を作製し、積分球にて絶対発光量子収率 (PLQY)、ストリークカメラにて過渡減衰 PL スペクトルおよび低温リン光スペクトルを測定した。また、化合物を塗布型有機 EL へと応用した。素子構造は [ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/EML (30 nm)/DPEPO (10 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm)] とした。

【結果と考察】熱物性評価の結果、5% 熱分解温度は 440°C 超の高い熱安定性を示した。カルバゾール誘導体ホストに Al 錯体をドープした薄膜の光学物性を評価した結果、PLQY は 39-100% を示し、アクリジン誘導体が高い PLQY を示した。発光波長は 544-592 nm の黄緑色～橙色発光を示した (Fig. 1)。ストリークカメラによるドープ膜の測定より、低温 6K と比べて室温 300K にて遅延蛍光強度の増加を確認した。当日は、塗布型有機 EL 素子の特性についても報告する。

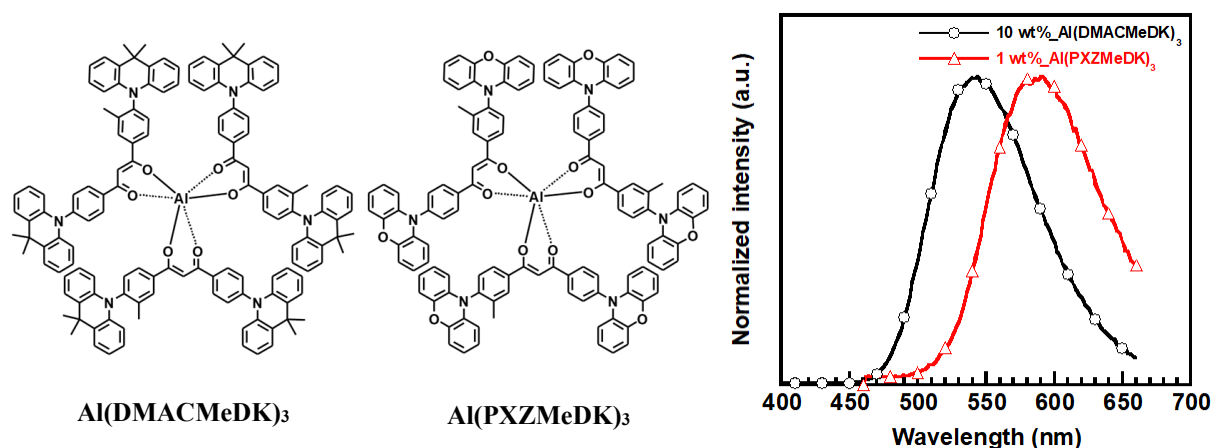


Fig. 1 可溶性アルミニウム錯体の化学構造とドープ膜の PL スペクトル

【参考文献】 1) H. Uoyama *et al.*, *Nature* **2012**, 492, 234. 2) Y. Sakai *et al.*, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3181. 3) K. Nakao, H. Sasabe, J. Kido *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 133, 6101. 4) M. Matsuya, H. Sasabe, J. Kido *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 183. 5) K. Hoshi, H. Sasabe, J. Kido *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* **2024**, 2303303.

【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 (基盤研究 B 20H02807, 23H02032) の助成を受けたものです。

メシチレン含有多重共鳴型 TADF 材料と高効率・狭半値幅水色有機 EL A mesitylene-end-capped multiresonance TADF emitter for high-efficiency and narrow band sky-blue OLEDs

○寒河江友紀¹、年眞遙生¹、熊田健吾¹、吉田波音¹、蔣德豪¹、佐藤大斗¹、城戸淳二^{1,2,3}、笹部久宏^{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. 山形大有機材料センター)

○Yuki Sagae¹, Haruki Nemma¹, Kengo Kumada¹, Naoto Yoshida¹, Jiang Dehao¹, Hiroto Sato¹, Junji Kido^{1,2,3}, Hisahiro Sasabe^{1,2,3}

(1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics, 3. Frontier Center for Organic Materials)

E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】電子-光変換効率を理論上 100% まで向上させる技術として、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料が注目されている。従来の TADF 発光材料は、発光スペクトルの半値全幅 (FWHM) が 100 nm 程度と色純度が低い課題がある。これを改善する方法として、多重共鳴型 TADF (MR-TADF) 材料が注目されている¹。MR-TADF 材料は原子上に軌道を分布させることで 40 nm 以下の FWHM と高い発光量子収率 (PLQY) を示す。しかし、高い平面性に起因する凝集起因消光 (ACQ) が課題となっている。この問題解決のために、本研究では、既存の CzBN の分子外縁部に立体的に嵩高いメシチレン (Mes) 基を導入した MesCzBN を設計・合成した。嵩高い置換基の導入による ACQ の抑制を試みた。

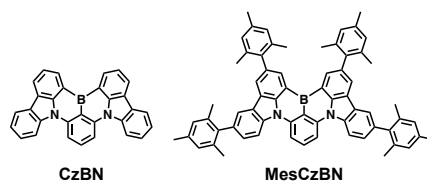
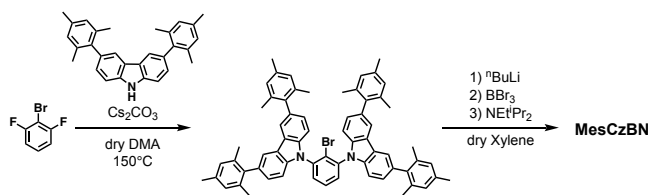


Figure 1. 材料の化学構造

【実験】 MesCzBN は、対応する臭化物を合成したのち、one-pot ホウ素化²にて合成した (Scheme 1)。水素、炭素、ホウ素の各種 NMR、質量分析および元素分析により同定した。熱物性は TGA, DSC にて評価し、光学物性は UV-vis 吸収、PL スペクトルおよび PYS にて評価した。次いで、カルバゾール誘導体ホスト材料 mCP に発光材料をそれぞれ 1–8 wt% ドープした薄膜を作製し、積分球にて PLQY を測定した。最後に蒸着型有機 EL 素子に応用した。素子構造は [ITO/TAPC (40 nm)/TCTA (10 nm)/EML (20 nm)/TmPyPB (50 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm)] とした。



Scheme 1. MesCzBN の合成

【結果と考察】熱特性評価の結果、 $T_{ds}=497^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g=268^{\circ}\text{C}$ と高い熱安定性を示した。光学特性評価の結果、トルエン希薄溶液中、発光ピーク波長は 486 nm、PLQY = 86%、FWHM = 24 nm であった。一方、ホスト材料 mCP に 1 wt% ドープした固体薄膜は、発光ピーク波長 488 nm、PLQY = 100%、FWHM = 26 nm であった。また、比較的高濃度の 8 wt% でも PLQY = 81% を示したことから、外縁部の 4 つの嵩高い Mes 基によって ACQ が抑制されたと考えられる。蒸着型有機 EL に応用したところ、カルバゾール誘導体ホスト材料 CBP に 3 wt% ドープした素子では、最大外部量子効率 30% 超を示した。詳細は当日報告する。

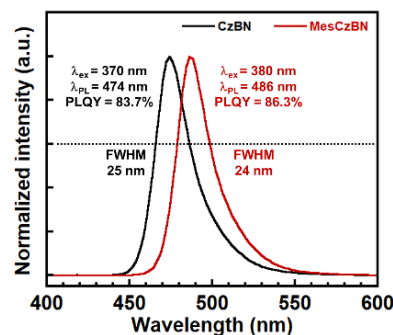


Figure 2. 希薄溶液の PL スペクトル

【参考文献】1) T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777. 2) G. Liu, H. Sasabe, K. Kumada, A. Matsunaga, H. Katagiri, J. Kido, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 8308.

【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 (基盤研究 B 20H02807, 23H02032) の助成を受けたものです。

Investigation on Photophysical Properties of 1,3,2,4-Diazadiboretidine

OPERA, Kyushu Univ.¹, ASMat, Tokyo Tech.², CLS, Tokyo Tech.³, I²CNER, Kyushu Univ.⁴°(B4) Hyunje Jung¹, Youichi Tsuchiya¹, Keito Mizukoshi¹, Yoshiaki Shoji^{2,3}, Takanori Fukushima^{2,3}, and Chihaya Adachi^{1,4}

E-mail: j-hyunje@opera.kyushu-u.ac.jp

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials have been actively studied as core components for the next generation of organic light-emitting diodes (OLEDs). Owing to their small energy gap (ΔE_{ST}) between the lowest singlet (S_1) and triplet excited states (T_1), TADF materials can achieve 100 % internal efficiency.^[1] Recently, several molecules containing inverted S_1 and T_1 configurations (InvE_{ST} materials) also showed thermally deactivated delayed fluorescence.^[2,3] However, it should be noted that InvE_{ST} can also be explained by another model in some cases with a very small ΔE_{ST} .^[4]

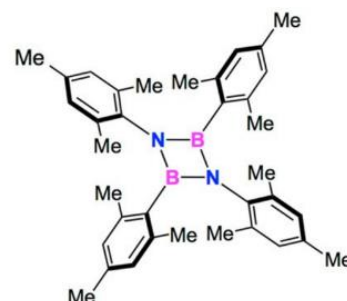


Fig. 1. Chemical structure of DADBT.

In 2021, Shoji and coworkers presented 1,3,2,4-diazadiboretidine (DADBT) (**Fig. 1**) as a room-temperature phosphorescence (RTP) material.^[5] We found that the calculation results, considering a doubly excited configuration, suggest DADBT is an InvE_{ST} material. Therefore, a more precise investigation is required to reveal the emission mechanism of DADBT.

Because DADBT has a photoluminescence quantum yield (PLQY) lower than 15%, it is crucial to consider both extreme conditions of which nonradiative decay from S_1 is 0 ($k_{nr}^S = 0$) and from T_1 is 0 ($k_{nr}^T = 0$).^[6] Based on the three-state kinetic analysis, we found that the radiative decay from the triplet excited state (k_r^T) of DADBT was larger than that of reported RTP materials with similar magnitudes of spin-orbit coupling when assuming k_r^T is temperature independent. Therefore, it is more reasonable to consider DADBT as a TADF material rather than an RTP material.

Based on the three-state photophysical kinetic analysis under both extreme conditions, DADBT was suggested as an InvE_{ST} material with a smaller intersystem crossing (ISC) rate than a reverse-ISC rate. Therefore, we apply comprehensive kinetic analysis using a dynamic four-state model at both extreme conditions (**Figs. 2-a and 2-b**) and discuss the detailed emission mechanisms of DADBT.

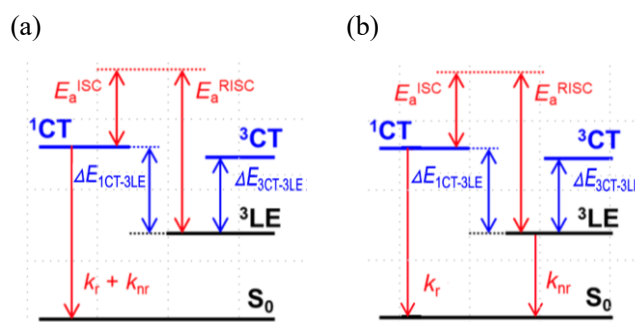


Fig. 2. Dynamic four-state model at limited conditions of (a) $k_{nr}^T = 0$ and (b) $k_{nr}^S = 0$

References: [1] H. Uoyama, et al., *Nature*, **2012**, 492, 236. [2] N. Aizawa et al., *Nature*, **2022**, 609, 502. [3] Y. Tsuchiya, et al., *Faraday Discuss.*, **2024**, 250, 233. [4] Y. Tsuchiya, et al., *ChemRxiv*, **2023**; doi:10.26434/chemrxiv-2023-02jq. [5] Y. Shoji, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 133, 21989. [6] Y. Tsuchiya, et al., *J. Phys. Chem. A.*, **2021**, 125, 8074.

同一平面上で HOMO と LUMO が重ならない分子設計

Molecular Design for Non-Overlapped HOMO and LUMO in a Same Molecular Plane

理研 CEMS 夫 勇進

RIKEN CEMS Yong-Jin Pu

E-mail: yongjin.pu@riken.jp

アザフェナレン骨格を有する分子(図1での Cz12 等)では負の ΔE_{ST} が報告されている[1]。HOMO と LUMO が互いに重ならないような配置により、励起状態において HOMO 上の電子と LUMO 上の電子との交換相互作用をゼロに近づける一方で、多電子励起(主に二電子励起)の寄与により、励起一重項状態だけが安定化し、励起一重項と励起三重項のエネルギー的な逆転が起きていると考えられている。したがって負の ΔE_{ST} のためには、HOMO/LUMO 分離と多電子励起性を同時に満たす分子設計が必要である。

本研究では、負の ΔE_{ST} の前提条件となる HOMO/LUMO 分離に着目し、同一平面上で HOMO と LUMO が重ならない分子設計を量子化学計算により検討した。DABNA 類似の BN 分子では、ホウ素と窒素の異なる誘起効果により、HOMO と LUMO の分離を実現している[2]。一方で、シクラジン分子 Cz12 では、分子周囲の 12 個の炭素上において、HOMO と LUMO が 1 炭素置きに交互に配置されているため、HOMO と LUMO が重なり合わない。共役の拡張によりさらなる HOMO/LUMO 分離が期待できるため、シクラジン骨格の拡張を検討した。一電子励起配置での配置間相互作用(Configuration Interaction Single, CIS)法により求めた ΔE_{ST} から、HOMO/LUMO の重なりによる交換相互作用を比較した[3]。DFT B3LYP/cc-pVDZ により最適化した構造を用いた。分子周囲を 4π 電子ずつ拡張するに連れて ΔE_{ST} は減少し、Cz24 において最も小さい値を示した(図1, 表1)。アザフェナレン類似誘導体では、母骨格であるヘプタジンやシクラジンを修飾・拡張すると、ほとんどの場合において HOMO/LUMO の重なりは増加するが、これら分子は逆に小さくできる例である。電子相関を考慮した EOM-CCSD 法では、全ての分子において負の ΔE_{ST} を示し、拡張 Cz24 では Cz12 に比べ 38 meV さらに負の値を示した。分子軌道の対称性との関連についても議論する。

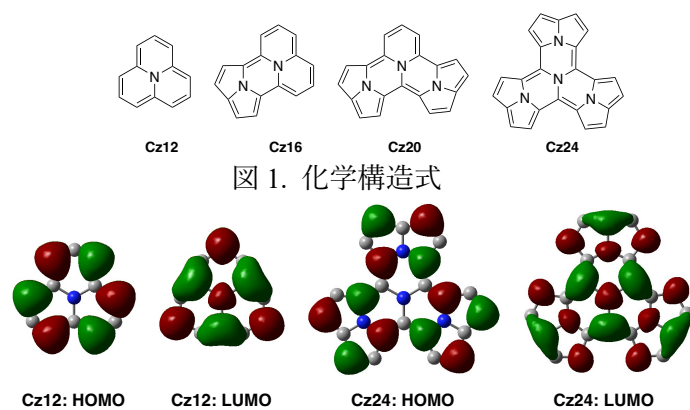


表 1. ΔE_{ST} (計算値, eV)

	TD-DFT ¹⁾	CIS ²⁾	EOM-CCSD ³⁾
Hz	0.216	0.371	-0.178
Cz12	0.198	0.315	-0.101
Cz16	0.159	0.275	-0.112
Cz20	0.136	0.261	-0.092
Cz24	0.096	0.229	-0.139

1) B3LYP/cc-pVDZ.

2) 6-311+G(d,p). 3) cc-pVDZ

[1] Leupin et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6068; Ehrmaier et al., *J. Phys. Chem. A* **2019**, 123, 8099;

Aizawa et al., *Nature* **2022**, 609, 502; Wilson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 15688.

[2] Hatakeyama et al., *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777.

[3] Sandoval-Salinas et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, 25, 26417.

変位電流評価法を用いた青色有機発光ダイオードのキャリア挙動の観測

Observation of carrier behavior of blue organic light-emitting diodes using displacement current measurement

群馬大院理工¹, [○](M1)小池 遼¹, 鈴木 孝明¹, 田中 有弥¹

Grad. Sch. Sci. Tech., Gunma Univ.¹, [○]Ryo Koike¹, Takaaki Suzuki¹, Yuya Tanaka¹

E-mail: t241b037@gunma-u.ac.jp

【はじめに】 青色有機発光ダイオード (OLEDs) では, 2つの三重項励起子が融合して生成された1つの一重項励起子が蛍光発光する三重項-三重項蛍光 (TTF) が一般的に利用されている[1]. しかし発光効率や安定性は高くはなく, 今後高性能な青色 OLED を実現するためには動作機構を深く理解する必要がある. そこで我々は DPVBi [2] を発光層とした青色 OLED に対して変位電流評価法 (DCM) を適用し, 素子内部の電荷の挙動を評価した. その結果, 実電流が流れ始める電圧以下で, 電子とホールが発光層付近で蓄積していることが明らかとなったので報告する.

【実験内容】 DCM では素子に三角波電圧 (V) を印加したときの応答電流 (I) を計測する. 定常状態では $I = C dV/dt$ と容量 (C) に比例した電流が流れるため, C の値から電荷の蓄積位置を評価できる. 作製した OLED は発光層の膜厚 (d) が異なる2種類であり, 構造は ITO/HAT-CN (10 nm)/TAPC (100 nm)/mCP (10 nm)/DPVBi ($d = 30$ or 60 nm)/DPEPO (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) である (Fig. 1(a)). 空乏状態と mCP/DPVBi/DPEPO の C (C_{dep}, C_{acc}) は, $d = 30$ nm の場合はそれぞれ約 0.6 nF, 2.1 nF, $d = 60$ nm ではそれぞれ約 0.5 nF, 1.3 nF である. DCM の dV/dt は 133 V/s とした.

【結果】 Fig. 1(b)に縦軸を C , 横軸を V とした DCM 波形を示す. まず順方向掃引 ($dV/dt > 0$) の 0 V 付近において, 両種類の素子も C は大まかに C_{dep} と一致しており, それぞれ空乏状態であることがわかる. さらに電圧を増やすと, $d = 60$ nm の素子では C が約 1.8 V から上昇し, 2.3 V 付近でほぼ一定となった. この時の C の値は約 1.3 nF で C_{acc} とほぼ一致している. また $d = 30$ nm の素子において, C_{acc} の値は約 2.1 nF に増加し, こちらも同様に C_{acc} と一致する. 以上の結果は, Fig. 1(a)に示すように注入したホールが TAPC/mCP 界面に, 電子が DPEPO/Alq₃ 界面に蓄積していることを示唆している. また Fig. 1(c)に示したエネルギーダイアグラムを見てみると[3-6], TAPC/mCP 間にはホールに対して約 0.5 eV の, DPEPO/Alq₃ 界面には電子に対して約 0.6 eV のエネルギー障壁があることがわかる. このため注入したホールと電子はこの障壁によって蓄積していると考えられる. また逆方向掃引 ($dV/dt < 0$) では電荷の放出が二段階 (図中の A, B) で生じていることが分かった. 講演では発光特性とあわせてより詳細に電荷の挙動を議論する.

【謝辞】 本研究の一部は JSPS 科研費 (24K01565, 23K04877, 22H01929), JSTA-STEP (JPMJTR22R5), NEDO (23200856-0), 群馬大学重点支援プロジェクトの支援を受けたものである.

【参考文献】 [1] J.-H. Lee, et al., J. Mater. Chem. C, 20 (2019). [2] H. Kuma, et al., Sci. Technol. Adv. Mater. 15, 034201 (2014). [3] K. Masui, et al., Org. Electron. 14, 11, 2721 (2013). [4] S.-C. Dong, et al., Org. Electron. 42, 379 (2017). [5] S. Liu et al., Opt. Commun. 419, 13 (2018). [6] D.H. Ahn et al., Org. Electron. 59, 39 (2018).

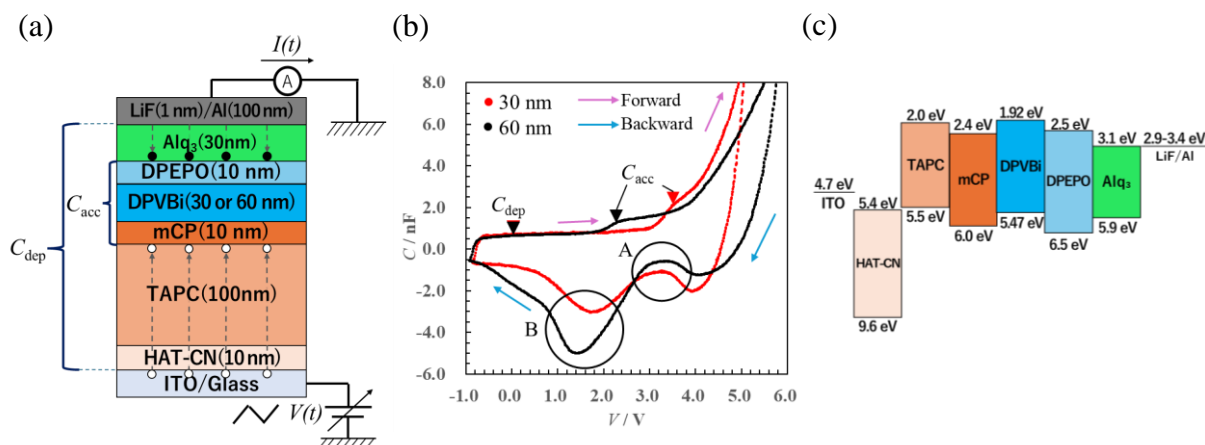


Fig.1(a) Structure of the Blue-OLED and DCM setup. (b) DCM curves. (c) Energy diagram.

PVCz: α -NPD 分子分散型ハイブリッド有機ELの光学解析Optical analysis of PVK : α -NPD molecular dispersion-type hybrid OLEDs

金沢工業大学 電気電子工学専攻, ○石川 幸輝, 石山 湧斗, 三上 明義

Kanazawa Institute of Tech., °Koki Ishikawa, Yuto Ishiyama, Akiyoshi Mikami

E-mail: c6401300@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 440nm 付近、半値幅 40nm 程度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・発光過程および量子収率などの光学特性を測定・評価し、高い発光効率の原因について考察した。

【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, 続いて α -NPD を分散させた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 発光層, Bu-PBD 電子輸送層, LiF, Al 電極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。また、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ソフトウェアを用いた。

【結果・考察】素子の外部量子効率(EQE)、パワー効率および発光閾値電圧 V_{th} について、高分子系 PVCz 膜中の α -NPD 濃度依存性を図 2 に示す。EQE 値は PVCz/ α -NPD 積層構成の導入により、6%に達するが、更に、PVCz 中に α -NPD を濃度 10wt.%添加した際に最大値 6.5%を示す。これは PVCz 層を除いた α -NPD 低分子系素子の EQE 値 4.0 %と比べて約 1.6 倍高く、PVCz: α -NPD 層の挿入による電子ブロック効果、キャリアバランスの改善の他、光学解析の結果により、高分層に形成した α -NPD 分子の水平配向度の増大に起因する²⁾。更に本研究では、PVCz: α -NPD 分散層の有無による α -NPD 量子収率への影響を調べるため、励起・発光スペクトルおよび量子収率を測定した結果を図 3 に示す。 α -NPD 単膜の量子収率は励起波長(280~380nm)に依存せず、約 30%であるのに対し²⁾、PVCz: α -NPD 分散層/ α -NPD 積層構成では励起波長 290nm 付近において 60%を超える量子収率を示した。同励起波長は PVCz の HOMO-LUMO 準位間エネルギー差(4.4eV)に相当することから、PVCz から α -NPD へのエネルギー移動あるいはキャリア移動に基づく新たな励起・発光過程が生じたものと推察される。以上の結果より、 α -NPD 青色発光の高い EQE 値(>6%)は、水平分子配向に基づく高い光取り出し効率に加えて、分子分散膜との積層化による α -NPD 量子収率の増大に起因するものと考えられる。

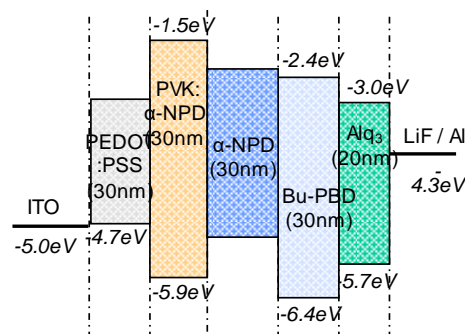
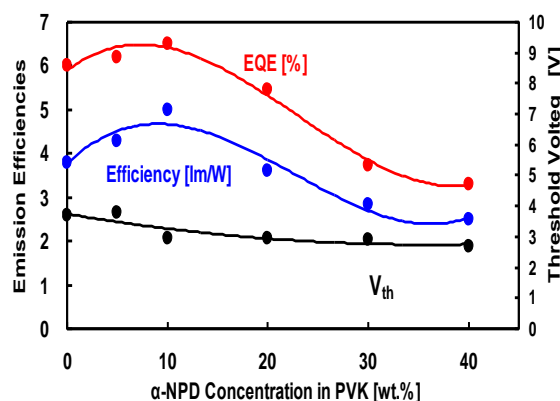
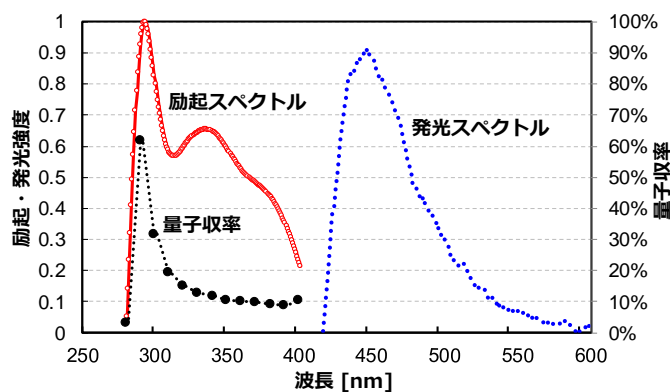


図 1 素子構造とエネルギー準位

図 2 分子分散型 OLEDs の外部量子効率, パワー効率、発光閾値電圧の α -NPD 濃度依存性図 3 PVCz : α -NPD/ α -NPD 積層膜の励起・発光スペクトルおよび量子収率

[1] A.Mikami, T.Koshiyama, T.Tsubokawa, Int. Disp. Workshops'04, Niigata, p.1297 (2004).

[2] 石山湧斗、他 第 84 回応用物理学会 秋季学術講演会, 23a-A401-1 (2023).

MoO₃ 堆積による有機整流素子の作製

Fabrication of organic rectification devices by MoO₃ deposition

○松本 峻誠¹, 惟村 直輝¹, 幡野 貴太¹, 親松 謙臣¹, 小野島 紀夫¹ (1 山梨大)

○Ryosei Matsumoto¹, Naoki Koremura¹, Kanta Hatano¹, Kenshin Oyamatsu¹,

and Norio Onojima¹ (1 Univ. of Yamanashi)

E-mail: g23te025@yamanashi.ac.jp

【はじめに】我々はこれまでに、高価な貴金属(Au 等)ではない非貴金属電極(Al や Cu)を用いて OFET の作製を行い、電極下部に MoO₃ を堆積させることで Au 電極と同等の良好なトランジスタ特性が得られることを報告している[1]. これは, Mo 原子の酸化状態により連続的に分布したエネルギー準位が形成されて伝導パスとなることで特性が得られたと考えられる[2]. そこで, 陽極下部のみに MoO₃ を堆積することで陽極のみからキャリア注入を可能にする有機整流素子の作製を行った. 素子構造およびエネルギーダイアグラムを Fig. 1, Fig. 2 にそれぞれ示す. 今回, MoO₃ 有無における整流性への影響を調査したので報告する.

【実験】スピコート法(1500 rpm, 60 sec)を用いて FTO/Glass 基板上に P3HT 単層を成膜した. 次に, 真空蒸着法により MoO₃(5 nm)を堆積させた後, 上部電極として Al(50 nm)を堆積させて素子を作製した.

【結果】作製した素子の I - V 特性を Fig. 3 に示す. この結果より, 陽極下部に MoO₃ を堆積させた素子では整流性が確認された. 一方, 陽極下部に MoO₃ を堆積していない素子では整流性は確認されなかった. これは, 陽極下部に MoO₃ を堆積した場合, Al から P3HT の HOMO 準位への伝導パスが形成されて, 順方向電圧を印加すると電流が流れやすくなったためと考えられる.

【謝辞】本研究の一部は科学研究費補助金(JP22K4215)および池谷科学技術振興財団の助成を受けて行われた.

【参考文献】[1] 溝口ら, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-PA04-12 (2023).

[2] 惟村ら, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-D903-8(2023).



Fig. 1 素子構造

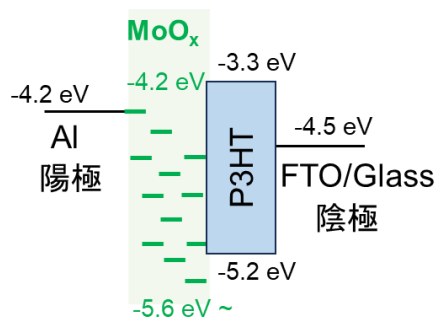


Fig. 2 エネルギーダイアグラム

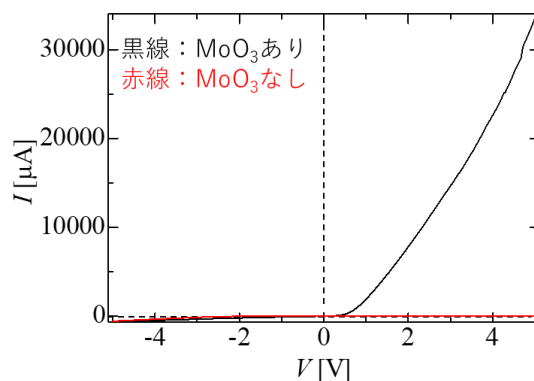


Fig. 3 作製した素子の I - V 特性

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

[18a-B6-1~10] 12.4 有機EL・トランジスタ

[18a-B6-1]

層状有機半導体pTol-BTNT-C_n系の位置異性体効果による極性／反極性型配列の制御○井上 悟¹、東野 寿樹²、二階堂 圭¹、大野 亮汰¹、都築 誠二¹、堀内 佐智雄²、長谷川 達生¹ (1.東大院工、2.産総研)

[18a-B6-2]

n型有機半導体ペリレンジイミドにおけるπスタック型配列構造の安定性

○(D)大野 亮汰¹、都築 誠二¹、井上 悟¹、長谷川 達生¹ (1.東大院工)

[18a-B6-3]

極性の異なる含フッ素置換基を有するn型有機半導体の塗布型単結晶トランジスタ特性

○熊谷 翔平¹、小熊 威²、渡辺 豪^{3,4}、竹谷 純一^{2,5}、岡本 敏宏^{1,5} (1.東工大物質理工、2.東大院新領域、3.北里大未来工、4.神奈川県産総研、5.JST CREST)

[18a-B6-4]

ビチアゾールジオン骨格を有する半導体ポリマーの物性と電荷輸送性

○三木江 翼¹、土井 修平¹、石井 宏幸²、尾坂 格¹ (1.広大院先進理工、2.筑波大数物)

[18a-B6-5]

アセンのメチルチオ化と結晶構造制御：herringboneからπ-stack系へ

○Bulgarevich Dmitrievich Kirill¹、Shin Jisoo²、金澤 輝石³、瀧宮 和男^{1,2,3} (1.理研、2.東北大AIMR、3.東北大)

[18a-B6-6]

等方的なレンガ塀結晶構造を基盤とした非対称置換n型有機半導体の開発と塗布型単結晶トランジスタ

○熊谷 翔平¹、小澤 悠馬¹、岡本 敏宏^{1,2} (1.東工大物質理工、2.JST CREST)

[18a-B6-7]

分子混合効果による層状有機半導体の極性結晶構造の発現と制御

○黒田 清太¹、二階堂 圭¹、正力 健太郎¹、高橋 陽太郎^{1,2}、井上 悟¹、長谷川 達生¹ (1.東大院工、2.理研 CEMS)

[18a-B6-8]

SiO₂表面のプラズマ窒化処理によるチャネル層形成効率の向上○後藤 直樹¹、富士谷 大生¹、岩崎 好孝¹、上野 智雄¹ (1.農工大院工)

[18a-B6-9]

無機ポリマー絶縁膜を有するカーボンナノチューブ薄膜トランジスタの作製と評価

○(M1)黒宮 英斗¹、内山 晴貴¹、松永 正広²、荒井 俊人³、片浦 弘道⁴、大野 雄高^{1,2} (1.名大工、2.名大未来研、3.物質・材料研究機構、4.産総研)

[18a-B6-10]

高誘電率ポリマー誘電体の大気コーティングによる有機薄膜トランジスタの低電圧動作

○栗原 一徳¹、佐藤 高史²、武居 淳¹、吉田 学¹、日下 靖之¹ (1.産総研、2.京大)

層状有機半導体 $p\text{Tol-BTNT-C}_n$ 系の位置異性体効果による 極性／反極性型配列の制御

Control of Polar/antipolar Molecular Arrangements by Regioisomeric Effects of $p\text{Tol-BTNT-C}_n$

東大院工¹, 産総研², [○]井上 悟¹, 東野 寿樹², 二階堂 圭¹, 大野 亮汰¹, 都築 誠二¹,
堀内 佐智雄², 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, AIST²,

[○]Satoru Inoue¹, Toshiki Higashino², Kiyoshi Nikaido¹, Ryota Ono¹, Seiji Tsuzuki¹,

Sachio Horiuchi², Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: satoru.inoue@ap.t.u-tokyo.ac.jp

有機薄膜トランジスタ (TFT) の性能は、半導体分子の配列構造によりほぼ決定づけられる。このため材料・デバイスの高度化には、分子構造と結晶構造の相関の理解が不可欠である。我々はこれまで、チエノアセン系 π 電子骨格とアルキル鎖を連結した非対称な棒状半導体分子系において、骨格と鎖の層状性の相乗的な作用により著しく高い層状結晶性が得られることに着目し、これを基軸とする新規材料開拓を進めてきた[1]。そこでは、非対称棒状分子が横繋がりにより2次元ヘリンボーン (HB) 型配列した極性単分子層が基本単位となる。特に最近、分子末端の置換基修飾等により分子層間の相互作用を抑制すると、様々な極性型積層様式が発現することが明らかになりつつある。実際、末端をメチル置換した $p\text{Tol-BTNT-C}_n$ では、極性分子層が *head-to-tail* 型に積層し層間方向の極性構造が得られる[2]。また骨格にベンゾチエノナフトチオフェン (BTNT) を用いた Ph-BTNT-C_n では、分子層内で極性を示す構造が得られている[3]。今回、これら2つの特徴を取り込んだ $p\text{Tol-BTNT-C}_n$ 系を開発し、層内／層間方向の極性／反極性が、置換基の置換位置により同時に切り替わる層状結晶が得られることを見出した。本講演では、これら極性型／反極性型構造が発現する起源と、単結晶 TFT 特性との相関について報告する。

Fig.(a)に示すように、BTNT 骨格には棒状分子性を維持し得る2系統の置換位置が存在する[4]。今回、デシル(-C₁₀)基と分子層間の相互作用の抑制に有効なパラトリル(*pTol*)基を各置換位置に非対称に配置した異性体(Syn 体, Anti 体)を合成し、それぞれ単結晶 X 線構造解析を行った。結果、Anti 体結晶の空間群は $P2_1/c$ となり、反転中心を持った反極性型層状構造 (*b*-LHB 構造)を形成することがわかった。これに対し、Syn 体結晶の空間群は Cc となり、反転中心が無く、かつ層内／層間方向のいずれも極性が残る極性型層状構造が得られることがわかった。講演では、これら極性／反極性型配列構造様式の発現の起源を、分子層間の相互作用計算結果をもとに議論する。

[1] 長谷川・井上、応用物理 **2022**, *91*, 613. [2] S. Inoue *et al.*, *Adv. Sci.*, **2024**, *11*, 2308270. [3] 井上ら, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24a-22B-2 [4] S. Inoue. *et al. Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5050.

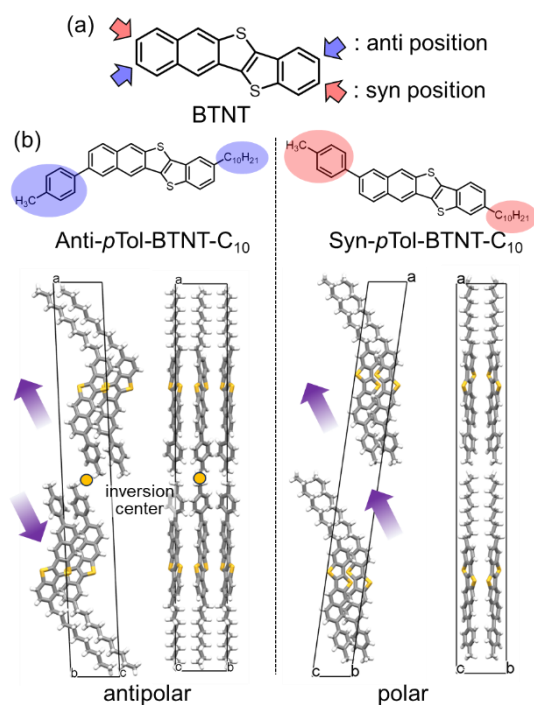


Fig. (a) Substitution position of BTNT core. (b) Chemical structures of $p\text{Tol-BTNT-C}_{10}$ and their crystal packings.

n 型有機半導体ペリレンジイミドにおける π スタック型配列構造の安定性

Stability of π -stack-type molecular packing in n -type organic semiconductor, perylene-diimide.

東大院工¹ [○](D)大野 亮汰¹, 都築 誠二¹, 井上 悟¹, 長谷川 達生¹

Univ. of Tokyo¹, [○]Ryota Ono¹, Seiji Tsuzuki¹, Satoru Inoue¹, Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: ono-ryota628496@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

有機半導体ではこれまで、移動度が $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超える高性能な p 型材料が多数開発されてきた[1,2]が、今後の発展には n 型材料の高性能化が不可欠である。有機半導体の輸送特性は分子配列／結晶構造によりほぼ規定され、それらは π 電子骨格や置換基の種類・形状に依存して大きく変化する。そこで n 型半導体の高性能化に最適な半導体骨格と置換基の組み合わせを計算科学的に探索するための第一歩として、前回我々は、 n 型の基本 π 電子骨格を与えるペリレン分子について、これらが取り得るヘリンボーン (HB) 構造とサンドイッチ HB 構造の安定性の比較とその起源につ

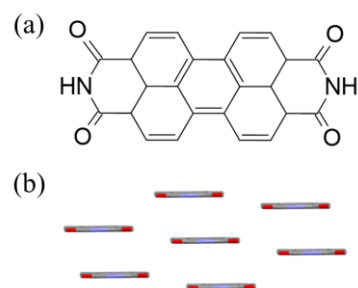


Fig. 1 (a) PDI molecule
(b) π -stack arrangement

いて報告した[3]。今回、優れた n 型有機半導体を与えるペリレンジイミド (PDI) 分子 (図 1) について、特に PDI 誘導体で多く確認される π スタック型配列[4]の安定性の起源について調べたので報告する。

安定配列の決定と安定化機構の解析は、分子配列変数に対するポテンシャルマッピングと、構造化学的な観点にもとづく解析が有効である。特に層状有機半導体に特有な高い結晶対称性と層状性のもとで分子配置変数を集約・分類することにより、各変数を段階的に最適化することで効率的に分子配置のポテンシャルマップを解析可能となる[5]。まず PDI 半導体骨格について π スタック型の分子配列を仮定し、図 2 に示すように、まず積層する分子ペアと面内の分子ペアをそれぞれ独立に最適化し、その結果として得られる層内秩序を初期構造として、分子層構造 (隣接分子数=6) を最適化する、2 段階プロセスにより安定構造を決定した。また最適化で得られるポテンシャルマップに対して Symmetry Adapted Perturbation Theory (SAPT) 計算を用いて分子間相互作用の内訳を高精度に計算し、その起源解明に用いた。これらをもとに、得られた局所安定構造における安定性の起源について議論を行う。

[1] 長谷川・井上、応用物理 **2022**, 91, 613. [2] T. Okamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 9083 [3] 大野等, 2024 年春季応用物理学会 24a-22B-3 [4] T. Okamoto et al., *Sci. Adv.*, **2020**, 6, eaaz0632 [5] 大野等, 2023 年秋季応用物理学会 22a-D903-7

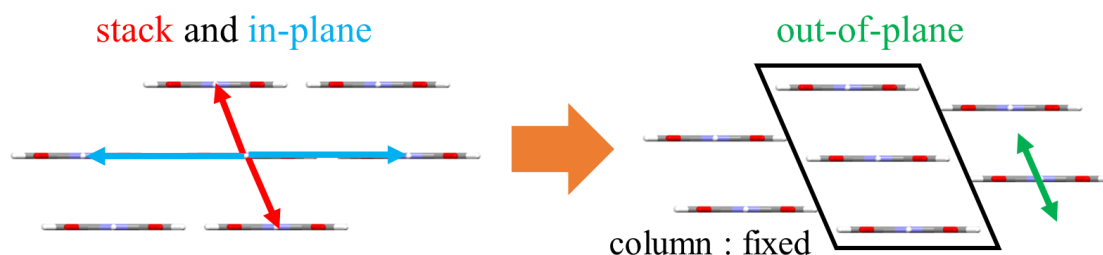


Fig. 2 Stepwise optimization of π -stack arrangement

極性の異なる含フッ素置換基を有する n 型有機半導体の 塗布型単結晶トランジスタ特性

Single Crystal Transistor Properties of n-Type Organic Semiconductors Bearing Fluorinated Substituents with Various Polarity

東工大物質理工¹, 東大院新領域², 北里大未来工³, 神奈川県産総研⁴, JST CREST⁵

○熊谷 翔平¹, 小熊 威², 渡辺 豪^{3,4}, 竹谷 純一^{2,5}, 岡本 敏宏^{1,5}

Tokyo Tech.¹, The Univ. of Tokyo.², Kitasato Univ.³, KISTEC⁴, CREST, JST⁵

○Shohei Kumagai¹, Takeru Koguma², Go Watanabe^{3,4}, Jun Takeya^{2,5}, Toshihiro Okamoto^{1,5}

E-mail: kumagai.s.am@m.titech.ac.jp

有機半導体は、塗布可能な半導体材料としての期待から、材料開発が盛んにおこなわれている。そのような有機半導体の典型的な分子設計として、電荷輸送を担うパイ電子系骨格と、可溶性を担保する長鎖アルキル基などの絶縁性置換基との組み合わせが広く用いられる。特に、塗布法で製膜可能な単結晶は、高性能薄膜トランジスタへの応用が進められている。これまで、当該研究分野は、とりわけ先述した長鎖アルキル基やフェニル基などの無極性・低極性置換基を有する p 型有機半導体により発展してきた。一方で、n 型有機半導体の場合は電子受容性を高める目的で、電子不足なパイ電子系骨格の設計のほか、電気陰性度の大きいフッ素などの置換基を導入することでも電子受容性の向上が図られる^[1]。電気陰性なフッ素は水素結合のアクセプターとなったりダイポールを誘起したりする性質を持つため、含フッ素置換基は集合体構造の形成や物性に大きく影響しうるにも関わらず、含フッ素置換基の性質が n 型有機半導体の集合体構造や電子輸送特性に与える影響について系統的理解はなされていない。本研究では、フッ素置換位置の異なるフェネチル基に着目し、同形の結晶構造を持つ n 型有機半導体の単結晶トランジスタ特性を系統的に調べたので、発表する。

塗布法による単結晶製膜が可能な高移動度 n 型有機半導体 PhC₂-BQQDI^[2]をモデルとし、フェニル基を 1 箇所フッ素置換した新規化合物 *o*-, *m*-および *p*-FPhC₂-BQQDI を合成した (Fig.1a)。単結晶 X 線構造解析の結果、3 種の FPhC₂-BQQDI 類縁体は PhC₂-BQQDI とよく似たブリックワーク型結晶構造を有する

ことがわかり、さらに同等のトランスファー積分が推定された。しかし、塗布型単結晶トランジスタ評価を実施したところ、いずれも n 型トランジスタ動作を示す一方で、移動度 [単位: cm²/Vs] は *p* 体 (2.1) > *m* 体 (0.8) > *o* 体 (0.4) の置換位置依存性を示した。分子動力学シミュレーションにより、移動度の違いが置換基の分子間相互作用に伴うダイナミックディスオーダーに起因することがわかった。さらに、置換位置に依存した明確な閾値電圧シフトが観測された (Fig.1b)。結晶中のフッ素基の配向から、置換基由来の局所的なダイポールが結晶表面で一様に配向したことで半導体/ゲート絶縁層界面に分極を生じ、閾値電圧を変調したと考えられる。

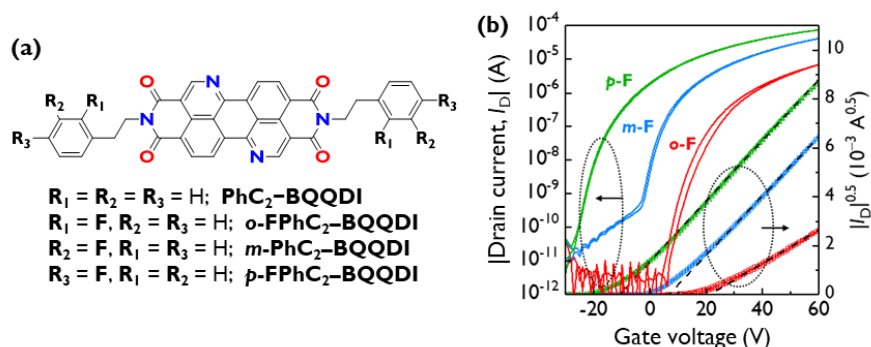


Fig. 1. (a) Molecular structures in this work. (b) Transfer curves of the single crystal transistor based on FPhC₂-BQQDI analogues.

を。分子動力学シミュレーションにより、移動度の違いが置換基の分子間相互作用に伴うダイナミックディスオーダーに起因することがわかった。さらに、置換位置に依存した明確な閾値電圧シフトが観測された (Fig.1b)。結晶中のフッ素基の配向から、置換基由来の局所的なダイポールが結晶表面で一様に配向したことで半導体/ゲート絶縁層界面に分極を生じ、閾値電圧を変調したと考えられる。

[1] T. J. Marks *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 501. [2] T. Okamoto *et al.*, *Sci. Adv.*, 2020, **6**, eaaz0632.

ビチアゾールジオン骨格を有する半導体ポリマーの物性と電荷輸送性

Charge transport property of π -conjugated polymers based on bithiazolodione

広大院先進理工¹, 筑波大数物², [○]三木江 翼¹, 土井 修平¹, 石井 宏幸², 尾坂 格¹

Hiroshima Univ.¹, Univ. of Tsukuba², [○]Tsubasa Miki¹, Shuhei Doi¹, Hiroyuki Ishii², Itaru Osaka¹

E-mail: iosaka@hiroshima-u.ac.jp

【緒言】 電子求引性基としてケトンを含むチエノキノイド (TQ) は、深い分子軌道エネルギー準位を有し、隣接するチオフェン環と高い共平面性を示すことから、電子輸送性半導体ポリマーのビルディングユニットとして有用である[1]。当研究室で開発された TQ の一種であるビチオフェンジオン (BTD) を有するポリマー **PBTD4T** は、近赤外領域の吸収帯を持ち、アンビポーラーな電荷輸送特性を示す (Figure 1a)。しかし、**PBTD4T** においては、ポリマー主鎖中に BTD の *E* 体と *Z* 体が混在するため、主鎖の秩序性が低くなり、電荷輸送には不利であった[2]。一方、BTD に窒素原子を導入したビチアゾールジオン (BTzD) では、硫黄と窒素の分子内非結合性相互作用により、*Z* 体に比べて *E* 体の方がより安定であるため、*E* 体と *Z* 体の混在を抑制でき、主鎖の秩序性が高くなると考えられる (Figure 1b)。そこで本研究では、BTzD を有するポリマー **PBTzD4T** を合成し、物性および電荷輸送性について調査した。

【結果と考察】 量子計算により、*E* 体と *Z* 体のエネルギー差は、BTzD の方が BTD よりも大きく、BTzD では *E* 体の方が顕著に安定であることが示唆された (Figure 1, lower panel)。実際、BTzD を有するモノマーは、¹H-NMR 測定から *E* 体のみが生成することを確認した。サイクリックボルタンメトリーによりポリマーのエネルギー準位を評価したところ、**PBTzD4T** は **PBTD4T** に比べて

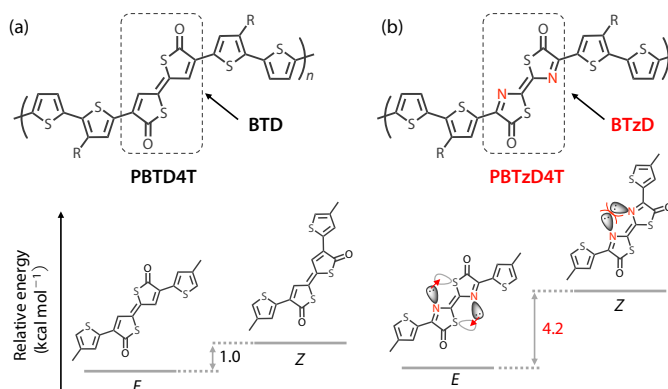


Figure 1. Chemical structures of (a) **PBTD4T** and (b) **PBTzD4T**. Energy differences between *E*- and *Z*-isomers of the models for the corresponding compounds.

LUMO 準位が大きく低下した。また、吸収スペクトルを測定したところ、**PBTzD4T** の吸収帯は **PBTD4T** に比べて大きく長波長化 (主鎖共役が拡張) することがわかった。これらの結果は、電子求引性のイミン窒素により BTzD の電子欠損性が BTD に比べて向上したこと起因すると考えられる。さらに、**PBTzD4T** を活性層としたトランジスタを作製したところ、単極性かつ $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える高い電子移動度を示した。本発表では、**PBTzD4T** の物性—薄膜構造—トランジスタ移動度の相関について議論する予定である。

【参考文献】 [1] *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7725. [2] *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 8183.

アセンのメチルチオ化と結晶構造制御：herringbone から π -stack 系へ

Methylthiolation and Crystal Structure Control of Acenes:

From Herringbone to π -Stacking-Related Structures理研¹, 東北大 AIMR², 東北大³ °Bulgarevich Kirill¹, Shin Jisoo², 金澤輝石³, 瀧宮和男^{1,2,3}RIKEN¹, AIMR Tohoku Univ.², Tohoku Univ.³°Kirill Bulgarevich¹, Jisoo Shin², Kiseki Kanazawa³, Kazuo Takimiya^{1,2,3}

E-mail: kirill.bulgarevich@riken.jp, takimiya@riken.jp,

有機半導体の電気的特性はその結晶構造(図 1a)における分子間の軌道重なりによって大きく左右される。アセンやヘテロアセン系において広く見られる herringbone 構造では、分子間の CH- π 相互作用により 2 次元的な電荷電動層が実現される。しかし分子間の軌道重なり自体は小さく、有機電界効果トランジスタ(OFET)における移動度は $1\text{--}10\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 程度であることが多い。これに対して分子間で π -stack が実現されている系: pitched π -stack 構造の rubrene や brickwork 構造の 1,3-bis((triisopropylsilyl)ethynyl)-5,7,12,14-tetraazapentacene(TIPS-TAP)等では $> 10\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ の超高移動度が実現される場合がある。我々は最近、位置選択的なメチルチオ化によって CH- π 相互作用を阻害することで π -stack 系の結晶構造(brickwork, 図 1b)を合理的に実現させ、1,3,6,8-tetrakis(methylthio)pyrene (MT-pyrene)および 1,3,8,10-tetrakis(methylthio)peropyrene (MT-peropyrene)が単結晶 OFET で超高移動度($> 30\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$)を示すことを報告した。[1]

我々は本研究で MT-pyrene と同様なメチルチオ化をベンゼン、ナフタレンおよびアントラセンに行い、いずれも結晶構造が brickwork に変化することを確認した(図 1c 左)。また、アントラセンとテトラセンにおいて効率的な π - π 重なりを実現することを目的とした位置(それぞれ 1,4,5,8 と 1,4,7,10 位)のメチルチオ化を行い、結晶構造が π -stack 系(pitched π -stack や dimeric pitched π -stack)に変化する事を確認した(図 1c 右)。[2]当日はこれらの化合物の構造-物性相関と、結晶構造において効率的な軌道重なりと 2 次元性の両方を実現する事の重要性について議論する。

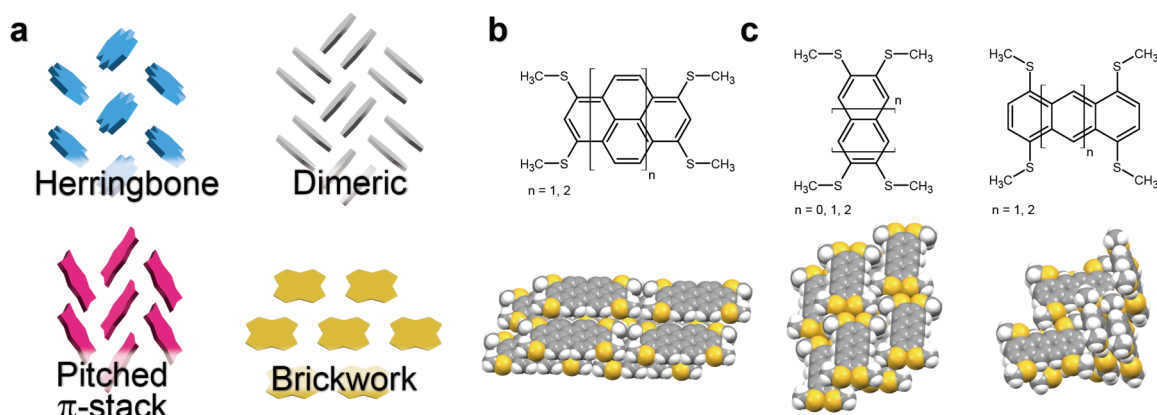


図 1. (a)結晶構造の種類。(b) MT-pyrene, MT-peropyrene と(c) MT-acene の分子構造と結晶構造(n=2)。

[1] K. Takimiya, K. Bulgarevich *et al.*, *Adv. Mater.* **33**, 2102914 (2021); K. Bulgarevich *et al.*, *Adv. Mater.* **35**, 2305548 (2023).[2] K. Kanazawa, K. Bulgarevich *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **23**, 8, 5941–5949 (2023).

【謝辞】本研究の一部はJSPS科研費 20K22421, 22K14293の助成を受けて行われたものである。

等方的なレンガ塀結晶構造を基盤とした非対称置換 n 型有機半導体の合成と塗布型単結晶トランジスタ

Synthesis and Solution-processed Single-crystal Transistor Properties of Asymmetrically Functionalized n-Type Organic Semiconductors Based on Balanced Brickwork Packing Motif

東工大物質理工¹, JST CREST² °熊谷 翔平¹, 小澤 悠馬¹, 岡本 敏宏^{1,2}

Tokyo Tech¹, JST-CREST², °Shohei Kumagai¹, Yuma Ozawa¹, Toshihiro Okamoto^{1,2}

E-mail: kumagai.s.am@m.titech.ac.jp

塗布法により単結晶薄膜を製膜可能な有機半導体は、薄膜トランジスタを主用途としたエレクトロニクス材料として盛んに研究されている。しかしながら、大面積塗布結晶化や 10 cm²/Vs 超の高移動度が実現されている p 型有機半導体に比べ、n 型有機半導体の開発は遅れており、有機 CMOS 集積回路への応用を見据え、同等の特性を有する n 型有機半導体の開発が求められる。近年我々は、対称置換シクロヘキシル BQQDI (Cy₆-BQQDI) が電荷輸送に有利な等方的なレンガ塀結晶構造をとることを報告した[1]。等方的なレンガ塀構造は限られた置換基でのみ観測される集合体構造であったが、最近、シクロヘキシル基の 4 位をメチル修飾した MeCy₆-BQQDI も同様の集合体構造をとることを見出した[2]。MeCy₆-BQQDI は約 4 cm²/Vs の高移動度を示し、Cy₆-BQQDI よりも溶解性・塗布製膜性に優れるものの、有機 CMOS 集積回路へ応用するにはさらに改善が必要である。本研究では、高移動度と塗布製膜性との両立を図る方策として、非対称な置換基導入に着目した。本発表では、シクロヘキシル基とメチルシクロヘキシル基を持つ新規 n 型有機半導体 Cy₆-BQQDI-Cy₆Me (Fig. 1) を合成し、塗布型単結晶トランジスタとしての性能を評価したので報告する。

Cy₆-BQQDI-MeCy₆ は、我々が最近報告した非対称置換 BQQDI の合成法に基づいて合成した[3]。塗布結晶化法により Cy₆-BQQDI-MeCy₆ の製膜を試みたところ、良質な単結晶薄膜の形成が確認された。興味深いことに、Cy₆-BQQDI-MeCy₆ の単結晶薄膜は、同条件で製膜した MeCy₆-BQQDI に比べて均一性に優れており、非対称置換によるわずかな分子構造の変化による塗布製膜性の著しい向上が示唆された。ボトムゲート・トップコンタクト型トランジスタを作製することで、Cy₆-BQQDI-MeCy₆ は大気下で n 型トランジスタ動作を示し、対称置換類縁体と同等の約 4 cm²/Vs の高移動度を示すことが明らかとなった。当日は、結晶構造や伝導計算の結果も併せて議論したい。

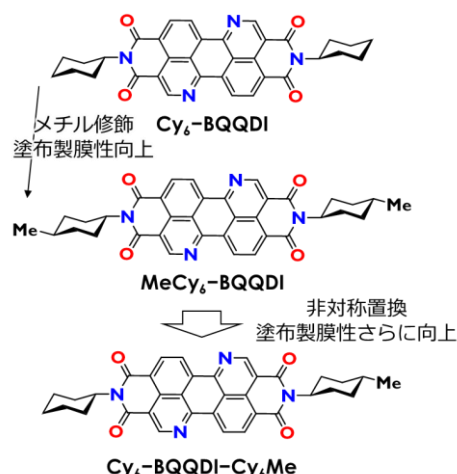


Fig. 1 本研究で対象とした n 型有機半導体.

[1] T. Okamoto *et al.*, *Commun. Chem.*, 2021, **4**, 155. [2] 熊谷ら, 第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 12a-N205-12. [3] T. Okamoto *et al.*, *Adv. Sci.*, 2023, **10**, 2207440.

分子混合効果による層状有機半導体の極性結晶構造の発現と制御

Emergence and Control of Polar Crystal Structures in Layered Organic Semiconductors by the Effect of Molecular Mixing

東大院工¹, 理研 CEMS², [○](M1)黒田 清太¹, (D)二階堂 圭¹, (D)正力 健太郎¹,
高橋 陽太郎^{1,2}, 井上 悟¹, 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, RIKEN CEMS², Seita Kuroda¹, [○]Kiyoshi Nikaido¹, Kentaro Shoriki¹,
Youtarou Takahashi^{1,2}, Satoru Inoue¹, Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: seita@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

パイ電子骨格をアルキル鎖等で非対称に置換した有機半導体分子の多くは、著しく高い層状結晶性を示し、溶液塗布による単結晶薄膜等の構築が可能である。最近これら層状有機半導体において、対称心を持たず、分子が全て同一方向に向き積層した極性結晶構造の発現が報告された[1]。このような極性有機半導体は、圧電効果・電気光学効果・バルク光起電力効果など、極性を活かした新たなデバイス機能の発現が期待できる。しかし、極性結晶構造を取る分子種はいまだ限られており、また高い極性を付与するための材料設計指針も明確ではない。今回、類似形状の高極性な分子を混合する手法[2]により、極性結晶構造の発現と制御が可能なことを見出したので報告する。

高極性な分子として、本研究では、最も典型的な Ph-BTBT-C₁₀ の Ph-基の 4 位、及び 3 位をフッ素置換した 4F-Ph-BTBT-C₁₀ と 3F-Ph-BTBT-C₁₀ を用いた。これらフッ素置換した分子と非置換の Ph-BTBT-C₁₀ を、それぞれ等モル比で混合した溶液を作製し(図 a)、ブレードコート法を用いて薄膜結晶を得た。これら薄膜に対し、斜入射及び垂直入射でレーザー光を照射した結果、いずれも SHG(第二高調波発生)を観測し、面直および面内方向に分極を持つ極性結晶構造であることが分かった。また垂直入射においてレーザー偏光を回転させ(図 b)、SHG 強度の入射/出射偏光角依存性をプロットしたところ(図 c)、フッ素置換位置の違いにより異なる信号パターンが見られた。講演では各混合系の結晶構造と、二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の異方性の関係について議論する。

[1] S. Inoue *et al.*, *Adv. Sci.* **11**, 2308270 (2024).

[2] K. Nikaido *et al.*, *Adv. Mater. Interf.* **9**, 2201789 (2022).

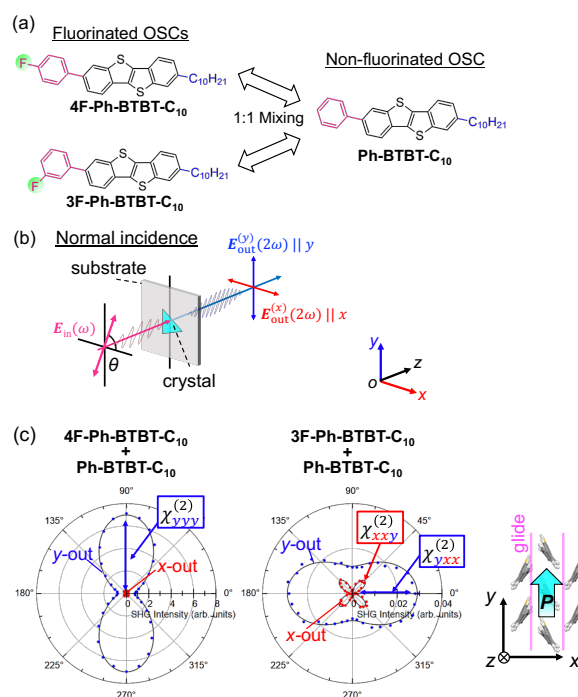


Fig. (a) Chemical structure of fluorinated and non-fluorinated OSCs used in this study. (b) Schematic of polarized SHG measurements at normal incidence of light. (c) Polar plots of observed SHG intensity.

SiO₂表面のプラズマ窒化処理によるチャネル層形成効率の向上

Improvement of channel layer formation efficiency by plasma nitridation of SiO₂ surface

東京農工大学大学院¹, [○](M2)後藤 直樹¹, (M1)富士谷 大生¹, 岩崎 好孝¹, 上野 智雄¹

Tokyo univ. of Agri & Tech¹, [°]Naoki Goto¹, Taiki Fujitani¹, Yoshitaka Iwazaki¹, Tomo Ueno¹

E-mail: s233898v@st.go.tuat.ac.jp

1. 緒言

有機半導体は無機半導体に比べ、軽さ、可溶性、柔軟性に優れているという利点がある。しかしながら、無機材料より移動度が一般的に低く、これによりデバイスの駆動電圧が大きくなるという欠点が存在する。有機半導体材料として代表的なペンタセンを用いた有機薄膜トランジスタ(OTFT)はホール駆動が一般的であり、トップコンタクトボトムゲート構造のOTFTの場合、その性能にはチャネル層となるペンタセン/絶縁膜界面のホールの蓄積が重要となってくる。我々は現在、OTFTのMOS構造に着目したチャネル層のホールの蓄積に関する研究を行っている。これまでの高周波C-V測定の結果より、ペンタセンの膜厚100 nmでホールは界面まで到達せず、膜厚を10 nmに薄くしても界面までは到達しないことがわかっている⁽¹⁾。また、ペンタセン膜中の欠陥を改善するためにアニール処理を施した実験でも結果は同様である。そこで本研究では、ペンタセンを用いた有機MOSにおいてホールをより深く界面付近まで侵入させることを目的とし、各種実験を行う。

2. SiO₂表面にプラズマ窒化処理を行った有機MOSのC-V特性の調査

有機MOSについてはOTFTの特性改善には有機半導体絶縁膜界面の欠陥の修復が重要である。界面の欠陥の原因として、SiO₂表面のOH基によるトラップが考えられる。本実験では、SiO₂表面にプラズマ窒化処理を行うことで、ペンタセン/SiO₂界面のOH基を除去し、欠陥の修復を目指す。

本実験では比較のために4種類のサンプルを作成する。ゲート電極を兼ねたn⁺-Siの基板をフッ酸洗浄した後、900℃、30分の熱酸化を行い、SiO₂を成膜した。成膜した基板の表面にペンタセン10 nm、上部電極であるAuを、裏面にゲート電極としてAlを全て真空蒸着法によって成膜することで有機MOSを作成する。1種類目のサンプルは作成した有機MOSをN₂雰囲気下において100℃、30分のアニール処理を行う(anneal)。2つ目はSiO₂を成膜した後に気圧1 torr, Ar:N₂=100:1の雰囲気下で、マイクロ波出力100 W、30分の条件でプラズマ窒化処理を施す(plasma)。次に同条件でSiO₂にプラズマ窒化処理をした有機MOSに、annealサンプルと同条件のアニール処理を行ったサンプル(plasma anneal)を3種類目とする。4種類目はプラズマ窒化処理をした後、N₂雰囲気下において400℃、30

分のアニール処理を施して作成した有機MOSに対し、anneal, plasma anneal サンプルと同様の条件でアニール処理を行う(plasma anneal2)。作成した4種類の有機MOSに対して、C-V測定を行った。測定周波数を1000 k, 100 k, 50 k, 10 kHzとし、各有機MOSの周波数応答を調査した。

3. 実験結果および考察

本実験の結果をFig. 1に示す。全手法において、ペンタセンのホールの移動度が低いことから低周波になるほど容量値が上昇していくと予想されたが、実際の周波数の変化に対する最大蓄積容量値の変化は期待していたほど見られなかった。各手法における最大蓄積容量値を比較すると、まずannealサンプルとplasmaサンプルではannealサンプルのほうが最大蓄積容量値が大きく、よりホールがペンタセン膜中で深くまで侵入できていることがわかる。このことからプラズマ窒化処理をプロセスに組み込むだけでは有機MOSのチャネル層形成効率は向上しないと考えられる。しかし、plasma anneal2 サンプルの最大蓄積容量値が全手法の中で最も高いことから、プラズマ窒化処理およびその後のSiO₂とペンタセンに対するアニール処理が有機MOSのチャネル層形成効率の向上に有効であると示唆される。

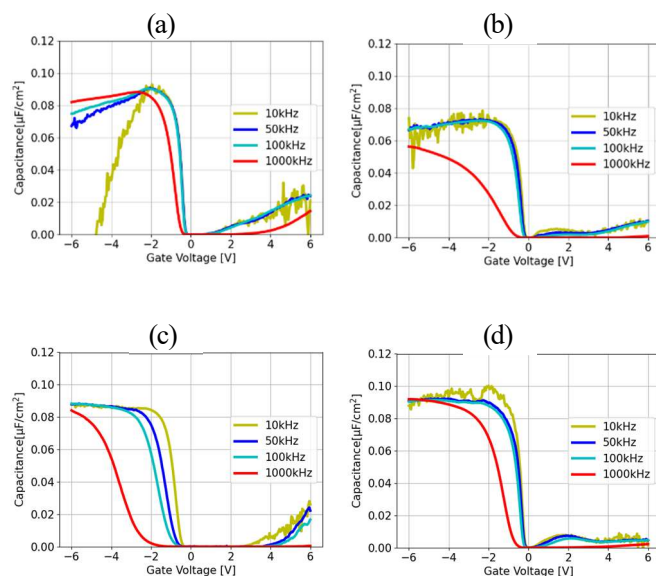


Figure 1 C-V measurement. (a)anneal (b)plasma (c)plasma anneal (d)plasma anneal2

参考文献

- 1) 入江祐太郎: 膜厚変化によるペンタセン膜中のキャリアレスボンスの調査, 応用物理学会, 2022.

無機ポリマー絶縁膜を有するカーボンナノチューブ薄膜トランジスタの 作製と評価

Fabrication and characterization of carbon nanotube thin-film transistors with inorganic polymer insulator

名大工¹, 名大未来研², 物質・材料研究機構³, 産総研⁴

○黒宮英斗¹, 内山晴貴¹, 松永正広², 荒井俊人³, 片浦弘道⁴, 大野雄高^{1,2}

Dept. of Electronics, Nagoya Univ.¹, IMASS, Nagoya Univ.², NIMS³, AIST⁴

○Eito Kuromiya¹, Haruki Uchiyama¹, Masahiro Matsunaga², Shunto Arai³, Hiromichi Kataura⁴,
Yutaka Ohno^{1,2}

E-mail: yohno@nagoya-u.jp

【まえがき】カーボンナノチューブ(CNT)薄膜トランジスタ(TFT)は高い移動度や機械的柔軟性を備え、フレキシブルエレクトロニクスへの応用が期待されている。CNT TFT を用いたアナログフロントエンドなどアナログ回路の実証が報告[1]されているが、微弱な心電や脳波の計測においては低周波領域(<1 kHz)の雑音の低減が重要である。本研究では、低トラップ準位密度の絶縁膜材料として期待される無機ポリマーをゲート絶縁膜に用いてフレキシブル CNT TFT を試作し、低周波雑音を評価した結果について報告する。

【実験】ポリエチレンナフタレート(PEN)基板上にボトムゲート型 CNT TFT を自己整合プロセスにより作製した(Fig. 1(a))。無機ポリマーゲート絶縁膜は、前駆体としてペルヒドロポリシラザン[2]を用い、スピコートと低温焼成(90°C)により成膜した。厚さは400 nm である。無機ポリマー表面に poly-L-lysine を塗布した後、半導体 CNT 分散液(0.5% コール酸ナトリウム水溶液)に浸漬し、高密度かつ均一な CNT 薄膜を成膜した。TFT のチャンネル長 L_{ch} とチャンネル幅 W_{ch} はともに 100 μm である。

【結果】Fig. 1(b), (c)に CNT TFT の伝達特性とノイズスペクトルを示す。比較のために、原子層堆積法により 145°C にて成膜した Al_2O_3 絶縁膜(40 nm)をもつ素子特性も示す。無機ポリマー絶縁膜を用いた CNT TFT では、高いオン電流(0.2 mA/mm)と急峻なサブスレッショルドスイング(130 mV/dec)が得られた。また、 $1/f$ 雑音については、 Al_2O_3 絶縁膜を用いた素子と比べて、ノイズ電力密度はおおよそ 50 %減少した。無機ポリマー絶縁膜は、従来の低温 ALD による Al_2O_3 に比べ、ノイズの原因となるトラップ密度が低いことを示唆している。

[1] T. Kashima *et al.*, *Research Square* (2020) DOI:10.21203/rs.3.rs-68702/v1. [2] Y. H. Kang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12, 15396 (2020).

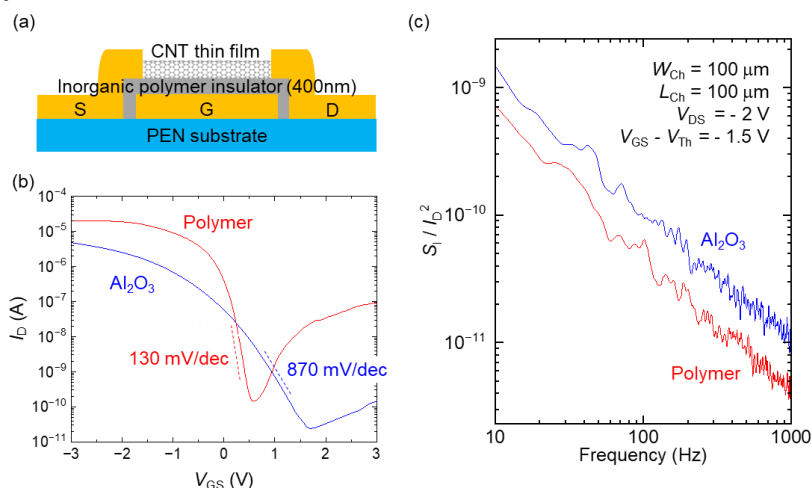


Fig. 1 (a) Device structure, (b) transfer characteristics, (c) drain-current noise power density of CNT TFTs.

高誘電率ポリマー誘電体の大気コーティングによる 有機薄膜トランジスタの低電圧動作

Low voltage operation of organic thin-film transistor
with atmospheric coating of high-k polymer dielectric.

産総研¹, 京大² ○栗原 一徳¹, 佐藤高史², 武居 淳¹, 吉田 学¹, 日下 靖之¹

AIST¹, Kyoto Univ.², °Kazunori Kuribara¹, Takashi Sato², Atsushi Takei¹,

Manabu Yoshida¹, Yasuyuki Kusaka¹

E-mail: Kuribara-kazunori@aist.go.jp

研究背景 有機エレクトロニクスの利点の1つは、常温・大気圧下で連続的に製造できることである。既に電極層や半導体層に関しては各種の印刷の研究が行われているが、ゲート絶縁膜の成膜法はまだ十分になされていなかった。既に厚膜絶縁膜では大気下連続プロセスが報告されているが、デバイス駆動電圧を下げるには薄膜化か高誘電率材料の利用が必須である。一方、数 10 nm 程度の厚さの絶縁膜を成膜するためには、一般に真空プロセスやスピコートによる堆積が利用されている。そのため有機材料の利点である連続生産が制限されていた。そこで我々は高誘電率(high-k)高分子と自己組織化分子 (SAM) を利用し、これをドロップキャストすることによって厚膜でも高誘電率・低表面エネルギーを実現できるフィルムを作製した[1]。これを絶縁膜として利用し有機トランジスタの低電圧駆動を目指した。

実験結果 高誘電高分子として p-VDF 系ターポリマー、表面改質剤にトリプチセン系 SAM を利用した。2つの材料を DMF に溶解し、大気圧下で基板にドロップキャストした。高分子と SAM の同時成膜で得られたフィルムは想定通り撥水性を示した。そこで Fig. 1 の構造の有機トランジスタを作製したところ、駆動電圧 2.5V でオンオフ比が 10^4 を超える良好な特性が得られた(Fig. 2)。接触角測定から、このブレンド膜は 130°C まで安定であることがわかった。また、ブレンド膜は層分離した構造ではなく、SAM 分子が高分子中に分散した構造をとる可能性があることもわかった。最後に、ブレンド絶縁膜を 5 cm 角のガラス基板上に塗布し、厚みバラつきを評価した。Fig. 3 に示すような大きなバラツキがあることがわかった。今後はこのバラツきの低減が課題である。

[1] K. Kuribara, A. Takei, T. Sato, and M. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **63.2** (2024): 02SP45.

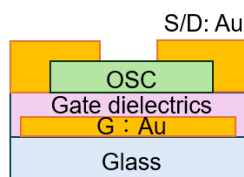


Fig.1 Schematic structure of DNTT transistor.

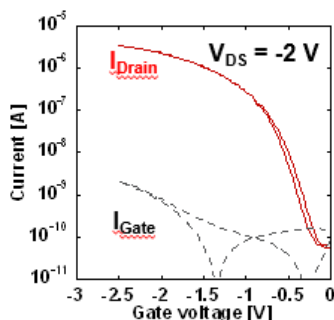


Fig.2 Transfer curve and leakage current of a DNTT transistor with blended gate insulator film.

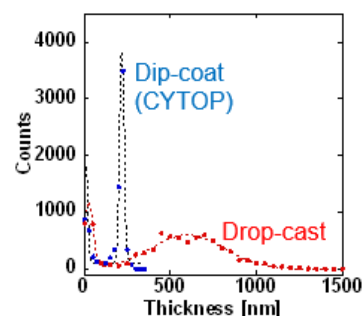


Fig.3 Thickness variation of drop-cast terpolymer film compared with dip-coat CYTOP.

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

[18p-B6-1~8] 12.4 有機EL・トランジスタ

[18p-B6-1]

摩擦力顕微鏡による多結晶有機半導体膜内の秩序化挙動の可視化

○(D)宮田 稜¹、井上 悟¹、二階堂 圭¹、中嶋 健²、長谷川 達生¹ (1.東大工、2.東工大物質理工)

[18p-B6-2]

高急峻スイッチング有機単結晶トランジスタにおける電極の仕事関数に依存したキャリア注入

○(M2)土田 真嗣¹、村田 啓人¹、永山 裕一¹、井上 悟¹、長谷川 達生¹ (1.東大院工)

[18p-B6-3]

分子混合による極性構造制御と圧電性有機半導体のひずみゲージ特性

○(D)二階堂 圭¹、黒田 清太¹、正力 健太郎¹、高橋 陽太郎^{1,2}、井上 悟¹、長谷川 達生¹ (1.東大院工、2.理研CEMS)

[18p-B6-4]

高撥液ゲート絶縁層からなるボトムコンタクト型有機トランジスタの短チャネル化

○(D)村田 啓人¹、土田 真嗣¹、井上 悟¹、東野 寿樹²、長谷川 達生¹ (1.東大院工、2.産総研)

[18p-B6-5]

液晶性を用いた超高速ブレードコートによる結晶薄膜の形成とそのトランジスタ特性評価

○(M2)鈴木 一世¹、半那 純一¹、飯野 裕明¹ (1.東工大未来研)

[18p-B6-6]

High-k 絶縁膜によるチャネル層のキャリア蓄積能力の改善

○富士谷 大生¹、後藤 直樹¹、岩崎 好孝¹、上野 智雄¹、並木 美太郎¹ (1.農工大院工)

[18p-B6-7]

ナノメッシュ基板上に作製した有機フォトトランジスタ

○青木 悠登¹、奥田 知華¹、李 成薰¹、染谷 隆夫¹、横田 知之¹ (1.東大院工)

[18p-B6-8]

アンチ・アンバイポーラトランジスタを用いたニューロモルフィック素子の開発

○山本 勇帆^{1,2}、早川 竜馬¹、山田 洋一²、若山 裕¹ (1.物材機構、2.筑波大)

摩擦力顕微鏡による多結晶有機半導体膜内の秩序化挙動の可視化

Visualizing Molecular Ordering Behavior in Polycrystalline Organic Semiconductor Films by Friction Force Microscopy

東大工¹, 東工大物質理工², [○](D)宮田 稜¹, 井上 悟¹, 二階堂 圭¹, 中嶋 健², 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, TIT², [○]Ryo Miyata¹, Satoru Inoue¹, Kiyoshi Nikaido¹, Ken Nakajima², Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: miyata-ryo349@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

拡張 π 電子骨格とアルキル基の連結により得られる塗布型有機半導体の多くは、非対称な棒状分子が2分子膜型ヘリンボーン構造に層状秩序化することで、優れたスイッチング特性を示す薄膜トランジスタ (TFT) が得られる^[1]。単結晶薄膜を用いたデバイスでは優れた特性が明らかな一方、各種の塗布プロセスで得られる実用的な多結晶薄膜では、高性能化のための薄膜構造最適化は容易でない。これには、多結晶膜中で生じる高秩序化過程を微視的に理解した上で、製膜法を最適化することが求められる。我々はこれまでに、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた摩擦力評価により、多結晶薄膜内に分布する準安定結晶相 (モノレイヤー相) と2分子膜構造の2相間を判別できることを見出してきた^[2]。今回、多結晶膜内で生じる準安定結晶相から最安定な2分子膜構造への転移過程に着目し、これら2相の共存状態を摩擦力顕微鏡により評価し、高秩序化のメカニズムを詳細に調べたので報告する。

多結晶薄膜の作製は、2-C8-BTNT^[1] (図 a) をアニソールに溶解させた半導体溶液を用いて Si 基板上へのスピスコートと加熱処理により行った。このとき多結晶膜内の配向秩序は、十分な加熱処理を介して分子配向が乱れた準安定相から最安定の2分子膜相へと転移していく^[1,2]。そこで、加熱時間を制御した薄膜を作製し、AFMによる表面形状と摩擦力分布の評価を行った結果を図 b, cに示す。ここで図 cに示した摩擦コントラストのうち、黒色の低摩擦領域は加熱処理により2分子膜構造へと転移した領域であることが明らかになっている^[2]。さらに、AFMにて測定した領域付近のクロスニコル観察を行った結果を図 d, eに示す。図 cの上部に見られた線状の低摩擦領域を境に、クロスニコル像には結晶グレインの明暗変化が観測されている。これより、線状の低摩擦領域はグレイン境界近傍で2分子膜構造への秩序化が進行した様子を捉えていると考えられる。講演では、AFMによる摩擦マッピングから多結晶膜内の準安定相—最安定相間の転移プロセスを評価した結果を示し、層状結晶性有機半導体の相転移機構について議論する。

[1] S. Inoue, *et al. Chem. Sci.* **11**, 12493 (2020). [2] R. Miyata, *et al. ACS Appl. Mater. Int.* 印刷中.

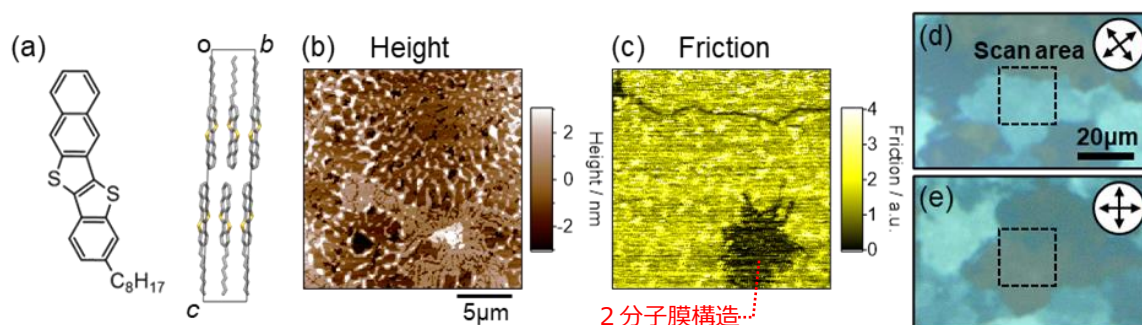


Fig. (a) Chemical structure and molecular packing of 2-C8-BTNT. (b) Surface topography and (c) friction force map of the polycrystalline thin film obtained by AFM. (d, e) Crossed-Nicols polarized micrographs of the thin film. The dotted areas corresponded to the scanned areas by AFM in (b, c).

高急峻スイッチング有機単結晶トランジスタにおける 電極の仕事関数に依存したキャリア注入

Carrier Injection Dependent on Electrode Work Functions in Sharp Switching Organic Single-Crystal Transistors

東大院工¹, [○](M2) 土田 真嗣¹, 村田 啓人¹, 永山 裕一¹, 井上 悟¹, 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, [○]Shinji Tsuchida¹, Keito Murata¹, Yuichi Nagayama¹, Satoru Inoue¹, Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: tsuchida-shinji276@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

ボトムゲート・ボトムコンタクト (BGBC) 型有機薄膜トランジスタ (OTFT) は実用化に適したデバイス構造である一方、キャリア注入効率が低いと十分な性能が得られない場合が多い。これは BGBC 型では半導体/電極/絶縁層が接する 3 元界面でキャリア注入が生じるためであり、特に各要素がどのように注入に寄与するかについて十分な理解が得られていないのが現状である。そのようななか、高撥液な Cytop をゲート絶縁層に用いた BGBC 型構造の塗布型単結晶 OTFT で、理論限界に迫る超高急峻なスイッチングと高い移動度が実現した[1]。この系をモデルに、3 元界面近傍の半導体秩序や、絶縁層の表面エネルギーが注入に及ぼす効果が調べられてきた[2,3]。今回、これら高急峻スイッチング BGBC 型 OTFT において、電極の仕事関数を自己組織化単分子膜 (SAM) により精密に制御し、キャリア注入効率の変化を調べたので報告する。

実験では、電極表面に吸着させる SAM の種類を変えることで電極の仕事関数を制御した (図 a)。半導体は Ph-BTBT-C₁₀ と Ph-BTBT-C₁₄ を混合したもの (体積比 98:2) を用い、拡張メニスカス法[1]により Cytop 層上に単結晶薄膜を形成した。作製した素子の電流-電圧特性からデバイス移動度を算出したところ、電極の仕事関数が小さい場合に急激に特性が減少することが分かった (図 b)。これより電極仕事関数が小さい場合は 3 元界面の注入効率が著しく低下していると考えられる。講演では、電極の仕事関数に応じた接触抵抗の変化やデバイス特性の温度依存性等も踏まえ、3 元界面におけるキャリア注入機構について議論を行う。 [1] G. Kitahara *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eabc8847 (2020). [2] K. Murata *et al.*, *Phys. Rev. Appl.* **21**, 024005 (2024). [3] 村田他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会 24p-22B-3.

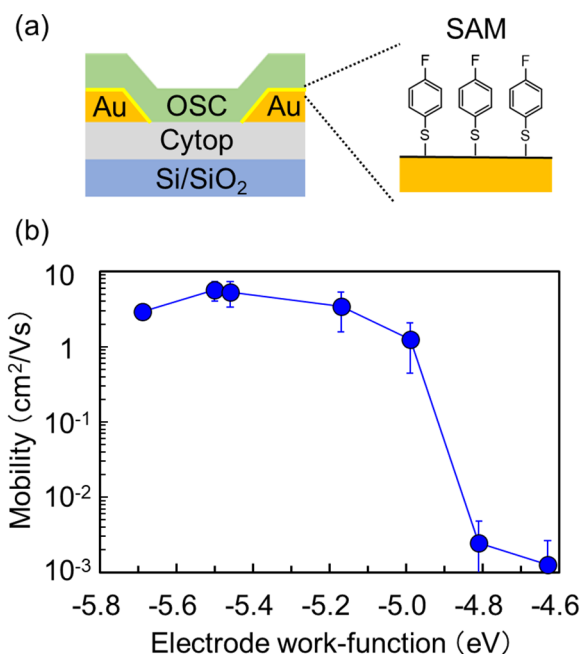


Fig. (a) Schematic of device structure and SAM treated electrode surface. (b) Electrode work-function dependence of mobility.

分子混合による極性構造制御と圧電性有機半導体のひずみゲージ特性

Mixing-Induced Control of Polar Molecular Order and Strain Gauge Based on

Piezoelectric Organic Semiconductor

東大院工¹, 理研 CEMS², [○](D)二階堂 圭¹, 黒田 清太¹, 正力 健太郎¹,高橋 陽太郎^{1,2}, 井上 悟¹, 長谷川 達生¹U. Tokyo¹, RIKEN CEMS², [○]Kiyoshi Nikaido¹, Seita Kuroda¹, Kentaro Shoriki¹,Youtarou Takahashi^{1,2}, Satoru Inoue¹, Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: nikaido-kiyoshi464@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

π 電子骨格をアルキル基等で置換した層状結晶性有機半導体は、デバイス応用に適した高い薄膜形成能に加えて、置換基や分子種に応じた多彩な層状結晶構造の発現と制御が可能である。実際、分子長軸の向きが揃った極性単分子層が同一方向に積層し、結晶全体で極性を示す結晶が得られており、非線形光学効果や圧電性を利用した新たなデバイス機能の発現が期待される[1]。ただ極性結晶を発現する有機半導体の例はまだ限られ、極性を発現するための分子要件も明らかでない。例えば、典型的な Ph-BTBT-C₁₀、及び分子双極子モーメントの増強のためこれにフッ素基を導入した 4F-Ph-BTBT-C₁₀(図 a)は、いずれも単体で極性を打ち消し合う分子配列構造を示す。ところが、これらを等モル比で混合することにより、極性結晶が得られることを前回報告した[2]。今回上記混合系において、極性結晶発現による圧電効果と良好な半導体ひずみゲージ特性が得られることを見出したので報告する。

Ph-BTBT-C₁₀ と 4F-Ph-BTBT-C₁₀ を等モル比混合した薄膜結晶をブレードコート法により作製し、垂直入射・反射配置における光第二高調波発生(SHG)の測定を行った。結果、*a* 軸方向(図 b)の分極発現を示唆する SHG 信号が得られた(図 c)。また面内分極に由来した圧電応答を確認した。次に PEN 基板上に作製した薄膜について、ひずみ印加時の電流-電圧特性を評価した(図 d)。結果、無極性の Ph-BTBT-C₁₀ の特性 (図 e)とは異なり、混合系では電圧の印加方向に応じて電流値の大きさが異なる非対称な特性が見られた(図 f)。また $\varepsilon \sim 1.7\%$ の引張ひずみ印加により最大で 80%に達する顕著な電流変化が得られた(図 f)。ゲージ率 $((\Delta R/R)/\varepsilon)$ は 200 以上で、シリコンのピエゾ抵抗素子[3]に匹敵した。講演では混合系の極性分子配列構造、及び圧電効果とひずみゲージ特性の相関について議論する。

[1] S. Inoue *et al.*, *Adv. Sci.***11**, 2308270 (2024).

[2] 二階堂ら, 第 71 応用物理学会春季学術講演会, 24p-1BC-3.

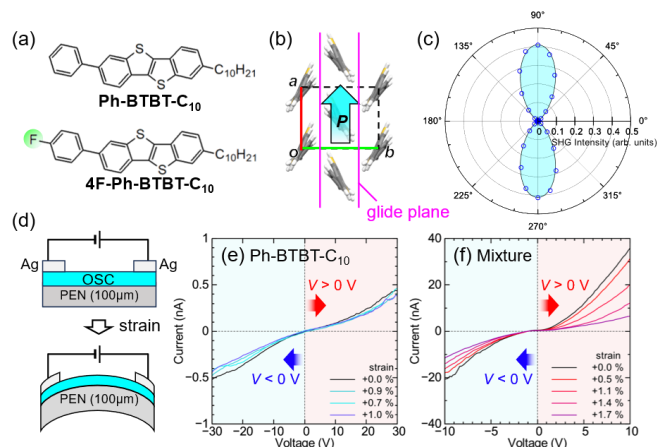
[3] T. Frömling *et al.*, *MRS Bulletin* **43**, 941 (2018).

Fig. (a) Chemical structure of Ph-BTBT-C₁₀ and 4F-Ph-BTBT-C₁₀. (b) Schematic of the herringbone structure in the equimolar mixture. (c) SHG polar plot for the equimolar mixture. Polarization of the fundamental light and detected light were set parallel to each other. The solid line represents theoretical fit. (d) Schematic of the two-terminal devices. (e), (f) *I-V* characteristics of the pristine Ph-BTBT-C₁₀ and the equimolar mixture under tensile strain.

高撥液ゲート絶縁層からなる ボトムコンタクト型有機トランジスタの短チャネル化

Bottom-Contact-Type Short-Channel Organic TFTs with highly lyophobic gate insulator

東大院工¹, 産総研², [○](D)村田 啓人¹, 土田 真嗣¹, 井上 悟¹, 東野 寿樹², 長谷川 達生¹

U. Tokyo¹, AIST²,

[○]Keito Murata¹, Shinji Tsuchida¹, Satoru Inoue¹, Toshiki Higashino², Tatsuo Hasegawa¹

E-mail: murata@hsgw.t.u-tokyo.ac.jp

有機薄膜トランジスタ (TFT) の動作速度/集積度向上には、半導体の高移動度化に加えてキャリア注入効率向上と素子の短チャネル化が求められる。短チャネル化のためには、半導体層形成前に電極・絶縁層の作製が可能な、ボトムゲート・ボトムコンタクト (BGBC) 型素子構造が有利である。我々はこれまでに、Cytopによる高撥液ポリマーゲート絶縁層からなり、理想的なスイッチング特性を示すBGBC型有機TFTを用いて、注入効率向上と注入機構解明に取り組んできた[1,2]。これら素子のコンタクト抵抗は約1 kΩcmと見積もられ、100 μm程度のチャネル長では十分小さい。しかし10 μm以下の短チャネル化のためには、注入効率向上 (コンタクト抵抗~100 Ωcm以下) が必要になる。今回、高撥液なCytop絶縁層上でフォトリソグラフィ法による高精細な電極パターンニングに成功し、チャネル長が10 μm程度の短チャネルのBGBC型TFTを作製した。これを用いて、短チャネルの有機TFTにおけるキャリア注入の影響を調べたので報告する。

ゲート電極およびゲート絶縁層として、Si/SiO₂基板上にCytop層を製膜したものを用いた。この高撥液基板上にフォトリソグラフィ法によりチャネル長10 μm程度の金電極パターンを得た。この電極パターン上に、Ph-BTBT-C₁₀とPh-BTBT-C₁₄を体積比97:3で混合した溶液を用いて層数制御した半導体単結晶層を、拡張メニスカス塗布法[3]により製膜した (図a)。これにより得られたチャネル長9 μmの短チャネルのBGBC型有機TFTにおいて、図b,cに示すようにヒステリシスが無く、かつSS値が100mV/dec以下の高急峻なスイッチングが再現良く得られた。ただデバイス移動度は最大でも1 cm²/Vsでバラつきが大きく、長チャネル素子の1/10程度であった。これは短チャネル素子において、コンタクト抵抗に改善の余地が大きく、電流値が律速されているためと考えられる。講演ではこれら結果を踏まえ、BGBC型TFTにおけるデバイス特性とコンタクト抵抗の起源について議論を行う。 [1] K. Murata *et al.*, *Phys. Rev. Appl.* **21**, 024005 (2024). [2] 村田他、第71回応用物理学会春季学術講演会 24p-22B-3. [3] G. Kitahara *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eabc8847 (2020).

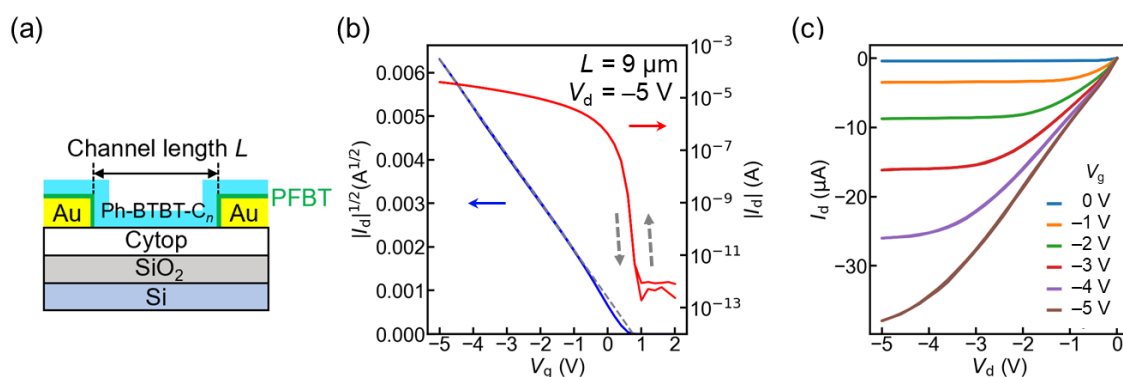


Fig. (a) Schematic cross section of TFTs. (b) Transfer characteristics and (c) output characteristics of short-channel TFTs ($L = 9 \mu\text{m}$). Device mobility is 1.0 cm²/Vs, and SS value is 84 mV/dec.

液晶性を用いた超高速ブレードコートによる結晶薄膜の形成とそのトランジスタ特性評価

Fabrication of crystalline thin films by very high-speed blade-coating using liquid crystallinity and their transistor characteristics

東工大未来研 °(M2)鈴木 一世, 半那 純一, 飯野 裕明

Tokyo Tech, °Issei Suzuki, Jun-ichi Hanna, Hiroaki Iino

E-mail: suzuki.i.ag@m.titech.ac.jp

有機半導体薄膜製膜において、ディップコート、ブレードコート、バーコートなどに代表されるメニスカス塗布法は、roll-to-roll プロセス可能な製膜方法として注目を集めている。一方で、非常に特性の良い単結晶製膜においては製膜速度が数十 $\mu\text{m/s}$ と非常に遅く、実用化のためには製膜速度の向上が課題である。製膜速度が数 mm/s 以上の Landau-Levich 領域では全面に液膜が形成後、溶媒が揮発し結晶薄膜が得られる¹。溶媒揮発時における結晶核生成を制御できないため、結晶性の高い低分子材料は結晶化の際、不均一な結晶薄膜を形成し、素子の動作不良や特性のばらつきに繋がる。我々はこれまで、平坦な液晶薄膜を前駆状態とすることで溶液プロセスでも均一な多結晶薄膜形成を報告してきた²。液晶性有機半導体 Ph-BTBT-10 (Fig. 1)は液晶相の中でも秩序性の高いスメクチックE相を発現し、液晶相を経由してスピコートすることで均一な多結晶薄膜が形成される³。

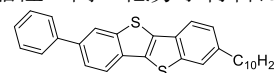


Fig. 1 Chemical structure of Ph-BTBT-10.

本研究では Ph-BTBT-10 を超高速(140mm/s)のブレードコート法で製膜して多結晶薄膜を形成し、有機薄膜トランジスタ(OTFT)を作製した。製膜温度を変化させて Ph-BTBT-10 多結晶薄膜を結晶相温度と液晶相温度で製膜し、高速ブレードコートにおける液晶性の効果を検討した。OTFT は 300nm 熱酸化膜付き Si ウエハおよび Au 電極を PFBT 処理して用いたボトムゲートボトムコンタクト型で作製した。活性層製膜には Ph-BTBT-10:polystyrene = 5:1(重量比)の 0.5wt% p-xylene 溶液を用いた。Ph-BTBT-10 の p-xylene に対する室温(30°C)での溶解度が低いため室温で製膜する際には過飽和溶液を用いた。溶液、ブレード、基板は各製膜温度に加熱した。

Fig. 2 挿入図に示す顕微鏡観察から 30°C製膜では不均一な膜形態が確認された一方、80°C製膜では均一な結晶薄膜が形成された。Ph-BTBT-10 は 30°Cでは結晶相を示す。そのため他の非液晶材料と同様、室温での高速製膜においては分子がランダムに凝集した。冷却過程の DSC から 80°C製膜は液晶状態を経由していると考えられる³。また偏光顕微鏡像からは等方的な粒界が観察された。蒸発領域における結晶成長とは異なり、Landau-Levich 領域では結晶核生成がランダムに生じ、塗工方向に対して依存性の無い結晶粒界が形成された。結晶粒界によって移動度が低下するため、異方性がある場合、OTFT 集積化時に素子を移動度が高い方向に並べる必要がある。本研究で得られた塗工方向に依らない結晶薄膜は等方的な素子特性が得られるため、集積回路設計を制限しない。Fig. 2 に典型的 10 素子の飽和伝達特性 ($V_{ds} = -5\text{V}$)を示す。30°C製膜の場合は不均一な膜形態により移動度が低くばらつきが大きかったが、液晶性を利用した 80°C製膜の場合は $4.9 \pm 0.32 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ で変動係数 6.5 %と、高くばらつきの少ない特性を示した。

ブレードコート塗布法において液晶性を活用することで、工業化で求められる超高速製膜(100mm/s 以上)においても、特性のばらつきが少ない高移動度トランジスタが実現できており、ブレードコート法を用いた有機トランジスタの工業化において液晶性の利用が非常に重要であると結論づけられる。

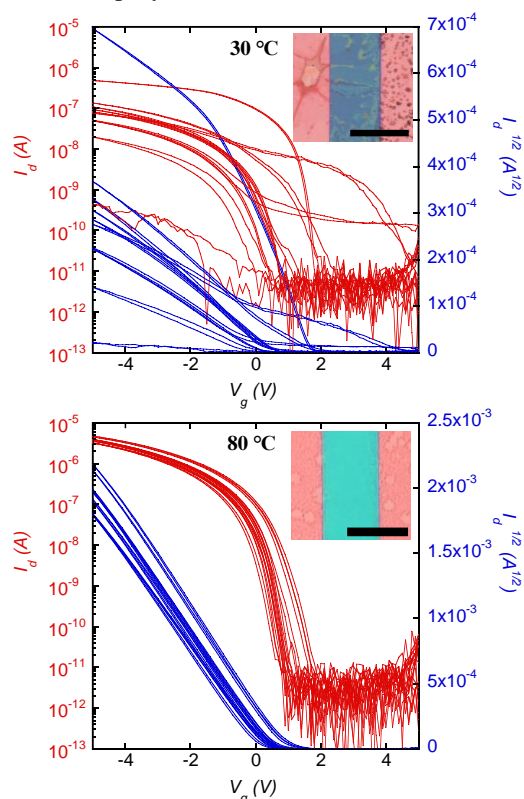


Fig. 2 Transfer characteristics of 10 typical OTFTs fabricated by blade-coating at 30 °C (crystal phase) and 80 °C (liquid crystal phase). The insets show optical microscopy images of Ph-BTBT-10 polycrystalline thin film fabricated by blade-coating at each temperature. Coating direction is left to right. Scale bar: 100 μm

1. M. Le Berre, Y. Chen and D. Baigl *Langmuir* **25** 2554 (2009).

2. H. Iino and J. Hanna *Adv. Mat.* **23** 1748 (2011).

3. H. Iino, T. Usui and J. Hanna *Nat. Commun.* **6** 6828 (2015).

High-k 絶縁膜によるチャネル層のキャリア蓄積能力の改善

Improvement of carrier accumulation capability in the channel layer using high-k insulating films

東京農工大学大学院○富士谷大生、後藤直樹、岩崎好孝、上野智雄、並木美太郎

Tokyo univ. of Agri & Tech. ○Taiki Fujitani, Naoki Goto, Yoshitaka Iwazaki, Tomo Ueno, Mitarou Namiki

E-Mail : s247685w@st.go.tuat.ac.jp

1. 研究背景・目的

近年、有機半導体材料は軽量、可溶性、柔軟性などの優れた特性から、次世代のエレクトロニクス材料として注目を集めている。中でも有機薄膜トランジスタ(OTFT)は、印刷プロセスによる大面積で低コストな回路の作製や、フレキシブル基板上への形成が可能であることから、ディスプレイ、センサ、RFIDタグなど幅広い応用が期待されている。しかしながら、OTFTには駆動電圧が高く、移動度が一般的に用いられる無機材料に比べて非常に低いという欠点がある。過去の研究において、我々は、アニール処理を用いて OTFT の性能改善を試みた。その結果、デバイス作成後に窒素雰囲気下で 100℃、30 分のアニール処理を施した OTFT では、ペンタセン薄膜の電気伝導性が向上し、ドレイン-ソース間電流が増大する一方、相対的にリーク電流はほとんど無視できるレベルに抑えられることがわかった。さらに、ドレイン-ソース電流がアニール処理前後で約 3 桁増大したことから、アニール処理に伴うチャネル部分へのキャリア蓄積量の増大が OTFT の特性改善に、極めて有効であると結論付けた。そこで、アニール処理に加え、ゲート絶縁膜をこれまでの SiO₂ から高誘電率の high-k 材料である HfO₂ に変更することで、有機半導体層と絶縁体界面のキャリア蓄積量を増大させ、OTFT のさらなる性能向上を図れると考えた。本研究では、キャリアの蓄積を確認するため、OTFT の前段階として MOS 構造を作製する。アニール処理による垂直方向の改善に加え、高誘電率の HfO₂ を用いることで、ゲート容量の増加と動作電圧の低減がより期待できる。これにより、アニール処理により改善された有機半導体の移動度を最大限に引き出し、高性能な OTFT を実現する。

2. 実験方法

本研究では、HfO₂ 絶縁膜と SiO₂ 絶縁膜を用いた 2 種類の MOS を作製し、それらの電気特性を比較する。まず、MOS の作製手順は以下の通りである。n⁺-Si 基板を洗浄した後、スパッタリング法を用いて Hf ターゲットから HfO₂ 絶縁膜を成膜したもの(膜厚 17 nm)と、SiO₂ 絶縁膜(膜厚 17 nm)を用いたものを作成する。次に、真空蒸着法により下部ゲート電極として Al を蒸着し、その上に膜厚 10 nm のペンタセン薄膜を形成する。最後に、上部の電極として Au を蒸着する。作製したのち、それぞれの C-V 特性を比較しキャリアの蓄積を確認する。

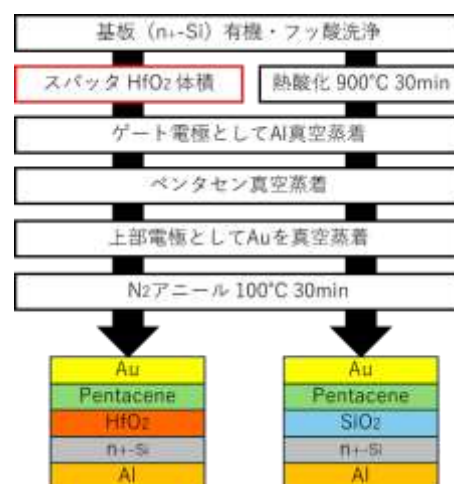


Fig.1 Methods for creating MOS transistors

3. 実験結果

C-V 測定の結果から、SiO₂ 絶縁膜が HfO₂ 絶縁膜を用いた MOS よりも最大容量値が大きくなる結果となった。原理上、HfO₂ の比誘電率は SiO₂ の約 5 倍程度であるため、 $C = \epsilon \cdot S/d$ の関係式に従えば、同じ膜厚であれば HfO₂ 絶縁膜の方が容量が大きくなると予測していたが、反する結果となった。この原因としては、まず、スパッタリング法による HfO₂ 絶縁膜の成膜条件に問題があり、目標とする膜厚よりも実際の膜厚 d が大きくなってしまった可能性がある。膜厚が大きくなると、容量値は減少するため、SiO₂ 絶縁膜を用いた素子よりも容量値が小さくなる。また、C-V 測定のグラフを詳細に観察すると、HfO₂ 絶縁膜を用いた素子の容量値は、測定電圧の範囲内では飽和に達していないことから、HfO₂ の成膜条件をさらに改善していく必要がある。

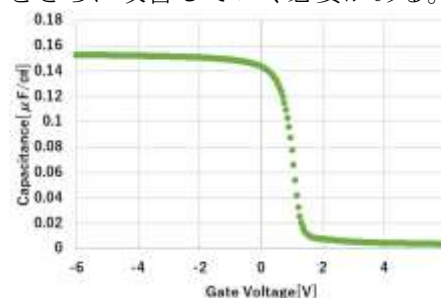


Fig.2 C-V of MOS using SiO₂ insulating films

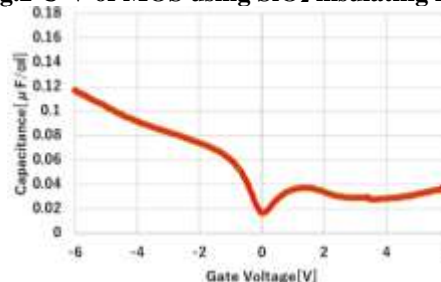


Fig.3 C-V of MOS using HfO₂ insulating films

ナノメッシュ基板上に作製した有機フォトトランジスタ

Organic Phototransistor on the Nanomesh substrate

東大院工¹ ○青木 悠登¹, 奥田 知華¹, 李 成薫¹, 染谷 隆夫¹, 横田 知之¹

Univ. of Tokyo¹, °Yuto Aoki¹, Chika Okuda¹, Sunghoon Lee¹, Takao Someya¹, Tomoyuki Yokota¹

E-mail: aoki@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

皮膚貼り付け型デバイスを用いて生体信号を長期間測定するうえで、デバイス自体に通気性を持たせることが重要である。これは、皮膚貼り付け型デバイスに通気性がないことで、汗腺を塞いでしまい炎症を引き起こしてしまうためである^[1]。また、光を用いたセンシングは非侵襲で生体内の情報を計測でき、脈波や血中酸素濃度といった生体信号の検出に広く用いられている^[2]。そのため、通気性を持つ光検出器の開発は生体信号の長期計測を行う上で重要であると考えられる。本研究では、生体適合性の高い高分子材料であるポリウレタンのナノメッシュ基板上に有機フォトトランジスタを作製し^[3]、その光応答性について評価した。

まず、電界紡糸法によりポリウレタンナノメッシュ基板を形成し、150°Cのヒートプレス処理と化学気相成長によるパリレンの堆積を行った。次に、真空蒸着を用いてゲート電極として金を100 nm、化学気相成長を用いてゲート絶縁膜としてパリレンを300 nm成膜した。その後、有機半導体層として dinaphthothienothiophene (DNTT)を30 nm、ソースドレイン電極として金を100 nmそれぞれ真空蒸着にて成膜した。Fig 1 に作製した有機フォトトランジスタのデバイス構造と電気特性を示す。作製した有機フォトトランジスタは、白色光を照射した際に約1.8 Vの閾値電圧のシフトが確認され、光応答性を示すことが確認できた。

【謝辞】本研究はJSPS 科研費 JP23H00173 の助成を受けたものです。

[1] Yokota, T et al. (2016) Science Advance 2, e1501856.

[2] Miyamoto, A et al. (2017) Nature Nanotech 12, 907–913.

[3] Gwon, G et al. (2022) Advanced Functional Materials, 32(35).

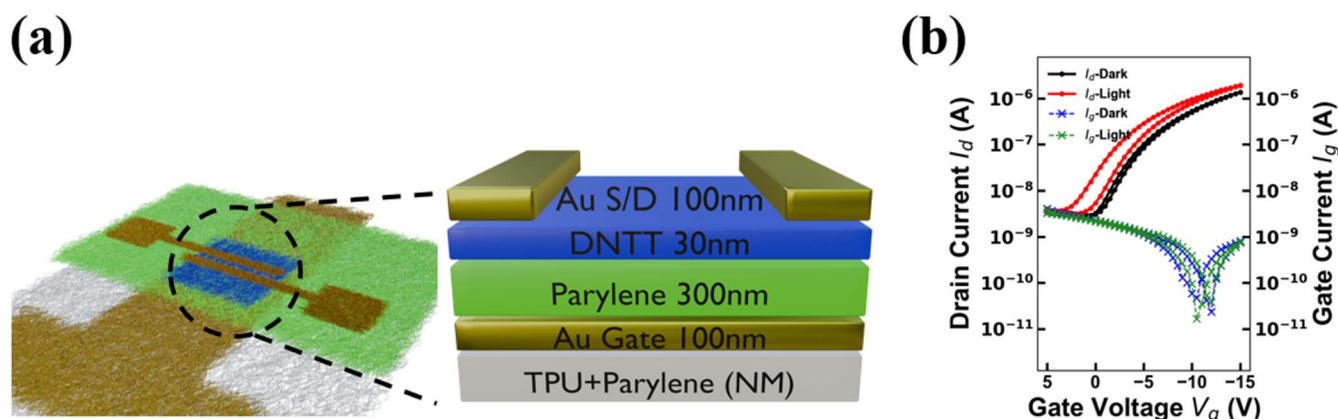


Fig 1 (a)Schematic illustration of the Nanomesh device. (b) I-V Characteristics of the device

アンチ・アンバイポーラトランジスタを用いた ニューロモルフィック素子の開発

Development of neuromorphic devices with antiambipolar transistors

物材機構¹, 筑波大² ○山本 勇帆^{1,2}, 早川 竜馬¹, 山田 洋一², 若山 裕¹

NIMS¹, Univ. Tsukuba² ○Yuhō Yamamoto^{1,2}, Ryoma Hayakawa¹, Yoichi Yamada², Yutaka Wakayama¹

E-mail: YAMAMOTO.Yuuho@nims.go.jp

【はじめに】アンチ・アンバイポーラトランジスタ (AAT) は、PN 接合型トランジスタの一種で、ゲート電圧の増加に対してドレイン電流が増加から減少に転じる Λ 型の伝導特性を示す^[1]。この特異な伝導特性を活用して、これまで多値論理回路や再構成可能な 2 入力論理回路、多値ロジック・イン・メモリなどの有機エレクトロニクスの新分野を開拓してきた^[1,2,3]。本研究ではこれらの研究をさらに発展させてニューロモルフィック素子動作を目指した。AAT に不揮発性メモリ効果を組み合わせ、様々なパルス電圧を印加して電流の増減を制御した。特に AAT 固有の現象である Λ 型の伝導特性に由来して同一信号であっても多様なシナプス応答が再現できることを実証したので報告する。

【実験および結果】フローティングゲート型 AAT (FG-AAT) の素子構造を Fig. (a) に示す。SiO₂/Si 基板上にボトムゲート電極として Au (30 nm) /Cr (5nm) を真空蒸着し、ゲート絶縁膜として HfO₂ (40 nm) を原子層堆積法により成膜した。続いて FG 層として Au (10 nm) /Cr (5nm) を形成し、トンネル絶縁膜として HfO₂ (10 nm) を成膜した。表面コーティング層にはポリスチレン (PS) を用い、スピコート法により 10 nm 形成した。その後 p 型半導体として C8-BTBT (16 nm)、n 型半導体として PhC2-BQQDI (8 nm) を真空蒸着した。最後にソース、ドレイン電極として Au (30 nm) を成膜し、FG-AAT を作製した。

Fig. (b) に AAT の I_D - V_G 特性を示す。FG に電荷が保持されていない初期状態 (黒線) では、ゲート電圧 (V_G) 1.8 V にピーク (V_{peak}) を持つ Λ 型のドレイン電流が観測された。次に正のパルス電圧 ($V_G = 5$ V, width = 10 s) を印加すると、FG に電子が蓄積するため、 V_{peak} は 1.8 V から 2.8 V へ増加した (青線)。一方、負のパルス電圧 ($V_G = -5$ V, width = 10 s) では、ホールが FG に蓄積されるため、 V_{peak} は 0.7 V へ減少し (赤線)、全体として 2.1 V に至る V_{peak} 制御を実現した。この特徴を活かし、ニューロモルフィック素子へ応用した。負のパルス電圧 ($V_G = -5$ V, width = 100 ms) を印加するとドレイン電流は増加し、シナプス増強を示したが、さらに負のパルス電圧を印加し続けると、ドレイン電流は増加から減少に転じ、シナプス抑制を示した (Fig. (c))。通常、このようなシナプス可塑性を示すにはパルス電圧の極性を反転する必要があるが、AAT では Λ 型特性を示すため同一のパルス電圧で実現できる。この結果は、FG の荷電状態により、同一信号であっても多様なシナプス応答を再現できるため、より実際のニューロンに近い素子の開発に繋がる成果である。

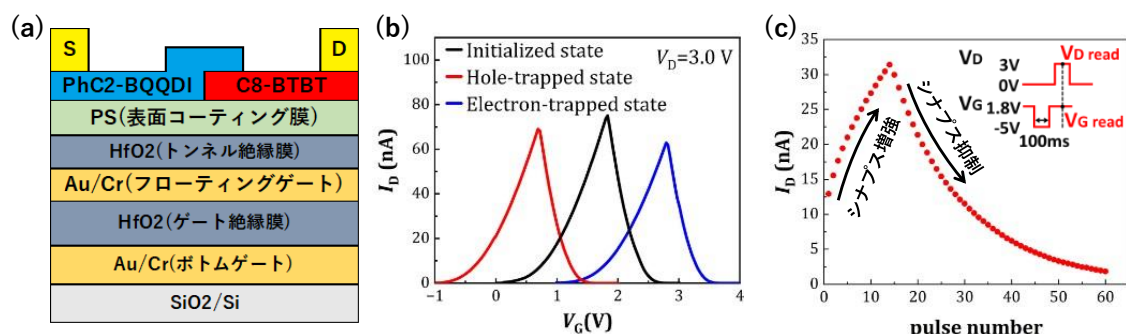


Fig. (a) Device structure of FG-AAT. (b) I_D - V_G curves of the transistor after applying different V_G pulses, where V_D was fixed at 3.0 V. (c) Synaptic potentiation and depression characteristic in the FG-AAT. Here, I_D was detected at $V_{G,read}$ of 1.8 V and $V_{D,read}$ of 3.0 V after applying negative V_G pulses (-5 V, 100 ms).

【参考文献】 [1] K. Kobashi *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* 3, 1700106 (2017). [2] R. Hayakawa *et al.* *Adv. Mater.* 34,15, 2109491 (2022). [3] R. Hayakawa *et al.*, *Nano Lett.* 23, 8339-8347 (2023).

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

[18p-P08-1~18] 12.4 有機EL・トランジスタ

[18p-P08-1]

Ir(mppy)₃をゲスト分子に用いた発光電気化学セルの電荷状態の電子スピン共鳴研究○南藤 理花¹、山口 世力^{1,2}、中島 美華¹、羅 超然¹、下位 幸弘¹、丸本 一弘^{1,2,3} (1.筑波大院数物、2.筑波大量子スピン研、3.筑波大エネ物質科学セ)

[18p-P08-2]

液晶性半導体を用いた有機電気化学トランジスタ内部における分子配向のESR研究

○岡部 沙代¹、山口 世力^{1,2}、塩川 凜人¹、王 佳曦¹、下位 幸弘¹、丸本 一弘^{1,2,3} (1.筑波大院数物、2.筑波大量子スピン研、3.筑波大エネ物質科学セ)

[18p-P08-3]

有機半導体における電荷キャリア移動度のゲート電圧依存性の直接観察

○(PC)崔 旭鎮¹、松田 若菜¹、関 修平¹ (1.京大院工)

[18p-P08-4]

 α -(BEDT-TTF)₂I₃における金属-絶縁体相転移ダイナミクスの計算○綿貫 凌¹、安東 龍一¹、渡邊 拓郎¹、小林 亮大¹、酒井 正俊¹ (1.千葉大院工)

[18p-P08-5]

変位電流測定法によるエキサイプレックスアップコンバージョン型有機ELデバイスの特性評価

○(M1)永濱 輝¹、森本 勝大²、中 茂樹² (1.富山大院理工、2.富山大学術研究部工学系)

[18p-P08-6]

置換基の異なる可溶性フラーレンを用いたアップコンバージョン有機発光ダイオードのデバイス特性

○(M1)小島 和綺¹、奥田 萌斗¹、小林 隆史^{1,2}、内藤 裕義^{1,2,3}、永瀬 隆^{1,2} (1.大阪公立大、2.大阪公立大分子エレクトロニックデバイス研、3.立命館大 RISA)

[18p-P08-7]

Exciplex upconversion型有機ELへの強アクセプタ性正孔注入層の挿入と膜厚依存性

○(M1)水野 亜紋¹、森本 勝大²、中 茂樹² (1.富山大院理工、2.富山大学術研究部工学系)

[18p-P08-8]

Exciplex Upconversion-type Green OLEDsにおけるアップコンバージョン層の探索

○(M1)神谷 壮¹、森本 勝大²、中 茂樹² (1.富山大院理工、2.富山大学術研究部工学系)

[18p-P08-9]

Exciplex Upconversion-type OLEDsにおける塗布型アップコンバージョン層の濃度依存性

○(M1)前川 遊¹、森本 勝大²、中 茂樹² (1.富山大院理工、2.富山大学術研究部工学系)

[18p-P08-10]

スパッタ法によるMgAg陰極成膜した有機EL素子の評価

○菅原 洋紀¹、内田 敏治¹、松本 行生¹ (1.キャノントッキ(株))

[18p-P08-11]

フローティングゲート有機トランジスタメモリのシナプス特性の制御

○服部 秀政¹、小林 隆史^{1,2}、内藤 裕義^{1,2,3}、永瀬 隆^{1,2} (1.大阪公立大、2.大阪公立大 分子エレクトロニクス研、3.立命館大 RISA)

[18p-P08-12]

有機FETにおけるゲート絶縁膜界面のみを変化させたときの接触抵抗の変化

○松本 理希¹、Pandey Manish²、辨天 宏明¹、中村 雅一¹ (1.奈良先端大、2.インド工科大)

[18p-P08-13]

ペンタフルオロフェニル基を有するアントラセン誘導体を用いた有機薄膜デバイス特性

○安田 剛¹、佐藤 亮太²、神原 貴樹²、桑原 純平^{2,3} (1.NIMS、2.筑波大院数理物質、3.筑波大TREMS)

[18p-P08-14]

高移動度有機半導体に向けた移動積分の大きい環状構造の探索

○(M2)尾沢 昂輝¹、岡田 智悠¹、松井 弘之¹ (1.山形大 ROEL)

[18p-P08-15]

液晶性有機半導体Ph-BTBT-C10薄膜の液晶転移温度近傍におけるリアルタイムAFM観察

○(M2)池島 大智¹、松井 弘之¹ (1.山形大 ROEL)

[18p-P08-16]

電子写真プリンテッドエレクトロニクスによるマイクロエレクトロニクス回路の描画

○押田 陽¹、上月 魁人¹、ウ チェンイ¹、花崎 来希¹、松岡 政暁¹、イ カンウク¹、酒井 正俊¹ (1.千葉大院工)

[18p-P08-17]

有機太陽電池積層ペンタセン薄膜ホトトランジスタにおける表面プラズモン共鳴と光応答

○(M2)前山 悠真¹、皆川 正寛²、城内 紗千子¹、大平 泰生¹、馬場 暁¹、加藤 景三¹、新保 一成¹、ワン テンショウ¹ (1.新潟大工、2.長岡高専)

[18p-P08-18]

バイオセンシングデバイスを目指した有機トランジスタマルチアレイの開発

○長井 大地¹、羽田 伊吹^{1,2}、ワットイエーム コンチャノック¹、皆川 正寛¹、新保 一成² (1.長岡高専、2.新潟大学)

Ir(mppy)₃ をゲスト分子に用いた発光電気化学セルの 電荷状態の電子スピン共鳴研究

Electron-Spin-Resonance Study on Light-Emitting Electrochemical Cells Using Ir(mppy)₃ as Guest Molecules

筑波大院数物¹, 筑波大量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³

○(M2)南藤 理花¹, 山口 世力^{1,2}, 中島 美華¹, 羅 超然¹, 下位 幸弘¹, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, IQSST, Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³

○R. Nanto¹, S. Yamaguchi^{1,2}, M. Nakajima¹, C. Luo¹, Y. Shimoi¹, K. Marumoto^{1,2,3}

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

【序論】有機材料を用いた発光デバイスとして、有機発光ダイオード（OLED）とともに発光電気化学セル（LEC）が研究されている。両者は、自発光、軽量、フレキシブル等の特徴を持つ。LECは、有機発光材料とイオン液体の混合材料を電極で挟んだ単純な構造のため、OLEDと比べ低製造コストの利点がある。一方、課題として、低応答速度、短寿命、低輝度等が挙げられる。Ir錯体の発光は、燐光のため効率がよく、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が盛んに研究されている^[1,2]。本研究ではIr錯体によるLECの特性向上メカニズムを明らかにするため、Ir錯体をゲスト分子に用いたLEC素子を作製し、未解明な部分の残る素子駆動状態での電荷状態について電子スピン共鳴（ESR）法により研究した。

【実験】作製したLECの構造をFig. 1に示す。ゲスト材料にIr錯体であるIr(mppy)₃（発光色：緑）を用いたLECを作製した。ホスト材料としてPVK、OXD-7の混合物を用い、イオン液体にはKCF₃SO₃を用いた。陽極は石英基板上のITO、陰極はAlである。発光層をスパインコート法、Al電極は真空蒸着法で製膜した。作製したLEC素子の配線とESR試料管内への封止を窒素雰囲気下で行った。

【結果】Fig. 2に室温でのESR測定結果を示す。0 VでIr錯体のアニオン由来の可能性がある信号が観測された。また、印加電圧の上昇とともに信号強度の増加が確認され、再び0 Vまで電圧を低下させると測定開始時の0 Vでの信号とほぼ同様の線形を示した。したがって、電圧変化で得られた信号は電気化学ドーピングされたIr錯体のアニオンに起因すると示唆される。ESR信号の起源を特定するために、密度汎関数理論（DFT）計算を行った。Fig. 3に、得られたIr(mppy)₃アニオンとカチオンのスピン密度分布を示す。アニオン分子ではIr原子上ではなく配位子にスピンの存在しており、自由電子に近いg因子となる。これは上記の信号と矛盾しない。

参考文献：[1] J. Liu, *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 1524 (2017)., [2] R. Bai, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1907169 (2020).

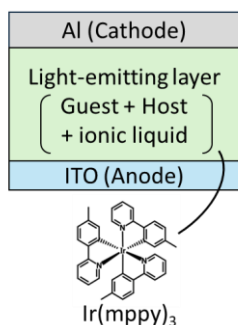


Fig. 1. Device structure of the LECs fabricated in this study.

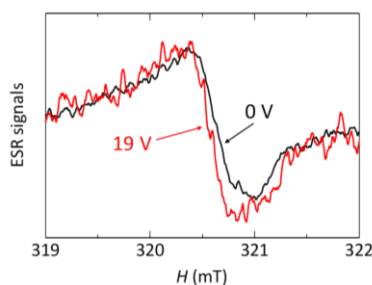


Fig. 2. ESR spectra of the LECs using Ir(mppy)₃ with and without a voltage of 19 V.

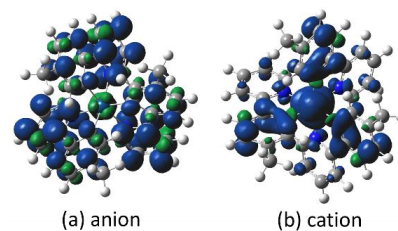


Fig. 3. Calculated spin density distribution of Ir(mppy)₃: radical (a) anion and (b) cation.

液晶性半導体を用いた有機電気化学トランジスタ内部における分子配向の ESR 研究

ESR Study on Molecular Orientations in Organic Electrochemical Transistors with Liquid Crystalline Semiconductors

筑波大院数物¹, 筑波大量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³

○(M2)岡部 沙代¹, 山口 世力^{1,2}, 塩川 凜人¹, 王 佳曦¹, 下位 幸弘¹, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, IQSST, Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³, °Sayo Okabe¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Rinto Shiokawa¹, Jiaxi Wang¹, Yukihiro Shimoi¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2320328@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】有機半導体を用いた有機トランジスタは、軽量でフレキシブルであり、印刷プロセスにより低コストかつ大面積に作製できるなどの無機トランジスタには無い特長をもつ。有機トランジスタに用いる有機半導体材料として、液晶性 p 型半導体材料である Ph-BTBT-10 (Fig. 1) が提案されている^[1]。これまで類似の分子構造をもつ C₈-BTBT および C₁₀-DNTT トランジスタの電子スピン共鳴 (ESR) 研究について報告があるが^[2-4]、Ph-BTBT-10 トランジスタの ESR 研究はなされていない。本研究では、電荷キャリア濃度を増強するため有機電気化学トランジスタ (OECT) 構造を採用し、ESR を用いて分子配向を微視的な視点から研究した。

【実験】作製した OECT の構造を Fig. 1 に示す。Ph-BTBT-10 半導体層は、窒素雰囲気下でスピコート法により成膜した。電解質層として、イオン液体 ([EMIM][TFSI]) と共重合体高分子 (PS-PMMA-PS) からなるイオンゲルをドロップキャスト法により形成した。ゲート電極 (Ni/Au (3 nm/57 nm)) ならびにソースおよびドレイン電極 (各 Au (60 nm)) は、真空蒸着法により成膜した。作製した素子の配線を窒素雰囲気下で行い、ESR 試料管に封入した後、室温と低温条件下で ESR 測定を行った。

【結果】OECT の動作はヒステリシスが大きくなるという傾向がある一方で、本研究で作製した OECT はヒステリシスが比較的小さい安定したトランジスタ動作を示した。室温条件下での ESR 測定では、ゲート電圧 (V_G) の絶対値の増加とともに、ESR 信号強度が増加した (Fig. 2)。観測された信号は Ph-BTBT-10 の正孔であると同定され、ESR 信号強度の増加は Ph-BTBT-10 中に正孔が蓄積していることを意味する。低温条件下での ESR 測定では、Fig. 3 に示すような Ph-BTBT-10 の分子配向に由来する明瞭な異方性が観測された。この結果は先行研究^[2-4]の結果と矛盾しない。さらに、複数の分子に対する密度汎関数理論計算を行い、分子配向の解析も進めている。

参考文献: [1] H. Iino, T. Usui, and J. Hanna, Nat. Commun. **6**, 6828 (2015)., [2] H. Tanaka *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 081306(R) (2011)., [3] H. Matsui *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 035308 (2012)., [4] Y. Kinoshita *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 033301 (2014).

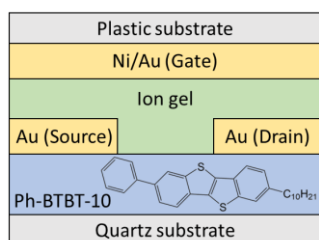


Fig. 1. Structure of the Ph-BTBT-10 OECTs used in this study.

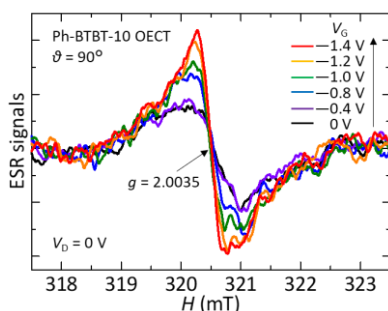


Fig. 2. V_G -dependent ESR spectra of the Ph-BTBT-10 OECTs at room temperature.

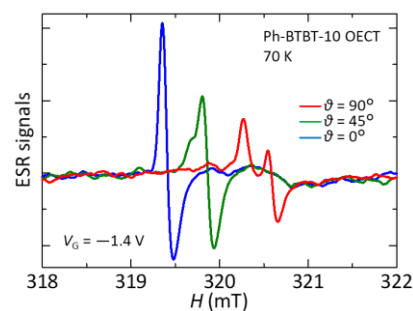


Fig. 3. ESR spectra of the Ph-BTBT-10 OECTs at different substrate angles at 70 K.

有機半導体における電荷キャリア移動度のゲート電圧依存性の直接観察



Direct observation of gate voltage dependence

in charge carrier mobility of organic semiconductors

京大院工¹, ^{○(PC)}崔 旭鎮¹, 松田 若菜¹, 関 修平¹

Kyoto Univ.¹, ^{○(PC)}Wookjin Choi¹, Wakana Matsuda¹, Shu Seki¹

E-mail: choi.wookjin.8p@kyoto-u.ac.jp

有機半導体の電荷キャリア移動度を見積もる方法として Field Effect Transistor (FET) は良く用いられているが、測定される電荷キャリア移動度はかけたゲート電圧の大きさによって大きく変化する非線形性は良く報告されていた。この非線形性に対する研究は盛んに行われ[1]、接触抵抗や垂直伝導、少数キャリアトラップなどが原因として挙げられている。本研究では、マイクロ波伝導度 (TRMC) 測定法を用いてさまざまな有機半導体の電荷キャリア移動度のゲート電圧依存性を調べた。TRMC 測定法はマイクロ波を用いて電荷キャリアをナノスケールで揺さぶるだけで、その移動度を測定する方法であり[2]、マイクロ波共振器の中に Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) 素子を挿入し、素子に電荷注入を行った際に引き起こされる誘電損失を評価する方法である。MIS 素子は石英基板にゲート電極として金を蒸着し、その上に絶縁層として SiO₂ をスパッタ後、さまざまな高分子をスピコートした。その上にさまざまな有機半導体を蒸着またはスピコートし、最後に電極として金を蒸着した。

TRMC 測定法は完全な非接触測定法であるため、上で非線形性の原因として挙げられた接触抵抗や垂直伝導、少数キャリアトラップは TRMC 測定に影響を及ぼさない。しかしながら、TRMC 測定法においてもゲート電圧が低い時より、ゲート電圧が高い時の電荷キャリア移動度が低い非線形性が見られた。X線回折 (XRD) と原子間力顕微鏡 (AFM) 測定結果を解析した結果、観測された非線形性の原因は表面の乱れによるものであると考えられる。

[1] H.-I. Un et al., *Adv. Sci.* **2019**, 6, 1900375.

[2] W. Choi et al., *Appl. Phys. Lett.* **2017**, 110, 153303.

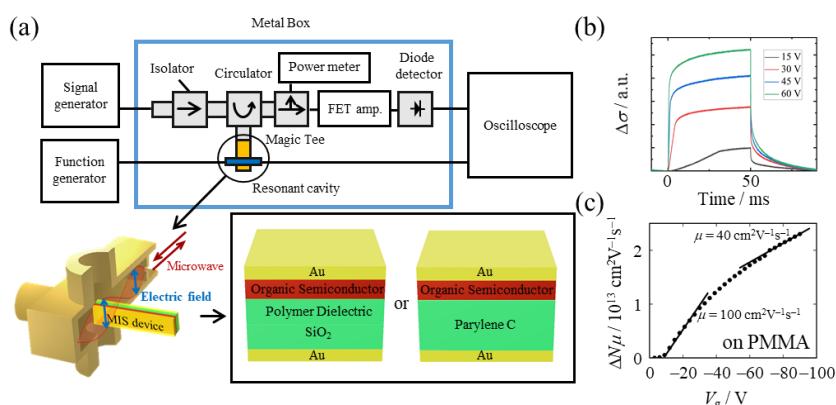


Fig. (a) Schematic diagram of the waveguide arrangement and the device structure. (b) Typical profiles of the microwave response induced by the gate bias application. (c) Correlation between the conductivity ($\Delta N\mu$) derived from the microwave signal and the gate bias (V_g).

α -(BEDT-TTF)₂I₃における金属-絶縁体相転移ダイナミクスの計算 Calculation of Metal-Insulator Phase Transition Dynamics in α -(BEDT-TTF)₂I₃

千葉大院工 綿貫凌, 安東龍一, 渡邊拓朗, 小林亮大, 酒井 正俊

Department of Electrical and Electronic Engineering, Chiba University,

Ryo Watanuki, Ryosuke Ando, Takuro Watanabe, Ryota Kobayashi, Masatoshi Sakai

E-mail: sakai@faculty.chiba-u.jp

強相関物質は、電子間のクーロン相互作用（電子相関）が電気伝導に影響を及ぼす電子材料である。我々は電子相関に起因する金属-絶縁体相転移（M-I 転移）に注目し、M-I 転移を利用した相転移型トランジスタの研究を行ってきた^[1-4]。相転移型 FET では高速動作が期待されている^[5]。

本研究では、過去に当研究室でゲート電圧による変調が確認された α -(BEDT-TTF)₂I₃ を用いた相転移型 FET^[1]の動作の理解を目的として、汎用量子模型ソルバーパッケージ HPhi^[6]を用いた 2 次元モデル計算を実施した。 α -(BEDT-TTF)₂I₃ は有機強相関材料の一つであり 147 K において M-I 転移を示す。単位胞内の 4 つの BEDT-TTF 分子が 2 次元伝導面を形成し、M-I 転移温度以下で主にサイト間クーロン相互作用に起因する電荷秩序相（絶縁相）を示す。

始状態として電荷秩序相を採用して伝導面内方向の外部電場を印加した場合に、単位格子内の独立サイト A, A', B, C における電荷密度の時間発展を計算した結果を図 1, 2 に示す。外部電場が 1×10^7 V/m 以下の領域では各サイトの電荷密度が時間に対して揺らぐものの、不可逆な変化は起こらなかった。一方、 3×10^8 V/m の強電場を印加した場合は図 2 のようにどの独立サイトの電荷密度も約 20 fs で 0.25 (quarter-filling の金属相に対応)に収束した。この結果は電荷秩序相が融解して金属相に変化したことに対応している。講演ではこのような金属-絶縁体相転移のダイナミクスについて計算した結果を報告する。HPhi および mVMC^[7]による計算におきまして、東京大学物性研究所の井戸先生には多大なアドバイスを頂きました。

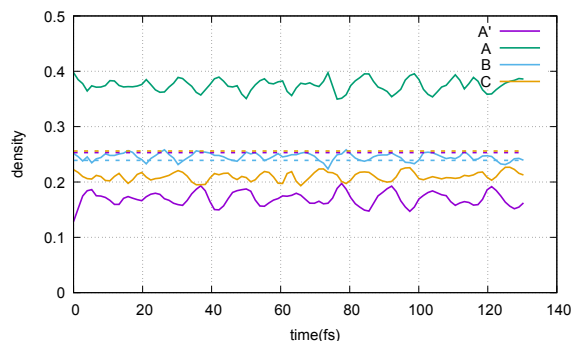


図 1. 電荷密度の時間発展(外部電場 = 3×10^6 V/m)

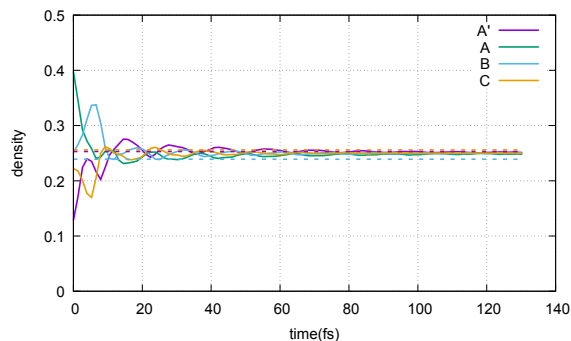


図 2. 電荷密度の時間発展(外部電場 = 3×10^8 V/m)

- [1] R. Ando et al., Solids, 4, 201 (2023). [2] H. Watanabe et al., Solids, 3, 311 (2022). [3] M. Sakai et al., J. Nanosci. Nanotechnol. 16, 3267 (2016). [4] M. Sakai et al., Physical Review B 76, 045111 (2007). [5] D. M. Newns et al., Appl. Phys. Lett. 73, 780 (1998). [6] M. Kawamura et al., Comp. Phys. Commun. 217, 180 (2017). [7] T. Misawa et al., Comp. Phys. Commun. 235, 447 (2019).

変位電流測定法によるエキサイプレックス アップコンバージョン型有機 EL デバイスの特性評価

Characterization of exciplex upconversion OLED devices by displacement current measurement

富山大・院理工 °永濱 輝, 森本 勝大, 中 茂樹*

Univ. of Toyama, °Hikaru Nagahama, Masahiro Morimoto and Shigeki Naka*

*E-mail: nak@eng.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

従来の有機 EL デバイスは、発光層内で電荷再結合し発光するため、発光材料のエネルギーギャップ相当の電圧印加が必要とされてきた。我々は低電圧化の戦略として、エキサイプレックスアップコンバージョン型有機 EL (ExUC-OLED)を見出した^{1,2)}。ExUC-OLED では三重項三重項アップコンバージョン(TTU)を経由することで低電圧化に成功しているが、その動作機構の詳細な解析は進んでいない。本研究では、ExUC-OLED の詳細な動作機構の解明を目的として、変位電流測定法(DCM)³⁾を用いて、ExUC-OLED の電荷の注入、輸送、蓄積過程の評価を行った。

2. 実験

ExUC-OLED は、indium-tin-oxide (ITO)透明電極付き基板上に正孔注入層として MoO₃ (30 nm)、発光層兼ドナー層として rubrene (60 nm)、アクセプタ層として N,N'-ditridecyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-C₁₃) (30 nm)、電子注入層として LiF、陰極として Al (70 nm)を真空蒸着法により成膜した。また、比較としてアクセプタ層を 1,3,5-tris (1-phenyl-1Hbenzimidazol-2-yl) benzene (TPBi) (30 nm)とした従来型 OLED を作製した。Figure 1 にエネルギーダイアグラムを示す。

3. 結果・考察

輝度(L)-電圧(V)特性[Fig. 2(a)]から、発光開始電圧は従来型と ExUC-OLED でそれぞれ約 2.8, 1 V と ExUC-OLED で低電圧駆動が確認できた。DCM 特性[Fig. 2(b)]では、従来型と ExUC-OLED に印加する三角波電圧の周波数は 50 Hz とした。まず従来型 OLED では、-2.5~1.2 V の範囲では電荷注入は生じず、1.2 V 印加時から一方の電極からの電荷注入が始まり、変位電流成分の増加が確認できた。2.6 V を超えるともう一方からの電荷注入が始まり、実電流が流れ始めた。また逆方向掃引では 2.8~1.2 V にかけて、界面に蓄積していた電荷の放出に対応する変位電流値の変化が確認できた。ExUC-OLED では、-4.5~1 V の範囲で電荷注入は生じず、1 V を超えると正孔と電子が同時に注入し実電流が流れ始めた。また逆方向掃引では、従来型で確認された電荷の放出は見られなかった。PTCDI-C₁₃と比較して TPBi は LUMO が浅いため、陰極側の電子注入障壁の存在が示唆され、陽極側の注入障壁は小さいことから、界面に蓄積していた電荷は正孔である可能性が高いと考えられる。また ExUC-OLED では、電荷の蓄積、放出は見られなかったため、正孔と電子はバランス良く D/A 界面で再結合していると考えられる。

本研究の一部は JSPS 科研費(24K00921)、NEDO 若サポ(JPNP20004)の助成を受けた。

参考文献

- 1) S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Opt. Mater., **10**, 2101710 (2022).
- 2) T. Masuda, M. Morimoto, and S. Naka, Phys. Status Solidi A, **220**, 2300239 (2023).
- 3) Y. Tanaka, Y. Noguchi, M. Kraus, W. Brütting and H. Ishii, Org. Electron., **12**, 1561 (2011).

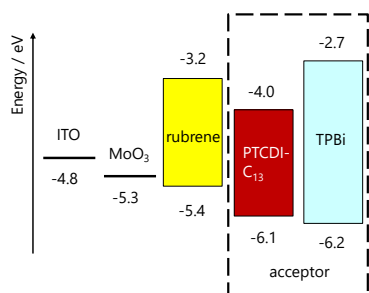


Fig.1 Energy diagram of ExUC-OLED and conventional-OLED.

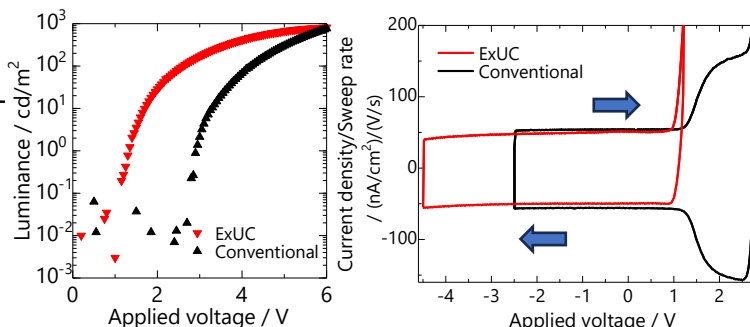


Fig.2 (a) L - V curves and (b) DCM curves of ExUC-OLED (PTCDI-C₁₃) and conventional-OLED (TPBi).

置換基の異なる可溶性フラレンを用いたアップコンバージョン 有機発光ダイオードのデバイス特性

Device characteristics of upconversion organic light-emitting diodes using soluble fullerene derivatives with different substituents

大阪公立大¹, 大阪公立大 分子エレクトロニックデバイス研², 立命館大 RISA³

○小島 和綺¹, 奥田 萌斗¹, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2,3}, 永瀬 隆^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, RIMED², Ritsumeikan Univ. RISA³

○Kazuki Kojima¹, Moeto Okuda¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Hiroyoshi Naito^{1,2,3} and Takashi Nagase^{1,2}

E-mail: sj24740n@st.omu.ac.jp

近年、有機発光ダイオード (OLED) の駆動電圧を低減する三重項-三重項消滅 (TTA) を介したアップコンバージョン (UC) による EL 発光が大きな注目を集めている[1,2]。アクセプターに C60、ドナーにルブレンを用いて真空蒸着により作製した 2 層膜の OLED では、ドナー/アクセプター界面で形成された電荷移動 (CT) 状態のエネルギーがルブレンの三重項準位にエネルギー移動することで UC により 1 V 程度の発光閾値電圧が得られる[1]。本研究では、溶液プロセスにより作製可能な低電圧 OLED の開発に向けて、図 1(a)に示す置換基の異なる可溶性フラレン誘導体 (PCBM、PCBO、PCBD、C60MC12) を用いてアクセプター層をスピンコート法により塗布成膜し、ドナー層にルブレンを真空蒸着した逆構造 OLED (iOLED) を作製し、特性評価を行った。

図 1(b)、1(c)に各 iOLED から得られた電流密度-輝度-電圧特性及び EL スペクトルをそれぞれ示す。図 1(b)に示す様に PCBM と C60MC12 を用いた場合にルブレンのバンドギャップエネルギー (2.2 eV) よりも低い電圧から発光が得られ、C60MC12 以外を用いた iOLED ではルブレン以外の発光ピークが長波長領域で観測されることが分かった。730 nm 付近の EL 発光はアクセプター層内での電子と正孔の再結合に起因するが、図 1(c)に示す結果はフラレン誘導体のアルキル鎖長が長くなることでルブレン層からアクセプター層への正孔の流入が抑制されることを示唆している。また、CT 励起子の輻射再結合に起因した 840 nm 付近の EL 発光がアルキル鎖長の増加に伴って減少し、C60MC12 を用いた際には大幅に減少することが分かった。以上の結果は、ドナー/アクセプター界面での CT 相互作用の抑制にアクセプター分子のアルキル鎖が関与していること[2]を支持している。高い結晶性を有する C60MC12 膜の表面ではアルキル鎖が高秩序に配向し[3]、ルブレンとフラレン間の CT 相互作用を抑制するスペーサーとして効果的に機能することで、良好な TTA-UC 発光が得られたものと考えられる。

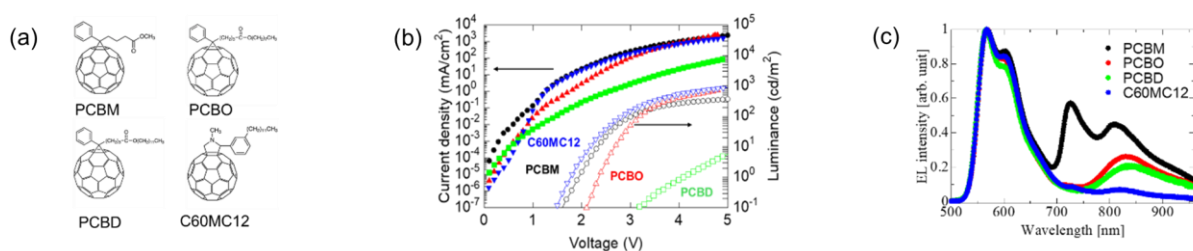


Fig. 1 (a) Chemical structures of soluble fullerene derivatives used in this study. (b) Current density-luminance-voltage characteristics and (c) EL emission spectra at 3.1 eV of iOLEDs with spin-coated fullerene acceptor layers and vacuum-deposited rubrene donor (emitter) layers.

参考文献 [1] A. K. Pandey, Sci. Rep. **5**, 7787 (2015). [2] S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Opt. Mater. **10**, 2101710 (2022). [3] Y. Horii, M. Ikawa, M. Chikamatsu, R. Azumi, M. Kitagawa, H. Konishi, and K. Yase, ACS Appl. Mater. Interfaces **3**, 836 (2011).

謝辞 本研究は、公益財団法人ひょうご科学技術協会及び科学研究費補助金 (JP20K21007, JP21H04564, JP24K00931) の支援のもので行われた。

Exciplex upconversion 型有機 EL への 強アクセプタ性正孔注入層の挿入と膜厚依存性

Insertion of strong acceptor hole injection layer into exciplex upconversion OLED and its dependence on film thickness

富山大・院理工 °水野 亜紋, 森本 勝大, 中 茂樹*

Univ. of Toyama °Amon Mizuno, Masahiro Morimoto and Shigeki Naka*

*E-mail: nak@eng.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

Exciplex upconversion 型有機 EL (ExUC-OLED) はドナー/アクセプタ (D/A) 界面で生成した exciplex のエネルギーが発光層の三重項状態へ移動し、三重項三重項 upconversion (TTU) することで超低電圧駆動が可能である^{1,2)}。一方、強い電子受容性を持つ dipyrzino[2,3-*f*:2',3'-*h*]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile (HAT-CN) は正孔注入層として有効であるが、過剰な正孔注入により輝度が低下することが報告されている³⁾。本研究では、ExUC デバイスへの強アクセプタ性正孔注入層の挿入とその膜厚依存性について検討した。

2. 実験

Figure 1 に作製したデバイスのエネルギーダイアグラムを示す。Indium-tin-oxide (ITO) 透明電極付き基板上に正孔注入層として強アクセプタ性の HAT-CN ($x=0, 5, 10, 20, 30$ nm)、発光層兼ドナー層に rubrene を 60 nm、アクセプタ層に N,N'-ditridecyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI- C_{13}) を 30 nm、電子注入層に LiF、負極に Al を真空蒸着法で成膜した。

3. 結果と考察

Figure 2 (a) に HAT-CN の膜厚依存の電流密度(J)-電圧(V)特性、Figure 2 (b) に輝度(L)- J 特性を示す。HAT-CN (5 nm) のデバイスは 3 V において、電流密度が 478 mA/cm² と最も高くなった。しかし、高電流密度側で発光輝度が大きく低下した。これは、HAT-CN による過剰な正孔注入によって

D/A 界面に正孔が蓄積することで励起子失活が生じ、TTU 効率が低下したと考えられる。HAT-CN (20 nm) のデバイスは 3 V において、電流密度が 103 mA/cm² と低下した。一方で、高電流密度側での発光輝度の低下は見られなかった。これは、厚膜化によって正孔の注入が制限され、上述の励起子失活が抑制されたことによるものと考えられる。また、 J - V 特性を見ると膜厚増加ごとに徐々に高電圧化していることから正孔の注入が制限されていることがわかる。

本研究の一部は JSPS 科研費(24K00921)、NEDO 若サポ(JPNP20004)、北陸未来共創フォーラムの助成を受けた。

参考文献

1. S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Optical Mater., **10**, 2101710 (2022).
2. T. Masuda, M. Morimoto, and S. Naka, Phys. Status Solidi A, **220**, 2300239 (2023).
3. 青山悟, 野沢聡汰, 清家善之, 森竜雄, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 18p-PA5-3 (2018).

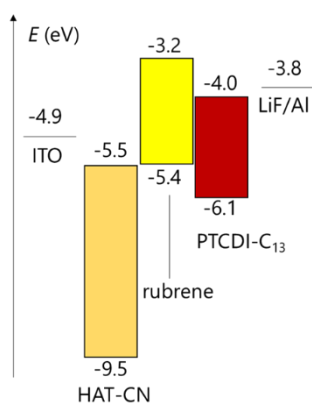


Figure 1 Energy diagram of ExUC devices.

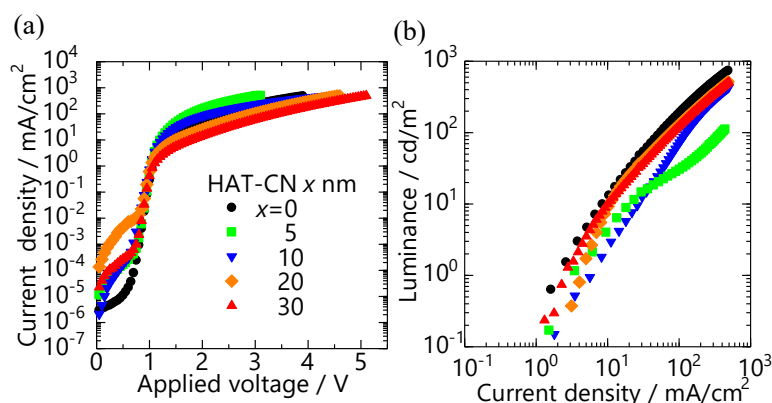


Figure 2 (a) J - V curves and (b) L - J curves of varying HAT-CN film thickness devices.

Exciplex Upconversion-type Green OLEDsにおける アップコンバージョン層の探索

Exploration of Upconversion Layers for Exciplex Upconversion-type Green OLEDs

富山大・院理工 神谷 壮, 森本 勝大*, 中 茂樹

Univ. of Toyama, Sou Kamiya, Masahiro Morimoto*, and Shigeki Naka

*E-mail: morimoto@eng.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

有機 EL(OLED)は、発光層でキャリア再結合し発光するため、発光材料のエネルギーギャップに相当した駆動電圧が必要となる。低電圧化の戦略として、我々は Exciplex Upconversion 型有機 EL (ExUC-OLED)を見出した¹⁻³⁾。しかしながら、赤色、青色の報告はあるものの、ディスプレイの構成色 RGB の一つとして欠かせない上、視感度が高くディスプレイ性能への影響が高い緑色の研究は進んでいない。本研究では、緑色発光ドーパントもしくは、緑色三重項三重項アップコンバージョン(TTU)材料を用いた緑色 ExUC-OLED を作製し、デバイス特性を評価した。

2. 実験

ExUC-OLED は indium-tin-oxide (ITO)透明電極付き基板上に正孔注入層として MoO₃ (10 nm)、ドナー層として α , β -ADN もしくは、緑色 TTU 層兼ドナー層として BA-TAD (50 nm)、アクセプタ層として HFI-NDI (50 nm)、電子注入層に LiF、陰極に Al (70 nm)を真空蒸着法により成膜した。緑色発光ドーパントとして 1.0 wt%の TTPA (Fig. 1)を用いた。

3. 結果, 考察

輝度(L)-電圧(V)特性(Fig. 2)より、発光開始電圧(@1.0 cd/m²)は ADN+TTPA では 2.2 V、BA-TAD では 1.7 V となり、ともに発光材料の E_g 以下での発光が得られ、ExUC の駆動を確認した。ADN+TTPA の高電圧駆動は、TTU ホストである α , β -ADN の最高被占軌道(HOMO)が BA-TAD と比べ深いことで、exciplex エネルギーが高いことに起因すると考えられる。EL スペクトル(Fig. 3)より、ADN+TTPA では単一ピーク波長(525 nm)を持つのに対し、BA-TAD では 460~700 nm のブロードな発光波長が得られた。これより、ADN+TTPA では、TTU ホストである α , β -ADN のエネルギーを、分散状態の緑色発光ドーパントに移動できたと考えられる。一方で、BA-TAD は単一分子からの発光だけでなく、分子間相互作用や会合体からの発光が得られたと考えられる。

本研究の一部は JSPS 科研費(24K00921)、NEDO 若サポ(JPNP20004)の助成を受けた。

参考文献

- 1) S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Opt. Mater., **10**, 2101710 (2022).
- 2) T. Masuda, M. Morimoto, and S. Naka, Phys. Status Solidi A, **220**, 2300239 (2023).
- 3) S. Izawa, M. Morimoto, K. Fujimoto, K. Banno, Y. Majima, M. Takahashi, S. Naka, and M. Hiramoto, Nat. Commun., **14**, 5459 (2023).

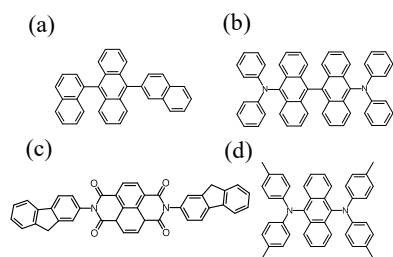


Fig. 1 Chemical structures of
(a) α , β -ADN (b) BA-TAD
(c) HFI-NDI (d) TTPA.

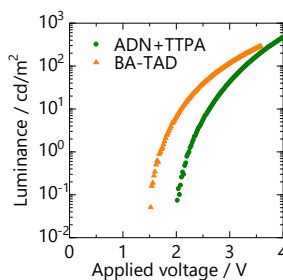


Fig. 2 L - V curves of ExUC-OLEDs
of ADN+TTPA and BA-TAD devices.

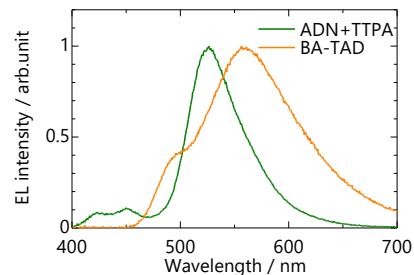


Fig. 3 EL spectra of ExUC-OLEDs
of ADN+TTPA and BA-TAD devices.

Exciplex Upconversion-type OLEDs における 塗布型アップコンバージョン層の濃度依存性

Concentration Dependence of Upconversion Layers for Solution-processed

Exciplex Upconversion-type OLEDs

富山大・院理工 [○]前川 遊, 森本 勝大*, 中 茂樹

Univ. of Toyama, [○]Yuu Maekawa, Masahiro Morimoto* and Shigeki Naka

E-mail: morimoto@eng.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

有機 EL では、発光層内でキャリア再結合し発光するため発光材料のエネルギーギャップに対応した駆動電圧が必要となる。低電圧化の戦略として、我々はエキサイプレックスアップコンバージョン型有機 EL (ExUC-OLED)を開発した¹⁻³⁾。しかし、ドナー層における、三重項三重項アップコンバージョン(TTU)効率と分子間状態との関係に関する解析はあまり進んでいない。本研究では、塗布法によりアップコンバージョン層を成膜し、アップコンバージョン材料として rubrene をベースに、置換基とポリマードーパ濃度の影響について検討した。

2. 実験

Indium-tin-oxide (ITO)透明電極付き基板上に正孔注入層として ethanol 溶媒に希釈した poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)溶液をスピコート成膜し、真空中 200°C で 5 min ベーク処理した。アップコンバージョン層兼ドナー層として rubrene、TBRb (Fig. 1) の 1.0 wt% chloroform 溶液をスピコート成膜した。その後、アクセプタ層を 2,7-di(9H-fluoren-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]-phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone (HFI-NDI)、電子注入層を LiF、陰極を Al として真空蒸着法で成膜した。またドナー層に polyvinylcarbazol (PVCz : Mw =25000~50000)(30, 60 mol%)をドーパした ExUC-OLED を作製した。

3. 結果・考察

Rubrene に比べて TBRb は電流密度が向上したが、発光効率が大幅に低下した。これは、高い *tert*-butyl 基が存在することでドナー層の結晶化を抑制し膜の均一性が向上する一方で、分子間距離が離れ TTU 効率が低下したためと考えられる。rubrene+PVCz は rubrene に比べて電流密度が低下したが、ほぼ同様の発光効率を示した。これは、PVCz をドーパすることにより rubrene と PVCz がドナー層で相分離を起こしており、ドナー層での伝導性が低下する一方で、D/A 界面に rubrene が集中することで、PVCz が TTU の阻害をしていないためと考えられる。このことから、ドーパしたデバイスにおいても ExUC 機構が発現し、低電圧駆動が実現している (Fig. 2)。

本研究の一部は JSPS 科研費(24K00921)、NEDO 若サポ(JPNP20004)の助成を受けた。

参考文献

- 1) S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Optical Mater., **10**, 2101710 (2022).
- 2) T. Masuda, M. Morimoto, and S. Naka, Phys. Status Solidi A, **220**, 2300239 (2023).
- 3) S. Izawa, M. Morimoto, K. Fujimoto, K. Banno, Y. Majima, M. Takahashi, S. Naka, M. Hiramoto, Nat. Commun., **14**, 5459, (2023).

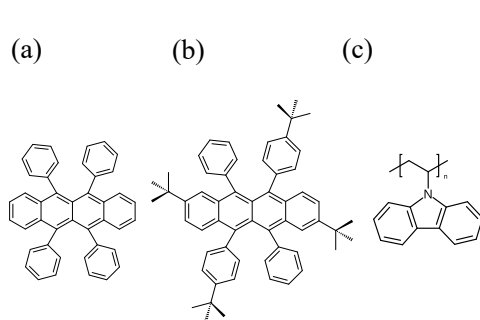


Fig. 1 Chemical structures of (a) rubrene
(b)TBRb (c) PVCz.

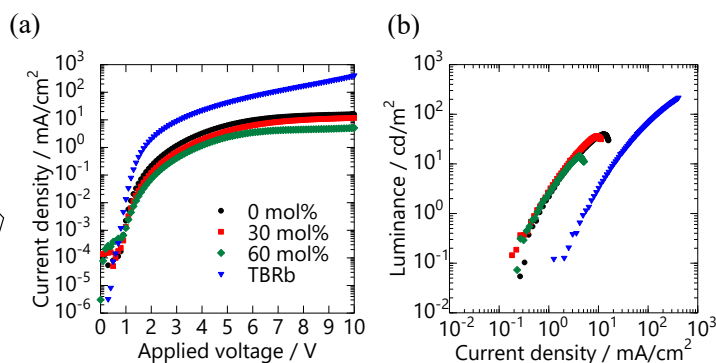


Fig. 2 (a) *J-V* curves and (b) *L-J* curves of ExUC-OLEDs
doped PVCz at different concentration and TBRb devices.

スパッタ法による MgAg 陰極成膜した有機 EL 素子の評価 Evaluation of Organic EL Devices with MgAg Cathode Formed by Sputtering

キヤノントッキ株式会社, °菅原 洋紀, 内田 敏治, 松本 行生

Canon Tokki Corp. °Hiroki Sugawara, Toshiharu Uchida, Yukio Matsumoto

E-mail: sugawara.hiroki@mail.canon

【はじめに】

有機 EL パネルの大型化に伴い, 上部電極を真空蒸着する際には膜厚分布均一性や電源の大容量化, 熱対策などの課題が想定される. そこで我々は材料利用効率の高いロータリーカソードと呼ばれる円筒型ターゲットを用いた上部電極の成膜を検討している[1]. Al をスパッタで成膜した素子は蒸着素子と比較して電流輝度効率が半減し, 駆動電圧が 3V 程度の上昇を確認した[2].

スパッタによる上部陰極を形成した有機 EL 素子の発光特性が低下した原因の 1 つとして, スパッタ成膜時のプラズマに有機層が直接さらされるためと考えられる. 今回は膜厚が薄く 1 分程度の短時間で成膜できる MgAg を上部電極としたトップエミッション素子を作製して評価したので報告する.

【実験方法】

ITO/Ag 合金/ITO からなる反射陽極がパターン形成されたガラス基板に, α -NPD(100nm), Alq3(120nm) を成膜し, 体積比で 1:9 の MgAg(14nm) を蒸着またはスパッタで成膜した発光サイズ 1cm 角の素子を作製した. 陽極端部の段差による電流リークを防ぐために有機膜厚を厚くしており, 緑色の波長 520nm 付近の二次共振長を利用したマイクロキャビティ構造である.

【結果】

有機 EL 素子の正面輝度電圧特性は蒸着素子に比べて 2V 程度上昇した. 正面輝度電流特性は 50~70%に低下し, Al 電極のボトムエミッション素子と同等の結果が得られた.

駆動電圧の上昇対策としてスパッタ装置の改善に加え, 電子注入層として LiF(1nm) を挿入した素子を作製・評価した. 図 1 に示すように蒸着素子と比べて発光開始電圧が 1V 以下, 電流輝度効率が同等の特性を得ることができた.

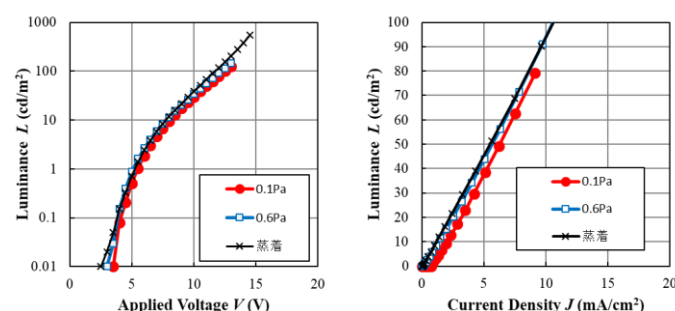


図 1: 改善後の上部電極スパッタ素子の特性

【参考文献】

- [1]内田他, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 15a-P8-6 (2017).
- [2]菅原他, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集, 5p-PA2-27 (2017).

フローティングゲート有機トランジスタメモリの シナプス特性の制御

Control of synaptic characteristics of floating-gate organic transistor memories

大阪公立大¹, 大阪公立大 分子エレクトロニックデバイス研², 立命館大 RISA³

○服部 秀政¹, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2,3}, 永瀬 隆^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, RIMED², Ritsumeikan Univ. RISA³

○Shusei Hattori¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Hiroyoshi Naito^{1,2,3}, Takashi Nagase^{1,2}

E-mail: sh239871@st.omu.ac.jp

1. はじめに これまでに我々は、トップゲート構造の有機トランジスタ (OFET) に高分子絶縁体と可溶性低分子半導体の混合膜において生じる垂直相分離により形成したフローティングゲート層 (FG 層) を積層することで光照射下で大きな閾値電圧シフトを示す不揮発性メモリとして動作することを報告した[1]。更に、半導体層に poly(3-hexylthiophene)を用いた OFET メモリが赤色光照射下でイメージセンサの画像認識のプリプロセッシングに適したシナプス特性を示すことを見出し[2]、半導体層に青色光照射下でキャリア生成が行われる dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) を用いることでシナプス特性の起源を明らかにし、パターン認識応用に対するアナログシナプスデバイスとしての有効性を示した[3,4]。本研究では、図 1(a)に示す PMMA、TIPS-pentacene 及び[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) の混合膜 (重量比 80:17:3) を FG 層に用いた DNTT FET メモリにおいて、ソース-ドレイン電極に pentafluorobenzenthio (PFBT) 処理を施すことで光応答性のシナプス特性の制御が可能となることが分かったので報告する。

2. 結果及び考察 図 1(b)に示す様に、青色光照射下では DNTT 層で光生成された電子が正のゲート電圧によって TIPS-pentacene に蓄積し、伝達特性の閾値電圧が正側にシフトする。一方、赤色光照射では主に TIPS-pentacene で光キャリア生成が行われ、正電圧印加下で正孔が DNTT 層に移動することで TIPS-pentacene に電子が蓄積され、同様に正側の閾値電圧シフトが生じる。DNTT FET メモリのソース-ドレイン Au 電極に PFBT 処理を施した際には、図 1(c)に示す様に、未処理の場合に比べて正側及び負側への閾値電圧シフト量が増加することが分かった。図 1(d)は負のゲート電圧印加後に青色及び赤色 LED 光 (465/660 nm) の照射下でパルス状の正ゲート電圧 (60 V, 100 ms) を 10 秒毎に 10 回印加した際のドレイン電流の変化であり、特に PFBT 処理を施したメモリにおいて赤色光下でのパルス電圧印加後に電流が大きく減衰し、図 1(e)の 30 回の電圧印加後の保持特性にもその影響が強く現れることが分かった。以上の結果は、PFBT 処理によってソース-ドレイン電極から DNTT 層への正孔注入が増加し、TIPS-pentacene への正孔蓄積が増加したことに由来しているものを考えられ、応用上重要となる短期記憶に関わるシナプス特性を制御することが可能となった。

参考文献 [1] F. Shiono *et al.*, Org. Electron. **67**, 109 (2019). [2] 森川他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 11-159 (2022). [3] 服部他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 11-072 (2023).[4] 服部他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 11-365 (2024).

謝辞 本研究は関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団、双葉電子記念財団、マツダ財団、科学研究費補助金 (JP20K21007, JP21H04564, JP24K00931, JP24K01330) の助成を受けて行われた。

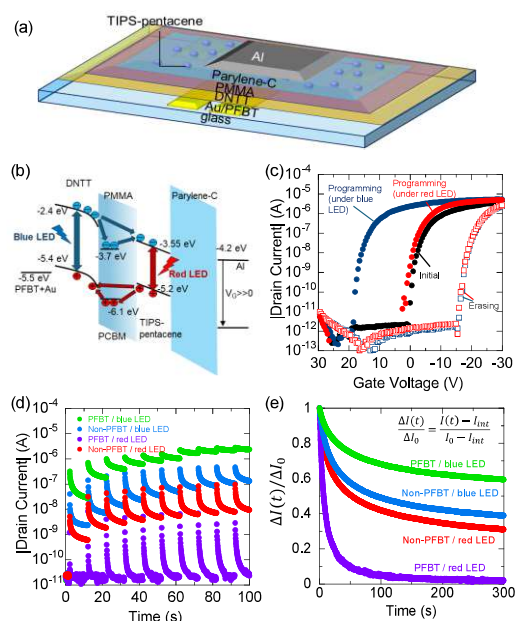


Fig. 1. (a) Structure of top-gate DNTT FET memory. (b) Energy band diagram for the programming operation under blue or red LED light. (c) Transfer characteristics of DNTT FET memory measured after programmed under blue or red LED (465/660 nm) light and erasing in the dark (d) Light intensity dependence of recorded current after the application of repeated voltage pulse under blue and red LED light. (e) Normalized retention characteristics after 30 pulse voltage applications.

有機 FET におけるゲート絶縁膜界面のみを 変化させたときの接触抵抗の変化

Variation of contact resistance in organic FETs when only the gate dielectric interface is varied

奈良先端大¹, インド工科大², [○](M2) 松本 理希¹, Manish Pandey², 辨天 宏明¹, 中村 雅一¹
NAIST¹, IIT², [○]Riki Matsumoto¹, Manish Pandey², Hiroaki Benten¹, Masakazu Nakamura¹

E-mail: matsumoto.riki.mt4@ms.naist.jp

〔諸言〕 有機電界効果トランジスタ (OFET) は、大面積に印刷によってフレキシブル回路が形成できることから注目され、その性能向上のための研究が日々行われている。性能指標のうち、電界効果キャリア移動度 (μ) が特に重要である[1]。みかけの移動度はソース/ドレイン電極の接触抵抗 (R_c) に強く影響され、素子の小型化には R_c の低減が求められる。 R_c は、半導体/絶縁膜界面のキャリアトラップ密度、金属の仕事関数、有機半導体膜のモルフォロジーや膜厚などのパラメータに依存する。低分子半導体を用いた先行研究の多くでは、半導体/ゲート絶縁膜界面が R_c に及ぼす影響を調べるため、絶縁膜以外の構造を固定した状態で各素子の R_c を測定していた[2]。しかし、低分子薄膜では蒸着や印刷によって絶縁膜上で結晶成長が成されるため、絶縁膜の表面エネルギーが異なると低分子薄膜の配向やモルフォロジーも異なってしまう。そのため、純粋に半導体/絶縁膜界面が R_c に与える影響を分離することが困難であった。

本研究では、そのような配向変化やモルフォロジー変化の影響を排除するため、高分子半導体膜を浮遊薄膜転写法 (FTM) によって液体基板上で形成し[3]、各種絶縁膜を形成済みの基板上に転写する方法で素子を作製した。したがって、膜の構造は絶縁膜の表面エネルギーや粗さに影響されない。このようにして作製した OFET における R_c の V_G 依存性を測定し、半導体/絶縁膜界面キャリアトラップが R_c にどのような影響を与えるかを調べた。

〔実験方法〕 4 種類のゲート絶縁膜 (CYTOP、PMMA、polystyrene、SiO₂) を用いてボトムゲート・トップコンタクト (BGTC) 構造の p チャンネル OFET を作製した。チャンネル長は 25、50、100、200、400 μm とし、Transfer Line Method (TLM) で R_c の解析を行った。移動度と R_c の V_G 依存性をそれぞれ測定した。各絶縁膜やその上に転写された半導体膜のモルフォロジーは原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。また、絶縁膜上のキャリアのトラップにより、絶縁膜の種類によって R_c が変化するという仮説に基づき、チャンネル長が 200 μm のデバイスについて、ゲートに -60 V を長時間印加するバイアスストレス試験も行った。

〔結果〕 図 1 は、4 種類の絶縁膜を用いた素子における R_c の V_G 依存性を示す。注入障壁や膜厚方向キャリア輸送過程はすべて同じであるにも関わらずゲート絶縁膜によって大きく R_c が異なり、いずれも R_c が V_G の減少とともに増加した。これらの差や変化は、 R_c が半導体/絶縁膜界面トラップに大きく依存していることを示唆している。ソース/ドレイン電極下のチャンネルエクステンション領域を横方向に流れる際の抵抗が律速となっており[4]、界面トラップ状態密度のエネルギー分布[5]がその振る舞いを決めていると考えられる。半導体層にキャリアが蓄積されるほど、より多くの界面トラップがキャリアで満たされ、その結果、局所的なキャリア移動度が増大すると考えられる。

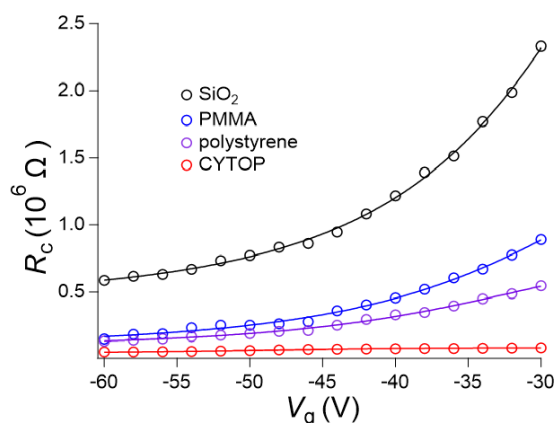


Fig. 1 V_G dependence of R_c in each device.

[1] Paterson et al., *Adv. Electron. Mater.* **5**, 1800723 (2019). [2] Liu et al., *J. Phys. Chem. C* **117**, 12337 (2013). [3] Pandey et al., *J. Mater. Chem. C* **7**, 13323 (2019). [4] J.-G. Yang et al., *Org. Electron.* **37**, 491 (2016). [5] Minari et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053508 (2007).

ペンタフルオロフェニル基を有するアントラセン誘導体を用いた有機薄膜デバイス特性

Characteristics of organic thin-film devices using anthracene derivatives with pentafluorophenyl groups

NIMS¹, 筑波大院数理物質², 筑波大 TREMS³, [○]安田 剛¹, 佐藤 亮太², 神原 貴樹², 桑原 純平^{2,3}

NIMS¹, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³,

[○]Takeshi Yasuda¹, Ryota Sato², Takaki Kanbara², Junpei Kuwabara^{2,3}

E-mail: YASUDA.Takeshi@nims.go.jp

【緒言】ペンタフルオロフェニル基を付与した有機半導体は高い電子親和力を有するため、電子輸送材料として機能することが古くから知られている。また、上記有機半導体の原料であるペンタフルオロベンゼンは、C-Br との直接的アリール化反応や C-H との脱水素型クロスカップリング反応が可能であり、少ない合成ステップ数（低コスト）で有機半導体が合成可能であることが知られている。本研究では、ペンタフルオロフェニル基を有する様々なアントラセン誘導体を簡便な方法で合成し、その中で高い結晶性を示した図 1 の 2,6-DPA-F を有機薄膜トランジスタ（有機 TFT）の電子輸送材料、アモルファス性を示した TAAnt1 を有機 EL の発光材料として用いた薄膜デバイスを作製したので、その特性を報告する^{1,2}。

【実験】有機 TFT はゲート Si/HMDS 処理 SiO₂/2,6-DPA-F/ソース・ドレイン電極の構造を作製した。2,6-DPA-F 薄膜およびソース・ドレインの Ag あるいは Mg:Ag 電極は真空蒸着法で作製した。2,6-DPA-F 薄膜形成後は、大気に一度も曝さずデバイスを作製し、窒素雰囲気中で測定を行った。有機 EL は ITO/PEDOT:PSS/PVCz/TAAnt1/TPBi/LiF/Al の構造を作製した。スピコート法で PEDOT:PSS、PVCz を製膜後、TAAnt1、TPBi、陰極を真空蒸着法で製膜し、窒素雰囲気中で測定を行った。

【結果と考察】有機 TFT のトランスファ特性を図 2 に示す。典型的な n 型特性を示し、Ag 電極を用いた場合の電子移動度は $1.4 \pm 0.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったが、電極を Ag から Mg:Ag に変えた場合、 $0.12 \pm 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にまで向上した。これは 2,6-DPA-F の LUMO 準位が 3.66 eV であり、Mg の仕事関数 3.7 eV から電子が注入され易くなり、TFT の電流から算出する電子移動度が向上したと考えられる。また有機 EL の最大 EQE は 1.3% が得られ、TAAnt1 は発光材料として機能することが分かった。当日は、各薄膜の物性や有機 EL の構造を変化させた場合の特性等も合わせて報告する。

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 JP23K04884 の支援により行われた。

【参考文献】[1] R. Sato, T. Yasuda, T. Hiroto, T. Kanbara, and J. Kuwabara, *Chem. Eur. J.*, **29**, e202203816 (5 pages) (2023). [2] R. Sato, K. Chen, T. Yasuda, T. Kanbara, and J. Kuwabara, *Org. Chem. Front.*, **10**, 2955-2962 (2023).

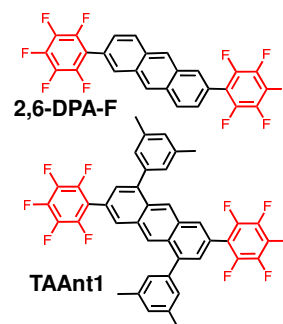


Fig.1 Chemical structures of 2,6-DPA-F for OTFTs and TAAnt1 for OLEDs.

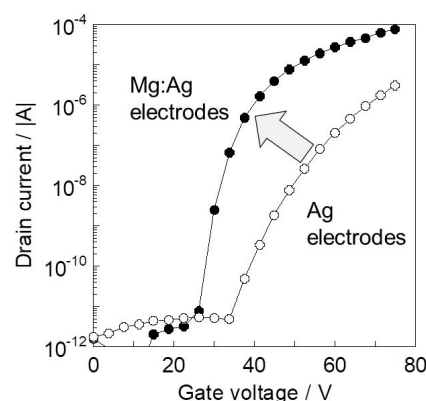


Fig.2 Transfer characteristics of OTFTs using 2,6-DPA-F.

高移動度有機半導体に向けた移動積分の大きい環状構造の探索

Exploring Ring Structures with High Transfer Integrals

for High-Mobility Organic Semiconductors

山形大 ROEL¹ °(M2)尾沢 昂輝¹, 岡田 智悠¹, 松井 弘之¹

ROEL, Yamagata Univ.¹ °Koki Ozawa¹, Tomoharu Okada¹, Hiroyuki Matsui¹

E-mail: t231591m@yamagata-u.ac.jp, h-matsui@yz.yamagata-u.ac.jp

■ はじめに

有機半導体は分子間の移動積分が大きいほど移動度が高いと期待される。以前、私たちはこの分子間移動積分 t を $t = \sum_{i,j} u_{i,j}$ のように、原子間ごとの移動積分 $u_{i,j}$ に分解する原子間移動積分を開発した。そして、27,718 個の化合物の原子間移動積分を算出して統計解析をすることで、移動積分が大きくなる構造としてチオン(S=R)やアミン(NR₃)を有したチオウレアのような構造が共通していることを報告した^[1]。本研究では、原子間移動積分を特定の部分構造に関連する部分だけを足し合わせる部分構造間移動積分を算出し、統計解析をすることで移動積分が大きくなる環状構造を明らかにすることを目的とした。

■ 研究手法

まず、120 万件を超える有機化合物などの結晶構造を収録したケンブリッジ結晶構造データベースから「一つ以上の環状構造を持つこと」や「HOMO の値が $-5.4 \sim -5.0$ eV」等の条件で p 型トランジスタに適した化合物の結晶構造を 28,681 個抽出した。これらの結晶構造に含まれるすべての非等価な隣接分子対について DFT 計算 (B3LYP/6-31G**) を行い、1216 種類の環状構造間の移動積分を算出した。最後に、環状構造別に移動積分のヒストグラムを作成し、移動積分が大きくなる環状構造を探索した。

■ 結果

エラーを除いた 27,718 個の化合物に対して DFT 計算を行い、得られた環状構造別の移動積分のヒストグラムの一部を Fig. 1 に示す。ここでは結合次数で区別せず、原子の種類と結合の有無のみを考慮した。有機半導体で最も頻繁に使用されるベンゼン環と比べて、チオフエンやピロールのような構造は僅かに移動積分が高い傾向にあり (Fig. 1a, b, c)、さらにイミダゾールのような構造の移動積分はより高い傾向にあることが明らかとなった (Fig. 1d)。

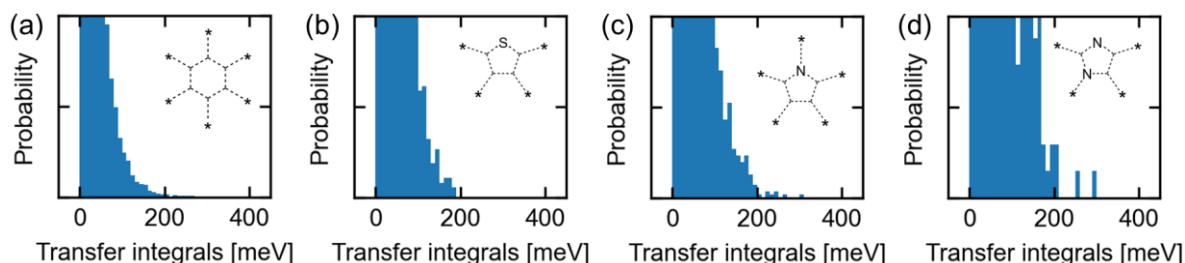


Fig. 1 Histogram of transfer integrals between substructures. Asterisk atom is dummy atom.

■ 謝辞 本研究の一部は、JST, CREST, JPMJCR18J2 の支援を受けたものである。

[1] Koki Ozawa et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2024**, 25, 2354652. DOI: 10.1080/14686996.2024.2354652

液晶性有機半導体 Ph-BTBT-C10 薄膜の 液晶転移温度近傍におけるリアルタイム AFM 観察

Real-Time AFM Observation

of Ph-BTBT-C10 Thin Films near Liquid Crystal Transition Temperature

山形大 ROEL¹ °(M2) 池島 大智¹, 松井 弘之¹

ROEL, Yamagata Univ.¹, °Daichi Ikejima¹, Hiroyuki Matsui¹

E-mail: t231590m@st.yamagata-u.ac.jp, h-matsui@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】半那らは、有機トランジスタ材料に液晶性を付与することにより、低分子系材料の課題であった成膜性と耐熱性を改善し、同時に $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高移動度を発現する液晶性有機半導体 Ph-BTBT-C10 を開発した^[1]。Ph-BTBT-C10 は 2 分子長に相当する約 5.2 nm 周期の層状結晶構造や、液晶相を反映した 1 分子長に相当する約 2.6 nm 周期の層状結晶構造を有し、液晶転移温度近傍での熱処理による構造変化が報告されているが、その過程は未だ明らかでない。本研究では、Ph-BTBT-C10 薄膜の結晶相からスメクチック E (SmE) 液晶相への相転移温度近傍における構造変化の過程を温度可変原子間力顕微鏡 (AFM) でリアルタイム観察した結果を報告する。

【実験結果】ドロップキャスト法によってシリコンウエハ上に Ph-BTBT-C10 薄膜を作製し、AFM 観察を行った。温度変化によるドリフトを抑えるため、ステージ温度を 110 °C まで昇温したのち一定に保ち、すぐに AFM 観察を開始した。AFM 像を 8.45 分間隔で連続して計 10 枚撮影したところ、構造変化の過程をリアルタイムで観察することができた。時間経過とともに、小さな結晶粒は徐々に消失し、2 分子長に相当する 5.2 nm のステップを有するテラス構造が二次元的に成長した。今後は詳細な解析を元に分子の拡散や再配列のダイナミクスを明らかにする。

【参考文献】 [1] H. Iino, T. Usui, and J. Hanna, *Nat. Commun.* **6**, 6828 (2015).

【謝辞】 温度可変 AFM 装置をご提供いただきました熊木治郎名誉教授に感謝申し上げます。

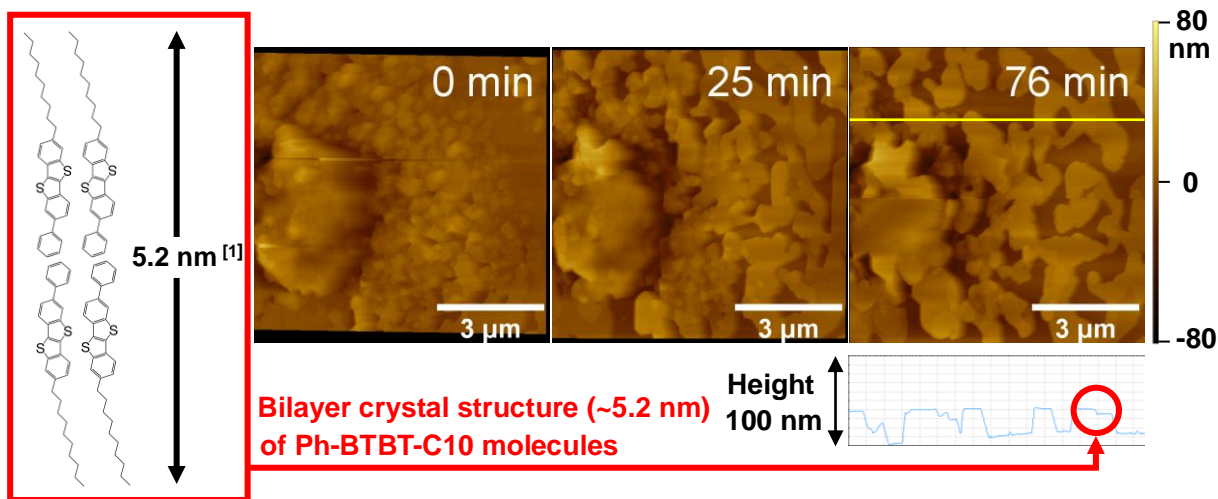


Figure (left) Bilayer crystal structure of Ph-BTBT-C10 molecules.

Figure (right) Surface topography of a Ph-BTBT-C10 thin film observed by AFM at stage temperature of 110 °C and its height profile.

電子写真プリンテッドエレクトロニクスによるマイクロエレクトロニクス回路の描画

Fabrication of Microelectronics Circuits with Electrophotographic Printing

千葉大院工

押田陽, 上月魁人, ウ チェンイ, 花崎来希, 松岡政暁, イ カンウク, 酒井正俊

Department of Electronical and Electronic Engineering, Chiba University,

Hinata Oshida, Kaito Kozuki, Chen Yi Ngu, Raiki Hanazaki, Masaaki Matsuoka,

Lee Kang Uk, Masatoshi Sakai

E-mail : sakai@faculty.chiba-u.jp

社会の IoT 化が進行中の現在、印刷技術によりデバイスを作製するプリンテッドエレクトロニクスに注目が集まっている。プリンテッドエレクトロニクスではインクを用いた印刷技術が主流だが、有機溶媒の毒性や環境負荷、インク調製上の添加物の必要性、重ね塗りが困難な場合がある等の課題があった。これらの課題を解決するため、我々は電子写真ベースのトナー型印刷によってデバイスを作製するプロセスを提案し、これまで金属、絶縁体、半導体粒子のパターニングと薄膜化を行ってきた^[1-4]。本研究では様々な電子材料を積層することによって IC 内部回路の試作をした結果について報告する。

Fig.1 は Ag/Ni ナノトナーを用いて作製した電極パターンの光学顕微鏡写真である。Fig.1 に示されるように、線幅 10 μm で楕形の S/D 電極がパターニングされた。現在のセットアップで描画可能な最小線幅は 5 μm L/S である^[1]。また、Ag/Ni ナノトナー現像剤を用いて現像されたパターンの元素組成を調べたところ、Ag が 94.1%であった。この方式で形成した Ag ストライプパターンをフラッシュランプにより光焼結した電極の体積抵抗率として 0.515 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ を得た。一方、電極として Ag、半導体層として C₈-BTBT 層を形成し、絶縁体層として TMR-P10 をスピスコートしたものを積層することで試作した NOT 回路を Fig.2 に示す。C₈-BTBT 粒子はラミネーターの加熱ローラーに通すことで熔融し、透明な薄膜を形成した^[3]。講演では、その他様々な電子材料の現像および製膜についても報告する。本研究は JST の A-STEP(JPMJTM22B3)の支援のもと遂行されました。

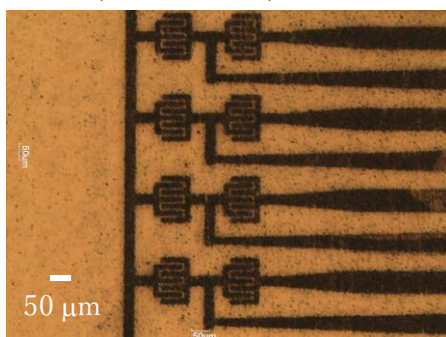
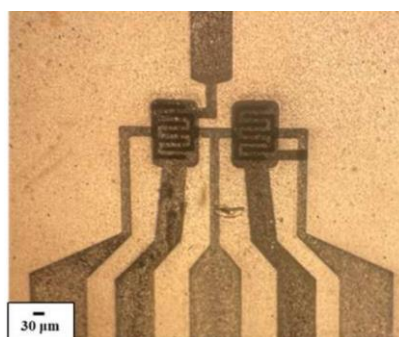
Fig.1 線幅 10 μm の S/D 電極

Fig.2 試作した NOT 回路

[1] C. Ngu, et al., Appl. Sci. 14, 2668 (2024). [2] F. Sawamura, et al., Appl. Sci. 12, 9616 (2022).

[3] M. Sakai et al., Phys. Rev. Applied 8, 014001 (2017). [4] T. Sasaki et al., Adv. Elec. Mater., 2, 1500221 (2016).

有機太陽電池積層ペンタセン薄膜ホトトランジスタ における表面プラズモン共鳴と光応答

Surface Plasmon Resonance and Photoresponse of Pentacene Phototransistor with Organic Solar Cell

新潟工¹, 長岡高専² °前山 悠真¹, ワン テンショウ¹, 皆川 正寛², 城内紗千子¹,
大平 泰生¹, 馬場 暁¹, 加藤 景三¹, 新保 一成¹

Niigata Univ.¹, NIT, Nagaoka Coll.², °Yuma Maeyama¹, Tianshuo Wang¹, Masahiro Minagawa²,
Sachiko Jonai¹, Yasuo Ohdaira¹, Akira Baba¹, Keizo Kato¹ and Kazunari Shinbo¹

E-mail: kshinbo@eng.niigata-u.ac.jp

有機ホトトランジスタ (OPT) は、増幅機能をもつ光検出器でありフレキシブル化が可能であることから、様々な応用が期待されている。表面プラズモン共鳴 (SPR) は強い電場を伴い、有機薄膜の光吸収を増強し OPT を高性能化させる方法として提案されている。我々は前回、プラズモニック有機太陽電池 (OSC) を複合化した OPT を報告した[1]。今回は、このプラズモニック太陽電池複合 OPT について光強度依存性や SPR との関係についてさらに検討したので報告する。

作製した試料の構造を図 1 に示す。前回は DVD-R ディスクに ITO 薄膜をスパッタしたものを用いたが、今回は作製を容易にするため市販の ITO ガラス基板を用いた。まず、正孔輸送層である PEDOT:PSS、発電層である P3HT:PCBM をスピスコートにより堆積した。この上に PDMS レプリカモールドを用いて DVD-R のグレーティング (周期 $0.74\ \mu\text{m}$) を転写し、さらに Al を真空蒸着して有機太陽電池 (OSC) とした。グレーティング構造への p 偏光照射によって Al 電極上に伝搬型 SPR が励起され、プラズモニック有機太陽電池として利用できる。Al 上に形成される Al_2O_3 層に薄い CYTOP を重ねて絶縁層とし、その上に有機層としてペンタセン、ソース・ドレイン電極として Au を堆積して OPT とした。ITO 電極に印加するゲート電圧に OSC の発生電圧を加えて OPT を動作させる。図 2 に、入射角 $\theta = 80^\circ$ で種々強度の白色 p 偏光を ITO 側から照射したときのドレイン電流を示す ($V_D = -2.0\ \text{V}$, $V_G = -1.0\ \text{V}$)。表面プラズモンが励起される p 偏光照射時に OSC の発生電圧が高くなり、それに伴いドレイン電流も増加した。光入射角依存性やペンタセン側から光入射した場合など、詳細は当日報告する。[1] 前山他 : 2023 秋応物 19p-P03-11

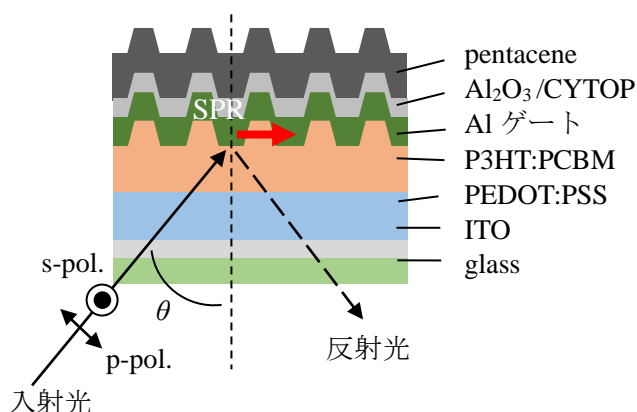


図 1 試料構造 (S・D 電極図示なし)

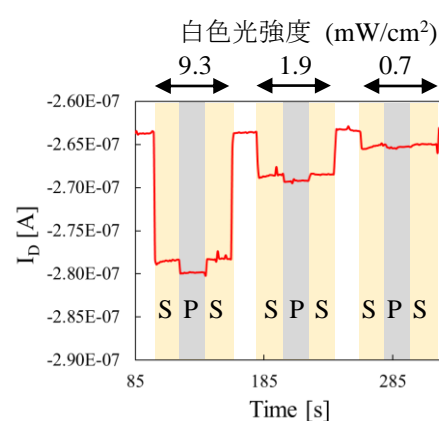


図 2 光照射によるドレイン電流の変化

バイオセンシングデバイスを目指した有機トランジスタマルチアレイの開発 Development of organic transistor multiarray for biosensing devices

長岡高専¹, 新潟大学², (B)羽田 伊吹^{1,2}, (B)長井 大地¹,

(B)コンチャノック ワットイエーム¹, 皆川 正寛¹, 新保 一成²

NIT., Nagaoka College¹, Niigata Univ.², Ibuki Haneda^{1,2}, Daichi Nagai¹, Kornchanok Watyam¹,

Masahiro Minagawa¹, Kazunari Shinbo²

E-mail: m-mina@nagaoka-ct.ac.jp

【はじめに】 これまでに、我々は organic field-effect transistor (OFET) の Ag nano-ink 電極表面を酸化処理することでコンタクト抵抗を大幅に低減し、出力電流を増大できることを報告した^[1]。本研究では、基板上に作製した上記 OFET において、電極表面の酸化時間をエリアごとに変えることで、同一基板上で特性の異なる有機トランジスタを複数個持つマルチアレイの作製を試みたので報告する。

【方法】 本研究では、gate electrode/n-type Si wafer/SiO₂ (300 nm)/source (S)-drain (D) electrodes/organic layer (70 nm) の構造を持つ bottom-contact OFET を作製した。S-D electrodes には Ag nano-ink (5 wt % dispersion in ethylene glycol and isopropyl alcohol) を使用した。また、電極形成は octadecyltrichlorosilane (OTS) 処理した基板上的電極を形成する部位のみを親水処理し、親撥パターンニング法にて形成した。その後、金属マスクを用いて電極表面を部分的に覆い (Fig. 1), UV 光の照射時間を制御することで、同一基板上に異なる仕事関数を持つ電極を作製した。酸化時間は 0, 300, 600, 1800 s とした。その後、再度 OTS 処理を行い、半導体層として pentacene (70 nm) を真空蒸着法で形成した。

【結果・考察】 Fig. 2 (a) に本研究で作製した OFET の伝達特性を示す。Ag nano-ink 電極表面の酸化時間の増加に伴い、僅かではあるがドレイン電流値は増加することが確認された。これは、電極表面の酸化によってホール注入性が改善されたためと考えられた。また、Fig. 2 (b) に酸化時間と $V_{GS} = -2$ V 時のドレイン電流値の関係を示す。各伝達特性においてドレイン電流値の差異が確認された。したがって、電流の閾値を定め、各伝達特性のドレイン電流値と閾値の大小関係を判定することで、高感度センシングデバイスに応用できるのではないかと考えられた。

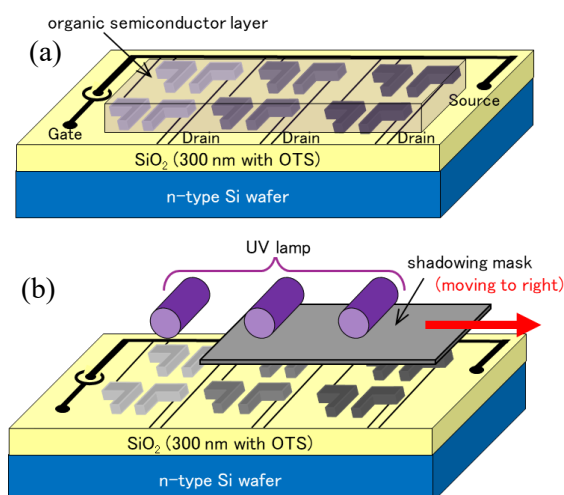


Fig. 1 (a) Component structure of organic transistor multiarray. (b) Oxidation treatment by electrode covering with shadowing mask.

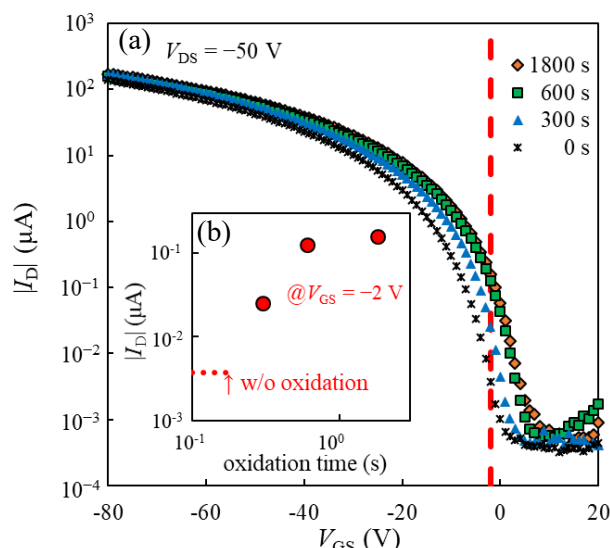


Fig. 2 (a) Transfer characteristics of organic transistor multiarray in different oxidation time. (b) Drain current values for each transfer characteristic at $V_{GS} = -2$ V.

【参考文献】

[1] 小林, 曾根 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-PA5-21 (2018).

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[18a-A41-1~11] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[18a-A41-1]

[第56回講演奨励賞受賞記念講演] 軽量・柔軟な宇宙用電源に向けた超薄型ペロブスカイト太陽電池

○甚野 裕明^{1,2,3}、來福 至⁴、横田 知之² (1.JAXA宇宙研、2.東大院工、3.JST-ACTX、4.青学大理工)

[18a-A41-2]

曲げ可能なペロブスカイト/Siヘテロ接合タンデムセルの高 V_{oc} 化○齊藤 公彦¹、穴戸 寛崇¹、石川 亮佑¹ (1.東京都市大総研)

[18a-A41-3]

シリコン封止材を用いたペロブスカイト/Siタンデム太陽電池モジュールにおける水蒸気浸入抑止法の開発

○山崎 花恵¹、本間 宙生¹、五反田 武志^{2,3}、大和田 寛人⁴、後藤 和泰^{1,5}、増田 淳^{1,5} (1.新潟大工、2.東芝エネルギーシステムズ、3.東芝、4.信越化学工業、5.新潟大カーボンニュートラルセンター)

[18a-A41-4]

タンデム太陽電池モジュールにおける長波長光の活用および意匠性の向上に寄与するバックシート

○奥井 椋也¹、亀田 冬羽¹、山崎 花恵¹、中原 敦²、五反田 武志^{3,4}、後藤 和泰^{1,5}、増田 淳^{1,5} (1.新潟大自然研、2.大日本印刷、3.東芝エネルギーシステムズ、4.東芝、5.新潟大カーボン研)

[18a-A41-5]

PEDOT: PSS free interconnecting layer for all perovskite tandem solar cells

○(P)Gaurav Kapil^{1,2}, Qing Shen¹, Hiroshi Segawa², Shuzi Hayase¹ (1.Uni. of Electr.Comm., 2.Uni. of Tokyo)

[18a-A41-6]

ペロブスカイト太陽電池モジュール光照射・暗所保管の温度依存性

○菱川 善博¹、東 孝樹¹、松岡 京¹、Mavlonov Abdurashid¹、原 知彦¹、根上 卓之¹、河野 悠¹、早川 明伸²、峯元 高志¹ (1.立命館大、2.積水化学工業)

[18a-A41-7]

ダブルカチオンペロブスカイト太陽電池の放射線耐性その場評価

○宮澤 優¹、金谷 周朔¹、豊田 裕之¹、柴山 直之²、池上 和志²、宮坂 力²、石神 龍哉³、廣瀬 和之¹ (1.JAXA、2.桐蔭横浜大、3.WERC)

[18a-A41-8]

スロットダイコーコートによるペロブスカイト太陽電池の作製

○沼田 陽平¹、柴山 直之²、宮坂 力² (1.東大先端研、2.桐蔭大院工)

[18a-A41-9]

シクロオクタテトラエン骨格を用いたペロブスカイト太陽電池の正孔回収単分子膜材料の開発

○Truong Minh Anh¹、ユーベリック ルーカス¹、舟崎 司¹、足立 裕太¹、平 翔太¹、中村 智也¹、マーデー リチャード¹、若宮 淳志¹ (1.京大化研)

[18a-A41-10]

Plasmonic Behavior of Silver Nanoparticle Embedded in TiO_2 Layer of MAPbI_3 Solar

○(DC)Joseph Baki Kaore¹, Sachiko Jonai¹, Akira Baba¹, Kazunari Shinbo¹, Keizo Kato¹ (1.Niigata University)

[18a-A41-11]

Physical vapor co-deposition of lead-free halide perovskite $\text{CsSn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_3$ and fabrication of inverted solar cell

○(D)Hanbo Jung¹, Zihao Liu¹, Masato Sotome², Kazutero Nonomura², Gaurav Kapil³, Shuji Hayase³, Takashi Kondo^{1,2} (1.School of Eng., Univ. of Tokyo, 2.RCAST, Univ. of Tokyo, 3.Univ. of Electro-Communications)

軽量・柔軟な宇宙用電源に向けた超薄型ペロブスカイト太陽電池 Ultrathin Perovskite Solar Cells for Flexible and Lightweight Power Sources in Space

JAXA 宇宙研¹, 東大院工², JST ACT-X³, 青学大理工⁴

○甚野 裕明^{1,2,3}, 來福 至⁴, 横田 知之²

ISAS/JAXA¹, Univ. of Tokyo², JST ACT-X³, Aoyama Gakuin Univ.⁴

○Hiroaki Jinno^{1,2,3}, Itaru Raifuku⁴, Tomoyuki Yokota²

E-mail: jinno.hiroaki@jaxa.jp

研究概要 厚さ数ミクロンのプラスチック基板を用いた、超薄型ペロブスカイト太陽電池は、その軽量性・柔軟性・高効率性から、軽量・大面積展開可能な宇宙用電源として注目されている¹。本発表では、超薄型 n-i-p 構造ペロブスカイト太陽電池の曲げ安定性を詳細に解析することを目的とし、フォトルミネッセンス (PL)、エレクトロルミネッセンス (EL) による太陽電池評価手法を超薄型デバイスの伸縮サイクル試験へ導入することで、伸縮サイクル試験時の曲げ変形に対する超薄型ペロブスカイト太陽電池の破壊特性をその場計測することに成功したため、報告する。

実験手法 本研究では ITO/SnO₂/FAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au で構成される n-i-p 構造ペロブスカイト太陽電池²を 1.5 μm 厚の超薄型プラスチック基板上へ作製した。ガラス支持基板から剥離後、プレストレッチしたエラストマーへ超薄型太陽電池を貼り付け、印加した力を取り除くことで、圧縮による伸縮サイクル試験を行った。(図 1a) 圧縮から伸展までを 1 伸縮サイクルとし、伸縮サイクル中に PL 像・EL 像を測定することで、デバイスの曲げ特性を評価した。励起用 LED 波長は 450 nm を使用し、カットオン波長 600 nm の光学フィルタを通して PL・EL 像を測定した。

結果 作製した超薄型ペロブスカイト太陽電池は、伸縮サイクル前においてペロブスカイト膜由来の均一な PL 発光を示し、また EL において太陽電池セル形状の均一な発光を示した。(図 1b) 100 回の伸縮サイクル印加後において、PL は均一な発光を示した一方、EL は伸縮サイクル由来のクラック形状を有する発光が確認された。(図 1c) EL 像のみの劣化は、超薄型太陽電池の電極部分が伸縮によって破壊されている結果であり、ペロブスカイト膜は曲げ変形によって破壊されず、ITO 層や SnO₂ 層が曲げ変形によって主にクラックを生じ、破壊されていることが示唆された。当日の講演では、デバイス特性含め、宇宙用電源に向けた取り組みも紹介する。

参考文献 [1] H. Jinno, *et al. Adv. Mater.* **2304604**, 1 (2023). [2] J. J. Yoo *et al. Nature.* **590**, 587 (2021).

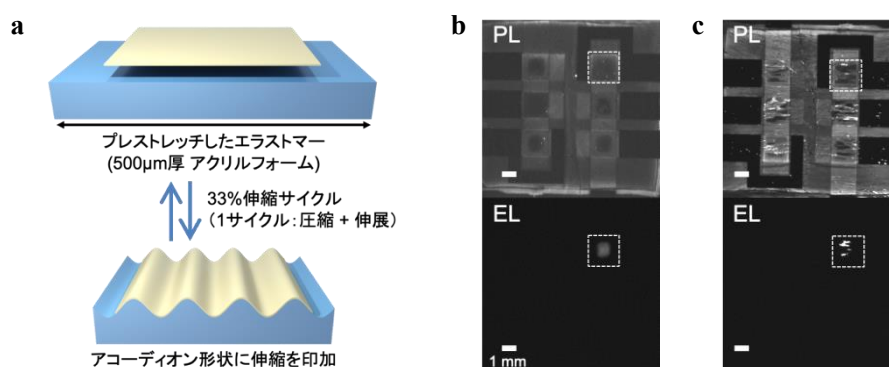


図1 Photoluminescence (PL) & Electroluminescence (EL) Measurement of Ultraflexible Perovskite Solar Cells (PSCs) with Mechanical Compression. a. Schematics of mechanical compression test of ultraflexible PSCs. 33% of mechanical compression was applied cyclically. PL (top) & EL (bottom) images of the ultraflexible PSCs b. before applying mechanical compression, and c. after applying 100 cycles of mechanical compression. Scale bar indicates 1 mm.

シリコン封止材を用いたペロブスカイト/Si タンデム太陽電池 モジュールにおける水蒸気浸入抑止法の開発

Development of prevention method for water-vapor ingress into perovskite/silicon
tandem photovoltaic modules using silicone encapsulants

新潟大工¹, 東芝エネルギーシステムズ², 東芝³ 信越化学工業⁴,
新潟大カーボンニュートラルセンター⁵

○山崎 花恵¹, 本間 宙生¹, 五反田 武志^{2,3}, 大和田 寛人⁴, 後藤 和泰^{1,5}, 増田 淳^{1,5}
Fac. Eng., Niigata Univ.¹, Toshiba Energy Systems & Solutions², Toshiba³, Shin-Etsu Chemical⁴,
IRCNT, Niigata Univ.⁵

○Hanae Yamazaki¹, Hiromu Homma¹, Takeshi Gotanda^{2,3}, Hiroto Ohwada⁴, Kazuhiro Gotoh^{1,5},
Atsushi Masuda^{1,5}

E-mail: h-yama@adm.niigata-u.ac.jp

【はじめに】結晶 Si 太陽電池の理論限界効率打破の切札として注目されるペロブスカイト/Si タンデム太陽電池は、現行同様のモジュール工程を活用できれば結晶 Si 太陽電池との置き換えが容易になる。しかし、現行のモジュール工程では封止材としてエチレン酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA) を使用し、約 150℃でラミネートするのが一般的であるが、約 150℃という高温ではペロブスカイト太陽電池の性能が低下する。そこで我々は、低温で封止が可能なシリコンシートを封止材として用いることでペロブスカイト/Si タンデム太陽電池をモジュール化した[1]。一方、シリコンシートの水蒸気透過率は比較的高く、モジュール内部に水蒸気を浸入させないためにはエッジシールが重要となる。本研究では水蒸気浸入抑止のためのエッジシール法について検討した。

【実験方法】ガラスとシリコンシートを用いてペロブスカイト/Si タンデム太陽電池モジュールを作製するにあたり、エッジをブチルゴムでシールした。Fig. 1 にモジュールの断面概略図を示す。このエッジシールモジュールに対して、高温高湿 (DH) 試験を 85℃・85%RH で実施し、*I-V* 特性の変化を観察した。

【結果と考察】エッジシールを施していないシリコン封止モジュールは、DH 試験 24 時間で *I-V* 特性が著しく低下した。これに対して、ブチルゴムでエッジシールしたシリコン封止モジュールは DH 試験 48 時間までは *I-V* 特性を概ね維持するものの、72 時間で *I-V* 特性が大きく低下した。その原因として、100℃の低温ラミネートでは使用したブチルゴムの溶着が不十分であるものと考えられる。これを受けて、エッジシールの方法について検討を重ねた結果、100℃の低温ラミネートで作製したシリコン封止モジュールでも、DH 試験 200 時間経過後の出力に顕著な低下を生じさせないことに成功した。

【謝辞】タンデム太陽電池セルを東芝エネルギーシステムズと共同開発した電気通信大学の早瀬修二特任教授、産業技術総合研究所の松井卓矢研究チーム長、齋均上級主任研究員に感謝する。本研究は NEDO の委託により実施した。

[1] 山崎花恵 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25p-22C-5, 2024.

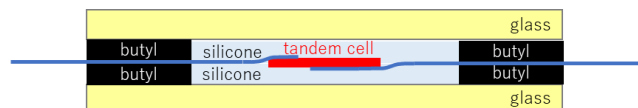


Fig. 1: Cross-sectional schematic of a perovskite/silicon tandem PV module with silicone encapsulant and butyl rubber edge seal.

タンデム太陽電池モジュールにおける長波長光の活用および 意匠性の向上に寄与するバックシート

Backsheet for utilization of long-wavelength light and design improvement in tandem photovoltaic modules

新潟大自然研¹, 大日本印刷², 東芝エネルギーシステムズ³, 東芝⁴,
新潟大カーボンニュートラル研究センター⁵

Graduate School of Science and Technology, Niigata Univ.¹, Dai Nippon Printing²,
Toshiba Energy Systems & Solutions³, Toshiba⁴, IRCNT, Niigata Univ.⁵

○(M2)奥井 椋也¹, (B)亀田 冬羽¹, 山崎 花恵¹, 中原 敦²,
五反田 武志^{3,4}, 後藤 和泰^{1,5}, 増田 淳^{1,5}

○Ryoya Okui¹, Towa Kameda¹, Hamae Yamazaki¹, Atsushi Nakahara²,
Takeshi Gotanda^{3,4}, Kazuhiro Gotoh^{1,5}, Atsushi Masuda^{1,5}

E-mail: f23c050a@mail.cc.niigata-u.ac.jp

最も普及している結晶シリコン(Si)太陽電池は理論限界効率に近づいており、現状技術の延長線上では大きな性能向上は見込めない。理論限界効率打破のためには多接合化が重要であり、トップセルにペロブスカイト、ボトムセルに Si を用いたタンデム太陽電池が注目されている。良好なペロブスカイト層の成膜のためには、ボトムセルの Si 表面の平坦化やテクスチャの微小化が求められているが、このことがタンデム太陽電池のボトムセルの電流値向上を阻害し、電流がボトム律速となることでタンデム太陽電池の性能低下の原因となっている。そのため、ボトムセルの電流値向上のために長波長光の活用が重要な課題となる。一方、建物一体型太陽光発電(BIPV)や移動体一体型太陽光発電(VIPV)など、太陽光発電の用途拡大のためには太陽電池モジュールの意匠性の向上も課題の一つである。太陽電池モジュールの意匠性の向上には、バックシート(BS)に無反射黒 BS を用いるのが一般的となるが、赤外反射黒 BS を用いることにより意匠性を維持しながら、赤外光を反射できる分、性能向上が可能であることを結晶 Si 太陽電池モジュールで確認した[1]。本研究では、赤外反射黒 BS を用いることにより、タンデム太陽電池のボトムセルで吸収可能な長波長光を有効活用できるか調査した。

両面ガラスの 2.6 cm×2.6 cm のペロブスカイト/Si タンデム太陽電池モジュールを作製した。このモジュールに対して、無反射黒 BS、赤外反射黒 BS、白 BS を裏面に固定し、分光感度測定装置による外部量子効率(EQE)測定を行い、BS による差異を検証した。

Fig. 1 に無反射黒 BS、赤外反射黒 BS、白 BS を用いた場合のタンデム太陽電池モジュールの EQE を示す。Fig. 1 より、長波長側で、無反射黒 BS を用いた場合より、赤外反射黒 BS を用いた方が EQE が大きいことがわかる。このことより、タンデム太陽電池においても、赤外反射黒 BS を用いることで、意匠性を維持しながら、ボトムセルが赤外光を有効活用できるため、性能向上が可能であることが示唆された。
[謝辞] 本研究は NEDO の委託により実施した。

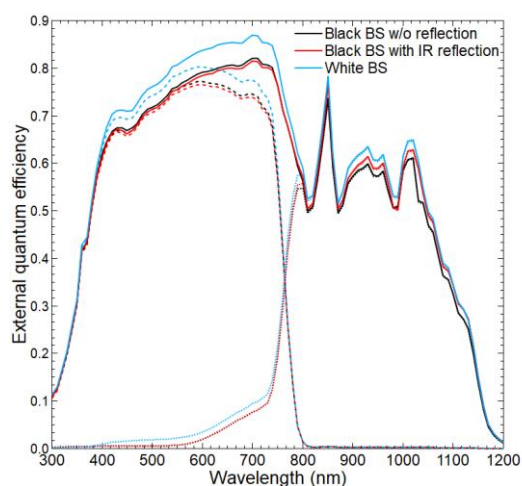


Fig.1 EQE of tandem photovoltaic modules with different BSs.

[1] 奥井等, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-D901-6, 2023.

PEDOT: PSS free interconnecting layer for all perovskite tandem solar cells

The University of Electro-Communications¹, The University of Tokyo²,

°Gaurav Kapil^{1,2}, Qing Shen¹, Hiroshi Segawa², Shuzi Hayase¹

E-mail: gauravkapil.ece@gmail.com

Introduction

All perovskite tandem solar cells (APTSC) are receiving significant attention from the solar cell community due to the rapid increase in power conversion efficiency (PCE), which has risen from less than 5% to over 28% since their initial demonstration [1,2]. All high-performing APTSCs currently use PEDOT: PSS as a hole transport layer. However, due to its acidic and hygroscopic nature, PEDOT: PSS is not an ideal candidate for solar cells [3]. Consequently, in this work, we explored various hole transport layers, including hole-selecting monolayers based on carbazole moieties, those without carbazole moieties, and inorganic hole transport layers such as NiOx. We will present a comparative analysis of the efficiency, light stability, and thermal stability of APTSCs utilizing these different layers at the interconnection. By investigating these alternative materials, we aim to enhance the overall performance and durability of perovskite tandem solar cells. Our findings indicate that some of these alternative hole transport layers show promise in improving the stability and efficiency of APTSCs. This research provides valuable insights into the development of more efficient and stable perovskite tandem solar cells, potentially leading to their broader adoption in the renewable energy sector.

Results and discussion

As illustrated in Figure 1, we compared Sn-Pb solar cells with various hole-selective monolayers. Conventional PEDOT and 2PACz showed significant declines under light soaking. Monolayers without carbazole moieties (A and B) significantly improved both power conversion efficiency (PCE) and light stability, enhancing APTSC fabrication.

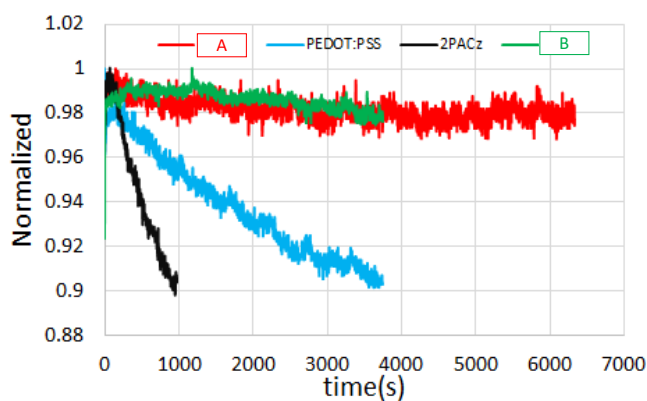


Figure1. Stability of Tin-Lead Perovskite Cells with Various Hole-Selective Layers

References

1. R. Lin and H. Tan et al, *Nature*, 2023, 620, 994-1000.
2. J. Marko and S. Albrecht et al, *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10, 1904102
3. G. Kapil and S. Hayase et al., *ACS Energy Letters*, 2022, 7, 966-974.

ペロブスカイト太陽電池モジュール光照射・暗所保管の温度依存性

Effect of temperature on the light soaking and dark storage of perovskite PV modules

立命館大学¹, 積水化学工業² ○菱川善博¹, 東孝樹¹, 松岡京¹, A. Mavlonov¹, 原知彦¹,
根上卓之¹, 河野 悠¹, 早川明伸², 峯元 高志¹

Ritsumeikan University¹, Sekisui Chemical Co., Ltd.², Y. Hishikawa¹, K. Azuma¹, K. Matsuoka¹,
A. Mavlonov¹, T. Hara¹, T. Negami¹, Y. Kawano¹, A. Hayakawa², T. Minemoto¹

E-mail: y-hishi@fc.ritsumei.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池は光照射や暗所保管によって性能が大きく変化する場合があることが知られており、電流電圧 (I-V) 特性測定前にも一定時間の事前光照射が行われることが多い。性能変化の一部は次回の事前光照射によって回復するが、完全に回復せずに蓄積して劣化につながる変化も含まれることが報告されている[1, 2]。3 cm x 3 cm サイズのペロブスカイト太陽電池モジュールにおいて、暗所保管と約 8 時間の光照射を繰り返した場合の性能変化を Fig. に示す。光照射温度 22~33°C (Fig. (a)) では光照射 1000 s 程度以上まで P_{\max} が増加し続けるのに対し、60~65°C (Fig. (b)) では概ね光照射 100 s 程度で P_{\max} がほぼ一定になりその後減少に転ずる傾向がみられた。この結果は光照射による初期の P_{\max} 増加率、及びその後の P_{\max} 低下率が共に温度上昇によって加速されることを示唆している。(b) で 3 回目の傾向がやや異なる原因は検討中である。学会当日には屋外暴露を模擬した繰り返し光照射試験及び暗所保管中の性能変化の温度依存性についても議論する予定である。

謝辞：本研究は NEDO 委託研究の一環として実施されたものであり、関係各位に感謝する

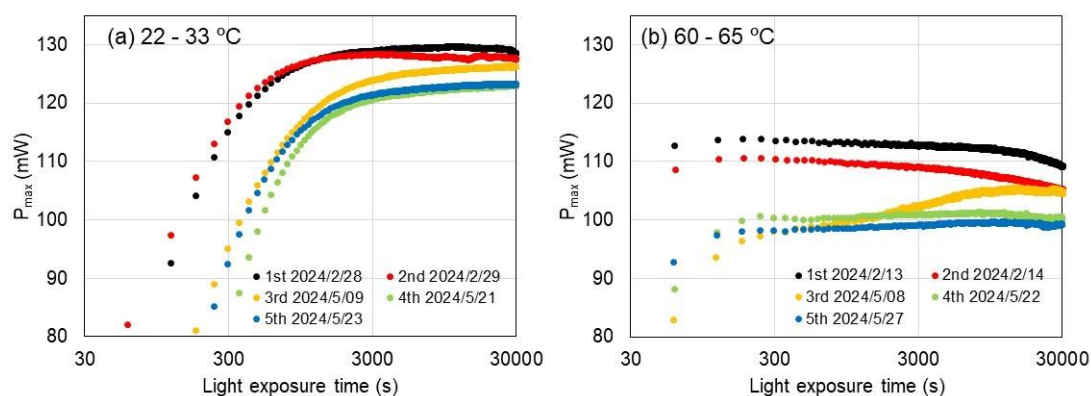


Fig. Evolution of the P_{\max} of PSC modules during repeated 1 kW/m² illumination at (a) 22 – 33 °C and (b) 60 – 65 °C. The measurement time of the I-V curves was about 0.5 s. Averaged values of the forward and reverse P_{\max} are shown.

[1] M. V. Khenkin, K. M. Anoop, I. V.-Fisher et al. ACS Appl. Energy Mater. 1 (2018) 799–806.

[2] T. Tayagaki, K. Yamamoto, T. Murakami, M. Yoshita, Sol Energy Mater. Sol. Cells 257 (2023) 112387.

ダブルカチオンペロブスカイト太陽電池の放射線耐性その場評価

In situ evaluation of radiation tolerance in double cation perovskite solar cells

○宮澤 優¹, 金谷 周朔¹, 豊田 裕之¹, 柴山 直之², 池上 和志², 宮坂 力²,

石神 龍哉³, 廣瀬和之¹ JAXA¹, Toin Univ. of Yokohama², WERC³

○Yu Miyaawa¹, Shusaku Kanaya¹, Hiroyuki Toyota¹, Naoyuki Shibayama², Masashi Ikegami²,
Tsutomu Miyasaka², Ryoya Ishigami³, Kazuyuki Hirose¹

E-mail: miyazawa.yu@jaxa.jp

[はじめに] ペロブスカイト結晶を発電層に用いたペロブスカイト太陽電池 (PSC) は, シリコン太陽電池や化合物太陽電池に比べて放射線耐性が高いことを我々は明らかにしてきた¹⁾. そのため低コストで十分高効率な宇宙用の軽量薄膜太陽電池を実現できることが期待されている. しかしながら, これまで PSC の放射線耐性が高い理由は明らかになっていない. 例えば, 放射線照射により低下した PSC の性能が回復することも報告されている^{2,3)}が, それらの報告では照射直後からの性能の時間変化を報告していない. 本研究では, 陽子線照射により, 発電性能の低下を及ぼす欠陥が発生しないのか, あるいは欠陥が生成されるもののその後欠陥が修復されるのかを明らかにするために, 照射直後に放射線照射用真空チャンバ内のサンプルに光を照射して, その後の性能の時間変化を初めて評価した.

[実験] 用いたサンプルは, quartz/ITO/SnO₂/CsFAPb(IBr)₃/PEAI/Spiro-OMeTAD/Au のダブルカチオン PSC である. 高い変換効率(AM0 1SUN 下で 18.0%)を達成するダブルカチオンペロブスカイト組成と宇宙環境で曝される低温下の動作に適応するホール輸送層材料を用いた. 陽子線照射直後にセルの光発電特性を照射チャンバの中で計測するために, 8MeV の陽子線をセルのガラス側(光入射側)から照射した. 0.3mm 厚の quartz 通過後には 4.4MeV となり, 1 μ m 厚以下の PSC を貫通するエネルギーである. 陽子線照射時並びに照射後保管時のサンプル温度は約 20°C である. 各照射量到達後に 0, 1, 3 分後のタイミングで 0.41SUN の光を入射して IV 計測を行い, $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 照射量到達後にはその 30 分後と 2 週間後にも測定を実施した.

[結果] 図 1 に各照射量での照射直後の IV 特性を示す. 3 接合化合物太陽電池の 10MeV (3 接合化合物太陽電池を貫通するエネルギー) 陽子線照射では 30%以上劣化する $1.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ (低軌道 10 年分以上) の照射量までは, 変換効率の低下が見られていなかったが, $3.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ の照射量から徐々に発電性能が低下し, $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ の照射直後には, 短絡電流(Isc)が 5%, 開放電圧(Voc)が 4%の低下であるが, 曲線因子(FF)は 34%の顕著な低下であった. 図 2 に Isc, Voc, FF の保存率 (照射前/照射後の比) の推移を示す. 発電性能の低下が見られた $3.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ の照射量以上では時間の経過とともに性能回復が見られた. 例えば $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ の照射後には照射から 30 分後までに FF が 7%回復, 2 週間後には 20%回復した. これらの結果から, Isc と Voc, FF の劣化が見られた $3.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 以上の照射量では, ペロブスカイト結晶と電荷輸送層に劣化を及ぼす欠陥が発生しているが, 特に FF の劣化と回復が支配的であることから, ペロブスカイト結晶というより電荷輸送層に発生した欠陥が回復に寄与していると推測される. 今後低温測定を行うことで, 3 接合化合物太陽電池に勝る放射線耐性がある照射量 $1.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 以下の場合に回復効果があるか否かを明らかにしていく.

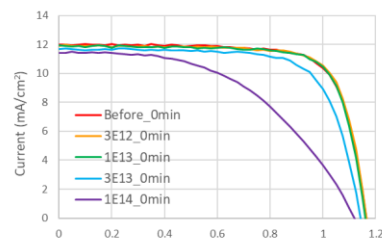


図 1 陽子線照射直後の IV 特性

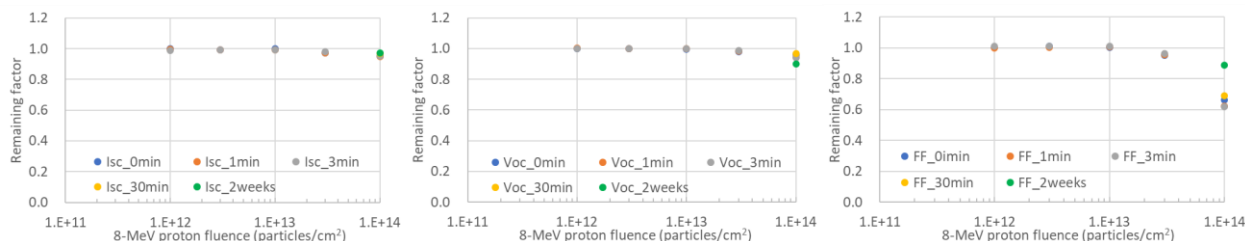


図 2 放射線照射量, 時間経過毎の保存率の推移 (左)短絡電流 (中央)開放電圧 (右)曲線因子

[1] Y. Miyazawa, et al., J. Phys. Chem. C 125, 13131-13137 (2021):

宮澤 廣瀬, CSJ Current Review 48,148 化学同人 2024.

[2] F. Lang, et al., Adv. Mater. 28, 8726-8731 (2016). [3] H. Afshari, et al., APL Energy 1, 026105 (2023).

スロットダイコートによるペロブスカイト太陽電池の作製

Perovskite solar cells prepared by slot-die coating

東大先端研¹, 桐蔭大院工² °沼田 陽平¹, 柴山 直之², 宮坂 力²RCAST¹, Toin Univ.², °Youhei Numata¹, Naoyuki Shibayama², Tsutomu Miyasaka²

E-mail: ynumata@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

[序論] ペロブスカイト太陽電池は現在変換効率が 26.9%に達し[1]、その開発研究は極めて高い技術力やノウハウが必要な record efficiency の更新よりもタンデム技術を用いた超高効率や耐久性の向上、大面積化、フレキシブル化などの実用化を志向したものが多くなってきていると言える。特に最近では実証実験なども多く行われるようになり、ある程度大きな面積のデバイスを作製する必要がある場面が多くなってきている。我々は高電圧ワイドバンドギャップデバイスの開発[2,3]と並行してスロットダイコーターを用いた大面積塗布に関する検討を行ってきた。スロットダイはダイヘッドと呼ばれるブロックの先端にブレードコートのような極薄い板を持ち、そこに並列した 1 mm 幅以下の隙間からインクを供給しながら引き進めることで広い面積に塗膜を作製する方法である。最近ではこのスロットダイコートやブレードコートなどを用いたペロブスカイト太陽電池の報告例が増加してきている[4-6]。今回我々は様々な構造、基板を用いてスロットダイコーターによる太陽電池の作製を行ったので、その検討について報告する。

[実験、及び結果] 塗布装置として InfinityPV 社製の Research Laboratory Coater を用いて塗布を行った (図 1 左)。デバイス構造としては浸漬法により作製した FTO/TiOx 基板を用いた順構造デバイス (FTO/TiOx/Pero/HTL/Au)、ITO 基板を用いた逆構造デバイス (ITO/SAM/Pero/ETL/Ag) など様々な種類のデバイスを作製した。塗布は 5 cm x 10 cm の基板上に行い、金属対極以外の溶液で塗布可能な全ての層をスロットダイコータにより塗布した (図.1 右)。セル作製は基板を 2.5 cm 角に切り出し、蒸着法で金属を蒸着して作製した。現在までにおいて、最高で 17% を超える変換効率が得られている (0.09 cm²)。講演では塗布方法や添加剤、溶媒が塗膜の質や変換効率に与える影響について報告を行う。

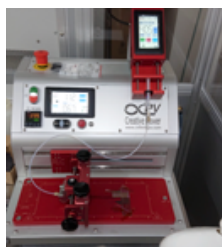


図 1. スロットダイコーターと作製したペロブスカイト膜

[謝辞] 本研究は NEDO のプロジェクトの助成を受けて行われました。

[References] (1) H. Chen et al., *Science*, **2024**, 384, 189. (2) 第 84 回 応用物理学会 秋季学術講演会 21a-D903-4. (3) 第 71 回 応用物理学会 春季学術講演会 25p-22C-11. (4) J. Li et al., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, 13, 2203898. (5) J. T. Matondo et al., *Adv. Mater. Technol.*, **2024**, 9, 2302082.

シクロオクタテトラエン骨格を用いたペロブスカイト太陽電池の 正孔回収単分子膜材料の開発

Cyclooctatetraene-based Hole-Collecting Monolayer Materials for Perovskite Solar Cells

京大化研¹ ○チョン ミンアン¹, ユーベリック ルーカス¹, 舟崎 司¹, 足立 裕太¹,

平 翔太¹, 中村 智也¹, マーデー リチャード¹, 若宮 淳志¹

ICR, Kyoto Univ.¹, ○Minh Anh Truong¹, Lucas Ueberricke¹, Tsukasa Funasaki¹, Yuta Adachi¹,

Shota Hira¹, Tomoya Nakamura¹, Richard Murdey¹, Atsushi Wakamiya¹

E-mail: truong.minhanh.2x@kyoto-u.ac.jp, wakamiya@scl.kyoto-u.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池の高性能化には、光吸収材料であるペロブスカイト層の開発および作製法の改良に加えて、そこで生成した電荷を効率的に回収する半導体材料の開発も重要となる。近年、単分子膜を正孔回収材料として用いることで優れた効率と安定性を示すペロブスカイト太陽電池が得られると報告された^{1,2}。

本研究では、サドル型シクロオクタテトラエン骨格に金属酸化物表面への強い吸着力を有するホスホン酸基を4つ導入したテトラポッド型正孔回収単分子膜材料(**4PATTI-C3**, 図 1a)を設計・合成した。**4PATTI-C3** の DMF 溶液を透明導電性基板上にスピコートすることで、単分子膜を作製した。この膜に対して、光電子収量分光測定を行い、**4PATTI-C3** の単分子膜のイオン化ポテンシャル (HOMO) は -5.44 eV であることを確認した。**4PATTI-C3** の HOMO 準位とペロブスカイト材料の価電子帯 (VB) 準位の差がどのようにペロブスカイト太陽電池の特性に影響を及ぼすかを検討するために、VB 準位が異なる2種類のペロブスカイト薄膜を用いて、デバイスの作製及び特性評価を行った。それぞれの太陽電池デバイスの電流電圧特性を図 1b に示す。**4PATTI-C3** の HOMO 準位に近い VB 準位 (-5.58 eV) をもつペロブスカイトを用いた場合では光電変換効率が 19.3%にとどまった。一方で、**4PATTI-C3** の HOMO 準位より 0.25 eV 深い VB 準位 (-5.69 eV) をもつペロブスカイトを用いると、光電変換効率が 21.7%に大幅に向上することが分かった。本発表では、分子のデザインからペロブスカイト太陽電池の作製と特性評価について詳細に報告する。

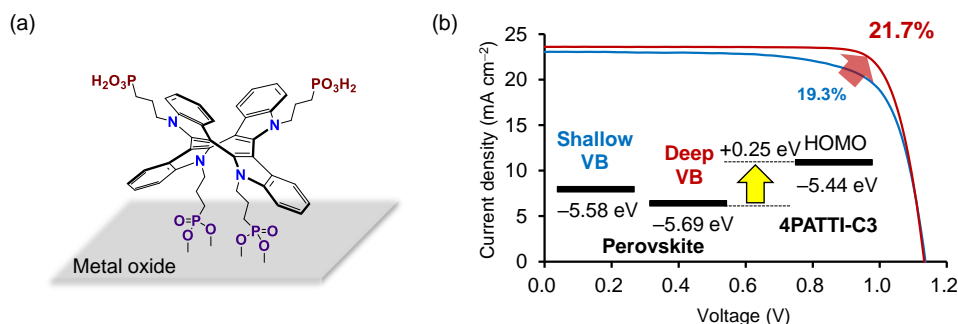


図 1. (a) **4PATTI-C3** の構造. (b) **4PATTI-C3** 単分子膜を用いたペロブスカイト太陽電池の J - V 曲線.

1) A. Al-Ashouri, V. Getautis, S. Albrecht et al., *Science* **2020**, 370, 1300.

2) M. A. Truong, H. Yoshida, T. Hasegawa, A. Wakamiya, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 7528–7539.

Plasmonic Behavior of Silver Nanoparticle Embedded in TiO₂ Layer of MAPbI₃ Solar cell structure.

Niigata Univ. °Joseph Baki Kaore¹, Sachiko Jonai¹, Akira Baba¹,

Kazunari Shinbo¹, Keizo Kato¹

E-mail: f211503a@mail.cc.niigata-u.ac.jp



In this study a two-dimensional finite difference time domain (2D-FDTD) simulation was performed to study the localized surface plasmon resonance (LSPR) behavior of a silver nanoparticle (AgNP) embedded in the titanium dioxide layer (TiO₂) of a standard perovskite solar cell structure having methylammonium lead iodide (MAPbI₃) as the active layer. The simulation seems to reveal the near-field orientation of the LSPR excitation at shorter wavelengths along the direction of the incident optical light as can be seen in fig.1 a) and b). The polarization-orientation of the near-fields at shorter wavelength seem to couple well and extend into the ITO and as such may not be beneficial for effective charge carrier extraction from the MAPbI₃ layer towards the TiO₂ layer. However, as the wavelengths shift towards longer wavelengths, the near-fields of the LSPR result in a polarization-orientation parallel to the TiO₂ layer with a dipole resonance as can be observed in fig. 1 c) and d). Although there is sufficient extension of the near-fields into the MAPbI₃ active layer at longer wavelengths, the absorption range of the MAPbI₃ usually recedes at such wavelengths with not enough charge carrier generations for injection into the TiO₂ layer. And, as such this system may not be suitable for plasmonic utilization of AgNPs.

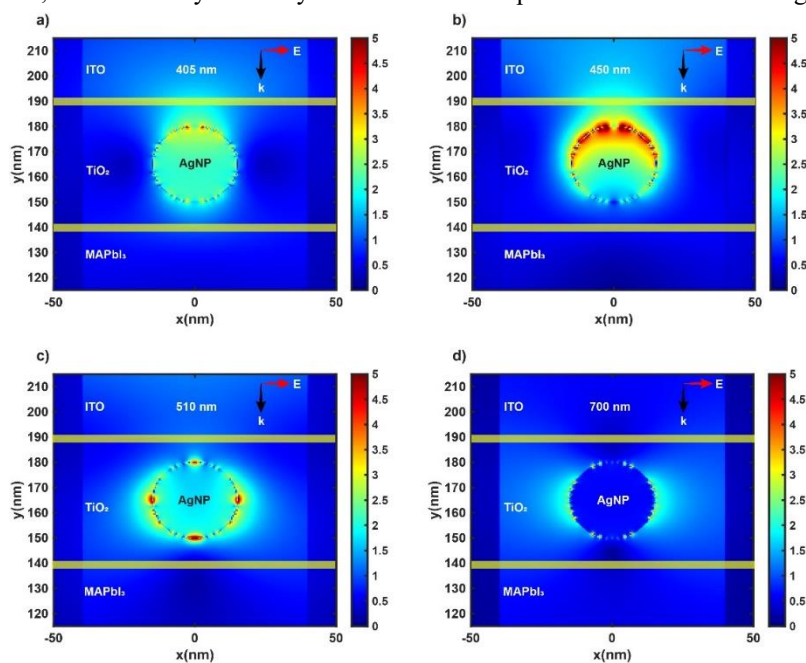


Figure 1. Plasmonic excitation at of AgNP at various wavelengths.

REFERENCE

Kaore, Joseph Baki, Sachiko Jonai, Akira Baba, Kazunari Shinbo, and Keizo Kato. "Plasmonic Utilization of Silver Nanoparticles in PM6:Y7 Organic Solar Cell." *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, (2024), 1–14. doi:10.1080/15421406.2024.2353989

非鉛ハライドペロブスカイト $\text{CsSn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_3$ 薄膜の真空共蒸着と逆型太陽電池の作製 Physical vapor co-deposition of lead-free halide perovskite $\text{CsSn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_3$ and fabrication of inverted solar cell

Fac. Eng. Univ. of Tokyo¹, RCAST Univ. of Tokyo², Univ. of Electro-Communications³
[○]Hanbo Jung¹, Zihao Liu¹, Masato Sotome², Kazuteru Nonomura², Gaurav Kapil³, Shuji Hayase³,
 Takashi Kondo^{1,2}
 e-mail: jung@castle.t.u-tokyo.ac.jp

Metal halide perovskites (MHPs) have attracted research attention since the report of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cell [1]. However, the practical application of MHP solar cells has been hindered by the toxicity associated with lead (Pb). Researchers have attempted to substitute the B-site Pb-ion with tin (Sn)-ion with lower health risk. Among them Sn-based MHP solar cell with $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{SnI}_3$ have recently been reported to show high power conversion efficiencies (PCEs) of 14% [2]. Since MHPs with organic cations often exhibit poor thermal stability due to the volatile nature of the organic cation, there is growing interest in all-inorganic perovskites CsSnX_3 (X= Cl, Br, I) as the alternatives. Several studies have reported improvements in the morphology of Sn perovskites through compositional engineering. Among them, Zinc (Zn) ion has been reported to enhance the environmental stability of CsSnI_3 films by acting as a reducing agent [3]. However, no studies have yet explored the fabrication of CsSnBr_3 thin films mixed with other elements. In our previous report, we found that new alloy of $\text{CsSn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_3$ thin films were successfully synthesized varying with $x = 0, 0.01, 0.02, 0.04$ (abbreviated as Pure, 1Zn, 2Zn, and 4Zn respectively), leading to improved-quality alloy [4]. In this study, we fabricated the inverted solar cell structure [ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CsSn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_3$ /C₆₀/BCP/Ag].

The ionization energy of $\text{CsSn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_3$ thin films decreased with increasing Zn content, leading to improved energy level alignment at the interfaces in solar cells [Fig. 1(a)]. The energy gap difference between perovskite/C₆₀ and perovskite/PEDOT:PSS for the 4Zn sample was expected to be 0.05 eV. This minimized energy gap difference fostered balanced charge extraction, enhancing overall solar cell performance [PCE=2.59%, V_{OC} (0.35 V), J_{SC} (13.99 mA/cm^2), and Fill factor (FF : 54%)] [Fig. 1(b)]. It was comparable to the previous study's solar cell with much amount of SnF_2 addition (30% of chemical composition) [5]. Long-term stability, with $\text{CsSn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_3$ devices were tested at 25°C and 60% humidity [Fig. 1(c)]. The 4Zn device maintained 96% of V_{OC} , 86% of J_{SC} , and 91% of FF, resulting in the keep of 83% of its initial PCE, outperforming previously reported CsSnBr_3 solar cells [5].

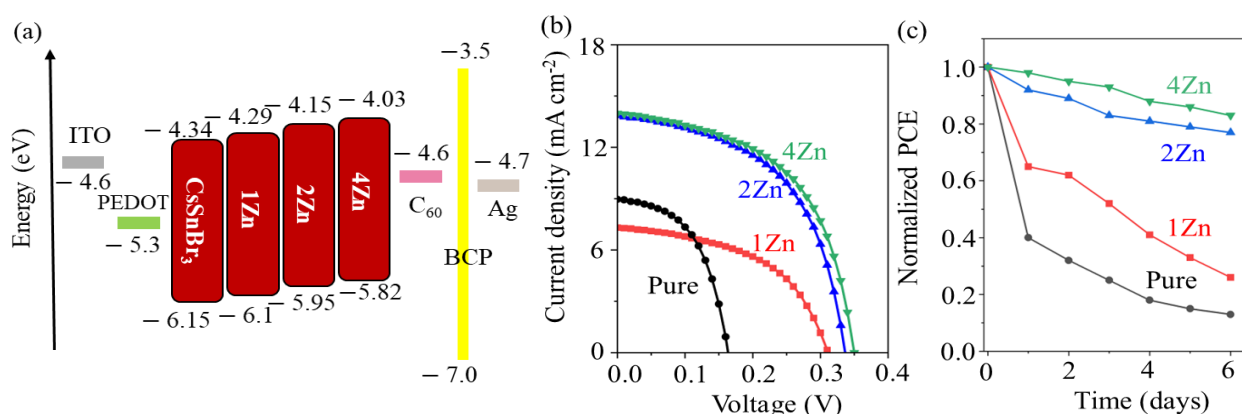


Fig.1. (a) Energy diagram, (b) best J - V curves, and (c) time evolution of normalized PCE of the PSCs.

References

- [1] A. Kojima *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 6050 (2009). [2] L. Wang *et al.*, ACS Energy Lett. **7**, 3703 (2022). [3] W. Zhang *et al.*, Adv. Sci. **9**, 2106054 (2022). [4] H. Jung *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63** 01SP24 (2024). [5] S. Gupta *et al.*, ACS Energy Lett. **1**, 1028 (2016).

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(ポスター講演): 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[18p-P09-1~54] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[18p-P09-1]

気固相反応によるSbSI薄膜の結晶性・膜形態制御法の開発

○村山 彰祐¹、西久保 綾佑¹、佐伯 昭紀¹ (1.阪大大学院工応用化学)

[18p-P09-2]

ウコン由来色素クルクミンをアクセプターに用いた有機太陽電池

○(D)小野 裕太郎^{1,2}、山田 洋一²、赤池 幸紀¹ (1.産総研、2.筑波大)

[18p-P09-3]

“非フラーレンハイブリッド型”新規フラーレン誘導体の開発

○田中 絢大¹、三木江 翼¹、尾坂 格¹ (1.広大院先進理工)

[18p-P09-4]

電子輸送層にPDINOを用いた非フラーレン有機薄膜太陽電池における劣化機構の電子スピン共鳴研究

○井上 開渡¹、山口 世力^{1,2}、佐藤 睦¹、陳 奕舟¹、斎藤 慎彦³、尾坂 格³、下位 幸弘¹、丸本 一弘^{1,2,4} (1.筑波大数物、2.筑波大量子スピン研、3.広島大院工、4.筑波大エネ物質科学セ)

[18p-P09-5]

π拡張ジケトピロロピロールを骨格に含む新規p型ポリマーを用いた半透明有機薄膜太陽電池の作製と特性評価

○山岡 泰喜¹、西山 智貴¹、鬼頭 宏任¹、田中 仙君¹、大久保 貴志¹ (1.近畿大理工)

[18p-P09-6]

フェムトリアクターで作製した有機薄膜太陽電池の活性層の特性評価

○江頭 雅之¹、渡邊 康之¹ (1.公立諏訪東理大)

[18p-P09-7]

有機薄膜太陽電池における近赤外領域での光電変換を可能にする新規スクアライン色素の開発

○小路 拓海¹、Shahiduzzaman Md.^{1,2}、辛川 誠^{1,2,3}、當摩 哲也^{1,2,3}、中野 正浩¹ (1.金沢大院自、2.金沢大NaonoMari、3.金沢大Infiniti)

[18p-P09-8]

有機薄膜太陽電池構造を用いた極薄膜光触媒素子の評価

○横山 彰人¹、中野 正浩¹、Md Shahiduzzaman^{1,2}、當摩 哲也^{1,2,3}、山口 孝浩¹、辛川 誠^{1,2,3} (1.金沢大院自、2.金沢大新学術、3.金沢大ナノマリ)

[18p-P09-9]

Photovoltage Mapping of Polymer-Fullerene Solar Cells by Photo-Illuminated Kelvin Probe Force Microscopy

○(D)CHITLADA MANILATA¹、RYOTA HASEGAWA¹、MASAKAZU NAKAMURA¹、HIROAKI BENTEN¹ (1.NAIST)

[18p-P09-10]

高分子半導体インクでの高分子鎖凝集特性

○謝 文涛¹、梁 志遠¹、中村 雅一¹、辨天 宏明¹ (1.奈良先端大)

[18p-P09-11]

変調光電流測定による有機薄膜太陽電池のトラップ誘起再結合過程に関する研究

○廣川 恭志¹、永瀬 隆^{1,2}、内藤 裕義^{1,2,3}、小林 隆史^{1,2} (1.大阪公立大、2.大阪公立大RIMED、3.立命館大RISA)

[18p-P09-12]

Sn系ペロブスカイト膜の結晶成長に対する溶媒比DMSO/DMFの影響

○常澤 秀斗¹、村山 真理子^{1,2}、趙 新為¹ (1.東理大理、2.東洋大工技研)

[18p-P09-13]

Exceeding 15% Performance with Energy Level Tuning in Tin-Based Perovskite Solar Cells

○(P)Liang Wang¹, Qing Shen¹, Shuzi Hayase¹ (1.UEC)

[18p-P09-14]

Inserting the interfacial layer for improving the Voc of Sn perovskite solar cells

○Liu Jiaqi¹, Huan Bi¹, Liang Wang¹, Qing Shen¹, Shuzi Hayase¹ (1.UEC)

[18p-P09-15]

Preparation of quasi-2D Sn-based perovskites for photovoltaic cells (II)

-Effect of nitrogen-containing additives on stability-

○(D)Chunqing Li¹, Masatoshi Yanagida², Yasuhiro Shirai², Masahiro Fujita¹, Masahiro Rikukawa¹, Yuko Takeoka¹ (1.Sophia Univ., 2.NIMS)

[18p-P09-16]

Influence of Excess Tin (II) Iodide on Photovoltaic Performance of 1.4 eV Wide Bandgap Sn-Pb Perovskite Solar Cells

○(P)Suraya Shaban¹, Kapil Gaurav¹, Shahrir Sahamir¹, Safalmani Pradhan¹, Shuzi Hayase¹ (1.UEC-Tokyo)

[18p-P09-17]

Effective Defect Passivation at the Grain Boundaries and the Perovskite/ETL Interface for efficient Tin-Lead perovskite solar cells

○(P)Safalmani Pradhan¹, Suraya Shaban¹, Ajay Kumar Baranwal¹, Gaurav Kapil¹, Qing Shen¹, Shuzi Hayase¹ (1.UEC-Tokyo)

[18p-P09-18]

有機無機ペロブスカイトの置換元素の探索

○高崎 航平¹、関口 尚夢¹、王 青¹、辻 雄太¹、若宮 淳志²、中村 智也²、飯久保 智¹ (1.九州大、2.京都大)

[18p-P09-19]

CsPbBr₃ バルク結晶のチップ増強フレクソ光起電力の観測

○(M2)檜山 雅伎¹、山田 泰裕¹ (1.千葉大院理)

[18p-P09-20]

CsPb(Br_{0.45}Cl_{0.55})₃受光器のデバイスシミュレーション

○五井 響平¹、渡邊 篤人¹、Yuejie Tan¹、宮島 晋介¹ (1.東工大工)

[18p-P09-21]

無機系ハライドペロブスカイト表面の第一原理計算

○三浦 昌平¹、山口 直也²、石井 史之² (1.金沢大院自然、2.金沢大NanoMaRi)

[18p-P09-22]

CH₃NH₃PbI₃のバーコート製膜におけるコーティングバー-基板間隔と膜厚の関係

○(M1C)堀江 真沙綺¹、小山 政俊¹、前元 利彦¹、藤井 彰彦¹ (1.大阪工大)

[18p-P09-23]

ペロブスカイト層の室内環境下でのバーコート塗布法の検討

○安藤 佑佳¹、戸邊 智之^{1,3}、池上 和志¹、宮坂 力² (1.桐蔭横浜大院工、2.桐蔭横浜大医用工、3.神奈川県産技総研)

[18p-P09-24]

インクジェット法によるCsFAペロブスカイト層の貧溶媒フリー成膜条件における加熱時間の影響

○大津 颯隼¹、戸邊 智之^{1,4}、船山 遼斗³、柴山 直之²、池上 和志¹、宮坂 力² (1.桐蔭横浜大院工、2.桐蔭横浜大医用工、3.紀州技研工業、4.神奈川県産技総研)

[18p-P09-25]

インクジェット法によるCsFAペロブスカイト層の印刷特性向上に向けた酸化物半導体層の成膜条件の検討

○吉田 宙生¹、戸邊 智之^{1,4}、船山 遼斗³、柴山 直之²、池上 和志¹、宮坂 力² (1.桐蔭横浜大院工、2.桐蔭横浜大医用工、3.紀州技研工業、4.神奈川県産技総研)

[18p-P09-26]

インクジェット法によるCsFAペロブスカイト層の封止剤試験用セル作製に向けた印刷パターンの検討

○山口 翔功¹、戸邊 智之^{1,4}、船山 遼斗³、池上 和志¹、宮坂 力² (1.桐蔭横浜大院工、2.桐蔭横浜大医用工、3.紀州技研工業、4.神奈川県産技総研)

[18p-P09-27]

半自動滴下及び加熱装置付きスピコートを用いるCsFAペロブスカイト層の貧溶媒フリー法による成膜条件の検討

○仁井田 一樹¹、戸邊 智之^{1,4}、船山 遼斗³、柴山 直之²、池上 和志¹、宮坂 力² (1.桐蔭横浜大院工、2.桐蔭横浜大医用工、3.紀州技研工業、4.神奈川県産技総研)

[18p-P09-28]

カルバゾールジチオカルバミン酸誘導体を用いたペロブスカイト太陽電池の作製

○三輪 勇貴¹、西山 智貴¹、鬼頭 宏任¹、田中 仙君¹、大久保 貴志¹ (1.近大理工)

[18p-P09-29]

Highly Stable Solar Cells with Large Perovskite Grain and High Crystallinity via Vacuum-Deposited RbI Intercalation Technology

○(D)Neng Hani Handayani¹, Md. Shahiduzzaman¹, Munkhtuul Gantumur¹, Yue Feng¹, Youichi Higashi², Mayu Nishimoto², Masahiro Nakano¹, Makoto Karakawa¹, Jean-Michel Nunzi¹, Tetsuya Taima¹ (1.Kanazawa Univ., 2.Iwatani Ind.)

[18p-P09-30]

ペロブスカイト太陽電池成膜におけるスプレートリットメントによるMAPbI₃層の溶媒抽出

○(M1)上山 堅成¹、一野 祐亮¹、森 竜雄¹、田岡 紀之¹、瀬川 大司²、臼井 亮介²、宮地 計二²、清家 善之^{1,3} (1.愛知工大、2.旭サナック、3.la quaLab)

[18p-P09-31]

ペロブスカイト太陽電池応用へ向けたスパッタ法によるSnO₂薄膜の検討

○小川 ちひろ¹、來福 至²、于 顯欽¹、河西 秀典¹、浦岡 行治¹ (1.奈良先端大、2.青山学院大学)

[18p-P09-32]

α -FAPbI₃の安定性に及ぼす電子輸送層表面修飾の影響

○(M2)和田 僚平¹、山本 知之¹ (1.早大理工)

[18p-P09-33]

正孔輸送材料にドーパントフリーポリマーを用いた鉛ペロブスカイト太陽電池における電荷状態の電子スピン共鳴研究

○内海 雄太¹、山口 世力^{1,2}、佐藤 睦^{1,2}、丸本 一弘^{1,2,3} (1.筑波大院数物、2.筑波大量子スピン研、3.筑波大エネ物質科学セ)

[18p-P09-34]

ペロブスカイト太陽電池用フッ素化部分置換 PTAA 薄膜におけるキャリア輸送の向上

○笹本 誠勝¹、石川 良¹ (1.埼玉大院理工)

[18p-P09-35]

グラフェン/2PACz複合膜上における均一なペロブスカイト薄膜の形成

○坂野 好亮¹、中庭 礼¹、來福 至¹、黄 晋二¹、石河 泰明¹ (1.青山学院大)

[18p-P09-36]

太陽電池応用に向けた正孔輸送材料2PACz/グラフェン複合膜

○(M2)中庭 礼¹、坂野 好亮¹、來福 至¹、渡辺 剛志¹、石河 泰明¹、黄 晋二¹ (1.青学大理工)

[18p-P09-37]

半透明カーボンナノチューブ薄膜をトップ電極とする有機・無機ペロブスカイト太陽電池

○(M2)渡部 生輝¹、石崎 学¹、栗原 正人¹ (1.山形大院理工)

[18p-P09-38]

Dual Interface Modification on Inorganic Perovskite to Achieve Excellent Stability

○(DC)Siliang Cao^{1,2}, Md. Abdul Karim¹, Shamim Ahmmed^{1,2}, Md. Emrul Kayesh¹, Takeaki Sakurai², Ashraful Islam¹ (1.NIMS, 2.Univ. of Tsukuba)

[18p-P09-39]

熱ラミネータを用いる順構造フィルム型ペロブスカイト太陽電池の作製とバリフィルムの貼合法

○田中 梨瑚¹、戸邊 智之^{1,3}、池上 和志¹、宮坂 力² (1.桐蔭横浜大院工、2.桐蔭横浜大医用工、3.神奈川県産技総研)

[18p-P09-40]

機能性透明ポリイミドフィルムを基材としたペロブスカイト太陽電池の作製

○高須賀 拓志^{1,2}、池上 和志²、宮坂 力³ (1.アイ.エス.ティ(株)、2.桐蔭横浜大院工、3.桐蔭横浜大医用工)

[18p-P09-41]

355 nmレーザーマーカでパターニングしたITO-PETフィルムへのペロブスカイト層のスピンコート成膜法の条件検討

○齋藤 直¹、戸邊 智之^{1,3}、池上 和志¹、宮坂 力^{2,4}、須田 美彦⁴ (1.桐蔭横浜大院工、2.桐蔭横浜大医用工、3.神奈川県産技総研、4.ペクセル・テクノロジーズ(株))

[18p-P09-42]

半自動滴下及び加熱装置付きスピンコータを用いる CsFA ペロブスカイト層のITO-PETフィルムの成膜条件

○高井 湖央¹、戸邊 智之^{1,3}、池上 和志¹、宮坂 力² (1.桐蔭横浜大院工、2.桐蔭横浜大医用工、3.神奈川県産技総研)

[18p-P09-43]

515 nmパルスレーザーによるペロブスカイト太陽電池P2スクライブー ナノ〜フェムト秒領域におけるパルス幅効果の比較検討ー

○湯本 正樹¹、田代 賢一¹、高田 英行¹、山本 晃平¹、Daniela Serien¹、村上 拓郎¹、奈良崎 愛子¹ (1.産総研)

[18p-P09-44]

ペロブスカイト/Siタンデム太陽電池用ITOの成膜検討

○川鍋 凜¹、藤田 凌太郎¹、菊池 優大¹、久恒 圭人¹、宮島 晋介²、村上 拓郎³、古郷 敦史³、内田 史朗¹ (1.千葉工大、2.東工大、3.産総研)

[18p-P09-45]

光タイムドメインリフレクトメトリによるペロブスカイト太陽電池の光電変換過程の時間分解解析II

○徳山 琉一¹、中島 大希¹、藤井 伸太郎¹、石松 勇人¹、張 若雪¹、益子 朋晃¹、黒政 颯¹、稲川 竜也¹、土橋 武流¹、松本 陸飛¹、大森 達也¹、酒井 正俊¹、三野 弘文¹ (1.千葉大院工)

[18p-P09-46]

誘電分光法によるペロブスカイト太陽電池の巨大誘電率の観察

朝田 太陽¹、堀川 賢斗¹、渡邊 匡弘¹、○内藤 裕義^{1,2,3} (1.大阪公大工、2.大阪公大分子エレ研、3.立命館大 RISA)

[18p-P09-47]

変調分光法によるペロブスカイト太陽電池の電子物性評価

廣川 恭志¹、小林 隆史^{1,2}、永瀬 隆^{1,2}、○内藤 裕義^{1,2,3} (1.大阪公大工、2.大阪公大分子エレ研、3.立命館大 RISA)

[18p-P09-48]

2次元デバイスシミュレーションによる屋内用途ペロブスカイト太陽電池の特性解析

○松枝 息吹¹、Nguyen Dong¹、來福 至¹、石河 泰明¹ (1.青山学院大)

[18p-P09-49]

最小二乗法に基づく電流平滑化アルゴリズムを用いたMPPT法によるペロブスカイト太陽電池の耐久性試験法の提案

○田村 天志¹、戸邊 智之^{1,3,2}、柴山 直之²、池上 和志¹、宮坂 力² (1.桐蔭横浜大院工、2.桐蔭横浜大医用工、3.神奈川県産技総研)

[18p-P09-50]

ペロブスカイト太陽電池の高照度単色光LED照射による劣化因子の考察

○戸邊 智之^{1,2}、柴山 直之³、池上 和志¹、宮坂 力³ (1.桐蔭横浜大院工、2.神奈川県産技総研、3.桐蔭横浜大医用工)

[18p-P09-51]

ペロブスカイト太陽電池への直流電圧印加による劣化機構の検討

○石塚 凌¹、鷲足 涼¹、來福 至¹、石河 泰明¹ (1.青山学院大学)

[18p-P09-52]

ドーパミン塩酸塩添加FAPbI₃ペロブスカイト膜の軟X線耐性

○(M2)末松 亮助^{1,2}、甚野 裕明²、小林 大輔²、廣瀬 和之²、柴山 直之³、池上 和志³、宮坂 力³、山本 知之¹ (1.早大理工、2.JAXA宇宙研、3.桐蔭横浜大)

[18p-P09-53]

超音波ホモジナイザによるペロブスカイト原料回収法の確立に向けた基礎検討

○石田 みい¹、齋藤 直¹、戸邊 智之^{1,3}、池上 和志¹、宮坂 力^{2,4}、須田 美彦⁴ (1.桐蔭横浜大院工、2.桐蔭横浜大医用工、3.神奈川県産技総研、4.ペクセル・テクノロジーズ(株))

[18p-P09-54]

有機-無機ペロブスカイト化合物を用いた水素発生(III)-ペロブスカイト薄膜による水素発生-

○(M2C)松見 溪太¹、藤田 正博¹、陸川 政弘¹、竹岡 裕子¹ (1.上智大理工)

気固相反応による SbSI 薄膜の結晶性・膜形態制御法の開発

Development of control methods for crystallinity and film morphology of SbSI thin films via gas-solid phase reactions

阪大院工, (M1)村山彰祐, 西久保綾佑, 佐伯昭紀

Osaka Univ., Shosuke Murayama, Ryosuke Nishikubo, Akinori Saeki

E-mail: nishikubo@chem.eng.osaka-u.ac.jp

近年、鉛ペロブスカイト太陽電池に注目が集まっているが、有毒な鉛の使用が懸念されている。より低毒な代替元素の一つとして Sb があげられ、比較的新しい複合アニオン型材料であるカルコハライド・アンチモン (SbSI) は、バンド構造計算から比較的高い電荷移動度が期待できるため、ワイドギャップ材料として有望である。しかし、従来の溶液プロセスによる SbSI 成膜手法^[1,2]では、結晶サイズが非常に小さくなり、電荷輸送特性を大きく損なうという問題があった。そこで、①種結晶の少ないアモルファス性薄膜の成膜、②気相からの原料供給により徐々に結晶化させる 2 段階プロセスを検討した。

上記の気固相反応により SbSI 薄膜を成膜したところ、従来法に比べ大幅な結晶サイズ向上に成功した (Fig. 1)。次いで、電荷輸送特性を時間分解マイクロ波伝導度法(time-resolved microwave conductivity, TRMC)を用いて測定した。この測定では、光励起された電荷による光伝導度や、2 層間での電荷輸送特性を評価できる (Fig. 2)。まず従来法1(一段階の液相反応で SbSI を成膜)では励起光の入射方向にかかわらず信号が非常に小さく、電荷輸送特性・移動度の両方が低いことが分かる。従来法2(液相反応で非晶質 Sb₂S₃ を SbSI に変換)では、励起光の入射強度依存性が大きい。これは膜全体における電子輸送性が低く、膜反対方向への電子輸送が不十分なためである。一方新規プロセスでは膜厚方向の高い電子輸送特性が見られた。

さらに太陽電池素子を作成しそれぞれの評価を行った。変換効率は従来法に比べ 2 倍以上向上したが、1%程度であった。この原因としてはピンホールによる大きな電圧ロス (~1.5 V) が考えられる。この成膜性のボトルネック解消および 3 次元結晶構造への展開が今後の性能向上の鍵と考えられる。

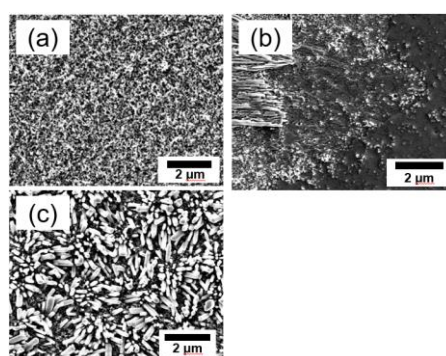


Fig. 1. SEM images obtained through (a)Conventional method 1, (b)Conventional method 2 and (c)new 2-step process

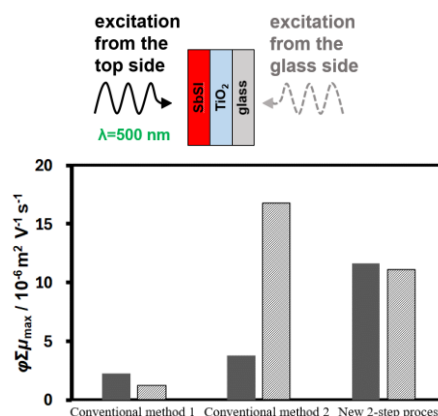


Fig. 2. TRMC signals obtained through Conventional method 1, Conventional method 2 and new 2-step process (black: excitation from the top side, gray: excitation from the glass side)

- [1] Y. C. Choi, E. Hwang, D.-H. Kim: APL Mater., **6**, 121108 (2018)
 [2] R. Nishikubo, H. Kanda, L. García-Benito, A. Molina-Ontoria, G. Pozzi, ; A. M. Asiri, M. K. Nazeeruddin, A. Saeki: Chem. Mater. **32**, 6416–6424 (2020)

ウコン由来色素クルクミンをアクセプターに用いた有機太陽電池

Utilization of Curcumin as an acceptor material for organic photovoltaics

産総研¹, 筑波大数理², °小野裕太郎^{1,2}, 山田洋一², 赤池幸紀¹

AIST¹, Univ. Tsukuba², °Yutaro Ono¹, Yoichi Yamada², and Kouki Akaike¹

E-mail: s2430070@u.tsukuba.ac.jp

材料コストや環境負荷の低減といった観点において、植物由来分子は有機太陽電池(OPV)材料の有力な候補である。これまでドナー材料にトマト由来色素リコペン[1]やニンジン由来色素 β -カロテン[2]などが検討されてきた。しかし、植物由来アクセプター材料の報告例はほとんどない。本研究では、ウコン由来色素クルクミン(Fig. 1(a)挿入図)に着目し、フロンティア軌道のエネルギーを実験的に決定することで、アクセプター材料として機能する可能性を見出した。アクセプターとしての機能を実証するため、ドナーのポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)とクルクミンの混合膜(P3HT:Curc)を活性層に用いたバルクヘテロ接合型のOPVを作製した。

デバイス構造は逆型構造(ITO/ZnO/活性層/PEDOT:PSS/Ag)とした。P3HTとクルクミンの混合比は5:1(w/w)に最適化された。Fig. 1(a)に作製したデバイスの電流電圧(J - V)特性を示す。P3HT:Curc OPVの短絡電流(J_{sc})は 0.87 mA/cm^2 であり、活性層にP3HTのみを用いたショットキー型OPVに対して4倍程度向上した。このデバイスの開放端電圧(V_{oc})は 0.49 V 、曲線因子(FF)は 0.52 、変換効率(PCE)は 0.22% である。Fig. 1(b)に示した外部量子効率(EQE)スペクトルから、クルクミンの存在により活性層に生じた励起子の自由電荷分離が促進されていることが示唆された。また、波長 312 nm の紫外光を照射することにより、 V_{oc} やFFが向上することが分かった。この光照射効果はホール輸送層の種類に依らず見られた。活性層による紫外光の吸収は弱いと考えられるため、電子輸送材料のZnOが励起され有機層と電荷移動を含む相互作用が生じたと考えられる。そこで、光照射効果を促進するため、30分の紫外光照射と10分のアニール(70°C)を繰り返したところ、3サイクルで V_{oc} が 0.15 V 程度上昇した。このときFFは植物色素を活性層に用いたOPVの中では最も高い 0.59 を示し、PCE

は 0.34% であった。暗所に400時間保管した後の計測でも、性能の低下はほとんど見られなかった。

<文献> [1] X.F. Wang, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 804. [2] Vohra, V, *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 4376.

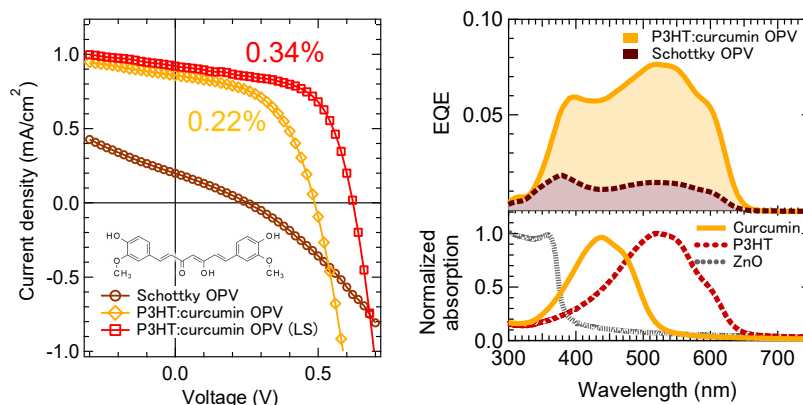


Fig. 1 (a) J - V curves and (b) EQE spectra of P3HT:curcumin OPV and P3HT Schottky OPV. Inset of (a) is the molecular structure of curcumin.

“非フラーレンハイブリッド型” 新規フラーレン誘導体の開発

Development of novel “non-fullerene hybrid” fullerene derivatives

広大院先進理工, ◦(M1) 田中 絢大, 三木江 翼, 尾坂 格

Hiroshima Univ., ◦Kenta Tanaka, Tsubasa Mikie, Itaru Osaka

E-mail: iosaka@hiroshima-u.ac.jp

[緒言]

有機半導体の励起子はクーロン引力により強く束縛されているため、電荷分離の際の駆動力としてドナーおよびアクセプター (D/A) 間のエネルギーオフセットが必要である。近年、有機薄膜太陽電池 (OPV) におけるエネルギー変換効率 (PCE) の飛躍的向上をもたらした非フラーレンアクセプター (NFA) は、エネルギーオフセットが小さい D/A 混合系において、フラーレンアクセプターに比べて効率的に電荷分離を引き起こすことが知られている。この要因として、NFA、特にそのベンチマーク材料である Y6 は、高度な分子ネットワークを形成し、 π 電子が非局在化されることにより、電荷分離を促進していることが挙げられる[1]。そこで、本研究では、NFA が高度なネットワークを形成するための鍵と考えられるジシアノメチレンインダノン構造をフラーレンに導入することで、フラーレン誘導体でも高度なネットワークを形成し、小さいエネルギーオフセットでも効率的な電荷分離が達成できるのではないかと考え、図 1 に示す新規フラーレン誘導体 F1 を設計し、合成した。

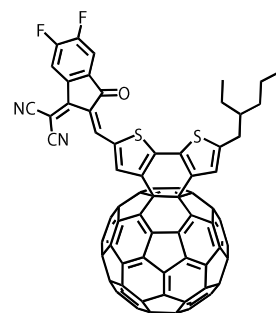


図 1. F1 の分子構造.

[結果]

C₆₀ を出発物質として、F1 の合成に成功した。F1 は PC₆₁BM に比べ、長波長領域に吸収帯を持つことが分かった。これは、C₆₀ に結合したジシアノメチレンインダノンを有するピチオフエン部位に由来する π 共役系の広がりによって由来する。また、サイクリックボルタンメトリー測定から、F1 は PC₆₁BM より深い LUMO 準位と、浅い HOMO 準位を有することが分かった。単結晶 X 線構造解析から、F1 はジシアノメチレンインダノン基同士でスタックしたパッキング構造を形成することが明らかとなり (図 2)、NFA と同様に電荷を非局在化し得ることが示唆された。

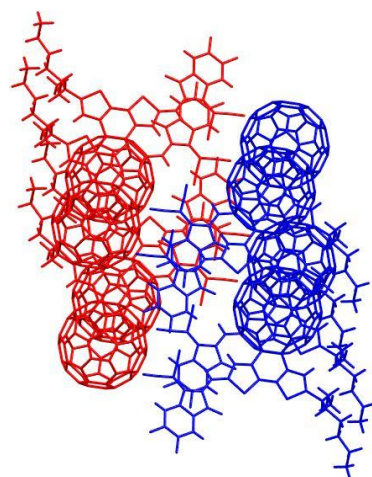


図 2. F1 の単結晶中におけるパッキング構造.

[参考文献]

[1] Zhang, G., Chen, XK., Xiao, J. *et al. Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3943.

電子輸送層に PDINO を用いた非フラーレン有機薄膜太陽電池 における劣化機構の電子スピン共鳴研究

Electron-Spin-Resonance Study on Degradation Mechanisms in Non-Fullerene Organic Photovoltaics Using PDINO Electron Transport Layers

筑波大数物¹, 筑波大量子スピン研², 広島大院工³, 筑波大エネ物質科学セ⁴ ○井上 開渡¹,
山口 世力^{1,2}, 佐藤 睦¹, 陳 奕舟¹, 斎藤 慎彦³, 尾坂 格³, 下位 幸弘¹, 丸本 一弘^{1,2,4}

Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, IQSST, Univ. Tsukuba², Hiroshima Univ.³, TREMS, Univ. Tsukuba⁴

○Kaito Inoue¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Atsushi Sato¹, Yizhou Chen¹, Masahiko Saito³, Itaru Osaka³,

Yukihiro Shimoi¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,4}

E-mail: s2320325@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】有機薄膜太陽電池において、非フラーレンアクセプタ Y6 や電子輸送材料 PDINO (Fig. 1) の導入による光電変換効率など素子性能の向上が確認されている^[1-3]。その一方、これらの分子を用いた素子内部の詳細な劣化機構について未解明な点も多い。そこで本研究では、素子および積層膜の電荷状態を、電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用いて直接的に分子レベルで観測することで、Y6 および PDINO を用いた有機太陽電池の劣化機構を微視的な視点から研究した。

【実験】Fig. 1 に使用した材料の化学構造式を示す。洗浄した ITO 基板上に正孔輸送層として PEDOT:PSS を、光活性層として PNBtZ1 および Y6 のブレンド膜を、電子輸送層として PDINO の順にスピンコート法により製膜した。その後 Ag を真空蒸着し、太陽電池素子 ITO/PEDOT:PSS/PNBtZ1:Y6/PDINO/Ag を作製した^[3]。また、積層膜試料については太陽電池素子と同様の条件で作製した。作製した太陽電池素子および積層膜試料を窒素雰囲気下で ESR 試料管に封止した後、暗状態および擬似太陽光照射下において室温で ESR 測定を行った。

【結果】Fig. 2 の赤丸で示したデータは、ESR 信号から求めた太陽電池素子のスピン数 (N_{spin}) の擬似太陽光照射下の過渡応答特性である。光照射時間とともに N_{spin} が増加することがわかる。密度汎関数理論計算により、観測された信号は PDINO アニオン由来であると同定した。これらのことから、光照射によって PNBtZ1:Y6 から PDINO への電子移動が生じることが示唆される。Fig. 2 の青線に示した素子の開放電圧 (V_{oc}) は光照射時間とともに減少し、PDINO に起因するスピン数の増加との相関が認められる。Fig. 3 に、PNBtZ1:Y6/PDINO 積層膜の ESR スペクトルを示す。スペクトルには素子基板に対する印加磁場の方向依存性があり、PDINO に分子配向性があることが示唆される。この分子配向が開放電圧低下の一因となっている可能性があり、当日はこの点についても詳細に議論する予定である。

参考文献：[1] Yuan, J. *et al.*, *Joule* **3**, 1140 (2019)., [2] Zhang, Z. *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **7**, 1966 (2014)., [3] Nakao, N. *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 56420 (2021).

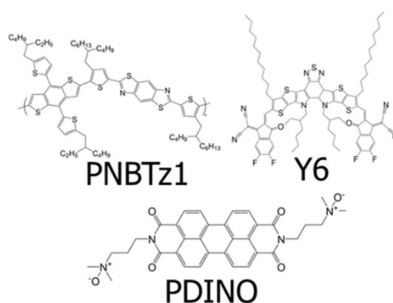


Fig. 1. Chemical structures of PNBtZ1, PDINO, and Y6.

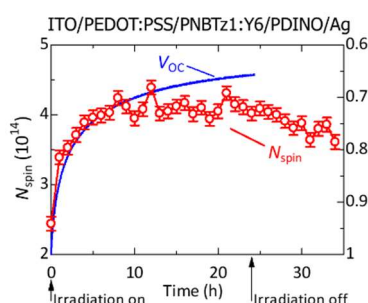


Fig. 2. Correlation between the N_{spin} and $V_{\text{oc}}(t)/V_{\text{oc}}(0)$ of the cell under simulated solar irradiation.

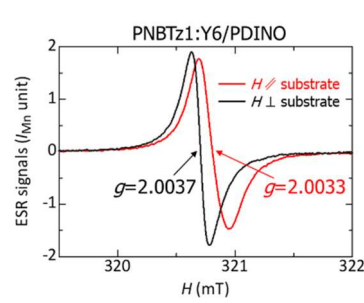


Fig. 3. ESR spectra of PNBtZ1:Y6/PDINO layered films under simulated solar irradiation.

π 拡張ジケトピロロピロールを骨格に含む新規 p 型ポリマーを用いた 半透明有機薄膜太陽電池の作製と特性評価

Fabrication and characterization of semi-transparent organic thin-film solar cells using
novel p-type polymers containing π -extended diketopyrrolopyrrole backbone

近大理工¹, °(M1) 山岡 泰喜¹, (D) 西山 智貴¹, 鬼頭 宏任¹,

田中 仙君¹, 大久保 貴志¹

Kindai Univ.¹, °Taiki Yamaoka, Tomoki Nishiyama, Hirotaka Kitoh-Nishioka

Senku Tanaka, Takashi Okubo

E-mail: okubo_t@emat.kindai.ac.jp

有機溶媒に可溶な有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池は、溶液プロセスによる低コストでの素子の作製が可能であり、次世代型太陽電池として近年注目されている。また可視領域での透過性が高い半透明有機薄膜太陽電池は、低照度下でも動作することからビルの窓やビニールハウスなど無機半導体の使用することができない箇所への応用も可能である。一般に、半透明有機薄膜太陽電池の透明性を確保するために、活性層の膜厚を制限することで可視領域の平均透過率を向上させてきた。しかし、この手法は膜厚と光吸収量とがトレードオフであり、変換効率に大きな制限がかかる。そこで、本研究では可視領域の光が透過する新たな有機半導体の開発を目的として、Fig. 1 のポリマーを合成した。すなわち、合成したポリマーP1 と P2 は、近赤外領域に強い吸収をもつ π 拡張 Diketo-pyrrolo-pyrrole(DPP)誘導体を色素として含むポリマーであり、他のアクセプターユニットやドナーユニットと組み合わせることによって平均透過率の優れた p 型半導体ポリマーを得ることができた (Fig. 2)。

当日は、P1 と P2 を用いた有機薄膜太陽電池の特性と有機電界効果トランジスタの測定によって得られたキャリア移動度との関係について議論する予定である。

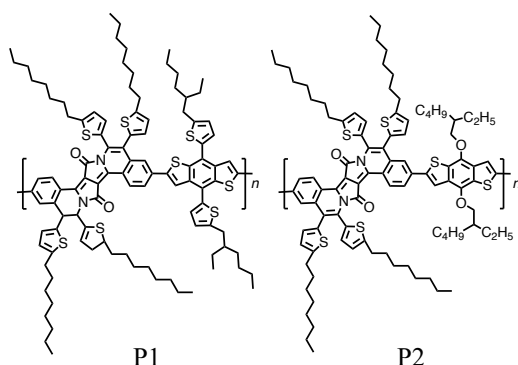


Figure1. novel p-type polymers containing π -extended diketopyrrolopyrrole backbone

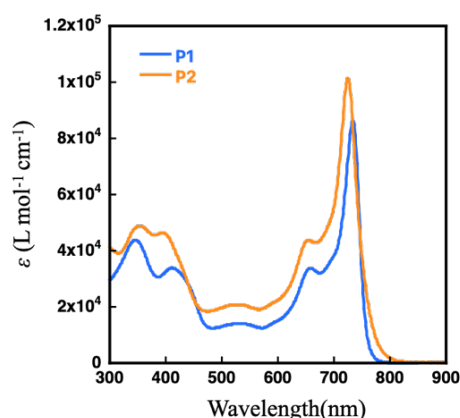


Figure2. The UV-vis absorption spectrum

フェムトリアクターで作製した有機薄膜太陽電池の活性層の特性評価

Characterization of active layers for organic photovoltaics using Femtolactor

○江頭雅之, 渡邊康之

Suwa University of Science.

○Masayuki Egashira, Yasuyuki Watanabe

E-mail: egashira.masayuki@rs.sus.ac.jp

1.はじめに

有機薄膜太陽電池(OPV)はウェットプロセスで成膜が可能ことから、プリンテッドエレクトロニクスによる製造技術の確立が期待されている。筆者らは静電噴霧法を応用したフェムトリアクターと呼ばれる手法を用いて、OPVの活性層の成膜技術について研究を遂行しており、活性層を成膜し発電特性を得ることに成功している。この技術により活性層を成膜した場合、基板内の異なる領域によってJ-V特性が変化するというユニークな結果を示すことを報告した⁽¹⁾。

本研究では、作製した薄膜について基板の領域ごとに吸光スペクトルの変化について詳細に調べ、基板の領域ごとにアクセプタとドナーが比率がどのように変化しているかを評価したのでその結果について報告する。

2.実験方法

2.1 溶液の作製

作製に用いた溶液は以下の通りである。ドナー材料として P3HT を 15mg、アクセプタ材料として PCBM を 12mg 秤量し、各種材料を 1mL のクロロベンゼンで希釈し、2種類の溶液を作製した。これを 1000 rpm、50℃で7分の攪拌を行った後に 500rpm、常温で12時間以上を攪拌行い、有機薄膜太陽電池の活性層で用いる溶液を得た。

2.2 OPV の作製

作製した2種類の溶液を用いて OPV の作製を行った。作製したフェムトリアクター装置を Fig.1 に示す。本装置は2種類の溶液を充填するため、各1本ずつシリンジを準備し、正と負の電圧印加用2種類の電源、接地電極となるアルミ電極で構成されている。シリンジには前節で作製した異なる溶液をそれぞれ充填し、P3HT 溶液が充填されているシリンジは正極性で 7.0kV、その一方、PCBM 溶液が充填されているシリンジは負極性で -6.0kV の電圧を印加し、互いがコーンジェットモードになるよう溶液を液滴状に噴霧し、空間的に衝突させた。このとき、縦の距離 d_1 を 60mm、横の距離 d_2 を 120mm とした。液滴を衝突させた後、液滴を ITO 電極に堆積させ活性層を成膜し、吸光スペ

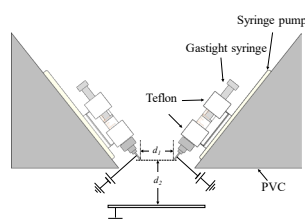


Fig.1 Schematic diagram of Femtolactor for active layer deposition used in OPV

クトルを評価した。光学的特性は Fig.2 の試料を上面から観測した写真に記載した通り、枠で囲った領域を計測した。

3.実験結果

測定した吸光スペクトルを Fig.3 に示す。この結果より、今回作製した活性層の吸光スペクトルは Fig.2 に示した基板内における領域ごとに異なる特徴を有することがわかる。これは各種溶液の導電性や表面張力が異なるだけでなく、同じコーンジェットモードでも液滴径や放出のタイミング、噴霧範囲や衝突液滴の堆積に差が生じ基板上の成膜領域によって吸光スペクトル波長が異なると考えられる。

まとめ

本研究では、フェムトリアクターを用いて活性層の成膜を行い、吸光スペクトルを計測した。その結果、基板の成膜領域ごとに吸光スペクトルが異なったことが分かった。これは基板の場所ごとに堆積しているドナーとアクセプタの比率が異なるからだと考えられる。J-V 特性などの詳細なデータに関しては当日報告する予定である。

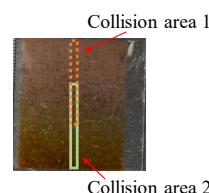


Fig.2 Photograph of active layer deposited using Femtolactor

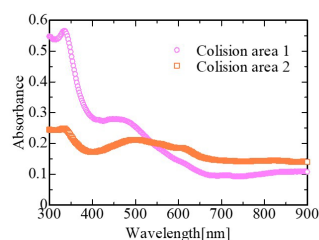


Fig. 3 Absorbance spectrum for active layer under each deposition area

参考文献

- [1]江頭雅之 他 ”フェムトリアクターによる有機薄膜太陽電池作製に向けた活性層の成膜およびデバイス化による特性評価”, 令和 5 年 電気学会全国大会, 講演番号 2-70

有機薄膜太陽電池における近赤外領域での光電変換を可能にする 新規スクアライン色素の開発

Development of Novel Squaraine Dyes Enabling Photovoltaic Conversion in the Near-Infrared Region for Organic Photovoltaics

金沢大院自¹, 金沢大 NanoMaRi², 金沢大 Infiniti³ ○(M2) 小路 拓海¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2},
辛川 誠^{1,2,3}, 當摩 哲也^{1,2,3}, 中野 正浩¹

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.¹, NanoMari, Kanazawa
Univ.² and InFiniti, Kanazawa Univ.³, ○Takumi Shoji¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2},
Makoto Karakawa^{1,2,3}, Tetsuya Taima^{1,2,3}, and Masahiro Nakano¹

E-mail: short.0530.road@stu.kanazawa-u.ac.jp; masahiro-nakano@se.kanazawa-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池(OPV)は、近年の材料開発研究の進展等によって目覚ましい性能向上を遂げている。有機材料は緻密な分子設計によって吸収波長を自由に選択可能であり、中でも太陽光に含まれる光子の約 4 割を占める近赤外光を吸収可能な材料は、OPV における近赤外光の利用やシースルー太陽電池への利用を期待されている。本研究では既存のスクアライン色素をベースと

した近赤外吸収材料を開発した。スクアライン色素は長波長の光を吸収可能な材料として知られており、OPV への使用例も報告されている。¹

TD-DFT calculation(B3LYP/6-31G*)によって良好な物性が見積もられた分子(Fig.1)を目的物として合成した。DSQ-P-CHO と SQ-P-CHO は市販の試薬から 4 段階で合成可能であり、それぞれ CHCl₃ 溶液中で λ_{\max} = 916 nm、888 nm を示した。現在主流の材料を用いた OPV が光電変換可能な光の波長は約 900 nm までに留まっている²が、開発したスクアライン色素を発電層材料として用いた OPV は、880~1192 nm における光応答を示した(Fig.2)。

[1] D. Yang, T. Sano, H. Sasabe and J. Kido, *Dyes Pigments* **2019**, 163, 564.

[2] Y. Zhang, Y. Lang and G. Li, *EcoMat* **2023**, 5, 1, e12281.

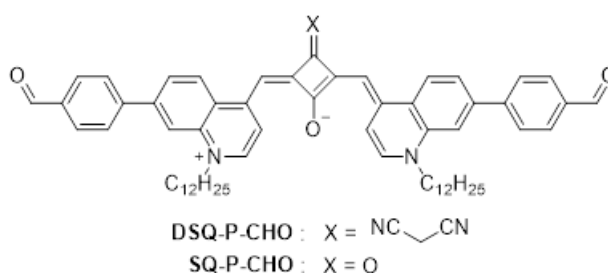


Fig.1 Molecular structure of DSQ-P-CHO and SQ-P-CHO.

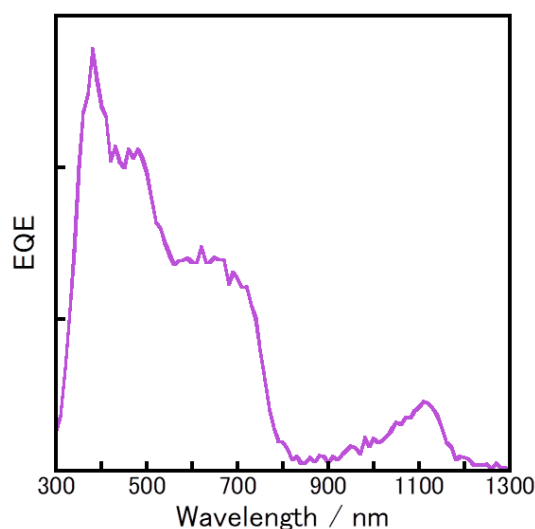


Fig.2 EQE spectra of OPV with DSQ-P-CHO.

有機薄膜太陽電池構造を用いた極薄膜光触媒素子の評価

Evaluation of ultra-thin film photocatalytic devices
using organic thin film solar cell structures金沢大院自¹・金沢大新学術²・金沢大ナノマリ³横山彰人¹・中野正浩¹・Md. Shahiduzzaman^{1,2}・當摩哲也^{1,2,3}・山口孝浩¹・辛川誠^{1,2,3}Nat. Sci. and Tech, Kanazawa Univ.¹, Infinity, Kanazawa. Univ.², NanoMaRi, Kanazawa. Univ.³,°Akito Yokoyama¹, Masahiro Nakano¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2}, Tetsuya Taima^{1,2,3},Takahiro Yamaguchi¹, Makoto Karakawa^{1,2,3}

E-mail: karakawa@staff.kanazawa-u.ac.jp

【目的】有機薄膜太陽電池(OPV)は、有機材料の多様性、溶液塗布による低コスト性、素子の柔軟性などの利点があり、研究が盛んである。本研究室では OPV の電荷分離特性を用いて酸化還元反応を行う応用研究を行っている⁽¹⁾。これまでに p 型半導体の P3HT と n 型半導体の PCBM を混在させたバルクヘテロ (BH) 構造の発電層を電子輸送層の ZnO と助触媒の亜鉛フタロシアニン(ZnPc)で挟んだ光触媒素子 (Fig. 1a) を作製し、酸化反応が確認されている⁽¹⁾。本研究では、P3HT とフラーレン(C₆₀)の単層から発電層が構成されるプラナーヘテロ (PH) 構造 (Fig. 1b) の光触媒素子を作製した。これまで約 100 nm あった有機層膜厚を 10 分の 1 以下に調整し、素子作製と電気化学測定による評価を行った。

【実験】ITO ガラス基板上に酸化亜鉛薄膜をゾルゲル法で作製し、アクセプターとしてフラーレン(C₆₀)、ドナーとして P3HT をとる PH 構造の発電層をスピンコート法によって作製し、膜厚を溶液濃度の調整によって制御した。最表面に ZnPc を積層させ、Fig. 1b (Glass/ITO/ZnO/C₆₀/P3HT/ZnPc) の構造の光触媒素子を作製した。作製した素子の酸化性能をサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定で評価した。測定溶液に 2-メルカプトエタノールを溶解させ、酸化反応の測定を行った。

【結果】CV 測定の結果より、光照射によって電流値の増大が見られ、素子による酸化反応が確認できた(Fig. 2a)。また、発電層溶液の濃度調整による膜厚制御では、C₆₀ 0.125 mg/ml、P3HT 0.5 mg/ml までは酸化性能の低下は見られず、酸化性能は維持された(Fig. 2b)。膜厚は UV-Vis 測定でのピーク強度のキャリブレーションから、C₆₀ 1.7 nm、P3HT 1.5 nm と推定された。発電層の膜厚の低下にも関わらず、電流値の減少も見られず、極薄膜でも光触媒として機能することを示す結果となった。

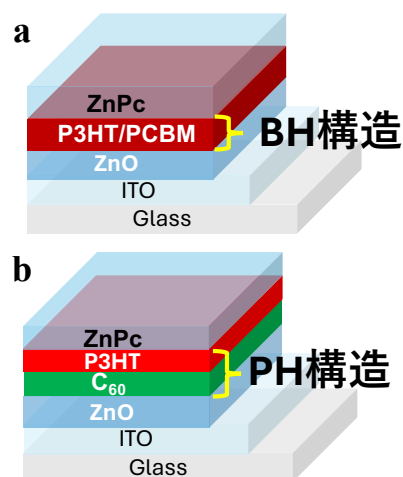
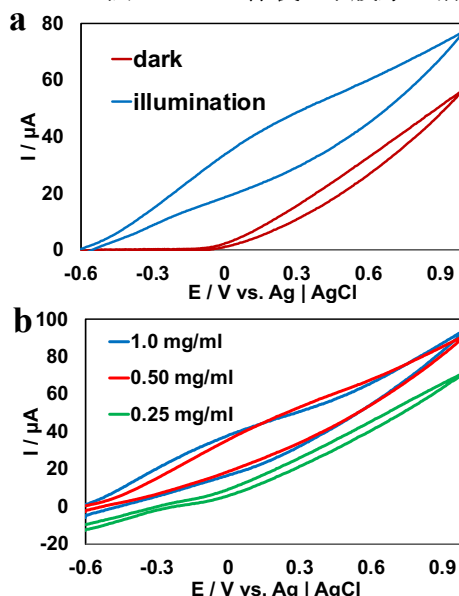
(1) K. Nagai, *et al.*, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 12491.

Fig. 1 Differences in the structure of the active layer

Fig. 2 (a) CV diagram of the difference between dark and illumination
(b) CV diagram for different concentrations of P3HT (C₆₀ 0.125 mg/ml)

Photovoltage Mapping of Polymer-Fullerene Solar Cells by Photo-Illuminated Kelvin Probe Force Microscopy

NAIST, °Chitlada Mani-Lata, Ryota Hesegawa, Masakazu Nakamura, Hiroaki Benten

E-mail: chitlada.mani-lata.cl8@ms.naist.jp

[Introduction] Kelvin probe force microscopy (KPFM) evaluates the surface potential of the active layer of organic solar cells by measuring the contact potential difference (CPD) between the sample surface and AFM probe. However, the correlation between the observed CPD and open-circuit voltage (V_{OC}) of the device has not been well established. In this study, with the additional illumination below the sample (Figure 1a), the photovoltage is evaluated by the CPD shift under the illumination from the dark condition (ΔCPD). Eventually, the spatial distribution of ΔCPD and its correspondence to the device V_{OC} were discussed.

[Experiment] Donor (D)|acceptor (A) bilayer devices composed of P3HT, PTB7-Th, PDCBT, PTO2 as D, PCBM as A (Fig. 1b), ITO/PEI as cathode, and MoO_x/Au as anode were fabricated (Fig 1a). V_{OC} of each device was evaluated from current density–voltage ($J-V$) measurements under white illumination. KPFM measurement was conducted under dark and white illumination, and ΔCPD was evaluated on both Au and D surfaces.

[Results] The surface topography and the corresponding ΔCPD image of PCBM|PTO2 bilayer device reveal the homogeneous distribution of photovoltage, with FWHM as small as 7.5 mV (Fig 2b). Next, ΔCPD was characterized in different D devices. In Fig 2c, the 1:1 linear correlation between ΔCPD and V_{OC} demonstrates that photovoltage observed by KPFM measurement represents the device V_{OC} . In summary, ΔCPD mapping of the active layer paves the way for the investigation of the morphology- V_{OC} relationship of polymer-fullerene solar cells.

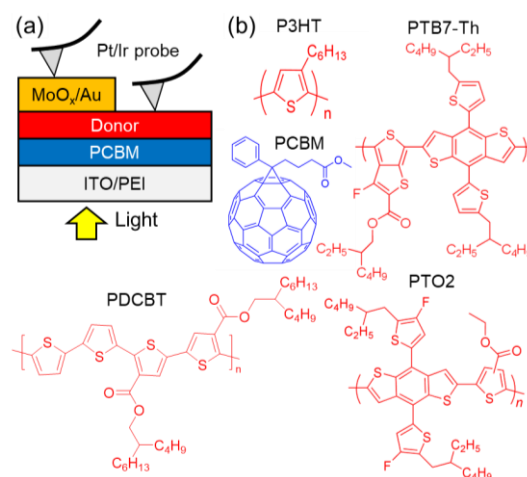


Fig 1. (a) Chemical structures of materials. (b) Device configuration for $J-V$ and KPFM measurements.

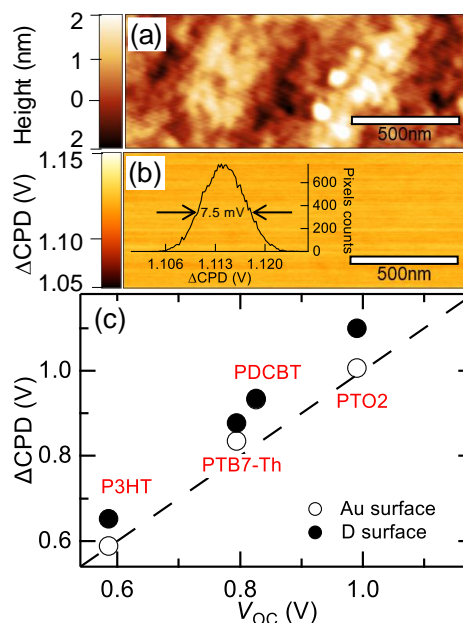


Fig 2. (a) Surface topography and (b) ΔCPD image of PCBM|PTO2 bilayer device. (c) Correspondence between of V_{OC} and ΔCPD of D|A bilayer devices.

高分子半導体インクでの高分子鎖凝集特性

Polymer Chain Aggregation in Semiconducting Polymer Ink

奈良先端大 ○謝 文濤, 梁 志遠, 中村 雅一, 辨天 宏明

NAIST, °Wentao Xie, Zhiyuan Liang, Masakazu Nakamura, Hiroaki Benten

E-mail: xie.wentao.xr0@ms.naist.jp

【緒言】 高分子半導体(共役高分子)材料の特長は、インク状の濃厚溶液から様々なものの表面に高速で大量に製膜可能なプロセス性にある。共役高分子を用いて高機能・高性能な電子材料を創りだすには、薄膜でのモルフォロジー制御が重要になるが、溶媒や濃度等の製膜条件に著しく影響されるなどその達成は未だ困難な状況にある。最近、溶液中での高分子鎖集合構造をテンプレートに薄膜のモルフォロジーを設計・制御する試みがなされている。このようなモルフォロジー制御手法を確立するには、濃厚溶液系での共役高分子鎖の形態的振る舞いを知る必要があるが、評価手段が非常に限られているなど理解は進んでいない。そこで本研究では極短光路長セルを用いて濃厚溶液での紫外-可視吸収分光測定を可能にし、得られるスペクトル形状を基に高分子鎖凝集特性を評価した。

【実験】 クロロベンゼンを用いて共役高分子 PJ1 (図 1a) の希薄溶液 (1 $\mu\text{g/ml}$) からインク状濃厚溶液 (30 mg/ml) までを準備し、紫外-可視吸収スペクトルを測定した。濃厚溶液に対してはスペーサーフィルムを 2 枚の CaF_2 窓板で挟むことで光路長を 100 ~ 4.5 μm の範囲で調整できるセルを用いて測定をおこなった (図 1b)。また、濃度 10 mg/ml の溶液からスピコート法により製膜した薄膜の紫外-可視吸収スペクトルを測定した。

【結果・考察】 溶液濃度の増加により、PJ1 の吸収スペクトルは形状変化を伴い長波長シフトし、濃厚溶液では薄膜と非常に類似したスペクトルを有することがわかった (図 2)。さらに、濃度 1 mg/ml でのスペクトル形状は希薄溶液 (1 $\mu\text{g/ml}$) と濃厚溶液 (30 mg/ml) のスペクトルの和でおおよそ再現できることがわかった。一連の測定から、PJ1 においては 1 mg/ml 以上の濃度領域において高分子鎖凝集体の形成が顕著になり、濃厚溶液中においては薄膜と類似する凝集構造をすでに形成していることが示唆された。

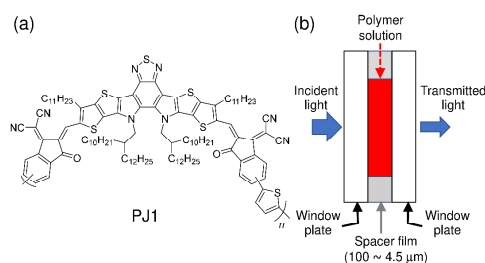


Fig. 1. (a) Chemical structure of PJ1. (b) Schematic of the cell with short optical pass length.

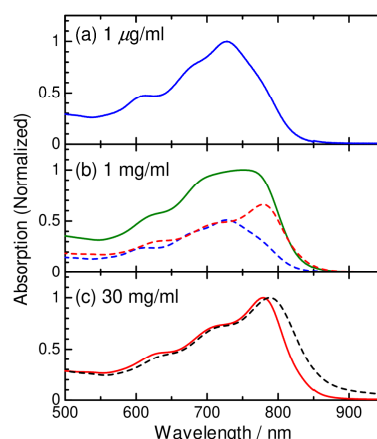


Fig. 2. Absorption spectra of PJ1 solutions (solid lines) with different concentrations as indicated in each graph. The blue and red broken lines in (b) are the results of 1 $\mu\text{g/ml}$ and 30 mg/ml solutions, respectively. The black broken line in (c) is the absorption spectrum of the PJ1 film.

変調光電流測定による有機薄膜太陽電池のトラップ誘起再結合過程に関する研究 A study of trap-assisted recombination process in organic photovoltaics with modulated photocurrent spectroscopy

大阪公立大¹, 大阪公立大 RIMED², 立命館大 RISA³

○廣川 恭志¹, 永瀬 隆^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2,3}, 小林 隆史^{1,2}

Osaka Metro. Univ.¹, RIMED, Osaka Metro. Univ.², Ritsumeikan Univ. RISA³

○T. Hirokawa¹, T. Nagase^{1,2}, H. Naito^{1,2,3}, T. Kobayashi^{1,2}

E-mail: si23195d@st.omu.ac.jp

はじめに 有機薄膜太陽電池において、トラップ準位に捕獲された電荷と自由電荷との再結合、すなわちトラップ誘起再結合の抑制は重要な課題の一つである。過去には、開放電圧や外部量子効率の励起光強度依存性によりトラップの深さやその密度について調査がなされている[1,2]。我々はこれまで変調光電流 (MPC) 測定を電荷移動度の評価に活用してきたが[3]、本研究では比較的低い変調周波数領域に着目して、このトラップ誘起再結合過程について調べたので、その結果について報告する。

実験 ITO/ZnO/P3HT:PCBM/MoO₃/Al の構造を持つ逆構造太陽電池を作製し、封止後、測定に使用した。変調光源には波長 488 nm の半導体レーザーを用い、定常バイアス光源には AM 1.5G のソーラーシミュレーターを使用した。変調光の強度振幅は 100 mW/cm²、定常光強度は 0 ~ 100 mW/cm² の範囲で変化させた。応答光電流はロックインアンプで検出した。

結果および考察 測定された応答光電流の Nyquist plot を Fig. 1(a) に示す。定常光強度に依存して、第 1 象限 (Fig. の I 側) に回り込むケースと回り込まずに第 4 象限 (Fig. の IV 側) に留まるケースの 2 種類が観測された。第 1 象限に回り込む様子は、劣化した太陽電池で見られ、トラップ誘起再結合によるものであることが分かっている[4,5]。今回、作製直後の素子でも励起光強度によっては第 1 象限へ回り込むことが分かった。この結果を理解するために、SRH 統計に基づいた簡易な数値シミュレーションを行った。その結果を Fig. 1(b) に示す。定性的ではあるものの、実験結果の特徴をよく捉えていることが分かる。なお、このシミュレーションではトラップ準位を LUMO (または HOMO) から約 0.37 eV 離れた位置に仮定した。この値は文献[2]などで報告されている値 (0.35 ~ 0.6 eV) と矛盾しない。またこの結果より、トラップ誘起再結合が優勢な場合は第 1 象限に回り込み、デトラップが優勢な場合は第 4 象

限に留まることが示唆された。以上の解析からは、トラップおよびデトラップレートについても議論できる可能性がある。

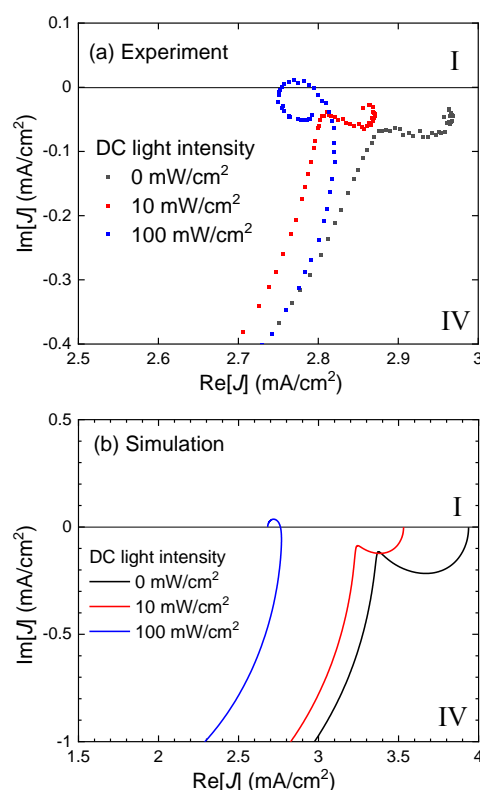


Fig. 1 (a) Experimental and (b) simulated MPC spectra of P3HT:PCBM organic photovoltaic

謝辞 本研究は科学研究費補助金(JP21H04564、JP24K00931)の助成を受けた。

参考文献

- [1] N. Shintaku *et al.*, Org. Electron. **55**, 69 (2018).
- [2] S. Zeiske *et al.*, Nat. Commun. **12**, 3603 (2021).
- [3] H. Nojima *et al.*, Sci. Rep. **9**, 20346 (2019).
- [4] Y. T. Set *et al.*, J. Phys. Chem. C **117**, 7993 (2013).
- [5] J. C. Byers *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **3**, 392 (2011).

Sn 系ペロブスカイト膜の結晶成長に対する溶媒比 DMSO/DMF の影響

Influence of DMSO/DMF ratio on the crystal growth of Sn-based perovskite films

東理大理¹, 東洋大工技研² ○(M2)常澤 秀斗¹, 村山 真理子^{1,2}, 趙 新為¹Tokyo Univ. of Sci.¹, Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology²○Hidetoto Tokizawa¹, Mariko Murayama^{1,2}, Xinwei Zhao¹

E-mail: xwzhao@rs.tus.ac.jp

[はじめに] 現在、ペロブスカイト太陽電池 (PSCs) は高い電力変換効率と低コストのため、シリコン系太陽電池の代替として期待されている。PSCs は鉛 (Pb) を原料に含むペロブスカイト (Pvk) が主に研究されていたが、鉛の持つ毒性を理由に安全性の高い錫 (Sn) に置換された PSCs が研究されている。そして、この Sn 系 PSCs を実用化する鍵は結晶成長を制御することにある。ボイドのある低品質の膜は PSCs の性能の低下に大きく影響し、結晶化プロセスにおいては適切な結晶の核生成と成長速度のバランスが重要であり、これは溶媒の性質によって制御できる。したがって、本研究では発電層である Pvk 層の前駆体溶液の溶媒に焦点を当てた。前駆体溶液に一般的に使用される 2 つの溶媒、ジメチルスルホキシド (DMSO) と N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) の比率を調整することで、Sn 系 Pvk の結晶成長の最適化を考えた。たとえば、沸点が高く揮発性の低い DMSO は結晶成長が遅いが、DMF は沸点が低く揮発性が高いため、DMSO よりも結晶成長が速い。この溶媒ごとの溶解度や揮発性の違いなどを利用し、2 つの溶媒が前駆体溶液の結晶成長に及ぼす影響を調査した。

[実験] まず、Pvk 層の成膜に用いる $\text{MA}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{SnI}_3$ 前駆体溶液を溶媒比が DMSO:DMF=10:0、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9、0:10 の比率となるように作製し

た。次に、スピコート法により Pvk 層の成膜を行い、ホットプレートで 10 分間アニールを行った。作製した試料の結晶性を光学顕微鏡や SEM、XRD 等で評価し、光学特性を UV-Vis で評価した。

[結果] Figure 1 に、光学顕微鏡での観察結果を示す。Fig.1(a)の DMSO: DMF = 10:0 では、結晶核の形成が乏しく、樹枝状結晶が形成された。これは DMSO の比率が高く、成長速度が遅くなるためである。DMSO: DMF=6:4 (Fig.1(b))では、低密度で一定量の結晶核が生成され、大きなサイズの結晶が生成された。その後、隣接する結晶との衝突により結晶成長が停止した。DMSO: DMF=1:9 (Fig.1(c))では、多数の核形成がなされ、極めて小さな結晶が形成された。また、UV-Vis や温度ごとによる各試料の結果は当日議論を行う。

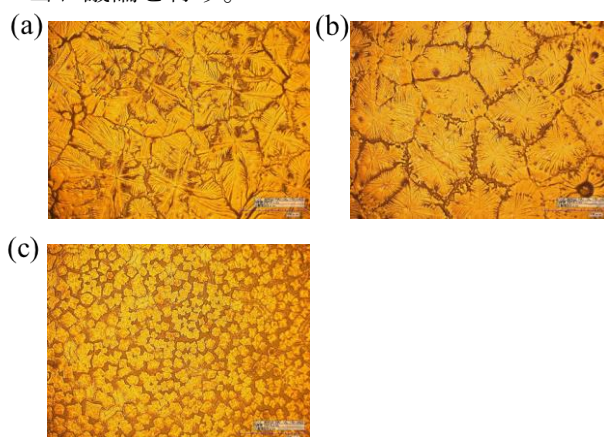


Figure 1. Optical microscope images of 100 °C annealed $\text{MA}_{0.2}\text{FA}_{0.8}\text{SnI}_3$ thin films prepared by solvent with the ratio of (a) DMSO: DMF=10:0, (b) DMSO: DMF=6:4, (c) DMSO:DMF=1:9.

Exceeding 15% Performance with Energy Level Tuning in Tin-Based Perovskite Solar Cells

The University of Electro-Communications, °Liang Wang, Qing Shen, Shuzi Hayase

E-mail: oa003831@edu.cc.uec.ac.jp

Sn-based perovskite solar cells (PSCs) have emerged as the most efficient alternative to Pb-based counterparts, exhibiting superior power conversion efficiency. This is primarily attributed to their ideal narrow bandgap (~1.4eV), small exciton binding energy, high carrier mobility, and environmentally friendly nature. However, the performance of Sn-based PSCs is hindered by numerous recombination centers and a mismatch in energy levels, limiting overall device improvement. To address these challenges, this abstract proposes a new additive that effectively adjusts perovskite energy levels, facilitating better carrier transport. Additionally, it enhances perovskite film quality and reduces trap density. Implementation of this additive yields significant device enhancement, achieving a notable power conversion efficiency of 15.34%. This breakthrough underscores the additive's potential in advancing Sn-based PSC development.

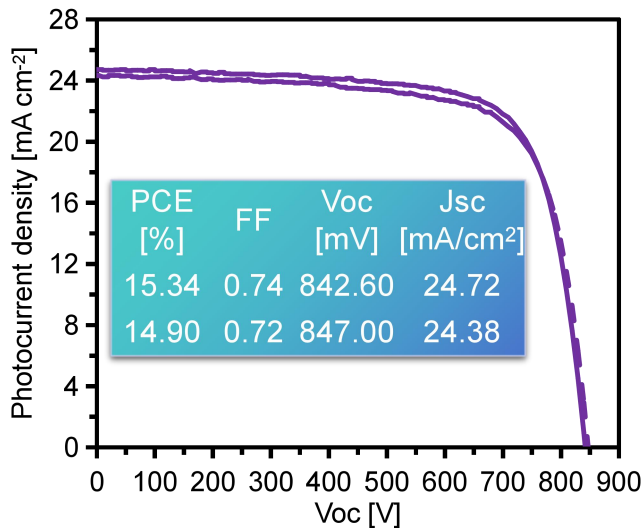


Figure. 1 J-V curves of Sn-based PSCs

Inserting the interfacial layer for improving the Voc of Sn perovskite solar cells

The University of Electro-Communications, °Jiaqi Liu, Huan Bi, Liang Wang, Qing Shen, Shuzi

Hayase

E-mail: liujiaqi@uec.ac.jp

Tin-based perovskite is currently under active research due to its non-toxic properties compared to lead-based perovskite. However, it exhibits a larger open-circuit voltage (Voc) loss when using fullerene (C₆₀) as an electron transport layer (ETL), attributed to the different energy levels of the conduction and valence bands compared to lead-based perovskite [1]. To mitigate this voltage loss, indene-C₆₀ bisadduct (ICBA) has been employed as an ETL due to its relatively shallow conduction band level, though this approach sacrifices current density [2].

In our study, the photoluminescence quantum yield of perovskite films on glass substrates was measured at 8%. From this, the quasi-Fermi level split was estimated at 1.05 eV (bandgap = 1.4 eV), indicating minimal theoretical Voc losses due to the bulk material. Therefore, the interfacial loss is severe when using C₆₀ as the ETL. To address this, Bis-PCBM, a material with a shallow conduction band level, was inserted between the perovskite and ETL to reduce the interfacial photovoltage loss. A significant increase in Voc was observed by inserting the Bis-PCBM layer. However, the reduced current density remains an issue due to the shallower conduction band level of Bis-PCBM. In conclusion, the arrangement of energy levels between the perovskite and ETL is crucial for determining the Voc of solar cells.

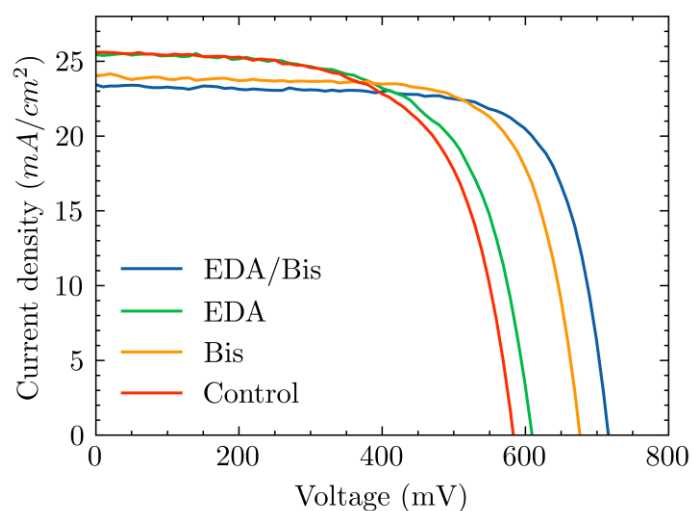


Figure 1. The j-V curves of Sn perovskite solar cells, comparing the inserted Bis-PCBM layer.

References

- [1] Tao, S., Schmidt, I., Brocks, G. et al. Absolute energy level positions in tin- and lead-based halide perovskites. Nat Commun 2019, 10, 2560.
- [2] Yue, S., Zi, Z., Dong, M. et al. Interfacial Dipoles Boost Open-Circuit Voltage of Tin Halide Perovskite Solar Cells. ACS Energy Letters 2024 9 (4), 1895-1897.



Preparation of quasi-2D Sn-based perovskites for photovoltaic cells (II)

-Effect of nitrogen-containing additives on stability-

Sophia Univ.¹; NIMS², [○](D) Chunqing Li¹, Masatoshi Yanagida², Yasuhiro Shirai²,

Masahiro Fujita¹, Masahiro Rikukawa¹, Yuko Takeoka¹

E-mail: y-tabuch@sophia.ac.jp

【Purpose】 Sn-based perovskites are researched primarily due to their lower toxicity and environmental impact compared to Pb-based counterparts, aligning better with environmental sustainability goals. Sn-based perovskites face challenges, notably their stability due to the rapid oxidation of Sn^{2+} to Sn^{4+} . This research explores the stabilization of Sn^{2+} by preventing its oxidation to Sn^{4+} through the construction of strong coordination bonds. The central hypothesis is that forming such bonds with Sn^{2+} can restrict the delocalization of the $5s^2$ lone pair electrons in the outermost orbital. In this study, the effects of nitrogen-containing compounds such as [3-*tert*-butoxycarbonylaminopropyl(1,2-methanofullerene C_{60})]-61,61-dicarboxylate (DAF) that can provide lone-pair electrons on the stability of quasi-two-dimensional (q-2D) Sn-based perovskites were investigated. (Figure 1)

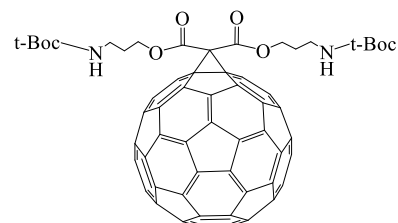


Figure 1. Chemical structure of DAF.

【Experimental】 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\text{I}$ (BAI), SnI_2 , and CH_3IN_2 (FAI) were dissolved in *N,N*-dimethylformamide to obtain the precursor solutions for the preparation of $(\text{BA})_2\text{FASn}_2\text{I}_7$. Additives-containing perovskite precursor solutions were prepared by adding 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, or 2.0 mg DAF into the solution. Perovskite films were prepared by spin-coating the precursor solutions at 3000 rpm for 30 s on glass substrates pre-heated at 70 °C. The stability of perovskite films incorporating various additives was evaluated through XRD analysis. The XRD patterns for freshly prepared films were analyzed and compared with those after the films were stored for 1 and 2 h under ambient conditions.

【Results and Discussion】 Figure 2 shows the changes in the XRD patterns of $(\text{BA})_2\text{FASn}_2\text{I}_7$ perovskite with (0.3 mg) and without DAF. Pure $(\text{BA})_2\text{FASn}_2\text{I}_7$ film showed distinct (001) and (002) diffraction peaks, suggesting that the successful formation of q-2D perovskite structure with bilayer inorganic sheets. The XRD characteristic diffractions of the pure $(\text{BA})_2\text{FASn}_2\text{I}_7$ film disappeared after being placed in the atmosphere for 1 h, indicating that the perovskite decomposed. In contrast, the $(\text{BA})_2\text{FASn}_2\text{I}_7$ film containing DAF retained its characteristic peaks even after 1 hour, although with reduced intensity. This observation suggests that the incorporation of DAF effectively enhances the stability of Sn-based q-2D perovskites.

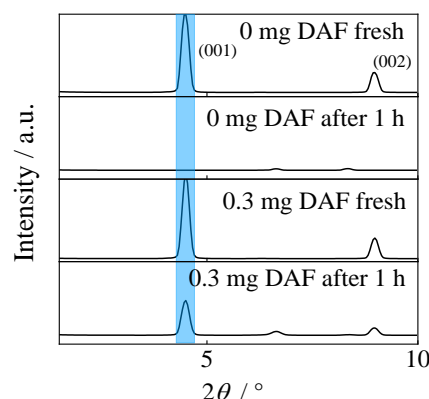


Figure 2. XRD patterns obtained from $(\text{BA})_2\text{FASn}_2\text{I}_7$ perovskites before and after storage under ambient conditions (25 °C, 30-40%RH) without encapsulation.

【Acknowledgement】 This work was supported by JST-ALCA-Next Program Grant Number JPMJAN23B2, Japan.

Influence of Excess Tin (II) Iodide on Photovoltaic Performance of 1.4 eV Wide Bandgap Sn-Pb Perovskite Solar Cells

Suraya Shaban, Gaurav Kapil, Shahrir Razey Sahamir, Safalmani Pradhan, Shuzi Hayase.
The University of Electro-Communications, Tokyo, Japan
surayashaban@uec.ac.jp

Perovskite solar cells (PSCs) have emerged as promising candidates for next-generation photovoltaic technology due to their high efficiency potential and relatively low production costs. Among various compositions, tin-lead (Sn-Pb) mixed perovskites offer a compelling balance of optical and electronic properties, especially when engineered with a wide bandgap of 1.4 eV. This study focuses on investigating how excess tin (II) iodide (SnI₂) influences the photovoltaic performance of 1.4 eV wide bandgap Sn-Pb perovskite solar cells. The introduction of SnI₂ in different concentrations (0, 0.25, 0.5, and 0.75 mmol) into the precursor solutions allowed for a systematic evaluation of its impact on device efficiency. Current-voltage (J-V) measurements showed that the PSCs with 0.25 mmol excess SnI₂ achieved the highest PCE of 15.88%, with Voc at 0.86 V, Jsc at 24.02 mA/cm², and FF at 0.77 during forward scans. This concentration of SnI₂ was found to promote enhanced crystallinity, improved charge carrier transport properties, and minimized recombination losses, aligning well with the principles outlined in the Shockley-Queisser limit, which posits the maximum theoretical efficiency based on the bandgap of the material. Conversely, PSCs fabricated without additional SnI₂ (0 mmol) and those with higher concentrations (0.5 mmol and 0.75 mmol) showed lower efficiencies, highlighting the critical importance of precise control over SnI₂ content. Devices without added SnI₂ exhibited a PCE of 13.18% (Voc = 0.80 V, Jsc = 26.65 mA/cm², FF = 0.62), while those with 0.75 mmol SnI₂ demonstrated a PCE of 2.09% (Voc = 0.75 V, Jsc = 4.31 mA/cm², FF = 0.75). These results underscore the sensitivity of PSC performance to SnI₂ concentration, showing that deviations significantly affect both the optical and electronic properties crucial for efficient charge generation and extraction. In conclusion, this study provides valuable insights into the optimization of 1.4 eV wide bandgap Sn-Pb perovskite solar cells through the controlled addition of excess SnI₂. The optimal concentration of 0.25 mmol SnI₂ was identified as crucial for maximizing device performance, emphasizing improved crystallinity, enhanced charge transport, and minimized recombination losses. These findings contribute to the ongoing efforts to develop efficient and stable PSCs, guided by the principles of the Shockley-Queisser limit and informed by advancements in perovskite materials research.

Keywords: Perovskite Solar cells, tin-lead perovskite, excess SnI₂, 1.4 eV, wide-bandgap.

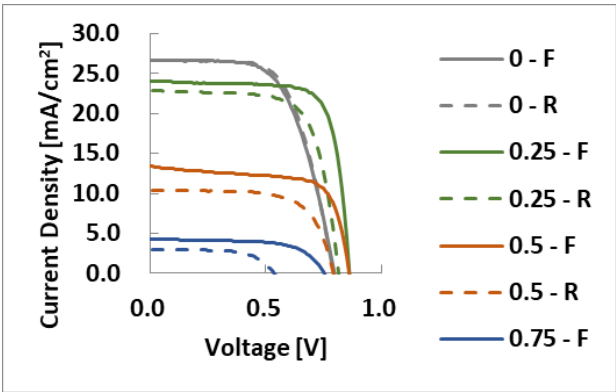


Figure 1. Influence of Excess SnI₂ on PCE in 1.4 eV Sn-Pb Perovskite Solar Cells

Effective Defect Passivation at the Grain Boundaries and the Perovskite/ETL Interface for efficient Tin-Lead perovskite solar cells

Safalmani Pradhan, Suraya Shaban, Ajay Kumar Baranwal, Gaurav Kapil, Qing Shen, Shuzi Hayase

The University of Electro-Communications;

Email: safalsairam95@gmail.com

Introduction

The overall power conversion efficiency (PCE) of single junction organic–inorganic metal-halide perovskite solar cells (PSCs) have increased rapidly from 3.8% to 26.1% in the last decade ¹. Although the single-junction lead (Pb)-based PSCs have achieved 26.1% efficiency, the mixed tin-lead (Sn-Pb) perovskites provide room for band gap tuning thus allowing even better performance ². However, non-radiative recombination losses due to high defect concentrations at the grain boundaries and at the perovskite/electron transporting layer (ETL) interface leads to hampered photovoltaic performance ³. Phenylethylammonium chloride (PEACl) has been utilized as an additive in this research in order to passivate the grain boundaries and thereby reduce the defect concentrations. In order to passivate the perovskite/ETL interface, organic small molecules such as ethylenediamine (EDA), piperazine (PZ) and piperazine dihydroiodide (PZDI) has been utilized. The findings of this study suggests that the effective passivation of the perovskite grain boundaries and the defects in the perovskite/ETL interface is crucial for improving the photovoltaic performance.

Results and Discussion

As evident in Figure 1, the effective passivation of the perovskite grain boundaries with PEACl along with the effective passivation of perovskite/ETL interface with EDA led to a good photovoltaic performance with a short-circuit current density (J_{sc}) of 26.11 mA/cm², open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.86 V, Fill Factor (FF) of 0.80 leading to an overall PCE of 18.01%. It should be noted that alternative surface passivants, namely PZ and PZDI also exhibited good photovoltaic performance.

Keywords: Perovskite Solar Cells; Tin-Lead Perovskite; Surface Passivation

References

- 1 A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6050–6051.
- 2 Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, T. Ma and S. Hayase, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 1004–1011.
- 3 F. Yang, R. W. MacQueen, D. Menzel, A. Musienko, A. Al-Ashouri, J. Thiesbrummel, S. Shah, K. Prashanthan, D. Abou-Ras, L. Korte, M. Stolterfoht, D. Neher, I. Levine, H. Snaith and S. Albrecht, *Adv. Energy Mater.*, , DOI:10.1002/aenm.202204339.

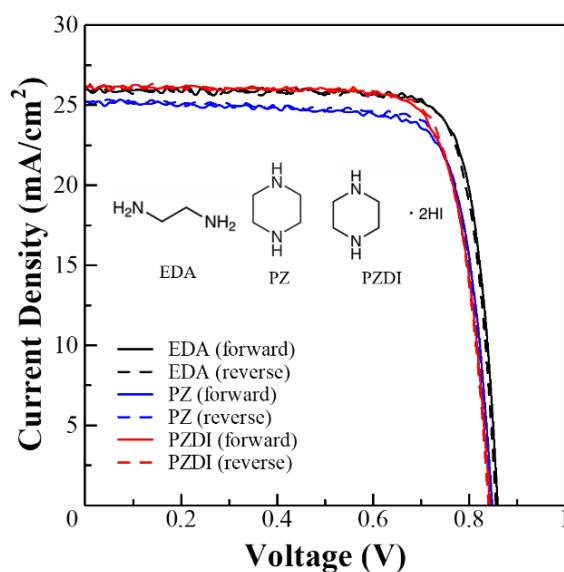


Figure 1: Current-Voltage (I-V) characteristics of PSCs fabricated using PEACl and different surface passivants.

有機無機ペロブスカイトの置換元素の探索

Exploration of substitution elements in organic-inorganic perovskite compounds

九州大学¹, 京都大学², [○](M2) 高崎 航平¹, (M2) 関口 尚夢¹, 王 青¹, 辻 雄太¹, 若宮 淳志²,
中村 智也², 飯久保 智¹

Kyushu Univ.¹, Kyoto Univ.², [○]K. Takasaki¹, N. Sekiguchi¹, Q. Wang¹, Y. Tsuji¹, A. Wakamiya²,
T. Nakamura², S. Iikubo¹

E-mail: takasaki.kohei.016@s.kyushu-u.ac.jp

1. 緒言

再生可能エネルギーのひとつであるペロブスカイト太陽電池は、MAPbI₃(MA=CH₃NH₃⁺)などを光吸収層として用いる太陽電池である。Pbの毒性のためPbを使用しないペロブスカイト化合物の探索が進められているが、代替元素としてSnが候補に挙げられている。しかし、Snペロブスカイトにはバンドギャップ内に形成する欠陥準位によって電子とホールが再結合し、光電変換効率が低下する課題がある⁽¹⁾。そこで本研究ではこの欠陥準位の対策として、Snペロブスカイト伝導帯(CBM)と価電子帯(VBM)の準位を下げ、欠陥準位をバンドギャップ内の浅い準位に変える置換元素の探索を行った。

2. 研究方法

計算には原子や分子について軌道のエネルギー準位などを計算できるADF(Amsterdam Density Functional software)を用いた。計算方法にはPBE計算にスピン軌道相互作用(SOC)を入れた計算を用いた。

3. 結果

本研究ではMASnI₃のCBMとVBMを下げる置換元素を探索する目的で、まずひとつの原子についての電子軌道の準位計算を行った。報告されている実験値⁽²⁾と軌道準位との比較を行い、PBE+SOC計算の結果が実験値と定性的に傾向が一致することを確認した。右図はSnとIに対して原子の軌道のエネルギー準位を比較した結果を示している。電子が入っている軌道は実線、空の軌道は破線で表している。Ge, Sb, Bi, In, Tl, GaはSnよりも低い準位にCBMとVBMがあるこ

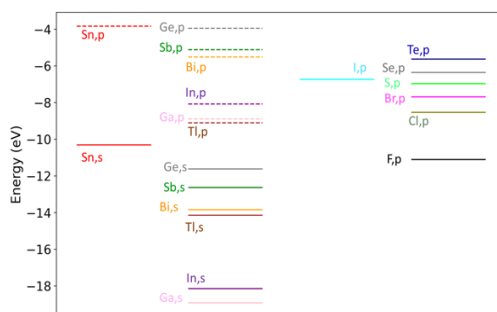


図 各元素の軌道準位をSn, Iと比較した結果

とがわかった。またIとの比較の結果、Br, Cl, F, SはIよりも低い準位にp軌道をもつことが明らかとなった。これらの元素でSnやIの置換を行うことでCBMとVBMの準位を下げられるのではないかと考えられる。しかしながらSbやBiなどの元素では3価の陽イオンが安定なため、電気的中性を保つための方策が必要であると考えられる。

4. 結言

Ge, Sb, Bi, In, Tl, GaではSnよりも低い準位にCBMとVBMが形成されることがわかり、CsSnI₃のBサイトに部分的に置換することでバンドギャップの準位を下げるのが期待できる。3価の陽イオンで置換する場合は、1価の陽イオンや2価の陰イオンと組み合わせて置換すること、もしくはAサイトに空孔を入れるなどで電気的中性を保つ必要があると考えられる。

参考文献

- (1) Daniele Meggiolaro et al: J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 9, 3546–3556
- (2) J. B. Mann, T. Meek et al: Journal of the American Chemical Society
- (3) Nozomi Ito, Shuzi Hayase et al: J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 7, 1682–1688

CsPbBr₃ バルク結晶のチップ増強フレクソ光起電力の観測

Flexophotovoltage of CsPbBr₃ crystal in tip-enhanced geometry

千葉大院理

○(M2) 檜山 雅伎, 山田 泰裕

Chiba Univ.

○Masaki Hiyama and Yasuhiro Yamada

E-mail: m0a1k2o9@gmail.com

中心対称性のない物質に光を照射すると光電流・起電力が発生し、これをバルク光起電力効果という。バルク光起電力効果は、ベリー曲率によってもたらされる量子力学的な効果であるシフト電流に由来すると考えられており、したがって p-n 接合太陽電池における変換効率の限界を規定する Shockley-Queisser(SQ)限界には支配されない。実際に、SQ モデルでは許されないバンドギャップエネルギー以上の光起電力が観測されている。このため、バルク光起電力効果を活用することで SQ 限界を超えた変換効率の実現可能性が議論されている[1]。しかしこれまでバルク光起電力効果が報告されてきたのは強誘電体のような非中心対称の絶縁体であり、これらは光電変換材料には適さない。一方、中心対称性のある場合でも歪み勾配によって対称性が破れ分極が発生するフレクソ電気効果が近年注目されている。これによるバルク光起電力効果はフレクソ光起電力効果と呼ばれている。ごく最近、太陽電池材料であるハロゲン化金属ペロブスカイトにおいて高いフレクソ光起電力が報告された[2]。CH₃NH₃PbI₃ の印加応力当たりのフレクソ光起電力は、プロトタイプ材料である SrTiO₃ と比較して 3 桁も大きいとされる。ペロブスカイト半導体においてフレクソ光起電力効果による SQ 限界の突破の可能性を議論することは興味深い試みといえる。そのためには、開放端電圧、短絡電流の応力、レーザー強度及び波長依存性を明らかにする必要がある。

本研究では CH₃NH₃PbI₃ よりも安定性に優れる CsPbBr₃ バルク結晶においてフレクソ光起電力効果を観測し、開放端電圧、短絡電流の応力依存性を定量的に評価することを目的とした。原子間力顕微鏡のチップによって試料に応力を印加しながら、レーザー照射前後の電流-電圧特性を評価した。光励起下では最大で 0.59 V の開放端電圧、3 nA の短絡電流を観測した。

講演では開放端電圧、短絡電流の応力依存性を示し、観測された光起電力の起源についてについて議論する。

[1] M. Yang, et al., Science **360**, 904-907 (2018). [2] Z. Wang, et al., Phys. Rev. Lett. **132**, 086902 (2024).

CsPb(Br_{0.45}Cl_{0.55})₃ 受光器のデバイスシミュレーション

Device simulations of CsPb(Br_{0.45}Cl_{0.55})₃ photovoltaic power converter

東工大工学院, °五井 響平, 渡邊 篤人, Yuejie Tan, 宮島 晋介

School of Engineering, Tokyo Tech, °Kyohei Goi, Atsuto Watanabe, Yuejie Tan, Shinsuke Miyajima

E-mail: goi.k.aa@m.titech.ac.jp

1. 研究背景

電力伝送の無線化技術として, 光を用いた光無線給電方式がある. 理論的な変換効率のポテンシャルが高く, 水中での給電にも適した青色光源 (波長約 450 nm) に適した受光器の光吸収層材料はバンドギャップ約 2.7 eV を有することが望ましい. 我々の実験的な先行研究において, ペロブスカイト材料の一種である CsPb(Br_{0.45}Cl_{0.55})₃ はバンドギャップ 2.65 eV を有し, 良好な光学的, 電気的特性を有することが明らかとなっているが, 受光器に関する研究はまだほとんど行われていない. そこで, 本研究では CsPb(Br_{0.45}Cl_{0.55})₃ 受光器のデバイスシミュレーションモデルを構築し, 構築したモデルを用いたデバイス特性の検討を行った.

2. 実験方法

デバイスシミュレーションには 1 次元デバイスシミュレータ AFORS-HET を用いた. 光吸収層である CsPb(Br_{0.45}Cl_{0.55})₃ の光吸収係数には我々のグループで作製した薄膜の測定値を用いた. 検討したデバイスの構造は図 1 に示す通り, スーパーストレート型の太陽電池構造である. CsPb(Br_{0.45}Cl_{0.55})₃ のバンドギャップは 2.65 eV, 電子親和力は, CsPbBr₃ と CsPbCl₃ の文献値 (それぞれ -3.35 eV と -3.26 eV) より, -3.3 eV と推定した.

3. 実験結果

Fig.2 に波長 450 nm の青色光 (100 mW/cm²) を照射した際の CsPb(Br_{0.45}Cl_{0.55})₃ 受光器の *J-V*

曲線を示す. 開放電圧 2.23 V, 短絡電流密度 31 mA/cm², フィルファクター 0.823 が得られ, 変換効率は 56.9% である. 今回は光吸収層のキャリア拡散長を 2.5 μm (非常に高品質な膜を仮定) としており, 良質な CsPb(Br_{0.45}Cl_{0.55})₃ 膜が形成できれば高い変換効率が期待できることが明らかとなった. なお, 今回は波長 450 nm の量子効率が 80% 程度であったため, さらなる効率改善の可能性が残されている.

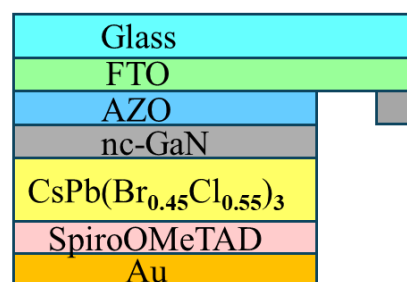


Fig.1 The structure of CsPb(Br_{0.45}Cl_{0.55})₃ photovoltaic power converter

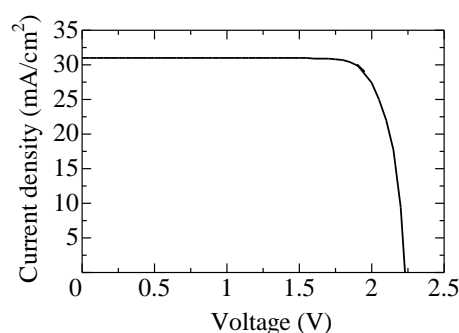


Fig.2 Simulated *J-V* curve of CsPb(Br_{0.45}Cl_{0.55})₃ photovoltaic power converter

【謝辞】

本研究は, 東工大基金に基づく「東工大の星」支援【STAR】および, JSPS 科研費 JP22K04195 の支援を受けた. 関係各位に感謝する

無機系ハライドペロブスカイト表面の第一原理計算

First-principles calculations of inorganic halide-perovskite surfaces

金沢大院自然¹, 金沢大 NanoMaRi² °三浦 昌平¹, 山口 直也², 石井 史之²

Grad. Sch. of Sci. & Tech., Kanazawa Univ.¹, NanoMaRi, Kanazawa Univ.²,

°Shohei Miura¹, Naoya Yamaguchi², Fumiyuki Ishii²

E-mail: s-miura@cphys.s.kanazawa-u.ac.jp

【はじめに】近年、ペロブスカイト太陽電池が、次世代型太陽電池として注目を集めている。25%を超える発電性能を持つ一方で、一部のペロブスカイト材料群では大気安定性が低いという問題がある。具体的には、CsPbI₃をはじめとしたシングルカチオン系のペロブスカイト材料自体の大気安定性が低い[1]こと、正孔輸送層に用いられる Spiro-OMeTAD のペロブスカイト材料に対する表面被覆率が FAPbI₃ に比べて MAPbI₃ の場合の方が低いため、大気中の水分子の侵入を許しやすく、MAPbI₃ は FAPbI₃ に比べて大気安定性に難があること[2]などが挙げられる。そのため、大気中で安定なペロブスカイト太陽電池を作製するために、第一原理計算によってペロブスカイト材料の界面の表面緩和構造、基礎物性、分子との相互作用を評価することが有用である[3-5]。本研究では、ペロブスカイト物質の表面状態を理解するために、ペロブスカイトの構造と物性、分子との相互作用を第一原理計算により評価した。

【計算方法】擬ポテンシャル法を用いた第一原理計算の計算コードである OpenMX3.9[6]を用い、ペロブスカイトについて、Fig. 1 に示すような表面緩和構造を計算可能なスラブモデルを作成し、ESM 法[7]により上下に真空を挿入し計算を行った。原子座標について、最下層の結晶構造周期 1 周期分を座標拘束し、バルクの状態を表現した。その上の層は座標非拘束とし、この層を増減させた。PbX₂ 終端と CsX 終端の 2 種類の終端面を考慮した。分子との相互作用については、NEB 法[8]を用いて、表面での分子との相互作用の過程の計算を行った。交換相関汎関数には、GGA-PBE を用い、スピン相互作用を考慮した。構造最適化の閾値は、一般的な 0.01 eV/Å を基準とした。計算には東大物性研の HPC システムの Ohtaka (System B)を用いた。

【結果と考察】表面原子の緩和構造とバルク構造との座標差分から、バルクの状態に比べ、表面の原子の凹凸、ランプリング[5]が発生した。特に 1 価のカチオンである、Cs が大きく変動した。Fig. 2 に CsPbX₃ (X=I,Br,Cl) (0 0 1) の CsX、PbX₂ それぞれの終端、層数によるにおける双極子モーメントを示す。5 層から双極子モーメントはある程度の一定値を示し、CsCl 終端においては単位格子あたり 4.88 D となり、水分子 1.8 D の 3 分子程度の分極を持つことが明らかになった。よって、ハライドペロブスカイトの最表面において、原子、分子との相互作用を考慮する必要がある。分子との相互作用は、当日会場にて発表する予定である。

【参考文献】

- [1] L. Wang *et.al.*, Nano Energy **86**, 106135, (2021).
- [2] K. Yamamoto *et.al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 04ES07 (2016).
- [3] R. I. Eglitis and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **76**, 155439, (2007).
- [4] J. Haruyama *et.al.*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 2903–2909, (2014).

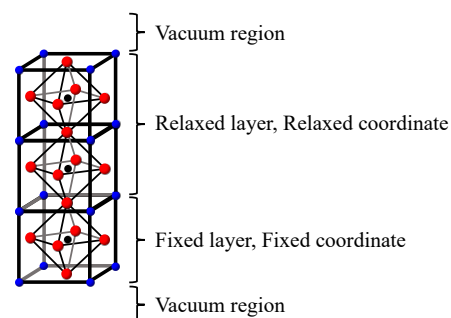


Fig. 1 Slab model used to calculate the surface relaxation structure in Perovskite.

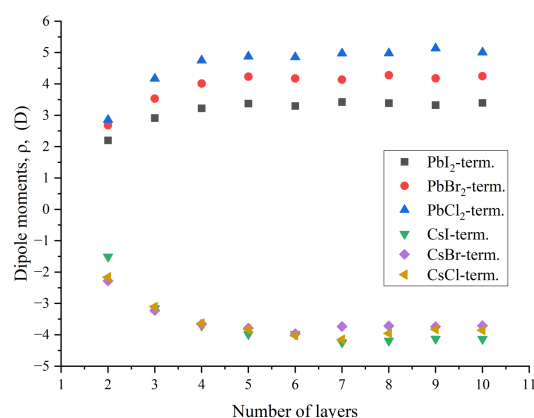


Fig. 2 Dipole moments of CsPbX₃ (X=I,Br,Cl) (0 0 1) surface with two different terminations.

- [5] W. T. Wang *et.al.*, ACS Energy Lett. **9**, 2982–2989, (2024).
- [6] <https://www.openmx-square.org/>
- [7] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B **73**, 115407, (2006).
- [8] G. Henkelman and H. Jonsson, J. Chem. Phys. **113**, 9978 (2000).

CH₃NH₃PbI₃ のバーコート製膜における コーティングバー-基板間隔と膜厚の関係

Relationship between spacing of coating bar and substrate and film thickness in bar-coating of CH₃NH₃PbI₃

大阪工大 ○(M1)堀江 真沙綺, 小山 政俊, 前元 利彦, 藤井 彰彦

OIT ○Masaki Horie, Masatoshi Koyama, Toshihiko Maemoto, Akihiko Fujii

E-mail: akihiko.fujii@oit.ac.jp

【緒言】近年、太陽電池の活性層材料として注目されている有機無機ハライドペロブスカイトは、塗布製膜可能という特徴をもち、種々の製膜方法が検討されている。工業的には大面積化に適合する手法が求められることから、我々はこれまでに一軸掃引塗布プロセスとしてバーコート法を検討してきた[1]。特に代表的なペロブスカイト材料である CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) の製膜を試み、掃引速度と膜厚の関係を報告した[2]。太陽電池特性の向上には厚膜化が必要であるが、掃引速度の制御だけでは膜質が保持されない。そこで、本研究ではコーティングバーと基板の間隔に着目し、膜厚と膜質への影響について調べた。

【実験】Dimethyl sulfoxide を溶媒とし、CH₃NH₃I、PbI₂ をそれぞれ 1.3 M、NH₄Cl を 0.2 M の濃度で前駆体溶液を調製した。正孔輸送層 (PEDOT:PSS) が被覆された基板上に、バーコート法によって前駆体溶液を塗布した。バーコート条件として、基板温度を 100 °C、コーティングバーの掃引速度を 1000 μm/s とし、図 1 に示すコーティングバーと基板の間隔 (h) を 100-1500 μm に設定した。塗布後に 100 °C で 10 分間の熱処理を行い、MAPbI₃ 薄膜を得た。また、ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM/Ag 構造素子の光電変換特性を評価した。

【結果と考察】 h を 100, 900, 1500 μm とし塗布製膜した場合の吸収スペクトルを図 2 に示す。 h の増加にしたがって薄膜の吸光度が上昇したことから、膜厚の増加が示唆された。 $h = 1500 \mu\text{m}$ の場合には厚膜化とともに表面粗さによる光散乱が生じるため、 h に最適条件が存在することがわかった。金属顕微鏡、SEMによる表面・断面観察と膜厚・膜質の評価、太陽電池特性の詳細は当日発表する。

【謝辞】本研究の一部は科学研究費補助金 (23H01446)、能村膜構造技術振興財団、八洲環境技術振興財団、池谷科学技術振興財団の援助の下に行われた。

[1] M. Murata *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **208**

(2020) 110409. [2] A. Fujii *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61** (2022) SB1032.

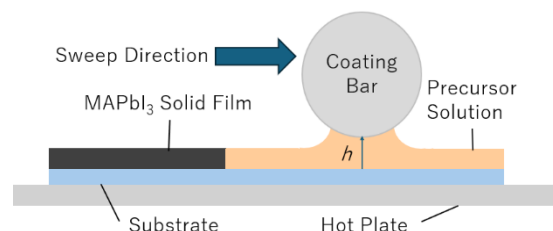


Fig. 1 Schematic diagram of bar-coating method. h indicates the gap between the substrate surface and coating bar.

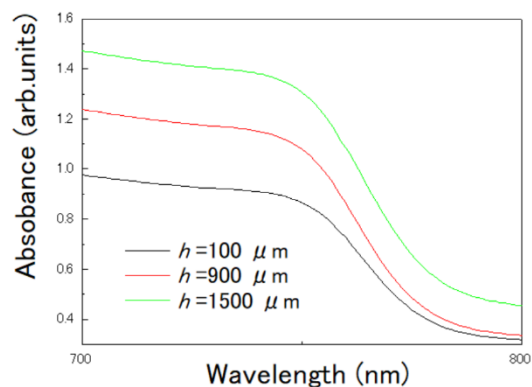


Fig. 2 Absorption spectra of MAPbI₃ thin films fabricated by bar-coating method.

ペロブスカイト層の室内環境下でのバーコート塗布法の検討

Bar-Coating Method for Perovskite Layer under Ambient Conditions

桐蔭横浜大院工¹ 桐蔭横浜大医用工², 神奈川県産技総研³

○(M2) 安藤佑佳¹, 戸邊智之^{1,3}, 池上和志¹, 宮坂 力²

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama¹, Faculty of Biomedical Engineering,

Toin University of Yokohama², KISTEC³, °Yuka Ando¹, Tomoyuki Tobe^{1,3},

Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka²

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

フレキシブルなペロブスカイト太陽電池の実現には、大面積で均一なペロブスカイトコーティング法が求められている。我々の研究室では、インクジェット法により大面積の印刷の検証も進めているが、それ以外にも、高速な印刷を目的として、バーコート法の検証も進めている。研究室では、ペロブスカイト層はスピコート法で塗布されることが多い。また、ペロブスカイト成膜スピコートの問題点としては、低湿度で作製しなければいけないこと、クロロベンゼン等の健康配慮の必要がある溶媒を用いて作製していること、大面積に均一に塗布することが難しいこと、などがあげられる。ここにあげた問題点のうち、低湿度で作製しなければいけない、という制約は、将来的な生産においても、課題となる。我々は、湿度 30%程度までであれば、高効率なフィルムペロブスカイト太陽電池を作製する方法について検討を進めてきたが、この方法はスピンコートをを用いる方法であり、貧溶媒を用いている¹⁾。一方、我々の研究室で進めているインクジェット法は、貧溶媒を用いない方法であるが、これは、基板を加熱しながら前駆体溶液を滴下している²⁾。

そこで、基板を加熱しながら、バーコート法を行うことで、ペロブスカイト層を成膜することが可能か、予備検討を行った。その様子を図1に示す。この予備検討の実験では、湿度が 50%以上の条件で成膜したときに、変

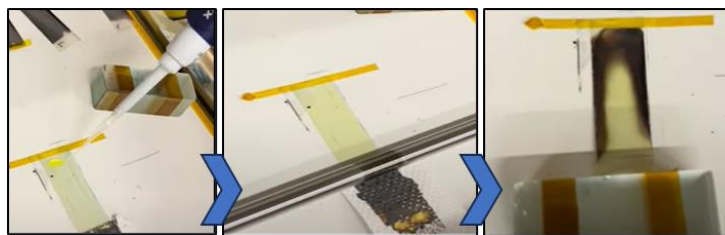


図1 バーコート法によるペロブスカイト成膜の様子。

(左)ペロブスカイト液の滴下(中)コーティング(右)加熱乾燥

換効率は、7%の太陽電池を作製することができた。高速印刷を考えると、バーの移動速度を速める検証も必要であり、それらの結果について報告する。

1) T. Singh, M. Ikegami, and T. Miyasaka, ACS Appl. Energy Mater., 1, 6741-6747 (2018)

2) 戸邊智之他、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-PB4-25 (2018)

インクジェット法による CsFA ペロブスカイト層の 貧溶媒フリー成膜条件における加熱時間の影響

Influence of Heating Time on Anti-solvent-Free Conditions of CsFA Perovskite Layer Using Inkjet Printer

桐蔭横浜大院工¹ 桐蔭横浜大医用工², 紀州技研工業³, 神奈川県産技総研⁴,

○(M2)大津颯隼¹, 戸邊智之^{1,4}, 松山遼斗³, 柴山直之², 池上和志¹, 宮坂 力²,

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama¹, Faculty of Biomedical Engineering,

Toin University of Yokohama², Kishu Giken Kogyo, Co. Ltd.³, KISTEC⁴,

°Hayato Otsu¹, Tomoyuki Tobe^{1,4}, Ryoto Funayama³, Naoyuki Shibayama²,

Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka²

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池におけるペロブスカイト層の成膜において、貧溶媒を用いないプロセスは、作業環境の安全性また成膜時に省資源化の観点からも極めて重要である。我々は、インクジェット法に着目し、貧溶媒を用いずともペロブスカイト層の成膜が実施可能なプロセスを、装置の開発ならびに、塗布溶液組成、印刷条件の観点から研究をすすめている¹⁾。我々が検討を進めるインクジェット法は、基板を 100°C 以上に加熱しながら、ペロスカイト層を印刷することで、貧溶媒を用いずにペロブスカイト層を成膜している。基本的にはインクジェットヘッドから前駆体溶液を吐出し、基板に着弾後には溶媒が揮発し、ペロブスカイト層が生成する。しかしながら、現在の基板ステージ全体を加熱する方法では、印刷の開始位置と終了位置で、トータルの加熱時間は異なる。そのため、印刷サイズにより、その加熱時間の差はより顕著になるので、印刷の品質管理の面からも詳細に検討を行う必要がある。

研究室で基本としている 2.5cm 角サイズの印刷から、名刺サイズ程度のペロブスカイト太陽電池の印刷まで、パターンを変えながら印刷する。1) 塗布の開始位置、中間位置、および終了位置における結晶状態の評価、2) トータルの加熱時間に着目し、データをまとめた結果について報告する。

インクジェット装置は、紀州技研工業製の WM5000F を用いた。本装置では、基板を置くステージ温度とヘッド温度を変更することができる。本装置は、シングルノズルのヘッドであり、一滴ずつの液滴の状態を観察しながら、塗布条件を検討できる。本研究では、基本条件として、ヘッド温度 60°C、ステージ温度 100°C に設定した。塗布溶液は混合溶媒(DMF/DMSO = 4/1 v/v)に Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.93}Br_{0.07})₃ を溶解したものをを用いた。濃度は、1.2 M とした。ETL は、SnO₂ 分散液、あるいは、SnCl₂ · 2H₂O のエタノール溶液を ITO ガラス上にスピコート塗布し 180°C 以上で焼成して成膜した²⁾。

1) 戸邊智之他、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-PB4-25 (2018)

2) P. Pinpithak, H.-W. Chen, A. Kulkarni, Y. Sanhira, M. Ikegami, and T. Miyasaka, Chem. Lett., 2017, 46.

インクジェット法による CsFA ペロブスカイト層の印刷特性向上に向けた酸化物半導体層の成膜条件の検討

Preparation Conditions of Metal Oxide ETL for Improvement of CsFA Perovskite Layer Using Inkjet Method

桐蔭横浜大院工¹ 桐蔭横浜大医用工², 紀州技研工業³, 神奈川県産技総研⁴

○(M2) 吉田宙生¹, 戸邊智之^{1,4}, 船山遼斗³, 柴山直之², 池上和志¹, 宮坂 力²

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama¹, Faculty of Biomedical Engineering,

Toin University of Yokohama², Kishu Giken Kogyo, Co. Ltd.³, KISTEC⁴,

○Sora Yoshida¹, Tomoyuki Tobe^{1,4}, Ryoto Funayama³, Naoyuki Shibayama²,

Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka²,

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池を効率的かつ安定的に作製するために、我々は、インクジェットプリンタによる太陽電池作製を進めている。ペロブスカイト層成膜の課題には、均一な大面積塗布法の確立もあるが、貧溶媒を用いず短時間で良質なペロブスカイト層を成膜することが求められる。

この貧溶媒を用いない印刷方法は、基板の塗れ性にも大きく影響を受けるため、酸化スズをはじめとする酸化物半導体の電子輸送層(ETL)の影響も大きい。そこで、本研究では、特に、酸化スズ(II)・2水和物から成膜する ETL の成膜条件に着目し、インクジェット印刷による太陽電池の高効率化を目的として研究を行った。

インクジェット装置は、紀州技研工業製の WM5000F を用いた。塗布溶液は混合溶媒(DMF/DMSO = 4/1 v/v) に $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.93}\text{Br}_{0.07})_3$ を溶解したものを用いた。濃度は、1.2 M とした。ETL は、 SnO_2 分散液、あるいは、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のエタノール溶液を ITO ガラス上にスピンコート塗布し 180℃で 1 時間焼成して成膜した²⁾。 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

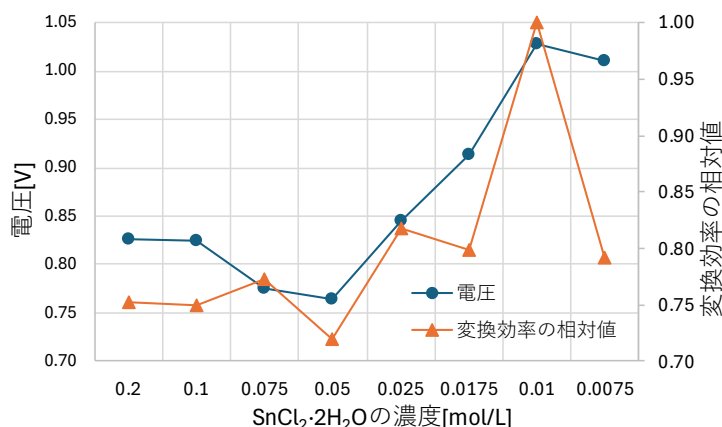


図1 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ エタノール溶液濃度と電圧および変換効率の関係

のエタノール溶液の濃度と、電圧・変換効率の関係を図1に示す。この結果から、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のエタノール溶液の濃度を薄くすると、電圧・変換効率が上がることがわかった。

- 1) 戸邊智之他、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-PB4-25 (2018)
- 2) P. Pinpithak, H.-W. Chen, A. Kulkarni, Y. Sanhira, M. Ikegami, and T. Miyasaka, Chem. Lett., 2017, 46.

インクジェット法による CsFA ペロブスカイト層の 封止剤試験用セル作製に向けた印刷パターンの検討

Influence of Heating Time on Anti-solvent-Free Conditions of CsFA Perovskite Layer Using Inkjet Printer

桐蔭横浜大院工¹ 桐蔭横浜大医用工², 紀州技研工業³, 神奈川県産技総研⁴,

○(M1)山口翔功¹, 戸邊智之^{1,4}, 松山遼斗³, 池上和志¹, 宮坂 力²,

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama¹, Faculty of Biomedical Engineering,

Toin University of Yokohama², Kishu Giken Kogyo, Co. Ltd.³, KISTEC⁴

°Shoukatsu Yamaguchi¹, Tomoyuki Tobe^{1,4}, Ryoto Funayama³,

Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka²

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池の性能評価は、封止剤の評価と同時に行うことが望ましい。封止を前提とする場合、透明導電性基板のパターニング、パターン印刷を行う。我々が進めるインクジェット法は、基板を 100°C 以上に加熱しながら、ペロスカイト層を印刷することで、貧溶媒を用いずにペロブスカイト層を成膜している。基本的にはインクジェットヘッドから前駆体溶液が吐出し、基板に着弾後には溶媒が揮発し、ペロブスカイト層が生成する。そのため、印刷の開始位置と終了位置で、トータルの加熱時間が異なるため、基板の位置により変換効率等が影響する可能性もある。そこで、パターニングの方法および印刷パターン（位置、セルサイズ）にどのような影響がでるか検証した。研究室で基本としている 2.5cm 角サイズの封止セルの検証において、受光面積サイズ 3mm~10mm 角について、エッチング位置と印刷パターン（開始位置、終了位置を含む）の検証を行った。

FLAT-ITO ガラス（ジオマテック製）の導電面上に、UV レーザーマーカ（Keyence）を用いて、20 μm 幅のラインを描画し絶縁ラインとした。ガラス基板を超音波洗浄後、ETL 層は、SnO₂ 分散液、あるいは、SnCl₂·2H₂O のエタノール溶液を ITO ガラス上にスピコート塗布し 180°C 以上で焼成して成膜した²⁾。インクジェット装置は、紀州技研工業製の WM5000F を用いた。本装置では、基板を置くステージ温度とヘッド温度を変更することができる。本装置は、シングルノズルのヘッドであり、一滴ずつの液滴の状態を観察しながら、塗布条件を検討できる。本研究では、基本条件として、ヘッド温度 60°C、ステージ温度 100°C に設定した。塗布溶液は混合溶媒 (DMF/DMSO = 4/1 v/v) に Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.93}Br_{0.07})₃ を溶解したものを用いた。濃度は、1.2 M とした。封止セルに適用できる印刷パターンを複数作製し、光電変換特性を比較した。さらに、封止セルを作製し、高温高湿耐久性試験を実施した結果も報告する。

1) 戸邊智之他、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-PB4-25 (2018)

2) P. Pinpithak, H.-W. Chen, A. Kulkarni, Y. Sanhira, M. Ikegami, and T. Miyasaka, Chem. Lett., 2017, 46.

半自動滴下及び加熱装置付きスピコータを用いる CsFA ペロブスカイト層の貧溶媒フリー法による成膜条件の検討 Preparation Conditions of CsFA Perovskite Layer by Anti-Solvent-Free Method Using a Spin Coater Equipped with Semi-Automatic Micropipette and Radiation Heater

桐蔭横浜大院工¹ 桐蔭横浜大医用工², 紀州技研工業³, 神奈川県産技総研⁴

○(M2) 仁井田一樹¹, 戸邊智之^{1,4}, 船山遼斗³, 柴山直之², 池上和志¹, 宮坂 力²

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama¹, Faculty of Biomedical Engineering,

Toin University of Yokohama², Kishu Giken Kogyo, Co. Ltd.³, KISTEC⁴, °Kazuki Niita¹

Tomoyuki Tobe^{1,4}, Ryoto Funayama³, Naoyuki Shibayama²,

Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka²,

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

ペロブスカイト層のインクジェット成膜は、実用サイズのペロブスカイト太陽電池の製造法としても注目されている。我々は、この手法にいち早く着目し、専用のインクジェットプリンタを開発し、研究を進めている¹。我々が検討を進めるインクジェット法は、基板を 100°C 以上に加熱しながら、ペロブスカイト層を印刷することで、貧溶媒を用いずにペロブスカイト層を成膜する。一方、研究室でのペロブスカイト層の成膜は、スピコータを用いる貧溶媒法が一般的である。貧溶媒法は、良質なペロブスカイト層を成膜する有効な方法であるが、製造時には制約が大きいと言われている。

スピコータを用いるペロブスカイト層の成膜では、前駆体溶液を基板上に広げたのち、基板の回転中に貧溶媒を滴下する。スピコータの回転終了後には、スピコータの基板ステージからガラス基板をホットプレート上に移動させることで加熱処理する。基板ステージからホットプレートへの移動には、タイムラグが生じる。一方で、我々が独自に設計した装置は、スピコータ塗布と加熱処理を、基板を移動させなくとも、回転塗布台の上で連続して行うことができる。そのことにより、さらに効率よくペロブスカイト層を成膜できる条件があるか検討した。特に、我々の進めるインクジェット印刷では、貧溶媒フリー法での成膜ができるため、スピコータを用いた場合でも、貧溶媒フリーの条件検討を進めた。

スピコータは、独自に開発した半自動滴下及び加熱装置付きスピコータを用いた²⁾。塗布溶液は混合溶媒(DMF/DMSO = 4/1 v/v)に Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.93}Br_{0.07})₃ を溶解したものを用いた。濃度は、1.2 M とした。ETL は、TiO₂ 分散液あるいは、SnCl₂·2H₂O のエタノール溶液を ITO ガラス上にスピコータ塗布し 180°C 以上で焼成して成膜した³⁾。

- 1) 戸邊智之他、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-PB4-25 (2018)
- 2) 池上和志他、地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所、平成 31 年度産学公連携事業化促進研究
- 3) P. Pinpithak, H.-W. Chen, A. Kulkarni, Y. Sanehira, M. Ikegami, and T. Miyasaka, Chem. Lett., 2017, 46.

カルバゾールジチオカルバミン酸誘導体を用いた

ペロブスカイト太陽電池の作製

Development of perovskite solar cells with carbazole dithiocarbamate derivatives.

近大理工¹ (M2)三輪 勇貴¹, (D)西山 智貴¹ 鬼頭 宏任¹,田中 仙君¹, 大久保 貴志¹Kindai Univ.¹ °Yuki Miwa¹, Tomoki Nishiyama¹ Hirotaka Kitoh-Nishioka,

Senku Tanaka, Takashi Okubo

E-mail: okubo_t@emat.kindai.ac.jp

有機-無機ハイブリッド型ペロブスカイト太陽電池は、低コストの溶液塗布プロセスで作成が可能な次世代高変換効率太陽電池として広く注目を集めている。現在、26.1%の変換効率が報告されており、ここ数十年で顕著な発展を遂げている。実用化に向けての素子の安定性の向上と大面積化における課題を克服するうえで、正孔輸送材料 (HTM) の開発は重要なテーマである。従来から使用されている Spiro-OMeTAD や PTAA といった HTM は高価であり、また高い吸湿性を持つドーパントや添加剤を用いるため、デバイスの安定性を低下させる。一方、HTM にバッファ層として自己集積化単分子膜 (SAM) を用いることで添加剤フリーかつ寄生吸収や材料消費量を最小限に抑えることができることから、近年注目され始めている。例えば、2Pacz (Fig. 1) などのホスホン酸アンカー基を有するカルバゾール誘導体を透明導電性基板上に SAM として用いることで、順型の素子構造において高い安定性と光電変換効率を示すことが報告されている。またキレート配位可能な部位を有するチオール誘導体において、チオールが金属酸化物表面の金属と結合し、エッジオン配向をとることで電荷輸送効率が向上し、光電変換層との界面近傍での電荷再結合が抑制されることで、変換効率が上昇することが報告されている。

そこで本研究では、チオール誘導体の一つであるジチオカルバミン酸に着目した。すなわち、カルバゾール誘導体にジチオカルボキシ基を有する CZDTC (Fig. 2) を新たに合成し、有機ペロブスカイト太陽電池の HTL としての可能性を検討した。この CZDTC はこれまで報告されてきた 2Pacz に比べて合成が簡単であり、1 ステップでの合成が可能であるため、低コストでペロブスカイト太陽電池を作製することができる。実際、Fig. 3 に示す素子を作製したところ、5.55%の光電変換特性が得られている。

当日は、同系統の誘導体を用いた素子の特性についても議論する予定である。

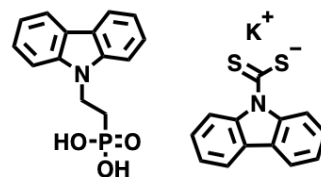


Fig 1. 2Pacz Fig 2. CZDTC

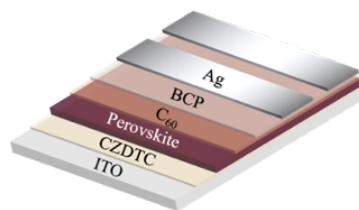


Fig 3. Device structure

Highly Stable Solar Cells with Large Perovskite Grain and High Crystallinity via Vacuum-Deposited RbI Intercalation Technology

°(D1) N. H. Handayani¹, Md. Shahiduzzaman^{1*}, M. Gantumur¹, Y. Feng¹, Y. Higashi², M. Nishimoto², M. Nakano¹, M. Karakawa¹, J. M. Nunzi¹, T. Taima^{1*}

Kanazawa University¹, Iwatani Industry Co., Ltd.²

*E-mail: shahiduzzaman@se.kanazawa-u.ac.jp, taima@se.kanazawa-u.ac.jp

[Introduction] Hybrid organic-inorganic metal halide perovskite solar cells (PSCs) show promise for high-efficiency solar energy conversion, yet their insufficient stability remains a commercialization challenge. MAPbI₃ (CH₃NH₃PbI₃) is the widely used perovskite layer in PSCs due to its impressive charge mobility, tunable bandgap, and low-temperature process. However, the sensitivity of MAPbI₃ to continuous light exposure causes this material to easily degrade into PbI₂, MAI, and HI. Generally, perovskite instability is related to unstable organic A-sites such as MA⁺ (CH₃NH₃⁺). To improve the stability, more stable inorganic A-site material such as RbI (rubidium iodide) was partially incorporated into MAPbI₃ through the solution method. However, the limited solubility of RbI poses concerns in controlling Rb composition within the perovskite film. To address this, our lab developed CsI intercalation technology on both sides of the MAPbI₃ layer, combining the vacuum deposition and solution method. This innovative technology was able to precisely control the elemental composition of inorganic Cs, resulting in larger grain size and improved crystallinity of perovskite film, leading to highly stable PSCs [1]. Rb⁺ is a promising material with higher intercalation degree probability due to its smaller ionic radius (1.61 Å) than Cs⁺ (1.74 Å) which would be expected to produce even better perovskite film quality and stability. In this study, we introduced the double-side RbI intercalation technology into MAPbI₃ film for the first time and investigated its impacts on the perovskite film properties and the stability of PSCs.

[Method] TiO₂ compact layer and anatase TiO₂ nanoparticles were deposited on top of the FTO patterned glass substrate using the spin coating method. Perovskite films were prepared by depositing 10 nm RbI on top of the TiO₂ using the vacuum deposition method followed by the deposition of 1.5 M MAPbI₃ with the spin-coating method and annealed at 140 °C for 15 min. After that, another 10 nm of RbI was deposited on top of MAPbI₃ which was annealed at 140 °C for 30 min. Spiro-OMeTAD was deposited on top of perovskite with the spin coating method followed by 100 nm thick Au deposition utilizing the vacuum deposition method.

[Results and Discussion] Top-view SEM images of pristine MAPbI₃ and double-side RbI-intercalated MAPbI₃ (RbI/MAPbI₃/RbI) films were illustrated in Fig. 1a-b. It demonstrated that dense and larger grain size were obtained after double-side RbI-intercalation into MAPbI₃. J-V curves for PSCs utilized MAPbI₃ and double-side RbI-intercalated MAPbI₃ films were shown in Fig. 1c. PSCs with the double-side RbI-intercalated MAPbI₃ exhibited higher performance (reverse scan: 17.50%) than PSCs with pristine MAPbI₃ (reverse scan: 14.81%). The increasing V_{oc} and FF values can be attributed to the improved grain size and crystallinity of the perovskite film thus reducing trap density and recombination at the grain boundaries. To investigate the light soaking stability, unencapsulated PSCs were continuously exposed under simulated AM 1.5 G solar irradiation at 100 mW/cm² in ambient air with a 40-55% relative humidity, considered a standard for light soaking stability testing derived from a model of natural sunlight that PSCs may encounter during their real-life application. Fig. 1d shows that after more than 200 min of continuous light irradiation, the normalized power conversion efficiency (PCE) of PSCs after double-side RbI intercalation remained over 80% of their initial PCE while MAPbI₃-based PSCs dropped to 54%. Light exposure and oxygen trigger the deprotonation of MA⁺, causing rapid degradation of MAPbI₃ and leaving undesirable PbI₂ behind. Conversely, no deprotonation occurs for Rb⁺, resulting in increased stability for double-side RbI-intercalated MAPbI₃. Hence, this study revealed new possibilities for developing highly stable perovskite through the precise RbI intercalation into perovskite films that may be applied to other electronic devices.

[Conclusions] Double-side RbI-intercalated MAPbI₃ with large grain size-based PSCs was successfully fabricated, exhibiting PCE of 17.50% and high stability against continuous light soaking, retaining over 80% of initial PCE even after more than 200 h at ambient air with RH of 40-55% (non-encapsulated).

[References] [1] Md. Shahiduzzaman, T. Taima et al., Nano Energy 86 (2021) 10613.

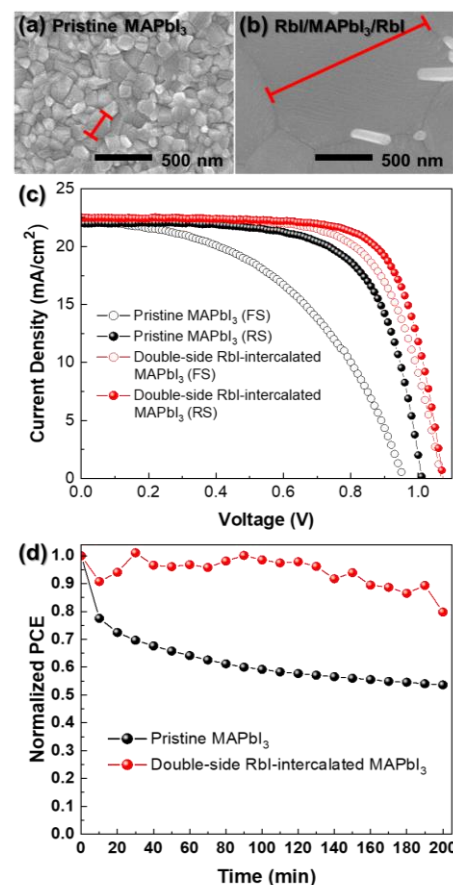


Fig. 1. Surface morphology of (a) pristine MAPbI₃ and (b) double-side RbI-intercalated MAPbI₃. (c) J-V curves and (d) light soaking stability of PSCs with MAPbI₃ and double-side RbI-intercalated MAPbI₃ as the light absorber layer.

ペロブスカイト太陽電池成膜における スプレートリートメントによる MAPbI₃ 層の溶媒抽出

In Perovskite Solar Cell Deposition Solvent Extraction of MAPbI₃ Layer by Spray Treatment

愛知工大¹, 旭サナック², la quaLab³, ○(M1)上山 堅成¹, 一野 祐亮¹, 森 竜雄¹, 田岡 紀之¹,
瀬川 大司², 臼井 亮介², 宮地 計二², 清家 善之^{1,3}

Aichi Inst.Tech.¹, Asahi Sunac.², la quaLab.³, ○Ueyama Kensei¹, Yusuke Ichino¹, Tatsuo Mori¹,
Noriyuki Taoka¹, Taishi Segawa², Ryosuke Usui², Keiji Miyachi², Yoshiyuki Seike^{1,3}

E-mail: y_seike@aitech.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池(PSCs)は、軽量かつフレキシブルで低コストの太陽電池作製が可能である。大気雰囲気化での PSCs 作製は低コスト化の推進になり、MAPbI₃ 層成膜後の後処理にジエチルエーテル(DEE)等の溶媒で MAPbI₃ 中の溶媒を抽出する必要がある。樹脂基板を用いた PSCs 作製を目指して、ポリエチレンテレフタレート(PET)基板を想定したプロセスを開発している[1]。しかし、PET 基板は DEE に対する薬品耐性が低い。浸漬処理では PET 基板へのダメージが懸念されるため、スプレーを用いて PET 基板に当てることなく MAPbI₃ 層を選択的に溶媒抽出できる。

作製した PSCs の構造は Glass/ITO/PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM-C₆₁/BCP/Ag とした。MAPbI₃ はヨウ化鉛とヨウ化メチルアミンを 1:1.2 の比率で調整を行い、スピコート法で塗布し、溶媒抽出を行った。浸漬処理ではビーカーに 50mL の DEE を入れ、その中に MAPbI₃ 溶液を塗布した基板を 1 分 30 秒溶媒抽出を施す。スプレートリートメントで、二流体スプレーで基板表面を 1 分 30 秒噴霧して行った。

図 1 は浸漬処理とスプレートリートメントでの処理の違いによる吸光度の測定結果である。図 2 は AFM の測定結果である。浸漬処理に比べ、スプレートリートメントは吸光度が小さくなり、ピンホールが生じた。スプレートリートメントでは DEE と同時に窒素を噴射するため、噴射痕が生じ、表面粗さは粗くなったと考えられる。

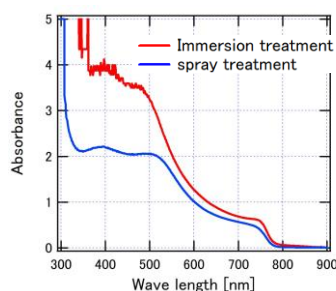


Fig.1 Absorption spectrum measurement results

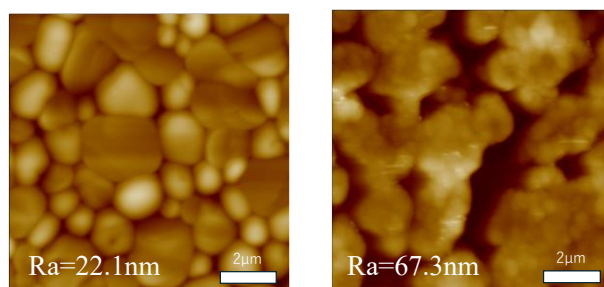


Fig.2 AFM results of perovskite layer

[謝辞] 本研究の一部は、日本私立学校振興・共済事業団学術研究振興資金、愛知工業大学教育研究特別助成で行った。

[参考文献][1] L. Yanqing et al, Appl. Phys. 86, 153508 (2005).

ペロブスカイト太陽電池応用へ向けたスパッタ法による SnO_2 薄膜の検討

Sputter processed SnO_2 films for perovskite solar cell applications.

奈良先端大¹, 青山学院大学² ○小川 ちひろ¹, 來福 至², 于 顯歆¹, 河西 秀典¹, 浦岡 行治¹

NAIST¹, Aoyama Gakuin University², °Chihiro Ogawa¹, Itaru Raifuku², Xianhuan Yu¹,

Hidenori Kawanishi¹, Yukiharu Uraoka¹

E-mail: ra-itaru@ee.aoyama.ac.jp

1. 背景・目的

ペロブスカイト太陽電池(PSC)はシリコン太陽電池に変わる次世代の太陽電池として注目されている。PSC を構成する層の中でも電子輸送層(ETL)は太陽電池特性に大きく影響を与える層といわれている。最適な ETL に求められる条件としてペロブスカイト材料の伝導帯エネルギーに適合すること、高い電子移動度、電気伝導度が求められる。しかし、従来用いられている TiO_2 は電子移動度が不十分で、光不安定性などの課題がある^[1]。一方で SnO_2 は優れた光学的・電気的特性や安定性を示す^[1]ことから、高効率なペロブスカイト太陽電池に向けたより良い ETL 材料として注目されている。本研究では、将来の大面积化を視野に置いて、スパッタ法を用いた SnO_2 ETL 層の検討を行った。

2. 実験方法

ITO 基板上にスパッタリング法により SnO_2 薄膜(40 nm)を堆積し、アニール(300 °C, 400 °C, 450 °C, 500°C)を行った。その後スピコート法により光吸収層としてペロブスカイト層(FAPbI_3)を、正孔輸送層として Spiro-OMeTAD をそれぞれ成膜した。最後に Au 電極を真空蒸着法により狙い膜厚 80 nm で堆積し、n-i-p 型ペロブスカイト太陽電池を作製した。

3. 結果・考察

SnO_2 ETL を 400 °C でアニールしたデバイスの電流-電圧(J - V)特性の結果を図 1 に示す。他のアニール温度のデバイスについても同様の評価を行ったが、400 °C で J_{SC} 23.28 mA/cm^2 , V_{OC} 1.126 V, PCE 18.22% と最も良い特性を示し、最適なアニール温度であると考えられる。これは、アニール温度を変化させることによる光学バンドギャップの変化が原因であると推測される。

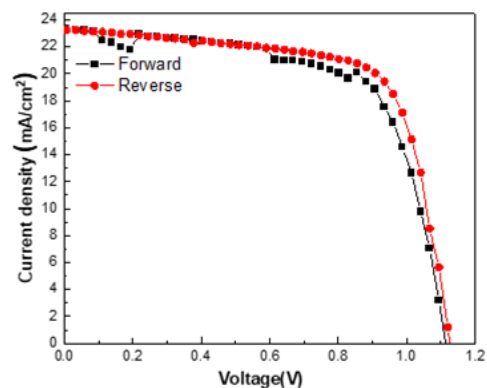


図 1 400 °C アニール SnO_2 ETL PSC の J - V 特性

4. 参考文献

[1] L. Xiong et al., *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1802757 (2018)

α -FAPbI₃ の安定性に及ぼす電子輸送層表面修飾の影響

The Effect of Surface Modification of Electron Transport Layer

on the Stability of α -FAPbI₃

早大理工¹, ○(M2)和田 僚平¹, 山本 知之¹

Waseda Univ.¹, °Ryohei Wada¹, Tomoyuki Yamamoto¹

E-mail: wada0258@akane.waseda.jp, tymmt@waseda.jp

【背景】

ペロブスカイト太陽電池は、2009年に宮坂らによって開発されて以降、次世代太陽電池として注目されている[1]。開発当初は吸光材料として主に MAPbI₃ (MA⁺:メチルアンモニウムイオン、CH₃NH₃⁺) を用いたものの研究が進められていたが、熱分解温度が低く、高温で揮発してしまうため、高い熱分解温度と広い光吸収波長範囲を持つ FAPbI₃ (FA⁺:ホルムアミジニウムイオン、CH(NH₂)₂⁺) を用いた研究が近年進められている。しかし FAPbI₃ の室温大気中での安定相は光不活性な δ 相であり、光活性である α 相を室温大気中で保持させる必要がある。室温大気中での α -FAPbI₃ の安定性を向上させる手法の一つとして電子輸送層の表面修飾が提案されている。先行研究において、2-ブロモ-3-チオフェンカルボン酸 (以下 BTC) やチオフェン-3-酢酸などの化合物が SnO₂/MAPbI₃ 界面の修飾剤として導入されることで、MAPbI₃ の長期安定化に効果を示すことが報告されている[2, 3]。本研究では SnO₂/FAPbI₃ 界面にも、これらの物質を適用した試料を作製し、安定性向上に向けた評価を行った。

【実験方法】

ITO ガラス基板上に SnO₂ 電子輸送層、界面修飾層、FAPbI₃ ペロブスカイト層の順にスピンコート法により成膜し、X 線回折(XRD)測定による結晶構造解析および相安定性評価を行い、紫外可視吸収スペクトル測定による吸光特性評価、及び走査型電子顕微鏡による表面形態観察を行った。

【実験結果】

一例として、FIG.1.に作製直後から 2 日経過までの BTC 修飾 FAPbI₃ の XRD 測定結果を示す。この結果より BTC 修飾を施すことによって、室温大気中における α -FAPbI₃ の安定性が向上することが示唆された。

【参考文献】

- [1] A. Kojima, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009,131,6050–6051.
- [2] Y. Wang, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, 31, 38154–38162
- [3] J. Zhang, et al., *J. Mater. Chem. A*,2021,9, 4138

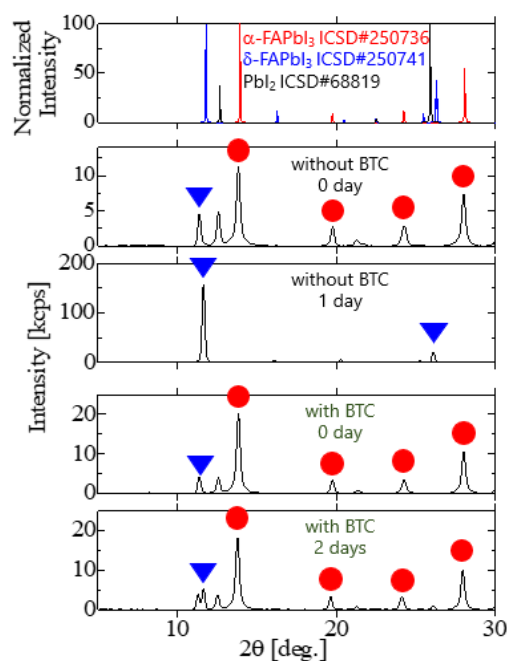


FIG. 1. XRD patterns of FAPbI₃ without and with BTC modification

正孔輸送材料にドーパントフリーポリマーを用いた 鉛ペロブスカイト太陽電池における電荷状態の電子スピン共鳴研究

Electron Spin Resonance Study on Charge States in Lead-Based Perovskite Solar Cells with Dopant-Free-Polymer Hole-Transport Layers

筑波大院数物¹, 筑波大量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³

○内海 雄太¹, 山口 世力^{1,2}, 佐藤 睦^{1,2}, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, IQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³,

○Yuta Utsumi¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Atsushi Sato¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2420337@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】順構造鉛ペロブスカイト太陽電池の代表的な正孔輸送材料 (HTM) の例として Spiro-OMeTAD が用いられている。その際には、吸湿性ドーパント Li-TFSI を用いたドーピングにより、Spiro-OMeTAD の伝導度を向上させる必要がある。しかし、このようなドーピングプロセスが必要な HTM を用いた場合、ドーパントの使用に関わる作製コストと作製プロセスの複雑化が生じる。そのうえ、ドーパントによる吸湿はペロブスカイト層を劣化させ、デバイスの性能と安定性に悪影響を及ぼす。そこで、Spiro-OMeTAD に代わるドーパントフリーの HTM の開発が期待されている。類似したドナー・アクセプター型構造をもつ 4 種類のポリマー (PTB7、PTB7-Th、PBDB-T、PM6) を HTM に用いた際の、ポリマーの構造とドーパントフリーペロブスカイト太陽電池の特性の相関が報告された[1]。特に、PM6 を HTM に用いたデバイス構造では、1.19 V の高い開放電圧 (V_{oc}) と 24.04% の高いエネルギー変換効率を実現することが示された[1]。そこで本研究では、電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用いることで積層膜の電荷拡散を直接的に分子レベルで観測し、ドーパントフリーのポリマーを HTM に有する鉛ペロブスカイト太陽電池の電荷状態を微視的な視点から研究する。

【実験】作製した太陽電池のデバイス構造は、ITO/SnO₂/FA_{0.85}MA_{0.15}PbI₃/PM6/MoO₃/Ag である (Fig. 1)。また、各層のエネルギー準位図を Fig. 2 に示す。洗浄した ITO 基板上に電子輸送層として SnO₂、ペロブスカイト活性層として FA_{0.85}MA_{0.15}PbI₃、HTM として PM6 をスピンコート法により製膜した。その後、MoO₃、Ag を真空蒸着法により製膜した。また、積層膜試料についても太陽電池と同様の条件で作製した。積層膜試料を窒素雰囲気下で ESR 試料管に封止した後、暗状態および擬似太陽光照射下において室温で ESR 測定を行った。

【結果】HTM に PM6、PTB7、Spiro-OMeTAD をそれぞれ用いた太陽電池の電流密度-電圧 (J - V) 測定から、各デバイス間で V_{oc} に差異がみられた。積層膜の ESR の結果から、これらのデバイスにおける V_{oc} の差異の起源を当日議論する予定である。

参考文献：[1] Fu, Q. *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **61**, e202210356 (2022).

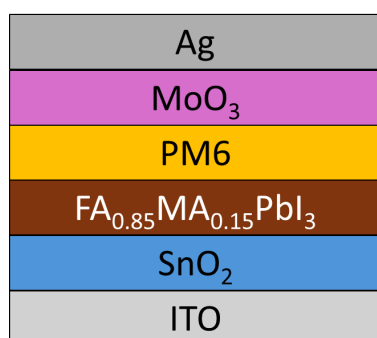


Fig. 1. Device structure of the lead-based perovskite solar cells with PM6 dopant-free polymer HTMs used in this study.

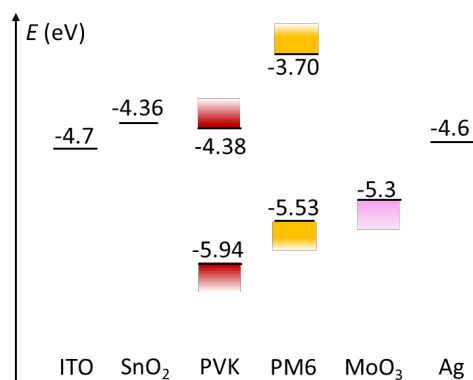


Fig.2. Energy level diagrams of the lead-based perovskite solar cells with PM6 dopant-free polymer HTMs.

ペロブスカイト太陽電池用フッ素化部分置換 PTAA 薄膜における キャリア輸送の向上

Enhanced Carrier Transport in Fluorinated Partially Substituted PTAA Thin Films for Perovskite Solar Cells

埼玉大院理工¹, °(M1)笹本 誠勝¹, 石川 良¹

Saitama Univ.¹, Masakatsu Sasamoto¹, Ryo Ishikawa

E-mail: m.sasamoto.234@ms.saitama-u.ac.jp

【序論】 Pb-Perovskite を光吸収層に用いた有機-無機ハイブリッド太陽電池の中で、正孔輸送層(HTL)に PTAA をフッ素化した F-PTAA(Fig.1(a))を用いることによって開放電圧が向上することが報告されている[1]. 一方、F-PTAA の添加材である Li-TFSI/TBP(Fig1.(b))はデバイスの安定性/再現性を妨げるボトルネックとなっている[2]. そのため、添加材として疎水性の TPFB(Fig1.(c))を用いる. また、F-PTAA の分子量の違いや、添加材 TPFB の添加量によるキャリア特性への影響は報告されていない. 従って本研究では、TPFB 添加 F-PTAA 薄膜のキャリア特性と HTL として用いたときの太陽電池特性を評価する.

【実験】異なる分子量(L: 10 kDa, MH: 90 kDa, H: 160 kDa)の F-PTAA に、添加量を 0~80 wt% 比率に秤量した TPFB を加え、クロロベンゼンで 40 mg/mL の F-PTAA 溶液を調製した. F-PTAA 薄膜をガラス基板上にスピコート法で成膜し、原子間力顕微鏡、ラマン分光法で評価した. F-PTAA 薄膜に Ag 電極を真空蒸着し、導電率を測定した.

【結果】 Fig.2 に TPFB 添加 F-PTAA 単層膜の導電率の分子量・添加量別変化を示す. 分子量の増加に伴って導電率が向上している. また、すべての分子量で TPFB 添加によって 4 桁以上導電率が向上することが確認できる. 分子量ごとに最適添加量に変化しているがその間に相関は見られなかった. 当日は太陽電池の結果も含め報告する予定である.

[1] Youngwoong Kim, et al. Adv. Energy Mater. 8, 1801668 (2018).

[2] Shen Wang, et al. J. Am. Chem. Soc. 140, 48, 16720 (2018).

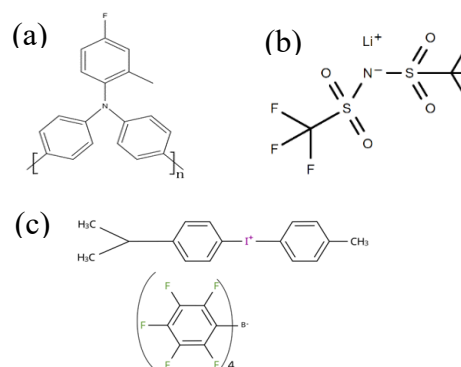


Fig.1 Molecular structures.

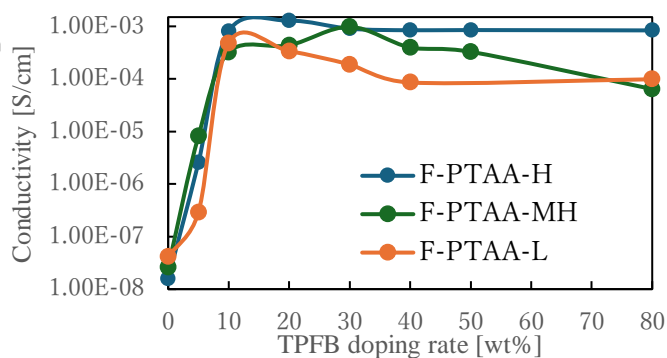


Fig.2 Conductivity of TPFB-doped F-PTAA thin films.

グラフェン/2PACz 複合膜上における均一なペロブスカイト薄膜の形成

Fabrication of Uniform Perovskite Films on Graphene / 2PACz Composite Films

青山学院大 ◯(M2)坂野 好亮, (M2)中庭 礼, 來福 至, 黄 晋二, 石河 泰明

Aoyama Gakuin Univ. ◯Kosuke Sakano, Rei Nakaniwa, Itaru Raifuku, Shinji Koh, Yasuaki Ishikawa

E-mail: yishikawa @ee.aoyama.ac.jp

1. はじめに

グラフェンは高い導電性、高透過率、化学的安定性の点から^[1]、透明酸化導電膜(TCO)に代わる電極材料として期待されている。また、逆構造型ペロブスカイト太陽電池(p-i-n PSC)の正孔輸送層(HTL)には 2PACz といった自己組織化単分子膜(SAM)材料が主に用いられており、SAM 膜の修飾によって長期安定性、成膜基板表面の濡れ性向上によるペロブスカイト(PVK) 層の界面欠陥の低減が期待できる^[2]。一方で、グラフェンは疎水性のため^[3]、PVK 層の成膜過程への影響が示唆される。

本研究では、グラフェンを正電極、2PACz を HTL と想定したグラフェン/2PACz 複合膜上における均一な PVK 薄膜実現に向けた成膜条件を検討した。

2. 実験方法

Glass 基板上に化学気相成長(CVD)法によって作製した単層グラフェンを転写し、その上に 2PACz (1.0 mg/mL)をスピコート法によって成膜した。以上の単層グラフェン/2PACz 複合膜上に貧溶媒 (クロロベンゼン: CBZ) を用いたスピコート法により、 $\text{Cs}_{0.09}\text{FA}_{0.81}\text{MA}_{0.10}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$ の組成を有するペロブスカイト薄膜を下記のスピンコート条件、及び Table. 1 に示す①, ②の条件で成膜した。走査型電子顕微鏡 (SEM) により PVK 薄膜表面の状態を比較・観察した。

～スピコート条件～
slope: 9.8 s→ 2000 rpm: 0.2 s→ slope: 2.5 s
→ 5000 rpm: 27.5 s→ slope: 2.5 s

Table.1 Fabrication conditions of PVK films

	PVK 溶液 [μL] (CBZ [μL])	CBZ の滴下開始 時間 [s]
①	65 (160)	28
②	100 (250)	32

3. 結果・考察

Fig. 1 に条件①, ②により作製した PVK 薄膜の SEM 像を示す。Fig. 1 (a)より、2PACz 上への成膜に使われる一般的な成膜条件である①のサンプルでは、均一な PVK 結晶粒は確認できたものの、ピンホール等の欠陥が確認された。グラフェン/2PACz 複合膜が PVK 薄膜形成過程に影響を与えた可能性がある。

Fig. 1 (b)より、PVK 溶液、CBZ 滴下量を増加し、CBZ の滴下タイミングを遅らせた条件②のサンプルでは基板全体に PVK 薄膜が均一に成膜されていることが確認された。成膜条件を更に検討することにより、グラフェン/2PACz 複合膜を PSC の新規透明電極として応用可能であることが期待される。

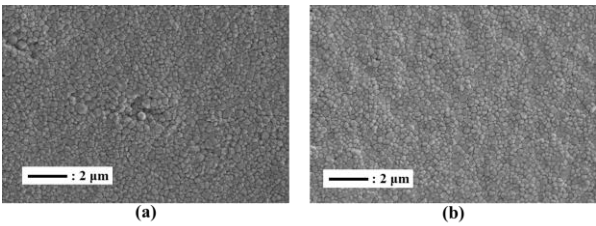


Fig.1 Surface SEM images of PVK films fabricated by (a) Condition ① and (b) Condition ②.

4. 結論

本研究では、単層グラフェン/2PACz 複合膜に対し、PVK 溶液、貧溶媒の滴下量、貧溶媒の滴下タイミング変更による最適な PVK 薄膜の成膜条件を探索した。その結果、PVK 溶液と貧溶媒の滴下量増加、及び貧溶媒の滴下タイミングの変更により、PVK 薄膜における欠陥低減の効果を確認した。

参考文献

[1] Jin Hyuck Heo et al., *J. Mater. Chem. A* **6**, 8251-8258 (2018).
[2] Zhang et al., *Science* **380**, 404-409 (2023).
[3] Guo Hong et al., *Nano Lett.* **16**, 4447-4453 (2016).

太陽電池応用に向けた正孔輸送材料 2PACz/グラフェン複合膜
Hole Transport Material 2PACz/Graphene Composite Film for Solar Cell Applications

青学大理工, ◯中庭 礼 (M2), 坂野 好亮 (M2)

來福 至, 渡辺 剛志, 石河 泰明, 黄 晋二

◯R. Nakaniwa, K. Sakano, I. Raifuku, T. Watanabe, Y. Ishikawa and S. Koh

Aoyama Gakuin University¹

E-mail: nakaniwa_lucius@ee.aoyama.ac.jp

我々はグラフェンを透明電極とした p-i-n 型ペロブスカイト太陽電池の作製を目指しており、電力変換効率を向上させるため、電極の低抵抗化に取り組んでいる。グラフェンは高キャリア移動度と高透明性を有する透明導電膜として注目されているが、デバイスに応用するためには低抵抗化が必要不可欠であり、その手段としてグラフェンの積層やキャリアドーピングが行われている^[1]。本研究では、グラフェンに対して p 型ドーピングの効果があり、またペロブスカイト層の界面欠陥を低減する SAM(自己組織化単分子膜)材料^[2]2PACz に注目し、3 層積層グラフェンと正孔輸送層 2PACz の複合透明導電膜を作製し評価した。

CVD 法で作製した単層グラフェンを Layer-by-layer 法で積層することで 3 層グラフェンを作製し、ガラス基板上に転写した後、2PACz を 3 層グラフェンにスピンコーティングした。Fig. 1 に 2PACz 塗布前後の 3 層グラフェンの 2D ピークのラマンスペクトルを示す。2PACz 塗布前 (Pristine) の 3 層グラフェンでは 2D ピーク位置が 2,680 cm⁻¹であったが、2PACz 塗布後の 2D ピーク位置は 2,694 cm⁻¹にブルーシフトし、ドーピングの効果が確認できた。Fig. 2 に 2PACz 塗布前後の 3 層グラフェンの透過率を示す。2PACz の透明性により高透過率を維持し、複合膜の波長 550 nm における透過率は 90.4 %を示した。Table 1 に 2PACz 塗布前後のホール効果測定の結果を示す。2PACz の p 型ドーピングの効果によってキャリア密度が大幅に増加したことでシート抵抗は 400 Ω/sq.から 160 Ω/sq.に減少した。

本研究では、Layer-by-layer 法で積層した 3 層グラフェンと SAM 材料 2PACz の複合膜を作製してグラフェンに対する p 型ドーピングの効果を示し、p-i-n 型ペロブスカイト太陽電池の透明電極応用への可能性を見出した。

Table1: Results of Hall effect measurements for 3-layer graphene w and w/o 2PACz.

	3-layer graphene	2PACz/ 3-layer graphene
Sheet resistance [Ω/sq.]	400	160
Career density [cm ⁻²]	1.4 × 10 ¹³	3.7 × 10 ¹³
Career mobility [cm ² /Vs]	1,080	1,040

[1] S. Kosuga et al., *AIP Adv.*, **11**, 035136 (2021).

[2] Zhang et al., *Science*, **380**, 404-409 (2023).

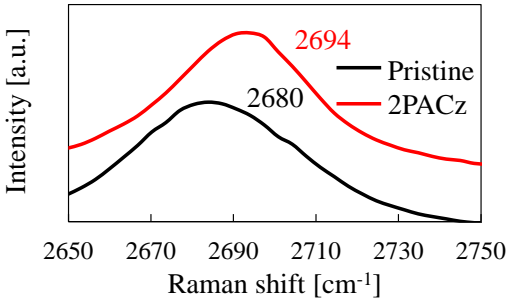


Fig. 1: 2D band spectra of 3-layer graphene (black), 2PACz/3-layer graphene (red).

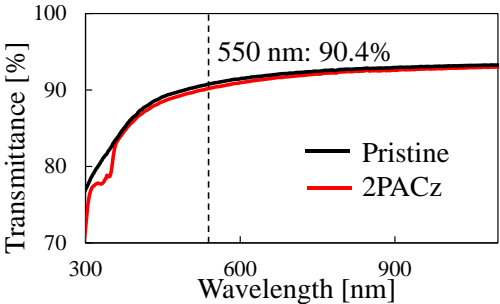


Fig. 2: Optical transmittance of 3-layer graphene (black), 2PACz/3-layer graphene (red).

半透明カーボンナノチューブ薄膜をトップ電極とする 有機・無機ペロブスカイト太陽電池

Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells

with a Semitransparent Carbon-Nanotube Thin-Film Top Electrode

山形大院理工, ○(M2) 渡部 生輝, 石崎 学, 栗原 正人

Yamagata Univ., ○Ibuki Watanabe, Manabu Ishizaki, Masato Kurihara

E-mail: s233636m@st.yamagata-u.ac.jp

【緒言】ペロブスカイト太陽電池(PSC)は高いエネルギー変換効率(PCE)を示す有望な次世代太陽電池である。産業化に向けて高価な有機正孔輸送材料や腐食性の高い金属電極の代替材料が必要となる。そこで、p型半導体性を示すカーボンナノチューブ(CNT)膜のPSC上部側の正孔輸送層および電極としての応用が期待されている。また、大粒子径・単粒子ペロブスカイト(PVK)層は性能及び安定性の向上が期待できる。溶液プロセス転写によるCNT薄膜とそのPVK層を組み合わせたPSC作製に成功しており、CNT膜の透明性を活かした両面受光PSCの評価を進めている。本研究では、CNTの種類や担持量によって電気伝導性・半導体性・透過性を制御し、太陽電池特性への影響及び両面露光時の性能を評価することを目的としている。CNT薄膜の作製にはPVKを破壊しない溶媒へ置換可能な当研究室で開発した濾過転写法¹⁾を用いた。

【実験】フッ素ドープ酸化スズ(FTO)基板の上に、チタンジイソプロポキシドビス(アセチルアセトナート)溶液をスプレーコート・焼成により酸化チタン層(c-TiO₂)を形成した。その上に酸化スズ(SnO₂)コロイド分散液を用いて、SnO₂層を形成した²⁾。PVK層は酢酸鉛、チオシアン酸鉛、ヨウ化メチルアンモニウムからなる前駆体溶液をスピコートし、加熱により作製した。その後、濾過転写法によりCNT膜をPVK層に転写しPSCを作製した。

【結果】ポリスチレンスルホン酸によるCNT分散液を使用したCNT薄膜は、透過率80%、60%(@550nm)においてそれぞれ60.5 Ω/sq、23.5 Ω/sqと、従来のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムで分散したものとは比べ抵抗が大きく減少し高い電気伝導性を示した。このCNT薄膜(透過率60%@550nm)をトップ電極とするPSCは、疑似太陽光をFTO側から照射することで $J_{sc}=23.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ と高い値を示した一方、作製環境の影響でPCEは10.3%となった(図1)。また、光量が小さいLEDライトを使用した片面照射(FTO側)でPCEは5.39%を示し、両面照射ではPCEは6.23%まで上昇した(図2)。この結果は、半透明CNT薄膜電極を介した両面受光型PSCの実現可能性を示した。

(1) M. Ishizaki *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, 8, 2100953.

特許 7376077 号 (山形大学).

(2) M. Kim *et al.*, *Science* **2020**, 375, 302-306.

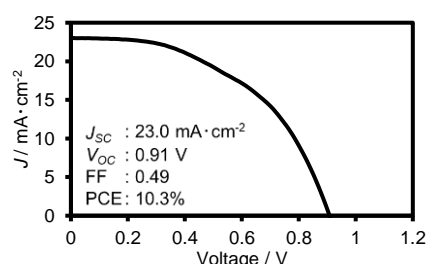


Fig.1 The J - V curve of a PSC under pseudo-sunlight irradiation through FTO.

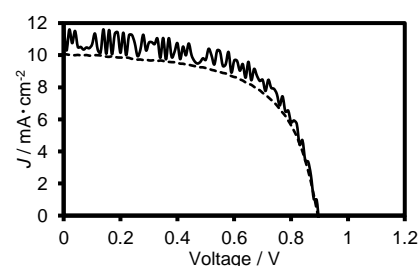


Fig.2 J - V curves under bifacial irradiation (solid line) and monofacial irradiation through FTO (dashed line) using LED light.

Dual Interface Modification on Inorganic Perovskite to Achieve Excellent Stability

NIMS¹, Univ. of Tsukuba², °Siliang Cao^{1,2}, Md. Abdul Karim¹, Shamim Ahmmed^{1,2},

Md. Emrul Kayesh¹, Takeaki Sakurai², Ashraful Islam^{1,*}



*E-mail: islam.ashraful@nims.go.jp

Inorganic perovskites are gradually attractive for photovoltaic community due to its prospective properties, including higher thermal stability and wide bandgap¹. Despite the encouraging development for wide bandgap inorganic perovskite, the light-induced instability severely impedes its commercialization². Herein, we have employed a dual interface modification to achieve long-term stability for inverted inorganic perovskite solar cells (PSCs) with suppressed phase segregation. The bilateral interlayers obtain increased hydrophobicity, gradient energy level alignment, facilitated perovskite growth and reduction of defect density, resulting in highly improved J-V performance and excellent device stability after 150 days.

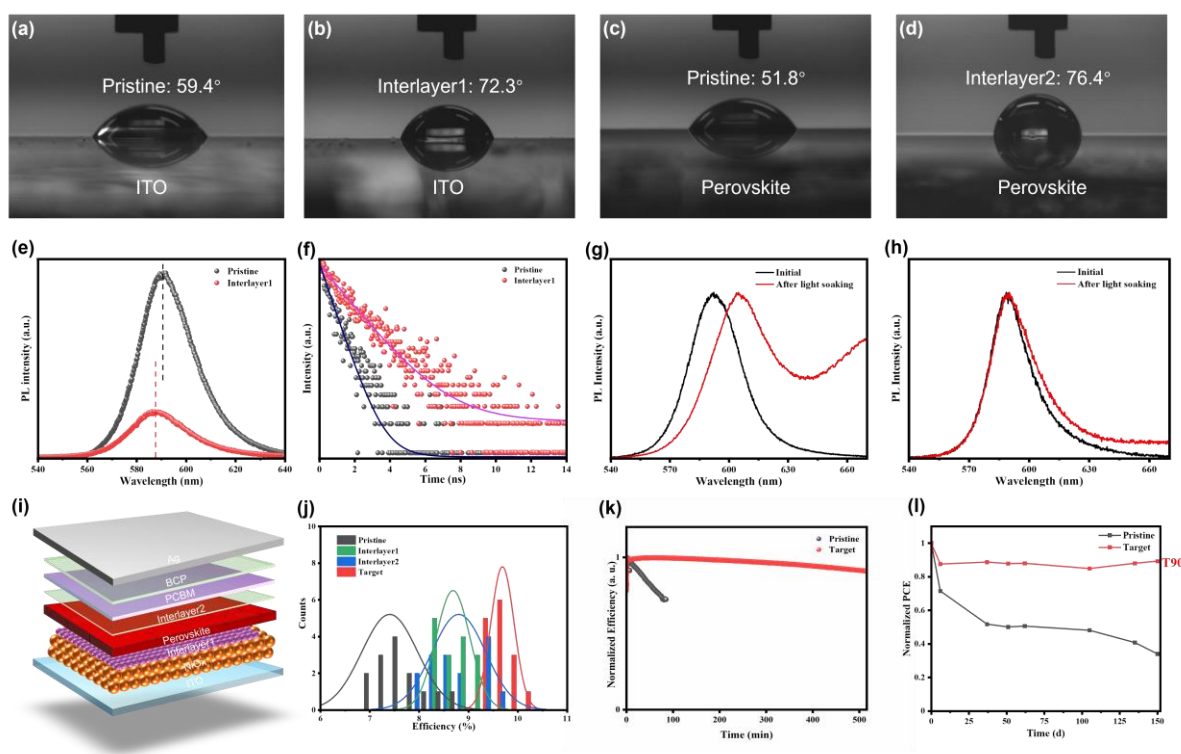


Figure 1: (a, b) Water contact angle of the NiO film and (c, d) perovskite film with and without Interlayer. (e, f) PL and TRPL spectra of the perovskite film coated on NiO and NiO/Interlayer1. (g, h) Normalized PL spectra of the perovskite film coated on NiO and NiO/Interlayer1 before and after light illumination. (i) Device architecture (j) Statistical PCE of device with and without Interface modification. (k) MPP tracking and (l) stability test of inorganic PSCs.

Reference

1. Conings, B. *et al.* Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide perovskite. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500477 (2015).
2. Wang, Z. *et al.* Suppressed phase segregation for triple-junction perovskite solar cells. *Nature* **618**, 74–79 (2023).

熱ラミネータを用いる順構造フィルム型ペロブスカイト 太陽電池の作製とバリフィルムの貼合法

Fabrication of film-type perovskite solar cells using a heat laminator and method for attaching barrier films

桐蔭横浜大院工¹ 桐蔭横浜大医用工², 神奈川県産技総研³

○(M2) 田中梨瑚¹, 戸邊智之^{1,3}, 池上和志¹, 宮坂 力²

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama¹, Faculty of Biomedical Engineering,
Toin University of Yokohama², KISTEC³,

○Riko Tanaka¹, Tomoyuki Tobe^{1,3}, Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka²

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

プラスチックフィルムを用いるペロブスカイト太陽電池では、水蒸気バリアフィルムもフィルムを用いることで、フレキシブル性を確保することができる。一方で、ペロブスカイト材料そのものが水分や酸素等に対して敏感であるために、バリアフィルムだけでなく、封止剤の検討も重要である。我々は、フィルム太陽電池の特長を活かして、電極そのものを熱圧着法で作製する方法についても報告してきた。実験室でのペロブスカイト太陽電池の作製では、電極取り出しは金蒸着によるが、実用サイズの太陽電池作製では、蒸着に代わる代替手段が望まれる。我々は、フィルム基板の順構造ペロブスカイト太陽電池において、ITO-PEN フィルムを直接圧着することにより電極取り出しを行う方法の検討を進めてきた^{1,2)}。ITO-PEN フィルムを、ホール輸送層である spiro-OMeTAD まで作製した順構造フィルム型太陽電池の上に押し当て、その上から、ハイミランフィルム、水蒸気バリアフィルムの順で重ねて、熱プレス機にて荷重を加えて電池を作製する方法である²⁾。圧着による検証用のセルは、図1に示すような構造としていた。しかし、ハイミランを用いる方法では、圧着後にペロブスカイト層への影響が少ないものの、密着性を確保するためには、20kN ネジ式ヒータプレス (エヌピーエーシステム N4053-00) を用いるなど、簡易的な方法とは言えなかった。そこで、我々は、バリアフィルムと封止剤の種類の検証のために、評価用セルを設計しなおすこととした。封止剤には、熱硬化性の封止材料を用いる場合には、またロール・ツー・ロール法にもつなげるため、熱ラミネータを用いる方法についても検討した。

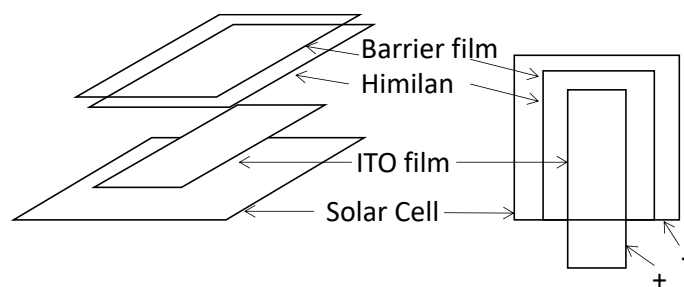


図1 バリアフィルムとハイミランを用いる圧着セルの構成概略図²⁾

- 1) 白石円香他、第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-PB2-18
- 2) 田中梨瑚他、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-P04-32

機能性透明ポリイミドフィルムを基材とした ペロブスカイト太陽電池の作製

Fabrication of perovskite solar cell using transparent polyimide film as a base material

アイ. エス. ティ (株)¹, 桐蔭横浜大院工² 桐蔭横浜大医用工³

○高須賀拓志^{1,2}, 池上和志², 宮坂 力³

I.S.T Corporation¹, Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama², Faculty of
Biomedical Engineering, Toin University of Yokohama²

○Takushi Takasuka^{1,2}, Masashi Ikegami², Tsutomu Miyasaka³

(背景) ペロブスカイト太陽電池はシリコン型太陽電池と比較して低温で作製することができ、さらに塗布工程により各層を作成できることから、フィルム型太陽電池への応用が期待されている。

このペロブスカイト太陽電池のフィルムとして現在最も検討されているのはポリエチレンテレフタレート (PET) である。この材料は安価で入手がし易いため太陽電池のコストを抑える面では大変有用である。しかしながら PET には耐熱性が低い弱点が存在する。このため各層の塗布工程や後処理において高温処理を行うことが難しく、完成する太陽電池も過酷な高温環境下ではフィルムが劣化する。そこで PET に代わるフィルム材料として機能性透明ポリイミドである TORMED® (トーマッド) を基材としてペロブスカイト太陽電池の作製を行った。TORMED®は高耐久性と高耐熱性で知られるポリイミド樹脂から成る透明なフィルムであり、PET にはない優れた耐久性と耐熱性を持つ。

(実験) ITO 加工を施した TORMED®フィルムにスピンコート法により SnO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / spiro-OMeTAD を順に塗布していき、ペロブスカイト太陽電池セルを作製した。この時 SnO_2 は $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のエタノール溶液を塗布し、それを加熱することにより SnO_2 に変換することで成膜した。

(結果) Fig.1 に SnCl_2 の加熱温度とセルの変換効率の関係を示す。150℃加熱では PET, TORMED®ともに変換効率の平均値は 7%前後であるが、TORMED®では180℃加熱を行うことにより変換効率の平均値は 13%となり、さらに変換効率の分布のばらつきも大幅に改善された。この結果は 180℃の加熱で、より良質 SnO_2 層が成膜できたことを示唆している。

このように TORMED®フィルムを採用することで PET などの従来のフィルム素材では採用できなかった材料や工程を実行することが可能となる。発表当日は電子輸送層以外の塗布層についても詳細に発表する。

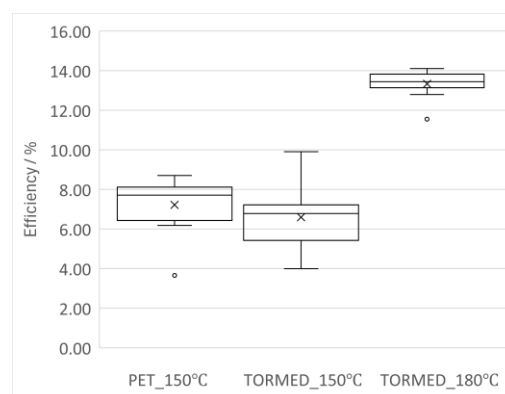


Figure 1 SnCl_2 塗布後の加熱温度と変換効率分布の関係 (加熱時間 60 分: データ数 10 個)

355 nm レーザーマーカでパターニングした ITO-PET フィルムへの ペロブスカイト層のスピンコート成膜法の条件検討

Investigation of Spin-Coating Conditions for Perovskite Layer Preparation on ITO-PET Films Patterned by 355 nm Laser Marker

桐蔭横浜大院工¹ 桐蔭横浜大医用工², 神奈川県産技総研³, ペクセル・テクノロジーズ(株)⁴

○(D) 齋藤 直¹, 戸邊智之^{1,3}, 池上和志¹, 宮坂 力^{2,4}, 須田美彦⁴

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama.¹, Faculty of Biomedical Engineering,
Toin University of Yokohama², KISTEC³, Peccell Technologies, Inc.⁴

○Nao Saito¹, Tomoyuki Tobe^{1,3}, Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka^{2,4}, Yoshihiko Suda⁴

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

実用的なペロブスカイト太陽電池のバリアフィルム試験や小型デバイスのデモンストレーションのため、我々の研究室では、インクジェット法ならびにスピンコート法により、7cm 角の 6 直列デバイスを中心に作製を進めている。そして、スピンコートでのペロブスカイト層成膜の標準手法といえるアンチソルベント法でペロブスカイトの成膜を行ったところ、ITO のパターニング済みの基板では、遠心力で前駆体溶液が広がる際に、パターニングした ITO の除去部分（幅 1 mm, 深さ 300 nm）が、成膜状態にも大きく影響することがわかった。図 1 に ITO-PET を 1mm 幅で塩酸蒸気によりケミカルエッチングした基板を用いてスピンコート法により作製した太陽電池の各セルの開放電圧(V_{oc})を示す。ITO を除去したラインに対して、前駆体溶液の広がる方向の違いで、明確な性能差が見られた。これは、ペロブスカイト層の成膜前の UV オゾン処理で生じた ITO 面と ITO 除去面の濡れ性の違いにも関係している。そこで、ITO 除去幅を狭め、開口率をあげるために、355nm のレーザーマーカによりパターニングを行った。透明導電膜のレーザーパターニングでは、ITO の除去ライン周辺に凹凸が生じ、その凹凸が短絡などの問題を起こすことが指摘されている¹⁾。シート抵抗 15 Ω 以下の ITO-PET および TiO₂ バッファ層付き（約 7nm）ITO-PET について、355nm のレーザーマーカを用いてパターニングを行ったところ、ITO-PET では可能な条件でも、TiO₂ バッファ層付きフィルムでは、ITO 除去ライン周辺の凹凸が ITO の除去深さの 300nm に対し 3 μ m に達した。TiO₂ バッファ層の光吸収は、パターニング精度にも大きく影響することがわかった。

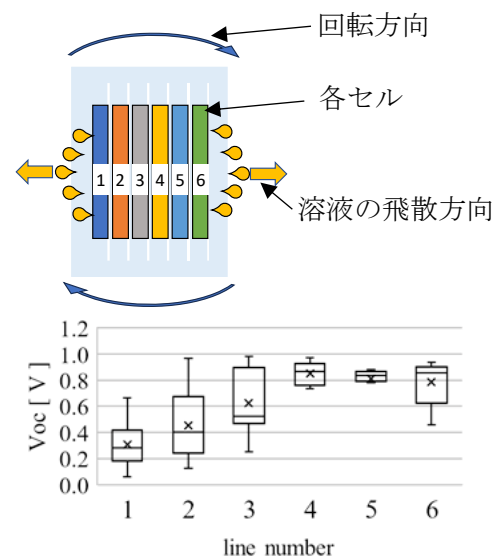


図 1 スピンコート法による溶液飛散の模式図
と同一面内における各セルの開放電圧

本研究の一部は、環境省・令和 5 年度地域共創・セクター横断型カーボンニュートラル 技術開発・実証事業「港湾などの苛烈環境下における PSC の活用に関する技術開発」のもとで実施した。

1) エネコートテクノロジーズ (2022). 特開 2022-162922

半自動滴下及び加熱装置付きスピンコータを用いる CsFA ペロブスカイト層の ITO-PET フィルムの成膜条件

Preparation Conditions of CsFA Perovskite Layer Using a Spin Coater Equipped with Semi-Automatic Micropipette and Radiation Heater

桐蔭横浜大院工¹ 桐蔭横浜大医用工², 神奈川県産技総研³

○(M1) 高井湖央¹, 戸邊智之^{1,3}, 池上和志¹, 宮坂 力²,

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama¹,

Faculty of Biomedical Engineering, Toin University of Yokohama², KISTEC³,

°Koo Takai¹, Tomoyuki Tobe^{1,3}, Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka²

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池の特長は、フィルムにも印刷できることである。フィルム基板の代表には、ITO-PET フィルムがある。我々の研究室では、125 μ m厚の ITO-PET フィルムを用いて、様々な試作を進めている。研究室でのペロブスカイト層の成膜は、スピンコータを用いる貧溶媒法が一般的である。スピンコータでは、基板を治具に真空吸着させるが、その際、吸引口への吸い込みでフィルムがたわむなど、課題もあるため、吸着治具の工夫など、フィルム太陽電池の製作を進めるためには、改善すべき点が多い。また、フィルム基板は、様々な治具から何度も外したりすると、フィルムの湾曲等で、成膜した層の剥離も含めたダメージも観測される。そのため、できるだけ、治具から外さずに成膜を完了させる必要が出てくる。そこで、我々は、スピンコート塗布と加熱処理を、基板を移動させなくとも、回転塗布台の上で連続して行うことができる装置を独自に開発した。この装置を用いることで、スピンコータを用いるペロブスカイト層の成膜で、前駆体溶液を基板上に広げたのち、基板の回転中に貧溶媒を滴下し、スピンコートの回転終了後には、そのまま加熱処理できる。

スピンコータは、研究室で開発した半自動滴下及び加熱装置付きスピンコータを用いた¹⁾。塗布溶液は混合溶媒(DMF/DMSO = 4/1 v/v)に Cs_{0.05}FA_{0.95}Pb(I_{0.93}Br_{0.07})₃ を溶解したものを用いた。濃度は、1.2 M とした。ETL は、TiO₂ 分散液あるいは、SnCl₂·2H₂O のエタノール溶液を ITO ガラス上にスピンコート塗布し 180°C以上で焼成して成膜した²⁾。半自動滴下装置で塗布後、そのまま、加熱処理を行った。冷却後、同じステージ上で、ホール輸送層として Spiro-OMeTAD をスピンコータで成膜し、太陽電池を作製した。

- 1) 池上和志他、地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所、平成 31 年度産学公連携事業化促進研究
- 2) P. Pinpithak, H.-W. Chen, A. Kulkarni, Y. Sanhira, M. Ikegami, and T. Miyasaka, Chem. Lett., 2017, 46.

515 nm パルスレーザーによるペロブスカイト太陽電池 P2 スクライブ — ナノ～フェムト秒領域におけるパルス幅効果の比較検討 —

P2 scribing of perovskite solar cells with 515 nm pulsed laser

– comparison of pulse duration effect in the nano to femtosecond range –

産業技術総合研究所

○湯本正樹, 田代賢一, 高田英行, 山本晃平, 神田広之, Daniela Serien, 村上拓郎, 奈良崎愛子

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

○Masaki Yumoto, Kenichi Tashiro, Hideyuki Takada, Kohei Yamamoto, Hiroyuki Kanda, Takurou N

Murakami, and Aiko Narazaki

E-mail: masaki-yumoto@aist.go.jp

ペロブスカイト太陽電池(PSC)は、薄くて軽く、溶液ベースのデバイス製造法により低コストなど複数の利点を有する次世代の太陽電池として注目されている。PSC の大面積モジュール化は、実用化の上で重要な開発課題である。モジュール化プロセスには透明電極のパターニング (P1)、正孔輸送層／ペロブスカイト (PVK) 層／電子輸送層のパターニング (P2)、裏面電極のパターニング (P3) が必要であり、高効率・高耐久性 PSC 実現に向け、発電に寄与しないデッドエリアの最小化や電池特性の劣化を伴わない集積化技術が求められている。

本研究では、レーザー加工時にガラスよりも熱影響を受け易い PET 基材を用いた PSC の P2 パターニングとして、波長 515 nm のパルスレーザースクライブを試み、レーザーのパラメータ (出力 P , パルス幅 τ_p , スクライブ速度 V_s) に対する最適なプロセスウィンドウを検討した。Fig. 1(a)にパラメータを変更した P2 スクライブ溝の光学顕微画像を示す。 $\tau_p = 0.5, 5$ ps いずれの場合も、 V_s が高速の場合は PVK 層が十分に除去されず、低速の場合は PET 基材のアブレーションが確認された。次に Fig. 1(b)に $V_s = 600$ mm/s、 $\tau_p = 5$ ps のときのスクライブ溝断面の深さプロファイルを示す。 $P = 200, 300$ mW の場合、PET 基板までアブレーションされるが、 $P = 100$ mW の場合は、PVK 層が選択的に除去された。本講演では、 V_s, P に加えて τ_p をナノ～フェムト秒の広域な時間領域で制御することで、PSC の高効率化に資する P2 プロセスウィンドウについて報告する。

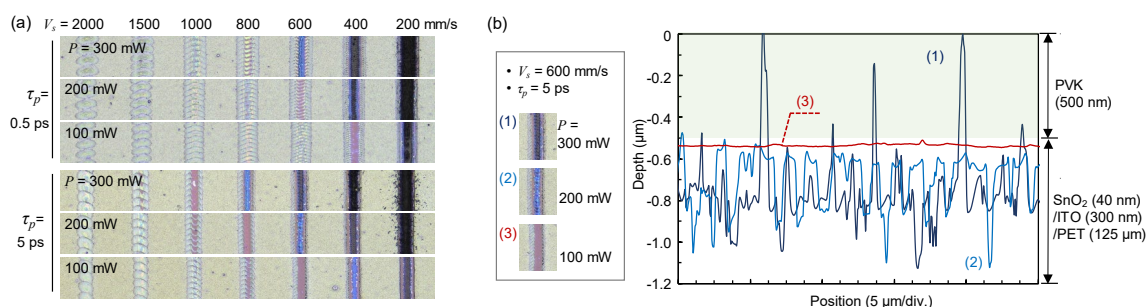


Fig. 1 (a) Optical microscopic images of P2 scribed grooves. V_s , Scan speed; P , Laser power; τ_p , Pulse width. (b) Depth profiles of P2 scribed grooves. Depth “0” is the PVK-layer surface.

*本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO, JPNP21016)の支援のもと実施された。

ペロブスカイト/Si タンデム太陽電池用 ITO の成膜検討

Investigation of ITO deposition for Perovskite/Si tandem solar cells

千葉工大¹, 東工大², 産総研³ ○(M1)川鍋凜¹, 藤田凌太郎¹, 菊池優大¹, 久恒圭人¹, 宮島晋介²,
村上拓郎³, 古郷敦史³, 内田史朗¹

Chiba Inst¹, Tokyo Tech², AIST³, °Rin Kawanabe¹, Ryotaro Fujita¹, Yudai Kikuchi¹,

Keito Hisatsune¹, Shinsuke Miyajima², Takurou N. Murakami³, Atsushi Kogo³, Shiro Uchida¹

E-mail: s24p3008dm@s.chibakoudai.jp

[背景] ペロブスカイト太陽電池は、可視光領域における光吸収係数が 10^5 cm^{-1} と高いことから、薄膜でも十分な電力を取り出すことができる。これを水の電気分解に応用することで、コンパクトで高効率な太陽光水素変換システム構築の可能性がある[1]。本研究では、正孔輸送層のホール輸送抵抗を低減するため最上層に ITO(Indium Tin Oxide)膜をスパッタによって成膜する方法を検討した。ITO 膜は成膜中や成膜後の加熱処理によって低抵抗化が可能[2]であるが、正孔輸送層の Spiro-OMeTAD は熱に弱いので加熱処理は行えない。ただし、成膜中に真空雰囲気への導入酸素量を調整することで組成の最適化が可能である[2]。本実験では、非加熱ガラス基板上に酸素流量を調節して ITO 膜を成膜し、アニールなしで抵抗率 $<10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 、透過率 $>80\%$ を目指した。

[実験方法] ITO 膜は、RF マグネトロンスパッタ装置を用いて、ガラス基板上に膜厚 100 nm で成膜した。スパッタ条件は、真空チャンバー内を $3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで排気した後、プロセスガスとして Ar に加えて全流量の 0.75、1.5、2.25、3.0 % の O_2 を導入し、スパッタ時のガス圧 0.5 Pa、スパッタ電力 200 W で成膜した。

[結果および考察] Fig.1 に各スパッタ条件によって成膜された ITO 薄膜のアニールなしでの抵抗率を示す。 O_2 流量 3.0% のサンプルにおいて抵抗率は最小値 $4.72 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ を示した。また、Fig.2 に示す透過率については O_2 流量 3.0% において高い透過率が得られたが、0.75% では非常に低い透過率となった。これは過還元によって酸素空孔過多となり、In の低級酸化物が生成されることで可視光の透過を阻害したことによるものと思われる。

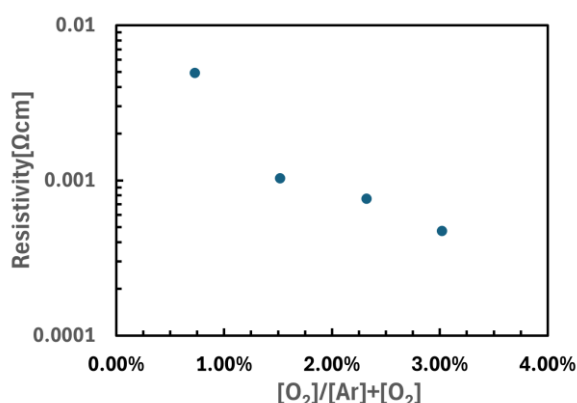


Fig.1. Resistivity of ITO thin films at each oxygen flow ratio.

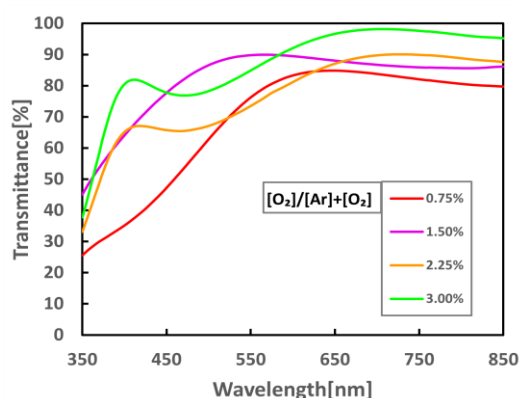


Fig.2. Transmittance at each wavelength of ITO thin film at each oxygen flow ratio.

[参考文献]

- [1] 藤田ら, “アニール処理された MoO_3 膜を有するペロブスカイト太陽電池を用いた水素生成検討”, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 2023 年 9 月, 21a-D903-8.
- [2] 新井真: 透明導電膜 (ITO) のプロセスと膜特性, 表面技術, Vol. 64, No. 7, pp. 396-399 (2013).

光タイムドメインリフレクトメトリによる
ペロブスカイト太陽電池の光電変換過程の時間分解解析 II

Time Resolved Analysis of Photoelectric Conversion Process in
Perovskite Solar Cell with Light Synchronized Time Domain Reflectometry II

千葉大院工¹, 千葉大院国際² 徳山 琉一¹, 中島 大希¹, 藤井 伸太郎¹, 石松 勇人¹, 張 若雪¹,
益子 朋晃¹, 黒政 颯¹, 稲川 竜也¹, 土橋 武流¹, 松本 陸飛¹, 大森 達也¹, 酒井 正俊¹, 三野 弘文²

Department of Electrical and Electronic Engineering, Chiba University¹,
Graduate School of Global and Transdisciplinary Studies, Chiba University²

Ryuichi Tokuyama¹, Haruki Nakashima¹, Shintaro Fujii¹, Yuto Ishimatsu¹, Ruoxue Zhang¹
Tomoaki Mashiko¹, Sou Kuromasa¹, Ryuya Inakawa¹, Takeru Tsuchihashi¹, Rikuto Matsumoto¹,
Tatsuya Omori¹, Masatoshi Sakai¹, Hirofumi Mino²

E-mail: sakai@faculty.chiba-u.jp

ペロブスカイト太陽電池は薄く軽量、柔軟といった特徴を持ち、社会実装に向けて研究が進められている。今年春の応用物理学会において、我々は光タイムドメインリフレクトメトリ（光 TDR）によって、ペロブスカイト太陽電池の光電変換過程について発表した。光 TDR は、有機薄膜トランジスタや有機 LED の時間分解解析手法として開発してきた拡張タイムドメインリフレクトメトリ(ExTDR)をベースとした新手法で、同期矩形光パルスを組み合わせて、デバイスの過渡インピーダンスの変化を実時間で追跡することができる。今回は光 TDR によってペロブスカイト太陽電池の劣化前後を比較した結果について報告する。太陽電池の構成は、Au/TOP-HTM- α 1/CH₃NH₃PbI₃/SnO₂/ITO/ガラスである。図 1 は低真空中で太陽光を照射して特性が劣化したデバイスの TDT 波形の時間変化を示したもので、グラフの縦軸は絶対値の対数とした。図 1 に示す劣化デバイスの TDT 波形から、遅延時間 50 ns の波形の立ち下がり部分(0.1 ~ 0.3 μ s)と波形の裾部分(0.8 ~ 1 μ s)の変化や TDT 波形のベースラインの変化が、デバイス作製直後に得られた TDT 波形と異なることが分かった。また、作製直後の試料の TDT 波形と比較すると、デバイスの劣化によって TDT 波形のベースラインが大きく変化していることが分かった。講演では、デバイス劣化による TDT 波形の変化と IPCE スペクトル、短絡光電流の時間変化についても報告する。

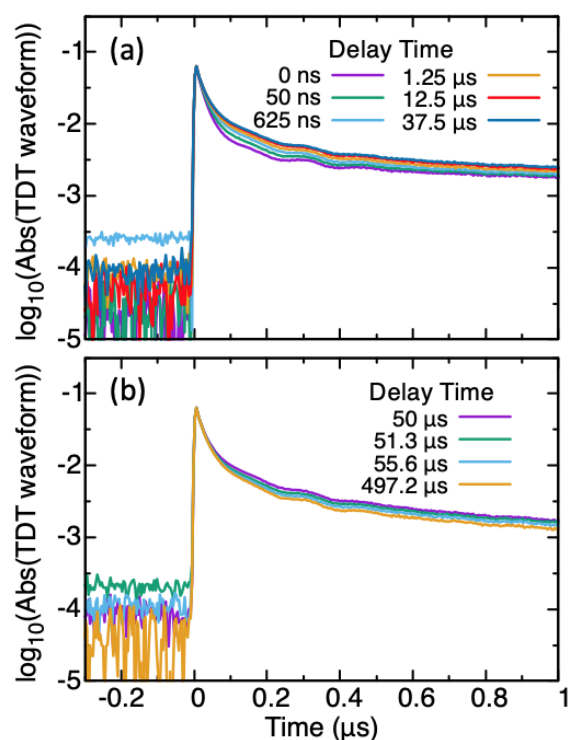


図 1. 劣化デバイス(a)LED パルス光照射中および
(b)光パルス後の TDT 波形の時間変化

誘電分光法によるペロブスカイト太陽電池の巨大誘電率の観察

Giant dielectric constants of perovskite solar cells observed by dielectric spectroscopy

朝田 太陽¹、堀川 賢斗¹、渡邊 匡弘¹、○内藤 裕義^{1,2,3}

(1. 大阪公大、2. 大阪公大分子エレクトロニックデバイス研、3. 立命館大 RISA)

°T. Asada¹, K. Horikawa^{1,2}, K. Watanabe^{1,2}, and H. Naito^{1,2,3}

(1. Osaka Metropolitan Univ., 2. RIMED, 3. Ritsumeikan Univ. RISA)

E-mail: h.naito@omu.ac.jp

はじめに ペロブスカイト太陽電池 (PVKSC) では、周波数が 10 Hz 以下になると誘電率が徐々に大きくなり、0.1 Hz では 1 kHz の約 10 倍の誘電率となる現象が巨大誘電率 (GDC) として知られている [1]。この現象は、光照射、電圧印加でさらに大きくなり、PVKSC の電極構造には依存しないことが知られている [1]。その後、GDC は可動性イオンであるとされ、PVKSC の安定性や特性を劣化させることが報告されている [2-4]。可動性イオンとして Li、Na、K の影響が調べられている [5] が、可動性イオンの輸送特性を把握しておくことも重要である。

本報告では、典型的な構造、太陽電池特性を有する PVKSC において誘電特性を現在まで報告例のない、100 μ Hz から 1 MHz まで測定し、輸送特性を吟味した。

実験 試料には、Glass/FTO (200 nm)/TiO₂ (50 nm)/PVK 層 (500 nm)/HTL (40 nm)/Au (70 nm) なる構造の PVKSC を用いた。用いた PVKSC の平均的な太陽電池特性は、短絡電流 21 mA/cm²、開放起電力 1.05 V、電力変換効率 13 % であった。誘電率の周波数依存性は零バイアスでインピーダンスアナライザ (Solartron Analytical、ModuLab XM MTS) を用いて室温 (296 K) で測定した。誘電率スペクトルの取得に積算処理を施したため 1 週間程度を要した。

結果及び考察 Fig. 1、Fig. 2 に PVKSC の誘電定数の実部と虚部の 100 μ Hz から 1 MHz までスペクトルを示す。同様な作製条件で作製した PVKSC では、1 MHz から 1 MHz までの誘電定数スペクトルはほとんど同一であった。可動性のイオンではあるが、再現性よく PVKSC 中に存在していることがわかる。

ブロッキング電極 (電極での化学反応は起こらないと仮定) 間における可動イオンの分極現象は理論的に考察されている [6-8] が、いずれの表式によっても Fig. 1、Fig. 2 の実験結果は説明することはできなかった。具体的には、Fig. 2 のスペクトルにピークが見られない、あるいは、100 mHz 以下の誘電率の周波数依存性、 $\epsilon' \propto f^{-n}$ 、 $\epsilon'' \propto f^{-m}$ において $n > m$ ($n=1.5$, $m=1$) とならなかった。複数の移動度の異なるイオン種を仮定してもこのような周波数依存性は説明できなかった。これは、誘電特性は可動イオンの挙動のみでは説明できないことを意味している。当日は、イオンの空間分極を抑制するため、time stretched pulse を用いた瞬時インピーダンススペクトル測定 [9] についても述べ、可動イオンの挙動を検討する。

謝辞 本研究は、科学研究費補助金 (JP21H04564、JP24K00931)、住友電工グループ社会貢献基金の助成を受けた。

参考文献 1) E. J. Juarez-Perez, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2390 (2014). 2) M. Cai, *et al.*, *Joule* **2**, 296 (2018). 3) Z. Li, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **10**, 1234 (2017). 4) J. Thiesbrummel, *et al.*, *Nat. Energy* (2024). 5) C. A. Aranda, *et al.*, *Joule* **8**, 241 (2024). 6) S. Uemura, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **12**, 1177 (1974). 7) M. Iwamoto, *J. Appl. Phys.* **77**, 5314 (1995). 8) A. Sawada, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1418 (1999). 9) 岡田、内藤、日本画像学会誌 **62**, 3 (2023).

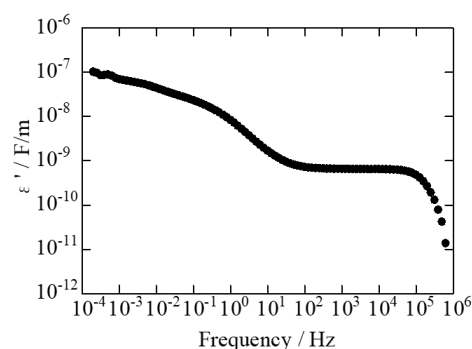


Fig. 1 Real part of the dielectric constants of PKVSC.

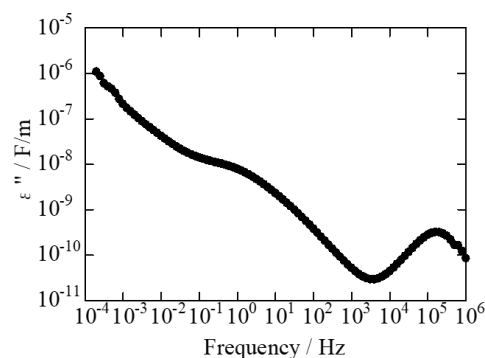


Fig. 2 Imaginary part of the dielectric constants of PKVSC.

変調分光法によるペロブスカイト太陽電池の電子物性評価 Electronic transport properties of perovskite solar cells studied by modulation spectroscopies

廣川 恭志¹、小林 隆史^{1,2}、永瀬 隆^{1,2}、○内藤 裕義^{1,2,3}

(1. 大阪公大、2. 大阪公大分子エレクトロニックデバイス研、3. 立命館大 RISA)

°T. Hirokawa¹, T. Kobayashi^{1,2}, T. Nagase^{1,2}, and H. Naito^{1,2,3}

(1. Osaka Metropolitan Univ., 2. RIMED, 3. Ritsumeikan Univ. RISA)

E-mail: h.naito@omu.ac.jp

はじめに 薄膜太陽電池の特性は薄膜材料の電荷輸送過程、特に二分子再結合過程に影響を受けるため、その過程を明らかにすることは重要である。従って、二分子再結合定数 γ の評価が重要となり、従来から、開放光起電力減衰分光 (TPV) 法、変調光起電力分光 (MPV) 法などが知られている[1, 2]が、ペロブスカイト太陽電池 (PVKSC) では、報告例[3]が少ないのが現状である。薄膜太陽電池における MPV 法や変調光電流法などの変調分光法では、電子・正孔移動度、局在準位分布[4]、上述の γ を評価することができる。変調分光には、高感度で物理量を測定できる特長がある。

本報告では、典型的な構造、太陽電池特性を有する PVKSC において MPV 法を行い、 γ を評価した結果について報告する。あわせて、MPC 法により局在準位密度分布を評価した結果についても報告する。

実験 試料には、Glass/FTO (200 nm)/TiO₂ (50 nm)/PVK 層 (500 nm)/HTL (40 nm)/Au (70 nm)なる構造の PVKSC を用いた。用いた PVKSC の平均的な太陽電池特性は、短絡電流 21 mA/cm²、開放起電力 1.05 V、電力変換効率 13 %であった。MPV 法では疑似太陽光 (朝日分光、HAL-320) 照射下で変調した 488nm の青色レーザーで PVKSC を励起し、変調された開放起電力をロックインアンプ (Zurich, HF2LI) により検出した。

結果及び考察 MPV 法の結果(MPV 信号の虚数スペクトル)を Fig. 1 に示す。Fig. 1 におけるピーク角周波数の逆数を実効寿命とし、Fig. 2 にその定常疑似太陽光照射強度依存性を示す。薄膜太陽電池の光照射下、開放状態における 2 分子再結合を考慮に入れた電流連続の式を解くと、Fig. 1 の MPV の虚部スペクトルにピークが生じることが示され、かつ、そのピーク周波数と実効寿命、 γ の関係は

$$\tau_{eff} = \frac{1}{2\pi f_{peak}} = \frac{1}{2\sqrt{\gamma G_0}}$$

で与えられる。Fig. 2 より、実効寿命は照射光強度の^{-1/2}乗に比例することがわかる。定常疑似太陽光照射による光電荷生成率 G_0 は PVKSC の電流 - 電圧特性測定から容易に決定できるため[1, 2]、 γ の値を算出することができる。この結果、 $\gamma = 1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ となった。これは文献[3]に報告されている値とほぼ同等であるが、PVK の時間分解発光から決定された値 ($\gamma = 1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) より約一桁大きいことがわかった。当日は、この値より Langevin 再結合が成立しているとして見積もった移動度、MPC 法による局在準位分布についても議論する。

謝辞 本研究は、科学研究費補助金 (JP21H04564、JP24K00931)、住友電工グループ社会貢献基金の助成を受けた。

参考文献 1) E. Nakatsuka *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 034001 (2021).

2) 内藤裕義、*色材協会誌* **97**, 57 (2024)

3) C. Wehrenfennig, *et al.*, *Adv. Mat.* **26**, 1584 (2014).

4) H. Naito, *Organic semiconductors for optoelectronics*, Wiley, Hoboken, NJ, 2021.

5) Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya & Y. Kanemitsu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 11610 (2014).

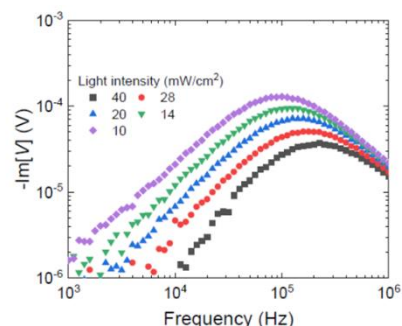


Fig. 1 Modulation frequency dependence of imaginary MPV spectra of PKVSC.

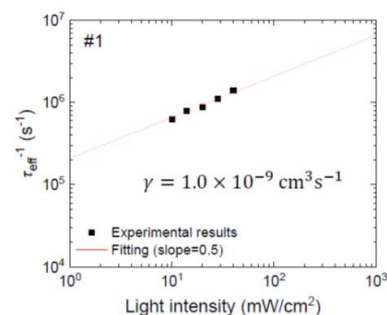


Fig. 2 Excitation light intensity dependence of effective lifetime of PKVSC.

2次元デバイスシミュレーションによる
屋内用途ペロブスカイト太陽電池の特性解析

Characterization of Indoor Perovskite Solar Cells by 2-Dimensional Device Simulation

青山学院大, °松枝 息吹, Nguyen Chung Dong, 來福 至, 石河 泰明

Aoyama Gakuin Univ., °Ibuki Matsugae, Nguyen Chung Dong, Itaru Raifuku, Yasuaki Ishikawa

E-mail: yishikawa@ee.aoyama.ac.jp

1. はじめに

次世代型太陽電池として注目されているペロブスカイト太陽電池(PSC)は、屋外のみならず屋内用途太陽電池としての実用化が期待されている。性能低下の原因を解明すべく様々な取り組みが行われる中、シミュレーションによる PSC 劣化のメカニズムの解析が有望な手段の一つとして報告されている[1,2]。そこで本研究では屋内用途 PSC を作製し、さらにシミュレーションによってこのデバイスの電流電圧 (I - V)特性を再現し、性能低下の要因を探究した。

2. 実験及び解析

ITO/Planner-SnO₂(ETL)/Perovskite/Spiro-OMeTAD(HTL)/Au の構造を有する PSC を作製し、照度 1010 lx、放射照度 3.008 W/m² の白色 LED 光源下で I - V 特性を測定した。また、Silvaco 社の TCAD デバイスシミュレータを用いて同様の構造をもつ PSC を設計し、同様の光源を入射光に設定して解析を行った。

3. 結果

LED 光源照射下における、PSC の作製・シミュレーションにおけるそれぞれの I - V 特性を図 1 及び表 1 に示す。シミュレーションでは、Perovskite 層の膜厚、バンドギャップをそれぞれ、作製したデバイスの測定値 0.55 μm 、1.88 eV とし、その他のパラメータは我々の先行研究で用いた値とした [3]。Perovskite/Spiro-OMETAD 界面、Perovskite/SnO₂ 界面のそれぞれの界面準位密度(D_{it})を $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ から $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ 、Perovskite 層の電子と正孔の移動度(μ_n 、 μ_p)をそれぞれ $2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ から $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に変更することで、測定した I - V 特性に近い特性が得られた。特に ETL 側の D_{it} は、開放電圧 V_{oc} と曲線因子 FF、Perovskite 層の μ_n

は FF に関与し、これらの向上によって電力変換効率(PCE)の改善が期待できる。

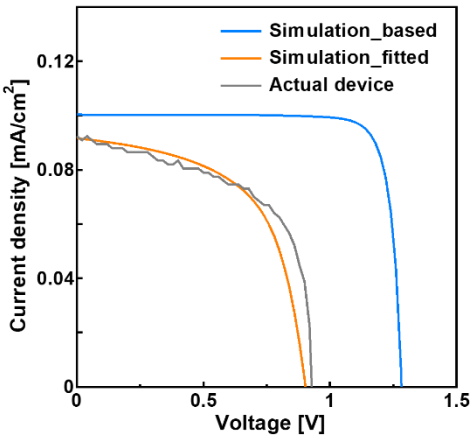


図 1 従来パラメータを入れて行ったシミュレーションと実測定した I - V 特性の比較およびフィッティング結果

表 1 電流電圧特性比較

	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
Simulation_based	1.280	0.100	84.3	36.0
Simulation_fitted	0.903	0.0916	57.9	15.9
Actual device	0.944	0.092	58.3	16.8

参考文献

[1] A. Julien, et al., Energy & Environmental Science **16**, 2023, pp.190-200.
[2] D. C. Nguyen et al., “A model of degradation mechanisms in perovskite solar cells aided by a modified tandem ANN”, 52nd IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (2024) D28-#101.
[3] 松枝ら, 「屋内用途ペロブスカイト太陽電池のシミュレーションによる構造最適化」、第 84 回応用物理学会学術講演会, 22a-C601-4 (2023).

最小二乗法に基づく電流平滑化アルゴリズムを用いた MPPT 法による ペロブスカイト太陽電池の耐久性試験法の提案

Durability Testing Method of Perovskite Solar Cells Using MPPT Technique Employing Current Smoothing Algorithm Based on Least Squares Method

桐蔭横浜大院工¹ 桐蔭横浜大医用工², 神奈川県産技総研³

○(M2) 田村天志¹, 戸邊智之^{1,3}, 柴山直之², 池上和志¹, 宮坂 力²,

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama¹, Faculty of Biomedical Engineering,

Toin University of Yokohama², KISTEC³, °Tenshi Tamura¹, Tomoyuki Tobe^{1,3},

Naoyuki Shibayama², Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka²

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池の社会実装に向けた動きが加速する一方で、耐久性試験を含めた信頼性確保に向けた研究への関心が益々高まっている。とりわけ、長期耐久性の評価では、MPPT 法が注目されるものの、ペロブスカイト太陽電池では、特に屋外暴露環境における MPPT 法の適用については、さらなるデータ取得と議論が必要である。我々は、昨年度の応用物理学会にて、4 端子測定が可能な 20ch の切り替え機能をもつ電流電圧特性の測定装置を製作したことを発表した¹⁾。この装置は、20 枚の太陽電池を 4 端子法で測定するために、10ch のリレーを備えた USB 接続リレーボード（共立電子:RBIO-2U）8 台の各リレーの Common 端子に接続した。リレーの ON-OFF により、電流電圧特性を測定するソースメータ、と非測定時間に各太陽電池に独立して接続できる端子台に切り替えできるように配線を行ったものである。現在、この装置を用いた耐久性試験は、KISTEC にて行われている²⁾。この装置は、複数のペロブスカイト太陽電池の耐久性評価の際に、順番に切り替えながら電流電圧特性を行うが、未計測時に、太陽電池を短絡あるいは、MPPT 法、負荷抵抗挿入、また電源負荷印加を目的にあわせて実施できる。

長期計測時の簡便なシステムかつネットワーク対応により計測システムを構築することが望ましい。ペロブスカイト太陽電池の MPPT 法は、太陽電池の構成によっても様々な方法が提案されている³⁾。本研究では、KISTEC で行われているアルゴリズムを採用した⁴⁾。Python での制御とともに、従来測定電流の平滑化でおこなっていた移動平均法機能を変更し、最小二乗法での平滑化機能を導入した。定常光下、また、屋外自然光下での MPPT の動作検証を行い、移動平均法と最小二乗法での最大電力のトラッキング精度の比較を行った。

1) 田村ら、2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-P04-34

2) 企業の IoT 推進支援する側の事務局自身が IoT 導入やってみた——神奈川県 IoT 推進ラボ、
<https://local-iot-lab.ipa.go.jp/article/kanagawa-2024.html> 2024 年 4 月 15 日

3) Lucija Rakocevic, et. al, *Sol. RRL*, 3, 1800287 (2019)

4) H. Saito et al, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 11 055008 (2022)

ペロブスカイト太陽電池の高照度単色光 LED 照射による劣化因子の考察

Investigation of Degradation Factors in Perovskite Solar Cells

Under High Intensity Monochromatic LED Light

桐蔭横浜大院工¹, 神奈川県産技総研², 桐蔭横浜大医用工³

○(D)戸邊 智之^{1,2}, 柴山 直之³, 池上 和志¹, 宮坂 力³

Graduate School of Engineering Toin University of Yokohama¹, Kanagawa Institute of Industrial

Science and Technology(KISTEC)², Faculty of Biomedical Engineering Toin University of

Yokohama³, ○Tomoyuki Tobe^{1,2}, Naoyuki Shibayama³, Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka³

E-mail: t-tobe@kistec.jp

近年増加しつつあるエネルギー需要に対応するため、再生可能エネルギーの利活用が重要である。再生可能エネルギーの中でも太陽電池は重要な位置づけにあり、軽量、フレキシブル、安価で作製できる可能性のあるペロブスカイト太陽電池に注目が集まっている。しかしながら、現在のペロブスカイト太陽電池は、変換効率が 26 %程度とシリコン太陽電池に迫る一方、耐久性に課題があり、湿気、温度、電圧、光照射などの要因によって性能が低下する。[1,2]

本研究では、封止されたペロブスカイト太陽電池： $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.93}\text{Br}_{0.07})_3$ の分光感度特性内で、 $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の高照度単色光 LED(365 nm、530 nm、750 nm)を照射し特定波長による劣化状態確認とともに、光強度を変化させ単色光加速試験、封止材の劣化状態の確認を行うことを目的とした。

LED の光量調整は、AM1.5G, $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ で調整されたソーラシミュレータの下、シリコン太陽電池の短絡電流を測定し、その短絡電流を各 LED の波長ごとに同程度になるように調整を行った。ソーラシミュレータ、LED 光照射時のシリコン、ペロブスカイト太陽電池のセル温度はペルチェ素子を用い 25°C に調整した。

Fig.1 に使用した単色光 LED の分光放射照度、ペロブスカイト太陽電池の分光感度特性を示す。

当日はペロブスカイト太陽電池の高照度単色光 LED による耐久性試験の結果を含めて報告する予定である。

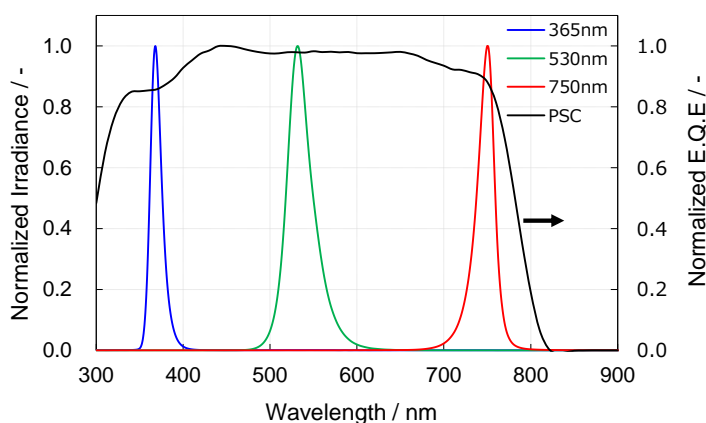


Fig.1 Normalized wavelengths of Monochromatic LED(365 nm, 530 nm, 750 nm) and normalized E.Q.E of $\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.93}\text{Br}_{0.07})_3$

[1] Lee Sang-Won, et al. Scientific reports 6.1 (2016): 38150.

[2] Tayagaki Takeshi, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells 263 (2023): 112583.

ペロブスカイト太陽電池への直流電圧印加による劣化機構の検討

Degradation mechanism of perovskite solar cells by application of DC voltage

青山学院大学, [○]Ryo Ishizuka, Ryo Washiashi, Itaru Raifuku, Yasuaki Ishikawa

Aoyama Gakuin Univ., [○]Ryo Ishizuka, Ryo Washiashi, Itaru Raifuku, Yasuaki Ishikawa

E-mail: yishikawa@ee.aoyama.ac.jp

1. はじめに

ペロブスカイト太陽電池を大面積化するにあたって、面内特性分布評価方法の確立が不可欠である。様々な評価方法が検討されているが、本研究ではエレクトロルミネッセンス(EL)法に注目した。従来のEL法において、電圧を印加する際には直流電源を用いることが一般的であるが、直流電圧印加時にはセルが劣化しやすいといった報告があり[1]、原因の一つとして正孔輸送層/ペロブスカイト層界面に電荷が蓄積することで誘発されるヨウ素イオン(I⁻)の蓄積が報告されている[2]。本研究では直流電圧印加時に起こるヨウ素イオンの蓄積による太陽電池の劣化機構について検討を行った。

2. 実験方法

透明電極付き基板/SnO₂/Cs_{0.09}FA_{0.81}MA_{0.1}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})₃/spiro-OMeTAD/Auの構造を有する太陽電池を作製した。作製した太陽電池に対して直流電圧3Vを60秒間印加し、直流電圧印加前後での特性の変化を電流-電圧(*J*-*V*)特性により評価した。また、フォトルミネッセンス(PL)スペクトルメータを用いて直流電圧印加前後でのPLスペクトルの半値幅を比較した。

3. 実験結果および考察

直流電圧印加前後の*J*-*V*曲線を図1(a)に示す。直流電圧印加により開放電圧(*V*_{OC})、短絡電流密度(*J*_{SC})および曲線因子(FF)の低下が見られ

た。また、図1(b)に直流電圧印加前後でのPLスペクトルを示す。図1(b)のPLスペクトルから半値幅を求めると、電圧印加前は40.4±0.0 nmに対し、電圧印加後は41.7±0.4 nmとなり、PLスペクトルの半値幅が電圧印加によって大きくなっていることが確認された。ヨウ素イオンの移動により、ペロブスカイト層のバンド内に欠陥準位ができ*V*_{OC}、FFの低下を引き起こしていると考えられる。

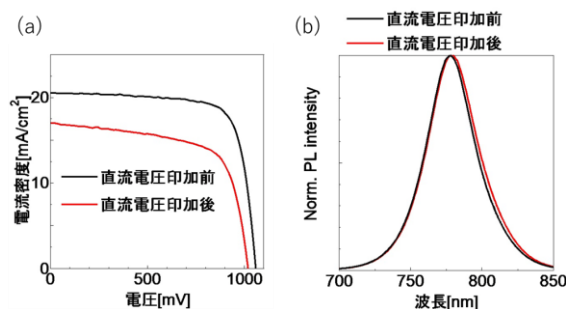


図1 直流電圧3V印加前後における(a) *J*-*V* 曲線および(b)PL スペクトルの変化

謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援により実施された。

[参考文献]

- [1] C. Yamamoto, *et al.*, *J. Adv. Sci.* **28**, 13001 (2016).
- [2] Y. Yuan, *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **6**, 1501803 (2015).

ドーパミン塩酸塩添加 FAPbI₃ペロブスカイト膜の軟 X 線耐性

Soft X-ray Tolerance of an FAPbI₃ Perovskite Film With Dopamine Hydrochloride

早大理工¹, JAXA 宇宙研², 桐蔭横浜大³,

○ 末松 亮助^{1,2}, 甚野 裕明², 小林 大輔², 廣瀬 和之²,

柴山 直之³, 池上 和志³, 宮坂 力³, 山本 知之¹

Waseda Univ.¹, ISAS/JAXA², Toin Univ. of Yokohama³

Ryosuke Suematsu^{1,2}, Hiroaki Jinno², Daisuke Kobayashi², Kazuyuki Hirose²,

Naoyuki Shibayama³, Masashi Ikegami³, Tsutomu Miyasaka³, Tomoyuki Yamamoto¹

Email: r552@akane.waseda.jp, tymmt@waseda.jp

【はじめに】有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池は、2009 年に宮坂らによって開発されて以降、注目を集めている[1]。例えば、フレキシブルな次世代太陽電池や X 線感光デバイスとしての応用が期待されている[2] [3]。従来は MAPbI₃ (MA⁺: CH₃NH₃⁺, メチルアンモニウムイオン) が主に吸光層に用いられてきたが、熱分解温度が低いという課題がある (半減期 7 日@80°C) [4]。一方、FAPbI₃ (FA⁺: CH(NH₂)₂⁺, ホルムアジニウムイオン) は、熱分解温度が高いが (半減期 116 日@80°C) [4]、室温大気中での安定相は光不活性な δ 相であり、光活性である α 相を室温大気中で保持させる必要がある。我々は、この FAPbI₃ にドーパミン塩酸塩 (以下 DA) を添加することで α 相が室温大気中で 4 週間以上安定することを見いだした[5]。本研究では、この室温大気中で安定な DA 添加 FAPbI₃ の軟 X 線耐性を評価した。

【試料】スピコート法を用いて、ITO ガラス基板上に SnO₂を成膜し、その上に約 0.43 wt% DA を添加した膜厚 400 nm (参考値) の FAPbI₃を成膜した。

【評価方法】時間依存 X 線光電子分光測定により軟 X 線耐性を評価した[6]。XPS 装置 (VG 社製 ESCALAB220i XL) を用いて、単色化した X 線 (Al-K α) をペロブスカイト薄膜表面に 22 時間照射した。X 線照射時の試料表面のチャージアップを防ぐために、カーボンテープを用いて試料台と試料表面を導通した。X 線照射中に、ペロブスカイト薄膜の I 3d_{5/2}と Pb 4f_{7/2}スペクトルを約 10 分間隔で測定した。得られた I 3d_{5/2}、Pb 4f_{7/2}スペクトルの面積強度比 (I 3d_{5/2} / Pb 4f_{7/2}) を相対感度比で補正して I と Pb の組成比を求め、その時間変化を調べた。その際、軟 X 線照射前の試料は FAPbI₃のみであると仮定し、I と Pb の組成比の初期値を 3 として規格化した。

【評価結果】軟 X 線照射に伴い I 3d_{5/2} スペクトル強度が減少した[FIG. 1(a)]。一方、Pb 4f_{7/2} スペクトル強度には変化がなかった[FIG. 1(b)]。Pb に対し I が減少したことは、軟 X 線照射に伴い I が脱離したためと考えられる。MAPbI₃では、軟 X 線照射によって MAPbI₃→PbI₂+気体生成物の反応が起こることを我々は報告している[7]。Pb に対する I の量比の変化 (I/Pb) を FIG. 2 に示す。MAPbI₃の結果[7]を併せて載せた。DA 添加 FAPbI₃の I/Pb は時間変化により 3 から 2 へ向かうことがわかる。この変化は MAPbI₃のものと同様であった。そのため、FAPbI₃においても FAPbI₃→PbI₂+気体生成物が進行し、気体生成物が脱離したと考えられる。また両者の反応速度が同程度であることも読み取れる。DA 添加 FAPbI₃が MAPbI₃と同程度の軟 X 線耐性を有する可能性を示している。以上のことは、従来の MAPbI₃を DA 添加 FAPbI₃に代替することで、高温で安定な X 線感光デバイスが実現される可能性を示している。

【参考文献】

[1] A. Kojima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009). [2] H. Jinno *et al.*, *Adv. Mater.* **36**, 2304604 (2024).

[3] D. Sarah *et al.*, *Nat. Electron.* **4**, 681 (2021). [4] S. Emanuele *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 13413 (2016).

[5] R. Oonaga *et al.*, *FMS2022*, MM-P11. [6] K. Hirose *et al.*, *Prog. Surf. Sci.*, **82**, 3 (2007).

[7] K. Motoki *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **121**, 085501 (2017).

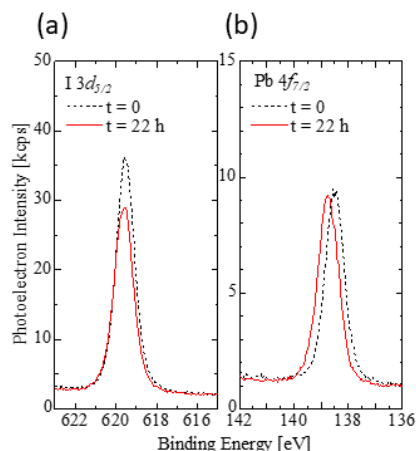


FIG. 1 XPS spectra of (a) I 3d_{5/2} and (b) Pb 4f_{7/2} before (black dashed line) and after 22-h X-ray irradiation (red solid line).

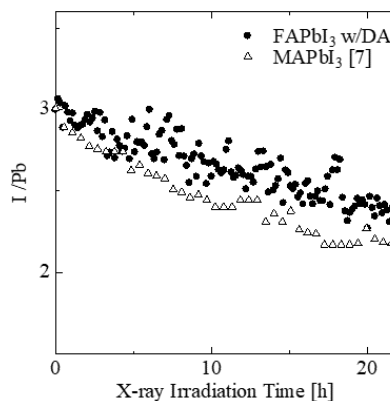


FIG. 2 Time-dependent evolutions of composition ratios of I to Pb under soft X-ray irradiation.

超音波ホモジナイザによるペロブスカイト原料回収法の 確立に向けた基礎検討

Fundamental Research on Establishing a Perovskite Raw Material Recovery Method Using Ultrasonic Homogenizer

桐蔭横浜大院工¹ 桐蔭横浜大医用工², 神奈川県産技総研³, ペクセル・テクノロジーズ(株)⁴

○(M1)石田みい¹, 齋藤直¹, 戸邊智之^{1,3}, 池上和志¹, 宮坂 力^{2,4}, 須田美彦⁴

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama¹, Faculty of Biomedical Engineering,

Toin University of Yokohama², KISTEC³, Peccell Technologies, Inc.⁴, [○]Mii Ishida¹, Nao Saito¹,

Tomoyuki Tobe^{1,3}, Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka^{2,4}, Yoshihiko Suda⁴

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池の社会実装に向けて、耐久性の向上に関心が高まるが、その一方で、ペロブスカイト太陽電池のリサイクル技術の開発が急務である。高効率ペロブスカイト太陽電池の光電変換層は、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を代表とするハロゲン化鉛ペロブスカイトである。鉛は、RoHS 指令における指定物質にも指定されており、その適切な使用および管理体制の構築が求められている。また、原料のうちのヨウ素については、日本国内での産出量が多いことが知られているが、産出地における灌水の組み上げに起因する問題に対処するためにも、回収体制の構築が不可欠となる。我々は、ペロブスカイト太陽電池の製造から回収のサイクルを構築するために、製造済みのペロブスカイト太陽電池から鉛、ヨウ素等の原料を 100%回収する手法についての検討を進めている。ペロブスカイト太陽電池は、バリアフィルムを機械的にはがせば、水中での超音波照射でフィルム基板上からペロブスカイト層の成分を水中に分散または溶解できる。そこで、より効率的にペロブスカイト層を分離する条件に関して、検討を進めた。

ITO-PET フィルムを基板としたペロブスカイト太陽電池（バリアフィルム貼付け済み）を原料回収対象の太陽電池として用いた。この太陽電池を水の入った 200mL のガラスビーカーに浸漬して、ホモジナイザー（ブランソン社製, SFX250）を使って、照射管を液中に入れて超音波（20kHz、出力 38W）を照射した。その結果、5 分以上の超音波処理にも耐えて、封止フィルムが剥離することはなく、また、ペロブスカイト塗布膜が水との接触で黄色変化（分解物 PbI_2 の析出）を示すことはなかった。水／エタノール（3／7）混合の溶媒中においても同様の結果であった。一方、比較実験として、封止を行わないペロブスカイト塗布フィルムは、水に浸漬すると一分以内にペロブスカイトの変色が起こった。この実験から、適切に封止された太陽電池サンプルが、水との接触で高い耐剥離性をもつこと、ペロブスカイト塗布膜に水が浸入しない状況が定性的に確認できた。今後、加速試験として、昇温した環境での耐久性、また、塩水に浸した条件での耐久性を調べる実験を進めていく。

本研究の一部は、環境省・令和5年度地域共創・セクター横断型カーボンニュートラル 技術開発・実証事業「港湾などの苛烈環境下における PSC の活用に関する技術開発」のもとで実施した。

有機-無機ペロブスカイト化合物を用いた水素発生(III) -ペロブスカイト薄膜による水素発生-

Photocatalytic hydrogen generation using perovskite compounds (III)

-Hydrogen generation using perovskite thin films-

上智大理工¹ ○(M2C) 松見 溪太¹, 藤田 正博¹, 陸川 政弘¹, 竹岡 裕子¹

Sophia Univ.¹, ○(M2C) Keita Matsumi¹, Masahiro Fujita¹,

Masahiro Rikukawa¹, and Yuko Takeoka¹

E-mail: y-tabuch@sophia.ac.jp



【目的】有機-無機ペロブスカイト化合物は、幅広い吸収領域や高いキャリア移動度を持ち、優れた光触媒として水素発生への利活用に期待が集まっている。ペロブスカイト化合物の微結晶を触媒に用い、光照射下の水素発生能を調べた結果、微結晶の堆積による水素トラップが課題となった。本研究では、この問題の解決のため、薄膜を水素発生に利用することを検討した。溶媒中における安定性を高めるため、layer-by-layer (LBL)法を用いてポリマー層とジアミン層を積層し、PbI₂ を intercalate することで二次元(2D)ペロブスカイト薄膜を作製した。得られた薄膜の特性評価、及び水素発生能を評価した。

【実験】Poly(acrylic acid) (PAA)、polyethyleneimine (PEI)の 0.5wt% のポリマー水溶液をそれぞれ調製し、親水化基板を交互に浸漬し、ポリマー層を各 1 層積層した。次いで 1,12-dodecyldiammonium hydroiodide (DDI)の 50 mg mL⁻¹ N,N-dimethylformamide (DMF)溶液をスピコートし、DDI 層を積層させた。上記の操作を 4 回繰り返し、図 1 に示す多層薄膜を作製した。ヨウ化鉛 (PbI₂)とメチルアミン (MAI)を物質質量比 1:3 で含む 1,4-dioxane 溶液に本薄膜を浸漬し、DDI 層への PbI₂、MAI の intercalation を促した。得られた薄膜の光学特性を UV-vis 吸収測定、結晶構造を X 線回折(XRD)により評価した。Hydroiodic acid と phosphonic acid の混合溶液に薄膜を浸漬し、白色光の照射下における、水素発生能を評価した。

【結果と考察】図 1 を作製後、PbI₂ と MAI の intercalation により得たペロブスカイト膜の XRD 測定結果を図 2 に示す。5.5° に回折が観測され、2D ペロブスカイト構造の形成が示された。図 3 の実線は DDI 層を 4 層積層したペロブスカイト膜(4 layers)、破線は親水化基板に DDI 層を 1 層積層したペロブスカイト膜(1 layer)の吸収スペクトルである。いずれの膜においても 506 nm に励起子由来する吸収が観察された。DDI 層を 4 層積層したペロブスカイト膜ではより鋭い励起子吸収が観察された。DDI 層を 4 層積層したペロブスカイト膜を hydroiodic acid と phosphonic acid の混合溶液に浸漬し、光照射を行った結果、水素発生が確認された。ポリマー層の導入によりペロブスカイト膜の安定性が向上し、継続的な水素発生が観測された。

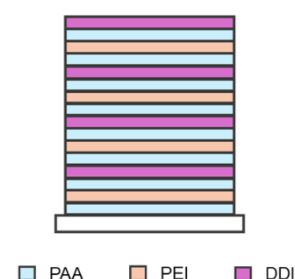


Figure 1. Schematic diagram of a LBL film.

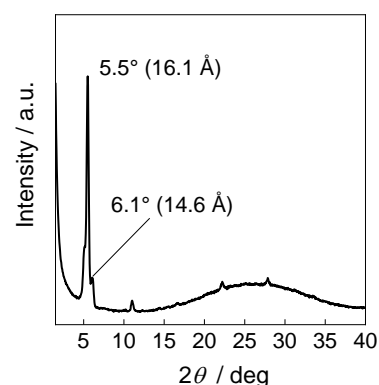


Figure 2. XRD pattern of the perovskite film.

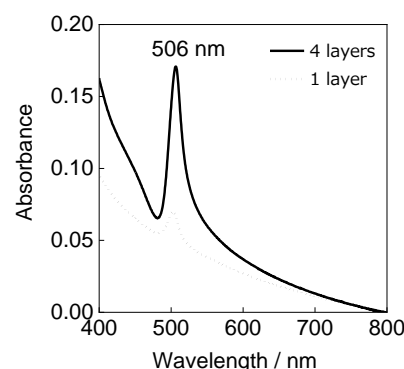


Figure 3. UV-vis absorption spectra of the perovskite films.

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[19a-C302-1~11] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[19a-C302-1]

有機半導体中の励起子のエネルギーが発光・発電特性に与える影響

○青木 悠佑¹、大野 拓²、佐々木 翼²、岡田 拓也²、庄司 陽翔¹、深川 弘彦³、清水 貴央² (1.東理大、2.NHK技研、3.千葉大先進)

[19a-C302-2]

溶液中における縮環系共役高分子の凝集および分散特性

○(D)佐藤 友揮¹、本澤 啓¹、三木江 翼²、尾坂 格²、大北 英生¹ (1.京大院工、2.広大院先進理工)

[19a-C302-3]

X線光電子分光と主成分分析法を用いた

三元系有機薄膜太陽電池の電子準位のシフト量の解析

○(M1)江上 大智¹ (1.千葉大院工)

[19a-C302-4]

異なるエネルギーカスケード構造を有する結晶性高分子太陽電池における電荷生成

○加藤 和真¹、尾坂 格²、大北 英生¹ (1.京大院工、2.広大院先進理工)

[19a-C302-5]

低温環境下での有機薄膜太陽電池の活用

○中野 正浩¹、大田 皓矢¹、小路 拓海¹、小西 章裕¹、Md. Shahiduzzaman^{1,2}、當摩 哲也^{1,2,3}、辛川 誠^{1,2,3}、岩渕 哲也⁴、吉田 一三⁴、新子谷 樹哉⁵、幾原 志郎⁵、小谷 浩三⁵、高橋 光信⁵ (1.金沢大院自、2.金沢大NanoMaRi、3.金沢大Infiniti、4.BME株式会社、5.株式会社麗光)

[19a-C302-6]

三成分相図に基づく高分子太陽電池の光電変換素過程解析

○全 志訓¹、土居 青空¹、キム ヒョンド¹、小川 紘樹²、竹中 幹人²、大北 英生¹ (1.京大院工、2.京大化研)

[19a-C302-7]

金属・有機複合太陽電池の新規発電メカニズムの考察

○松本 渚¹、加藤 岳仁^{2,3} (1.MAS、2.小山高専、3.NPO法人エナジーエデュケーション)

[19a-C302-8]

有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ接合界面における分子配向が電子準位に及ぼす影響

○浜村 大介¹、陣内 青萌²、家 裕隆²、吉田 弘幸^{1,3} (1.千葉大院工、2.大阪大SANKAEN、3.千葉大MCRC)

[19a-C302-9]

有機薄膜太陽電池のドナー・アクセプター界面電子準位への永久四重極の効果

○三浦 真琴¹、中野 恭兵²、但馬 敬介²、吉田 弘幸^{1,3} (1.千葉大院工、2.理研CEMS、3.千葉大MCRC)

[19a-C302-10]

光架橋反応による有機薄膜太陽電池のドナー/アクセプター界面の制御

○(D)鈴木 遼^{1,2}、宮坂 誠²、中野 恭兵¹、但馬 敬介¹ (1.理研CEMS、2.東京電機大)

[19a-C302-11]

共役共重合体のドナー・アクセプタユニット比：定量評価と太陽電池特性との関連

○中野 恭兵¹、加地 由美子¹、鈴木 遼^{1,2}、但馬 敬介¹ (1.理研 CEMS、2.東京電機大)

有機半導体中の励起子のエネルギーが発光・発電特性に与える影響

Effect of the energy of excitons in organic semiconductors on electro luminescence and photovoltaic properties

東理大¹, NHK 技研², 千葉大先進³

青木 悠佑¹, 大野 拓², 佐々木 翼², 岡田 拓也², 庄司 陽翔¹, 深川 弘彦³, 清水 貴央^{1,2}

Tokyo Univ. of Science¹, NHK Sci. & Tech. Res. Labs.², Chiba Univ.³

Y. Aoki¹, T. Oono², T. Sasaki², T. Okada², H. Shoji¹, H. Fukagawa³, T. Shimizu^{1,2}

E-mail: 8423501@ed.tus.ac.jp

【序論】有機半導体を用いた発光素子(OLED)・太陽電池(OPV)において、発光と発電は励起子を介した逆過程であり^[1]、励起子の挙動を理解することは発電・発光素子特性の向上に向けて重要である。しかし、素子内のエネルギー準位や励起子の挙動が発電・発光素子特性に及ぼす影響は体系的に理解されていない。その理由として、一般的な OLED は発電に適した素子設計でないことや、OPV 研究の主流であるバルクヘテロ構造では、素子内部の複雑な p/n 界面で起こる現象の解析が困難であることが挙げられる。本研究では、独自に開発した電子注入材料(Py-hpp2)^[2]を用いて、単純な p/n 積層構造の素子を作製し発光・発電の両方の特性を評価した。Py-hpp2 を用いることで電子親和力(EA)が小さい(~ 2.2 eV 程度)材料が OPV のアクセプターとして動作する。これにより、励起子のエネルギーや開放電圧(V_{oc} , V)に関連するドナーのイオン化エネルギー(IE)とアクセプターの EA とのエネルギー差(E_{cs})を一般的な OPV に比べて大きくすることができる。また、この p/n 積層素子においては、発電特性に多大な影響を及ぼすとされている励起子束縛エネルギー(E_b)を見積もることができる^[3]。それにより見積もった E_{cs}/E_b などの物性値と OPV/OLED 特性との相関を解析したので報告する。

【実験】真空蒸着法により作製した素子の構成とエネルギーの関係を Fig.1(a)に示す。IE と EA はそれぞれ AC-3, LEIPS を用いて実測した。ドナーには正孔移動度の高い HN-D2 を用いた。アクセプターには EA の異なる 10 種類の分子を用いて E_{cs} を 2.03 eV~2.93 eV の範囲で変化させた。発電特性はソーラーシミュレータ(AM 1.5G)で測定した。 E_b は既報告の手法によって算出した^[3]。

【結果】 Fig.1 (b)に OPV の J - V 特性を示す。 J - V 特性はアクセプター材料に大きく依存することがわかる。開放電圧(V_{oc})は E_{cs} に依存し、最小 1.6 V であったが最大は 2.0 V であり、OPV としては大きな値を観測した。曲線因子や光電変換効率もアクセプター分子に強く依存し、それぞれ 0.16~0.71、0.09%~0.85%の範囲で変化した。これら素子の発光・発電特性と E_b などの物性値との相関について、当日報告する。

[1] S. Engmann *et al.*, *Nat. Commun.* **10**, 227 (2019).

[2] T. Sasaki *et al.*, *Nat. Commun.* **12**, 2706 (2021).

[3] C. Satoh, *et al.*, *Adv. Opt. Mater.*, 2300683 (2023).

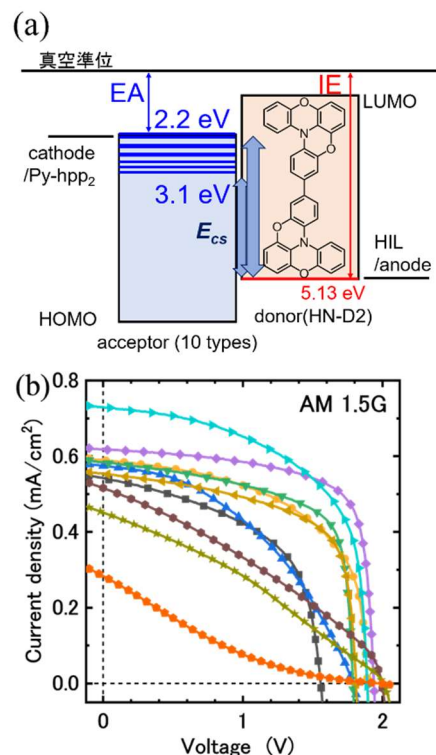


Fig. 1(a) Schematic of device structure/energy levels in devices. (b) Photoresponsive J - V curves of OPV.

溶液中における縮環系共役高分子の凝集および分散特性

Aggregation and Dispersion Properties of

Fused-Ring Conjugated Polymers in Solution

京大院工¹, 広大院先進理工² ○(D2)佐藤 友揮¹, 本澤 啓¹,

三木江 翼², 尾坂 格², 大北 英生¹

Kyoto Univ.¹, Hiroshima Univ.² ○Yuki Sato¹, Hajime Motozawa¹,

Tsubasa Mikie², Itaru Osaka², Hideo Ohkita¹

E-mail: sato21y@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

高分子太陽電池に用いられる縮環系共役高分子は、製膜に用いる溶液中において分子分散あるいは凝集した状態であるかによって、製膜後のモルフォロジーが大きな変化する。したがって、溶液中における分散あるいは凝集状態を理解することが重要であるが、吸収スペクトルのみから判断するのは容易ではない。そこで、本研究では図1に示すような縮環 π 共役系の広さが異なる3種類の共役系高分子の溶液状態における発光特性の温度依存性を低分子モデル系と比較検討することによって、溶液中における縮環系共役高分子の凝集・分散状態を議論した。

図2はPY-ITとY6のDCB溶液の定常吸収および定常発光スペクトルの温度依存性の結果である。273–423 Kの昇温に対して、PY-ITは吸収および発光ともにやや減少するものの変化は限定的であった。これに対して、低分子モデル化合物のY6では発光強度が大幅に低下した。その結果、蛍光寿命の温度変化にも明確な違いが見られた。

図3に示すように、PY-ITの蛍光寿命は1.70 nsでほぼ一定であるのに対して、Y6は1.70 nsから0.20 nsへと昇温とともに短寿命化した。この蛍光寿命変化の起源を調べるため、発光スペクトルから蛍光量子収率を算出し、輻射遷移速度 k_r と無輻射遷移速度 k_{nr} をそれぞれ評価した。その結果、 k_r は三種類の高分子および低分子のいずれも温度依存性が見られなかったが、 k_{nr} は高分子と低分子で異なる挙動を示した。図3に示すように、PY-ITの k_{nr} は温度によらずほぼ一定であるが、Y6は高温になるにつれて増加した。MDシミュレーションによりPY-ITとY6の運動を比較すると、低分子のY6では末端基の運動が昇温とともに激しくなるのに対して、PY-ITでは各ユニットが連結した効果によりこれらの運動が大幅に抑制されることが分かった。この運動性の違いにより k_{nr} の温度依存性に違いが出たと考えられる。同様の連結効果はPY-ITに限らず、PTQ1やPNTz4Tにも見られ、高分子に特徴的な効果であるといえる。

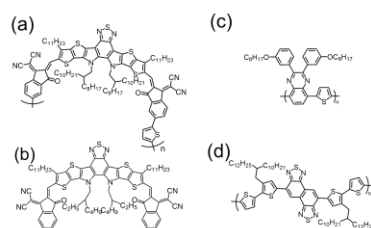


Fig. 1. Chemical structures of (a) PY-IT, (b) Y6, (c) PTQ1, and (d) PNTz4T.

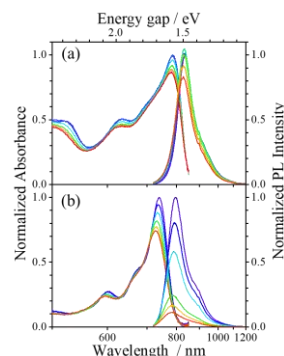


Fig. 2. Absorption and PL spectra of (a) PY-IT and (b) Y6 in DCB solution at 273 K (purple), 303 K (blue), 333 K (light blue), 373 K (green), and 423 K (red).

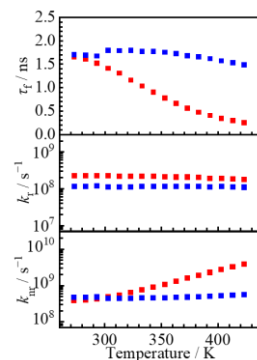


Fig. 3. Temperature dependence of PL lifetime, radiative transition rates k_r and nonradiative transition rates k_{nr} of Y6 (red) and PY-IT (blue) in DCB solution.

X線光電子分光と主成分分析法を用いた 三元系有機薄膜太陽電池の電子準位のシフト量の解析

Analysis of Electronic Level Shifts in Ternary Organic Thin Film Solar Cells Using X-ray Photoelectron Spectroscopy and Principal Component Analysis

千葉大院工¹, 理研 CEMS², 千葉大 MCRC³

[○](M1)江上大智¹, 中野恭兵², 但馬敬介², 吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, Riken CEMS.², [○](M1)Daichi Egami¹, Kyohei Nakano², Keisuke Tajima², Hiroyuki

Yoshida^{1, 3}

E-mail: 24wm2207@student.gs.chiba-u.jp

有機薄膜太陽電池 (OPV) は, ドナーとアクセプターの混合膜に第3成分を混ぜた3元系 OPV が注目されている. しかし第3成分を添加することで光電変換効率が向上する理由は未解明である. 本研究では, ドナーPM6に Y6 と BTP-eC9 の二種類のアクセプターを混合した3元系 OPV を取り上げた. Y6 と BTP-eC9 は類似のアクセプターであり, 電子準位はほぼ同じであるにもかかわらず, 40 : 60 の比で混合すると光電変換効率が 1.5%向上すると報告されている[1]. そこで, 混合による電子準位の変化を, BTP-eC9(Fig. 1)に含まれる Cl2p 内殻準位の X線光電子分光

(XPS) により観測した. そして, XPS スペクトルの微小な変化を主成分分析法 (PCA) [2]を用いた解析法を提案する.

ITO ガラス基板上に, PM6:Y6:BTP-eC9 の濃度比が 100:20:80, 100:40:60, 100:50:50, 100:60:40, 100:80:20 の溶液を 1000 rpm, 30 s でスピコートした. その試料に対し XPS を観測した. 得られたスペクトルに対し PCA を用いてスペクトルを分解した. PCA では, 変化量が微小のとき, 第一成分に平均値, 第二成分に微分が現れる. 微分からはエネルギーシフトが算出できる[3].

Fig.2(a)に Cl2p の XPS スペクトルを示す. 濃度と強度は比例しているが, スペクトルを見ただけではシフトしているかの判断が難しい. Fig.2(b)に PCA 解析結果を示す. 第1成分は平均値, 第2成分に微分が現れた. これらはエネルギーシフトのテイラー展開成分である. PCA 解析結果から BTP-eC9 の Cl2p の内殻準位のシフトを Fig. 3 に示した. 濃度が減少するほどシフト量が増加していることが分かった.

本研究では, XPS と PCA を組み合わせることで, 内殻準位の微小変化を検出する方法を提案した. PM6:Y6:BTP-eC9 の3元系 OPV では, 混合比により BTP-eC9 の電子準位が最大で約 0.12 eV シフトすることを見出した.

[1] Rui Wang, *et.al. Dyes. Pigm.*199, 110083, (2022)

[2] T. Hasegawa. *Anal. Chem.*,71, 3085, (1999).

[3] H. Yoshida, *et al.*, J. Phys. Chem. C, 116, 10033 (2012)

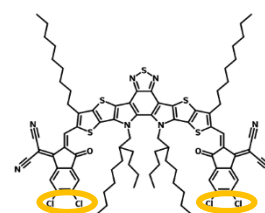


Fig.1 Molecular structure of BTP-eC9

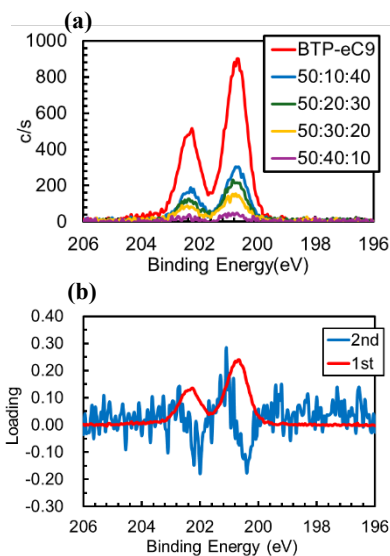


Fig.2

(a) XPS spectra of Cl2p
(b) PCA analysis results

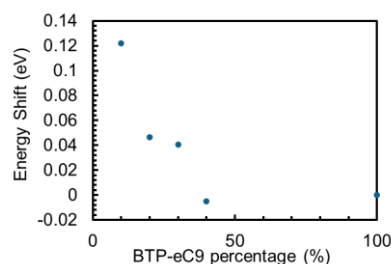


Fig.3 Energy shift of the Cl2p

異なるエネルギーカスケード構造を有する 結晶性高分子太陽電池における電荷生成

Charge Generation in Crystalline Polymer Solar Cells with Different Energy Cascades

京大院工¹, 広大院先進理工², [○](M2)加藤 和真¹, 尾坂 格², 大北 英生¹

Kyoto Univ.¹, Hiroshima Univ.², [○]Kazuma Kato¹, Itaru Osaka², Hideo Ohkita¹

E-mail: kato22k@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

【緒言】結晶性共役高分子 PTzBT は側鎖構造の違いにより非晶状態の HOMO 準位が異なる。このため、アクセプター分子とのブレンド膜において混合相の HOMO 準位に違いが生じ^[1]、高分子結晶相・混合相・アクセプター相の三相界面において形成されるエネルギー準位のカスケード構造にも違いが生じる。本研究ではこのカスケード構造の違いに着目して、界面混合相に形成される界面電荷移動 (CT) 状態を直接励起することにより、カスケードの混合相を起点とした電荷生成ダイナミクスを観測し、電荷解離過程について検討した。

【実験方法】ドナー材料に結晶性共役高分子 PTzBT-BOHD および PTzBT-12OD (図 1a)、アクセプター材料にフラーレン誘導体の PCBM (図 1b) を用いた。これらを重量比 1:2 で混合したクロロベンゼン溶液を調製し、石英基板上にドロップキャストすることで製膜した。得られた厚膜に対して、800 nm 励起でのフェムト秒過渡吸収分光測定を行った。

【結果と考察】過渡吸収スペクトルの時間発展を図 2 に示す。両ブレンドとも 970 nm 付近に大きな吸収帯が観測された。これは ns オーダーにおいても現れる吸収帯であり、初期生成量が励起光強度に比例することから、CT 直接励起の一光子励起により生成したポリマーの正孔ポーラロン吸収と帰属した^[2]。時間減衰の時定数に励起光強度依存性が見られないことから、一部のポーラロンは対再結合により失活することが分かった。このポーラロンの長寿命成分から解離効率を見積もったところ、PTzBT-BOHD/PCBM ブレンド膜では約 90%、PTzBT-12OD/PCBM ブレンド膜では約 80%の解離効率といずれも高い値を示した。先行研究により PTzBT-BOHD/PCBM ブレンド膜および PTzBT-12OD/PCBM ブレンド膜における HOMO オフセットの値はそれぞれ 290 meV および 210 meV と報告されており^[1]、オフセットの大きな系において解離効率が高くなることを示唆している。

次に、過渡吸収スペクトルの温度依存測定を行ったところ、両ブレンドともに活性化エネルギーは 1 meV より小さく、電荷解離過程において熱活性がないことが確認された。エネルギーの不均一性により CT 準位に分布がある場合には、ダウンヒル過程による非熱活性的な電荷生成が指摘されており^[3]、本系においても同様の機構による電荷生成の可能性が示唆される。また、既報の動的モンテカルロシミュレーションによると^[4]、カスケード構造を有するヘテロ接合界面における電荷生成効率は、短絡条件の内部電界 10^6 V m^{-1} 付近ではオフセットの増加にともない向上し、300 meV のオフセットでは 90%と見積もられており、今回測定した結果と一致を示している。したがって、ヘテロ接合界面におけるカスケード構造のオフセットが大きいことが PTzBT-BOHD/PCBM ブレンド膜における高い解離効率に寄与したと考えられる。

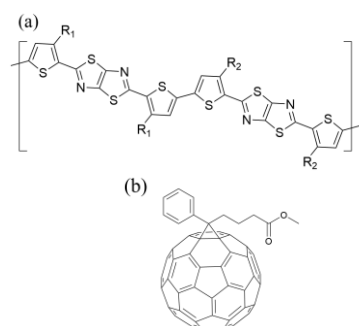


Figure 1. Chemical structures of (a) PTzBT-BOHD (R_1 = 2-butyloctyl, R_2 = 2-hexyldecyl) and PTzBT-12OD (R_1 = dodecyl, R_2 = 2-octyldodecyl) and (b) PCBM.

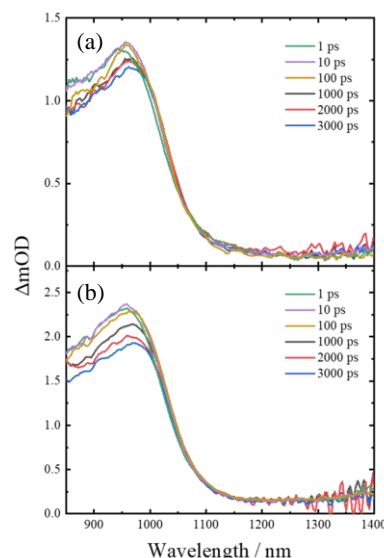


Figure 2. Transient absorption spectra of (a) PTzBT-BOHD/PCBM and (b) PTzBT-12OD/PCBM blend films.

[1] T. Fukuhara *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 34357. [2] M. Saito *et al.*, *Macromolecules* **2020**, 53, 10623. [3] S. N. Hood *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 4495. [4] C. Groves, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 1546.

低温環境下での有機薄膜太陽電池の活用

Utilization of Organic Photovoltaics in Low-Temperature Environments

金沢大院自¹, 金沢大 NanoMaRi², 金沢大 InFinity³, BME 株式会社⁴, 株式会社麗光⁵

○中野 正浩¹, 大田 皓矢¹, 小路 拓海¹, 小西 章裕¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2}, 當摩 哲也^{1,2,3},
辛川 誠^{1,2,3}, 岩渕 哲也⁴, 吉田 一三⁴, 新子谷 樹哉⁵, 幾原 志郎⁵, 小谷 浩三⁵, 高橋 光信⁵

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.¹, NanoMaRi, Kanazawa Univ.²,

InFinity, Kanazawa Univ.³, BME Inc.⁴, Reiko Co., Ltd.⁵

○Masahiro Nakano¹, Hiroya Ohta¹, Takumi Shoji¹, Akihiro Konishi¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2}, Tetsuya
Taima^{1,2,3}, Makoto Karakawa^{1,2,3}, Tetsuya Iwabuchi⁴, Kazumi Yoshida⁴, Tatsuya Arashitani⁵,

Shiro Ikuhara⁵, Kouzou Kotani⁵, Koshin Takahashi⁵

E-mail: masahiro-nakano@se.kanazawa-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池 (OPV) は軽量、柔軟、印刷法による大量生産が可能であるといった特徴から次世代の太陽電池として注目されている。加えて、低照度での発電が可能、毒性物質を含まない、理論上に安価に量産できるといった特徴も持ち、IoT デバイス向けのロケーションフリーな電源として様々な場面での活用も期待できる。一方、小型 IoT 機器にはコイン型リチウム電池のような小型バッテリーを活用することが一般的であり、OPV を活用する必要性はあまりないように思える。しかし、一般的なりチウム電池には低温 (<0°C) での動作が安定しないという欠点があり、これが活用の障害となる場面がある。有機太陽電池は低温でも動作可能であることが報告されている^[1]ため、コイン型リチウム電池が活用できない低温環境下での IoT センサーへの利用が期待できる。本研究発表では低温環境下での有機太陽電池の活用について議論する。

高分子半導体材料と PC₆₁BM を組み合わせて活性層とした逆構造素子を作製し、低温環境、大気下での光応答性を評価した。既報の実験結果と同様、温度が -50°C まで下がっても特性はほとんど変化しなかった (Fig.1)。逆構造を持つ 10 cm² サイズのミニモジュールを作製し、Bluetooth Low Energy (BLE) ビーコンを接続して低温環境での信号の発信試験を行った。併せて、リチウムコイン電池 (CR2032) を同条件で比較した (Fig.2)。CR2032 を用いた場合、0°C 以下において BLE の出力が安定しなくなったことに対し、OPV を用いた場合は低温条件において安定した動作が確認できた。

^[1] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 38-44.

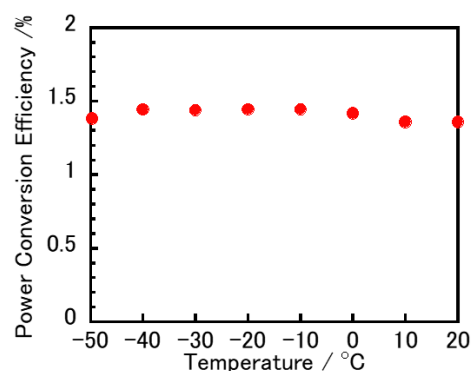


Fig. 1. PCE values of inverted OPVs measured at different temperatures.

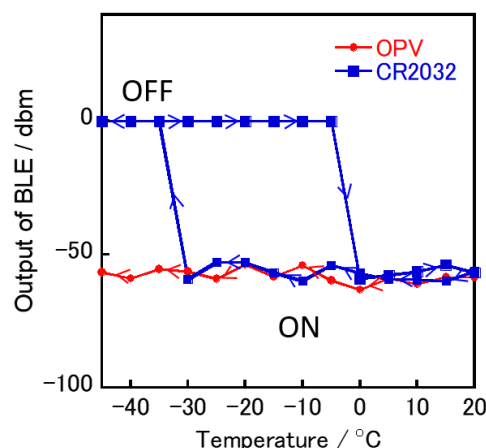


Fig. 2. Output of Bluetooth low energy (BLE) beacons with OPV (red trace) and lithium coin battery CR2032 (blue trace) in low-temperature environments.

三成分相図に基づく高分子太陽電池の光電変換特性解析

Photovoltaic properties in polymer solar cells analyzed by ternary phase diagram

京大院工¹, 京大化研² °ジョン ジフン¹, 土居 青空¹, キム ヒヨンド¹,

小川 紘樹², 竹中 幹人², 大北 英生¹

Grad. Sch. of Eng, Kyoto Univ.¹ Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.²,

°Jihun Jeon¹, Kiyotaka Doi¹, Hyung Do Kim¹, Hiroki Ogawa², Mikihiro Takenaka², Hideo Ohkita¹

E-mail: jhjeon@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

電子ドナー性共役高分子と電子アクセプター性材料からなる高分子太陽電池の変換効率 (PCE) は光電変換素過程により決まるので、各光電変換素過程の効率改善は PCE の向上に向けて重要である。光電変換素過程のうち、励起子拡散と電荷回収過程は活性層の相分離構造に大きく影響を受けることはよく知られているが、製膜過程と相分離構造の関係については未だ十分には理解されていない。そこで、本研究では図 1 のような二種類のドナー性共役高分子 (P3HT, PDCBT) と相溶性の異なる種々のアクセプター (PCBM, ITIC, N2200) を用いて、素子特性と相分離構造との関係について三成分相図の観点から検討した。

表 1 では様々なブレンド素子における素子特性、励起子拡散 (η_{ED}) および電荷回収効率 (η_{CC}) を示している。PCE は例外なく PDCBT > P3HT、PCBM > ITIC > N2200 順となった。さらに、 η_{ED} および η_{CC} を調べたところ、本研究の系においては PCE と光電変換素過程の間に明確な相関関係がみられることがわかった。

続いて、光電変換素過程と相分離構造との関係を明らかにするため、示差走査熱量測定から求めた相互作用パラメータ (χ パラメータ) を基に図 2 のような三成分相図を作成した。その結果、相分離の開始が遅いほど相分離が小さくなるため η_{ED} が向上し、 η_{CC} が最大となる混合相のアクセプター分率には浸透閾値があることがわかった。本研究の結果により、 η_{CC} を向上させるためにはドナー高分子とアクセプターとの χ パラメータが 1.4–1.9 である必要があり、高分子アクセプターの場合はガラス転移温度が高い材料を使い、非平衡状態で相分離させる必要があることが明らかになった。

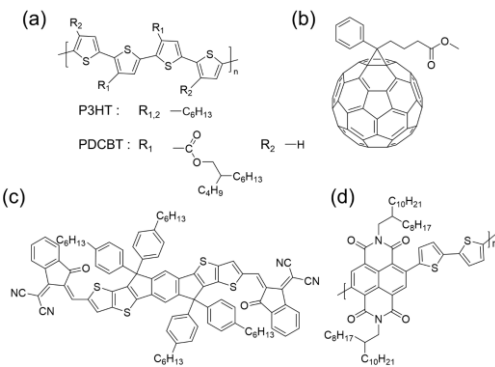


Figure 1. Chemical structures used in this study.

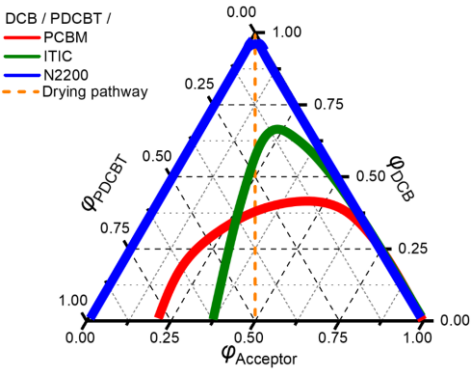


Figure 2. Ternary phase diagrams based on PDCBT blend. Each solid line represents the binodal line of solvent/donor/acceptor blend system.

Table 1. Summary of photovoltaic parameters and efficiencies of photovoltaic conversion processes.

Donor	Acceptor	J_{SC} / mA cm^{-2}	FF	PCE / %	η_{ED}	η_{CC}	$\eta_{ED} \eta_{CC}$
P3HT	PCBM	3.9	0.63	1.6	0.92	0.85	0.78
	ITIC	0.63	0.43	0.16	—	0.63	—
	N2200	0.71	0.39	0.13	0.014	0.51	0.0071
PDCBT	PCBM	8.9	0.66	4.9	0.96	0.97	0.93
	ITIC	11.7	0.43	4.4	0.64	0.79	0.51
	N2200	2.6	0.42	0.89	0.47	0.84	0.39

金属・有機複合太陽電池の新規発電メカニズムの考察

Consideration of Novel Photoelectric Conversion Mechanisms for

Metal-Organic Composite Photovoltaic Cells (MOC-PVs)

ミネベアアクセスソリューションズ¹, 小山高専² ○松本 渚^{1*}, 加藤 岳仁²

Minebea AccessSolutions Inc.¹, NIT, Oyama College², °Nagisa Matsumoto^{1*}, Takehito Kato²

E-mail: nagisa_matsumoto@minebea-as.com*

1. 背景：

本年の春の学会にて銀ナノ粒子の積層膜とチタンアルコキシド類を組み合わせることで金属外観を有する新型の光電変換素子が実現したことを報告した。この素子は発見直後のため発電は確認できたもののメカニズム等が不明な状態である。その特徴的な IPCE スペクトルの結果から中間バント的な挙動と解釈したが、二光子励起ではないので違う現象ではないかとの指摘を頂いた。今回、データを更に解析して発電メカニズムの考察を行い、知見を得たので報告する。

2. 実験と結果：

基材として ITO または FTO を用意し、チタン(IV)ブトキシドポリマー(以下 TiOBu)をスピンコートして加熱乾燥、その後銀ナノ粒子をコート、最後にホール輸送層として PEDOT:PSS を塗布するのを基本構成とした(Fig.1)。構成を変えて影響を見る為、TiOBu の加熱乾燥後に界面の調整を狙って MK-2 色素の 0.1%溶液に 30min 浸漬する、アクセプター変更として TiOBu を[60]PCBM に換える、前回に続き銀と PEDOT:PSS の間に P3HT をコートして別のドナー性分子で挟む等の変更を実施した。各々の条件サンプルを作成し IPCE スペクトルを測定し、変化や傾向を調べた。

結果、特徴的な 1000nm に掛けて緩やかな裾が確認された場合、300nm の立ち上がりが見出された(Fig.3)。このセットの出現の程度は I-V カーブ形状と緩やかにリンクしている様子も確認された。更に、同一のサンプルを裏表から IPCE スペクトルを測定したところ一方で 320nm のピークが 300nm へシフトする様子が確認された。

3. 考察：

PEDOT または TiOBu のピークの誤認の可能性を検討する。TiOBu を[60]PCBM に変更してもスペクトルは変化しない。また銀と PEDOT の間に濃い赤橙色の P3HT を一層入れても僅かに P3HT のピークが出現する程度で、より吸収が弱い PEDOT では明確なピークにはならないと予想。

以上の事からこのスペクトルの発生は銀ナノ粒子積層膜に起因すると考える。2つのピークと1つの裾に分けられることから電荷注入ルートは Fig.2 に示す通り 3通りあり、銀ナノ粒子積層が形成するバンドのはみ出し具合で①と③の出現具合が変動するものと現段階では予想する。この銀ナノ粒子積層中のバンドは、完全な金属外観が発現する理由である『積層膜中で粒子間を超えて自由に動き回る電子』の存在を同時に説明することになり既存の結果と矛盾しない。

この考察を確かなものとするため、より多角的に実験を行い、当日議論することとする。

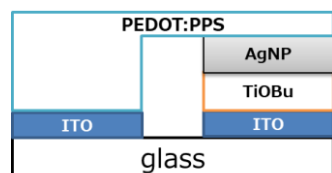


Fig.1 Image of device structure

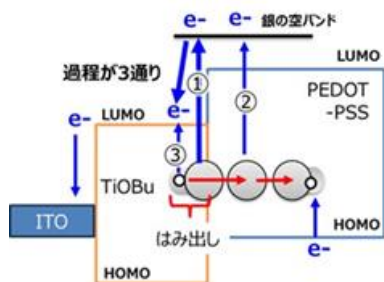


Fig.2 Mechanisms image

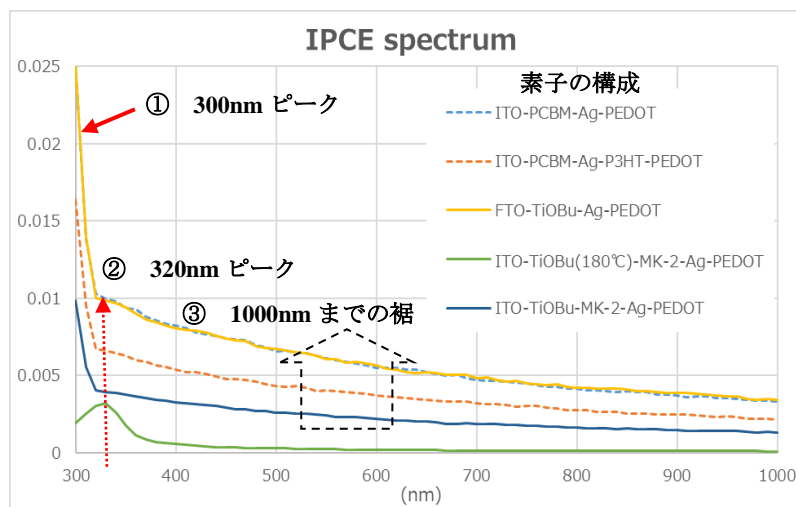


Fig.3 IPCE spectral measurement results

有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ接合界面における 分子配向が電子準位に及ぼす影響

The influence of molecular orientation at the bulk heterojunction interface of organic thin-film solar cells on energy level

千葉大院工¹, 大阪大 SANKEN², 千葉大 MCRC³, °浜村大介¹, 陣内青萌², 家裕隆², 吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, Osaka Univ.², °Daisuke Hamamura¹, Seihou Jinnai², Yutaka Ie², Hiroyuki Yoshida^{1,3}

E-mail: 24wm2231@student.gs.chiba-u.jp

有機薄膜太陽電池(OPV)の非フラーレンアクセプター(NFA)のような大きな四重極をもつ分子では、界面での分子配向の違いにより電子準位が変化して光電変換効率を高めている可能性がある。一方、Ph-X(Fig. 1)は、末端のアルキル基 X により薄膜のロンドン分散力が $D < H < MH$ の順に増大する。ロンドン分散力が大きい Ph-X ほど、乱れた構造をとり、界面に対して π 電子系が露出すると考えられている[1]。そこで、本研究では、HOMO 準位と LUMO 準位をそれぞれ紫外光電子分光(UPS)および低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)で調べ、界面構造と電子準位の関係を調べた。

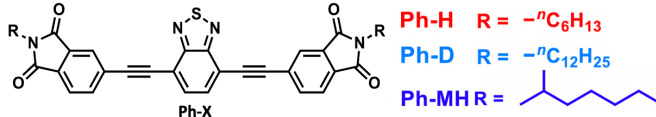


Fig.1 Molecular structure of Ph-X [1]

試料薄膜はスピコート法により製膜した。X 線光電子分光法(XPS)を用いて表面の D/A 混合比を測定したところ、P3HT が表面偏析して、UPS や LEIPS のような表面敏感な手法では D/A 界面の情報が得られないことがわかった。そこで製膜後に膜を転写し、混合膜の裏面について UPS と LEIPS を測定した。

Fig.2 に測定した P3HT/Ph-X 混合膜の真空準位基準の UPS、LEIPS スペクトルを示す。矢印が D/A 混合膜のそれぞれのスペクトルの立ち上がりを示しており、電子親和力(EA)は A の LUMO に対応し、 $D < H < MH$ の順に小さくなる傾向が見られた。一方、イオン化エネルギー(IE)は D の HOMO 準位に対応し、EA とは逆の傾向が見られた。Ph-X の分子骨格は同じであるから、同じ EA、IE となるはずである。違いがあるのは四重極の作る静電ポテンシャルにより混合膜の電子準位が変調されたためと考えられる。混合膜の IE - EA は開放電圧 V_{oc} に関係しており、

$D < H < MH$ の順に 1.41 から 1.86 eV に増大する。一方、 $D < H < MH$ の順に P3HT/Ph-X 混合膜の V_{oc} が 0.51 から 0.76 eV 上昇すること[1]と対応する。

本研究の結果は、ロンドン分散力を変化させることで混合膜の界面構造を制御し、これによる四重極により電子準位を変調できることを示しており、OPV の光電変換効率向上のための新たなファクタを提供する。

[1] S Jinnai, et al., *Chem. Mater.* **28**, 1705 (2016).

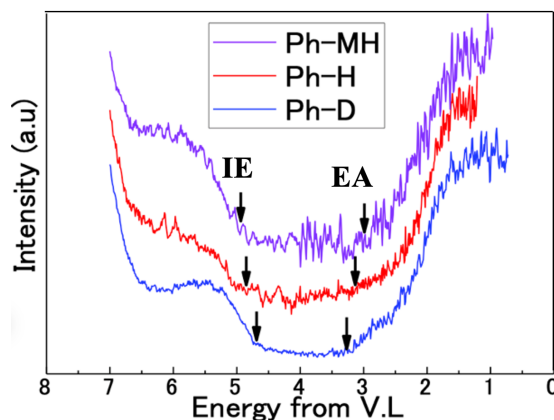


Fig.2 UPS/LEIPS spectra of P3HT/Ph-X bulk heterojunction films

有機薄膜太陽電池のドナー・アクセプター界面 電子準位への永久四重極の効果

Effect of Permanent Quadrupole on Donor-Acceptor Interfacial Electronic Levels in Organic Thin Film Solar Cells

千葉大院工¹, 理研 CEMS², 千葉大 MCRC³

○三浦真琴¹, 中野恭兵², 但馬敬介², 吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, RIKEN CEMS.²

○Makoto Miura¹, Kyohei Nakano², Keisuke Tajima², Hiroyuki Yoshida^{1,3}

E-mail: m.miura@chiba-u.jp

近年、非フラーレンアクセプターが開発され、有機薄膜太陽電池の光電変換効率は20%に迫っている。非フラーレンアクセプターを使うと電圧損失が大きく軽減されることが分かっており、そのメカニズムとして大きな四重極がつくる静電場が電荷分離を促進しているとの予測がある。しかし、四重極の作る静電場を直接実証した実験例はない。我々は、紫外光電子分光法 (UPS) と低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS) から、それぞれ HOMO や LUMO の電子準位のシフトとして静電場を定量できることを示してきた[1]。本研究では、この方法を電子ドナー材料 (D) と電子アクセプター材料 (A) の混合膜に適用し、D/A 界面における静電場の効果を議論する。

D に PM6、A に A-D-A の永久四重極をもつ Y6 を選んだ。D と A を 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 1:9 の比で混合した混合膜をスピコート法によって製膜した。測定には、LEIPS、UPS、X 線光電子分光法(XPS)を用いた。電子準位のシフト量は、D・A それぞれの単膜とそれらの混合膜における電子準位の差として算出した。さらに XPS の C1s スペクトルについて、CLS 回帰法を用いて、D と A のスペクトルを使って混合膜のスペクトルのエネルギーシフトを解析した。以前に類似の解析を Target Factor Analysis(TFA)を用いて行っている [2]。TFA は CLS を含む数学的手法である。

Fig.1 に強度を規格化した LEIPS スペクトルを示す。LEIPS スペクトルの立ち上がりは、混合比を変えることで連続的に変化した。Fig.2 に LEIPS と UPS の測定から得られた HOMO と LUMO のエネルギー準位のダイアグラムを示す。図中の矢印はそれぞれ A、D からのシフトの方向を示している。HOMO は D、LUMO は A のエネルギー準位を反映しているものと考えられる。HOMO の値は 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 1:9 の間では大きな変化が見られた。これは、D の濃度が下がったことで A の立ち上がりが出てきたためである。LUMO については、A 濃度が下がるとエネルギー準位が約 0.4 eV 上昇した。さらに、XPS の C1s 内殻準位のスペクトルに対して CLS 回帰法を用いた解析から算出したシフト量は LEIPS、UPS の結果と良い一致を示した。

このように D と A の混合比を変化させると、A の電子準位が薄膜中で連続的に変化することがわかった。これは、分子の永久四重極が影響していると考えられ、界面でポテンシャルカスケードを形成して電荷分離を促進していると考えられる。

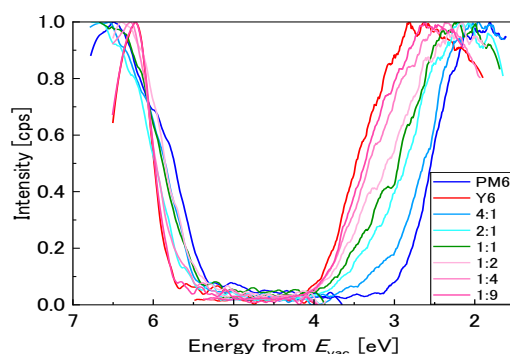


Figure 1: Spectra of UPS and LEIPS.

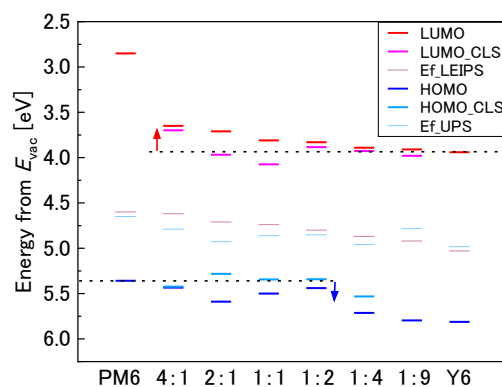


Figure 2: Energy diagram.

[1] Y. Uemura, S. A. Abd-Rahman, Y. Susumu, H. Yoshida, Phys. Rev. B, **102**, 125302 (2020).

[2] H. Yoshida, N. Sato, J. Phys. Chem. C, **116**, 10033 (2012).

光架橋反応による有機薄膜太陽電池のドナー/アクセプター界面の制御 Control of Donor/Acceptor Interface of Organic Solar Cells by Photocrosslinking Reaction

理研 CEMS¹, 東京電機大², ○鈴木 遼^{1,2}, 宮坂 誠², 中野 恭兵¹, 但馬 敬介¹

RIKEN CEMS¹, Tokyo Denki Univ.² ○Ryo Suzuki^{1,2}, Makoto Miyasaka², Kyohei Nakano¹,
Keisuke Tajima¹

現在の有機薄膜太陽電池は、ドナー/アクセプター (D/A) が相互に侵入したバルクヘテロジャンクション (BHJ) 構造が 1990 年代から用いられ、高い効率を達成している。しかし、単純な混合膜では界面構造は複雑であり、内部の詳細な構造や現象については不明な点が多い。近年は逐次的に D/A を塗布する Layer-by-Layer (LbL) 法によって BHJ に近い構造を形成する方法が報告されている。LbL 法で製膜した場合、薄膜中で垂直方向の D/A 組成に傾斜を形成して垂直方向の電荷輸送をより効率化し、電荷の再結合を抑制すると考えられている。²⁾ しかし、実際の LbL 膜の構造は不明であり、これらの役割を明らかにし、そしてより精密に制御することが OPV のさらなる高効率化に必要不可欠である。

本研究では、光架橋による有機半導体の固定化と LbL 法を併用することで、混合 BHJ 構造を超える理想的な D/A 界面構造を構築することを目指した。光架橋剤としては、Figure 1 に示す既報の 4 官能性ジアジリン架橋剤 (4Dz) を合成して用いた。この光架橋剤は、有機トランジスタ等で用いられ、その半導体特性を変化させないことが報告されている³⁾。また、これまでに自身の研究において、LbL 法で OPV を作製する際にドナー材料に用いることでドナー層を不溶化し、効率と製膜性が向上することを報告している。⁴⁾

D/A 材料としては PM6/BTP-eC9 を選択した。4Dz を 0.1~2.0 wt% 添加した PM6 薄膜に紫外光を 60 分間照射して架橋し、その上から BTP-eC9 をスピスコートすることで LbL 膜を得た。0.3wt% の 4Dz で架橋した際に最も高い J_{sc} が得られた。それよりも 4Dz が増加すると J_{sc} は著しく低下

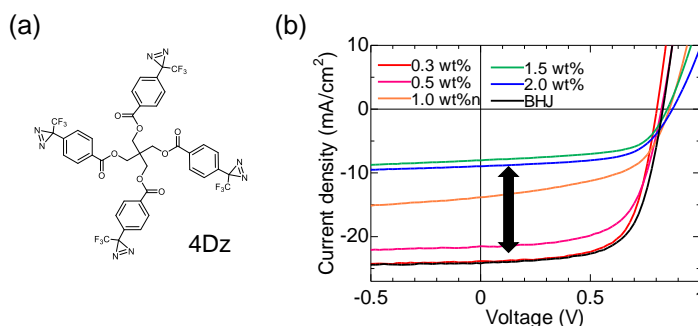


Figure 1. (a) Structures of 4Dz. (b) J - V curves of the LbL OPVs with different amounts of 4Dz.

した。LbL 膜の構造を分析するために LbL 膜の表面と裏面の X 線光電子分光 (XPS) 測定を行った。その結果、BHJ 膜と比較して、架橋した LbL 膜の D/A 組成比が 4Dz の量によって明らかに変化することが分かった。これらの結果は、架橋密度によって PM6 の膨潤の度合いを制御し、D/A 混合の状態を変えられることを示している。当日は、LbL と BHJ の内部構造の違いについても議論を行う予定である。

参考文献

1) M. Hiramoto et al, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58,1062. 2) L. Zhan et al., *Adv. Mater.* **2021**, 2007231. 3) C. Wu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 21521-21528. 4) R. Suzuki et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, 6, 4982–4988.

共役共重合体のドナー・アクセプタユニット比： 定量評価と太陽電池特性との関連

Donor-Acceptor Unit Ratio in Copolymers:

Quantitative Evaluation and Effect on Photovoltaic Performance

理研 CEMS¹, 東京電機大², ○中野 恭兵¹, 加地 由美子¹, 鈴木 遼^{1,2}, 但馬 敬介¹

RIKEN CEMS¹, Tokyo Denki Univ.², ○Kyohei Nakano¹, Yumiko Kaji¹, Ryo Suzuki^{1,2}, Keisuke Tajima¹

E-mail: kyohei.nakano@riken.jp

2024 年春季学術講演会において、X 線光電子分光法 (XPS) を用いた、共役共重合体の電子ドナー (D)・アクセプタ (A) ユニット比率の定量結果を報告した。本研究では、有機薄膜太陽電池分野でよく用いられる共役共重合体ドナー材料の D18, PM6, PTQ10 の D/A ユニット比を定量評価し、その比率と太陽電池特性の関連を調べた。

試料として D18 を 1 つ、PM6 を 3 つ、PTQ10 を 3 つ、異なる供給元から購入した。Figure 1a が分子構造である。XPS の定量結果は、D18 は D/A ユニット比がほぼ 1:1、PM6 はアクセプタ (BDD) が最大 13.8% 多く、PTQ10 はドナー (Thiophene) が最大 2.8% 多い、であった。そのことから、Figure 1a 矢印部のように、PM6 は A-A の、PTQ10 は D-D のホモカップリング (homocoupling, hc) 部分が含まれていると結論した。Hc の濃度は供給元により異なっていた。Figure 1b が疑似太陽光照射下における、PTQ10:L8BO BHJ 型素子の電流-電圧特性である。Supplier 1 から購入した PTQ10 が最も D-D hc の濃度が高く、太陽電池特性が一番低かった。他の 2 バッチと比べると FF が大幅に低く、 J_{SC} が若干低かった。Hc の存在による FF・ J_{SC} の減少は PM6 でも同様だった。共役高分子鎖が含む hc の多寡が高分子のバッチごとの太陽電池特性の差を生んでいる可能性がある。

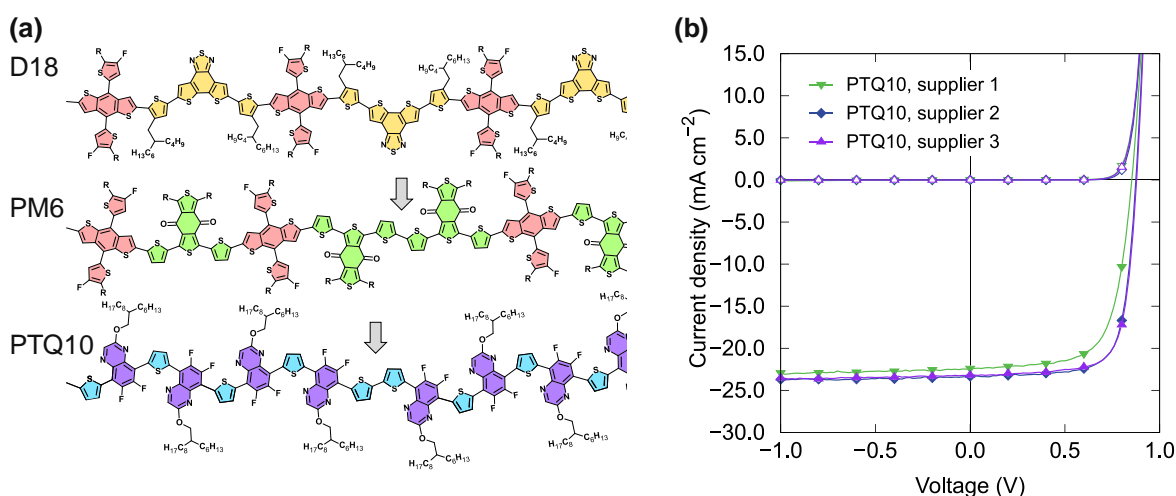


Figure 1. (a) Molecular structures of D18, PM6, and PTQ10. PM6 contained A-A homocoupling, and PTQ10 contained D-D homocoupling (indicated by arrows). Current density – voltage characteristics of PTQ10:L8BO BHJ type OPVs under AM1.5 100mW/cm² simulated sunlight irradiation.

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[19p-C302-1~13] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[19p-C302-1]

[第12回有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 業績賞受賞記念講演] 光電相互変換材料としての有機無機ハイブリッドペロブスカイトの基礎物性

○金光 義彦¹ (1.京大化研)

[19p-C302-2]

CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃の光誘起相分離におけるサブバンドギャップ光励起の効果

○(M2)野村 晃陽¹、亀山 尚宜¹、山田 泰裕¹ (1.千葉大院理)

[19p-C302-3]

多脚結合アンカーを用いた正孔輸送層・ペロブスカイト層の一括形成によるペロブスカイト太陽電池

○(M1C)富田 大貴¹、石川 良¹ (1.埼玉大院理工)

[19p-C302-4]

ヨウ素ドーピングされたCH₃NH₃PbBr₃単結晶の光励起キャリアダイナミクスに関する研究

○劉 東¹、李 花¹、李 玉勝¹、王 丹丹¹、楊 永閣¹、魏 玉瑤¹、陳 世凱¹、史 国¹、豊田 太郎¹、早瀬 修二¹、沈 青¹ (1.電通大)

[19p-C302-5]

[第56回講演奨励賞受賞記念講演] 真空共蒸着によるCsPbBr₃/CsSnBr₃/CsPbBr₃ダブルヘテロ構造の作製

○豊田 祥平¹、劉 子豪¹、楊 野牧¹、五月女 真人²、松下 智紀²、近藤 高志^{1,2} (1.東大工、2.東大先端研)

[19p-C302-6]

Vapor phase deposition of tin halide perovskite CsSnBr₃ on muscovite mica substrates

○(D)Zihao Liu¹, Hanbo Jung¹, Yemu Yang¹, Masato Sotome², Takashi Kondo^{1,2} (1.School of Eng., Univ. of Tokyo, 2.RCAST, Univ. of Tokyo)

[19p-C302-7]

真空共蒸着法による無機ペロブスカイトCsPbI₂Br逆型太陽電池の作製と評価

○石 仕駿^{1,2}、五月女 真人²、野々村 一輝^{2,3}、瀬川 浩司^{2,3}、近藤 高志^{1,2} (1.東大工、2.東大先端研、3.東大総合文化)

[19p-C302-8]

非対称ジアミンを用いた有機-無機ペロブスカイト太陽電池(III) —金属カチオンの影響—

○(M1C)小林 広奈¹、菱田 大蔵¹、李 春慶¹、柳田 真利²、白井 康裕²、藤田 正博¹、陸川 政弘¹、竹岡 裕子¹ (1.上智大理工、2.物材研)

[19p-C302-9]

CsCl添加ペロブスカイト薄膜の成膜とペロブスカイト太陽電池への応用

○石川 良¹ (1.埼玉大院理工)

[19p-C302-10]

テトラフルオロホウ酸メチルアンモニウム添加によるFAPbI₃ペロブスカイト太陽電池のヘテロ界面改善

○(M2)久保田 大介^{1,2}、加藤 隆二³、神田 広之²、矢口 裕之¹、村上 拓郎²、西村 直之² (1.埼玉大院理工、2.産総研、3.日本大工)

[19p-C302-11]

層状ペロブスカイト(C₄H₉NH₃)₂(CH₃NH₃)Pb₂I₇薄膜の ソルベントアニールによる配向制御に関する研究 (II)

○大島 浩暉¹、川上 翔万¹、傍島 靖²、吉田 憲充² (1.岐阜大院自然研、2.岐阜大工)

[19p-C302-12]

アルカリ金属水酸化物処理を行った高性能ペロブスカイト太陽電池

藤田 悠希¹、郭 章林¹、○松島 敏則¹ (1.九大WPI-I2CNER(CESD))

[19p-C302-13]

ペロブスカイト太陽電池におけるPDINOカソードバッファ層の役割

○(D)陳 奕舟¹、山口 世力^{1,2}、井上 開渡¹、佐藤 睦¹、丸本 一弘^{1,2,3} (1.筑波大数物、2.筑波大量子スピ
ン研、3.筑波大エネ物質科学セ)

光電相互変換材料としての 有機無機ハイブリッドペロブスカイトの基礎物性

Semiconductor physics of halide perovskites

京大化研 金光義彦

Kyoto Univ.

E-mail: kanemitu@scl.kyoto-u.ac.jp

安価で簡便な方法により良質な単結晶や薄膜が作製できれば多くの研究者がその物質の研究に参加でき、幅広い視点からの研究や開発が一気に進み、物質科学の新しい分野を形成することができる。そのような物質の一つに ABX_3 で表される有機無機ハイブリッド金属ハライドペロブスカイトがある。A は1価のカチオンであり、有機物と無機物が利用される。B は2価の金属カチオン、X はハライドイオンである。なかでも、B サイトが鉛のハライドペロブスカイト半導体は、非輻射再結合中心となるバンドギャップ内欠陥の密度が極めて少なく、室温での発光量子効率も高い。常温溶液法で作製できる鉛ハライドペロブスカイトは、光から電気へ、電気から光への高効率変換が可能な新しい光電相互変換材料となる。さらに、ハライドペロブスカイトは従来の半導体とは異なり、光学特性やスピン特性などの基礎研究を室温で行うことができる。我々の研究グループでは、ハライドペロブスカイトの半導体物理を明らかにするために、欠陥の少ない単結晶、原子層薄膜、ナノ結晶を作製し、それらの精密光学分光計測により多くの基礎光学特性を解明してきた。本講演では、優れた光電相互変換材料であるハライドペロブスカイトの半導体としての基礎物性を紹介し、Si や GaAs などの無機共有結合性半導体との違いについて議論する。

講演の内容の多くは、共同研究者との成果をまとめたものである。特に、若宮淳志教授、寺西利治教授、山田泰裕教授に感謝します。NEDO-GI(JPNP21016)、JST-CREST(JPMJCR21B4)、JST-CREST(JPMJCR16N3)、科研費・特別推進研究(JP19H05465)の支援による。

CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃ の光誘起相分離における サブバンドギャップ光励起の効果

Effects of sub-bandgap excitation in photo-induced phase segregation of CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃

千葉大院理

○(M2)野村 晃陽, (M1)亀山 尚宜, 山田 泰裕

Chiba Univ.

○Koyo Nomura, Hisanobu Kameyama, Yasuhiro Yamada

E-mail: 23wm2116@student.gs.chiba-u.jp

ハロゲン化鉛ペロブスカイト APbX₃ (A= CH₃NH₃, Cs; X = I, Br, Cl) は優れた光学特性を示し、太陽電池や発光デバイス応用の分野で注目を集める次世代半導体材料である。ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、X サイトをヨウ素から臭素、塩素と置換していくことでバンドギャップエネルギーを可視域全体に亘って自由に制御できることから、オールペロブスカイトのタンデム型太陽電池の実現が期待されている。しかし、混晶ハロゲン化鉛ペロブスカイト APb(Br_xI_{1-x})₃ を継続的に光励起すると光誘起相分離という現象が起き[1][2]、これによって生じる吸収・発光波長の変化はデバイス応用上大きな問題となる。特にタンデム型太陽電池のトップ層に用いられるバンドギャップエネルギーの大きな、したがって Br 割合の大きい混晶ペロブスカイトでは光誘起相分離は顕著に生じる。従来の研究においては、バンドギャップエネルギー以上のエネルギーを持つ光のみで励起した際の光誘起相分離現象の観測がなされ、その物理メカニズムに関しても理解が進められてきた [3]。一方で、光誘起相分離が起こると、低エネルギー側の I-rich 相が形成されるためサブバンドギャップの光吸収が生じる。そのため、太陽電池の応用を考えるにあたってサブバンドギャップ光励起が及ぼす影響を評価することは重要である。そこで本研究では、CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃ の光誘起相分離において I-rich 相の吸収帯を励起した際の発光特性の変化を調べることで、光誘起相分離におけるサブバンドギャップ励起の影響の理解を目的とした。

CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃ バルク単結晶はアンチソルベント法により作製した。室温における発光励起分光(Photoluminescence Excitation, PLE)を行ったところ、サブバンドギャップ光励起による I-rich 相からの発光ピークエネルギーはバンドギャップエネルギー以上の光励起によるものよりも低エネルギー側にシフトした。このピークシフトは、I-rich 相の形状やハロゲンイオンの割合に起因していると考えられる。講演では PLE の温度依存性や時間分解発光の測定結果と合わせて、CH₃NH₃Pb(Br_xI_{1-x})₃ の光誘起相分離におけるサブバンドギャップ励起の効果について議論する。

本研究は、千葉ヨウ素資源イノベーションセンターの支援による。

[1] E. T. Hoke, *et al.*, Chem. Sci. **6**, 613-617 (2015). [2] M. C. Brennan, *et al.*, ACS Energy Lett. **3**, 204–213 (2018). [3] Z. Chen, *et al.*, Nat. Commun. **12**, 2687 (2021).

多脚結合アンカーを用いた正孔輸送層・ペロブスカイト層の一括形成によるペロブスカイト太陽電池

Perovskite Solar Cells via Simultaneous Formation of Hole Transport Layer and Perovskite Layer with multiple bonding anchors



○(M1C) 富田 大貴¹, 石川 良¹ (1, 埼玉大院理工)

○(M1C) Daiki Tomita¹, Ryo Ishikawa¹ (1. Saitama Univ.)

E-mail: d.tomita.439@ms.saitama-u.ac.jp

【序論】現在、ペロブスカイト太陽電池(PSC)用の正孔輸送材料の中でも自己組織化単分子膜(SAM)が注目されており、既に多数の材料が探索されている。その中で我々は、金属酸化物に対する結合アンカーを複数持つことにより、分子の配向方向を制御して効率的な正孔輸送を可能とするという多脚アンカー SAM 材料^[1]に着目した。一方、我々は高沸点・低蒸気圧の助溶媒とLewis塩基の添加によりアンチソルベント法を用いずに大粒径・高結晶性のペロブスカイト薄膜の成膜手法を確立している^[2]。今回この成膜手法において、多脚アンカーSAM をペロブスカイト前駆体溶液に添加することによる SAM・ペロブスカイト層の一括成膜に関して検討を行い^[3]、結果を報告する。

【実験】図 1 に示す 3PATAT-C3^[1]をペロブスカイト前駆体溶液に添加し、ITO ガラス基板上に成膜して SAM とペロブスカイト層の一括形成を行った。この上に PC₆₁BM/BCP/Ag を成膜して PSC デバイス (Target)を作製した。また、ITO 上に 3PATAT-C3 層を成膜した上でペロブスカイト層を成膜、以降の手順を同様に作製した PSC を Control デバイスと置き、これらの特性を比較した。

【結果】チャンピオンデバイスにおける J-V 特性曲線(RS sweep)を図 2 に示す。Target デバイスでは V_{oc} が約 30 mV 減少したが、PCE としては $PCE_{Tar.} / PCE_{Con.} > 0.95$ より作製プロセスによる変化は小さかった。当日は、前駆体溶液への SAM 添加濃度変化によるペロブスカイト膜形態、及び PSC デバイス特性への影響を含めて報告する予定である。

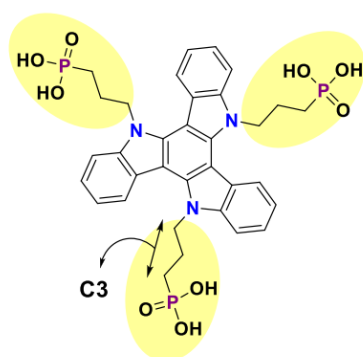


Fig.1. The structure of 3PATAT-C3^[1]

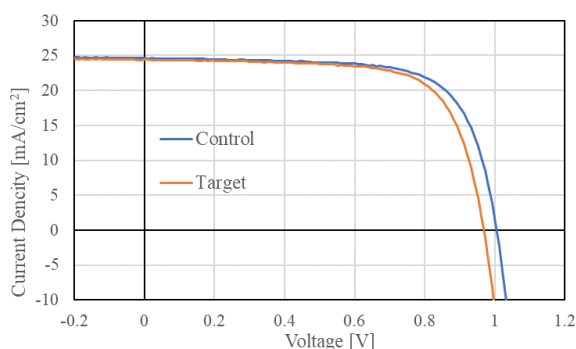


Fig.2. J-V curves of PSCs in reverse scan mode

[1] M. A. Truong, T. Funasaki, et.al, *J. Am. Chem. Soc.* 145, (2023) 7528-7539.

[2] R. Ishikawa, K. Ueno, H. Shirai, *Thin Solid Films* 679, (2019) 27-34

[3] X. Zheng, Z. Li, Y. Zhang, M. Chen, et al. *Nature Energy* 8, (2023) 462-472.

Photoexcited Carrier Dynamics in Iodine-Doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

Single Crystals

[○]Dong Liu¹, Hua Li¹, Yusheng Li¹, Dandan Wang¹, Yongge Yang¹, Yuyao Wei¹, Shikai Chen¹, Guozheng Shi¹, Taro Toyoda¹, Shuzi Hayase¹ and Qing Shen¹

Univ. of Electro-Commun.¹

E-mail: liudong2018suzhou@gmail.com

Iodine-doped bromide perovskite single crystals (IBPSCs) have important applications in optoelectronic field such as solar cells. Currently, much research has aimed to study phase separation phenomenon and device performance improvements in IBPSCs. However, the important intrinsic photoexcited carrier dynamics are often overlooked in IBPSCs. Here, we explored the photoexcited carrier dynamics in typical iodine-doped MAPbBr_3 single crystals using the excitation intensity-dependent steady-state photoluminescence (PL) and time-resolved photoluminescence (TRPL) technique. In our experiment, the $\text{MAPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ ($x=0, 0.10, 0.20, 0.33$) single crystals have been synthesized using inverse temperature crystallization method. We confirmed the doping of iodine through optical absorption, PL, X-Ray Diffraction (XRD), and X-ray rocking curves measurements. According to the excitation intensity dependent PL, we found that the trap state density changes with the amount of doped iodine increasing, which own a similar change trend with the PL decay at early stage. Further, we noticed that there is an influence of carrier diffusion on the photoexcited carrier dynamics, and then as shown in Figure 1, we evaluated the carrier diffusion coefficients and recombination constants via numerical simulations of the PL kinetics [1]. Consequently, we found that the electron shallow trap-related carrier behaviors substantially impacted the PL kinetics. Our results greatly facilitate the deeper comprehension of the fundamental characteristics of mixed halide perovskite material.

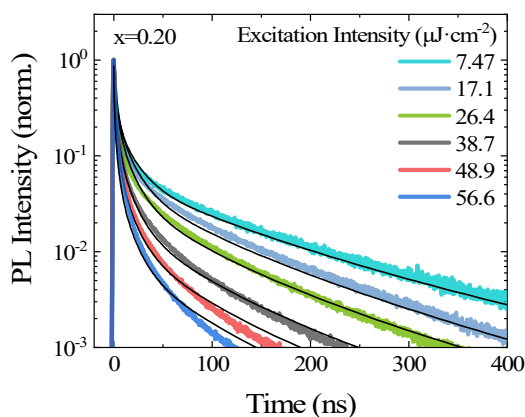


Figure 1. Numerical Simulations of PL decays in $\text{MAPb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_3$ ($x=0.20$) single crystal.

[1] Nat Commun 8, 590 (2017).

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[19p-C302-1~13] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池**[19p-C302-5] [第56回講演奨励賞受賞記念講演] 真空共蒸着による
CsPbBr₃/CsSnBr₃/CsPbBr₃ダブルヘテロ構造の作製**

○豊田 祥平¹、劉 子豪¹、楊 野牧¹、五月女 真人²、松下 智紀²、近藤 高志^{1,2} (1.東大工、2.東大先端研)

キーワード：ペロブスカイト型半導体

近年、金属ハライドペロブスカイト(ABX₃)は、組成制御による幅広いバンドギャップの可変性、長い光キャリア寿命などから光電デバイスの材料として注目されている。これまでに我々は、Bサイト置換のダブルヘテロ構造(CsPbBr₃/ CsSnBr₃/ CsPbBr₃)が長時間安定であり、Type-I QWとなることを報告した。本研究では、CsPbBr₃/ CsSnBr₃/ CsPbBr₃のダブルヘテロ構造を様々なCsSnBr₃膜厚で作製し、その組成分布(XPS)、結晶性、光学特性を評価した。

マイカ基板上的のハライドスズペロブスカイト CsSnBr₃ の気相成長

Vapor phase deposition of tin halide perovskite CsSnBr₃ on muscovite mica substrates

○(D)劉 子豪¹, 鄭 漢寶¹, 楊 野牧¹, 五月女 真人², 近藤 高志^{1,2}

東大工 (School of Eng., Univ. of Tokyo)¹, 東大先端研 (RCAST, Univ. of Tokyo)²

○Zihao Liu¹, Hanbo Jung¹, Yemu Yang¹, Masato Sotome², Takashi Kondo^{1,2}

E-mail: liuzihao@castle.t.u-tokyo.ac.jp

Tin halide perovskites (THPs) are promising alternatives to lead-based perovskites due to their lower toxicity. Among them, all-inorganic CsSnBr₃ exhibits high thermal and chemical stability with the bandgap (~1.8 eV) suitable for tandem solar cells with Si [1]. However, solution-processed CsSnBr₃ thin films often suffer from oxidation by the dimethyl sulfoxide solvent and poor surface morphology due to the rapid crystallization. Vapor phase deposition (VPD) offers a solvent-free environment and precise control over the crystallization process and thickness, making it a more suitable method for the growth of THPs. We have previously demonstrated VPD of CsSnBr₃ thin films on glass substrates [2]. However, only island-shaped polycrystalline thin films can be formed on the amorphous substrates.

In this study, CsSnBr₃ thin films were grown on the freshly cleaved muscovite mica substrates to facilitate the epitaxial growth by co-evaporation of SnBr₂ and CsBr at substrate temperatures of $T_{\text{sub}}=30^{\circ}\text{C}$ and 300°C . The formation of CsSnBr₃ was corroborated by the absorption spectra for both samples [Fig. (a)]. The enhanced absorption of the CsSnBr₃ thin film grown at 300°C was attributed to the better crystallinity, as evidenced by the X-ray diffraction $2\theta/\theta$ patterns [Fig. (b)]. The 30°C sample showed multiple weak reflection peaks of CsSnBr₃ with non-perovskite impurities (upper panel), whereas the 300°C sample showed only CsSnBr₃ ($hh0$) peaks with comparable intensities to the mica substrate (lower panel). The 300°C sample was further found to be epitaxial by reciprocal space mapping and atomic force microscopy. The superior crystallinity of the CsSnBr₃ grown at 300°C can be attributed to the higher surface diffusivity of adatoms. Detailed properties of these CsSnBr₃ thin films will be discussed in the presentation.

[1] B. Li, R. Long, Y. Xia, and Q. Mi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 13154 (2018).

[2] Z. Liu, H. Jung, M. Sotome, and T. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **63**, 02SP23 (2024).

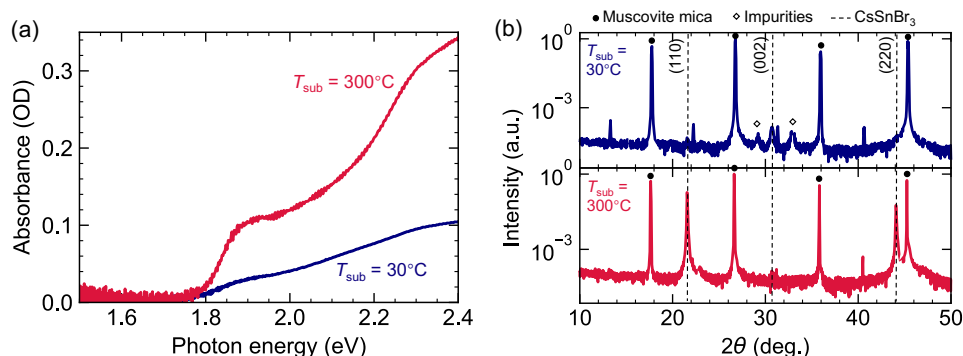


Figure (a) Absorbance spectra and (b) $2\theta/\theta$ patterns of the CsSnBr₃ thin films grown on muscovite mica substrates with $T_{\text{sub}}=30^{\circ}\text{C}$ (blue) and 300°C (red).

真空共蒸着法による無機ペロブスカイト CsPbI₂Br 逆型太陽電池の作製と評価

Fabrication of inorganic CsPbI₂Br perovskite inverted solar cell by vapor phase co-deposition

○(D3)石 仕駿^{1,2}, 五月女 真人², 野々村 一輝^{2,3}, 瀬川 浩司^{2,3}, 近藤 高志^{1,2}

東大工 (School of Eng., Univ. of Tokyo)¹, 東大先端研 (RCAST, Univ. of Tokyo)², 東大
総合文化 (School of Arts and Sciences, Univ. of Tokyo)³

○Shijun Shi^{1,2}, Masato Sotome², Kazuteru Nonomura^{2,3}, Hiroshi Segawa^{2,3}, Takashi Kondo^{1,2}

E-mail: shi@castle.t.u-tokyo.ac.jp

Recently, perovskite solar cells (SCs) with lead halide perovskite APbX₃ (A: monovalent cations, X: Cl, Br, I) as light-absorbing layers have attracted significant research attentions. All-inorganic perovskite semiconductors with inorganic A-site cation have been investigated to address the effects of moisture, oxygen, heat, and UV light [1]. Among the all-inorganic perovskites with robustness to these environmental factors, CsPbI₂Br has a bandgap of $E_g = 1.9$ eV suitable for the tandem-SCs with silicon SCs [2]. The morphology of the thin film on the previous study [3] suggested that spin coating is difficult for CsPbI₂Br because it crystallizes quickly and forms uneven, hole-filled films. CsPbI₂Br thin film can be fabricated by physical vapor co-deposition (PVD), and it has been shown to have high-quality (7.7% in its normal structure SC) [4]. However, the optimum growth conditions of PVD (supply rate and ratio, substrate temperature, annealing treatment etc.) have not been established.

Firstly, we grow CsPbI₂Br thin film on glass substrates by co-evaporation of CsBr and PbI₂ with the substrate temperature (T_{sub}) kept at 23°C or 100°C (blue and black lines in Figure 1a). The $T_{\text{sub}} = 100^\circ\text{C}$ sample with 300°C 10 s annealing in dry N₂ atmosphere after the growth (red line in Figure 1a) exhibited a higher absorption coefficient, and it was superior to previous reports of spin-coating [3] and PVD [4]. Then we fabricated inverted perovskite SCs with CsPbI₂Br light-absorbing layer (Fig. 1b). SCs with the perovskite thin film ($T_{\text{sub}} = 100^\circ\text{C}$ and w/ post-annealing) showed the power conversion efficiency of 3.84% (Fig. 1c). In the presentation, we will discuss the optoelectronic properties of the CsPbI₂Br SCs, and its growth condition dependences.

[1] J.S. Niezgoda *et al.*, ACS Energy Lett **2**, 1043 (2017). [2] R. J. Sutton *et al.*, Adv. Energy Mater **6**, 1502458 (2016). [3] R. Beal *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **7**, 746 (2016). [4] Q. Ma *et al.*, J. Phys. Chem. C **21**, 19642 (2017).

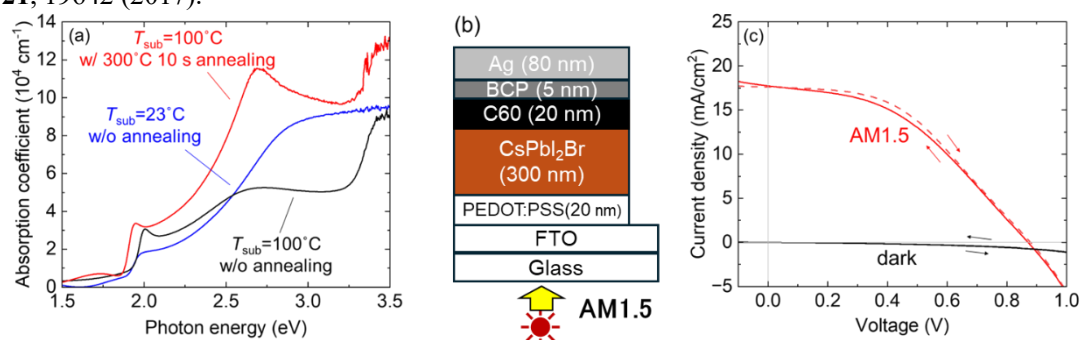


Fig. 1. (a) Absorption spectra of the CsPbI₂Br thin films. (b) Schematics of the CsPbI₂Br inverted-structure SC, and (c) its IV characteristics under dark and AM1.5 conditions.



非対称ジアミンを用いた有機-無機ペロブスカイト太陽電池(Ⅲ) —金属カチオンの影響—

Organic-inorganic perovskite solar cells with asymmetric diamines (III)

-Effect of metal cations-

上智大理工¹, 物材研² ^{○(MIC)}小林 広奈¹, 菱田 大蔵¹,

李 春慶¹, 柳田 真利², 白井 康裕², 藤田 正博¹, 陸川 政弘¹, 竹岡 裕子¹

Sophia Univ.¹, NIMS², ^{○(M1)}Hirona Kobayashi¹, Daizo Hishida¹, Li Chunqing¹, Masatoshi Yanagida²,

Yasuhiro Shirai², Masahiro Yoshizawa-Fujita¹, Masahiro Rikukawa¹, Yuko Takeoka¹

E-mail : y-tabuch@ sophia.ac.jp

【目的】次世代太陽電池材料として期待されている有機 - 無機ヨウ化鉛系ペロブスカイト化合物の中でも、3D と 2D ペロブスカイト化合物の中間構造である q-2D ペロブスカイト化合物は、優れた光電変換特性と高安定性を併せ持つため、注目されている。ヨウ化金属から構成される無機層の配向性は太陽電池におけるキャリア輸送特性に影響を与えるため、その制御が重要である。現在、Pb ペロブスカイト化合物がペロブスカイト太陽電池材料の主流となっているが、その毒性から代替材料として Sn ペロブスカイトに着目した。本研究では、Pb 系において特徴的な配向性示す PhDA (図 1)を用いた q-2D ペロブスカイト化合物に着目し、Pb-Sn 混合のペロブスカイト化合物を作製し、基板に対する配向性及び安定性を評価した。

【実験】PhDA のヨウ化水素化物、MAI、PbI₂ と SnI₂ の混合物をそれぞれ物質質量比 1 : 3 : 4 で dimethyl sulfoxide に溶解し、ペロブスカイト前駆体溶液を調製した。このとき、物質質量比は Pb : Sn = 9 : 1, 8 : 2, 5 : 5 とし、Pb と Sn の比を制御した。前駆体溶液を親水性ガラス基板上にそれぞれスピコートし、(PhDA)MA₃Pb_{4n}Sn_{4(1-n)}I₁₃ 薄膜を作製した。薄膜の光学特性を UV-vis 吸収スペクトル測定、各薄膜における無機層の配向性を in-plane、out-of-plane XRD 測定、および GIWAXS 測定により評価した。

【結果と考察】作製した(PhDA)MA₃Pb_{4n}Sn_{4(1-n)}I₁₃ 薄膜の in-plane 測定の結果を図 2 に示す。In-plane XRD 測定の結果、Pb:Sn=9 : 1 では(110)由来の回折が 14.1°に観察された。Sn 含有量の増加に伴い 15.0°にシフトした。Out-of-plane 測定では、いずれの組成においても 14.1°に回折が観察された。GIWAXS 測定の結果、無機層がランダム配向性を示し、Pb のみの薄膜で見られた特異な配向性が Sn の導入により変化することがわかった。

【謝辞】本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 先端的カーボンニュートラル技術開発(ALCA-Next) JPMJAN23B2 の支援を受けたものです。



Figure 1. Structure of PhDA.

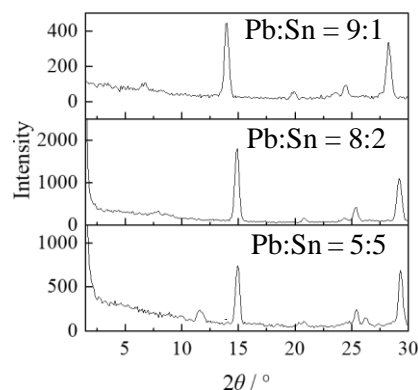


Figure 2. In-plane XRD patterns of (PhDA)MA₃Pb_{4n}Sn_{4(1-n)}I₁₃ spin-coated films ($n = 0.9, 0.8$, and 0.7).

CsCl 添加ペロブスカイト薄膜の成膜とペロブスカイト太陽電池への応用

Fabrication of CsCl-added perovskite thin films and their application to perovskite solar cells

埼玉大院理工¹ ○石川 良¹

Saitama Univ.¹ ○Ryo Ishikawa¹

E-mail: ryoishikawa@mail.saitama-u.ac.jp

【序論】 Pb-Perovskite を光吸収層に用いた有機-無機ハイブリッド太陽電池は溶液法で簡便に成膜が可能であり、高い光電変換効率を示し注目を集めている。ペロブスカイト前駆体の溶媒としては N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)が主溶媒として用いられているが、DMF は発がん性の恐れが指摘されている。一方、2-メトキシエタノール(2-ME)が DMF に替わる溶媒として注目を集めているが[1]、耐熱性に優れた $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI₃)を室温で安定化させる CsI や CsPbI₃ に対する溶解度が非常に低い問題がある。一方、CsCl は 2-ME に対して 0.1 M 以上の溶解度があり、今回 CsCl を添加して FAPbI₃ ベースのペロブスカイト薄膜を作製したので報告する。

【実験】 ITO コート基板に 1 mg/mL の PFN 溶液(メタノール:酢酸 9:1 v/v)をスピンコートし、2.0wt%の SnO₂ 溶液の塗布・加熱乾燥により電子輸送層を形成した。この上に、FAPbI₃ の 2-ME:CHP 溶液(CsCl=0 ~7.5 mol% to PbI₂)を 6000 rpm でスピンコートして、150℃、10 分のアニールによりペロブスカイト薄膜を成膜した[2]。

【結果】 Fig.1 にペロブスカイト薄膜の XRD パターンを示す。CsCl 無添加の場合は 11.8°付近にδ体のピークが観測され、α体の 14°付近の主ピークの半値幅も 0.14°と広い。CsCl を添加するとδ体のピークが消失し、α体の主ピークも高角度側にシフトし膜中に Cs⁺が取り込まれた事を示唆しており、半値幅も 0.08°以下となり結晶性が向上した。

当日は太陽電池作製の結果を含めて報告する予定である。

[1] Koen H. Hendriks et al, J. Mater. Chem. A 5, (2017), 2346.

[2] R. Ishikawa et al, Thin Solid Films 679, (2019) 27.

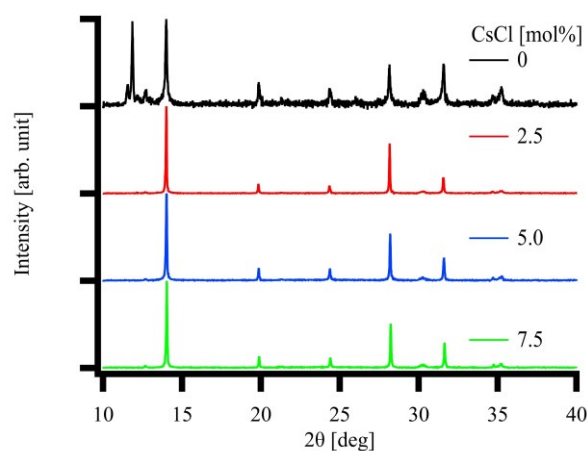


Fig. 1 XRD patterns of perovskite thin films

テトラフルオロホウ酸メチルアンモニウム添加による FAPbI₃ ペロブスカイト太陽電池のヘテロ界面改善

○(M2)久保田 大介^{1,2}, 加藤 隆二³, 神田 広之², 矢口 裕之¹, 村上 拓郎², 西村 直之²

Saitama Univ.¹, AIST², Nihon Univ.³

E-mail: naoyuki-nishimura@aist.go.jp

ペロブスカイト太陽電池 (PSC) の変換効率、ペロブスカイト光吸収層の改質とともに、2009 年から現在にかけて飛躍的に向上した。近年、ホルムアミジニウム鉛ヨウ化物 (FAPbI₃) を含む光吸収層は、狭いバンドギャップ特性を有し、高い電流値が得られることから、従来の太陽電池特性を超える光吸収材料として更なる開発が期待されている。しかしながら、FAPbI₃ の結晶安定性を向上させるために、単原子イオン (Cs⁺や Br⁻など) を添加すると、FAPbI₃ 光吸収層のバンドギャップが拡大してしまい、電流値の低下が生じる。この課題を解決するために、分子イオンであるテトラフルオロホウ酸 (BF₄⁻) アニオンからなる材料に注目した。この材料は、ワイドギャップペロブスカイト光吸収層への添加剤として使用事例があり、バンドギャップを拡大せずに、ペロブスカイト結晶の成長を促進できるため、FAPbI₃ 光吸収層の添加剤としても適していると考えられる。一方で、FAPbI₃ 光吸収層に適した BF₄⁻ からなる添加剤はまだ開発されていない。これは、FAPbI₃ の形成に必要な温度が、ワイドギャップペロブスカイトに必要な温度よりも高く、BF₄ 系添加剤を使用したときに従来のワイドギャップペロブスカイトへの添加効果から変化させてしまうためと推定される。

本研究では、メチルアンモニウム (MA) BF₄ を FAPbI₃ 光吸収層の添加剤として用いた。MABF₄ を FAPbI₃ 光吸収層へ添加すると、結晶成長を促進するだけでなく、FAPbI₃ とキャリア輸送材料間のヘテロ界面での欠陥形成を抑制でき、変換効率 (PCE) が向上できることを明らかにした (Figure 1)。特に、FAPbI₃ と電子輸送材料の界面では、添加した BF₄⁻ が偏析し、キャリアトラップを効果的に除去できることを見出した。本研究により、MABF₄ を FAPbI₃ 光吸収層へと添加することで、狭いバンドギャップ特性を維持したまま PSC の高性能化に成功した。

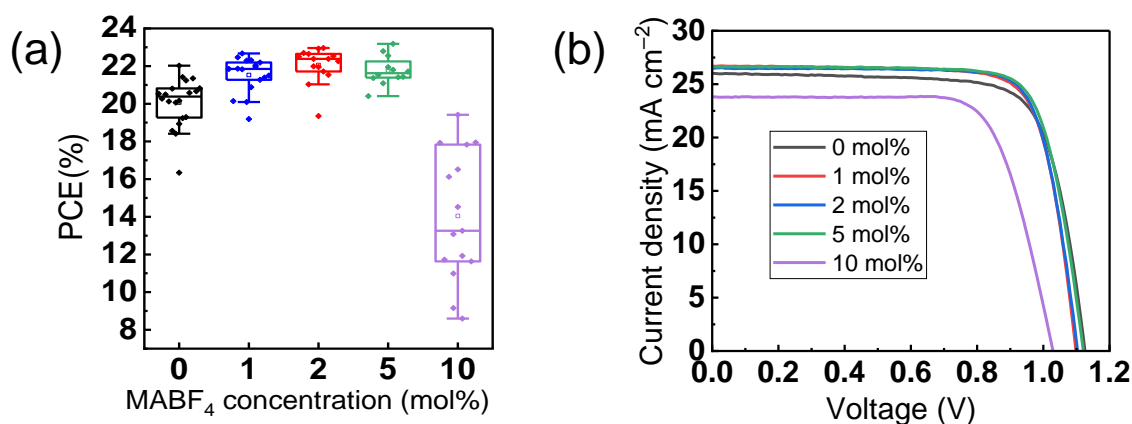


Figure1. PV performance of the PSCs with and without MABF₄: (a) distribution of the PCE; (b) J-V Curve

層状ペロブスカイト $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ 薄膜の ソルベントアニールによる配向制御に関する研究 (II)

A study on orientation control of layered perovskite

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ thin films by solvent annealing (II)

岐阜大院自然研¹、岐阜大工² °大島 浩暉¹、川上 翔万¹、傍島 靖²、吉田 憲充^{2*}

Gifu Univ., °Hiroki Oshima, Shoma Kawakami, Yasushi Sobajima,

*Norimitsu Yoshida

*E-mail: yoshida.norimitsu.v0@f.gifu-u.ac.jp

近年、新たな太陽電池材料として注目されるペロブスカイト材料の中でも、比較的大気中での安定性に優れる層状ペロブスカイト $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ ($n=1\sim4$)^[1]が注目されている。我々は、タンデム型太陽電池のトップセルへの展開のために、2.0 eV という大きなバンドギャップを持つ $n=2$ の層状ペロブスカイトについて研究を行っている。問題点としては、室温条件下で製膜を行った場合に電流パスとして機能する Pb-I 層が基板に対して水平方向に成長し、キャリア輸送が阻害されてしまう^[1]ことが挙げられる。これまでに我々は、製膜時の熱アニール処理^[2]や $50^\circ\text{C}\sim135^\circ\text{C}$ でのソルベントアニール^[3]などによって、Pb-I 層を基板に対して垂直に成長させ得ることを報告してきた。本研究では、配向性のさらなる改善のために室温条件下でのソルベントアニールを行った。

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ 薄膜はスピンコーティング法を用いて作製した^[1,2]。溶質として、ヨウ化鉛(PbI_2)、ブチルアミンヨウ化水素酸塩($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}\cdot\text{HI}$)、メチルアミンヨウ化水素酸塩($\text{CH}_5\text{N}\cdot\text{HI}$)、溶媒として N,N -ジメチルホルムミド($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$: DMF)を用いた。この溶液を加熱温度 80°C で 30 分間攪拌した後、10 分間室温で自然冷却した。基板には SnO_2 (縦横 16 mm \times 16 mm、厚さ 1.1 mm)を用いた^[2]。この基板に溶液を 100 μl 滴下し 6000 rpm でスピンコーティングを行うと同時に、基板から 10 cm の位置から窒素ガス流を吹き付けて^[4]製膜を行った。その後、容量 200 ml のビーカー内にて DMF を用いて^[3]室温下で 0~20 分間ソルベントアニール処理を行った。あわせて貧溶媒アニールも用い同様の実験を行った。

作製した試料の配向性は X 線回折測定 (θ - 2θ 法) により評価した。配向性は、Pb-I 層が基板に対して平行に成長していることを示す (060) 面からのピークの面積強度 $I_{(060)}$

($2\theta = 13.5^\circ$)と、Pb-I 層が基板に対して垂直に成長していることを示す(202) 面からのピークの面積強度 $I_{(202)}$ ($2\theta = 28.3^\circ$) の比 $r = I_{(202)} / I_{(060)}$ で評価した。

Figure 1(a)に製膜直後の、Fig.1(b)にソルベントアニール処理を 17.5 分行った試料の X 線回折パターンを示す。また、粉末試料のパターン^[5]もあわせて示す。Fig. 1(b)より、ソルベントアニールにより (0 k 0) 面からのピークが(202) 面からのピークと比較して小さくなっていることがわかる。面積強度の比 $r = I_{(202)} / I_{(060)}$ については、ソルベントアニールによって最大 $r = 58$ となった。以上より、室温条件下でソルベントアニール処理を行うことで、Pb-I 層の基板に対する優先配向を改善することができた。

[1] D. H. Cao *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 7843. [2] Y. Futamura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 62 (2023) SK1007. [3] 川上ら, 2023 年秋季応用物理学会, 22p-C601-14 (2023). [4] V. O. Eze *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 55 (2016) 02BF08. [5] C. C. Stoumpos *et al.*, Chem. Mater., 28 (2016) 2852.

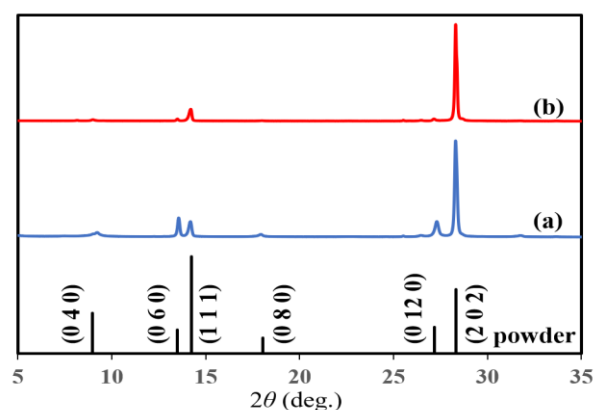


Figure 1 X-ray diffraction patterns of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{I}_7$ thin films (a) before and (b) after (17.5 min.) solvent annealing. Main powder patterns of the material are also indicated.

アルカリ金属水酸化物処理を行った高性能ペロブスカイト太陽電池

Higher-Performing Perovskite Solar Cells Treated with Alkali Metal Hydroxide

九大 WPI-I2CNER (CESD) 藤田 悠希, 郭 章林, °松島 敏則

WPI-I2CNER (CESD), Kyushu Univ. Y. Fujita, Z. Guo, °T. Matsushima

E-mail: tmatusim@i2cner.kyushu-u.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池の性能は飛躍的に向上し、実用化に向けて研究・開発が進められている。光電変換性能を向上させるためにペロブスカイト層の表面の欠陥パッシベーションが用いられる。さらに、ペロブスカイト層下部の輸送層の表面処理も重要である。SnO₂ 電子輸送層の表面を KOH により処理すると光電変換性能が向上することが知られている[1,2]。本研究では、様々なアルカリ金属水酸化物を用いて SnO₂ 電子輸送層の表面処理を行った。適切なアルカリ金属水酸化物の選択および表面処理法の最適化を行うと効率と高温耐久性が同時に向上することを見出した。

SnO₂ 電子輸送層を LiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOH を用いて表面処理した。未処理と比較すると、LiOH、NaOH、KOH により表面処理を行うと初期効率 (AM1.5G、100 mW cm⁻²) は向上するが、高温耐久性 (光照射+85°C) が低下した (図 1 と図 2)。TOF-SIMS、XPS、PL、XRD、SEM 測定結果より、LiOH、NaOH、KOH 処理を行うとペロブスカイトの膜質が改善されること及び SnO₂ 電子輸送層への電子取り出しが向上することを見出した。しかし、RbOH や CsOH を用いて表面処理を行うと初期効率は低下する一方で高温耐久性は向上した (図 1 と図 2)。次に、KOH と CsOH の混合溶液 (図中 KOH+CsOH) を用いた表面処理や KOH→CsOH (図中の KOH/CsOH) もしくは CsOH→KOH (図中の CsOH/KOH) の逐次処理を試みた。理由は未だ明らかではないが、最初に KOH、次に CsOH を用いた逐次処理 (KOH/CsOH) を行うと、光電変換効率と高温耐久性が同時に向上することを見出した (図 1 と図 2)。

[1] F. Deng et al., ACS Appl. Energy Mater., 2020, 3, 401–410.

[2] J. Du et al., ACS Appl. Energy Mater., 2022, 5, 1914–1921.

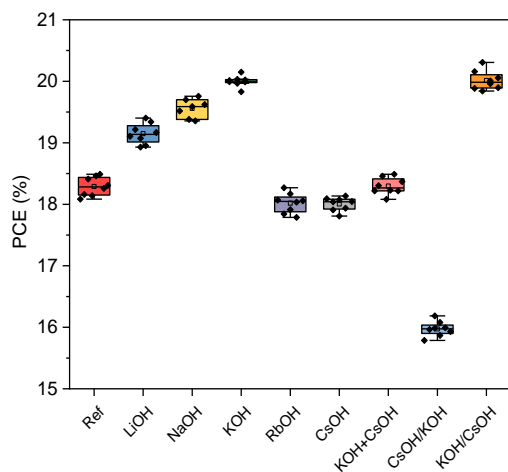


図 1. 光電変換効率 (AM1.5G、100 mW cm⁻²)

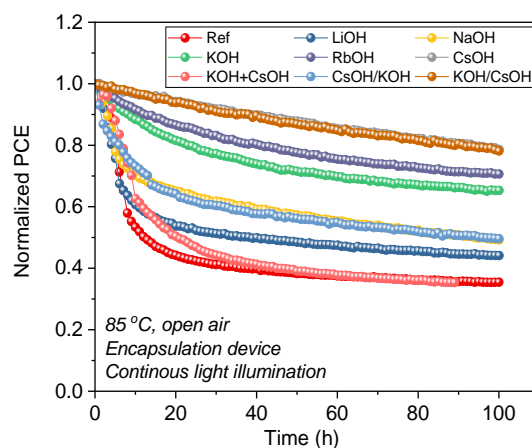


図 2. 高温耐久性 (光照射+85°C)

ペロブスカイト太陽電池における PDINO カソードバッファ層の役割

Role of PDINO cathode buffer layers in perovskite solar cells

筑波大数物¹, 筑波大量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³

○(D)陳 奕舟¹, 山口 世力^{1,2}, 井上 開渡¹, 佐藤 睦¹, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. of Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, IQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³

○Yizhou Chen¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Kaito Inoue¹, Atsushi Sato¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2330083@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

〔序論〕ペロブスカイト太陽電池は、低コスト、高効率、フレキシブルなどの利点から、次世代太陽電池のひとつとして期待されている。PDINO (Fig. 1) のカソードバッファ層 (CBL) は、電子輸送材料 PC₆₁BM と Ag 電極の間に界面双極子層を形成し、その界面におけるショットキーバリアの形成を抑制することで逆構造ペロブスカイト太陽電池の性能を向上させると報告されている[1]。一方で、双極子の向きや役割などについては統一的な理解がなされていない。本研究では、PDINO の電荷状態を電子スピン共鳴 (ESR) 法で観測し、その CBL の役割について調査した。

〔実験〕本研究では、ITO/PEDOT:PSS/(BA_{0.5}PEA_{0.5})₂FA₃Sn₄I₁₃/PC₆₁BM/PDINO/Ag 構造の太陽電池素子を用いた (Fig. 2)。PEDOT:PSS、ペロブスカイト、PC₆₁BM および PDINO はスピンコート法により、Ag は真空蒸着法により製膜した。薄膜試料も同様な手順で作製した。作製したサンプルを窒素雰囲気下で封止し、室温および 70 K の低温で ESR 測定を行った。

〔結果と考察〕70 K で、PC₆₁BM、PC₆₁BM/Ag、PC₆₁BM/PDINO、および PC₆₁BM/PDINO/Ag の ESR 測定を行った (Fig. 3)。PC₆₁BM 単膜、PC₆₁BM/Ag の 2 層膜では、明瞭な ESR シグナルが観測されなかった。PC₆₁BM/PDINO の 2 層膜では、PDINO アニオン由来の $g = 2.0033$ の ESR シグナルが観測された。さらに、PC₆₁BM/PDINO/Ag の 3 層膜では、PDINO アニオン由来のシグナルに加えて、PC₆₁BM アニオン由来の $g = 1.9998$ の ESR シグナルが観測された。これは、PDINO カソードバッファ層が PC₆₁BM と PDINO の間に界面双極子層として働き、Ag の仕事関数を実効的に低減させた結果、積層によるフェルミ準位の一致過程で、Ag から PC₆₁BM に電子が拡散したことを示唆する。この電子拡散により、PC₆₁BM と Ag の間にショットキー接触ではなく、オーミック接触が形成し、太陽電池素子の V_{oc} と FF の向上に寄与すると考えられる。

参考文献 : [1] Y. Hou *et al.*, *Adv. Mater.* **28** (2016) 5112.

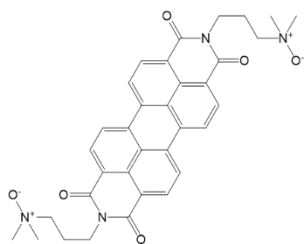


Fig. 1. Molecular structure of PDINO.

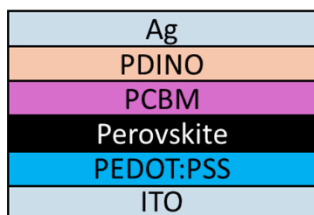


Fig. 2. Schematic structure of solar cell devices.

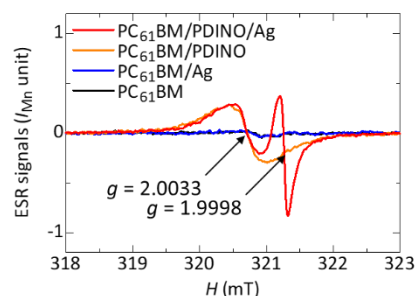


Fig. 3. ESR spectra of thin-film samples at 70 K.

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[20a-C302-1~11] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[20a-C302-1]

機械学習の探索に基づいた単純な化学構造を有するp型高分子の開発と太陽電池素子への応用

○田所 聖梧¹、石割 文崇¹、佐伯 昭紀¹ (1.阪大院工)

[20a-C302-2]

ジケトピロロピロールを基調とした非対称高分子の合成と二元系および三元系太陽電池特性

○上村 亮介¹、石割 文崇¹、佐伯 昭紀¹ (1.阪大院工)

[20a-C302-3]

ジチエノナフトビスチアジアゾール系ポリマーにおいてアルキル基導入位置が光電変換特性に及ぼす影響

○(M1)岡崎 優季¹、駿河 翔太¹、家 裕隆²、三木江 翼¹、尾坂 格¹ (1.広大院先進理工、2.阪大産研)

[20a-C302-4]

ベンゾビスチアゾールを基盤とした新規拡張π骨格とそれを有する半導体ポリマーの開発

○富田 真由¹、岩崎 洋人¹、山中 滉大¹、三木江 翼¹、尾坂 格¹ (1.広島大学大学院)

[20a-C302-5]

Rapid Densification of Polysilazane Coated Films Achieving Record-High Moisture Barrier Performance Using High-Power VUV Irradiation

○He Sun¹, Luyang Song¹, Yoshiyuki Suzuri¹ (1.Yamagata Univ.)

[20a-C302-6]

π共役系高分子を正孔輸送材料に用いた太陽電池の作製(IV) -共重合比の影響-

○(M2C)指田 結衣¹、藤田 正博¹、陸川 政弘¹、竹岡 裕子¹ (1.上智大理工)

[20a-C302-7]

深層学習によるペロブスカイト太陽電池に用いる新規正孔輸送材料の探索

○関口 尚夢¹、飯久保 智¹ (1.九大総理工)

[20a-C302-8]

フラーレン誘導体を界面修飾に用いたスズ鉛ペロブスカイト太陽電池における電荷移動の電子スピン共鳴による直接観測

○金子 慎太郎¹、山口 世力^{1,2}、佐藤 睦¹、チョン ミンアン³、中村 智也³、若宮 淳志³、丸本 一弘^{1,2,4} (1.筑波大院数物、2.筑波大量子スピン研、3.京大化研、4.筑波大エネ物質科学セ)

[20a-C302-9]

Vapor co-deposition of double heterostructures CsPbBr₃/CsSnBr₃/CsPbBr₃ on mica substrate○(M1)Yemu Yang¹, Shohei Toyota¹, Zihao Liu¹, Masato Sotome², Takashi Kondo^{1,2} (1.School of Eng., Univ. of Tokyo, 2.RCAST, Univ. of Tokyo)

[20a-C302-10]

第一原理計算を用いた材料インフォマティクスにおける ペロブスカイト太陽電池の炭素系材料の検討

○(M2)前田 佳亮¹、Li Ruicheng¹、亀田 恵佑¹、Manzhos Sergei¹、伊原 学¹ (1.東工大物質理工)

[20a-C302-11]

Computational Study of Optoelectronic Properties of Hexagonal Nanowire Based Perovskite Solar Cell

○(M2)Kawshik Nath¹, Ahmed Zubair¹ (1.BUET)

機械学習の探索に基づいた単純な化学構造を有する p 型高分子の開発と太陽電池素子への応用

Development of Simple Structure p-type Polymers for Organic Solar Cells

Based on a Design Thorough Machine Learning

阪大院工¹, °(M2) 田所 聖梧¹, 石割 文崇¹, 佐伯 昭紀¹

GSE, Osaka Univ.¹, °Shogo Tadokoro¹, Fumitaka Ishiwari¹, Akinori Saeki¹

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池 (OSC) は軽量・柔軟性や容易な製造プロセスといった利点から次世代太陽電池のひとつとして注目を集めている。光吸収と電荷輸送を担う活性層は p 型高分子と n 型低分子の混合薄膜で構成される。p 型高分子は一般に、電子供与ユニット (D) と電子求引ユニット (A) が連結した D-A 型共役高分子である。従来の高性能 p 型高分子は縮環構造を有する複雑な化学構造であるため、材料合成のステップ数は 10 ステップ数以上であることが多い。一方で近年、2 ステップ (出発物質による) で合成可能な単純化学構造を有しながらも、高い光電変換効率 (PCE) を示す PTQ10 (Fig. 1 左) が報告されている^[1,2]。OSC の実用化を鑑みても合成の煩雑さが低く、高性能な p 型高分子の開発が期待される。

しかし、p 型高分子や非フラーレン電子アクセプター (NFA) の化学構造は無限に存在し、広大な分子空間の全てを人の手で探索することは不可能である。そこで当研究室では機械学習 (ML) と実験を組み合わせた p 型高分子の開発を行ってきた。先行研究では仮想的に合成した 200,932 個の D-A 型共役高分子に対し、ランダムフォレストを用いて代表的な NFA の Y6 と組み合わせた時の PCE を予測し、その中の一つを実際に合成・評価して ML の有効性を実証している^[3]。

そこで、本研究では仮想生成高分子の中から単純な化学構造を有する、つまり高分子の繰り返し単位分子量が小さいと定義づけ、p 型高分子の探索を行った。PM6 などの高性能を示す p 型高分子の繰り返し単位分子量の半分程度の領域に着目し、比較的予測 PCE が高く、溶解性が良いと予想され、未開拓骨格の p 型高分子 BO1 (Fig. 1 右) を選択した。

BO1 は 7 ステップで合成でき、反応ステップ数を PM6 などに比べて半分程度に削減できた。しかし、BO1 は 1.44 eV の光学バンドギャップを有し、NFA との相補的な光の吸収という点では最適ではなかった。また溶解性は十分でなかったため、Y6 との OSC では 3.12% の結果となり、予測値の 7.70% の半分程度となった。そこで新たに溶解性、および光の吸収を改善した異なる単純構造 p 型高分子を設計・合成した。当日はそれぞれの物性及びデバイス性能について議論を行う。

[1] C. Sun et al.: *Nat. Commun.* **9**, 743 (2018). [2] X. Kong et al.: *CCS Chem.* **5**, 841 (2023).

[3] K. Kranthiraja and A. Saeki: *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2011168 (2021).

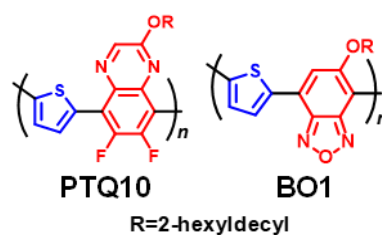


Fig 1. Chemical structures of PTQ10 and BO1.

ジケトピロロピロールを基調とした非対称高分子の合成と 二元系および三元系太陽電池特性

Synthesis of Unsymmetric Diketopyrrolopyrrole-based Copolymers and Their Binary and Ternary Blend Organic Photovoltaics Characteristics

阪大院工¹, [○](M2)上村 亮介¹, 石割 文崇¹, 佐伯 昭紀¹

GSE, Osaka Univ.¹, [○]Ryosuke Kamimura¹, Fumitaka Ishiwari¹, Akinori Saeki¹

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池 (OPV) の p 型半導体として用いられる狭バンドギャップ共重合体 (NBPs) は、主鎖内に電子供与 (D) 基と電子求引 (A) 基を交互に有することで分子内電荷移動準位を形成し、長波長光の吸収を可能とする。ジケトピロロピロール (DPP) は強い電子求引性と分子間相互作用を有する代表的な π 共役骨格であり、NBPs のビルディングブロックとして幅広く研究が行われている。DPP を中心骨格に持つ π 共役系ポリマーは一般的に、中心骨格の左右にチオフェンやフェニルなどの同一の芳香環を有している対称構造であるが、中心骨格の左右に異なる芳香環を持つ非対称構造は報告例が少ない。例えば、本研究グループでは、DPP 骨格の左右にチオフェンとピリジンを含む uDPP と代表的な電子供与基であるベンゾジチオフェンを共重合したコポリマーを報告しており、フラーレンを n 型半導体とする OPV 評価を報告している^[1,2]。そこで本研究では、この uDPP 骨格とチオフェンをランダム共重合した 2 種類の高分子を設計合成し、非フラーレン電子アクセプター (NFA) と混合した薄膜の太陽電池特性を評価した (2-hexyldecyl: RRa-P1, 2-octyldodecyl: RRa-P2, Figure 1)。

Figure 2 に、RRa-P1, IT-4F, Y6, PBDB-T の UV-Vis 吸収スペクトルとエネルギーダイアグラムを示す。RRa-P1 は Y6 と相補的な吸収を示し、適切なエネルギー準位を持つ。一方、IT-4F とはほぼ同等の吸収スペクトルを示したことから、IT-4F より Y6 の方が高い OPV 特性を示すことが予想された。合成した高分子と NFA との混合比を時間分解マイクロ波伝導度 (TRMC) 測定によりスクリーニングし、太陽電池を作製した。その結果、RRa-P1/Y6 および RRa-P2/Y6 が 1/1.5 の比率でそれぞれ最大 2.7%、4.1% の変換効率が得られた。さらに、RRa-P1 は PBDB-T と Y6 の中間に位置するエネルギー準位とバンドギャップを持つことから、PBDB-T/Y6 系の第三成分として加えることを検討した。二元系で最も高い変換効率を示した D/A 比率をもとに、PBDB-T/RRa-P1/Y6 系で太陽電池を作製したところ、PBDB-T/Y6 二元系での最高値が 8.7% であったのに対し、三元系では最大で 10.4% の変換効率を得られた。

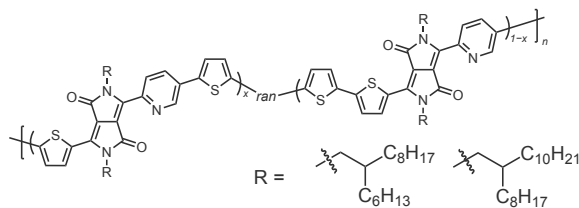


Figure 1. Chemical structure of uDPP-based copolymer.

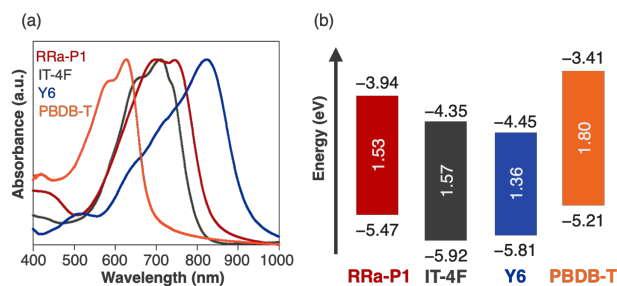


Figure 2. (a) Photoabsorption spectra of RRa-P1 (red), IT-4F (gray), Y6 (blue), and PBDB-T (orange) in the films. (b) Energy diagram.

[1] K. Aoshima, M. Ide, and A. Saeki: *RSC Adv.* **8**, 30201 (2018).

[2] K. Aoshima, M. Nomura, and A. Saeki: *ACS Omega* **4**, 15645 (2019).

ジチエノナフトビスチアジアゾール系ポリマーにおいて アルキル基導入位置が光電変換特性に及ぼす影響

Impact of alkylation position in dithienonaphthobisthiadiazole-based polymers on
photovoltaic performances

広大院先進理工¹, 阪大産研², [○](M1)岡崎 優季¹, 駿河 翔太¹, 家 裕隆², 三木江 翼¹,
尾坂 格¹

Hiroshima Univ.¹, Osaka Univ.², [○]Yuki Okazaki¹, Shota Suruga¹, Yutaka Ie², Tsubasa Miki¹,
Itaru Osaka¹

E-mail: iosaka@hiroshima-u.ac.jp

【緒言】有機薄膜太陽電池 (OPV) の高効率化には、新しい発電材料の開発が必須である。最近、当研究グループは、ジチエノナフトビスチアジアゾール (TNT) を有する新規ドナーポリマー **PTNT1-F** (Fig. 1a) が、非フラーレンアクセプター (NFA) を用いた OPV において 18% を超える高い変換効率を示すことを報告した。これは、**PTNT1-F** が剛直な主鎖を持つことで電荷解離を促進していることに起因すると考えられた。一方、量子化学計算によると、TNT 骨格と隣接するチオフェン環の二面角はチアジアゾール環とアルキル基との立体障害により捻れており、**PTNT1-F** の共平面性と剛直性にはさらに改善の余地がある。そこで本研究では、アルキル導入位置をチオフェン環から TNT 骨格に変更した **PTNT3-F** を設計・合成した (Fig. 1b)。これにより、ポリマー主鎖内の立体障害を低減し、薄膜中におけるポリマーの剛直性向上が期待できる。

【結果と考察】数平均分子量 50,000 程度のポリマーバッチを用いて溶解性を比較したところ、**PTNT3-F** は **PTNT1-F** よりも溶解性が低いことが分かった。また、モデル化合物の単結晶構造を解析したところ、アルキル TNT とチオフェンとの二面角は TNT とアルキルチオフェンとのそれに比べて小さかったことから (Fig. 1c, d)、**PTNT3-F** は **PTNT1-F** よりも共平面性が高いことが示唆された。これらの結果は、**PTNT3-F** が **PTNT1-F** よりも高い剛直性を持つことを示唆している。続いて、物性を評価したところ、両ポリマーとも同様のエネルギー準位と吸収領域を示すことが分かった。さらに、**PTNT3-F** は NFA として Y12 を用いた OPV 素子において、**PTNT1-F** と同様に高い変換効率 (～17%) を示した。当日の講演では、TNT 系ポリマーにおけるアルキル側鎖の導入位置が物性や薄膜構造、光電変換パラメータに及ぼす影響について議論する。

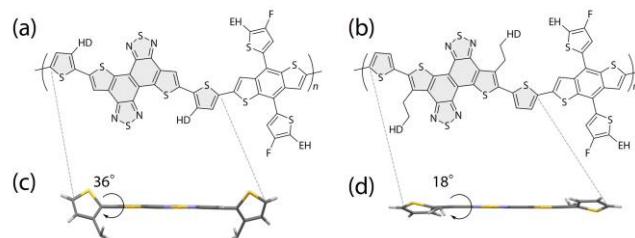


Fig. 1. (a) Chemical structure of **PTNT1-F**. (b) Chemical structure of **PTNT3-F**. Side views of single crystal structures of model compound for (c) **PTNT1-F** and (d) **PTNT3-F**, respectively.

ベンゾビスチアゾールを基盤とした新規拡張 π 骨格と それを有する半導体ポリマーの開発

Development of semiconducting polymers incorporating novel π -extended building units
based on benzo[1,2-*d*:4,3-*d'*]bisthiazole for organic photovoltaics

広大院先進理工 [○](M1) 富田 真由, (M2) 岩崎 洋人, (D3) 山中 滉大, 三木江 翼, 尾坂 格

Hiroshima Univ., [○]Mayu Tomita, Hiroto Iwasaki, Kodai Yamanaka, Tsubasa Mikie, Itaru Osaka

E-mail: iosaka@hiroshima-u.ac.jp

【緒言】

有機薄膜太陽電池 (OPV) のエネルギー変換効率 (PCE) 向上に向けて、半導体ポリマーの開発は重要である。これまでに当研究室では、チアゾールの電子欠損性や隣接するチオフェンとの非結合性相互作用などに着目し、含チアゾール縮環骨格を有する半導体ポリマーを開発してきた。特に、最近開発された骨格であるチエノベンゾビスチアゾールを有する半導体ポリマー (PTBTz2 および PTBTzE : Figure 1a) は、当該骨格に可溶性置換基が導入可能であることから、高い溶解性と共平面性を両立し、16~17%の高い PCE を示す[1]。そこで本研究では、新たな含チアゾール縮環骨格として、さらに π 電子系が拡張され、非対称性な構造を有する *i*-TNTz および TTBTz (Figure 1c, d) と、これらの骨格を主鎖に有する四種類のポリマー (P1、P1E、P2、P2E) を合成した。非対称に π 拡張することにより、高い溶解性を維持しつつ、主鎖間の相互作用が強まることを期待した。

【結果】

P1E、P2、P2E は 比較的高い溶解性を示した一方、P1 は非常に低い溶解性を示した。また、TTBTz を有する P2 や P2E は *i*-TNTz を有する P1E に比べて高い共平面性を保持していたが、主鎖間の相互作用については、P1E が P2 や P2E に比べて優れていることが分かった。P1E、P2、P2E と代表的なアクセプター材料である L8-BO を組み合わせた OPV を作製したところ、ポリマーの深い HOMO 準位に由来し、いずれの素子も高い V_{oc} を示した。また、ポリマー主鎖内の共平面性が高い P2 および P2E は、P1E に比べて J_{sc} および FF が顕著に高い値を示した。

【参考文献】

[1] N. Nakao, *et al.*, *Adv. Sci.* **2023**, *10*, 2205682.

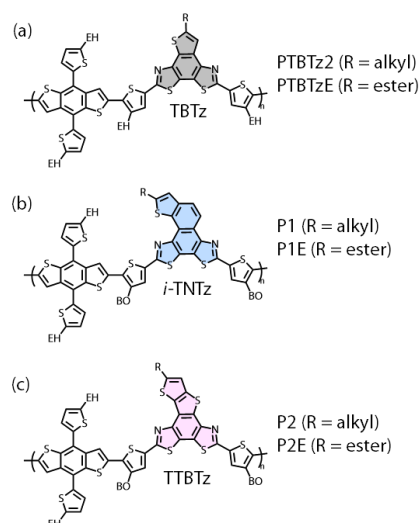


Figure 1. Chemical structures of the semiconducting polymers based on thiazole-containing fused rings.

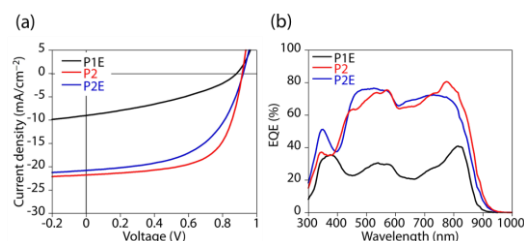


Figure 2. (a) Current density–voltage curves and (b) EQE spectra of polymer:L8-BO devices.

Rapid Densification of Polysilazane Coated Films Achieving Record-High Moisture Barrier Performance Using High-Power VUV Irradiation

INOEL, Yamagata Univ., °He Sun, Luyang Song, Yoshiyuki Suzuri*

E-mail: sunhepeter@yz.yamagata-u.ac.jp, suzuri@yz.yamagata-u.ac.jp

Organic electronics (perovskite solar cells, organic solar cells and organic light emitting diodes) are attracting significant attention due to their flexibility, printability, low cost, and high efficiency. For these products to be viable in the market, they must offer not only high efficiency and low cost but also long lifetimes.[1] However, the materials used in organic electronic devices are often unstable in the presence of oxygen, especially or in the presence of water vapor. Therefore, developing high-performance moisture barrier films is crucial for the longevity of flexible electronic devices. Our group has successfully developed a world-class PHPS-based barrier film, as demonstrated by Sasaki et al.[2] By employing VUV light (172 nm) irradiation, a dense SiNx (PDSN) layer can be obtained and used as a moisture barrier layer. However, this process has only been applied using low-power lamps (20 or 85 mW cm⁻²), which require long irradiation times, limiting its industrial applicability. This study investigates the effects of varying VUV light intensities from 103 to 309 mW cm⁻² on the densification process and subsequent WVTR performance of PHPS-coated films.

The refractive index, which correlates with film density, increased with higher VUV light intensity. Films irradiated at 309 mW cm⁻² displayed a higher refractive index in the surface layer compared to those treated at lower intensities. At a low intensity of 103 mW cm⁻², PHPS films exhibited moderate densification with reduced WVTR values, indicating some improvement in barrier performance. However, at a high intensity of 309 mW cm⁻², the films underwent rapid and significant densification. We achieved record-low WVTR values of 1.6x10⁻⁵ g m⁻² day⁻¹ at 6 J cm⁻² in 19.4 seconds per layer. Where at only 3 J cm⁻², 3.8x10⁻⁵ g m⁻² day⁻¹ was maintained and prepared in only 9.7 seconds. This rapid densification is attributed to the accelerated rearrangement of Si-N bonds, drastically reducing free volume within the film and leading to a highly effective moisture barrier. This work demonstrates the importance of optimizing VUV irradiation intensity to achieve superior barrier performance. It gives way for efficient large-scale production of high-performance barrier films, essential for the advancement of flexible electronic devices and next-generation solar cells.

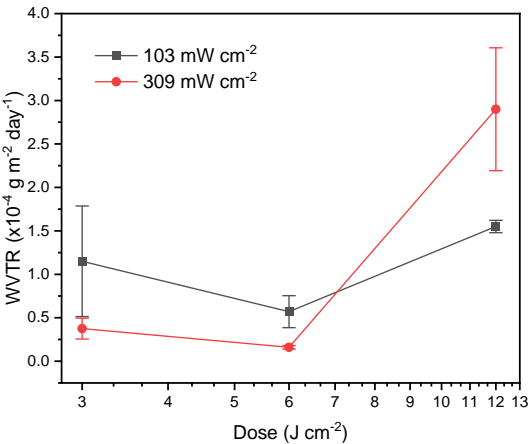


Figure 1. Summarized average WVTR values at different dosing times and VUV light intensities.

[1] G. Dennler, et al, *Thin Solid Films* 2006, 511–512, 349–353.
[2] T. Sasaki, et al, *Advanced Materials Interfaces* 2022, 9, 2201517.

π 共役系高分子を正孔輸送材料に用いたペロブスカイト太陽電池の作製 (IV) ー共重合比の影響ー



Fabrication of Perovskite Solar Cells using π -Conjugated Polymer as Hole Transporting Materials (IV) -Effect of Copolymerization Ratio-

上智大理工¹ ^{○(M2C)}指田 結衣¹, 藤田 正博¹, 陸川 正博¹, 竹岡 裕子¹

Sophia Univ.¹, ^{○(M2C)}Yui Sashida¹, Masahiro Yoshizawa-Fujita¹,

Masahiro Rikukawa¹, Yuko Takeoka¹

E-mail: y-tabuch@sophia.ac.jp

【目的】ペロブスカイト太陽電池(PSC)の正孔輸送材料(HTM)として Spiro-OMeTAD が主に用いられるが、添加するドーパントの吸湿性に起因する耐久性の低さが問題となっている。これまでの研究では、代替材料として poly(3-hexylthiophene)(P3HT)を HTM に用いて評価を行った。本研究では正孔輸送性の向上を目的として、スルホ基を側鎖末端に有し、共重合比の異なる二種類の自己ドーブ型の共役系ポリマーSHT_mHT_n(図 1)を HTM に用いて評価を行った。

【実験】(1) SHT_mHT_nのエネルギー準位の評価 触媒移動型縮合重合法により得られた $m:n=34:33$, $56:14$ の SHT_mHT_nを用いた。CV 測定により、各 SHT_mHT_nの最高被占軌道(HOMO)を算出した。

(2) HTM に SHT_mHT_nを用いた PSC の作製と評価 Methylammonium hydroiodide と lead iodide を *N,N*-dimethyl formamide /dimethyl sulfoxide 混合溶媒(v/v 9 : 1)に 70 °C で溶解し、前駆体溶液を調製した。FTO 基板に酸化チタン緻密層と多孔質層を積層した。前駆体溶液を用い、anti-solvent 法で MAPbI₃ 薄膜を作製した。この上に SHT_mHT_nの chlorobenzene 溶液をスピコート後、Au を蒸着し、PSC を作製した。発電特性をソーラーシミュレーターにより AM1.5G で評価した。

【結果と考察】 SHT_mHT_n の CV 測定の結果を図 2 に示す。SHT₃₄HT₃₃、SHT₅₆HT₁₄の E_{HOMO} はそれぞれ、 -5.30 , -5.20 eV と算出された。SHT₅₆HT₁₄と比較して SHT₃₄HT₃₃の HOMO は MAPbI₃ ペロブスカイト層のバンド下端(-5.40 eV)に近く、HTM として適切なエネルギー準位を有することが分かった。SHT₃₄HT₃₃を HTM に、MAPbI₃を光吸収材料に用いて作製した PSC の発電測定を行った。最高発電効率は 20.4%が得られた。これは P3HT を用いたとき(12.8%)よりも高く、自己ドーブによる正孔輸送能の向上が示唆された。SHT₃₄HT₃₃を用いた PSC は 200 日以上 of 耐久性を示した。

【謝辞】本研究は、JST-戦略的創造研究推進事業 先端的カーボンニュートラル技術開発(ALCA-Next) JPMJAN23B2 の支援を受けたものです。

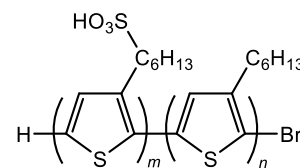


Figure 1. Structure of SHT_mHT_n.

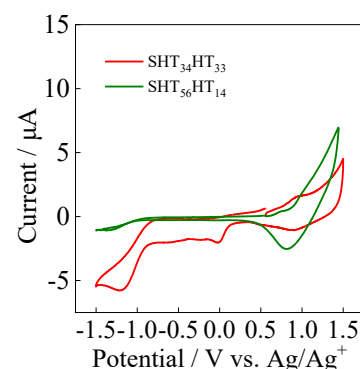


Figure 2. Cyclic voltammograms of SHT_mHT_n.

深層学習によるペロブスカイト太陽電池に用いる新規正孔輸送材料の探索

Exploring Novel Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells by Deep Learning method

九大総理工¹ [○](M2) 関口 尚夢¹, 飯久保 智¹

Kyushu Univ.¹, [○]Naomu Sekiguchi¹, Satoshi Iikubo¹

E-mail: sekiguchi.naomu.936@s.kyushu-u.ac.jp

【緒言】逆型構造のペロブスカイト太陽電池において、Magomedov, Albrecht, Getautis らのグループはホスホン酸基を有する単分子膜が正孔輸送材料として有効であることを報告した^[1]。その後さまざまなアンカーを持つ単分子が正孔輸送材料として用いられており、現在では発電効率は 25.8%以上^[2]となり安定性も向上している。我々はこれらの有機分子をより効率的に探索するための手法開発を行なっている。今回は深層学習による HOMO/LUMO 準位の予測を行い、学習モデルを報告されている正孔輸送材料に適用し妥当性の議論を行った。またこの結果に基づいて、アンカー基と芳香環を有するメイン骨格を結合した有機分子の HOMO/LUMO 準位の予測を行う、一連の有機分子の探索手法について報告を行う。

【計算方法】分子構造を文字列で表現した SMILES 文字列を入力とする SMILES-2vec^[3]を用い、学習データには Nakata らの B3LYP/6-31G(d)レベルで行われた DFT 計算の結果^[4]を使用した。

【結果・考察】Nakata らの有機分子の DFT 計算結果 28 万分子以上を教師データとし、SMILES2vec を用いて HOMO 準位を予測した結果、9 万分子以上の検証データにおいて $R^2 : 0.86$ 、MAE : 0.19、LUMO 準位に関しても $R^2 : 0.90$ 、MAE : 0.20 と同様の値を示した。この予測モデルは報告されているグラフニューラルネットワークの予測モデル^[5]と比べ MAE は 0.06-0.08eV ほど高いが良い精度が得られていると考えている。得られた予測モデルを既存の正孔輸送材料に適用した結果が表 1 である。報告されている HOMO 準位の計算値^{[6]-[8]}と良い一致を示していることがわかる。この深層学習モデルを利用して芳香環を有する主骨格とアンカー基をランダムに結合した有機分子を作成し、ペロブスカイトの準位と比較して HOMO 準位が -6 eV 以上かつ LUMO 準位が -4.0 eV 以上となる有機分子を探索した結果多数の候補が得られ、その中には既に使用されている正孔輸送有機分子も見つかった (図 1)。この一連のスクリーニングモデルは正孔輸送材料の探索に有効であると考える。

Table1. Predicted HOMO Levels of Hole Transport Materials

SAM	Calculate HOMO(eV)	Predict HOMO(eV)
Br-2PACz	-6.10	-6.36
MeO-2PACz	-5.32	-5.23
2PACz	-5.60	-5.67
Br-2EPT	-5.56	-5.59
4PACz	-5.61	-5.62
CbzPh	-5.49	-5.44
CbzNaph	-5.35	-5.63
CbzBT	-5.54	-5.68

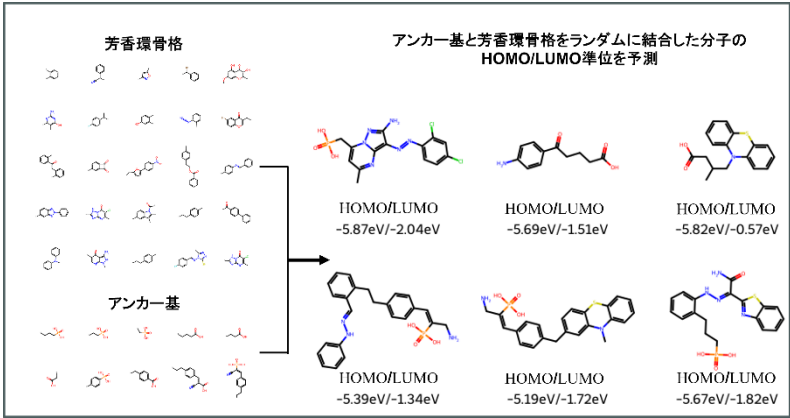


Fig1. Schematic of the Creation and Screening of Organic Molecules with Anchor Groups and Aromatic Rings

【参考文献】 [1] A. Magomedov, S. Albrecht, V. Getautis *et al.* Adv. Energy Mater., 8, 1801892 (2018). [2] Q. Tan, Z. He *et al.* Nature., 620, 545 (2023) [3] G. B. Goh *et al.* arXiv., 1712.02034 (2017) [4] M. Nakata, T. Shimazaki. J. Chem. Inf. Model., 57, 1300 (2017) [5] J. Y. Choi *et al.* J. Cheminformatics., 14, Article number 70 (2022) [6] Y. Lin, A. Magomedov *et al.* ChemSusChem., 14, 3569 (2021) [7] A. Al-Ashouri, S. Albrecht *et al.* Energy Environ. Sci., 12, 3356 (2019) [8] A. Ullah, S. Hong *et al.* Adv. Funct., 32, 2208793 (2022)

フラーレン誘導体を界面修飾に用いたスズ鉛ペロブスカイト太陽電池における電荷移動の電子スピン共鳴による直接観測

Direct Observation of Charge Transfer in Tin-Lead Perovskite Solar Cells using Fullerene Derivatives as Interface Modifiers by Electron Spin Resonance

筑波大院数物¹, 筑波大量子スピン研², 京大化研³, 筑波大エネ物質科学セ⁴ ○金子 慎太郎¹,
山口 世力^{1,2}, 佐藤 睦¹, チョン ミンアン³, 中村 智也³, 若宮 淳志³, 丸本 一弘^{1,2,4}
Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, IQSST, Univ. Tsukuba², Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.³, TREMS,
Univ. Tsukuba⁴, °Shintaro Kaneko¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Atsushi Sato¹, Minh Anh Truong³,
Tomoya Nakamura³ Atsushi Wakamiya³, Kazuhiro Marumoto^{1,2,4}
E-mail: s2420345@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】スズ鉛ペロブスカイト太陽電池の変換効率は飛躍的な成長を遂げている一方で、シリコン系太陽電池や鉛ペロブスカイト太陽電池のそれと比較してまだ低く、加えて安定性の面で大きく劣っている。エネルギー変換効率と安定性の向上を阻む要因のひとつとして、Sn(II)からSn(IV)への容易な酸化が挙げられる。近年、ペロブスカイト層と電子輸送層の間の界面修飾層としてC₆₀ピロリジントリス酸 (CPTA) とピペラジン (PP) を用いることで、開放電圧および安定性が向上することが報告されている^[1]。本研究では電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いることで、積層膜および太陽電池素子の電荷移動を観測し、素子の動作機構や劣化機構を微視的な視点から研究した。

【実験】Fig.1.a.b に使用した PP および CPTA の化学構造式を示す。太陽電池素子の作製は、ITO 基板上に PEDOT:PSS、Cs_{0.1}FA_{0.6}MA_{0.3}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I₃ をスピコート法により製膜した後、C₆₀、BCP、Ag を真空蒸着法により成膜することで太陽電池素子 (Fig.1.c) を作製した^[1]。積層膜試料も太陽電池素子と同様に作製した。作製した積層膜および太陽電池素子を窒素雰囲気下で ESR 試料管に封止した後、暗状態及び疑似太陽光照射下で ESR 測定を行った。

【結果】暗状態で測定した PEDOT:PSS 単膜、PEDOT:PSS/ペロブスカイト積層膜、および PEDOT:PSS/ペロブスカイト/界面修飾層 (PP、CPTA、PP:CPTA) の ESR 信号を Fig. 2 に示す。観測された ESR 信号の *g* 値から、信号は PEDOT:PSS 中の正孔由来であると同定された。また、PEDOT:PSS にペロブスカイトを積層させることで ESR 信号強度が減少した。これはペロブスカイト層から PEDOT:PSS へ電子が移動し、PEDOT:PSS のホールを補償したためであると考えられる。さらに界面修飾層に PP および PP:CPTA を導入することで、ESR 信号強度が増加し、線幅が狭くなった。当日は、これらの結果の詳細な議論に加えて、積層膜の光照射下での ESR 信号および太陽電池素子の結果についても議論する。

参考文献 : [1] Hu, S. *et al.*, *Adv. Mater.* **35**, 8103 (2023).

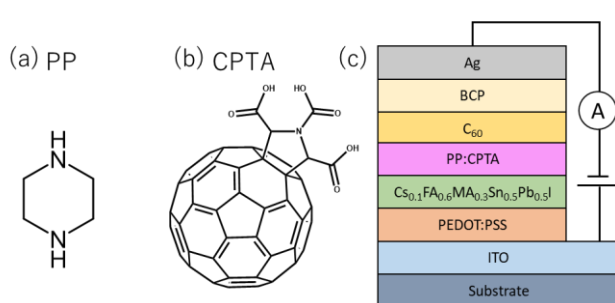


Fig. 1. Chemical structures of (a) PP and (b) CPTA. (c) Structure of tin-lead perovskite solar cells used for this study

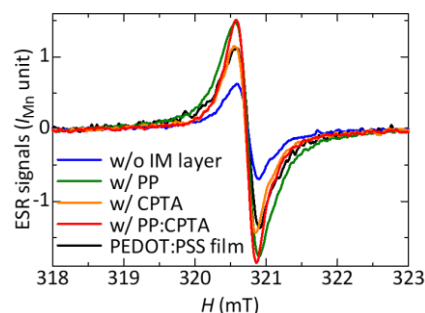


Fig. 2. ESR spectra of the PEDOT:PSS/perovskite stack and the PEDOT:PSS/perovskite/interface modification (IM) layer (PP, CPTA, PP:CPTA) stacks. The ESR spectrum of the single-layered treated PEDOT:PSS film is also shown

CsPbBr₃/CsSnBr₃/CsPbBr₃ ダブルヘテロ構造の単結晶マイカ基板上の真空共蒸着

Vapor co-deposition of double heterostructure CsPbBr₃/CsSnBr₃/CsPbBr₃ on mica substrate

○(M1) 楊 野牧¹, 豊田 祥平¹, 劉 子豪¹, 五月女 真人², 近藤 高志^{1,2}

東大工 (School of Eng., Univ. of Tokyo)¹, 東大先端研 (RCAST, Univ. of Tokyo)²

○Yemu Yang¹, Shohei Toyota¹, Zihao Liu¹, Masato Sotome², Takashi Kondo^{1,2}

E-mail: yang@castle.t.u-tokyo.ac.jp

Recently, metal halide perovskites (MHPs) have attracted much attention as materials for optoelectronic devices in view of their high bandgap tunability and long carrier lifetime. Type-I multiple quantum wells with CsPbBr₃ and organic semiconductor TPBi have been reported [1]. However, double heterostructures of MHPs have seldom been studied because of the ion migration and the difficulty in the solution fabrication processes. Previously, we have reported Type-I double heterostructure CsPbBr₃/CsSnBr₃/CsPbBr₃ on glass substrates with negligible spontaneous alloying [2]. However, the growth on glass with relatively low substrate temperatures resulted in island-like polycrystalline thin films for the first layer, making the fabrication of double heterostructures with aligned orientations and flat interfaces difficult.

Muscovite mica has been reported to support oriented growth of CsPbBr₃ [3]. In this work, we sought to employ newly cleaved mica as substrates for the growth of perovskite heterostructures to facilitate the formation of epitaxial heterostructures with flat interfaces. The first 200-nm-thick CsPbBr₃ layer was grown at a substrate temperature of 400°C. The resulting thin film exhibited a flat surface with RMS ~ 15 nm within a single grain (Figure 1(a)). The intermediate CsSnBr₃ layer (100 nm) also showed some grains with seperated films. The AFM image of the sample with the third CsPbBr₃ layer (200 nm) showed the formation of multiple islands. In the presentation, the dependence of the surface morphology on the substrate temperatures, growth rates, and film thicknesses will be discussed.

- [1] K. J. Lee, B. Turedi, L. Sinatra, A. A. Zhumekenov, P. Maity, I. Dursun, R. Naphade, N. Merdad, A. Alsalloum, S. Oh, N. Wehbe, M.N. Hedhili, C.H. Kang, R.C. Subedi, N. Cho, J.S. Kim, B.S. Ooi, O.F. Mohammed, and O. M. Bakr, Nano Lett. **19**, 3535 (2019).
- [2] 豊田 祥平, 劉 子豪, 楊 野牧, 五月女 真人, 松下 智紀, 近藤 高志, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 24p-22C-9 (2024).
- [3] Y. Wang, C. Jia, Z. Fan, Z. Lin, S.-J. Lee, T. L. Atallah, J. R. Caram, Y. Huang, and X. Duan, Nano Lett. **21**, 1454 (2021).

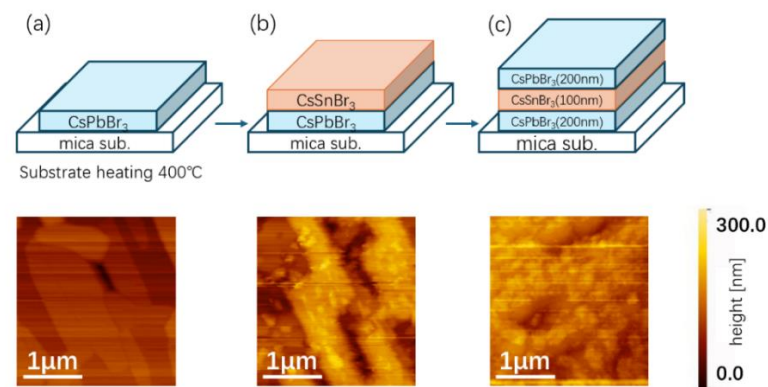


Fig.1.AFM images of (a) CsPbBr₃, (b) CsPbBr₃/CsSnBr₃, (c) CsPbBr₃/CsSnBr₃/CsPbBr₃ on mica substrate.

第一原理計算を用いた材料インフォマティクスにおける ペロブスカイト太陽電池の炭素系材料の検討

Investigation of Carbon-based Materials for Perovskite Solar Cells Using First-principles Calculations
and Materials Informatics

東工大物質理工¹ ○(M2) 前田 佳亮¹, (D) Ruicheng Li¹, 亀田 恵佑¹,

Sergei Manzhos¹, 伊原 学¹

Tokyo Tech.¹, [○]Keisuke Maeda¹, Ruicheng Li¹, Keisuke Kameda¹, Sergei Manzhos¹, Manabu Ihara¹

E-mail: manzhos.s.aa@m.titech.ac.jp (S.M.), mihara@chemeng.titech.ac.jp (M.I.)

ペロブスカイト太陽電池 (PSC) は 2012 年にエネルギー変換効率 (PCE) が 10%を超えて以来、国際的に研究が進展し、現在では 26.1%に達している。しかし、PSC の商業化において、正孔輸送材料 (HTM) に添加される吸湿性のドーパントによる水分や電極を構成する貴金属粒子がペロブスカイト層を容易に劣化させてしまうことによるデバイスの安定性の低さが課題となっている。そこでこれらの代替となる優れた電子特性を有する電荷輸送材料の開発が必要とされている。

電荷輸送材料の開発において、炭素ベースの材料である多環芳香族炭化水素 (PAHs) が注目されている。これらは、フレキシブルな材料であり、分子サイズや構造を変化させることで、バンドアライメントや電荷輸送能といった電子特性を調整することも可能である。しかし、PAHs の分子構造と電子特性の関連メカニズムは明らかにされておらず、未だ炭素系材料の設計における十分な指針は得られていない。

そこで本研究では、インフォマティクスの種々の PAHs の電子特性を探索するために、任意の大きさの四角形のグラフェンシートから、ランダムにシート辺の炭素原子を削除することで、炭素数 10~98 までの様々なサイズ及び構造を有する PAHs を自動生成した。これにより生成された 200 分子以上の PAHs を対象に密度汎関数理論 (DFT) 計算を行い、有機半導体デバイス性能と関係する重要な電子物性である Reorganization energy 及び HOMO/LUMO の Bandgap に注目し、相関関係を明らかにした (Fig.1)。Fig.1 から、PAHs の Reorganization energy と Bandgap には正の相

関関係があることが分かった。しかし、この線形関係から外れている分子群も存在しており、電荷輸送能が優れているとされる Reorganization energy の低い PAHs でありながら、広い Bandgap をもつ分子が存在する可能性が示唆された。そこで、これらの電子特性と PAHs の分子構造との関連を検討し、高い電荷輸送能と各種有機半導体デバイスへの適用時における Bandgap の高い調整力を実現するための炭素材料の設計指針の検討を行った。さらに得られた様々な PAHs の中から、PSC の HTM に適した電子特性を示す PAHs に注目し、様々な官能基の付加位置や付加数を検討することで HTM 性能をさらに向上させた PAHs を作成及び単一分子から固体状態までのスケールで新規 HTM 材料モデルを構築した。これにより官能基が PAHs の電子特性に及ぼす影響の解明と固体状態を考慮したペロブスカイト太陽電池の新規 HTM 材料の探索を行った。

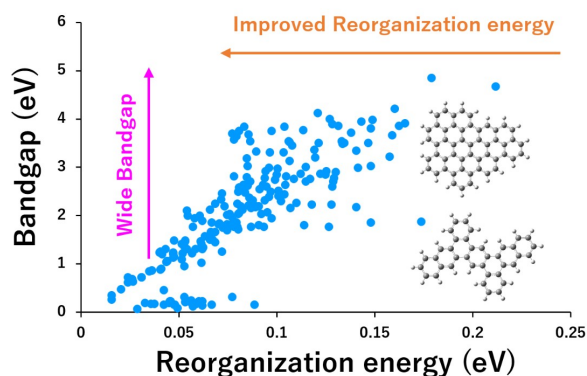


Fig1. The distribution of reorganization energy and bandgap values of randomly generated PAHs with 10~98 carbon atoms (with example structures shown in the insert)

Computational Study of Optoelectronic Properties of Hexagonal Nanowire Based Perovskite Solar Cell

Bangladesh University of Engineering and Technology^{1, °} Kawshik Nath¹, Ahmed Zubair¹
E-mail: 0423062366@eee.buet.ac.bd, ahmedzubair.buet@gmail.com

Nanowire based solar cells have recently attracted the attention of researchers for minimizing the reflection loss, increasing the absorption by optical confinement, and improved carrier collection efficiency in the axial direction because of shorter carrier diffusion lengths. Vertically stacked nanostructures are promising candidates for photovoltaic applications to achieve aforementioned advantages. In this work, we investigated the optical and electrical characteristics of the vertically aligned hexagonal nanowire (HNW) based inverted (n-i-p) methyl ammonium lead iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) perovskite solar cells where for improving incident light absorption with a thickness of $1.95\text{ }\mu\text{m}$. The reason behind choosing the HNW shape is that it provides efficient light trapping by multiple internal reflections due to its higher degree of symmetry and increment of optical path length. It showed good electrical characteristics such as reducing the recombination loss between interfacing layers [1]. ITO was used as the transparent conducting oxide layer with a thickness of 100 nm. ITO was used in solar cell due to their higher conductivity and higher transparency in the visible range of solar spectrum. Titanium dioxide (TiO_2) was used as electron transport layer due to its better stability, high transparency with a thickness of 100 nm [2]. Spiro-OmeTAD was used as hole transport material with a thickness of 100 nm. due to its high hole mobility which facilitate the carrier extraction process. Aluminum (Al) was used as back contact with a thickness of 100 nm. The proposed solar cell structure is shown in Fig.1(a).

Optical and electrical simulations were conducted by varying the diameter of nanowire by solving the Maxwell's and Poisson's equations in 3D space, using the Ansys Lumerical software. During the geometrical optimization, we studied the effect of the absorption, or the largest photon generated current by changing filling ratio ($\text{FR}=\text{D}/\text{P}$), where D is the diameter of the HNW and P is the period of the structure. For a fixed diameter, we varied the filling ratio by changing the period of the structure and found maximum photon generated current was produced when $\text{FR} = 1$. Afterward we searched for what diameter of the nanowire the maximum current, fixed the $\text{FR}=1$. We varied the diameter and revealed that the maximum photon generated current was produced when the diameter was 520 nm. This is due to enhanced absorption throughout the whole wavelength range for the strong resonant coupling [3].

All the optical simulations were performed using Solar AM 1.5G spectrum. The generation rate profile of the optimized nanostructure is transferred into the Lumerical's Device Charge Solver for investigating the electrical analysis of the solar cell electrical parameters. Fig. 1(b) indicates an increase in carrier generation with an increasing wavelength. Fig.1(c) depicts the E field profile which implies the high concentration of the E -field at certain regions can be due to the Mie-scattering in the HNW structure [3]. Strongly confined E-field was responsible for large carrier generation at the corresponding wavelength regime. Fig.1(d) demonstrates the maximum absorbed power at that wavelength regime due to cavity resonant modes.

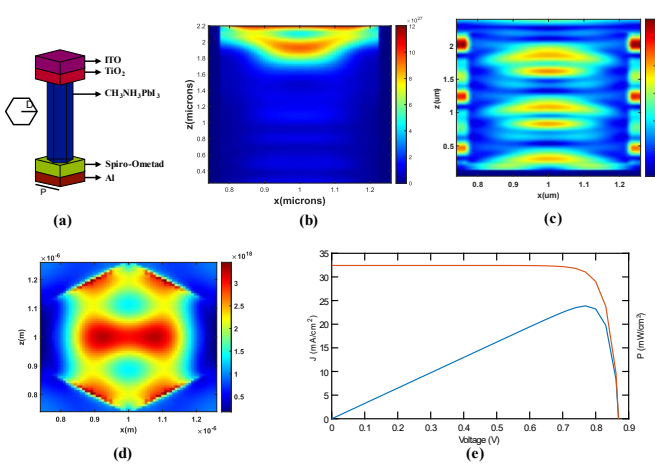


Fig. 1. (a) Unit cell of the designed structure. (b) Generation rate for the optimized structure at 750 nm wavelength. (c) E- field profile of the optimized structure at same wavelength. (d) Absorbed power for the same wavelength regime. (e) J-V (red) and P-V (blue) curves for the proposed structure.

From the analysis, the maximum photon generated current was found to be $33.54\text{ mA}/\text{cm}^2$ for diameter 520 nm which produced an efficiency of 23.88%. Our proposed HNW based perovskite solar cell will pave the way to fabricate a high-efficiency structure engineered solar cells.

Table 1. Comparative performance analysis

$J_{sc}\text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$V_{oc}\text{ (V)}$	FF	$\eta\text{ (\%)}$	Ref.
32.431	0.869	0.85	23.88	This work
21.8	1.003	0.88	19.24	[4]
21.5	1.07	0.67	15.4	[5]
27.63	0.89	0.817	20.14	[3]

References:

[1] Agnihotri, Suneet Kumar, et al. "Performance analysis of ITO-free PEDOT: PSS/InP nanowire hybrid solar cell." *Solar Energy* 228 (2021): 418-426.

[2] Bulowski, Wojciech, et al. "Optimization of the ETL titanium dioxide layer for inorganic perovskite solar cells." *Journal of Materials Science* 59.17 (2024): 7283-7298.

[3] Agnihotri, Suneet Kumar, D. V. Prashant, and D. P. Samajdar. "A modified hexagonal pyramidal InP nanowire solar cell structure for efficiency improvement: geometrical optimisation and device analysis." *Solar Energy* 237 (2022): 293-300.

[4] Tabrizi, Afsaneh Asgariyan, et al. "Enhancement of absorption and effectiveness of a perovskite thin-film solar cell embedded with gold nanospheres." *Plasmonics* 16.3 (2021): 747-760.

[5] Liu, Mingzhen, Michael B. Johnston, and Henry J. Snaith. "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition." *Nature* 501.7467 (2013): 395-398.

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[20p-C302-1~11] 12.5 有機・ハイブリッド太陽電池

[20p-C302-1]

第一原理計算とその場X線観察による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ の高圧相探索○中原 健太¹、唐 永鵬¹、王 青¹、飯尾 友貴²、松下 正史²、齋藤 寛之³、飯久保 智¹ (1.九大、2.愛媛大、3.量研)

[20p-C302-2]

ハロゲン混合ペロブスカイトの結晶化過程に注目した品質支配因子

○西久保 綾佑^{1,2}、Park Yieon¹、佐伯 昭紀^{1,2} (1.阪大院工、2.阪大 ICS-OTRI)

[20p-C302-3]

Cu-Bi-Sb-I 系光電変換材料とその高品質成膜プロセスの探索

○(M1)坂上 大地¹、西久保 綾佑^{1,2}、石割 文崇^{1,2}、佐伯 昭紀^{1,2} (1.阪大院工、2.ICS-OTRI)

[20p-C302-4]

ペロブスカイト太陽電池材料のレーザー分子線堆積における製膜条件と物性との相関

深野 創太¹、佐藤 知正¹、○松木 伸行¹ (1.神奈川大)

[20p-C302-5]

共蒸着および溶液プロセスの併用によるハイブリッド2段階法で形成したペロブスカイト膜の光学特性及び太陽電池特性

○西本 侑真¹、高久 輝¹、奥山 豊¹、荒木 祥太²、望月 敏光²、高遠 秀尚²、棚橋 克人²、佐野 健志¹ (1.山形大院有機、2.産総研)

[20p-C302-6]

水溶液を用いたハロゲン化鉛及び錫系ペロブスカイトの作製

○江良 正直¹ (1.佐大理工)

[20p-C302-7]

下地の種類を変化させた $\text{CsBi}_3\text{I}_{10}$ ペロブスカイト薄膜及び太陽電池の作製と評価○水野 晴加¹、加藤 慎也¹、曾我 哲夫¹ (1.名工大院工)

[20p-C302-8]

ペロブスカイトのバーコート製膜過程におけるメニスカス形状と溶液流の関係性

○三宅 紹心¹、藤井 彰彦^{1,2}、尾崎 雅則¹ (1.阪大院工、2.大阪工大)

[20p-C302-9]

二段階蒸着法による臭化鉛系ペロブスカイト作製における水分の影響

○江良 正直¹ (1.佐大理工)

[20p-C302-10]

フィルム型ペロブスカイト太陽電池用集電スルーホール断面構造評価

○陶山 直樹¹、百瀬 裕也¹、大川 颯斗¹、井手 翼¹、石川 亮佑¹、小長井 誠¹ (1.都市大総研)

[20p-C302-11]

Optoelectronic Simulation of Plasmonic Star-Shaped Nano Prism Incorporated Perovskite Solar Cell

○(M2)Arpan Sur¹, Ahmed Zubair¹ (1.Bangladesh University of Engineering and Technology)

第一原理計算とその場 X 線観察による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ の高圧相探索 Exploration for high-pressure phase of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ by In-Situ XRD and DFT calculation

九大¹, 愛媛大², 量研³ ○中原 健太¹, 唐 永鵬¹, 王 青¹, 飯尾 友貴²,
松下 正史², 齋藤 寛之³, 飯久保 智¹

Kyushu Univ.¹, Ehime Univ.², QST³, °Kenta Nakahara¹, Yongpeng Tang¹, Qing Wang¹, Tomoki Iio²,
Masafumi Matsushita², Hiroyuki Saito³, Satoshi Iikubo¹

E-mail: nakahara.kenta.193@s.kyushu-u.ac.jp

【緒言】

有機無機ペロブスカイトは次世代太陽電池の光吸収層として注目を集めている一方で、構造不安定性や欠陥による性能低下という課題を有している。我々はこれらの課題について、高圧極限環境下における構造・物性の観点で検討を進めている。近年圧力下での $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{=MA})\text{SnI}_3$ の構造解析^[1]がなされ、高圧下で PhaseII と呼ばれる新たな斜方晶へと構造相転移を示すことが報告されている。本研究では高圧下における MASnI_3 の結晶構造の温度変化に注目し、その場 X 線観察で構造解析を行った。また第一原理計算によって相転移や高圧相回収の可能性を調査した。

【研究方法】

Spring-8 のビームライン BL14B1 において高圧その場 XRD 実験を行った。圧力は 9 GPa まで、温度変化は室温から 418 °C の範囲で測定を行った。第一原理計算は圧力下で構造緩和を行い、エンタルピーの評価から相転移圧力を求めた。

【結果と考察】

その場 X 線回折結果を Fig.1 に示す。Pristine は Tetragonal (P4mm: $a=b=6.223 \text{ \AA}$, $c=6.210 \text{ \AA}$) であり、加圧により一旦アモルファス化^[1]した後に、265 °C 以上で $d \sim 2.85 \text{ \AA}$ 近傍に鋭い新規ピークが 2 つ出現した。9 GPa 418 °C の回折パターンを分析した結果、常圧低温でみられる Orthorhombic I (Pnma: $a=8.503 \text{ \AA}$, $b=9.114 \text{ \AA}$, $c=13.198 \text{ \AA}$) へ構造相転移が生じたと考えられる。また常温常圧へ戻した際には、Orthorhombic I とは異なる Orthorhombic II へ構造相転移が起きており、これは先行研究における PhaseII と類似した構造である。発表では詳細な構造解析の結果について報告する。

[1] X. Lü, Y. Wang, C.C. Stoumpos, Q. Hu, X. Guo, et al., Adv. Mater. 28 (2016) 8663–8668.

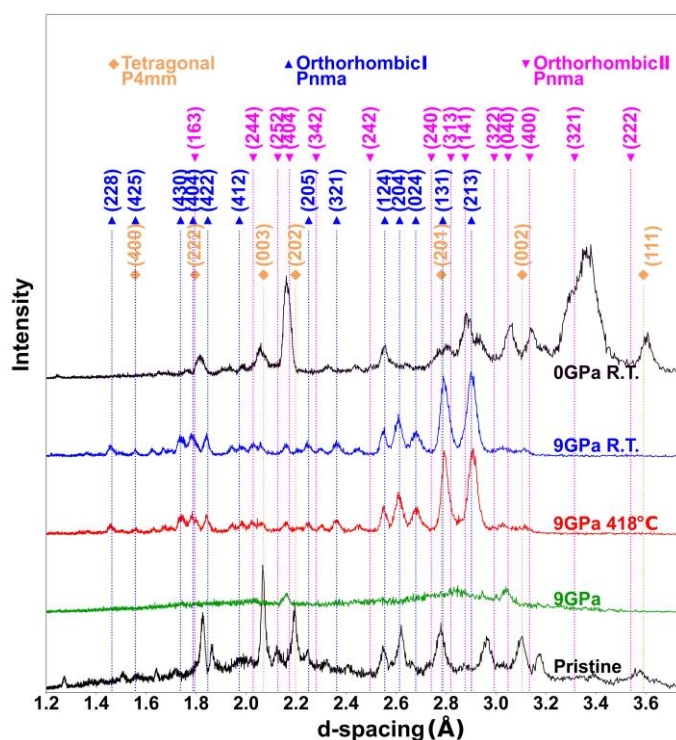


Fig.1 In-Situ X-ray profiles of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$

ハロゲン混合ペロブスカイトの結晶化過程に注目した品質支配因子

Crystallization Dynamics and Film Quality of Mixed-Halide Perovskite

阪大院工¹, 阪大 ICS-OTRI² °西久保 綾佑^{1,2}, Yieon Park¹, 佐伯 昭紀^{1,2}

Osaka Univ.¹, ICS-OTRI², °Ryosuke Nishikubo^{1,2}, Yieon Park¹, Akinori Saeki^{1,2}

E-mail: nishikubo@chem.eng.osaka-u.ac.jp

ペロブスカイト太陽電池の発展は目覚ましく社会実装も近づいている一方で、品質や性能の制御性(あるいは再現性)は長年研究者を悩ませてきた。特に混合ハロゲン系のワイドギャップ(WG)型ペロブスカイトでは、ハロゲン相分離による電圧ロスや粒子サイズが伸びにくいなどの大きな問題がある。^[1] ハライドペロブスカイトの成膜は、塗って加熱するという一見非常に単純かつ短時間のプロセスだが、その中では貧溶媒滴下や乾燥に伴う核生成や成長、欠陥生成、相分離など複雑な過程を経るため、品質制御が簡単ではない。ゆえに、その途中過程の理解を進めることが重要である。^[2] そこで、*in-situ* 分光計測や電子顕微鏡(SEM)画像解析などを駆使し、ハロゲン混合ペロブスカイトの成膜過程のリアルタイム観測および相分離やモルフォロジー評価を行った。

異なる A, X サイト組成や足場材料、添加剤を用いた際の *in-situ* 分光測定およびペロブスカイト膜特性評価を行った。足場材料や組成の違いにより、粒径や発光特性に顕著な違いが表れた。例えば Br 比の増加に伴い粒径変化や発光ピーク分離が現れること、順型構造より逆型構造の方が粒径が小さくなりやすい等である。また *in-situ* 分光測定において、上記の条件の違いに応じて光吸収や発光特性のダイナミクスが大きく変わることも分かった(**Fig. a,b**)。また粒子サイズ等の膜特性との相関も見出している(**Fig. c,d**)。特に、WG ペロブスカイトでは結晶化初期の PL ピークシフトおよびクエンチ

が見られ、相分離の起こりやすさを反映している。また、WG ペロブスカイトは素子駆動中においても相分離による性能低下が問題であるが、無機添加剤による性能低下抑制効果も発見している(**Fig. e,f**)。当日は上記の膜特性と結晶化ダイナミクスに関して詳細な議論を行う。

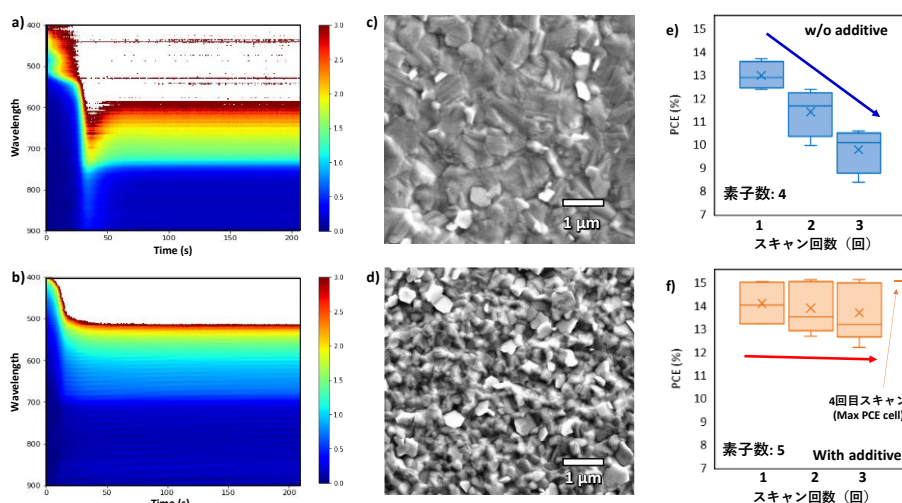


Figure. Time-dependent photo-absorption of **a)** normal and **b)** wide bandgap perovskite during annealing. **c,d)** The corresponding SEM image. PCE of WG-PSCs as a function of measurement repeating time **e)** without and **f)** with additive.

[1] Y. Park, R. Nishikubo, A. Saeki *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2023**, 36, 359.

[2] Miyadera, *et al. Nano Lett.* **2015**, 15, 5630.

Cu-Bi-Sb-I 系光電変換材料とその高品質成膜プロセスの探索

Exploration of Cu-Bi-Sb-I Photovoltaic Materials and Their

High Quality Film Fabrication Process

阪大院工¹, 阪大 ICS-OTRI², °(M1)坂上大地¹, 西久保綾佑^{1,2}, 石割文崇^{1,2}, 佐伯昭紀^{1,2}GSE, Osaka University¹, ICS-OTRI² °Daichi Sakagam¹, Ryosuke Nishikubo^{1,2},Fumitaka Ishiwari^{1,2}, Akinori Saeki^{1,2}

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

Bi/Sb ハライド材料はその低毒性・高安定性・半導体物性により、非鉛太陽電池材料として関心を集めている。しかし、 $\text{Ag}_x(\text{Bi/Sb})_y\text{I}_{x+3y}$, $\text{M}_3(\text{Bi/Sb})_2\text{X}_9$ (M:金属カチオン、X:ハロゲンアニオン) などのさまざまな組成や結晶構造が存在するため、効率的な材料探索は困難である。当研究室ではこれまで、光伝導度(電荷移動度)と電荷寿命をデバイスレスで評価できる時間分解マイクロ波伝導度(TRMC)を利用して、 $\text{M}_x(\text{Bi/Sb})_y\text{I}_{x+3y}$ の M サイトに様々な一価カチオンの光電子物性や太陽電池性能を検討した^[1]。その結果、Cu-Bi-Sb-I は高い光伝導度を示すことが分かったが、その薄膜モルフォロジーは非常に悪く、得られた変換効率(PCE)は1%未満であった。さらに、Mサイトを2種類の金属カチオンとした3~5 元素混合半導体をハイスループット探索するため、TRMC, UV-vis, PL, 光学顕微鏡測定を自動で行うシステムを開発し、576 種類の組成・プロセスから Cs-Bi-Sb-I において 2.3% の PCE を見出した(Fig. 1a)^[2]。しかし、Cu-Bi-Sb-I 系半導体の詳細は検討していなかったため、本研究では自動評価装置を用いて材料および高品質成膜プロセスの開発を試みた。

Cs-Bi-Sb-I 太陽電池探索において重要と判明した TRMC 光伝導度($\Delta\sigma_{\text{max}}$)と光学顕微鏡像の輝度のばらつき(Brightness STD)に注目し^[2]、材料プロセス探索を行った(Fig. 1b)。すなわち、 $\Delta\sigma_{\text{max}}$ が大きく、Brightness STD が小さい薄膜ほど太陽電池とし高性能が期待できる。初期条件で成膜した Cu-Bi-Sb-I 薄膜を SEM-EDX で解析したところ、SEM 像(Fig. 2)にある白い固体が Cu 由来であることが確認された。ハロゲン化銅は析出速度が速いため、相分離などモルフォロジー悪化の原因になると考えた。そこで、これらの結晶化速度の差を抑制するため、本研究では組成比、溶媒(DMSO, DMF)、成膜プロセス(Anti-solvent, Hot-solution など)および添加剤の検討を行った。発表では、高品質化に向けた成膜プロセスと、その薄膜を用いた太陽電池の性能について議論する。

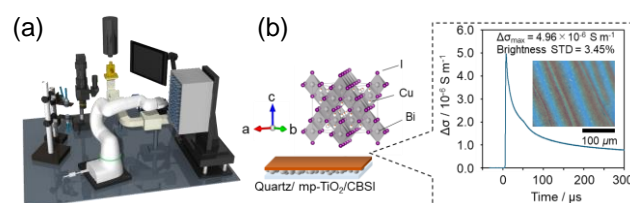


Fig. 2. (a) Automated measurement system (b) Crystal structure of CuBiI_4 , TRMC photoconductivity transient, and optical microscope image.

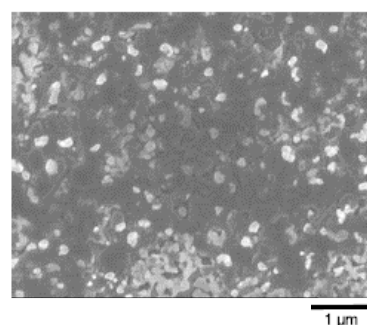


Fig. 2. SEM image of Cu-Bi-Sb-I ($\text{CuI}:\text{BiI}_3:\text{SbI}_3=1:0.5:0.5$).

[1] C. Nishikawa, R. Nishikubo, F. Ishiwari, A. Saeki, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, 5, 6291–6301.

[2] C. Nishikawa, R. Nishikubo, F. Ishiwari, A. Saeki, *JACS Au.*, **2023**, 3, 3194–3203.

ペロブスカイト太陽電池材料のレーザー分子線堆積における 製膜条件と物性との相関

Correlation between Preparation Conditions and the Properties
in Laser Molecular Beam Deposition of Perovskite Solar Cell Materials

神奈川大工, 深野 創太, 佐藤 知正, 〇松木 伸行

Kanagawa Univ., Sota Fukano, Tomomasa Sato, 〇Nobuyuki Matsuki

E-mail: matsuki@kanagawa-u.ac.jp

【はじめに】ハライドペロブスカイト太陽電池 (PSC) は現在, 26%を超える変換効率を達成するまでに発展しており[1], PSC の変換効率が低下しない耐久時間は 2300 時間以上に達している[2]. 鉛フリーのスズ (Sn) をベースにした PSC の変換効率も 14%を超え, さらに向上している[3]. 結晶構造や界面の原子レベルの微細な構造を人為的に制御することで, PSC の様々な物性を向上させる鍵を見出すことができると考えられる. このような観点から, 有機・無機材料を原子レベルで蒸着制御できるレーザー分子線蒸着法 (LMBD) を PSCs 関連材料の開発に応用してきた[4]. 本研究では, 赤外 (IR) または紫外 (UV) レーザーを用いた PCSs 関連材料の連続成膜において製膜条件と物性の相関を調べた.

【実験方法】PCS 関連材料の LMBD は以下のプロセスで行った: 超高真空チャンバー内に設置した合成石英基板上に, 半導体連続赤外レーザー (波長: 808 nm) または Nd:YAG Q-Switch 4 倍波紫外パルスレーザー (波長: 266 nm, 10 Hz) を PbI₂ およびヨウ化メチルアンモニウム (MAI), または CsPbBr₃ 材料ターゲットに照射することにより, 室温~150 °C ハライドペロブスカイト薄膜を形成した. 製膜後, 同薄膜の光学特性, 結晶特性, 電気特性をそれぞれ紫外可視分光法, X 線回折 (XRD), I-V 測定によって評価した.

【実験結果】図 1 は, CsPbBr₃ の LMBD における堆積速度のレーザーパワー密度 P_D 依存性を示している. 堆積速度は P_D の増加とともに約 5 W/cm² で最大となり, その後この値を超えると急激に減少していることがわかる. これは, レーザーアブレーションに伴うイオン衝撃による製膜表面のエッチングによって, 実効蒸着速度の低下が起こっていることを示唆している. 図 2 は膜厚で規格化された CsPbBr₃ (220)X 線回折ピーク強度 (●) および同回

折ピークの半値幅からシェラーの式により求めた結晶子径 (◇) を P_D に対してプロットした結果である. P_D の増加に伴い結晶子径は変化傾向を示さず (220)回折ピーク強度が顕著に増加していることから, 結晶配向が生じていると考えられる.

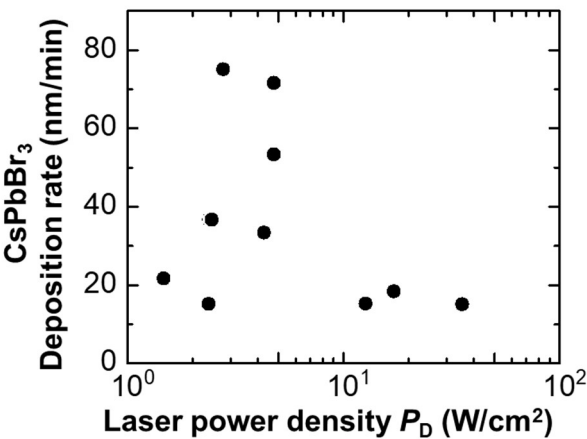


Fig. 1 Deposition rate of CsPbBr₃ plotted as a function of laser power density P_D .

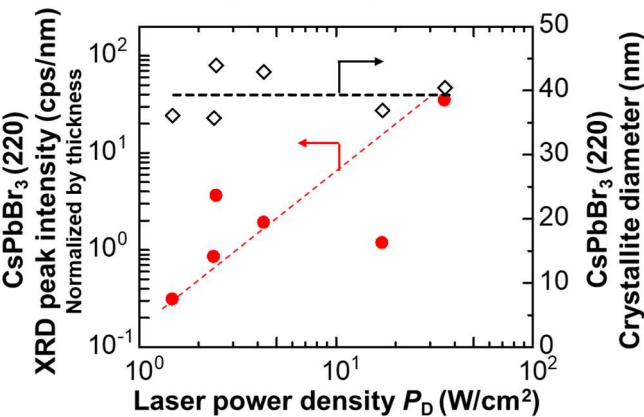


Fig. 2 XRD peak intensity (●) and crystallite diameter (◇) estimated from CsPbBr₃ (220) diffraction peak plotted as a function of laser power density P_D .

[1] H. Chen *et al.*, *Nature* **613**, 676 (2023).
[2] L. Xu *et al.*, *Small* **19**, 2207226 (2023).
[3] J. Zhao *et al.*, *Adv. Ener. Mater.* **13**, 2204233 (2023).
[4] K. Kawashima *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **18**, 307 (2017).

共蒸着及び溶液プロセスの併用によるハイブリッド 2 段階法で形成した
ペロブスカイト膜の光学特性及び太陽電池特性

Optical property and solar cell characteristics of perovskite films formed by a hybrid
two-step method using co-evaporation and solution processes.

山形大院有機¹、産総研²、西本 侑真¹、高久 輝¹、奥山 豊¹、
荒木 祥太²、望月 敏光²、高遠 秀尚²、棚橋 克人²、佐野 健志¹

Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ.,¹, AIST,² °Yuma Nishimoto¹, Hikaru Takaku¹,
Yutaka Okuyama¹, Shota Araki², Toshimitsu Mochizuki², Hidetaka Takato²,
Katsuto Tanahashi², Takeshi Sano¹

E-mail: takeshi.sano@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】ペロブスカイト/シリコンタンデム太陽電池は最大電力変換効率が31.25%を超えることから次世代の高効率な太陽電池として注目を集めている。しかしながら、タンデム型の実現にはシリコンセルとの接合方法やペロブスカイトセルのバンドギャップ制御など多くの技術開発が必要である。従来、塗布法での報告例がほとんどであったが、近年新たに共蒸着と塗布法を併用するプロセスが報告されタンデムセルへの適合可能性が示された^[1]。この製法は共蒸着による無機骨格と有機塩溶液の組成によってバンドギャップを制御することが可能であるが、詳細な報告例は少ない。そこで本研究ではハロゲン化金属材料の共蒸着と有機塩溶液のスピコートを用いたハイブリッド 2 段階法によるペロブスカイト膜の形成技術の開発に取り組み、バンドギャップの制御性やデバイス性能に関する評価を行った。

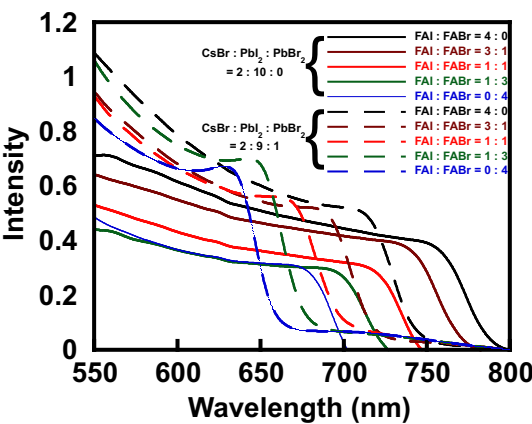


Fig.1 : UV-vis absorption

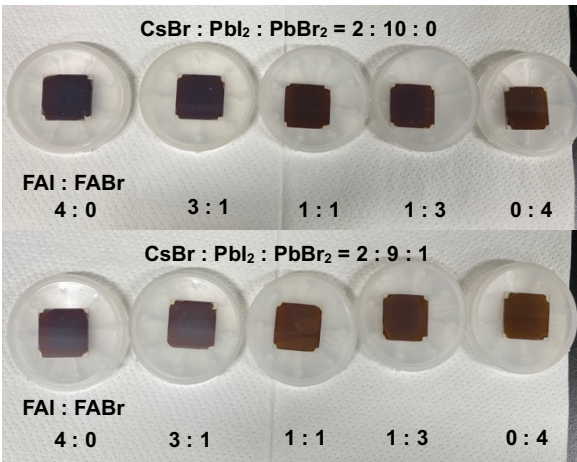


Fig.2 Perovskite Film

【実験方法】最初に真空蒸着機内(10⁻⁶Pa)で CsBr, PbI₂, PbBr₂ を三元蒸着法で共蒸着し、無機骨格の形成を行った。その後、FAI, FABr (FA: ホルムアミジニウム) 及び添加剤として MACl, MASCN (MA:メチルアンモニウム) を混合した有機塩溶液をスピコートし、ホットプレート上でのアニーリング過程を経てペロブスカイト膜の作製を行った。本研究では PbI₂ と PbBr₂ の蒸着レート及び有機塩溶液内の FAI と FABr の比率を調整したものをそれぞれ比較した。XRD 測定による結晶品質の解析、UV-vis 吸収スペクトルによりバンドギャップの評価を行った。

【結果・考察】Tauc-plot よりバンドギャップを計算したところ、1.59eV から 1.90eV までシームレスにバンドギャップを変化させることに成功した。素子評価を行ったところヨウ素比率の増加に伴い Jsc の向上が見られたが、Voc については一定以上の増大が見られず今後、周辺材料を含めたデバイスの最適化が必要である。素子性能の詳細は当日発表する。この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP20015)の結果得られたものです。

【参考文献】 [1] X.Luo *et al.*, *Adv mater.*, **2023**, 35, 2207883.

水溶液を用いたハロゲン化鉛及び錫系ペロブスカイトの作製

Preparation of lead halide and lead tin perovskites by using aqueous solutions

佐大理工 ○江良正直

Saga Univ. Masanao Era

E-mail: era@cc.saga-u.ac.jp

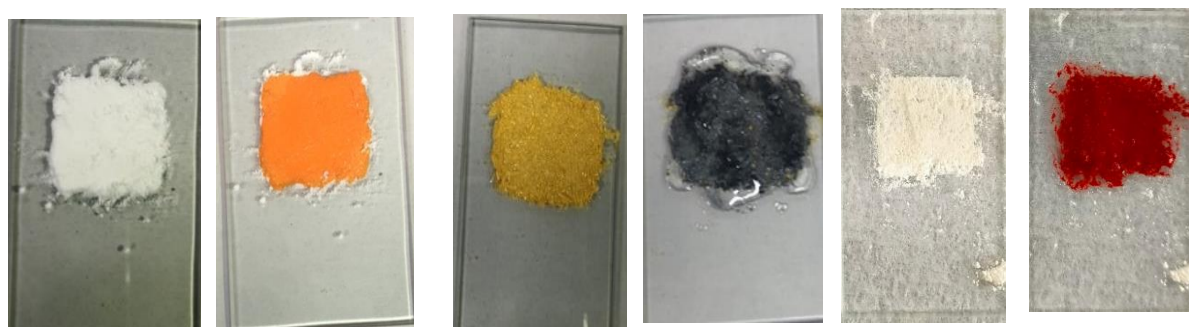
ハロゲン化鉛系やハロゲン化錫系ペロブスカイト(MPbX₃, MSnX₃, M = CH₃NH₃, Cs, CH(NH₂)₂)薄膜を用いた高効率太陽電池の研究が盛んに進められている。一般的な薄膜作製法は、DMF等の極性溶媒を用いたスピコート法など湿式法である。しかしながら、これらの極性溶媒は強い毒性を有するため、その処理は大量生産時に大きな問題となると考えられる。

また、ペロブスカイト太陽電池の耐久性における問題として、水分による劣化が考えられる。これは、水との反応により(CH₃NH₃)₄PbX₆・H₂Oのような水和物が形成するためと考えられる。我々は、この水和反応が平衡反応であり、メチルアミンハロゲン化水素酸塩過剰の場合には劣化が抑制されること、さらに水を溶媒としてハロゲン化鉛系ペロブスカイトが作製可能であることを見出した。¹⁾ 加えて、本手法では水を溶媒としているため、耐水性の高いペロブスカイト試料を作製する手がかりを与えるものと考えている。本発表では、ハロゲン化鉛系及びハロゲン化錫系ペロブスカイトの水溶液による作製法について報告する。

ハロゲン化鉛 PbX₂ 及びハロゲン化錫 SnX₂ の粉末試料に、メチルアミンハロゲン化水素酸塩水溶液（飽和濃度）を滴下することにより、ハロゲン化鉛系及びハロゲン化錫系ペロブスカイトを作製した。ペロブスカイト構造の形成は、肉眼による観察、反射スペクトル及びX線回折により確認した。

図1にハロゲン化鉛系及び臭化錫系ペロブスカイトの場合の水溶液滴下前後の写真を示す。各試料とも水溶液滴下後、色調が大きく変化していることがわかる。この色変化は、臭化錫系ペロブスカイトが形成したことを示している。各ペロブスカイト構造の形成は、反射スペクトル及びX線回折の結果からも確認された。発表では、一連の MPbX₃ 及び MSnX₃ (A : CH₃NH₃, Cs) の水溶液による作製に関する詳細について報告する。

本研究は科学研究費補助金(24K08232)の援助のもとに行われた。



臭化鉛系

ヨウ化鉛系

臭化錫系

図1 メチルアミンハロゲン化水素酸塩水溶液滴下前後の臭化錫粉末試料

1) M. Era and Y. Kariya, “Environmentally friendly synthesis of lead halide perovskites using aqueous solutions.”, Jpn. J. Appl. Phys., 62, 118001 (2023).

下地の種類を変化させた CsBi₃I₁₀ ペロブスカイト薄膜及び 太陽電池の作製と評価 Preparation and evaluation of CsBi₃I₁₀ perovskite thin films and solar cells on different types of films

名工大院工 ○(M2)水野 晴加¹, 加藤 慎也¹, 曾我 哲夫¹

Nagoya Institute of Technology¹

E-mail: clz13173@nitech.jp

1. はじめに

近年、次世代の太陽電池としてペロブスカイト太陽電池が注目を集めている。現在主流であるシリコン太陽電池に比べフレキシブルでありエネルギー変換効率が高いことが大きなメリットであるが、デメリットとして有毒な鉛を使用していることが挙げられる。そこで私は、人体に無害であるビスマス系ペロブスカイトに着目した。しかし、緻密な薄膜が得られにくく、エネルギー変換効率が低下してしまうことが課題とされていることから、本研究では、ペロブスカイト薄膜の下地に着目し、ビスマス系ペロブスカイト薄膜に及ぼす影響を評価した。

2. 実験方法

成膜はスピンコート法にて行った。最初に、ITO およびガラス基板上に c-TiO₂、mp-TiO₂、SAM (MeO-2PACz) を成膜した。その後、CsI:BiI₃=1:3 の組成比である CsBi₃I₁₀ を DMF と DMSO の混合溶媒に溶かし、c-TiO₂、mp-TiO₂、SAM 膜の上に成膜した。評価方法として SEM による表面や断面の観察、UV-Vis による光学特性の評価、Dektak による膜厚の測定、ぬれ性評価、XRD による結晶性の評価を行った。

3. 実験結果

図1に下地を mp-TiO₂、c-TiO₂、SAM としたペロブスカイト薄膜の SEM 像を示す。mp-TiO₂、c-TiO₂については粒径が小さく、表面が比較的滑らかな状態であった。また、SAM については他サンプルに比べて粒径が大きくなり、緻密な薄膜は得られたが、結晶が縦方向に大きく成長していることから表面の粗さが大きくなっていることが確認できた。このように、下地によって結晶の形状や粒径が大きく異なった。

詳細については学会当日に発表する。

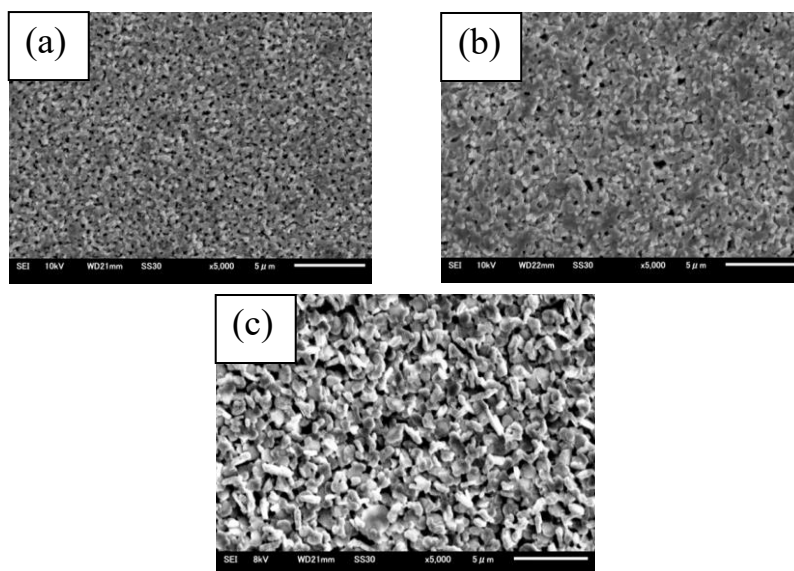


Fig.1 SEM images of CsBi₃I₁₀ (a) mp-TiO₂ base (b) c-TiO₂ base (c) SAM base

ペロブスカイトのバーコート製膜過程におけるメニスカス形状と溶液流の関係性

Relation between Meniscus Shape and Solution Flow in Bar-coating Process for Perovskite

阪大院工¹, 大阪工大² °三宅 紹心¹, 藤井 彰彦^{1,2}, 尾崎 雅則¹

Osaka Univ.¹, OIT², °Shogo Miyake¹, Akihiko Fujii^{1,2}, Masanori Ozaki¹

E-mail: smiyake@opal.eei.eng.osaka-u.ac.jp

【緒言】近年、次世代太陽電池材料として有機無機ハライドペロブスカイトが注目を集めている。我々は大面積製膜への展開が可能なバーコート法をペロブスカイトについて採用してきた^[1] (Fig. 1)。本手法ではコーティングバーと基板間に前駆体溶液のメニスカスが形成され、一軸掃引動作により薄膜成長が起こる。均一な薄膜を作製するには、メニスカスにおける溶液流の理解が不可欠である。本研究ではメニスカスの形状観察とメニスカス端近傍における溶液流の解析を行い、薄膜形成との関係性を検討した。

【実験】Dimethyl sulfoxide を溶媒とし、濃度 1.3 M の $\text{CS}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ (以下, CMF) 前駆体溶液を調製した。バーコート法による製膜では、掃引速度を 0.017–50 mm/s, 基板温度を 100–150 °C に設定した。メニスカス形状の観察は、長焦点高性能ズームレンズを組み込んだ観察システムを用いて行った。

【結果と考察】塗布製膜過程におけるメニスカス形状の基板温度(T_{sub})に対する変化を調べた。 T_{sub} の上昇に伴ってメニスカス端における基板との接触角が減少することがわかった。さらに Navier-Stokes 方程式を用いた解析により^[2], メニスカス形状の変化に伴ってメニスカス端に向かう流速(v_{sol})が増加することが示唆された (Fig. 2)。 v_{sol} の増加によりメニスカス端方向へ溶質が供給されて局所的に高濃度化し、結晶成長が促進されると考えられる。実際に、メニスカス端近傍で結晶核が生成する蒸発領域 (Evaporation regime)^[1]の条件下では、 T_{sub} の変化に伴った表面形状と膜厚の変化が観察された (Fig. 3)。同様に掃引速度(v_{bar})に対するメニスカス形状の変化についても調査した。詳細な結果は当日発表する。

【謝辞】本研究の一部は科学研究費補助金 (23H01446, 23H02038), 能村膜構造技術振興財団および八洲環境技術振興財団の援助の下に行われた。

[1] A. Fujii *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61**, SB1032 (2022). [2] M. He *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 16045 (2017).

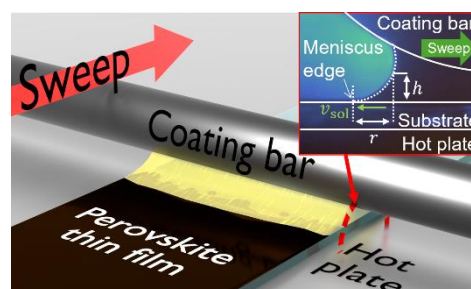


Fig. 1 Schematic diagram of perovskite thin film fabrication by bar-coating method and the meniscus profile observed from the side

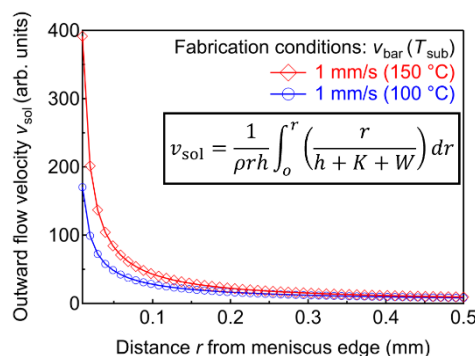


Fig. 2 Calculated outward flow velocity of precursor solution during film fabrication process

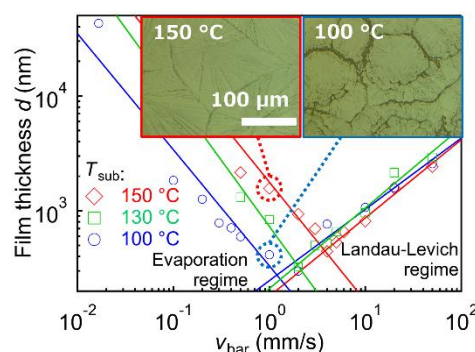


Fig. 3 Sweep speed and substrate temperature dependences of surface morphology and film thickness

二段階蒸着法による臭化鉛系ペロブスカイト作製における水分の影響

Effect of moisture for formation of perovskite structures in two-step vacuum-deposition

佐大理工 〇江良正直

Saga Univ. 〇Masanao Era

E-mail: era@cc.saga-u.ac.jp

我々は、1990 年代にハロゲン化鉛系ペロブスカイトの作製法として真空蒸着法（共蒸着法及び二段階所着法）を提案した。^{1,2} 今回は、より簡便な二段階蒸着法による臭化鉛系ペロブスカイトの作製とペロブスカイト構造形成における水分の影響について報告する。

真空度 10^{-4} Pa において、臭化鉛膜(20 nm or 400 nm)を蒸着速度 0.1 nm/s で熔融石英基板に蒸着した後、アルキルアミン臭化水素酸塩($C_nH_{2n+1}NH_3Br$: $n = 1, 2, 3, 6$)を所定のモル比($n=1$ の時 1:1, その他 1:2)になるように蒸着した。ペロブスカイト構造の確認は、吸収スペクトル及び X 線回折により行った。

図 1 に二段階蒸着法により作製した薄膜(20 nm)の吸収スペクトルを示す。何れも特有の励起子吸収が観測されペロブスカイト構造が形成されることを確認した。この結果は X 線回折からも支持された。しかしながら、パッシベーション膜施した膜においては、ペロブスカイト構造の形成は確認できなかった。図 2 は、膜厚 400 nm の C6 膜の蒸着直後、乾燥空気中に一時間保管後、一時間空気に晒した後の吸収スペクトルである。蒸着直後は励起子バンドは非常に小さく、一時間以上空気に晒すと大きな励起子バンドが観測された。しかし、乾燥空気中に保管した場合は大きな励起子バンドは観測されなかった。また、蒸着直後でも水蒸気に晒すと、大きな励起子バンドが観測された。これらの結果は、二段階蒸着法においてペロブスカイト構造形成に水分が大きな役割を果たしていることを示している。実験の詳細については、発表時に報告する。

本研究は科学研究費補助金(24K08232)の援助のもとに行われた。

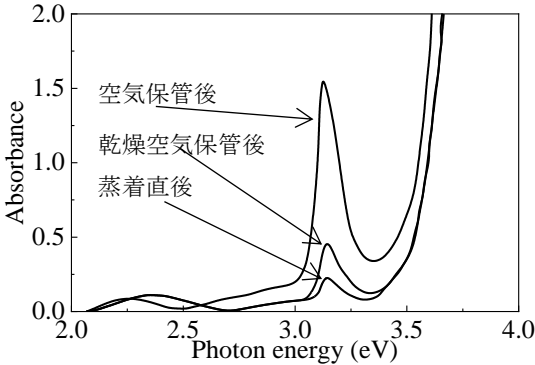
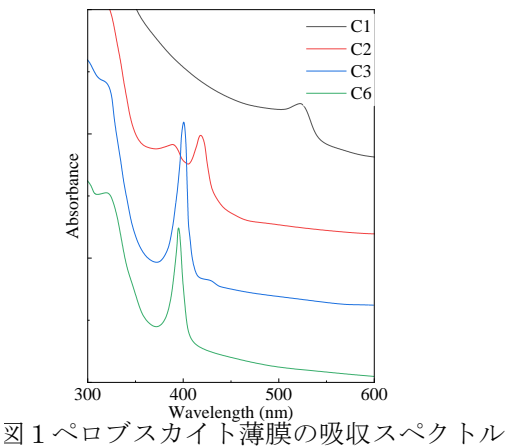


図 1 ペロブスカイト薄膜の吸収スペクトル

図 2 二段階蒸着法により作製されたペロブスカイト薄膜の吸収スペクトルの保管状態による変化

1) M. Era et al., “Self-organized growth of PbI-based layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition.” Chem Mater., 9, 8 (1997).

2) M. Era et al. “Self-organization approach to organic/inorganic quantum-well based on metal halide-based layer perovskites.” Thin Solid Films, 331, 285 (1998).

フィルム型ペロブスカイト太陽電池用集電スルーホールの断面構造評価

Cross-sectional structure evaluation of current-collecting through-holes for film-type perovskite solar cells

東京都市大学 総合研究所

○陶山 直樹, 百瀬 裕也, 大川 颯斗, 井手 翼, 石川 亮佑, 小長井 誠

Tokyo City Univ., °Naoki Suyama, Yuya Momose, Hayato Okawa, Tubasa Ide,
Ryousuke Ishikawa and Makoto Konagai

E-mail: nsuyama@tcu.ac.jp

【はじめに】フィルム型ペロブスカイト太陽電池の直列接続構造として、スルーホール集電技術の適用を検討している。前回はPIフィルム上ITO製膜温度の高温化と脱湿処理によりPVK膜質が向上し変換効率11.9%が得られたことを報告した^[1]。本研究では、スルーホール開孔部の漏れ電流低減を目指して、PIフィルム上のスルーホール構造PSC断面評価技術を開発し、スルーホール開孔端部におけるPVK膜被覆性向上を図ったので報告する。

【実験方法】本研究で用いた集電スルーホール小面積セル構造を図1aに示す。両面ITO電極PIフィルムに直径1mmφのスルーホールを形成した^[1]。正孔輸送層としてITO表面をMeO-2PACzでSAM修飾し、電子輸送層としてC60/ALD-SnO₂用いた逆構造トリプルカチオンPVK太陽電池を作製した。PIフィルム上PSC断面は、Arブロードイオンビームミリング装置によるイオン研磨で形成した。スルーホール部断面のSEM観察結果を図1bに示す。

【結果と考察】PIフィルム上のスルーホール断面作製は前処理としてカミソリ刃による切断法を採用し、イオン研磨時の加速電圧を4kVにすることで加工時の損傷を低減できた。SEM観察は、加速電圧1kVでの加工最表面観察と加速電圧5kVにより結晶形態評価が可能であることがわかった。スルーホール開孔端部の断面SEM観察結果を図2aに示す。PIフィルム上のPVK膜厚は450nmであるが、端部ではPVK膜が薄くなり、部分的には上下のITO膜がSnO₂/C60層を介してのみ隣接している箇所が存在する。これは漏れ電流発生や耐圧低下の原因の一つと考えられる。スルーホール端部のPVK被覆性改善のため、製膜時のPVK濃度を標準より1.1倍に高めて作製したスルーホール開孔端部のSEM像を図2bに示す。PVK膜が端部まで均一に形成されていることがわかる。PVK濃度を変えたときのPSC特性変化をガラス基板上で事前検討した結果を表1に示す。PVK濃度を現状の1.5倍まで高めても特性低下は確認されなかった。スルーホール構造PSCへの適用を進めており、詳細は当日報告する。

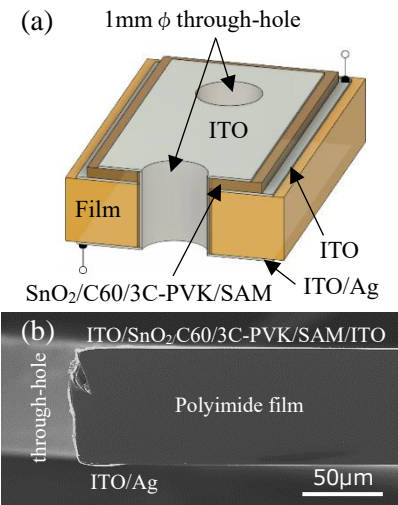


Fig.1 Through-hole current collection structure(a) and SEM cross sectional view(b).

[1] 陶山他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25a-22C-4, (2024).

謝辞：本成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業(JPNP21014)の結果得られたものです。

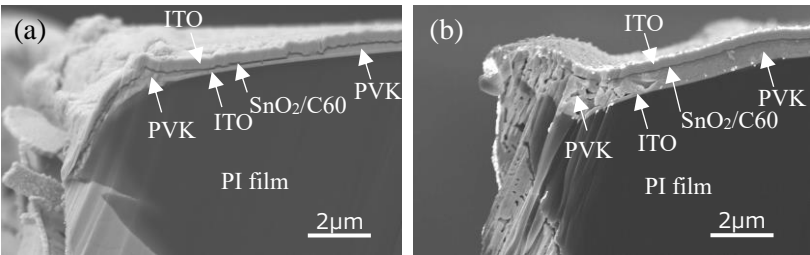


Fig.2 Cross-sectional SEM images of the through-hole end of a PSC fabricated with standard PVK concentration(a) and 1.1 times the concentration(b) .

Table 1 J-V characteristics of PSCs fabricated with different PVK concentrations.

PVK concentration		Jsc[mA/cm ²]	Voc[V]	FF	η[%]	remarks
standard	forward	16.5	1.18	0.71	13.7	Glass substrate without through-hole with PZDI passivation
	reverse	16.4	1.19	0.75	14.6	
1.5 times	forward	18.5	1.18	0.64	13.9	
	reverse	18.3	1.19	0.74	16.0	

Optoelectronic Simulation of Plasmonic Star-Shaped Nano Prism Incorporated Perovskite Solar Cell

Bangladesh University of Engineering and Technology¹, ^oArpan Sur¹ and Ahmed Zubair¹

E-mail: arpanzur.101@gmail.com, ahmedzubair@eee.buet.ac.bd

We investigated the enhancement of power conversion efficiency (PCE) in methylammonium lead triiodide (MAPbI₃) perovskite solar cells (PSCs) by incorporating metallic nanoparticles and dielectric-coated metallic nanoparticles into the ultra-thin absorber layer (200 nm). Though this perovskite has a large absorption coefficient due to being a direct semiconductor, the ultra-thin perovskite layer often suffers from low absorption due to its low thickness [1]. Thus, we have chosen to incorporate plasmonic nanoparticles (NPs) in the absorber layer to increase the effective absorption in the absorber layer, resulting in larger carrier generation. These plasmonic nanoparticles show localized surface plasmon resonance (LSPR) effects in the near-field, resulting in electric field enhancement, large scattering, and light trapping. In far-field analysis, incident light absorption is improved by increasing the total optical propagation path. Moreover, the size-dependent large scattering cross-section, absorption cross-section, and resonance frequency tunability allows a broadband high absorption in PSCs [2].

In our study, the three-dimensional finite difference time domain (FDTD) method was used to solve Maxwell's equations to calculate the optical properties. Additionally, the electrical properties of the solar cell were calculated by solving the numerical simulations of self-consistent coupled Poisson's equation, drift-diffusion equations, and continuity equations. Plasmonic nano-star structure has already been used in GaAs solar cell [3], organic and PSC [4] for absorption enhancement. Those star structures were usually made of spherical core and rounded tip structure. Moreover, most of those nanoparticles showed anisotropic behavior.

In our work, we designed a nano-star-prism structure as shown in Fig. 1. Similar structure was used as metamaterial absorber in [5]. However, we extensively studied this structure by varying number of vertices, height from the center, the angle between edges, the thickness of the prism, and placement period of nanoparticle in the perovskite medium. Additionally, we explored 10 different plasmonic materials (noble metals, transition metals, and alternate plasmonic materials) during this design.

For the MAPbI₃ perovskite, the TiO₂ and Spiro-OMeTAD were selected as ETL and HTL layer material. Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) and Au were used as front and back contacts. In this structure, we have simulated the solar spectra in the range of 300-900 nm wavelength. The period was selected to be 200 nm which indicates the distance between two adjacent nanoparticles. The nanoparticles were placed in the middle of the absorber layer to enhance absorption efficiency in the perovskite layer. From the shape and size optimization, we have got the best solar absorption enhancement from the Ag nanoparticle for the MAPbI₃ perovskite medium. The star-shaped nano prism (NP) had 14 vertices, 50 nm center to vertex height in the star shape, the inter-edge angle at each vertex was 75° and 100 nm thickness.

To minimize the parasitic absorption by metallic nanoparticles and carrier recombination at the nanoparticle surface, we added a 10

nm dielectric (Glass) coating over the metallic nanoparticle. Though the total absorption was slightly less, the aforementioned losses were avoided resulting in overall performance enhancement.

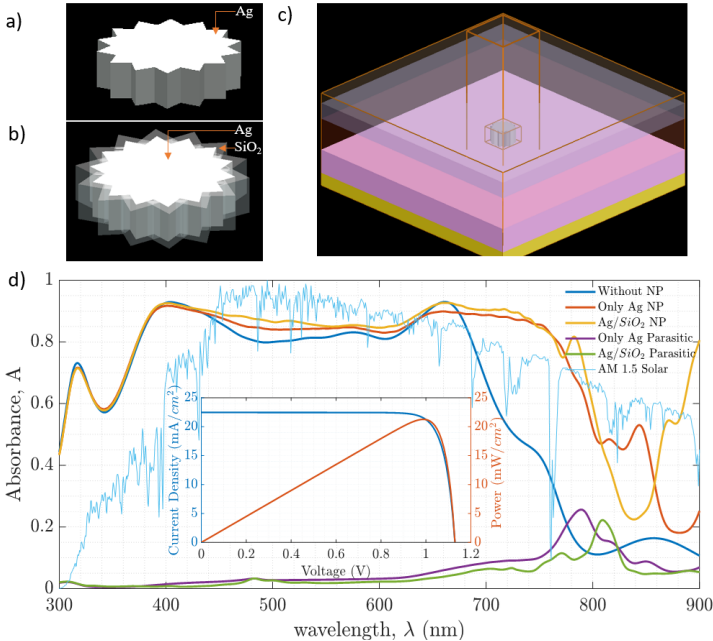


Fig. 1: a) Shape of the designed Ag nanoparticle. b) Shape of the designed Ag/SiO₂ nanoparticle. c) The nanoparticle placed in the perovskite solar cell. d) Absorption spectrum for PSCs with various layers. The inset shows the J-V (blue) and P-V (red) characteristics of the Ag/SiO₂ NP incorporated PSC.

Table 1: Electrical properties of perovskite solar cell

Structure	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Without NP	1.1154	19.8052	85.75	18.944
Only Ag NP	1.1158	19.9554	85.73	19.088
Ag/SiO ₂ NP	1.1292	22.4484	83.89	21.267

Using the Solar AM 1.5 spectrum, we revealed a 27% absorption enhancement in the SiO₂-coated Ag NP structure compared to the planar structure, shown in Fig. 1d. Detailed results are shown in Table 1. From the final optimized structure, we achieved a 21.27% power conversion efficiency (PCE).

References

- Kim, Jin Young, et al. "High-efficiency perovskite solar cells." Chemical reviews 120.15 (2020): 7867-7918.
- Olaimat, Melad M., Leila Yousefi, and Omar M. Ramahi. "Using plasmonics and nanoparticles to enhance the efficiency of solar cells: review of latest technologies." JOSA B 38.2 (2021): 638-651.
- Zhu, Sheng-Qing, et al. "Enhancement in power conversion efficiency of GaAs solar cells by utilizing gold nanostar film for light-trapping." Frontiers in Chemistry 7 (2019): 137.
- Batmunkh, Munkhbayar, et al. "Plasmonic Gold Nanostars Incorporated into High-Efficiency Perovskite Solar Cells." ChemSusChem 10.19 (2017): 3750-3753.
- Qiu, Yu, et al. "A perfect selective metamaterial absorber for high-temperature solar energy harvesting." Solar Energy 230 (2021): 1165-1174.

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.6 ナノバイオテクノロジー

[17p-C32-1~13] 12.6 ナノバイオテクノロジー

[17p-C32-1]

ペプチド解析にむけたアミノ酸1分子トンネル計測法の開発

○大城 敬人¹、小本 祐貴¹、谷口 正輝¹ (1.阪大産研)

[17p-C32-2]

パルスレーザー変調を活用したナノポアの作製と分子検出

○松田 杏介¹、山崎 洋人^{1,2} (1.長岡技大、2.産学トップランナー)

[17p-C32-3]

電界効果によるナノポアのイオン選択性制御

○筒井 真楠¹、シュー ウェイルン²、ガローリ デニス³、レオン イアツワイ¹、横田 一道⁴、大宮司 啓文²、川合 知二¹ (1.阪大産研、2.東大工、3.イタリア技術研究所、4.産総研)

[17p-C32-4]

レーザーマニピュレーションを活用した高選択性を有するナノポア計測

○海藤 光太¹、山崎 洋人^{1,2} (1.長岡技大、2.産学トップランナー)

[17p-C32-5]

ポリエチレングリコール溶液中のナノポアにおける1粒子電気泳動ダイナミクス

○(M2)川口 大雅^{1,2}、筒井 真楠²、村山 さなえ²、小本 祐貴²、谷口 正輝² (1.阪大理、2.産業科学研究所)

[17p-C32-6]

ナノポア計測によるウイルスベクター識別

○筒井 真楠¹、和田 美加子²、有馬 彰秀³、恒川 雄二²、佐々木 貴子²、横田 一道⁴、馬場 嘉信³、川合 知二¹、岡田 尚巳² (1.阪大産研、2.東大、3.名大工、4.産総研)

[17p-C32-7]

深層学習を用いた液中ナノ粒子の散乱光輝度解析による多クラス形状分類

○(M2)山本 啓介¹、倉持 宏美¹、澁田 靖¹、一木 隆範^{1,2} (1.東大院工、2.ナノ医療イノベーションセンター)

[17p-C32-8]

テトラゾリウム塩の電気化学応答に着目した生菌数評価

○床並 朗¹、池田 光¹、藤村 颯斗¹、定永 靖宗¹、椎木 弘¹ (1.大阪公立大学院工)

[17p-C32-9]

デバイス応用へ向けたレーザー分子線堆積によるDNA薄膜の作製

○劉 帥¹、劉 博林¹、添島 弘太郎¹、楊 昱軒¹、村田 朋大²、Shen Xuechen²、南 皓輔³、山崎 智彦³、佐藤 知正¹、鯉沼 秀臣⁴、有賀 克彦^{3,2}、松木 伸行¹ (1.神奈川大、2.東大院新領域、3.物材機構、4.SCT(株))

[17p-C32-10]

中赤外パルスレーザーによる蛍光タンパク質の合成制御方法の確立

○菅原 隆世¹、羅 簡²、長尾 翌手可²、鈴木 勉²、山崎 洋人^{1,3} (1.長岡技大、2.東大工、3.産学トップランナー)

[17p-C32-11]

集光レーザービームによる生体分子濃縮の時空間制御 ～界面活性剤依存性～

○(M2)松元 脩真¹、深澤 元喜²、松崎 賢寿¹、松浦 友亮³、吉川 洋史¹ (1.阪大院工、2.東工大生命理工、3.東工大地球生命研)

[17p-C32-12]

ナノファイバーを形成する自己組織化ペプチドを用いたDpsタンパク質の結晶化

○奥田 充宏^{1,2,3}、Gabriela Pretre³ (1.明治大、2.CIC-nanoGUNE、3.Komie Corp.)

[17p-C32-13]

培養乳がん細胞から放出された単一エキソソームの蛍光顕微鏡観察

○(M2)富上 眞¹、名和 靖矩¹、重藤 元²、山村 昌平²、田和 圭子¹ (1.関西学院大理工院、2.産業技術総合研究所)

ペプチド解析にむけたアミノ酸 1 分子トンネル計測法の開発

Development of Single-Molecule Tunneling Measurement Towards Peptide Analysis

阪大産研¹ ○大城敬人¹, 小本祐貴¹, 谷口正輝¹
ISIR-SANKEN, Osaka Univ.¹○Takahito Ohshiro¹, Yuki Komoto¹, Masateru Taniguchi¹

E-mail: toshiro@sanken.osaka-u.ac.jp

1. 緒言

ペプチドは、アミノ酸のユニットからなる生体高分子で、様々な機能発現することからシーケンシングの開発に近年興味が高まってきた。これまで、我々はトンネル電流を指標として1分子ごとのコンダクタンスの高速計測可能なセンサー開発を行ってきた。そこで我々は、高速リードが可能なシーケンサーとして、1分子量子シーケンサーをもちいたペプチドシーケンシング法を提案する。

1分子量子シーケンサーとは、ナノギャップ電極間を通過する一本鎖生体高分子の各モノマー種の違いを、トンネル電流を指標としたシグナルの違いによって配列決定をする方法である [1-4]。我々の方法では複数のエピ修飾をターゲット分子内で直接観察することができる。

本研究では、ペプチド解析の精度を高めるために、アミノ酸の1分子トンネル計測法を開発した。アミノ酸の一官能基レベルでの識別及び構造異性体の識別のため、1分子計測により得られるデータを基に機械学習を用いた識別法を開発した。20種類のアミノ酸の電気的特性を捉え、さらに修飾分子の高精度での識別能について検討した。さらに、これを用いてペプチドの違いの識別し定量すること検討を行った

2. 計測・実験条件

計測に用いる nano-MCBJ デバイスは、シリコン基板に金ナノ接合を形成するこの金細線を熱振動による自己破断後、ピエゾ素子をもちいて電極間距離を最適化し、電気計測を行った。金細線には酸化シリコンのナノ流路を重ね書きした。このときナノ流路とサンプルチャンバーの間の部品を接続するテーパー状の集束部を配置した。この流路を PDMS カバーで覆った上、電気泳動で核酸塩基鎖を電気泳動により分子制御し、高速電気計測

(10kHz-100kHz)を行った。測定時にはギャップ電極間には直流 0.1V でバイアス電圧を印加した。得られたシグナル波形を時間方向に分解し、シグナルの平均波形、コンダクタンスのピーク値、平均電流値、シグナル持続時間などの特徴量を基に機械学習モデルの学習と評価を行った。

3. 結果・考察

ペプチドは、アミノ酸のユニットからなる生体高分子で、ペプチドの構成要素である L/D 体を含むアミノ酸の識別を行った。得られたシグナルを、機械学習を用いて分子種を識別可能な学習を作成した。

その結果、39 種の識別能は 50%成功した。ランダムでは 2.5%の正答率であることから、今回得られた識別能は十分に優位であるといえる。さらにアミノ酸の代表的なエピ修飾であるリン酸化（リン酸化チロシン）、メチル化されたアミノ酸（メチル化リジン）についても同様に計測を行い、機械学習によって識別を行った。その結果、化学修飾前のアミノ酸との識別能はいずれも高い識別能を持つことが分かった。

関連論文 [1] Ohshiro T. et al., Nat. Nanotech. (2014), 9,835 [2] Ohshiro T. et al., Sci.Rep., (2019), 9, 3886 [3] Ohshiro T. et al., Sci.Rep. (2018), 8,8517. [4] Ohshiro T. et al., Sci. Rep. (2021),11,19304. [5] Ohshiro T. et al., Anal. Biochem. (2022), 114645. [6] Ohshiro T. et al., Sci.Rep, (2022), 12, 6945.

パルスレーザー変調を活用したナノポアの作製と分子検出

Fabrication of nanopores and molecular detection utilizing pulsed laser modulation

長岡技大 工学専攻¹, 長岡技大 産学融合トップランナー養成センター²

○松田 杏介¹, 山崎 洋人^{1,2}

Nagaoka Univ. of Tech.¹, Nagaoka Univ. of Tech. Top Runner Incubation Center for Academia-

Industry Fusion.²○Kyosuke Matsuda¹, Hirohito Yamazaki^{1,2}

E-mail: s213086@stn.nagaokaut.ac.jp

ナノポア計測とは、ナノサイズの孔に分子が通る際の電流波形から大きさや構造、表面状態など分子の同定ができるラベルフリーの単一分子計測技術のことである。本研究室ではレーザーエッチングと電圧による絶縁破壊を組み合わせた独自の加工法（レーザーエッチング破断法）^[1]により、レーザー集光位置に単一ナノポアを作製することができる。これまでの研究成果で、パルスレーザーを用いることで、安定的にナノポアが加工できることが分かってきた。一方で分子計測における課題として、ナノポアを通過する分子の速度が速いことがあげられる。そこで本発表では、パルスレーザーエッチング破断法により作製したナノポアを用いた分子低速化法について発表する。Figure 1 に本研究で使用する実験装置の概略を示す。Si 基板に支持された膜厚 50 nm の SiN にパルス変調を施したレーザーを集光させ、電圧を印加し、孔径 1.3~2 nm のナノポアを作製する。実験条件として、レーザー波長 488 nm, レーザー強度 45 mW, 印加電圧 1V, Threshold 1.5 nA でナノポアを加工した。サンプルとして、poly dACAC 120 mer を使用した。Figure 2 に DNA 検出実験の結果を示す。印加電圧を増加すると分子の通過頻度が増加したことから(Figure 2a), 本手法を用いたナノポアでの DNA 検出に成功した。また、硫酸アンモニウム溶媒をナノポア加工時に使用して、ナノポア壁面の表面電荷を変化することで、DNA 通過速度の低減化ができるようになり、Figure 2b に示すように DNA の配列の識別にも成功した。

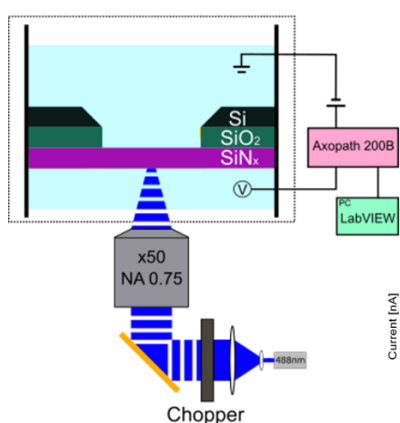


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

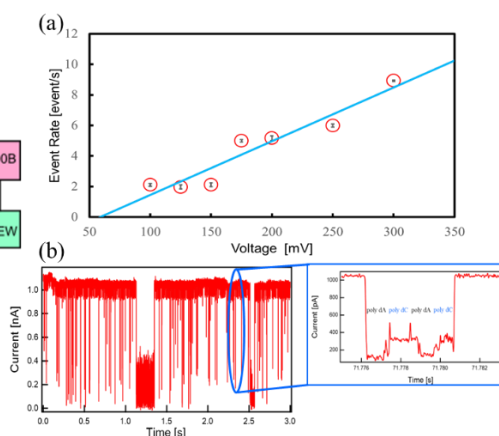


Fig. 2 DNA detection results

参考文献

[1] Hirohito Yamazaki et al. Photothermally Assisted Thinning of Silicon Nitride Membranes for Ultrathin Asymmetric Nanopores. ACS Nano. 2018. 12. 12. 12472-12481.

電界効果によるナノポアのイオン選択性制御

Field effect control of permselective ion transport in a nanopore

阪大産研¹, 東大工², Instituto Italiano di Tecnologia³, 産総研⁴

○筒井 真楠¹, Wei-Lun Hsu², Denis Garoli³, Iat Wai Leong¹, 横田 一道⁴,

大宮司 啓文², 川合 知二¹

Osaka Univ.¹, Univ. Tokyo², IIT³, AIST⁴, °Makusu Tsutsui¹, Weil-Lun Hsu², Denis Garoli³,

Kazumichi Yokota⁴, Hirofumi Daiguji², Tomoji Kawai¹

E-mail: tsutsui@sanken.osaka-u.ac.jp

固体ナノポアは微細加工技術を用いて人工的に作製されるナノサイズの細孔である。ナノポアの大きさが電解質液中におけるデバイ長と同程度にまで小さいと、ナノポア壁面の表面電荷がイオン輸送に大きく影響するようになる。例えば負の表面電荷を帯びたナノポア膜の場合、アニオンは静電反発を受けナノポアを通過しなくなり、カチオンだけが通過するようになる。このイオン選択性を塩分濃度差下で実践すると、カチオンの拡散輸送に伴い電位差が生まれる。これにより、海水と河水の塩分濃度差から電気エネルギーを生み出す発電技術の研究開発が近年急速に進められている¹。この逆電気透析法による発電方式では、イオン透過率とイオン選択性が共に高い性質を有する膜ほど、イオン系のギブスエネルギーを高効率に電気エネルギーへと変換できる。これまでの研究では、共役性有機構造体や2次元ナノポア膜を用いて透過性と選択性を向上させる試みがなされてきた、これらのアプローチでは表面電荷密度が膜材質によって決定されるため、特にイオン選択性を意図する形に向上させることが困難であった。そこで本研究では、トランジスタの動作原理を応用し、ナノポア周囲をゲート電極で覆った構造を用いて電界効果によりイオン選択性制御が可能であるか検証を行った²。

電子線描画法と反応性イオンエッチング、高周波マグネトロンスパッタ法等の加工技術を用い、直径 60 nm のマルチナノポアとサラウンドゲート電極で構成される集積ナノポア構造をシリコンウエハ上にある極薄窒化シリコンメンブレン中に形成した。これを用いて塩分濃度差を付与した状態でイオン輸送特性測定を実施した。ゲート電圧を加えない場合、メンブレン表面が負に帯電していることを示唆する極性の整流性と拡散電位差が観測された。そこに負のゲート電圧を加えると、ゲート電圧の増大に伴い拡散電位が負の方向に大きくなる傾向が現れた。これはゲート電圧によってメンブレン表面の負電荷密度が増大したことを示唆している。逆に正のゲート電圧を加えた場合には、ゲート電圧を大きくするに従いあるところで拡散電位がゼロを上回ると同時に、イオン電流の整流性の向きが反転した。これらの結果により、ゲート効果によってナノポアのイオン選択性が自在に制御可能であることを実証できた²。

[参考文献]

¹ Z. Zhang et al., Nat. Rev. Mater., 6, 622 (2021).

² M. Tsutsui et al., ACS Nano, 18, 15046 (2024).

レーザーマニピュレーションを活用した高選択性を有するナノポア計測

Nanopore measurement with high selectivity using laser manipulation

長岡技大 工学専攻¹, 長岡技大 産学融合トップランナー養成センター²

○海藤 光太¹, 山崎 洋人^{1,2}

Nagaoka Univ. of Tech. Department of Engineering, Nagaoka Univ. of Tech. Top Runner Incubation

Center for Academia-Industry Fusion ○Kota Kaito¹, Hirohito Yamazaki^{1,2}

E-mail: s213016@stn.nagaokaut.ac.jp

ナノポア計測とは、ナノサイズの孔を通過する一分子を電気的に計測する技術である。本技術は計測装置の低コスト化や小型化を望める反面、検出限界があることや多数の生体分子で構成された条件下での選択性に問題がある。この2つの欠点を解決するため、本発表ではレーザーマニピュレーションと磁気ビーズを活用したナノポア測定手法を提案する。本手法では、検出する標的分子が結合した磁気ビーズをレーザーマニピュレーションによりナノポア付近に配置し、溶出することで低濃度かつ選択性の高いナノポア計測を目指す。Figure 1 に提案手法の概要を示す。ナノポア作製後、標的分子(GFP)が結合した磁気ビーズを2 μL 滴下し、磁石を用いて SiN 膜に磁気ビーズを引き寄せた後、波長 532 nm、出力 9.2 mW のレーザーを磁気ビーズに近づけることでビーズを操作できることがわかった。このレーザー操作により磁気ビーズをナノポア近傍に配置し、ビーズに 20 μm デフォーカスしたレーザーを照射することで SiN 膜を加熱、結合した生体分子を溶出した。これにより、狙った位置に局所的な高濃度標的分子場を形成することができ、電圧を印加することで標的分子の検出を試みた。本手法を用いて Figure 2 に示すような電流遮断波形が確認され、磁気ビーズからの標的分子の溶出とその検出に成功し、高い選択性を有するナノポア計測法が構築できた。本手法は、先行研究[1]と比較して、ナノポアに表面修飾などの化学的処理を行う必要がなく、汎用性に優れる。今後、複数種の磁気ビーズを用いて一条件の中で狙った磁気ビーズからのみ溶出する実験を行い、本手法の選択性についてさらなる検証を行う。

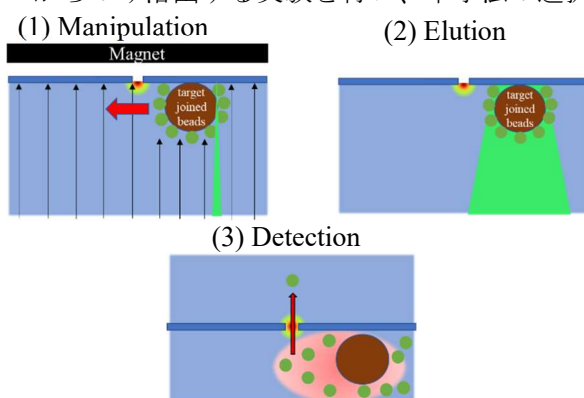


Figure 1 Schematic diagram of the proposed method

参考文献

- [1] Kyloon Chuah, Yanfang Wu, S.R.C. Vivekchand, et al. Nanopore blockade sensors for ultrasensitive detection of proteins in complex biological samples, Nat. Commun. 10, 2109 (2019).

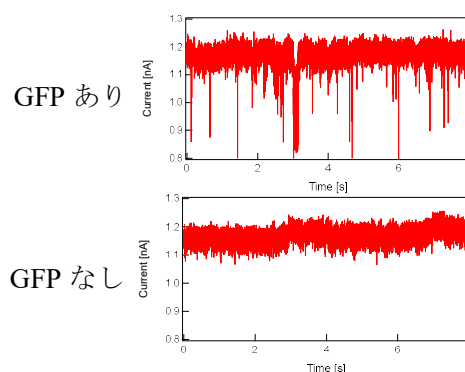


Figure 2 Experimental result

ポリエチレングリコール溶液中のナノポアにおける1粒子電気泳動ダイナミクス

Single-particle translocation dynamics in nanopores under polyethylene glycol

阪大¹ ○(M1) 川口大雅, 筒井真楠, 村山さなえ, 小本祐貴, 谷口正輝

Osaka Univ. °T. Kawaguchi, M. Tsutsui, S. Murayama, Y. Komoto, M. Taniguchi

E-mail: taiga.kawaguchi32@sanken.osaka-u.ac.jp

固体ナノポアとは、シリコン基板上の固体メンブレンに形成される直径数 nm から数百 nm の貫通孔であり、電解質液中で電気化学計測を実施し、DNA やウイルスなどの生体分子・粒子がナノポアを通過する際に得られるイオン電流変化を調べることで、その分子・粒子の大きさや形状、表面電荷などを非破壊的に知ることができます。このセンサでは測定する物質が微小なほどナノポアの通過時間が短くなる傾向があり、イオン電流計測が物質の泳動速度に追いつかなくなります。そのような場合、測定した物質の形状が抵抗波形に詳細に反映されないことが課題とされてきました。微小な物質を測定する際には、イオン電流計測が物質の泳動速度に追いつくために、電解質液の粘度を高くし物質の泳動速度を遅くする工夫が取られてきました。しかしその一方で、電解質液の粘度がナノポア内の粒子の泳動ダイナミクスにどのような影響を与えるかは詳しく調べられてきませんでした。そこで、我々は前回までの研究[1]において、グリセロールを用いて電解質液の粘度を高め、高粘性下におけるナノポア内の1粒子電気泳動ダイナミクスを観測しました。その結果、ポリスチレンナノ粒子がナノポアに入るまでの時間を t_{on} 、出ていくまでの時間を t_{off} とすると、水の場合では t_{on} と t_{off} の比が大きく変化せず対称的な抵抗波形が得られたのに対し、グリセロール溶液の場合ではナノポアに印加する電圧を高くするほど、 t_{on} が長くなり、 t_{off} は短くなり傾向が見られました。本研究では、この原因を探るために、電解質液に平均分子量が 200 のポリエチレングリコール(PEG200)とリン酸緩衝液の混合比を変えた非ニュートン流体中で1粒子電気泳動ダイナミクスがダイラタントな性質によってどのように変化するかを調べました。

Ag/AgCl 電極を用いたイオン電流計測により、直径 300 nm のナノポアを通過するリン酸緩衝液とポリエチレングリコールの混合液中の直径約 180 nm のポリスチレン粒子を検出しました。その結果、PEG200 を 20 vol.% 混合させた溶液中では、ナノポアに印加する電圧を高くするほど、イオン電流信号波形が非対称な形状になる傾向を観測しました。この傾向はグリセロールで電解質液の粘度を高くした場合の傾向と一致しました。そこで、PEG200 を 50 vol.% 混合させた溶液中でも同様の実験を行うと、20 vol.% 混合させた場合よりも t_{on}/t_{off} の比が大きくなり、より抵抗波形が非対称になることが分かりました。これは、電解質液の粘度が高いほどナノポア通過時に受ける局所粘度の動的変化が大きくなることを示唆しています。

【参考文献】

[1] T. Kawaguchi et al, *Small Methods*, DOI: 10.1002/smt.202301523

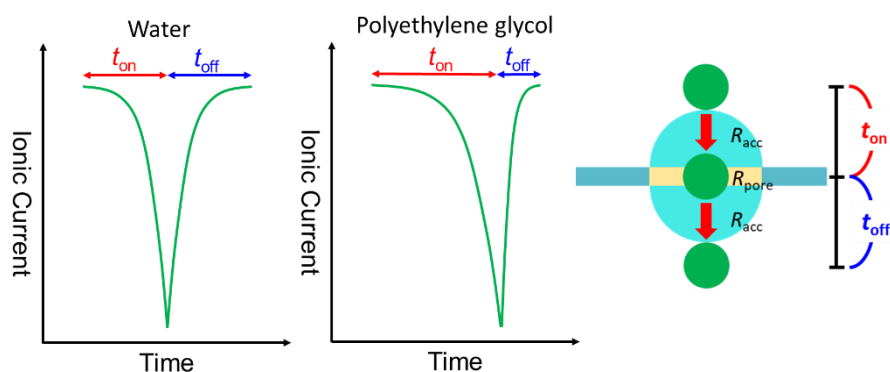


Figure 1. The particle signals before (t_{on}) and after (t_{off}) of the nanobeads through the nanopore.

ナノポア計測によるウイルスベクター識別

Identifying genome-derived difference in vector characteristics by nanopore sensing

阪大産研¹, 東大², 名古屋大³, 産総研⁴

○筒井 真楠¹, 和田 美加子², 有馬 彰秀³, 恒川 雄二², 佐々木 貴子², 横田 一道⁴,

馬場 嘉信³, 川合 知二¹, 岡田 尚巳²

Osaka Univ.¹, Univ. Tokyo², Nagoya Univ.³, AIST⁴, Makusu Tsutsui¹, Mikako Wada², Akihide

Arima³, Yuji Tsunekawa², Takako Sasaki², Kazumichi Yokota⁴, Yoshinobu Baba³, Tomoji Kawai¹,

Takashi Okada²

E-mail: tsutsui@sanken.osaka-u.ac.jp

固体ナノポアは液中の微小物体を1粒子・分子レベルで検出する超高感度なセンサである¹。本研究では、その高い空間分解能に注目し、アデノ随伴ウイルス（AAV）ベクターの1粒子識別がどこまで可能かを検証した。計測対象には、異なる分子長の単鎖DNAを内包したAAV9を用いた²。また、ナノポアは電子線描画法と反応性イオンエッチングにより直径40 nmから150 nmのものを加工し実験に供した。

AAV9を含むリン酸緩衝液中において1対の銀/塩化銀を用いたイオン電流計測を実施した。AAV9が含まれた緩衝液と反対側にある電極の極性が正となる向きに電圧を加えると、ナノポアにおけるイオン輸送を反映したイオン電流が計測されるだけで、ベクター粒子のナノポア通過を示唆するような電流変化は観測されなかった。一方、電圧の極性を反転させるとパルス状の電流信号が検出された。ナノポアのメンブレンは窒化シリコンで作られたものであり、その表面が中性に近い緩衝液中において負電荷を帯びていることを踏まえると、観測されたパルス信号は電気浸透流によってベクター粒子がナノポアを通過したことを示すものであると解釈できた。この条件を用いて、様々な直径のナノポアで計測を実施したところ、直径66 nmまで細孔径を小さくすることで、イオン電流信号のS/N比を向上させることができた。しかしそれ以上に小さなナノポアになるとS/N比はさらに向上できるものの、ナノポアがベクターで詰まる傾向がより顕著になった。このため、ベクター計測には直径66 nmのナノポアが好適であると考えた。そこで、66 nmのナノポアを用いて、粒子内が空のベクターと、1500塩基から4800塩基までの様々な塩基長の単鎖DNAを内包したAAV9の1粒子計測を実施した。その結果、ベクター内のゲノムサイズが大きいものほど、波高の高いイオン電流信号が観測された。そこで、有限要素法によるイオン電流シミュレーションを行い、その解析結果を計測で得られたイオン電流信号波高と照合することで、検出されたベクター粒子径を推定した。その結果、ベクター粒子径には内包するDNAの長さに応じた数nmレベルの差が存在することを明らかにできた²。

[参考文献]

¹ A. Arima et al., Anal. Chem., 93, 215 (2021).

² M. Tsutsui et al., ACS Nano, doi.org/10.1021/acsnano.4c01888.

深層学習を用いた液中ナノ粒子の散乱光輝度解析による 多クラス形状分類

Multi-class Shape Classification of Nanoparticles in Liquid
by Analyzing Scattering Light Intensity Using Deep Learning

東大院工¹, ナノ医療イノベーションセンター²

○山本啓介¹, 倉持宏実¹, 澁田靖¹, 一木隆範^{1,2}

The University of Tokyo¹, Innovation Center of NanoMedicine (iCONM)²

Keisuke Yamamoto¹, Hiromi Kuramochi¹, Yasushi Shibuta¹, Takanori Ichiki^{1,2}

E-mail: yamamoto@bionano.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】我々は、不均質な液中ナノ粒子集団を効率良く評価するために、個々の粒子を識別した状態での1粒子測定と多項目解析の実現を目指してきた。現在広く普及している液中1粒子計測技術 Nano Tracking Analysis (NTA)[1]では評価可能な性状が限られているが、NTA法で得たブラウン運動の軌跡データ解析に深層学習を適用することにより、ナノ粒子の形状異方性の検出に成功した[2]。本研究では、ナノ粒子の光散乱画像から得られる輝度情報を基に、形状分類の可能性を検討した(Fig.1)。これまでに、4種類の金ナノ粒子について、どの2種の組み合わせについても、軌跡データと同様に輝度情報で形状分類できることを確認した。今回は、4種類の粒子の輝度データを同時に学習させて多クラス分類について検討した。

【実験方法】4種類の金ナノ粒子懸濁液(球状: 40 nm 径, 80 nm 径; ロッド状: 40 nm 径×180 nm 長, 50 nm 径×150 nm 長)を準備し、ナノ粒子分析装置 (NTA 法, レーザー: 405 nm, 100 mW)で計測して連続画像(100 frames)を撮影した。取得した連続画像データをもとに、1粒子毎に液中ナノ粒子のブラウン運動を追跡し、粒子重心の座標変位を求めた。各種1500個ずつ、合計6000粒子について、重心座標を中心に100 pix 四方の輝度情報を抽出し、1粒子毎の散乱光強度を積算し、散乱光強度の時系列データとした。今回はアスペクト比(1.0=球, 3.0, 4.5)ごとに3種のラベル(それぞれクラス0, 1, 2)を付与し、3値分類を行った。1次元畳み込み(1D-CNN+Bi-LSTM)モデル[2]を使用して深層学習による解析を行い、形状分類の正答率を求めた。

【結果及び考察】作成したデータセットでモデルを学習・評価した結果、テストデータに対する平均正解率は約74%に達した。One vs Restで3パターンの精度を測ったところ、ROCカーブは順調な学習を示し、特にクラス0 vs クラス1+2分類のAUC値が最も高く、球状粒子の特徴をよく学習していることが分かった。学習済みモデルで40 nm 径の球状金ナノ粒子の形状を

予測させたところ、500粒子中454個(約91%)を球と判定した。また、同数のアスペクト比4.5のロッド(クラス1)と3.0のロッド(クラス2)ではそれぞれ220個(約44%), 366個(約73%)を正しくクラス分けし、3.0のロッドも順調に学習が進んでいることが分かった。適合率が低かった4.5ロッドの場合でも434個(約85%)をロッド(クラス1か2)と判定しており、このモデルを使用することで球とロッドの分類可能性が示された。また、異なるアスペクト比のロッド同士を分類する手法には改善の余地があると考えられる。

【結言】NTA法と深層学習解析を組み合わせることで、4種類の金ナノ粒子の散乱光輝度変化から、粒子のアスペクト比ごとに分類を行う3クラス分類モデルを作成した。今後は粒子のアスペクト比や形状のバリエーションを増やすと共に、材質の異なるマテリアルへの応用を検討する。

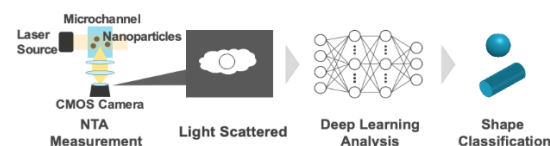


Fig.1 Schematic diagram of shape prediction model by combining NTA measurements and deep learning analysis.

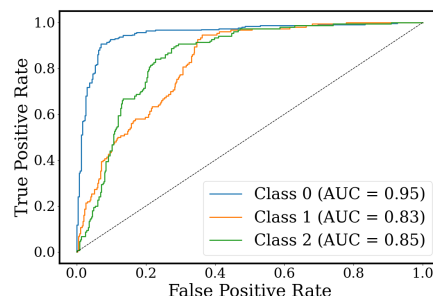


Fig.2 ROC curve of each class. Class 0, 1 and 2 correspond to two nanosphere, nanorod whose aspect ratios are 4.5 and 3.0.

【参考文献】

- [1] R. A. Dragovic, et al., Nanomed. Nanotech. Biol. Med. 7, 780 (2011).
- [2] H. Fukuda, et al., APL Machine Learning 1, 046104 (2023).

テトラゾリウム塩の電気化学応答に着目した生菌数評価 Evaluation of viable bacteria counts based on the electrochemical response of tetrazolium salts

阪公大院工¹ ○床並 朗¹, 池田 光¹, 藤村 颯斗¹, 定永 靖宗¹, 椎木 弘¹

Osaka Metropolitan Univ.¹, °Akira Tokonami¹, Hikaru Ikeda¹, Hayato Fujimura,

Yasuhiro Sadanaga¹, Hiroshi Shiigi¹

E-mail: shii@omu.ac.jp

【緒言】病原性細菌を危害要因とした食中毒事故や感染症の流行は、衛生管理技術の発達した近年においてもしばしば発生し、大きな社会混乱を引き起こす。一般生菌数は、一定条件下で発育する生菌総数であり、食品分野での微生物汚染の主要な指標である。この生菌数の評価には、培地上での増殖を指標とする培養法が信頼性の高い検査法として広く利用されているが、分離や増菌などの工程に数日を要し、製品出荷後に検査結果が判明するという致命的な問題があった。テトラゾリウム塩の一つである 3-(4,5-di-methylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) は、黄色の水溶液として得られる。MTT は細胞膜透過性を有し、生細胞内において生成する代謝産物により還元され、細胞内で不溶性ホルマザンに変換されて紫色を呈する。本研究では、MTT の電気化学特性に着目して生菌数の評価を行った。¹⁻³⁾

【実験】グルコースを含む普通ブイヨン培地に MTT を 0.1 mM となるように加えた。ここに細菌分散液を加え、37 °C で培養した。この細菌分散液に、作用極としてグラッシーカーボン電極、対極として白金電極、対称極として銀 | 塩化銀電極を用い、サイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。

【結果と考察】 MTT を含む大腸菌懸濁液中での CV ($-0.3\text{V}\sim+0.7\text{V}$ vs. Ag|AgCl) では 1 対の酸化還元電流が見られた (Fig.1)。電流応答はインキュベーション時間の増大とともに減少した。これは、生菌に取り込まれた MTT がホルマザンに変換され、再び細胞外に溶解することなく細胞内に沈着し、懸濁液中に溶存する MTT が減少するためである。また、懸濁液における生菌数の増大に伴って電流応答が減少した。これらのことから、生菌に取り込まず、懸濁液中に残存する MTT の電流応答に着目することで生菌数を見積もることが可能である。また、一般生菌に含まれる他の菌種を用いた場合においても同等の応答が得られた。そこで、実試料 (腐敗鳥肉) の計測についても検討したところ、本法で電流値から見積もられた生菌数と、従来の培養法で得られた結果には良い一致が見られた。

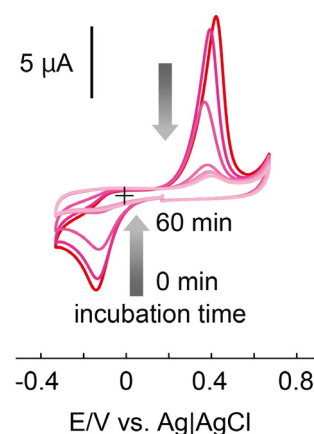


Fig.1 CVs in bacterial suspension with 0.1 mM MTT.

- 1) H. Ikeda, A. Tokonami, *et al. Anal. Chem.*, **95**(33), 12358 (2023).
- 2) H. Ikeda, A. Tokonami, *et al. Chem. Pharm. Bull.*, **72**(3), 253-257 (2024).
- 3) H. Ikeda, A. Tokonami, *et al. Electrochemistry*, **92**(2), 022015 (2024).

デバイス応用へ向けたレーザー分子線堆積による DNA 薄膜の作製

Preparation of DNA Thin Films via Laser Molecular Beam Deposition for device applications

神奈川大¹, 東大院新領域², 物材機構³, SCT (株)⁴

○劉 帥¹, 劉 博林¹, 添島 弘太郎¹, 楊 昱軒¹, 村田 朋大², Xuechen Shen²,
南 皓輔³, 山崎 智彦³, 佐藤 知正¹, 鯉沼 秀臣⁴, 有賀 克彦^{2,3}, 松木 伸行¹

Kanagawa Univ.¹, The Univ. of Tokyo², NIMS³, SCT Inc.⁴

○Sui Liu¹, Hakurin Liu¹, Kotaro Soejima¹, Yokuken You¹, Tomohiro Murata², Xuechen Shen²,
Kosuke Minami³, Tomohiko Yamazaki³, Tomomasa Sato¹, Hideomi Koinuma⁴
Katsuhiko Ariga^{1,2}, Nobuyuki Matsuki¹

E-mail: matsuki@kanagawa-u.ac.jp

【はじめに】近年、デオキシリボ核酸 (DNA) はその特徴的な分子構造を活かした機能性ナノ材料としての応用が期待されている[1-3]。我々は、無機・有機材料のハイブリッドな分子層堆積を可能とするレーザー分子線堆積法 (LMBD 法) を用いて DNA を薄膜化し新たなデバイス応用の実現を目指している[4]。本研究では、レーザー種や照射条件を様々に変化させて DNA 薄膜を作製し、その結合構造や電気特性など諸物性に与える影響について調べた。

【実験方法】高真空 LMBD 装置内へ有機洗浄した Au 蒸着ギャップ電極付合成石英基板ノンドープ Si 基板を導入し、基板と対向位置に配置したターゲット DNA 原料に赤外連続レーザー (CWIR, 波長: 808 nm, パワー 3.2 W) または可視パルスレーザー (Pulsed-Vis, 波長: 532 nm, パワー 2.8 W) を照射し基板上へ製膜を行った。比較のため DNA 水溶液による Drop-cast (DC) 法でも製膜を行った。フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 吸収測定および恒湿下電気特性測定を行い、DNA の結合構造、および相対湿度に対する抵抗率変化を評価した。

【実験結果】Fig. 1 に 1700 cm⁻¹ における Guanin C=O 伸縮吸収ピーク最大値で規格化した FT-IR スペクトル結果を示す。1221 cm⁻¹, 1083 cm⁻¹ のリン酸塩基結合吸収ピークに着目すると、Pulsed-Vis-LMBD DNA 膜は DC DNA 膜と同様のピーク高さを有しておりリン酸塩基結合構造が保持されているが、CWIR-LMBD DNA 膜においては同吸収ピークが顕著に減少またはほぼ消失している。CWIR-LMBD DNA 膜においては、レーザー加熱により DNA 構造が断片化したと考えられる。Fig. 2 に各 DNA 膜について測定した抵抗率の相対湿度依存性を示す。30% ~ 65% の範囲において Pulsed-Vis および DC DNA 膜は 4 桁程度の顕著な抵抗率変化を示しているのに対し、CWIR-LMBD DNA 膜では殆ど変化を

していない。この原因は結合構造変化に伴う水和化の相違に帰せられると予想されるが、詳細については現在検討中である。

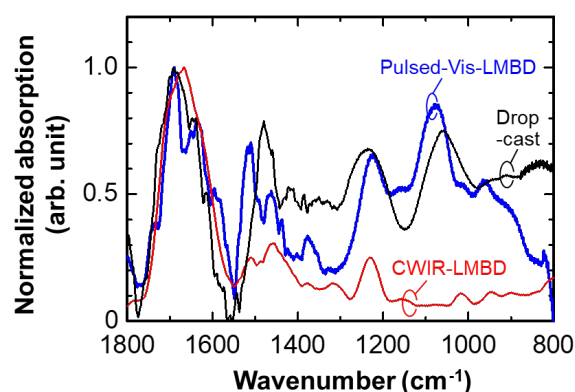


Fig. 1 FT-IR spectra of DNA thin films prepared via Pulsed-Vis-LMBD, CWIR-LMBD and drop-cast methods.

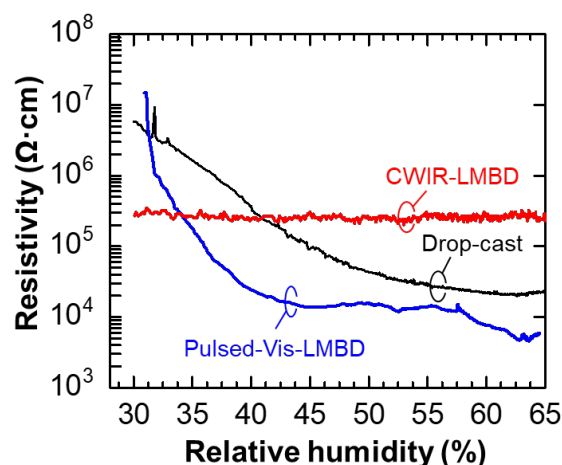


Fig. 2 Relative humidity dependence of resistivity for DNA thin films prepared by Pulsed-Vis-LMBD, CWIR-LMBD and drop-cast methods.

- [1] N. C. Seeman, *Nature* **421**, 427 (2003).
- [2] L. Hui *et al.*, *Adv. Func. Mater.* **32**, 2112331 (2022).
- [3] K. E. Dunn *et al.*, *Bioconjugate Chem.* **34**, 97 (2023).
- [4] T. Murata *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **96**, 29 (2022).

中赤外パルスレーザーによる蛍光タンパク質の合成制御方法の確立

Establishment of a method to control the synthesis of fluorescent proteins by a mid-infrared pulsed laser

長岡技大 工学専攻¹, 東大 工学部², 長岡技大 産学融合トップランナー養成センター³

○菅原 隆世¹, 羅 簡², 長尾 翌手可², 鈴木 勉², 山崎 洋人^{1,3}

Nagaoka Univ. of Tech. Department of Engineering¹, Tokyo Univ. Faculty of Engineering², Top

Runner Incubation Center for Academia-industry Fusion³, °Ryusei Sugawara¹, Luo Chien²,

Asuteka Nagao², Tsutomu Suzuki², Hirohito Yamazaki^{1,3}

E-mail: s213037@stn.nagaokaut.ac.jp

感光性分子を用いた生命反応の制御に関する研究が注目されている。従来の方法として修飾をした生体分子にレーザーをトリガーとして生体反応を制御するものであり、特徴として時空間的に選択性が高く、基礎研究ならびに医療応用が可能である。課題として、トリガーとなるレーザーが近紫外光から可視光領域で正常な生体組織にダメージを与えることや、生体分子の修飾による悪影響が懸念される。この課題を解決するために本研究では中赤外パルスレーザーに着目した。中赤外パルスレーザーは短波長と比べエネルギーが小さく生体組織を尊厳させる恐れが小さい。また、中赤外照射のみの制御が可能となれば生体分子への修飾が不要となる。しかし、中赤外レーザー照射による制御方法は研究が進んでおらず、具体的な合成因子への影響や制御条件が不明である。よって本研究では中赤外パルスレーザー照射によるタンパク質合成活性を蛍光タンパク質の蛍光強度から評価し、その影響の調査と制御条件を確立することを目的とする。実験方法としてタンパク質合成系(PUREfrex®: ジーンフロンティア株式会社)に緑色蛍光タンパク質(GFP)遺伝子の鋳型 DNA(GFP plasmid)を混合させこれらを直径約 20–70 μm の油中液滴に封入し、自作したウェルに滴下し Si ウエハー光学窓で封をした(Fig.1 左)。そのウェルをチャンバー内に入れ、中赤外パルスレーザーを照射しながら 37°C で 2 時間アニーリングを行った。レーザー波数は DNA のリン酸基に強い吸収がある 1070 cm^{-1} とした(Fig.1 右)。パルス幅は 500 ns、繰り返し周波数は 100 kHz とし、同時に照射していないサンプルもアニーリングした。その後、蛍光顕微鏡より各ドロップレットの蛍光強度を測定し、合成量を評価した。Fig.2 に結果の測定した蛍光強度の分布を示す。照射したサンプルの蛍光強度は照射していないサンプルと比べ蛍光強度が 4 割程度減少した。このことから、中赤外パルスレーザー照射により生体分子の特定の分子振動を誘発し合成反応の制御できることが示された。

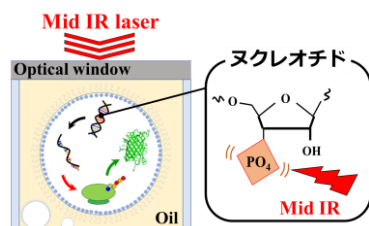


Fig.1 Internal configuration of wells

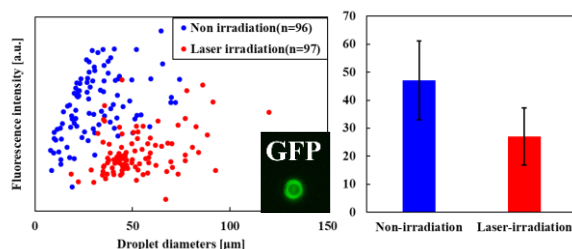


Fig.2 Fluorescence intensity of droplets irradiated by mid-infrared pulsed laser(Left:Distribution, right:Average)

集光レーザービームによる生体分子濃縮の時空間制御 ～界面活性剤依存性～

Spatiotemporal Control of Condensation of Biomolecules by Focused Laser Beam ～Surfactant Dependence～

阪大院工¹, 東工大生命理工², 東工大地球生命研³

○(M2) 松元 脩真¹, (M2) 深澤 元喜², 松崎 賢寿¹, 松浦 友亮³, 吉川 洋史¹

Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.¹, Grad. Sch. Life Sci. Tech., Tokyo Tech.², ELSI, Tokyo Tech.³

○Shuma Matsumoto¹, Genki Fukasawa², Takahisa Matsuzaki¹, Tomoaki Matsuura³, Hiroshi Y.

Yoshikawa¹ E-mail: matsumoto@mp.ap.eng.osaka-u.ac.jp

【序論】 細胞内は、タンパク質、DNA、糖質、脂質などの生体分子が高密度に詰め込まれた「分子夾雑環境」であり、多くの生化学研究で用いられる均一かつ希薄な溶液環境とは大きく異なる。このような分子夾雑環境を人為的に作り出すことができれば、細胞内での生体分子の構造・機能を理解するための重要な生体外モデル系となりうる。そこで近年我々は、集光レーザービームを用いて生体分子の濃縮を時空間制御する手法の開発に取り組んできた(1)。本手法は、レーザーの物理作用(光圧、光熱変換等)により分子の集合・配列を制御することに基づいており、既に様々な分子の結晶化の制御などに応用されている(2)。本研究では、集光レーザービームによる生体分子濃縮の最適条件を探索し、界面活性剤が重要因子の一つであることを見出したので報告する。

【実験・結果】 連続発振レーザー($\lambda = 1064$ nm) を蛍光タンパク質(mCherry)/オリゴ DNA/有機低分子色素の三種の混合水溶液の気液界面に対物レンズ(NA: 0.95)により集光照射し、共焦点レーザー走査蛍光顕微鏡で分子濃縮ダイナミクスを蛍光観察した。Fig. 1 に蛍光タンパク質の代表的結果を示す。レーザー照射により集光領域にタンパク質が数十倍以上濃縮される様子が観察された。興味深いことに、このような分子濃縮の効果は、溶液中の界面活性剤(Tween 20)濃度に伴って大きくなることがわかった。本結果は、レーザーが生体分子濃縮の時空間制御に有効であることを示しており、分子混雑環境の新しい実験モデル系となりうることを示唆している。

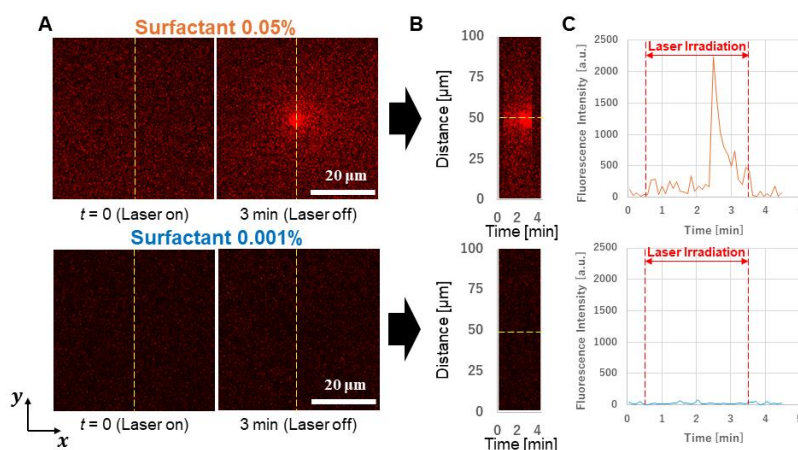


Fig. 1 (A) Dynamics of protein (mCherry) condensation with a focused laser beam. (B) Spatiotemporal maps created from line profiles of (A). (C) Time course of fluorescence intensity of mCherry at the laser focus according to the yellow dashed line in (B).

Ref: (1) S. Matsumoto et al., The 61st Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Nagoya, Nov 2023, 2Pos 235 (2) Sugiyama et al., *Acc. Chem. Res.* 2012, 45, 11, 1946–1954.

ナノファイバーを形成する自己組織化ペプチドを用いた Dps タンパク質の結晶化

Crystallization of Dps protein using peptide forming nanofiber

明治大¹, CIC-nanoGUNE², Komie corp.³ ○奥田充宏^{1,2,3}, Gabriela Pretre³

Meiji Univ.¹, CIC-nanoGUNE.², Komie- Corp³, °Mitsuhiro Okuda^{1,2,3}, Gabriela Pretre³

E-mail: okuda.mitsuhiro@selforganization.pro

【研究背景】 自己組織化ペプチドは、その集合能と機能性材料と組み合わせることで機能性材料の集合体を形成することから、DDS やバイオセンサーなどへの応用が期待されている。この自己組織化ペプチドの集合能を利用し、タンパク質の結晶化が可能であると考えられた。

【研究目的】 様々な自己組織化ペプチドが開発されているが、その中でも数アミノ酸残基でβシート構造を基にナノファイバーを形成するペプチドに注目し、カゴ状タンパク質に自己組織化ペプチドを付加することでカゴ状タンパク質の結晶化を目指した。カゴ状タンパク質はフェリチンファミリーの中でもサイズが最も小さいとされる Dps タンパク質 (直径 9 nm) を選択し、Dps タンパク質の結晶化を試みた。Dps タンパク質の中心部にある空洞内 (直径 4.5 nm) に無機材料ナノ粒子を形成させることが可能で、Dps の結晶構造を利用した磁性体や半導体ナノ粒子の配列構造作製への展開が期待できる。

【実験方法】 遺伝子工学的に Dps タンパク質の N 末端に自己組織化ペプチドを結合させたプラスミドを設計し、大腸菌により発現、精製をおこなった。作製した自己組織化ペプチド-Dps タンパク質複合体は蒸気拡散法もしくはバッチ法により結晶化を試み、pH、塩濃度をパラメータとして最適化を行なった。また結晶化させた溶液の集合状態を透過型電子顕微鏡で確認した。

【実験結果と考察】 塩を加えない中性以下の溶液を光学顕微鏡で観察したところ、透過性の高い 100 μm サイズ以上の結晶様体を確認した。溶液を透過型電子顕微鏡で観察したところ Dps の配列構造を確認した (Figure 1)。自己組織化ペプチドを持たない天然の Dps タンパク質では同条件では結晶化しないことから、自己組織化ペプチド-Dps タンパク質複合体が規則正しく配列することで結晶様体を形成していると考えられる。以上より自己組織化ペプチドが Dps 間の相互作用を促すことで Dps の結晶様体を形成すると考えられる。今後、自己組織化ペプチド-Dps タンパク質の空洞内に無機物ナノ粒子を形成させ、同条件で結晶様体を作製することでナノ粒子の配列構造を作製する予定である。



Figure 1. TEM image of peptide-Dps crystals.

培養乳がん細胞から放出された単一エキソソームの蛍光顕微鏡観察

Fluorescence microscopy of single extracellular vesicles released from cultured breast cancer cells

関西学院大 院理工¹, 産総研 健康医工学² ◯(M2) 富上 真¹, 名和靖矩¹, 重藤 元²,
山村 昌平², 田和 圭子¹

Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin Univ.¹, HMRI, AIST²,

◯Makoto Tokami¹, Yasunori Nawa¹, Hajime Shigeto², Shohei Yamamura², Keiko Tawa¹

E-mail: ktawa@kwansei.ac.jp

エキソソーム (Extracellular Vesicles: Evs) は mRNA や DNA、CD9 などの膜タンパク質を含む直径 100 nm 程の細胞外小胞体で、細胞間のコミュニケーションツールとして体液中に広く存在する。細胞から放出された Ev は、細胞の種類や環境によって組成が変化し、疾病診断や予測に利用できる。当研究室では、蛍光増強効果を持つプラズモニクチップを用いて、血清から分離された単一 Ev をサンドイッチイムノアッセイで捕捉し、蛍光顕微鏡下で輝点として観察・定量評価する方法を確立してきた。本研究では、シャーレに播種した乳がん細胞 MCF-7 をインキュベートし、確立したプラズモニクチップ上のイムノアッセイによって培養液中の Ev の定量評価を行った。

乳がん細胞は濃度 6.66×10^3 cells/ml で培養された MCF-7 をシャーレに播種し、CO₂ 下 37.5 度の恒温槽で 1 週間インキュベートした。プラズモニクチップは、ピッチ 480 nm で直径 20 mm の同心円構造 (Bull's eye) パターンがアレイ化したレプリカに、銀と SiO₂ 薄膜をそれぞれ膜厚 50 nm と 20 nm で成膜した。この表面に 3-Aminopropyltriethoxysilane、続いて NHS-PEG-NHS cross linker を修飾し、基板上に Anti CD63 抗体を結合させ捕捉界面を構成した。シャーレから採取した培養液をフィルター分離で細胞を取り除いた後、この界面に培養液を加えた。洗浄後に検出抗体として蛍光標識抗体 APC-Anti CD9 抗体を加え、アッセイを構築した。顕微鏡観察では、水銀ランプと EM-CCD カメラを搭載した正倒立蛍光顕微鏡を用い、透過法で蛍光輝点の観察を行った。正倒立両側に Cy5 フィルターユニットを、光照射 (励起) に 40× (倒立側)、発光検出に 100× (正立側) の対物レンズをそれぞれ用いた。

Fig.1(a)に Ev を含まない培地を加えた参照溶液の蛍光像を、(b), (c)に播種から 3 日後、6

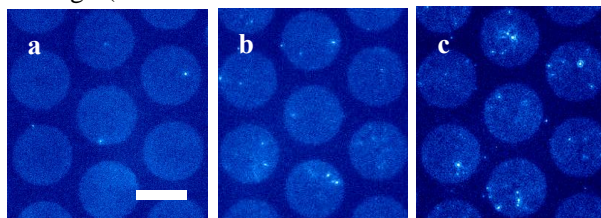


Fig.1 Fluorescence images measured (a) for control solution, (b) after 3-days cultivation of MCF-7, and (c) after 6 days. Bar corresponds to 20 μ m.

日後の培養液の蛍光像をそれぞれ示す。蛍光像中の輝点は半値幅解析を行うことで Ev への帰属を行った。細胞から放出された Ev として帰属される輝点数は、 2.2×10^3 μ m²あたり (パターン 7 個相当) 参照溶液で 0 個、3 日後で 6 個、6 日後で 14 個と評価できた。

謝辞: 光硬化性樹脂を提供くださいました東洋合成工業に感謝します。

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.6 ナノバイオテクノロジー

[18p-C32-1~12] 12.6 ナノバイオテクノロジー

[18p-C32-1]

トリアシルグリセロール液滴と巨大ベシクルの相互作用: 二重膜自発曲率の発生

○片岡 知歩¹ (1.物材機構)

[18p-C32-2]

水中X線吸収分光法による脂質二重膜のイオン配位構造解析

○金城 ゆう¹、長坂 将成²、奥脇 弘次³、望月 裕志³、手老 龍吾¹ (1.豊橋技科大、2.分子研、3.立教大)

[18p-C32-3]

環境感受性色素Laurdanによる井戸構造基板上の脂質相分離膜観察

○大嶋 梓^{1,2}、田中 緋郎¹、坂東 樹里¹、山口 真澄^{1,2} (1.NTT物性基礎研、2.NTT BMC)

[18p-C32-4]

光ピンセットによる人工生体膜表在分子の局所操作

○(M2)森山 俊哉¹、谷本 泰士¹、増井 恭子¹、細川 千絵¹ (1.阪公大院理)

[18p-C32-5]

集光フェムト秒光渦照射に伴う神経活動誘発メカニズムの解明

○瀬川 夕海¹、増井 恭子¹、細川 千絵¹ (1.阪公大院理)

[18p-C32-6]

金ナノ構造を用いたin situ 表面増強赤外吸収分光法によるタンパク質の二次構造解析

○山田 博之¹、長尾 忠昭^{1,2} (1.物質材研、2.北大理物)

[18p-C32-7]

ノイラミダーゼ阻害薬のMM-MD/FMOの相互作用解析

○土居 英男¹、鉄川 大陸¹、濱 俊也¹、松岡 壮太¹、秋澤 和輝¹、奥脇 弘次^{1,2}、平野 秀典³、山本 詠士³、泰岡 顕治³、望月 祐志^{1,4} (1.立教大理、2.(株)JSOL、3.慶応大工、4.東大生研)

[18p-C32-8]

原子間力顕微鏡を用いた生体分子間相互作用力評価と
探針修飾方法の最適化(2)○和田 隆佑¹、小林 圭¹ (1.京都大工)

[18p-C32-9]

Development of nanoforce biosensors operating in liquids and tailoring their properties by integrating additives.

○(D)Fabiano Altieri¹, Kaori Sugihara¹ (1.IIS for Todai)

[18p-C32-10]

ポリジアセチレンのメカノクロミズムに及ぼすイオンの影響

○玉置 励伊^{2,1}、杉原 加織^{2,1} (1.東大工、2.生産研)

[18p-C32-11]

MET受容体活性化によるCHO細胞の表面構造変化の液中AFM観察

○(M1)沢田 健太¹、宮澤 佳甫^{1,2}、市川 壮彦²、佐藤 拓輝³、松本 邦夫²、福間 剛士^{1,2} (1.金大院、
2.WPI-NanoLSI、3.横浜市立大)

[18p-C32-12]

Study on the molecular orientation of electrospinning piezoelectric PLLA nanofiber for use as pressure sensor

○(P)QI KANG¹, Hiroaki Takehara^{1,2}, Takanori Ichiki^{1,2} (1.Tokyo Univ., 2.iCONM)

トリアシルグリセロール液滴と巨大ベシクルの相互作用： 二重膜自発曲率の発生

Interaction of Triacylglycerol Droplets with Giant Unilamellar Vesicles: Induction of Bilayer Spontaneous Curvature

物材機構 °片岡 知歩

NIMS, °Chiho Kataoka

E-mail: kataoka.chiho@nims.go.jp

細胞小器官である脂肪滴は、トリアシルグリセロール (TAG) 等から成る油滴であり、界面はリン脂質単分子膜で覆われている。脂肪滴は次のように発生する。小胞体の二重膜内で TAG が合成され、TAG は凝集し単分子膜間に油滴を形成する。油滴は成長後、細胞質側へ発芽して脂肪滴となる。本研究では、脂肪滴形成途中で生じる、油滴を挟んだ膜構造を研究するため、巨大ベシクル (GUV) 膜に TAG の油滴を導入した。そして、油滴の取り込みにより膜に自発曲率が発生することを結論づけた [1]。小胞体膜の構造は様々な曲率で定義される。従って、脂肪滴形成過程において、膜曲率は重要な観点である。

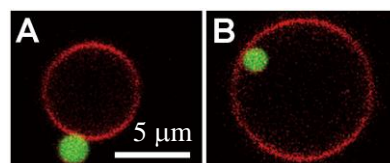


図 1. 油滴 (緑) を保持した GUV 膜 (赤)。

GUV を油滴に暴露すると、油滴を持つ GUV が観察された (図 1)。ほとんどの場合、約半数がそれ以上の油滴が GUV 外側に結合した球状油滴であり (図 1A)、GUV 内側に結合した油滴 (図 1B) はほとんど観察されなかった。従って、GUV の内外で球状油滴の数密度は非対称であった。

GUV に加えて、非常に高い頻度で別の構造も観察された (図 2A)。このベシクルは、一枚の二重膜から成る球と二枚の二重膜から成る球がつながった構造を持つ (図 2B)。個々のベシクルに対し

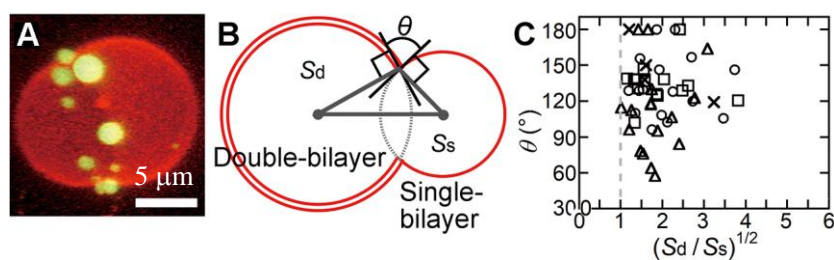


図 2. 一枚の二重膜と二枚の二重膜から成るベシクル。(A) 蛍光像。(B) 模式図。(C) S_d/S_s と θ の分布。

て、二つの膜領域の表面積 S_d 、 S_s と二つの膜領域が作る角度 θ (図 2B) を測定したところ、必ず $S_d/S_s \geq 1$ となることが分かった (図 2C)。この結果は、二重膜の自発曲率 C_0 の存在を仮定したエネルギー計算により、説明することができる。従って、ベシクルの内外で球状油滴の数密度が非対称であるため、二重膜に自発曲率が生じた、と結論づけた。

参考文献 [1] C. Kataoka-Hamai, *Biophys. J.*, accepted (DOI: 10.1016/j.bpj.2024.05.030).

謝辞 本研究は JSPS 科研費 22K05179 の助成を受けたものです。

水中 X 線吸収分光法による脂質二重膜のイオン配位構造解析

Investigation of Ion Coordination in Lipid Bilayers

Using X-ray Absorption Spectroscopy in Water

豊橋技科大¹, 分子研², 立教大³

○金城 ゆう¹, 長坂 将成², 奥脇 弘次³, 望月 祐志³, 手老 龍吾¹

Toyohashi Univ. Tech.¹, Inst. Mol. Sci.², Rikkyo Univ.³

○Yu Kinjo¹, Masanari Nagasaka², Koji Okuwaki³, Yuji Mochizuki³, Ryugo Tero¹

E-mail: kinjo.yu.nx@tut.jp, tero@tut.jp

細胞膜は細胞の最外層に存在し、物質、情報、エネルギーなどを細胞内外に輸送する場として働いている。その基本骨格は、両親媒性分子が形成する脂質二重膜である。細胞内外に存在するカチオンが脂質二重膜に配位することで、膜の流動性や膜内相分離などの性質・構造が変化することが報告されている。近年、水を含む脂質二重膜系の分子シミュレーションが行われるようになったが、系にイオンを含める際における脂質-イオン間の相互作用の扱いは確立されているとはいえず、指標となるべき実験的データが望まれている。本研究では、水中での X 線吸収分光法(XAS)^[1]を用いて脂質二重膜中の脂質分子へのイオン配位構造を明らかにすることを目的とした。得られた水中 XAS スペクトルの傾向を第一原理的手法によって得られた内殻励起スペクトルと比較し検証を行った。

1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DOPC)の乾燥脂質フィルムに緩衝液(100 mM NaCl, 25 mM HEPES/ pH 7.4 [NaOH])を加え、攪拌と超音波処理を行いベシクル懸濁液を調製した。2枚の Si₃N₄ メンブレンを用いて水中 XAS 計測用セルを組み、緩衝液と懸濁液を流通させることで、ベシクル融合法によりセル内壁の Si₃N₄ 上に単層の支持脂質二重膜(supported lipid bilayer: SLB)を作製した。XAS 計測は分子科学研究所 UVSOR-IIIの BL-3U で行い、液体層の厚さを 100 nm 以下に保ち 527 - 535 eV の範囲で O-K 端 XAS 計測を行った。

DOPC-SLB について計測した XAS スペクトルで 531 - 533 eV の範囲に脂質由来の吸収が得られた。これらを PC 分子内のリン酸基由来の 2 つの成分と、C=O 由来の 1 つの成分に帰属した。スペクトル強度が分子配向に依存しない X 線入射角度(T)である $T = 35^\circ$ で、緩衝液中の Na⁺濃度[Na⁺] = 2 - 510 mM の範囲で DOPC-SLB の XAS 計測を行い、各成分ピークの塩濃度依存性を調べた。測定の結果、低[Na⁺]、生理条件付近の[Na⁺] = 100 mM 付近、高[Na⁺]それぞれで特徴的なピークシフト、強度変化の様子が観察できた。Na⁺と Cl⁻を含む水溶液中の DOPC 二重膜を FMO-DPD 法により構造最適化し、リバースマッピングにより求めた原子配置^[2]を用いてリン酸基周りの内殻励起スペクトル計算を行った結果、[Na⁺]依存性が実験結果とよく一致した。同様の範囲で K⁺濃度を変化させ計測した XAS スペクトルでは、Na⁺と比べ弱い塩濃度依存性が観察された。これらの結果から、水中の脂質分子へのイオン配位を水中 XAS スペクトルによって評価できることを示した。

[1] M. Nagasaka et al., *Anal. Sci.* **36**, 95 (2020).

[2] H. Doi et al., *Chem. Phys. Lett.* **684**, 427 (2017); H. Doi et al., *Appl. Phys. Express.* **17**, 055001 (2024).

環境感受性色素 Laurdan による井戸構造基板上の脂質相分離膜観察

Observation of lipid phase separation membranes over microwell

using the environmentally sensitive dye Laurdan

¹NTT 物性基礎研, ²NTT BMC ○大嶋 梓^{1,2}, 田中 緋郎¹, 坂東 樹里¹, 山口 真澄^{1,2}

¹NTT Basic Res. Labs., ²NTT BMC

○Azusa Oshima^{1,2}, Hiro Tanaka¹, Juri Bando¹, Masumi Yamaguchi^{1,2}

E-mail: azusa.oshima@ntt.com

脂質二分子膜再構成系は細胞では直接観察が困難な現象を可視化し、物理現象として議論することができるツールである。細胞膜の多様な反応に関連している脂質ラフトのモデルとして、飽和脂質 DPPC とコレステロールからなる秩序液体相 (Lo 相) と不飽和脂質 DOPC からなる無秩序液体相 (Ld 相) の異なる流動性を持つ脂質相分離膜が用いられてきた。我々は井戸構造加工基板上に脂質相分離膜を形成し、蛍光による観察を行ってきた。蛍光観察では Ld 相に優先的に存在する Rhodamine-DOPE を使用し、Rhodamine 由来の蛍光が確認できた箇所を Ld 相として判断し、井戸部には Ld 相が優先的に存在することを報告してきた¹。しかし、井戸ごとに Rhodamine の蛍光強度は異なっており、一概に Ld 相と判断していいか課題となっていた。そこで脂質の流動性によって蛍光スペクトルがシフトする環境感受性色素 Laurdan を用いて、井戸部の Ld 相を観察した。

DPPC/DOPC/コレステロールの三成分脂質溶液に Rhodamine-DOPE と Laurdan を加え、井戸構造基板上に脂質相分離膜を展開したところ、井戸部において Rhodamine の蛍光強度が異なる Ld 相が観察された (Fig.1(a))。この各 Ld 相の Laurdan の蛍光スペクトルが Fig.1(b)である。別途取得した Lo 相、Ld 相の基準スペクトルを破線で示している。1A-3A のスペクトルは 480nm 近傍をピークとした Ld 相のスペクトルに加えて、430 nm 近傍の Lo 相のピーク付近に肩を持った形状をしている。これは、井戸を覆う脂質二分子膜には Ld 相を構成する DOPC だけでなく、Lo 相を構成する DPPC、コレステロールが存在することを示唆している。経時変化や井戸の縁側から中心部の位置依存性を環境感受性色素のスペクトル変化の観点から議論することで、脂質相分離や膜表面反応を再構成するための知見となることが期待できる。

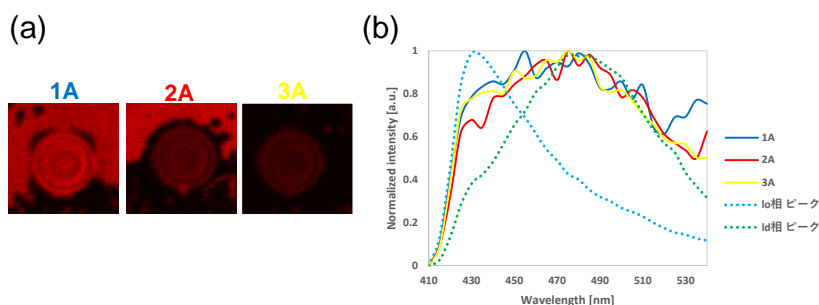


Fig.1. (a)井戸部を覆う脂質二分子膜の Rhodamine-DOPE による蛍光像.
(b)各井戸部の Laurdan の蛍光スペクトルと Lo・Ld 基準スペクトル.

1. K. Sumitomo and A. Oshima, *Langmuir* **33**, 13277 (2017).

光ピンセットによる人工生体膜表在分子の局所操作

Localized manipulation of molecules on artificial membranes by optical tweezers

阪公大院理[○](M2) 森山 俊哉, 谷本 泰士, 増井 恭子, 細川 千絵

Osaka Metropolitan Univ.[○]Shunya Moriyama, Yasushi Tanimoto, Kyoko Masui, Chie Hosokawa

E-mail: se23278b@st.omu.ac.jp

生細胞の細胞膜構造は不均一であり、膜タンパク質を含む数多くの膜表在分子は細胞膜表面に局在している。膜表在分子は細胞膜機能を調節していると考えられているが、その調節機構の多くは未だ解明されていない。我々は、膜機能の調節機構を明らかにするため、光ピンセットを用いて膜表在分子の局在を時空間的に操作する手法の開発に取り組んでいる。光ピンセットは、集光レーザービームの光圧により微小な物体を溶液中で非接触、非破壊に操作可能な手法である。これまでに、細胞膜モデルである支持脂質二分子膜 (Supported Lipid Bilayer: SLB)を用いて、光圧により膜表在タンパク質の分子拡散が遅延することを明らかにしており、細胞膜分子の局所操作が期待される [2]。そこで今回、光圧により膜表在分子の局在を操作するため、SLB 上の膜表在分子として量子ドット標識ストレプトアビジン (QD-SA)を用い、レーザー集光領域内外の分子動態変化について検証した (Fig. 1 (a))。

試料として、1,2-dioleoyl-sn-glycerol-3-phosphocholine (DOPC)にビオチン結合脂質 (Biotin-PE)を 5.0×10^{-1} mol% の割合で添加した SLB をガラス基板上に作製した。膜表在分子モデルとして、蛍光ピーク波長 655 nm の QD-SA を Biotin-PE に結合させた。波長 1064 nm の cw-Nd:YVO₄ レーザーを倒立型蛍光顕微鏡に導入し、100 倍油浸対物レンズ (N.A. 1.3)を用いて試料に集光した。SLB 上の QD-SA を LED 光源 (波長 530–550 nm)で蛍光励起し、試料の蛍光像を取得した。レーザー集光領域内外の QD-SA の分子拡散を一粒子追跡法により評価した。SLB 上の QD-SA にレーザーを集光したところ、集光領域において QD-SA からの二光子励起蛍光が観測された。レーザー出力 200 mW で 30 秒間レーザーを照射して集光領域内外の QD-SA の分子動態を評価したところ、QD-SA が時間経過とともにレーザー集光領域に集積する様子がみられた (Fig. 1(b))。集光領域内の QD-SA の輝点数は集光領域外の輝点数と比較して約 1.8 倍増加した。これらの結果は、レーザー照射に伴い QD-SA の分子局在がレーザー集光領域内に制限されたことを示唆しており、光ピンセットを用いた細胞膜表在分子の動態制御に向けた重要な知見である。

[1] T. Chen, et al., J. Phys. Chem. C, 23340–48 (2023).

[2] 森山俊哉他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-12B-5 (2024).

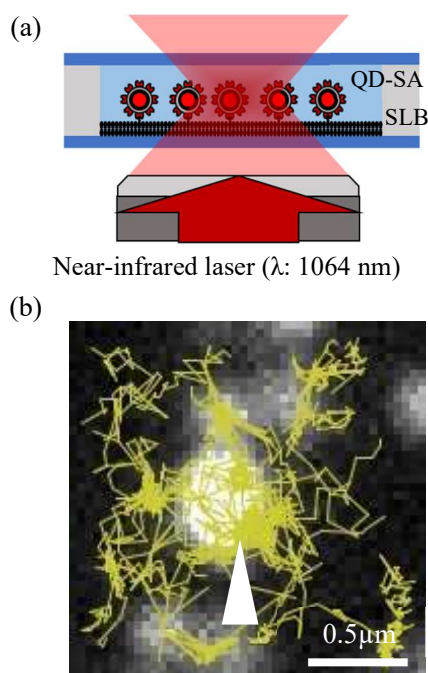


Fig. 1 (a) Schematic image of optical trapping of QD-SAs on SLB. (b) Fluorescence image of QD-SAs and trajectories of QD-SAs inside and outside the laser focal spot during laser irradiation. The white arrow indicates the laser focal spot. The laser power is 200 mW.

集光フェムト秒光渦照射に伴う神経活動誘発メカニズムの解明

Mechanisms of neuronal stimulation using a focused femtosecond optical vortex

阪公大院理 ○瀬川 夕海, 増井 恭子, 細川 千絵

Osaka Metropolitan Univ., ○Yumi Segawa, Kyoko Masui, Chie Hosokawa

E-mail: sn22920d@st.omu.ac.jp

脳では神経細胞の電気活動の時空間パターンが符号化され、情報処理が行われる。神経活動の時空間パターンは外部刺激により動的に変化し、記憶や学習に深く関与する。多数のノードからなる複雑な神経回路網の情報伝達機構を解明するためには、単一細胞レベルの外部刺激を与え、その誘発応答を計測することが有用である。我々は単一細胞レベルかつ非侵襲な神経細胞刺激手法として、神経細胞への集光フェムト秒ガウスビーム照射により高頻度の活動電位が誘発されることを明らかにした。また、集光フェムト秒光渦照射に伴う細胞内 Ca^{2+} 濃度上昇を確認した [1]。今回、フェムト秒光渦による神経細胞刺激メカニズムを解明するため、集光フェムト秒光渦照射に伴う神経細胞膜の形態変化および神経活動について検証した。

細胞試料として、胚令 18 日のラット海馬由来初代分散培養細胞を使用した。レーザー照射に伴う細胞内 Ca^{2+} 濃度変化と細胞膜の形態変化を可視化するため、神経細胞に蛍光カルシウム指示薬 Oregon Green 488 BAPTA-1, AM または細胞膜蛍光プローブ FM1-43 を負荷した。フェムト秒チタンサファイアレーザー (中心波長 800 nm, パルス幅 ~100 fs, 繰り返し周波数 82 MHz) を螺旋位相板に入射してフェムト秒光渦 ($l = +1$) を生成し、正立型蛍光顕微鏡に導入して水浸対物レンズ (60×, N.A. 1.0) により細胞体の膜表面に集光した。フェムト秒光渦 (レーザー光強度 80 mW, レーザー照射時間 8 ms) を神経細胞に集光すると、フェムト秒光渦の光軸方向の集光位置に依存して細胞内 Ca^{2+} 濃度の上昇が確認された。レーザー照射直後に集光領域の FM1-43 の蛍光強度が減少し、レーザーオフ後 5 秒程度で回復することが示された (Fig. 1)。これらの結果は、フェムト秒光渦の集光領域において多光子吸収に基づくレーザーアブレーションにより細胞膜に微小穿孔が生成した後、脂質分子の側方拡散により微小穿孔が回復したことを示唆する。当日は、集光フェムト秒ガウスビームを神経細胞に照射した結果と比較し、フェムト秒光渦による神経細胞の刺激メカニズムについて議論する。

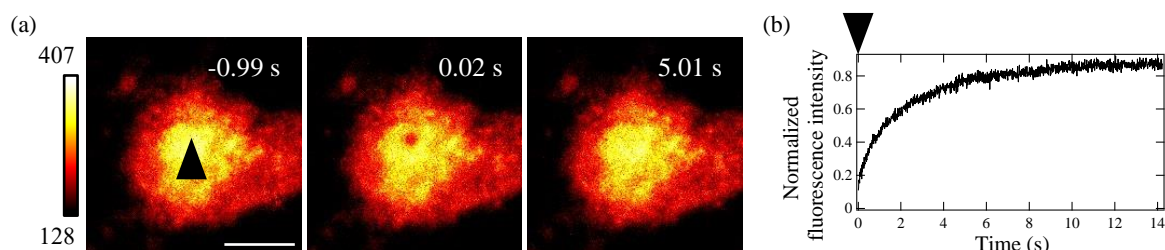


Fig. 1 (a) Fluorescence images of the target neuron (19 days *in vitro*) and (b) normalized fluorescence intensity in the focal region before and after laser irradiation. The arrows indicate the laser focus and the time of laser irradiation. The scale bar is 10 μm .

[1] 瀬川夕海 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24a-1BN-11 (2024).

金ナノ構造を用いた *in situ* 表面増強赤外吸収分光法による タンパク質の二次構造解析

In Situ Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy with Gold Nanostructures for Predicting Protein Secondary Structures

物質材研¹, 北大理物² ○山田 博之¹, 長尾 忠昭^{1,2}

NIMS¹, Hokkaido Univ.², ○Hiroyuki Yamada¹, Tadaaki Nagao^{1,2}

E-mail: YAMADA.Hiroyuki2@nims.go.jp

ナノメートルオーダーの金属ギャップ構造を利用した *in situ* 表面増強赤外吸収分光法(SEIRA)は、液中環境下での分子-表面相互作用を解析するのに非常に有望である。特に金を使ったランダムナノギャップ構造(Fig. 1, 上図)は、ブロードな赤外プラズモン共鳴を引き起こすため、赤外光と効率的に結合してナノギャップ内に「ホットスポット」として知られる大幅な電磁場増強をもたらす(Fig. 1, 下図)。これにより、赤外吸収シグナルの卓越した増強を可能とし、例えばオクタデカンチオール単分子膜からのシグナル強度は最大値で約 16%にまで達する。

金ナノギャップ膜は、無電解メッキ法によってシリコン ATR 結晶上で成長させ、OH 伸縮モード波数領域での吸光度リアルタイムモニタリングシステムと組み合わせた[1]。当該方法では、OH バンドの吸収スペクトルが非対称形状を示す「特定の吸光度」に達した時点で金ナノギャップ膜の成長を停止することで、毎回同一感度を持った金ナノギャップ膜を再現できる。

In situ SEIRA は、アルツハイマー病やプリオン病などの疾患で見られる異常なタンパク質凝集を観察するのに特に適している。これらの疾患では、原因となるタンパク質が β シート構造を持つアミロイド構造を形成するため、構造が変化する。本研究では、*in situ* SEIRA を使用して金ナノギャップ表面に吸着したリゾチームの FTIR スペクトルを分析することで、タンパク質の二次構造解析を行った。Fig. 2 に、PBS 溶液中で金ナノギャップ表面に吸着したリゾチームのアミド I 領域の FTIR スペクトルと、Lorentz-Gaussian フィッティングを用いたデコンボリューションスペクトルを示す。推定された二次構造成分は、 α ヘリックス (30.1%)、 β シート (19.5%)、 β ターン (39.5%)、ランダムコイル (10.9%) であり、バルクリゾチームと比較して構造変化が示唆された。このように、*in situ* SEIRA を使用することで、液中環境下での金表面に吸着したタンパク質の二次構造変化を解析可能であることが示された。

[1] D. Enders, T. Nagao, A. Pucci, T. Nakayama, M. Aono, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 4935 (2011).

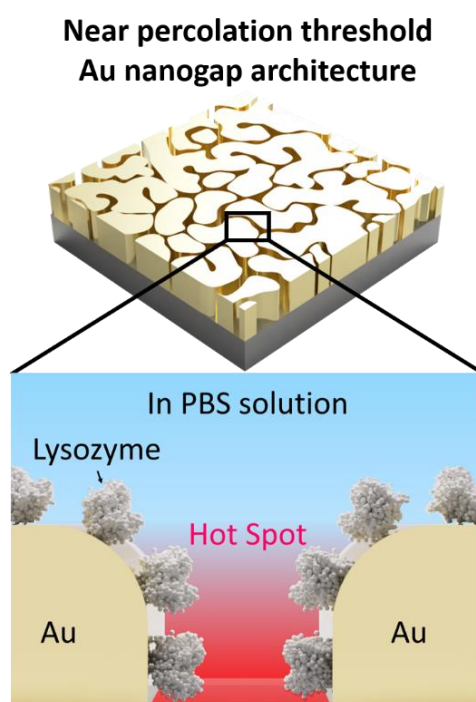


Fig. 1: Schematic illustration of near the percolation threshold of Au nanogap architecture (above) and the lysozyme adsorbed on Au nanogaps in PBS solution (below).

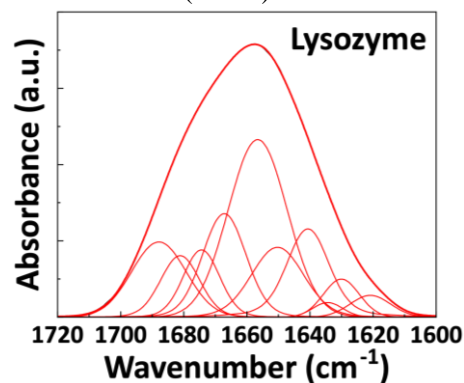


Fig. 2: FTIR spectra illustrating the Amide I band and deconvoluted spectra of lysozyme adsorbed on Au nanogaps in PBS solution.

ノイラミニダーゼ阻害薬の MM-MD/FMO 相互作用解析

MM-MD/FMO interaction analysis of neuraminidase inhibitors

立教大理¹, (株) JSOL², 慶応大工³, 東大生研⁴

°土居英男¹, 鉄川大陸¹, 濱俊也¹, 松岡壮太¹, 秋澤和輝¹, 奥脇弘次^{1,2}, 平野秀典³, 山本詠士³,
泰岡顕治³, 望月祐志^{1,4}

Rikkyo Univ.¹, JSOL Corp.², Keio Univ.³, Univ. Tokyo⁴

°Hideo Doi¹, Riku Tetsukawa¹, Toshiya Hama¹, Sota Matsuoka¹, Kazuki Akisawa¹, Koji Okuwaki^{1,2},
Hidenori Hirano³, Eiji Yamamoto³, Kenji Yasuoka³, Yuji Mochizuki^{1,4}

E-mail: hideo-doi@rikkyo.ac.jp

【序】 インフルエンザウイルスの表面はスパイクタンパク質が突き出ており、その中でも A 型インフルエンザウイルスにはヘマグルチニン(HA)とノイラミニダーゼ(NA)の 2 種類のスパイクタンパク質が存在する。インフルエンザウイルスは、ヘマグルチニンによって細胞の糖タンパク質に結合しウイルスが細胞内に取り込まれる。インフルエンザの治療法としては、抗インフルエンザウイルス薬のノイラミニダーゼ阻害薬が存在する。ノイラミニダーゼ阻害薬には、オセルタミビルやザナミビル、ラニナミビルなどが挙げられる。これらは、細胞内で複製された新しいウイルスを細胞の外に出す際のノイラミニダーゼの働きを阻害することによりウイルスの増殖を抑えている[1]。

本研究では、位相的データ解析手法の一つであるパーシステントホモロジー (Persistent Homology: PH)で相互作用エネルギーと構造の解析を行った。PH は近年、材料科学や生命科学の分野など様々な分野で応用されている数学のトポロジーの概念を利用したデータ解析手法である。[2] N1 ノイラミニダーゼとオセルタミビル複合体(2HU4)とザナミビル複合体(3CKZ)に対して、バインディング様式の違いと相互作用エネルギーの関係を明らかにすべく解析を行った。

【方法】 複合体の PDB 構造を用いて、200ns の MD 計算を実施し、100~200n から 101 構造をサンプリングし、ABINIT-MP を用い MP2/6-31G*レベルで計算を行った。各構造に対して、PH 解析を行い、タンパク質—リガンド分子のみで構成されるリングの情報を取得した。

【結果】 オセルタミビル複合体とザナミビル複合体での PH 解析の結果を図 1 に示す。両リガンド分子は似た PH 図が得られた。これは両リガンドが似たようなバインディングポケットに存在することを示唆している。当日は、他のアプローチに関しても発表予定である。

【謝辞】 MD シミュレーションと FMO 計算は共に hp3230017 課題で「富岳」を用いて行いました。また、本研究は立教 SFR から支援を得ました。

【文献】 [1] J.L. McKimm-Breschkin, Influenza Other Respi. Viruses 7 (2013) 25–36. [2] Y. Skaf, R. Laubenbacher, J. Biomed. Inform. 130 (2022) 104082.

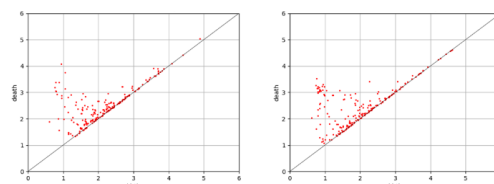


図 1 オセルタミビル複合体(左)とザナミビル複合体(右)のリガンド原子を含む PH 図の比較

原子間力顕微鏡を用いた生体分子間相互作用力評価と 探針修飾方法の最適化 (2)

Investigation of Specific Interactions Between Biomolecules Using Atomic Force Microscopy and Optimization of Tip Functionalization Procedures (2)

京大工¹, °和田 隆佑¹, 小林 圭¹

Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ¹, °Ryusuke. Wada¹, Kei. Kobayashi¹

E-mail: wada.ryusuke.42a@st.kyoto-u.ac.jp

生体分子の分子認識反応である特異的相互作用を解明することは、生体機能の解明だけでなくナノバイオテクノロジーの発展にも貢献されると期待されている。原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy: AFM) は本来生体分子が存在する生理環境下で特異的相互作用力を直接評価できるため、分子認識メカニズムの解明に有力である[1]。われわれはこれまでに、脂質 2 重膜上の Streptavidin(SA) の 2 次元結晶を対象に NHS-PEG-biotin 分子を用いた biotin 修飾探針による SA-biotin 間の特異結合の破断検出について報告してきた。そこでは APTES 分子を用いて探針をアミノ化する工程の条件を最適化することで高い破断検出確率を得ることに成功した[2]。そこで本研究では、さらなる破断検出確率の向上を目指して PEG リンカー長の最適化に試みた。

NHS-PEG-biotin 分子の PEG リンカー部分はエチレングリコールが重合した鎖状の高分子である。このリンカー長は長くなるほど先端の biotin 分子の自由度が高くなり SA との特異結合確率が高くなると考えられる一方で、探針半径の増大に伴う空間分解能の低下にもつながる。これより高い破断検出確率と空間分解能を得るリンカー長の最適化が必要である。前回同様に、破断検出測定には表面形状像の同時取得が可能な時分割フォースマッピング法を用いた。この測定手法は FM-AFM による xy 方向の走査に加えて、あらかじめ設定したメッシュ点において z 方向のフォースカーブ測定を行うというものである。図 1 に SA2 次元結晶の表面形状像と得られたフォースカーブから破断点とみなされた点を緑点で表示した破断マップの重ね合わせを示す。また、図 2 には破断点とみなしたフォースカーブの一例を示す。

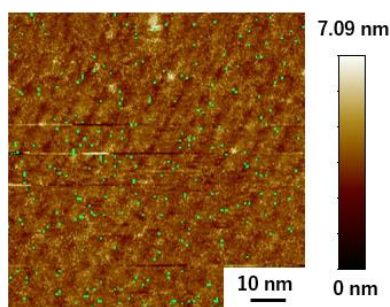


Fig. 1: Overlay of topographic image and rupture map of two-dimensional SA crystal.

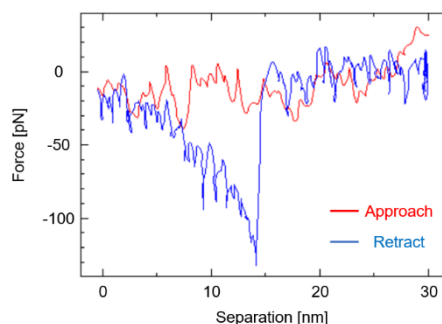


Fig. 2: The force curve when a specific binding is ruptured. The red curve represents the approach, while the blue curve represents the retraction.

- [1] T. Fukuma, T. Ichii, K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 034101 (2005).
- [2] 和田ら, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-P09-1 (2023)..

Development of nanoforce biosensors operating in liquids and tailoring their properties by integrating additives.

Fabiano Altieri,¹ Kaori Sugihara^{1*}

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba Meguro-Ku, Tokyo 153-8505, Japan

E-mail: kaori-s@iis.u-tokyo.ac.jp

The recent COVID-19 pandemic has prompted and also provided a good opportunity for a significant number of pharmaceutical companies to develop various easy-to-use and low-cost diagnostic tools, such as the rapid antigen detection test (RADT) for detecting SARS-CoV-2 which requires only saliva or nasal mucosa samples from the person being tested.

Although they are not entirely reliable, like the more accurate but expensive RT-PCR, such RADTs have positively impacted human society since they have made it possible to control the virus in a way that was unthinkable decades ago. Nevertheless, most such RADTs are not only disposable and thus cause a non-negligible environmental impact but are also a qualitative test that, as a result, can be positive or negative.

Herein, **a potential RADT is developed by using the 10,12—tricosadiynoic acid (TRCDA) and biological lipids to build a polydiacetylene (PDA)-based biosensor** that is a highly tunable, cost-effective, fast, and user-friendly electronic diagnostic tool to detect the Heparin-Induced Thrombocytopenia (HIT) condition.

TRCDA is an amphiphilic monomer invisible to the naked eye that polymerizes under UV light into a blue visible PDA polymer, known for its mechanochromic properties. Indeed, when an external force occurs, it twists the PDA's backbone (Fig.1), thereby causing the **blue-to-red color transition¹ and a change from non-fluorescent to fluorescent emission²**, which can be seen with the naked eye and by UV-vis spectroscopy, respectively.

However, many previous works on PDA used this polymer only in a qualitative approach, whereas the current work will **elucidate the force-relationship of the PDA at the nanoscale²**,

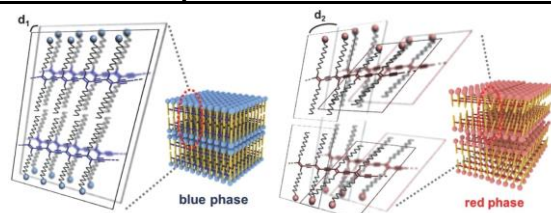


Figure 1: schematic side views of blue and red phase PDA¹.

allowing the determination of the target agent's concentration.

This is possible primarily because the lateral forces (shear) at the nanoscale (Fig 2.c), which simulate the forces exerted by an agent to be detected, can be applied, even in liquid conditions,

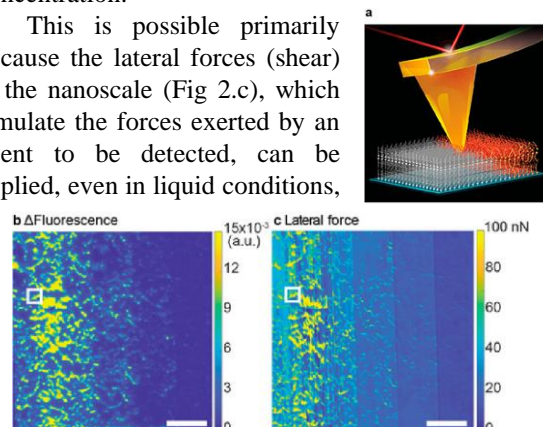


Figure 2: (a) NFFM on PDA film; (b) PDA fluorescence response while applying shear forces from NFFM; (c) Lateral force; (Scale bars: 10 μm^2).

using Nano-Friction Force Microscopy (NFFM) (Fig. 2a), a more advanced and modified version of Atomic Force Microscopy. Simultaneously, the color changes caused by the friction at the nanoscale are detected by fluorescence microscopy.

To maximize the fluorescence response (Fig 2.b) and, therefore, the sensitivity, several biological lipids, particularly the class of phosphatidylcholine, are integrated with TRCDA monomers since they affect their distribution and thickness of the crystallized and multi-layered PDA-lipid mixture³ deposited over the glass coverslip by Langmuir-Blodgett.

Furthermore, to **make the PDA-based sensor functionally reversible, therefore reusable, and an electronically passive component⁴ (Fig.3)**, chemical modifications are required at the PDA's sidechain level.

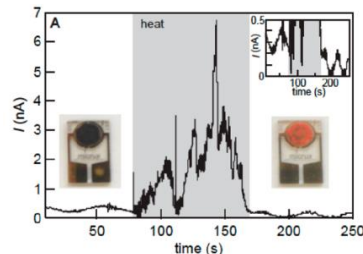


Figure 3: current from PDA over time, while applying $V = 1 \text{ V}^3$.

1. Park, D.-H., Hong, J., Park, I. S., Lee, C. W. & Kim, J.-M. A Colorimetric Hydrocarbon Sensor Employing a Swelling-Induced Mechanochromic Polydiacetylene. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 5186–5193 (2014).
2. Juhasz, L., Ortuso, R. D. & Sugihara, K. Quantitative and Anisotropic Mechanochromism of Polydiacetylene at Nanoscale. *Nano Lett.* **21**, 543–549 (2021).
3. Das, B., Shioda, N., Yagi, S., Oaki, Y. & Sugihara, K. Nanoscopic Force Sensitivity of Polydiacetylene 2D Layered Composites with Guest Molecules. *Adv. Mater. Interfaces* 2300745 (2023) doi:10.1002/admi.202300745.
4. Girard-Reydet, C., Ortuso, R. D., Tsemperouli, M. & Sugihara, K. Combined Electrical and Optical Characterization of Polydiacetylene. *J. Phys. Chem. B* **120**, 3511–3515 (2016).

The effect of ions on the polydiacetylene mechanochromism

Rei Tamaki¹, Kaori Sugihara^{1*}

¹Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba Meguro-Ku, Tokyo 153-8505, Japan

*E-mail: kaori-s@iis.u-tokyo.ac.jp

Polydiacetylene (PDA) is a mechanochromic polymer that detects forces by the twist of its conjugated backbone and changes its color or emits fluorescence as shown in Fig.1. A variety of biosensors have been demonstrated for the detection of temperature, ions, biomolecules etc. using this blue-to-red transition of PDA. In 2018, Sugihara Group has improved the accuracy of friction force microscopy, which is a technique to quantify shear forces at nanoscale¹ and has demonstrated the first application this technique on PDA². Zheng et al.³ revealed the enhanced force sensitivity of PDA by pH and NaCl. **However, the effects of pH and NaCl alone do not allow for perfect control of force sensitivity and are still difficult to develop into a product.** Since lipid membranes have a kind of ion selectivity⁴, it is necessary to investigate how each ion (e.g. Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.) affects the force-fluorescence correlation as shown in Fig.2. Our results will clarify the effect of ions on the PDA force sensitivity.

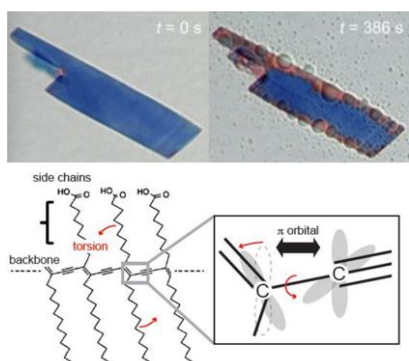


Fig.1 PDA changes its color

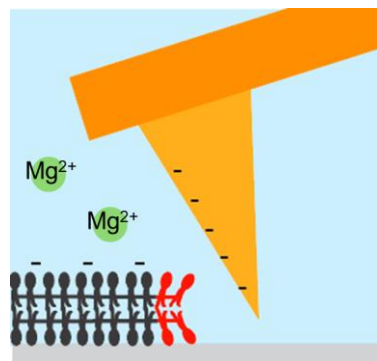


Fig.2 Investigate the effect of ions

1. Ortuso, R. D.; Sugihara, K., Detailed Study on the Failure of the Wedge Calibration Method at Nanonewton Setpoints for Friction Force Microscopy. *J. Phys. Chem.* **2018**, 122 (21), 11464-11474.
2. Juhasz, L.; Ortuso, R. D.; Sugihara, K., Quantitative and Anisotropic Mechanochromism of Polydiacetylene at Nanoscale. *Nano. Lett.* **2021**, 21 (1), 543-549.
3. Zheng, J.; Jo, S.; Chen, J.; Das, B.; Juhasz, L.; Cabral, H.; Sugihara, K., Dual Nanofriction Force Microscopy/Fluorescence Microscopy Imaging Reveals the Enhanced Force Sensitivity of Polydiacetylene by pH and NaCl. *Anal. Chem.* **2023**, 95 (30), 11335-11341.
4. Killian, J. A.; Koorengevel, M. C.; Bouwstra, J. A.; Gooris, G.; Dowhan, W.; Kruijff, B.; Effect of divalent cations on lipid organization of cardiolipin isolated from Escherichia coli strain AH930, *Biochim. Biophys. Acta.* **1994**, 1189 (2), 225-232.

MET 受容体活性化による CHO 細胞の表面構造変化の液中 AFM 観察

AFM measurements of CHO cell surface changes induced by MET receptor activation

金大院¹, WPI-NanoLSI², 横浜市立大学³

○(M1) 沢田 健太¹, 宮澤 佳甫^{1,2}, 市川 壮彦², 佐藤 拓輝³, 松本 邦夫², 福間 剛士^{1,2}

Kanazawa Univ.¹, WPI-NanoLSI², Yokohama City Univ.³

°Kenta Sawada¹, Keisuke Miyazawa^{1,2}, Takehiko Ichikawa², Hiroki Sato³, Kunio Matsumoto^{1,2},
Takeshi Fukuma^{1,2}

E-mail: knta.2837@stu.kanazawa-u.ac.jp

細胞表面の MET 受容体活性化によるシグナル伝達は、正常組織の再生を促す一方、がんの悪性進展（がん転移など）促す。そのため、MET 受容体の活性化を促進する肝細胞増殖因子（HGF）の研究や阻害分子創成が創薬分野で進められており、細胞表面における HGF-MET の活性化機構の理解が必要である。しかし、HGF-MET の活性化に伴う生細胞表面における構造変化を直接観察することは困難であり、これを可視化するための手法の確立が求められていた。

本研究では、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、MET 活性化が細胞表面構造にどのような変化を与えるのか検証した。モデル系としてチャイニーズハムスター卵巣（CHO）細胞を用い、MET を発現させていない細胞（MET-knockout）と発現させた細胞（MET-knockin）の 2 つの細胞株をプラスチックディッシュ上に培養し、L-15 培地中で液中 AFM 観察した（図 1a）。AFM は NanoWizard 4 (Bruker)、カンチレバーは AC40 (Olympus) を使用した。AFM で CHO 細胞表面を計測すると、図 1b のように微絨毛と思われる突起状構造が観察された。また、MET-knockout/in 双方の AFM 像を二値化して画像解析的に微絨毛形成量を定量的に比較したところ、図 1c のように MET-knockout より MET-knockin の方が微絨毛の形成量が増加することがわかった。この結果は、MET の活性化により細胞の運動促進作用が促され、細胞表面の微絨毛が増加したことを示唆している。現在、HGF の作用による MET の活性化を調べるために、HGF を入れた培地中での AFM 計測に取り組んでいる。本手法は様々な動物細胞の表面構造計測に応用可能であり、例えば創薬分野において薬剤投与時の細胞表面のナノスケール構造解析に直接貢献することが期待される。

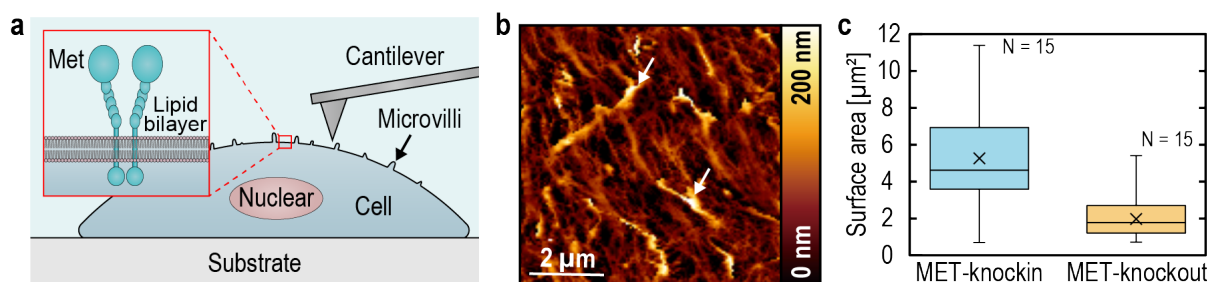


Fig. 1: (a) Schematic of cell surface AFM measurement. (b) AFM image of MET-knockin CHO cell (arrow: microvilli). (c) Surface area of microvilli on MET-knockin/out CHO cells calculated from AFM images.

Study on the molecular orientation of electrospinning piezoelectric PLLA nanofiber for use as pressure sensor

Qi Kang¹, Hiroaki Takehara^{1,2} and Takanori Ichiki^{1,2}

¹School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

²Innovation Center of NanoMedicine (iCONM), 3-25-14 Tonomachi, Kawasaki, Kanagawa, Japan

E-mail: kangqi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

Introduction

Great attention has been focused on the wearable pressure sensor for continuous monitoring of human health state. One possible alternative for the wearable device is piezoelectric material which can generate electrical charge in response to mechanical stress and vice versa [1]. Currently, mostly used piezoelectric materials are inorganic materials with inflexibility and have limited application on body surfaces. In contrast, flexible piezoelectric polymer poly-L-lactic acid (PLLA) is expected to replace inorganic piezoelectric materials [2]. However, its piezoelectric mechanism has not been fully clarified. In this study, piezoelectric nanofiber films were prepared by electrospinning to develop a sensor that can constantly monitor a patient. The molecular orientation of nanofiber was investigated to understand the piezoelectric response mechanism. The piezoelectric properties were investigated.

Materials and methods

PLLA (12% (w/v)) was dissolved in a mixed solution of chloroform and N,N-dimethylformamide (4:1). PLLA solution was electrospun at certain conditions. Surface morphology, fiber diameter, and thickness were checked by SEM and ImageJ software. PLLA nanofiber was sandwiched between aluminum foil as electrodes. The piezo-response sensitivity was measured using a device consisting of a vibration system and a measurement system. A vertical force was applied to PLLA nanofiber, then the voltage generated was measured. To explain the piezoelectric mechanism of PLLA nanofiber, the orientation of C=O dipoles was studied using polarized FTIR method.

Results and discussion

Figure 1 shows the result of the voltage output at the corresponding load force, and SEM image of beaded PLLA fiber prepared under a voltage of 15 kV, a flow rate of 1 μ l/min, and a nozzle-to-counter distance of 80 mm. Average fiber diameter was 400 ± 160 nm, average thickness was 10 μ m. The piezo-response sensitivity of random PLLA nanofibers was found to be 32 mV N⁻¹, which was improved compared to our previous study. Figure 2 shows the polarized FTIR spectra of PLLA nanofiber from parallel and perpendicular polarization geometries. The difference in the absorbance intensity and peak shift of C=O dipoles indicated their perpendicular orientation to nanofiber axis under the effect of the strong

electric field in electrospinning process. Such alignment of C=O dipoles led to the piezoelectric response of PLLA nanofiber. In the future, we will work on producing high-aligned and oriented fibers and improving the piezo-response sensitivity for practical application in pressure sensor.

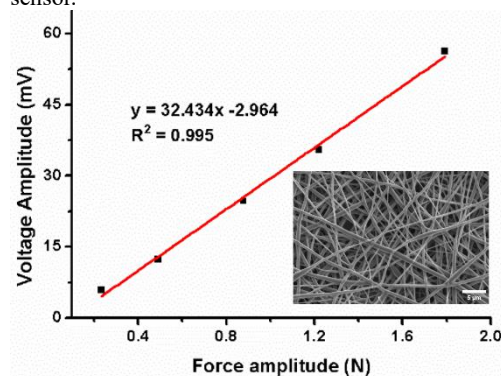


Fig. 1 Effect of load force on the voltage output of prepared PLLA fiber membrane at a voltage of 15 kV and a flow rate of 1 μ l/min. Inset is SEM surface morphology of PLLA nanofiber.

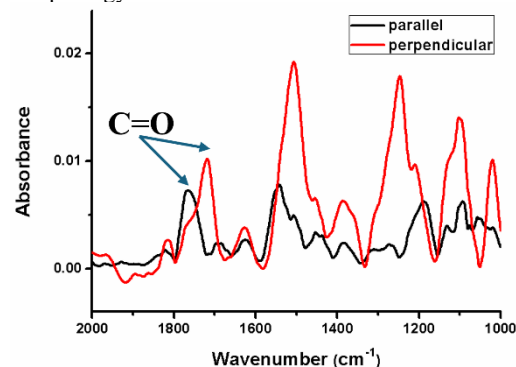


Fig. 2 Polarized FTIR spectra of PLLA nanofiber in the 2000-1000 cm⁻¹ regions, the polarized direction of the analyzed beam was either parallel or perpendicular to that of the incident beam, respectively.

References

- [1] M. C. Sekhar et al., Cryst. Res. Technol 58, 2200130 (2023).
- [2] S. B. Kang et al., *Nanotechnology* 28, 395402 (2017).

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(ポスター講演): 12.6 ナノバイオテクノロジー

[20a-P03-1~29] 12.6 ナノバイオテクノロジー

[20a-P03-1]

ナノ物質検出のためのナノポア通過速度の低速化法の開発

○加藤 拓¹、山崎 洋人^{1,2} (1.長岡技大、2.産学トップランナー)

[20a-P03-2]

レーザー局所加熱による熱泳動現象を活用した低濃度ナノポア計測法

○桑原 光¹、山崎 洋人^{1,2} (1.長岡技大、2.産学トップランナー)

[20a-P03-3]

脂質膜コートナノピペットの作製とエクソソーム検出

○楯 千咲恵¹、平本 薫²、平野 愛弓³ (1.東北大工、2.東北大学際研、3.東北大通研)

[20a-P03-4]

プラズモニクチップによる異なる捕捉抗体でのエキソソーム定量分析

○(M1)岩村 樹¹、富上 眞¹、名和 靖矩¹、田和 圭子¹ (1.関西学院大 院理工)

[20a-P03-5]

原子間力顕微鏡による尾芽胚細胞の力学測定

○部坂 瞭¹、小谷 崇博¹、宮田 悠生¹、坪山 洋介¹、藤井 裕紀¹、岡嶋 孝治¹ (1.北大情報科学)

[20a-P03-6]

単分子計測を用いた酸性条件下におけるL-ドパ/ドーパミン識別

柳 智浩¹、○小本 祐貴¹、大城 敬人¹、谷口 正輝¹ (1.阪大産研)

[20a-P03-7]

高時間分解能を有する人工細胞膜イメージング系の構築

○高島 海央^{1,3}、島田 佳和^{2,3}、陰山 弘典^{1,3}、小宮 麻希³、平野 愛弓^{1,2,3,4} (1.東北大院医工、2.東北大院工、3.東北大通研、4.東北大AIMR)

[20a-P03-8]

液中原子間力顕微鏡による金属イオン捕捉機能のサブナノスケール計測

○谷川 晃大¹、秋根 茂久¹、森本 将行¹、浅川 雅¹ (1.金沢大)

[20a-P03-9]

人工細胞膜を用いた膜張力イメージング系の構築

○辻口 丈^{1,2}、佐藤 まどか^{1,2}、陰山 弘典^{1,2}、小宮 麻希²、平野 愛弓^{1,2} (1.東北大院医工、2.東北大通研)

[20a-P03-10]

3次元走査型AFMによる化学修飾グラファイト/水界面の実空間計測

○谷本 悠希¹、谷川 晃大¹、小笠原 萌¹、森本 将行¹、浅川 雅¹ (1.金沢大)

[20a-P03-11]

光散乱特性に基づいた細菌細胞の活性評価

○床並 朗¹、河中 弥哉²、池田 光¹、定永 靖宗^{1,2}、椎木 弘^{1,2} (1.大阪公立大院工、2.大阪府立大工)

[20a-P03-12]

層流制御システムによる出芽ベシクルの局所融合と膜内側方拡散

○河西 奈保子²、Luo Huan¹、湊元 幹太³、中嶋 秀¹、加藤 俊吾¹、内山 克美¹、Mao Sifeng¹ (1.都立大院都市環境、2.都立大大教セ、3.三重大院工)

[20a-P03-13]

膜流動性に基づく心筋細胞の時空間計測

○山田 悠雅¹、吉川 洋史¹、氏原 嘉洋²、松崎 賢寿¹ (1.大阪大工、2.名古屋工業大工)

[20a-P03-14]

原子間力顕微鏡による臓器の力学分布計測

○堀切 萌々香¹、岩森 歌奈子²、吉川 洋史¹、深田 宗一郎²、松崎 賢寿¹ (1.阪大院工、2.阪大院薬)

[20a-P03-15]

AFM修飾探針用DNAナノ構造体の作製 (2)

○築島 琢磨¹、和田 隆佑¹、小林 圭¹ (1.京大院工)

[20a-P03-16]

Developmet of nanopipette-based non-thermal atmospheric pressure plasma for single cell study

○(D)Nguyen Gia Han¹、Linhao Sun²、Shinya Kumagai³、Shinji Watanabe² (1.Grad. Sch. Nano Life Sci., Kanazawa Univ., 2.WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ., 3.Meijo Univ.)

[20a-P03-17]

グラファイト電極表面における自己組織化ペプチドのヘミン固定化能

○杉山 茉莉絵¹、Wei Luo¹、早水 裕平¹ (1.東京工業大学)

[20a-P03-18]

微小体積タンパク質溶液の表面張力測定

○松野 悠¹、藤田 裕嗣¹、佐野 健一¹、池添 泰弘¹ (1.日本工大院工)

[20a-P03-19]

準弾性レーザー散乱法を用いた細胞透過性タンパク質とリン脂質単分子膜の相互作用の研究

○牧野 瑞希¹、藤田 裕嗣¹、佐野 健一¹、池添 泰弘¹ (1.日本工大院工)

[20a-P03-20]

グラファイト表面でのテトラペプチドHGHGの自己組織化

○(B)嶮 旦陽¹、早水 裕平¹ (1.東工大物質)

[20a-P03-21]

表面自己組織化ペプチドへ吸着する Thioflavin-T の分子動力学計算

○(M2)前田 宙希¹、山本 詠士²、早水 裕平¹ (1.東工大、2.慶應大)

[20a-P03-22]

多価不飽和脂質を含む脂質二重膜の膜融合

○後藤 あい¹、広瀬 侑¹、手老 龍吾¹ (1.豊橋技科大)

[20a-P03-23]

電気化学電位下におけるグラファイト表面ペプチド自己組織化膜の安定性評価

○(M1)上ノ段 新菜^{1,2}、早水 裕平² (1.筑波大、2.東工大)

[20a-P03-24]

イオン液体希薄水溶液中におけるチャネルタンパク質の機能評価

○檜村 吉晃^{1,2}、古川 一暁³、山口 真澄^{1,2} (1.NTT物性基礎研、2.NTT BMC、3.明星大)

[20a-P03-25]

多点光濃縮で集積した光合成微生物の光応答電流への熱損傷影響評価

○堀田 隆生^{1,2,3}、林 康太^{1,2,3}、本田 杏奈^{2,3}、田村 守^{2,4}、飯田 琢也^{1,2}、床波 志保^{2,3} (1.大阪公立大院理、2.大阪公立大LAC-SYS研(RILACS)、3.大阪公立大院工、4.阪大院基礎工)

[20a-P03-26]

固体ナノポアの構造によるイオン輸送の制御

○梁 逸偉¹、筒井 真楠²、加地 範匡¹、谷口 正輝² (1.九大院工、2.阪大産研)

[20a-P03-27]

AlphaFold2によるタンパク質の予測構造の検証#1

○(B)奥谷 星太郎¹、新井 大貴¹、芳根 僚平¹、土居 英男¹、望月 祐志^{1,2} (1.立教大理、2.東大生産研)

[20a-P03-28]

低コストのFMO計算からの定量的相互作用エネルギー算定の試み-#1

○芳根 僚平¹、土居 英男¹、松岡 壮太¹、奥脇 弘次^{1,2}、望月 祐志^{1,3} (1.立教大理、2. (株) JSOL、3.東大生産研)

[20a-P03-29]

モノアミン酸化酵素(MAO)BとリガンドのFMO相互作用解析

○(M1)新井 大貴¹、土居 英男¹、奥脇 弘次^{1,2}、平野 秀典³、山本 詠士³、泰岡 顕治³、海東 和麻⁴、山西 芳裕⁴、望月 祐志^{1,5} (1.立教大理、2.JSOL、3.慶應大理工、4.名大情報、5.東大生産研)

ナノ物質検出のためのナノポア通過速度の低速化法の開発

A method to slow nanopore passage velocity for nanomaterial detection

長岡技大 工学部¹, 長岡技大 産学融合トップランナー養成センター²

○(B4)加藤拓¹, 山崎洋人^{1,2}

Nagaoka Univ. of Tech. Department of Engineering.¹, Top Runner Training Centre for

Industry-Academia Integration², °Hiromu Kato¹, Hirohito Yamazaki²

E-mail: s211022@stn.nagaokaut.ac.jp

ナノメートルスケールの孔（ナノポア）にナノ物質を通したときの電流波形からナノ物質構造をラベルフリーで解析するナノポア計測という技術がある。この技術は、環境下におけるナノ物質調査への適用に注目されている。しかし、ナノ物質のナノポア通過速度が速いため、正確なナノ物質検出ができないことが課題である。そこで、本研究ではアガロースゲルをナノポアに塗布することで、網目状の構造であるアガロースゲルの影響を受けナノ物質の低速化が見込める点に着目した。本発表では、アガロースゲルを塗布したナノポアを用いたナノ物質通過速度の低速化法について紹介する。Si 基板に支持された膜厚 50nm の SiN チップのトランス側に約 0.1%アガロースゲル 3 μ L を塗布して電解質溶媒に満たされた流路セルに固定し、この流路セルを顕微鏡に設置する。ここに電圧を印加し、SiN チップに波長 405nm のレーザーを照射することでナノポアを作製することができる。このとき、加工前に塗布したアガロースゲルがレーザーの熱で融解し、ナノポア内部に流れ込んでいると考えられる。Figure.1 に示すように、作製したナノポアが設置された流路セルに試料を滴下し、電圧を印加することで電気泳動により試料はナノポアを通過する。Figure.2 にアガロースゲルの有無による λ DNA のナノポア通過速度の違いを示す。電圧 500mV を印加したとき、アガロースゲルを塗布しなかったときの λ DNA の通過時間は 5ms 程度であるのに対し、アガロースゲルを塗布したときの λ DNA の通過時間は 100ms 程度となり、アガロースゲルを塗布することで λ DNA のナノポア滞在時間を約 20 倍低速化することに成功した。通過速度の低速化にアガロースが有用であることが確認できたので、今後はアガロースゲルの濃度による通過時間の比較を行う予定である。

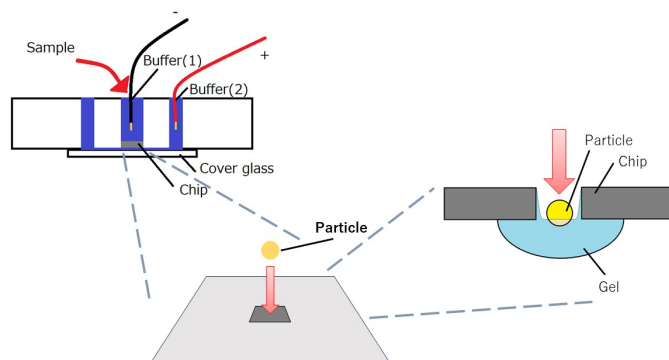


Figure.1 ナノポア計測の概要

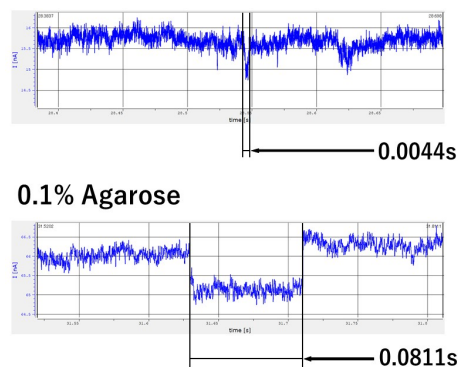


Figure.2 アガロースゲルの有無による通過時間の比較

レーザー局所加熱による熱泳動現象を活用した低濃度ナノポア計測法

Nanopore measurement at low concentration using thermophore phenomenon by laser

local heating

長岡技大 工学部¹, 長岡技大 産学融合トップランナー養成センター²

○(B4)桑原 光¹, 山崎 洋人^{1,2}

Nagaoka Univ. of Tech. Department of Engineering¹, Nagaoka Univ. of Tech. Top Runner Incubation Center for Academia-industry Fusion², Hikaru Kuwabara¹, Hirohito Yamazaki^{1,2}

E-mail: s211034@stn.nagaokaut.ac.jp

ナノポア計測は、ナノサイズの孔を用いた単一分子計測手法である。本発表ではレーザー局所加熱による熱泳動現象を活用した低濃度ナノポア計測法について紹介する。Figure 1 に本研究の概要を示す。通常、ナノポア計測ではナノポアに電解質溶液を満たし電圧を印加する。すると、溶液中の分子は電気泳動によりナノポアを通過する。このとき、イオン電流は減少しその減少量と通過時間からナノポアを通過した分子が特定できる。以上が一般的なナノポア計測であるが、電気泳動による補足距離が短く検出濃度に限界があることが課題である。そこで、本研究では溶液中に電圧を印加することに加えてナノポアにレーザーを集光し、局所加熱する。これにより、溶液中の温度勾配による熱泳動が生じ、Figure 1 のように分子をナノポアに誘導する流れ場が生じる。よって、通常、ナノポア計測よりも分子の補足距離が長くなり微量な目的物においても、ナノポア計測を行うことができると考えられる。まず、初めに、熱流動現象を可視化するために、直径 1 μm のポリスチレンビーズを用いて、熱流動特性を調べた。膜厚 50 nm の窒化シリコンナノ薄膜基盤に波長 532 nm のレーザーを集光し、5 分間でのビーズの凝集度合いを評価した。その結果が Figure 2 である。レーザー強度に比例してビーズの凝集度合いが大きくなることが分かった。次に、電圧印加を加えた条件で、熱流動特性を評価した。そのため、レーザーエッチングを用い直径 3 μm 程度のポアを作製し、70 mV を印加し、25 mW のレーザーを 5 分間照射した。その結果を Figure 3 に示す。作製したポアにレーザーを照射させると電圧印加のみのときと比べ、ビーズがポアに約 2.4 倍多く集まることが分かり、熱流動を用いることで、分子を誘導する流れ場が形成できることが明らかとなった。今後の展望として、電圧印加した状態での集まるビーズ数のレーザー強度依存性の調査やナノポアを用いたナノ物質検出系でも同様の実験を行う。

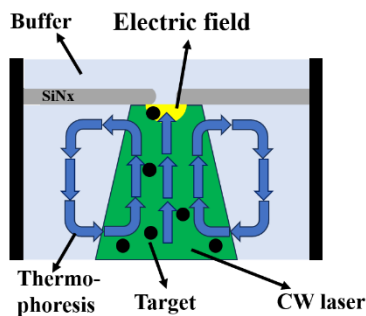


Figure 1 本研究の概要

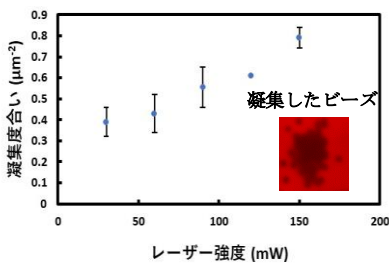


Figure 2 窒化シリコン膜における熱流動特性評価

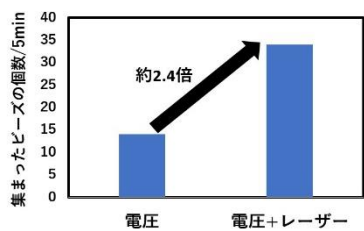


Figure 3 マイクロポアにおける熱流動特性評価

脂質膜コートナノピペットの作製とエクソソーム検出

Fabrication of lipid-bilayer-coated nanopipettes and exosome detection

東北大工¹, 東北大学際研², 東北大通研³ ○榎 千咲恵¹, 平本 薫², 平野 愛弓³

Tohoku Univ.¹, FRIS², RIEC³ Chisae Kaji¹, Kaoru Hiramoto², Ayumi Hirano-Iwata³

E-mail: kaji.chisae.t8@dc.tohoku.ac.jp

1. 緒言

固体ナノポアセンシング技術は、溶液中の分子や粒子がナノサイズの孔を通過する際のブロッキング電流から、ターゲット分子を一分子単位で高感度に計測できるセンシング技術である。しかし、現状として選択性が低い・ターゲット分子を呼び込む駆動力が小さいなどの問題点がある。

そこで本研究では、ガラスナノピペットのポア付近に脂質膜によるコーティングを施すことにより、ポア付近の表面電荷や粒子の流れやすさを変化させ、ナノポアセンシングの検出能の向上を図った。ターゲット分子にはバイオマーカーや薬剤伝送キャリアとして目されているミルクエクソソームを用い、ガラス壁面上の脂質膜と膜小胞間の相互作用による検出シグナルの変化について検証した。

2. 実験

ガラス管をレーザーブラーを用いて先鋭化し、ポア直径200 nm 程度のナノピペットを作製した。次に、ダルベッコリン酸緩衝液を内部に充填したピペットの先端をリポソーム分散液(直径約100 nm, 主構成脂質2-Dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine(DOPC))に浸し、ベシクル融合法によりポア付近に脂質膜を形成した。リポソーム分散液を緩衝液に置換しピペットのウォッシュを行った後に、ピペット外部溶液にターゲットであるミルクエクソソームを追加し、電圧を印加してナノポアを介して流れる電流を計測した(Fig. 1a)。

3. 結果・考察

ポア付近に脂質膜によるコーティングを施すことで、裸のナノピペットと比較してエクソソームの捕捉率が向上した(Fig. 1b)。またブロッキング電流波形の解析を行ったところ、カチオン性脂質をピペットの脂質膜コートに導入した場合にピーク高さが増加した。電圧印加方向によるイベント持続時間分布の変化も見られた。これらはポア部分の脂質膜コートによる $\equiv\text{Si-OH}$ 基作用の軽減や、脂質膜-膜小胞間の静電相互作用、エクソソームに働く電気泳動力の変化によるものと考えられる。今回の結果から発展して、脂質膜と生体分子の相互作用を利用したナノポアセンシングの機能化が期待される。

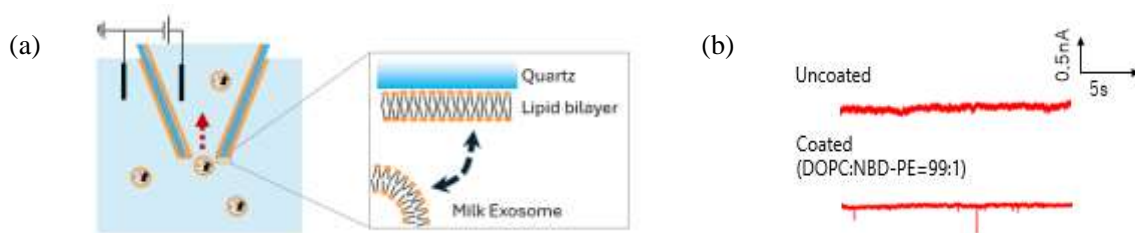


Fig. 1. (a)脂質膜コートナノピペットを用いたエクソソーム検出の概略図 (b)測定波形

プラズモニックチップによる異なる捕捉抗体での エキソソーム定量分析

Quantitative Analysis of Extracellular Vesicles with Plasmonic Chips Immobilized with
Different Capture Antibodies

関西学院大 院理工¹ ○岩村 樹¹, 富上 眞¹, 名和 靖矩¹, 田和 圭子¹

Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University¹, ○Tatsuki

Iwamura¹, Makoto Tokami¹, Yasunori Nawa¹, Keiko Tawa¹

E-mail: ktawa@kwansei.ac.jp

細胞から分泌される小胞体エキソソーム(Ev)は分泌元細胞に由来するたんぱく質やリボ核酸を含んでいることから、将来罹患する疾病が予測できるといわれている。しかし Ev の大きさは直径 100 nm 程度であり、光学顕微鏡で単一 Ev を観察することは困難であった。当研究室では蛍光を増強する金属薄膜で覆われた波長サイズの周期構造を持つプラズモニックチップを用いて、単一 Ev の検出に取り組んできた。本研究では2種類の捕捉抗体をチップ上に結合し、Ev の定量分析を行った。

カバーガラス上に UV ナノインプリント法でピッチ 480 nm の同心円周期構造アレイを作製した。RF スパッタリング法で、膜厚 80 nm の Ag と 20 nm の SiO₂ で被覆し、プラズモニックチップとした。チップ表面をアミノ化し、NHS-PEG-NHS cross linker の片末端をチップ表面に結合し、もう一方の末端に Ev 捕捉抗体 Anti-CD63 と Anti-CD81 をそれぞれ結合させた(Fig.1)。蛍光標識 APC Anti-CD9 検出抗体を結合した Ev 溶液と Ev を加えない APC Anti-CD9 のみのコントロール溶液を調製し、これらをそれぞれチップに加えて対物レンズ 100 倍 (開口数 0.95), Cy5 フィルターの正立落射蛍光顕微鏡を用いて単一 Ev を輝点として検出した。

コントロール溶液では Ev の輝点はほぼ観察されなかったが、Ev 溶液ではいずれの捕捉抗体においても Ev 濃度の増加に伴って輝点数の増加が確認できた(Fig. 2)。さらに、Anti-CD63 の方が Anti-CD81 よりも多くの Ev を捕捉することがわかった。

謝辞 光硬化性樹脂をご提供いただいた 東洋合成工業株式会社に感謝致します。

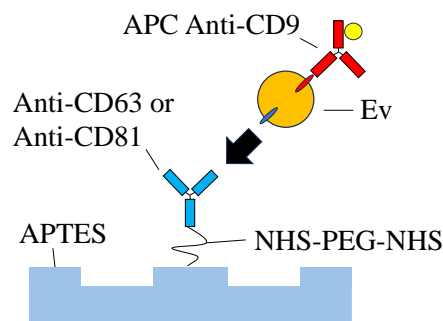


Figure 1. Ev detection assay

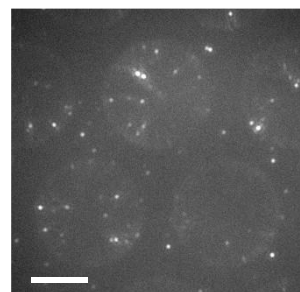


Figure 2. Fluorescent image of bright spots assigned to Ev captured by Anti-CD63. Bar corresponds to 10 μ m.

原子間力顕微鏡による尾芽胚細胞の力学測定

Mechanical Properties of Embryonic Cells in Tailbud Stage Measured by Atomic Force Microscopy

北大情報科学¹, [○](M2)部坂 瞭¹, (M2)小谷 崇博¹, 宮田 悠生¹,坪山 洋介¹, 藤井 裕紀¹, 岡嶋 孝治¹Grad. Sch. Info. Sci. & Tech., Hokkaido Univ.¹, [○]Ryo Hesaka¹, Takahiro Kotani¹, Yuki Miyata¹,Yosuke Tsuboyama¹, Yuki Fujii¹, Takaharu Okajima¹

E-mail: r_hesaka@ist.hokudai.ac.jp

胚発生は、遺伝的・生化学的・物理的要因により、形態形成が進行する。近年、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて受精卵からの卵割期の弾性マッピング測定がなされて、1 細胞レベルで弾性率の時空間変化が明らかになりつつある [1]。脊索動物は、卵割期から原腸陥入を経て、神経胚期や尾芽胚期のようなより高次な構造へと形態形成が進行する。脊索動物や脊椎動物の個体形成のメカニズムを理解するためには、この高次の胚形成の物理的メカニズムを理解することは重要である。尾芽胚期において、胚は体軸方向に尾を伸長させ、腹側に尾を屈曲させる。尾の屈曲は、アクチンミオシンの非対称な局在による収縮力[2]や舟形細胞[3]によって駆動されていることが報告されている。また、ゼブラフィッシュ胚の体軸方向の伸長は、その粘性と密接に関係していることが報告されている[4]。しかし、尾芽胚の 1 細胞レベルの力学物性は不明である。そこで、本研究では AFM を用いて脊索動物のカタユレイボヤの尾芽胚の力学測定を行った。正立型光学顕微鏡に搭載した自作 AFM[5]を用いて、神経胚期後期 (St.16) から初期尾芽胚期 II (St.20) まで AFM フォースマッピング測定を行った。その結果、尾の伸長方向に弾性率が減少することが分かった。また、ミオシンの活性を阻害すると、この弾性率の勾配が消失することが分かった。尾芽胚の粘弾性 (レオロジー) の時空間挙動についても報告する予定である。

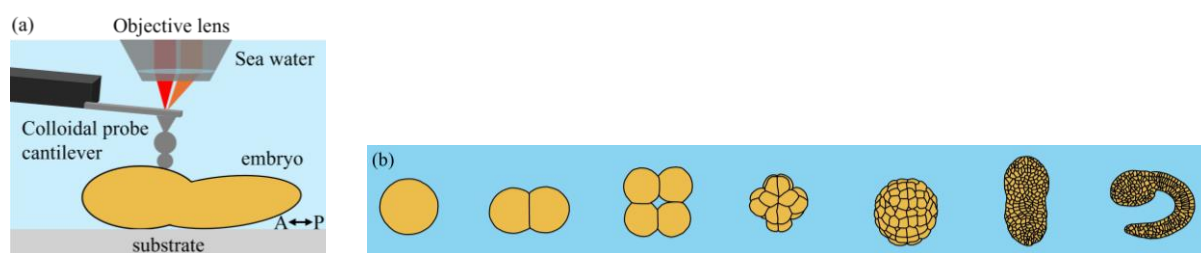


Fig. 1 (a)AFM 測定の概略図。 (b)カタユレイボヤの胚発生段階の模式図。

謝辞：サンプルの提供に関して、NBRP に感謝いたします。

参考文献：[1] Y. Fujii *et al.*, Commun. Biol. (2021), [2] Q. Lu *et al.*, Development (2020), [3] Y. S. Kogure *et al.*, Development (2022), [4] A. Mongera *et al.*, Nature (2018), [5] Y. Fujii *et al.*, Biophys. J. (2019)

単分子計測を用いた酸性条件下における L-ドパ/ドーパミン識別 Single-Molecule L-DOPA/Dopamine Discrimination under Acidic Condition

阪大産研 柳 智浩,[○]小本 祐貴, 大城 敬人, 谷口 正輝

Osaka Univ. SANKEN, Jiho Ryu, [○]Yuki Komoto, Takahito Ohshiro, Masateru Taniguchi

E-mail: komoto@sanken.osaka-u.ac.jp

神経伝達物質は、シナプス間を伝達することにより情報を伝達し、脳機能の理解には不可欠である。様々な神経伝達物質が、異なる種類の神経活動の伝達を担い、近年では神経伝達物質間の相互作用が注目を集め始めている。特に、神経伝達物質の中でもドーパミンの前駆体である L-ドパはドーパミンとの相互作用が注目されており、これらの神経伝達物質を選択的に検出するための手法が渴望されている。我々は、神経伝達物質の新たな検出手法として単分子計測に着目し、これまでに、ドーパミン、セロトニン、ノルアドレナリンの選択的検出を報告した。[1]単分子計測は金属接合を破断させることにより、ナノギャップを形成させ、ナノギャップ中の分子を介したトンネル電流を計測する手法である。[2,3] 本研究では単分子計測を用いて、L-ドパ及びドーパミンを検出、識別する手法を開発することを目的とした。

実験は、Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ)法を用い、ドーパミン及び L-DOPA の単分子電流計測をバイアス電圧 100mV で行った。得られた単分子シグナルは波形の情報を表す特徴量ベクトルへと変換され、その後、教師あり機械学習を用いて識別された。(図 1a)

電流計測の結果、単一分子の電流に起因すると考えられるパルス状のシグナルが得られた。pH7 における単分子シグナルの電流値はいずれも 20pA であった。機械学習を用いても識別精度は 0.56 であり、正しく識別することができなかった。(図 1b)これらの分子は分子構造の類似性からシグナルの形状が似ているため識別できなかったと考えられる。pH3 でも計測を行ったところ、ドーパミンは電流値が 17pA に減少し、一方 L-ドパは 30pA に上昇した。これらのシグナルを機械学習で分類したところ、精度 0.74 で識別することに成功した。(図 1c) 電流変化の挙動から、L-ドパは金ナノ電極表面上における分子内環化反応を生じたため可能性が示唆され、酸性条件下での単分子計測は単分子識別の新たな戦略となる可能性がある。

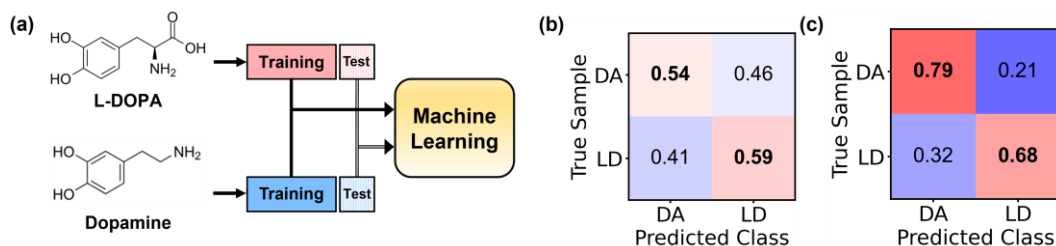


図 1 (a)分子構造と識別スキーム,(b,c)pH7,3 での識別結果

[1] Y. Komoto *et al. Sci. Rep.*, 10, 1-7 (2020).

[2] Y. Komoto *et al. Chem. Commun.*, 56, 14299-14302 (2020).

[3] Jiho R. *et al. Chem. Asian J.* e202200179, (2022).

高時間分解能を有する人工細胞膜イメージング系の構築

Development of a high-resolution imaging system using artificial cell membranes

東北大院医工¹, 東北大院工², 東北大通研³, 東北大 AIMR⁴,

○高島 海央^{1,3}, 島田 佳和^{2,3}, 陰山 弘典^{1,3}, 小宮 麻希³, 平野 愛弓^{1,2,3,4}

Grad. Sch. Biomed. Eng., Tohoku Univ.¹, Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.²,

RIEC, Tohoku Univ.³, AIMR, Tohoku Univ.⁴

○Mio Takashima^{1,3}, Yoshikazu Shimada^{2,3}, Hironori Kageyama^{1,3}, Maki Komiya³,

Ayumi Hirano-Iwata^{1,2,3,4}

E-mail: takasima.miou.p3@dc.tohoku.ac.jp

【背景】 細胞を覆う脂質二分子膜上に存在するイオンチャネルは、内部の孔を開閉して特定のイオンを透過させることで生体電気信号である活動電位伝搬を引き起こし、種々の生命活動の根幹となることから学術的に多くの関心を集めてきた。イオンチャネルの孔の開閉機構において膜電位や膜張力などの膜物性の変化に大きく影響を受けることが報告されている。しかし、局所的な細胞膜の物性がイオンチャネルに与える影響や、イオンチャネル間の相互作用などについて実際に可視化した実験の報告は少ないのが現状である。そこで、本研究では、これらの相互作用機構を明らかにするべく、高時間分解能を有した、人工細胞膜系と蛍光イメージング系を融合した評価系の構築を目指した。

【方法】 本研究では、S/N 比の高い画像を高時間分解能で取得する測定系を構築する上で、モデル系として膜内電界感受性蛍光色素 di-4-ANEPPS を用いた一波長励起二波長蛍光イメージング法を採用した。一波長励起二波長蛍光イメージング法は、異なる2つの波長域の蛍光画像を取得し、それぞれの輝度値の比を取ることで色素の染色ムラや退色などのアーチファクトを低減する利点がある。膜支持体であるテフロンフィルムを挟んだチャンバーに水浸対物レンズを挿入し、自作のイメージングシステムに接続した。単分子膜貼り合わせ法によって膜支持体上に人工細胞膜を形成後、di-4-ANEPPS で染色し、膜間電圧の制御を行いながら 460 nm の励起波長を照射し、535 nm と 605 nm の蛍光波長を同時測定した。

【結果】 本系において、膜間電圧を段階的に変化させながら、1 波長励起 2 波長蛍光法に基づく蛍光イメージングを行い、膜領域の各波長の蛍光画像を取得したところ、染色ムラの無い明瞭な画像を取得することが出来た。また、各蛍光画像の輝度値の比を算出したところ、印加した膜間電圧と蛍光強度比の間に線形関係が確認され、di-4-ANEPPS が膜内電界感受性蛍光色素として正常に電圧応答していることが確認された。時間分解能としては、現状 10 fps であり、イオンチャネルの挙動を追跡するには更なる時間分解能の向上が必要とされる。今後の展望として、より時間分解能の向上を目指しつつ、膜内にイオンチャネルが包埋された条件下で測定を行うことで、チャネル開孔時における周辺のシグナル変化の観察を行い、ナノスケールの生体現象をリアルタイムで観測出来る系として発展させていきたい。

液中原子間力顕微鏡による金属イオン捕捉機能のサブナノスケール計測

Metal ion capturing function measured by atomic force microscopy in liquid

金沢大 ○谷川 晃大, 秋根 茂久, 森本 将行, 浅川 雅

Kanazawa Univ. ○Kodai Tanigawa, Shigehisa Akine, Masayuki Morimoto, Hitoshi Asakawa

E-mail: tani6ko2@stu.kanazawa-u.ac.jp, hi_asa@staff.kanazawa-u.ac.jp

液中周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) はサブナノメートル分解能を有しており、タンパク質表面の α -ヘリックスのらせん構造などを可視化できる。さらに、液中 FM-AFM を発展させた 3 次元走査型 AFM (3D-AFM) は、固液界面の溶媒和構造や揺動構造の空間分布を可視化できる。これらの FM-AFM や 3D-AFM 手法は、固液界面で起こる様々な原子・分子スケール現象の解明に向けた強力な分析手法として期待される。我々は、機能性分子の単結晶粒子の AFM 計測を実現するために、観察する facet を上方に向けて基板に固定化する手法やその facet 領域へ AFM 探針位置を調節する手順を検討してきた。その結果、有機小分子の結晶表面に存在するサブナノメートル構造を再現性良く可視化できることを報告できた。一方、単結晶の液中 AFM 計測によって分子機能や界面現象の解明に貢献できるかという点の検証は十分に実施できていなかった。

そこで本研究では、金属イオンを捕捉する salen 型配位子を 2 つ連結して環状構造を形成したビス salen 環状分子を計測モデルとして、液中 FM-AFM 計測による単結晶表面での分子機能の可視化を検討した。単結晶表面で金属イオンの捕捉と立体構造変化が生じるのか検討するために、FM-AFM 計測中に酢酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 水溶液を添加した際の構造変化を観察した。その結果、Ni イオンを錯体形成により捕捉した際の僅かな構造変化をサブナノメートル分解能で可視化でき、いくつかのパターンに分類できることを明らかにした。単結晶粒子の液中 FM-AFM 計測は、有機分子に限らず生体分子など様々な機能を単分子レベルで理解し、複雑な分子システムの解明に貢献することが期待される。

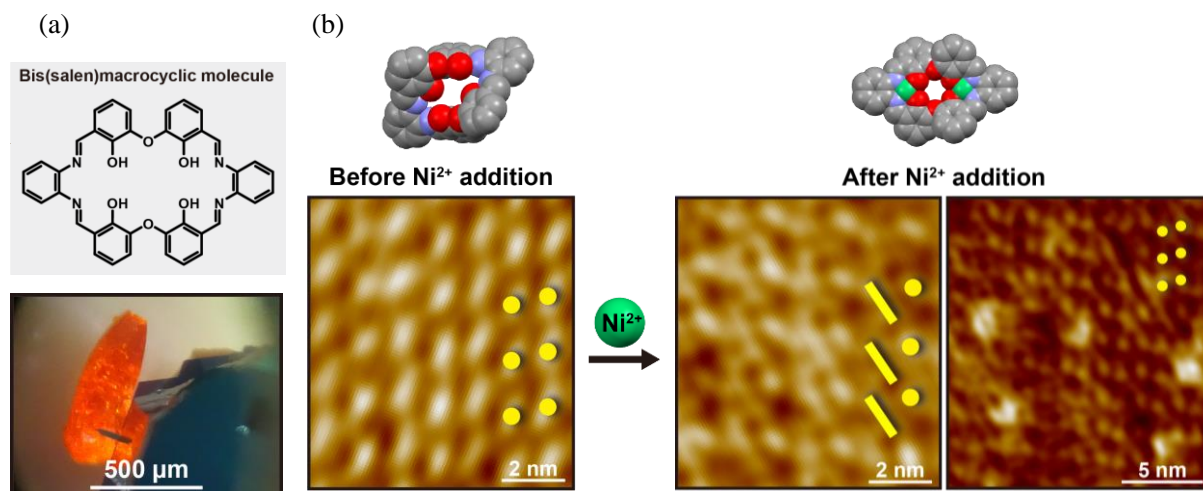


Fig. 1. Subnanometer-scale FM-AFM imaging of bis(salen)macrocycle crystal particle.

人工細胞膜を用いた膜張力イメージング系の構築

Construction of an imaging system for measuring membrane tension based on an artificial cell membrane system

東北大院医工¹, 東北大通研²

○辻口 丈^{1,2}, 佐藤 まどか^{1,2}, 陰山 弘典^{1,2}, 小宮 麻希², 平野 愛弓^{1,2}

Grad. Sch. Biomed. Eng., Tohoku Univ.¹, RIEC, Tohoku Univ.²

○Jo Tsujiguchi^{1,2}, Madoka Sato^{1,2}, Hironori Kageyama^{1,2}, Maki Komiya², Ayumi Hirano-Iwata^{1,2}

E-mail: tsujiguchi.jo.q1@dc.tohoku.ac.jp

【背景】生体活動に必要な基本単位である細胞は、膜タンパク質を有する脂質二分子膜に包まれている。膜タンパク質と脂質二分子膜は、膜物性や膜電位等の複合的な変化を介して互いに影響を与え様々な細胞機能の制御を担っている¹。膜物性の一つである膜張力は、膜タンパク質の中でも生体電気信号の発生に関わるイオンチャネルの活性に影響を与えることが分かっている。しかしながら、イオンチャネル活動時における、チャネル周辺環境の膜張力変化を直接可視化・定量化することは困難である。イオンチャネルと膜張力との間の相互作用を評価するためには、様々なタンパク質などが混在した複雑な環境を有する細胞を対象とするよりも、測定条件を自在に変更可能な人工細胞膜を扱う方が容易である。そこで、本研究では膜張力を可視化するための測定・評価系として、人工細胞倒立膜系と蛍光イメージング系を組み合わせた融合系の構築を行った。

【方法】微細孔(ϕ : 80-150 μ m)を形成したテフロンフィルムを膜支持体として、その微細孔中において脂質単分子膜貼り合わせ法によって垂直方向に人工細胞膜を形成した。この垂直方向に形成された人工細胞膜を観察するため、光学カメラと水浸対物レンズを平行方向に配置したイメージング系を自作した。形成した人工細胞膜に対し、膜張力センシング蛍光色素 Larudan を添加し、365 nm の波長で励起後、2 波長蛍光 (440 nm, 490 nm) を同時測定した。得られた各蛍光波長の輝度値から、膜張力の指標となる Generalized Polarization (GP)² を算出した。

【結果】構築した人工細胞膜蛍光イメージング系において、膜張力の測定が可能であるかを評価するために、Laudan を包埋した人工細胞膜を挟んだ両側の Buffer 中の塩濃度に差をつけることで浸透圧を徐々に印加していき、各浸透圧を印加した際の GP 値を算出した。その結果、浸透圧の増大に伴って GP 値の減少が確認された。この結果は先行研究³で報告されている Laudan の浸透圧に対する GP 値の変化の傾向と一致しており、従って、本系において膜張力を評価することが可能であることが示された。今後、イオンチャネルを膜中に包埋した状態において膜張力イメージングを行い、イオンチャネル活動時のチャネル周辺の膜張力変化を追跡することで、イオンチャネルー膜張力の相互作用に関する知見が深まると期待される。

[1] A.G. Lee, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1666** (2004) 62-87.

[2] T. Parasassi et al. , *Biophysical Journal*, **60** (1991) 179-189.

[3] Y.-L. Zhang et al. , *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **347** (2006) 838-841.

3次元走査型 AFM による化学修飾グラファイト/水界面の実空間計測

3D scanning AFM imaging of chemically modified graphite/water interface

金沢大, [○]谷本悠希, 谷川晃大, 小笠原萌, 森本将行, 浅川雅

Kanazawa Univ., [○]Yuki Tanimoto, Kodai Tanigawa, Moe Ogasawara, Masayuki Morimoto,

Hitoshi Asakawa

E-mail: hauru72305@stu.kanazawa-u.ac.jp, hi_asa@staff.kanazawa-u.ac.jp

電極—水界面に存在する固定化分子や水和構造は電子授受などの電極性能に影響を与えるため、バイオセンサやバイオバッテリーなどバイオデバイスの性能向上に向けて原子・分子レベルでの理解が求められる。分子識別やエネルギー変換を担う固定化分子の分布や密度を空間的に平均化された情報が得られる分光法などの分析技術では理解することは困難であり、分子スケールの直接観察が必要である。固定化分子の影響を受けた局所水和構造の理解はさらに困難な課題である。一方、液中原子分解能を有する周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) やそれを固液界面のナノ空間計測へ発展させた 3 次元走査型 AFM (3D-AFM) によって局所水和構造の可視化が実現されつつある。しかし、多くが結晶構造など規則的な表面構造と水との界面の 3D-AFM 計測に関する報告であり、固定化された孤立分子の空間分布とその周辺の水和構造の理解は十分に進展していない。

そこで本研究では、モデル固定化分子としてパラ位に官能基を有するベンゼン環を高配向性熱分解グラファイト (HOPG) の表面に導入した。具体的には、先行研究に従ってアリールジアゾニウム塩と還元剤であるアスコルビン酸でアリールラジカルイオンを HOPG 表面近傍で生成させて、二重結合への求電子付加反応により固定化した。孤立したモデル固定化分子の分布や密度は液中 FM-AFM のサブナノメートル分解能計測により評価し、分布・密度を制御するための反応条件を検討した。さらに HOPG—水界面のモデル固定化分子および水和構造の空間分布を 3D-AFM 計測で可視化することに取り組んだ。特にモデル固定化分子が HOPG 表面に形成された周辺の水和構造にどのような影響を与えるのか検討した。ここで得られた結果から、液中 FM-AFM や 3D-AFM が電極—水界面に存在するさまざまな固定化分子や溶媒和構造の理解を進展させ、バイオデバイスの性能向上に貢献できる分析技術として有用であるか議論する。

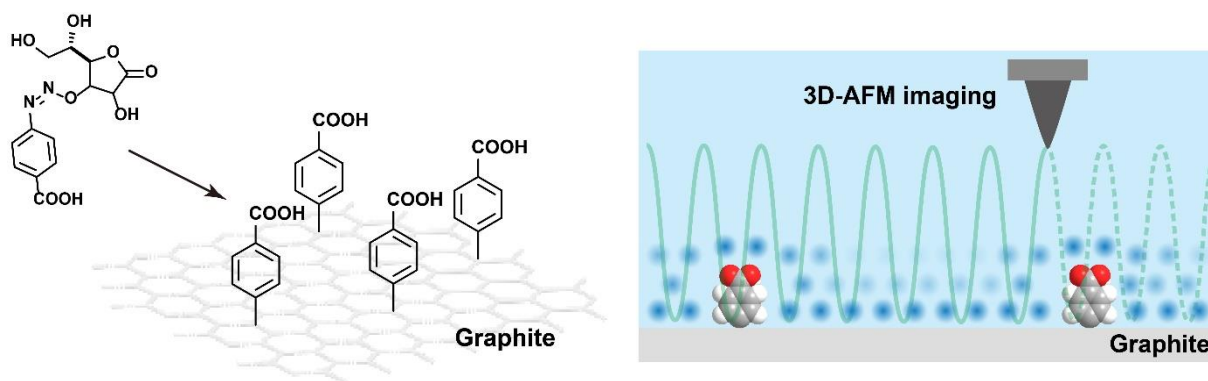


Figure 1. 3D-AFM imaging of vertical oriented structures and hydration structures on graphite.

光散乱特性に基づいた細菌細胞の活性評価

Viability assessment of bacterial cells based on light scattering properties

阪公大院工¹, 阪府大工² °床並 朗¹, 河中 弥哉², 池田 光¹, 定永 靖宗^{1,2}, 椎木 弘^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, Osaka Prefecture Univ.², °Akira Tokonami¹, Miya Kawanaka²,

Hikaru Ikeda¹, Yasuhiro Sadanaga^{1,2}, Hiroshi Shiigi^{1,2}

E-mail: shii@omu.ac.jp

【緒言】薬剤耐性菌の増加や HACCP の制度化など、微生物制御の重要性は年々増加している。これまでの微生物活性の評価は培養法などの非定量的な尺度が中心であったため、微生物機能の理解の深化には、酵素活性や代謝物など複数の指標に着目した評価が必要であった。本研究では、細胞内の電子伝達反応に着目した計測によって細胞活性の定量的な評価法の開発を目指す。3-(4,5-di-methylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) はテトラゾリウム塩の1つで細胞膜透過性を有しており、生細胞内で還元されて不溶性ホルマザンに変換される。¹⁾本研究では、細胞内のホルマザンに基づく光散乱に着目して細胞活性の評価を試みた。

【実験】グルコースを含む普通ブイヨン培地に MTT を 0.5 mM となるように加えた。この培地に細菌分散液を加え、37 °C で静置した。遠心分離して得られた沈殿をスライドガラス上に滴下した。乾燥後に暗視野顕微鏡で観察、散乱光スペクトルを取得した。

【結果と考察】暗視野顕微鏡観察において、通常の大腸菌細胞は青白いロッド状の散乱光で観察された。一方、MTT 存在下で培養した細菌細胞内には、赤色の粒子が観察された。これは、培養液中の MTT と代謝産物が反応したホルマザンであると考えられる。散乱光スペクトルでは、ホルマザンの形成により 670 nm 付近に鋭いピークが現れ、形成したホルマザンの大きさに応じてこの領域の光学強度も変化した。赤色波長に出現するピークはホルマザンに由来する成分であると考えられ、ピークフィッティングによりその成分のみを

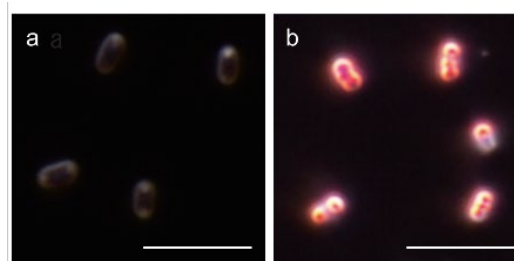


Fig.1 Dark-field images of *E. coli* before (a) and after incubation (b). Scale bar : 5 μ m

抽出した。紫外線照射を行った大腸菌では、照射量の増大に伴って暗視野顕微鏡下で観察される赤色粒子が小さくなり、ホルマザンに由来する光学強度が大きく減少する結果となった。これは、紫外線照射により細胞の活性が悪化し、代謝状態が低下していく様子を表しているものと推察された。本法により、単一細菌細胞の種々の環境要因が与える影響に対し、代謝に基づく物理量に立脚した定量的な評価を行うことが可能となり、適切な微生物制御の実現が期待される。

1) H. Ikeda, A. Tokonami, *et al. Anal. Chem.*, **95**, 12358 (2023).

層流制御システムによる出芽ベシクルの局所融合と膜内側方拡散 Local fusion of Budded Virions into Supported Lipid Bilayer using Laminar-Flow Confinement System

都立大院都市環境¹, 都立大大教セ², 三重大院工³ (D3)Luo Huan¹, [○]河西 奈保子²,

湊元 幹太³, 中嶋 秀¹, 加藤 俊吾¹, 内山 一美¹, 毛 思鋒¹

Tokyo Metropolitan Univ.¹, Mie Univ.², Luo Huan¹, [○]Nahoko Kasai¹, Kanta Tsumoto²,

Hizuru Nakajima¹, Shungo Kato¹, Katsumi Uchiyama¹, Sifeng Mao¹

Email: kasain@tmu.ac.jp

【緒言】細胞におけるウイルス感染のメカニズムについてこれまで多くの研究がなされてきた。一般にウイルス感染は、エンベロープに発現する糖タンパク質によるビリオンの細胞への吸着から始まり、その後ウイルスは、細胞膜への融合あるいはエンドサイトーシスを誘導して細胞内へ侵入する。このような感染機構は多数の細胞を用いて検討されてきたが、単一細胞への感染や感染した細胞が周囲の細胞に与える影響についてはほとんど検討されていない。一方、我々は、複数のキャピラリーを用いた層流制御システムにより、その先端の局所において溶液を制御し、基板上への金属ナノワイヤ描画[1-3]や単一細胞ラベリング[4]を行ってきた。本研究では、3本のガラスキャピラリーから成る層流制御システムを用い、ウイルスと支持脂質二重膜の膜融合を局所的に任意の位置に融合させ、膜内の側方拡散について検討した。

【実験】2つの注入開口部と1つの吸引開口部を持つ層流制御システムを作製した。細胞膜を模倣する材料として支持脂質二重膜(SLB)は、1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DOPC), 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phospho-L-serine (DOPS), NBD-PE を 49.5:49.5:1 (mol%)に混合し、ガラス基板上に自発展開法により作製した。出芽ビリオン(BV)は、バキュロウイルスに感染した Sf9 細胞の培養上清から回収した。塩化オクタデシルローダミン B (R18) で標識した BV (R18-BV) をリン酸緩衝生理食塩水 (PBS、pH6.2) に分散させ注入液 A とした。また、200 mM の NaCl を含む酢酸緩衝液 (pH4.0) を注入液 B とした。層流制御システムの先端のノズルは中性の水溶液中にて SLB の上部に配置した。注入速度、吸引速度を制御し、注入液 A・B が SLB の局所領域で酸性混合領域を形成して、R18-BV が局所的に融合することを倒立蛍光顕微鏡で観察した。

【結果と考察】本層流制御システムを用いて生成された酸性混合領域により、SLB 上の局所に BV が吸着、半融合、融合されることを確認した。さらに、注入を停止した後の蛍光像の変化により脂質膜の側方への拡散を確認した。本研究により任意の単一細胞へのウイルス感染の可能性が示された。

【謝辞】本研究の一部は、東京都科学研究費補助金 基盤研究(R4-1)および感染症研究プロジェクトの助成を受けた。

[1] Mao, S., et al. *Chemphyschem* 2017, **18**, 2357-2363. [2] Lin, H. et al. *Anal. Chem.* 2019, **91**, 7346-7352. [3] Nishitani, Y., et al. *Chem. Commun.* 2022, **58**, 4208-4311. [4] Zhou, L. et al. *Anal. Chem.* 2021, **93**, 8680-8686.

膜流動性に基づく心筋細胞の時空間計測

Spatial-temporal measurement of cardiomyocytes membrane fluidity

阪大院工¹, 名工大院工², ◯(M2)山田 悠雅¹, 吉川 洋史¹, 氏原 嘉洋², 松崎 賢寿¹

Osaka University¹, Nagoya Institute of Technology², Yuga Yamada¹, Hiroshi Y Yoshikawa¹, Yoshihiro Ujihara², Takahisa Matsuzaki¹ E-mail: yamada.y@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【序論】
心筋細胞は、細胞内の骨格構造が分子モーターとして収縮・弛緩し、それが細胞膜を介して隣接細胞へと伝搬することで、規則的に拍動できる[1]。しかし、細胞同士を繋ぐ界面である細胞膜の物理学的・生物学的な役割には未知な点が多く、細胞膜の物性がどのように心臓の拍動を制御するのかという問いは明らかにされていない。そこで、本研究では、細胞膜の物性の一つである膜流動性に着目し、正常な心筋細胞の成熟過程における膜流動性の時空間計測を試みた。

【実験】
膜流動性の計測には、膜環境感受性色素である 2-dimethylamino-6-lauroylnaphthalene (laurdan)を使用した。Laurdan は脂質二重膜の疎水的な炭化水素鎖の領域に入りこみ、周囲の溶媒分子の量に応じて短波長側 (λ = 406 - 470 nm) と長波長側 (λ = 470 - 533 nm) の蛍光強度比が変化することが知られている[2]。この蛍光強度比を Generalized Polarization (GP) として定義し (Fig. 1A top)、膜流動性の物理指標とした。G factor は波長ごとに異なるディテクターの検出感度の補正值である。なお、共焦点顕微鏡で蛍光像を取得する際には、λ = 405 nm の CW レーザーで励起し、得られた蛍光はロングパスフィルターを用いて波長分離して評価した (Fig. 1A bottom)。また、サンプルに使用した心筋細胞は、出生後 9 日、10 日、および 77 日目のラットの心臓から既存のプロトコル[3]から単離し、ホルマリン固定したものを 37 °C, 5 % CO₂ の条件で撮像した。

【結果・考察】
Fig. 1B に、Fig. 1A の実験系で取得した出生後 9 日目と 77 日目の代表的な心筋細胞の GP 像を示す。9 日目の心筋細胞よりも、77 日目の細胞の方が高い GP を示し、細胞膜の流動性が低下したことを見出した。さらに定量的なデータを取得するため、複数の細胞の平均 GP を取得したのが Fig. 1C である。出生後から細胞が段階的に成熟化するとともに、GP が増大し、心筋細胞が成熟しきったと考えられる 77 日目には GP 値が (0.51 ± 0.01) となり 9 日目 (0.42 ± 0.04) に比べて 1.2 倍増大することを見出した。ここで興味深いことに、さらに高解像度で観察を行うと、膜流動性の低下の原因として、細胞内部に陥入した細いファイバーがあることを特定した (data not shown)。このファイバーは T 管膜と呼ばれており、心臓の拍動に異常をきたした心筋細胞では、この構造がファイバー状から崩れることが報告されている[4]。本発表では、さらに詳細な膜流動性の時空間分布の計測結果を紹介し、T 管膜の生物学的なマーカーとの空間相関、そして心筋細胞組織をそのまま計測した結果について報告する。

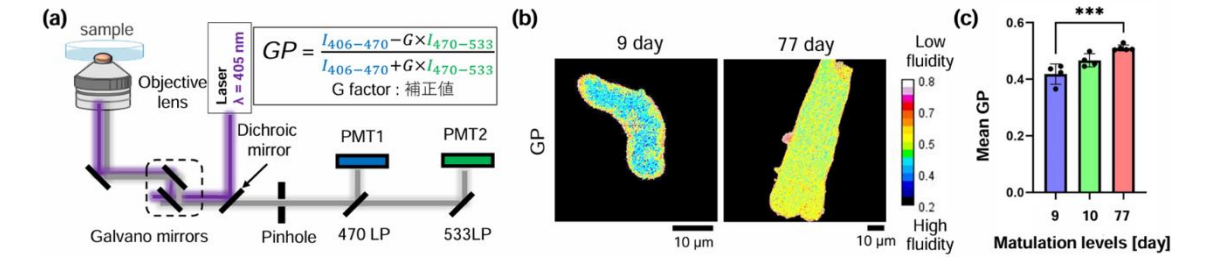


Figure 1: (a) Our optical setup for measuring membrane fluidity of cardiomyocytes. (b) Representative calculated GP images of isolated cardiomyocytes with different maturation levels and its (c) statistical analysis.

Reference: [1] Ziman et al., *J Mol Cell Cardiol.* 2010. [2] Owen et al., *Nature Protocols* 2011. [3] Ujihara *Nature Communications* 2019. [4] Lipsett et al., *J Physiol.* 2019

原子間力顕微鏡による臓器の力学分布計測

Measurement of Mechanical Distribution of organs by Atomic Force Microscopy
阪大院工¹, 阪大院薬², ○ (M2) 堀切 萌々香¹, 岩森 歌奈子², 吉川 洋史¹,

深田 宗一郎², 松崎 賢寿¹,

Grad. Sch. Eng., Osaka Univ.¹, Grad. Sch. Pharm., Osaka Univ.² Momoka Horikiri¹,
Kanako Iwamori², Hiroshi Yoshikawa¹, So-ichiro Fukada², Takahisa Matsuzaki¹
E-mail: horikiri@mp.ap.eng.osaka-u.ac.jp

生体内の臓器・組織には固有の力学特性（硬さ、ヤング率 E kPa）があり、適切なバランスで制御されている。臓器・組織が損傷を受けた際には、その力学特性が変化し、その破綻は臓器・組織再生に影響を与える。そのため、力学特性が臓器・組織再生に果たす役割に注目が集められている。例えば、発表者らはマウス大腸組織の力学特性を計測したところ、組織表面を覆う粘液のヤング率が約4倍増大することによって、組織全体の再生が妨げられ、潰瘍性大腸炎を誘起することを見出した[1][2]。しかし、計測したヤング率は平均値化されてしまうことが大半であり、力学特性や生物学的特性（硬さの由来となる生体分子の種類や量）の時空間分布の役割は未解明なままである。そこで我々は、原子間力顕微鏡と共焦点顕微鏡を組み合わせ、力学特性と生物学的特性を同時に計測する手法を確立した（Fig.1A）。本研究では、研究対象をさらに拡張し、体重の大半を占め、かつ再生能力の高い骨格筋を対象にして、力学特性の時空間分布が担う役割の解明を試みた。

マウスの大腿筋にカルジオトキシンを注入した骨格筋再生モデルを対象にして[3]、その力学的特性の分布を取得し、そのヤング率の経時変化を示す（Fig. 1B）。測定結果より day 0 から day 5 にかけて軟化し、day 5 から day 14 にかけて硬化するということが明らかとなった。ここで同時に、生物学的な情報として、筋線維（骨格筋の大部分を占める多核細胞）を取り囲む細胞外基質（例えばラミニンなど）の分布を取得すると、周囲の基質領域が筋線維と比べて2倍軟化していることを見出した（Fig. 1C）。以上により、力学特性が骨格筋の再生度合いの指標となり得ることを示唆しており、ポスター発表では、再生に破綻をきたした骨格筋再生のモデルを対比して、力学特性の分布の破綻が再生に寄与するメカニズムの詳細を議論したい。

Reference:[1] Taniguchi, Horikiri, ..., Takeda, *Mucosal Immunology* 2023. [2] Horikiri et al., *Methods in Molecular Biology* 2024. [3] Uezumi, ..., Fukada et al, *Nature Cell Biology* 2010.

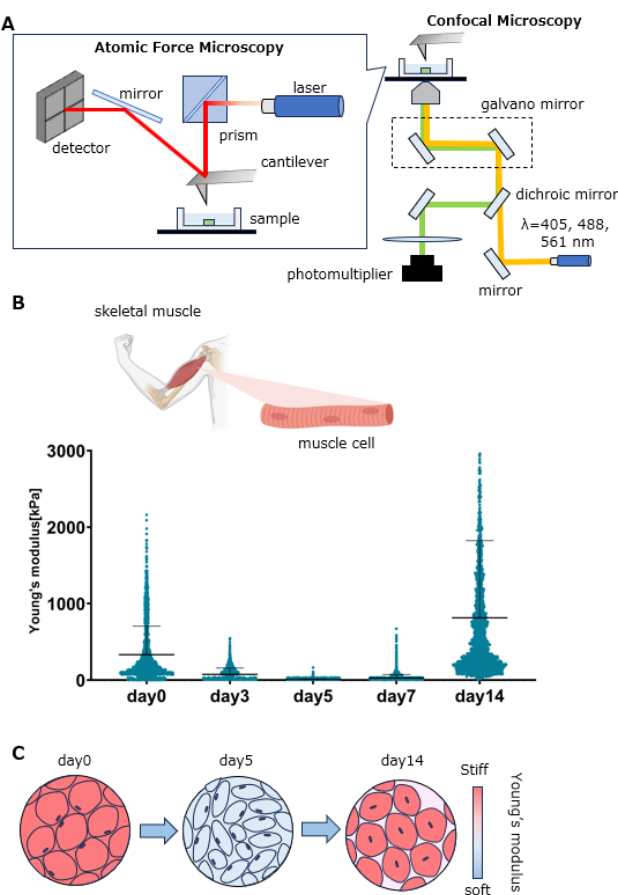


Fig.1 (a) Optical system for the measurement of biological/mechanical properties of multi-cellular tissues. (b) Time course of Young's modulus of regenerating skeletal muscle tissues after treatment with cardiotoxin. (c) Schematics of muscle fibers and the obtained results.

AFM 修飾探針用 DNA ナノ構造体の作製 (2)

Fabrication of DNA Nanostructures for Functionalized AFM Tip (2)

京大工¹, [○]築島 琢磨¹, 和田 隆佑¹, 小林 圭¹

Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ¹, [○]T. Tsukishima¹, R. Wada¹, K. Kobayashi¹

E-mail: tsukishima.takuma.43r@st.kyoto-u.ac.jp

ナノバイオテクノロジーにおいて、生体分子の表面構造や表面電荷分布などの物性の解明は必要不可欠である。このような表面構造・物性の計測手法として、液中で動作する原子間力顕微鏡 (AFM) が挙げられるが、AFM 像の分解能は探針先端の曲率半径に大きく依存しており、高解像度測定の再現性を下げる一因となっている。極低温下で動作する超高真空 AFM では、探針先端に CO 単分子を修飾することによって飛躍的に再現性や分解能が向上したが、液中 AFM においては同様の方法をとることができず、液中においても実現可能な単分子修飾の方法の開発が期待されている。われわれは DNA ナノ 4 面体に着目し、前回の講演会では、生化学修飾探針による生体分子間特異結合力の検出を目的とし、頂点に biotin 分子およびジスルフィド基を修飾した DNA ナノ 4 面体を設計し、その構造観察を行った[1]。今回は、高分解能観察用探針の作製を目的とし、DNA ナノ構造体の設計を修正し、試料調整方法も検討しながら DNA ナノ構造体の構造観察を行ったので、その結果について報告する。

図 1 に示す 4 つの一本鎖 DNA を設計した。4 つの一本鎖 DNA の内、1 つの一本鎖 DNA の 5' 末端に TEG リンカーを介して biotin が修飾されており、4 面体が形成されると頂点の 1 つに biotin 分子が配置されるように設計した。これら 4 つの一本鎖 DNA が 10 μ M となるように TM buffer (20 mM Tris + 50 mM MgCl₂) で希釈し、混合溶液を 85°C で 2 分加熱、62°C で 2 分おいた後に 0°C まで急冷することで DNA ナノ 4 面体を作製した。こうして得られた DNA ナノ 4 面体溶液を TM buffer で更に 10 nM まで希釈し、へき開した mica 基板上に 50 μ L 滴下、観察溶液として 4mM NiCl₂ 溶液を 50 μ L 滴下し 30 分静置した。その後に 4mM NiCl₂ 溶液 70 μ L で 5 回リンスし、液中 FM-AFM で観察を行った。図 2 にその DNA ナノ四面体の液中 AFM による評価結果を示す。

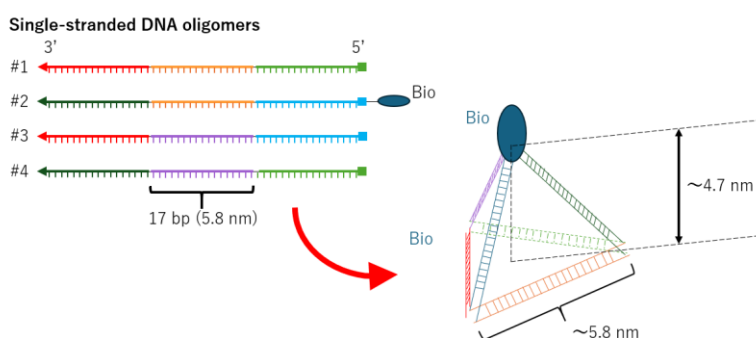


Fig. 1: Formation process of DNA nano-tetrahedron using four single-stranded DNA oligomers.

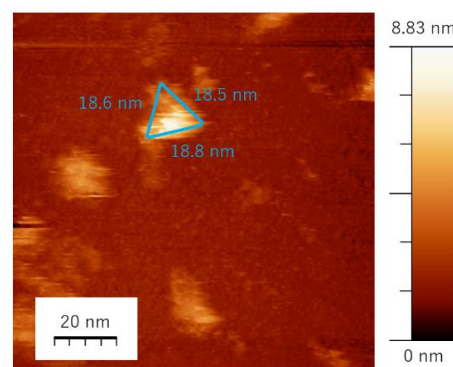


Fig. 2: FM-AFM image of a DNA nano-tetrahedron adsorbed on mica.

[1] 和田ら, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 22a-P03-1 (2024).

Development of nanopipette-based non-thermal atmospheric pressure plasma for single cell study

Grad. Sch. Nano Life Sci., Kanazawa Univ.¹, WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.², Meijo Univ.³

O (D2) Nguyen Gia Han¹, Linhao Sun², Shinya Kumagai³, Shinji Watanabe²

Email: han.nguyengia@stu.kanazawa-u.ac.jp

Single-cell transfection is essential for cellular and medical studies as it enables accurate stimulation on individual cells, allowing the investigation of specific gene changes and their effects on cells. Thus, providing valuable information for understanding genetic disease mechanisms and finding potential therapeutic. Compared to viral-based transfection methods or chemical methods like lipofection, physical methods such as microinjection, electroporation, or non-thermal atmospheric pressure plasma (NTAPP) show high potential for controllably delivering genetic material to individual cells. However, microinjection and electroporation often cause damage to cell membranes upon penetration or exposure to electric field. NTAPP, in contrast, shows the ability to transfect with less damage and high efficiency, owing to the synergy effects of plasma-generated active species. However, the conventional NTAPP has not been suitable for single cell gene transfection due to the large diameter of plasma probe (several millimeters).

To address this problem, we developed new NTAPP system using nanopipette as plasma probe to reduce the size of NTAPP exposure to single cells [1, 2]. However, the strong effects of nanopipette-based NTAPP on cells and the instability of plasma generation still existed. In this research, we try to improve the performance of nanopipette-based NTAPP by using high voltage power source and investigate the impacts of plasma exposure by using Calcein AM (green fluorescent, cell membrane permeable, living cell indicator) and Propidium Iodide - PI (red fluorescent, cell membrane impermeable, damage/dead cell indicator) fluorescent dyes. The red color of PI did not appear before NTAPP exposure to the cell (**Fig. 1c**) but was clearly seen in the fluorescent image of the plasma-exposed individual cell (**Fig. 1f**), indicating the potential of our system for single cell stimulation. For further investigation of NTAPP enhanced cell permeability mechanisms, we will combine our plasma system with scanning ion conductance microscopy (SICM), a powerful technique for cell imaging with low invasiveness and high spatial resolution.

Our effort in the development of nanopipette-based NTAPP – SICM system will be presented.

References

- [1] Han Gia Nguyen et al., The 61st Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan 2023, 2Pos223
- [2] Han Gia Nguyen et al., FY2023 BPSJ Chubu-branch meeting in Kanazawa, P29.

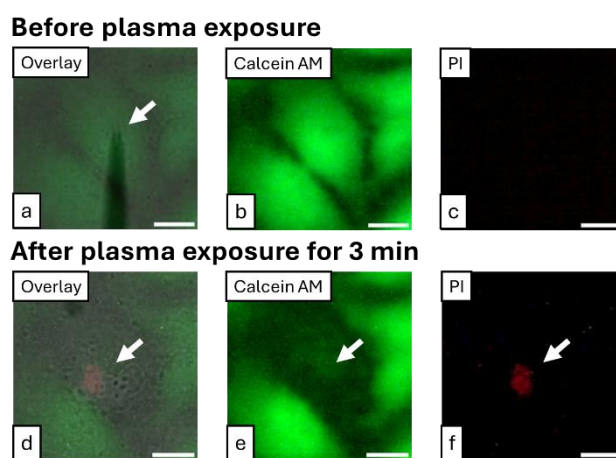


Fig 1. Optical images of stimulated cells before (a, b, c) and after (d,e,f) NTAPP exposure. Scale bar is 20 μ m

グラファイト電極表面における自己組織化ペプチドのヘミン固定化能

Hemin immobilization ability of self-assembling peptides on graphite electrodes

東工大¹ ○(M2) 杉山 茉莉絵¹, Luo Wei¹, 早水 裕平¹

Tokyo Tech.¹, Marie Sugiyama¹, Luo Wei¹, Yuhei Hayamizu¹

E-mail: sugiyama.m.ah@m.titech.ac.jp

【背景・目的】 バイオセンサーは、微量な物質を高速で電気化学信号として検出可能なデバイスである。抗体、酵素、核酸などをセンサーと組み合わせることで高感度かつ選択性のある検出ができ、主に臨床医療診断で利用されている。一方で、天然酵素の寿命が比較的短く、実用化にはコストがかかる。タンパク質に比べて少ないアミノ酸で構成されるペプチドは、合成が容易で化学的に安定していることから天然酵素の代わりに低コストで長寿命な酵素電極への応用が期待される。酵素のような触媒活性を持つペプチドはヒスチジン(H)を含むことが多く、側鎖のイミダゾール基が補酵素と配位し構造安定化や触媒活性を高める役割を持つ。これまでの研究でヒスチジンを含むペプチドと触媒補因子をグラファイト電極上で自己組織化膜を作製すると酵素活性を示すことがわかった [1]。しかし、ペプチド配列がヘミン分子との自己組織化および電気化学的特性に及ぼす影響は明らかになっていない。そこで本研究では、ヒスチジン(H)ともう一つのアミノ酸(X)の2つのアミノ酸の繰り返し構造からなる(XH)₄ ペプチド[2]を使用し、アミノ酸 X の種類が補酵素であるヘミンを固定化する能力に与える影響を明らかにすることを目的とする。

【実験結果】 本研究では XH ペプチドの X として、チロシン(Y)、バリン(V)、ロイシン(L)の 3 種類を用いた。これらの各(XH)₄ ペプチド-ヘミン電極について表面状態を調べるために原子間力顕微鏡(AFM)測定および電気化学測定を行った。手法はサイクリックボルタンメトリーを用い、スキャンレート依存性(図 1 a)から固定化されたヘミンの定量化を行った。さらに H₂O₂ 基質に対する安定性の評価(図 1 b)を行った。各ペプチド配列によって異なる結果が得られ、X に入るアミノ酸によってヘミンの固定化の状態が変化することが示された。

【参考文献】

- [1] Wei Luo, et al.; *Nanoscale*, 2022, 14, 8326-8331.
[2] Wei Luo. et al. *Langmuir*, 2023, 39, 20, 7057-7062.

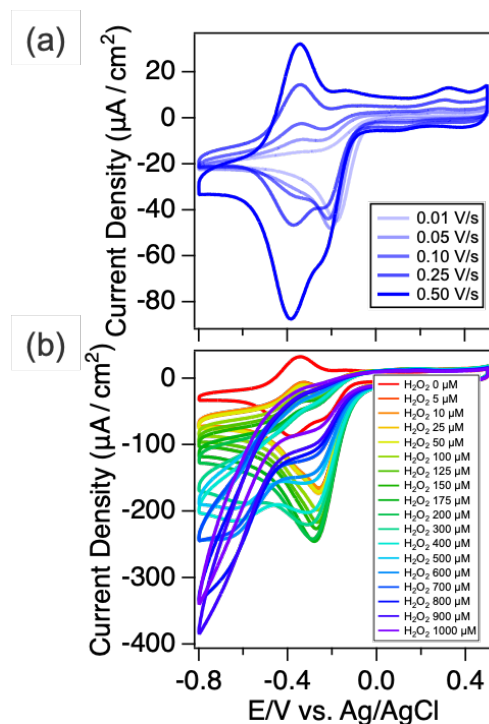


Figure 1. Dependence of cyclic voltammogram of (YH)₄ peptide-Hemin electrodes on (a) scan-rate and (b) H₂O₂ concentration.

微小体積タンパク質溶液の表面張力測定

Surface Tension Measurements of Small Volumes of Protein Solutions

日本工大院工 ○松野 悠、藤田 裕嗣、佐野 健一、池添 泰弘

Yu Matsuno, Yuji Fujita, Ken-Ichi Sano, and Yasuhiro Ikezoe

Graduate School of Engineering, Nippon Institute of Technology

°E-mail: y.ikezoe@nit.ac.jp

近年顕著な微細化が進む電子製品は、基板上に作製されたナノスケールの電子部品のネットワーク構造体であるが、これらの構造は主にトップダウン的な微細加工により作製される。一方、生体は、タンパク質・脂質・DNAなどの巨大分子や自己集合体が、生体分子特有の自己組織化能力でネットワークを形成した構造体となっている。今日、電子部品のサイズは分子レベルにまで微細化されているが、生体分子の自己組織化能と半導体の微細加工技術を適切に組み合わせることで、複雑なナノデバイスを構築できることが期待されている。例えば、金属内包タンパク質分子フェリチンを用いたメモリが報告されているが、我々は、同分子を用いて、準弾性レーザー散乱 (Quasi Elastic Laser Scattering, QELS) 法により液体界面への分子吸着過程の研究を行ってきた。ここでは、液体表面張力の時間変化を測定するが、一般的な表面張力測定には 10 mL から 100 mL 程度の溶液を必要とする。多くの生体材料は非常に高価であるので、できるだけ少量での実験が好ましい。そこで本研究では、密度の高い水溶液の上に密度の低いサンプル溶液を重ねることで、わずか 1 mL の試料でも表面張力を測定できるシステムを構築したので報告する。

実験では、カーボンナノホーン結合ペプチド(NHBP-1)を表面修飾した遺伝子改変フェリチン(N1-LF)²⁾を 10 $\mu\text{g/mL}$ 含むサンプル溶液 1 mL を、N1-LF を含まず且つサンプル溶液よりも密度の高い水溶液に載せて QELS 測定を実施した(Figure 1)。N1-LF を含むサンプルのバッファー溶液は 5 mM の PIPES (pH=7.0) または Tris (pH=8.0) で、N1-LF を含まないバッファー溶液は、それぞれ 50 mM の PIPES (pH=7.0) または Tris (pH=8.0) とした。密度の高い水溶液の表面に載せたサンプルは、厚み 0.4 mm ほどの厚さで均一に広がり、液体の表面張力の測定が可能となる。タンパク質分子のサイズが大きいので、分子の拡散は遅く、実験の間タンパク質分子の濃度変化はほとんどないと考えられる。Figure 2 は 37°Cでの表面張力測定の結果で、大量のサンプル溶液を用いた場合と同様に、PIPES 溶液中では N1-LF が界面に吸着し、Tris 溶液中ではほとんど吸着しないことが観測された。この結果から、本手法が少量のサンプルの表面張力測定手法として有効であり、今後、高価なまたは貴重な試料の測定に適用できると考えられる。

[1] T. Hikono, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 023108 (2006)

[2] K-I. Sano, *et al.*, *Small*, **1**, 826-832 (2005)

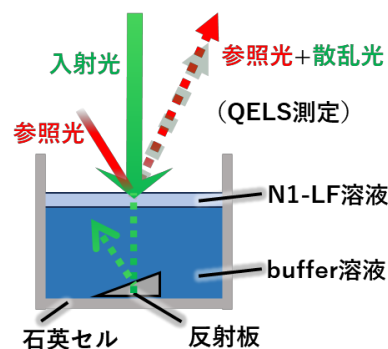


Figure 1. Schematic diagram of experimental setup.

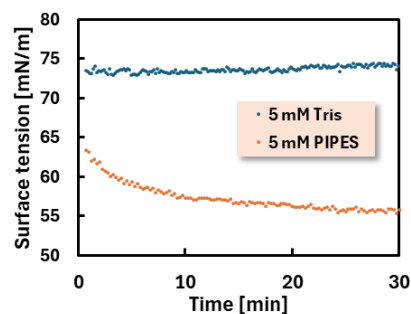


Figure 2. Time course of surface tension measured at 37°C.

**準弾性レーザー散乱法を用いた
細胞透過性タンパク質とリン脂質単分子膜の相互作用の研究**
**Study on the Interaction between Cell-penetrating Proteins and Phospholipid
Monolayers Using Quasi Elastic Laser Scattering Method**

日本工大院工 °牧野 瑞希、藤田 裕嗣、佐野 健一、池添 泰弘

°Mizuki Makino, Yuji Fujita, Ken-Ichi Sano and Yasuhiro Ikezoe

Graduate School of Engineering, Nippon Institute of Technology

E-mail: y.ikezoe@nit.ac.jp

細胞膜は、信号伝達や物質移動などの生化学的プロセスにおける重要な場で、医療技術の 1 つであるドラッグデリバリーシステム(DDS)においては、細胞膜上での分子認識がシステムの性能の鍵を握る。DDS の薬剤の担体としてタンパク質分子を利用することを念頭においた研究で、分子形状のアスペクト比の大きなタンパク質分子¹⁾(カチオン性コイルド・コイルタンパク質 CCPC140)が、細胞内に取り込まれやすいことが報告されている。細胞への物質の取り込みの際には、細胞膜の表面張力に変化が生じることが予想される。そこで、本研究では、生体膜の主成分であるリン脂質の単分子膜とタンパク質分子間の相互作用を表面張力測定により明らかにすることを目的とした。表面張力の測定においては、ウィルヘルミー法のように固体プローブを表面に接触させて相互作用(力)を測定する手法が主流である。しかしながら、タンパク質分子は固体表面との接触により容易に変性する。したがって、タンパク質が含まれる実験系において、固体プローブを使う表面張力測定法は適当ではない。そこで、本研究では、非接触で液体の表面張力を測定できる準弾性レーザー散乱(Quasi Elastic Laser Scattering, QELS)法を利用した自作の装置で、タンパク質溶液表面にあるリン脂質単分子膜の表面張力の時間変化を測定した。

実験では、37°Cに保った 50 mM PIPES-NaOH (pH=7.0)溶液表面に、予め 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phospho-L-serine (DPPS)単分子膜を張っておき、20 µg/mLのタンパク質溶液 1 mL (5 mM PIPES-NaOH, pH=7.0)を DPPS 単分子膜の下側に静かに注入し、その後の表面張力の時間変化を測定した。ここでは、溶液の密度差によりタンパク質溶液が DPPS 単分子膜の直下に広がる。Figure 1 は、タンパク質として、全長 20 nm、直径 2 nm のコイルド・コイルタンパク質 CCPC140 と、実験条件ではランダム構造を示す CCPC62 を用いた時の、表面圧の時間変化を示したものである。この結果から、CCPC140 の表面圧は CCPC62 よりも高く、CCPC140 の単分子膜への吸着量が多いこと、また、CCPC62 の表面圧はほぼゼロに近づいていることから、CCPC62 は単分子膜にほとんど吸着していないことが示唆される。今後は、脂質膜の表面張力と細胞内へのタンパク質の取り込みとの相関について詳細に解析していく予定である。

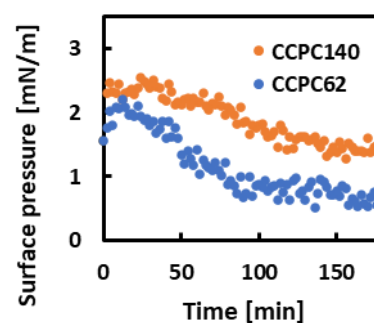


Figure 1 Time course of surface pressure of DPPS monolayer spread on the CCPC 140 or CCPC62 protein solution.

1) Nakayama N. et al., *Langmuir*, 31, 2826, (2015)

グラファイト表面でのテトラペプチド HGHG の自己組織化

Self-assembly of tetrapeptide HGHG on graphite surface

東工大¹, °(B)嶺旦陽¹, 早水裕平¹

Tokyo Tech.¹, °Asahi Yu¹, Yuhei Hayamizu¹

E-mail: yu.a.aa@m.titech.ac.jp

2次元ナノ材料を代表するグラフェンやグラファイト等の層状物質は、その優れた電気伝導率が注目され、様々な分野での応用が期待されている。グラフェン表面上で規則正しく自己組織化するペプチドは、グラフェンの電気特性を損なうことなく制御し、機能化することができる。これにより、生体分子による表面修飾を施された2次元ナノ材料は特定の分子をセンシングするバイオセンサとしての適性を有する。バイオセンサとして起用するにあたって重要となるのは、ナノシート表面に吸着し、自己組織化構造を形成するペプチドのアミノ酸配列の設計である。ペプチドのグラファイト表面への吸着には芳香環による π - π 相互作用が、そして規則的構造の形成においてはペプチド間の相互作用が肝要である。また、このような特徴的なアミノ酸配列からなるペプチドは、グラファイト表面等で自発的に規則正しく並び、固体表面の炭素原子の構造に従い六方対称性を持つ自己組織化構造となって現れることが知られている[1]。これまでの多くの報告ではペプチドのアミノ残基数が8つ以上のものが良く使用されていたが、どれくらい短い配列のペプチドが表面自己組織化能をもつのかは、ペプチド自己組織化の機構を理解する上で重要な課題として残されていた。

本研究では、アミノ酸配列の長さの短いテトラペプチド、4残基によって構成されるペプチドがグラファイト表面で自己組織化構造をとることが観察されたことを報告する。使用したペプチド配列は、側鎖に芳香環を有するヒスチジンおよびアラニンの繰り返しからなる HGHG である。濃度が 100 μ M の HGHG ペプチド溶液を滴下したグラファイト表面の原子間力顕微鏡(AFM)画像から、六方対称性を持つ自己組織化構造を形成していることがわかった(Fig. 1)。同じく 100 μ M の HGHG ペプチドにおいて別の箇所でも撮影された AFM 画像とその高さプロファイル (Fig. 2) では、局所的に盛り上がっている部分が見受けられ、ペプチドが多層に積み重なっていることが示唆された。

Reference:

[1]P Li, et al. ; ACS appl Mater Interfaces 2019, 11, 23, 20670-20677

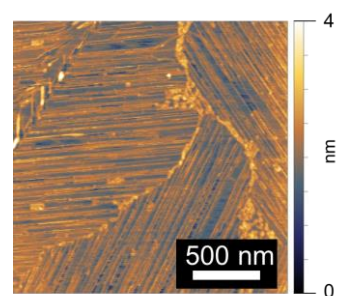


Figure. 1: AFM image of HGHG peptides on graphite surface at concentration of 100 μ M.

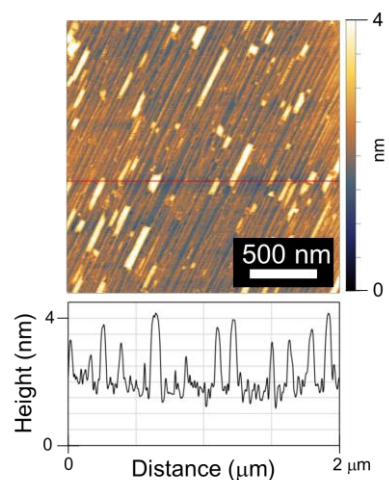


Figure. 2: AFM images of HGHG peptides at 100 μ M and their height profile.

表面自己組織化ペプチドへ吸着する Thioflavin-T の分子動力学計算

Molecular dynamics calculations of Thioflavin-T on self-assembled peptides

東京工業大学¹, 慶應義塾大学², [○](M2)前田宙希¹, 山本詠士², 早水裕平¹

Tokyo Tech.¹, Keio University², [○](M2)Hiroki Maeda¹, Eiji Yamamoto, Yuhei Hayamizu¹

E-mail: maeda.h.ag@m.titech.ac.jp

【背景・目的】 特定のペプチドはグラフェンなどの 2 次元材料表面で規則正しい秩序構造へと自己組織化することが知られており、バイオセンサなどへの応用が期待されている[1]。ペプチドの自己組織化構造は、一般的に原子間力顕微鏡(AFM)を用いて精緻に観察されてきたが、その限られた観測視野範囲によって、巨視的構造のその場観察には不向きである。対して、蛍光顕微鏡を用いた観測手法は、空間分解能は劣るものの、広範囲をリアルタイムで観測できる利点がある。以前の発表では、ペプチドの表面自己組織化のその場観測を目的とし、その手法として Thioflavin-T (ThT)を蛍光マーカーとして用いた蛍光画像観測を行い、自己組織化ペプチドの巨視的な自己組織化過程を観察するために ThT が有用であることを示した。本研究では、AFM で観察された自己組織化ペプチドの構造と ThT との相互作用による蛍光について調べるために、分子動力学計算を用いて ThT の表面自己組織化ペプチド上における挙動を理解することを目的とする。

【計算手法】 本研究に用いるペプチドとしてグラフェン表面で自己組織化し、そこへ ThT が吸着することが実験的に確かめられているペプチド Y5Y を用いた[2]。このペプチドのアミノ酸配列は YGAGAGAGAGAY である。GA の繰り返し構造が強固な β シート構造へと自己組織化する際に重要なアミノ酸配列であり、一方で、両端のチロシン Y は、グラフェンと π - π 相互作用をとることを期待して設計されている。GROMACS を用いて 2 次元材料表面における自己組織化ペプチドの挙動について分子動力学計算を行った。力場には Amber99sb-ildn を使い、ThT の力場は GAFF2 を用いて生成した。グラフェンの力場はアミノ酸の芳香環炭素原子のパラメータを直接適用した。シミュレーション時間は 100 ns 以上とし、長時間安定した構造を形成したペプチドについて、ThT を追加してさらに分子動力学計算を行い、ペプチド表面で吸着した ThT の挙動について解析した。

【計算結果】 Y5Y ペプチドを用いた分子動力学計算では、チロシン残基の芳香環がグラフェン表面に平行に配向し、吸着していることが分かった。4 つのペプチド分子は、 β シート状に自己組織化し、100 ns の間、構造を維持した。この自己組織化した Y5Y ペプチドに ThT を 1 分子追加したところ、直鎖状のペプチドに対して垂直方向に結合した ThT が長時間安定した構造をとった。この結果は、溶液中で β シート状の自己組織化ペプチドに結合した ThT 分子の配向と一致する[3]。また、別のペプチドとして、YH4 ペプチド[4]についても同様の分子動力学計算を実施した。

【参考文献】

- [1] Y. Hayamizu, et.al., Sci Rep 6, 33778 (2016)
- [2] P. Li, et.al., ACS appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 23, 20670-20677
- [3] M. Biancalana et al., J. Mol. Biol. (2009) 385, 1052-1063
- [4] W. Luo, et al., Langmuir 2023, 39, 20, 7057-7062

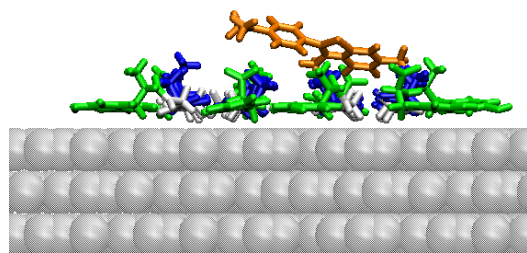
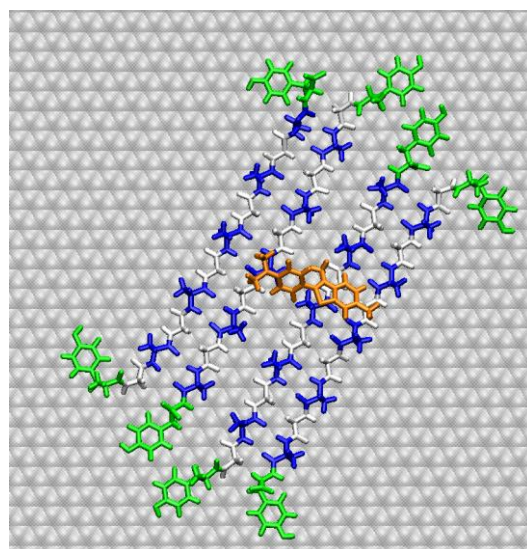


Figure 1. Observation in molecular dynamics calculation about Thioflavin-T (ThT) on four Y5Y peptides on graphene.

多価不飽和脂質を含む脂質二重膜の膜融合

Membrane Fusion of Lipid Bilayers Containing Polyunsaturated Lipids

豊橋技科大¹, [○]後藤 あい¹, 広瀬 侑¹, 手老 龍吾¹

Toyohashi Univ. Tech.¹, [○]Ai Goto¹, Yu Hirose¹, Ryugo Tero¹

E-mail: goto.ai.ad@tut.jp, tero@tut.jp

細胞膜の基本骨格はリン脂質などの両親媒性分子が構成する二分子層膜であり、この脂質二重膜内のドメイン形成や分子拡散は細胞内外の物質輸送や情報伝達などの反応場を形成する役割を担っている。膜融合は、2枚の脂質二重膜が接合して1枚のつながった膜になる現象である。エキソサイトーシスなどの細胞内現象に関わる過程であり、また人工脂質膜系への膜タンパク質再構成の素過程としても重要である。我々はこれまでに、多価不飽和脂質のマイクロドメインが膜融合を促進するサイトとして働くことを報告した^[1]。本研究では、1,2-dilinolenoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethanolamine (18:3PE)、1-palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phospholine (POPC)、cholesterol (Chol)からなる脂質二重膜の融合速度とその脂質濃度依存性について、蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)法により評価した。

18:3PE、POPC、Chol と蛍光標識脂質 (Bis-Bodipy-FL-PC (Ex/Em: 488/512 nm)または TopFluor-TMR-PC (Ex/Em: 544/571 nm))を $C_{PE}:(67-C_{PE}):33:1$ (モル比, C_{PE} は 18:3PE のモル割合)で混合した脂質フィルムを真空乾燥後、緩衝液(120 mM KCl, 10 mM HEPES/KOH [pH 7.2])を加え、攪拌と超音波処理を行うことでベシクル懸濁液を調製した。 $C_{PE} = 0, 3, 9$ (mol%)それぞれの Bis-Bodipy-FL-PC 含有 18:3PE+POPC+Chol ベシクルと TopFluor-TMR-PC 含有 18:3PE+POPC+Chol ベシクルの懸濁液を、超音波処理終了から5分後に1:1 (v/v)で混合した($t = 0$ (s))。 $t = 60$ (s)から60 s 間隔で、励起光 480 nm で 500 - 650 nm の範囲で蛍光スペクトル測定を行った。

Bodipy, TopFluor の蛍光強度をそれぞれ I_1, I_2 とし、 I_2/I_1 を FRET 効率の指標とした。ベシクル混合後の I_2/I_1 の経時変化とその C_{PE} 依存性を Fig. 1 に示す。 I_2/I_1 が増加したことから、Bodipy, TopFluor それぞれを含むベシクル同士が融合し、二重膜内で混合したため FRET が起きたと示唆される。POPC+Chol ベシクル (Fig. 1, $C_{PE} = 0$)で I_2/I_1 が増加し、1200 s までに増加がゆるやかになったことは、超音波破碎により粒径が小さく、曲率が大きくなったベシクル同士が融合し、安定な粒径に到達したところで膜融合が抑制された

と考えられる。18:3PE を添加したことで (Fig. 1, $C_{PE} = 3, 9$)、 C_{PE} に依存して I_2/I_1 の初期増加速度と最終到達値が大きくなった。この結果から、18:3PE によってベシクル融合が促進されることが示された。

[1] M.W.S Goh, R. Tero, Colloids Surf. B Biointerfaces, **210** (2022) 112235; M.W.S. Goh et al., Jpn. J. Appl. Phys. **58** (2019) SIIB13.

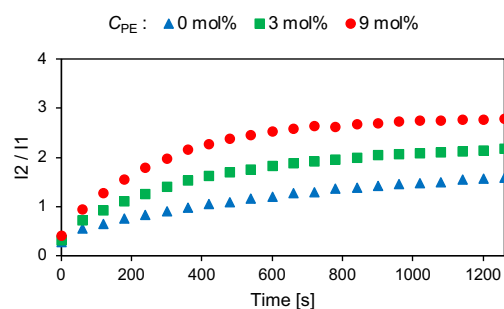


Fig. 1 Temporal change of FRET efficiency (I_2/I_1) after vesicle mixing and its dependence on 18:3PE content (C_{PE}).

電気化学電位下におけるグラファイト表面 ペプチド自己組織化膜の安定性評価

Structural stability of self-assembled peptides on graphite surfaces under electrochemical potential

東京工業大¹, 筑波大^{2, ○}(B)上ノ段 新菜^{1, 2}, 早水 裕平¹

Tokyo Tech.¹, Niina Uenodan¹, Yuhei Hayamizu¹

E-mail: s2420270@u.tsukuba.ac.jp

【研究の背景と目的】 代表的な2次元材料であるグラフェンは高い電気伝導性、比表面積などの特性から、グラフェン電界効果トランジスタ型 (GFET) バイオセンサへの応用が広くなされている。センサの標的分子選択性を向上させるためにはグラフェンの表面分子修飾が重要となる。中でも自己組織化ペプチドを使用した研究は、生体分子との親和性の高さから応用が期待されている[1]。実用化可能なセンサ実現のためにはペプチド自己組織化膜の安定性が必要であり、様々な手法で評価が行われている[2][3]。一方で GFET 表面に自己組織化したペプチドは電気化学的に電位が印可される環境にあるが、その電気化学電位変化に伴うペプチド自己組織化膜の構造安定性について詳細を研究した例はない。本発表ではグラファイト表面に自己組織化したペプチドが人為的に制御された電気化学電位変化でどの程度その自己組織化構造を維持できるのかについて原子間力顕微鏡 (AFM) で評価した結果を発表する。

【研究の手法】 先行研究で使用された異なる電荷を有する 3 つのペプチド水溶液 EY5 (5 μ M), QY5(1 μ M), RY5 (1 μ M)をグラファイト基板表面で1時間定温静置し、ペプチド自己組織化膜をグラファイト表面に形成した。その後ペプチド溶液を電解質溶液である NaClO₄, NaCl, Na₂SO₄ 水溶液に置換し、液中とグラファイト基板間に 0.8 v の電圧を 20 分間印加した。グラファイト基板を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察し、自己組織化膜の構造の変化を評価した。

【実験結果】 図1に電圧印加後のイオン種ごとの RY5 ペプチド自己組織化膜の AFM 画像を示す。Fig.1のように全てのイオン種において電圧印加により被覆率の低下が見られた。被覆率の低下度はイオン種やペプチド種によって違いが見られた。講演では様々な条件下でのペプチド自己組織化膜の構造安定性についてさらに詳しく報告する。

【参考文献】

- [1] D. Khatayevich, et al.; 2014. Small 10 (8): 1505–13, 1504.
- [2] P. Li, et al.; 2019. ACS Applied Materials & Interfaces, 11 (23): 20670–77.
- [3] T. Seki, et al.; 2018. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids 34 (5): 1819–26.

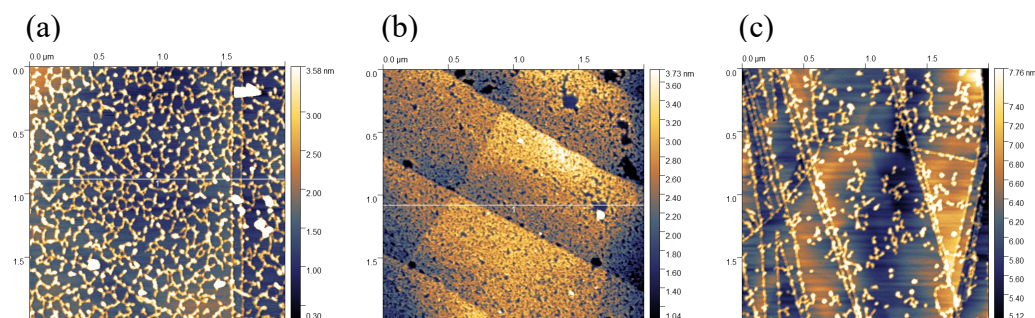


Figure1. Atomic force microscope images of self-assembled peptides (RY5) on graphite surface. There were applied a voltage of 0.8 v in (a) NaClO₄, (b) NaCl, (c) Na₂SO₄ solution.

イオン液体希薄水溶液中におけるチャネルタンパク質の機能評価

Functional analysis of channel proteins in a dilute ionic liquid solution

NTT 物性基礎研¹, NTT バイオメディカル情報科学研究センタ², 明星大³

○榎村吉晃^{1,2}, 古川一暁³, 山口真澄^{1,2}

NTT Basic Res. Labs.¹, NTT Bio-Medical Informatics Research Center², Meisei Univ.³

°Yoshiaki Kashimura^{1,2}, Kazuaki Furukawa³, Masumi Yamaguchi^{1,2}

E-mail: yoshiaki.kashimura@ntt.com

【緒言】人工脂質膜で架橋された基板上の微小井戸は、単純化した細胞のモデルとみなすことができる。架橋脂質膜上に膜タンパク質を再構成することによって、膜タンパク質の機能を利用したバイオデバイスのプラットフォームとして期待されている。その実現へ向けて脂質膜－基板間の薄い界面水層を介したイオンリークの抑制が課題であった(Fig.1) [1]。これまでに我々は、通常用いる KCl のような無機電解質の代わりにイオン液体希薄水溶液を用いることによってイオンリークが大幅に抑制されることを報告した [2]。本研究では、様々なイオン液体存在下でチャネル活性計測を行い、イオン液体がチャネルタンパク質の活性に及ぼす影響を検討した。

【実験】微小井戸($\phi \sim 2, 4 \mu\text{m}$)を Ca^{2+} 蛍光プローブ(fluo-4)を含むイオン液体希薄水溶液(濃度 20 mM)に浸漬させ井戸内部を蛍光プローブで満たした後、脂質ベシクルを基板上で展開し、微小井戸を人工脂質膜でシールした。 CaCl_2 (終濃度 1 mM)およびチャネルタンパク質として α -hemolysin を外液に加え、共焦点顕微鏡で井戸内の蛍光観察を行った。イオン液体としてカチオン種の異なるイミダゾリウム塩、アンモニウム塩、コリン塩を用い、アニオン側のイオン半径も変化させた(Cl, Br, I, PF_6 , TFSI など)。

【結果と考察】Fig. 2 に典型的な蛍光強度変化として choline DHP および EMIM TFSI 塩の結果を、比較として無機電解質(KCl)の結果とあわせて示す。すべての組み合わせにおいて α -hemolysin 添加後数分で蛍光強度の増加が見られた。これは α -hemolysin チャネル形成による Ca^{2+} の井戸内への流入を示しており、 α -hemolysin チャネルの形成および活性がイオン液体希薄水溶液中でも保持されていることが分かった。一方、チャネル信号強度は KCl と比べてコリン塩で 1/2 程度、EMIM 塩では 1/5 程度以下まで低下した。また、アニオン側のイオン種の違いによるチャネル活性の違いはほとんど見られず、カチオン種の違いがチャネル活性に大きく影響していることが示唆された。今回選択したイオン液体の範囲では、カチオン種が嵩高くなるほどチャネル信号が低減する傾向が見られた。一方、これまでの結果からイオンリーク抑制の観点からは嵩高いカチオン種ほど低減効果が高く、今回の結果からカチオン種としては比較的小さいコリン塩が、イオンリークも少なくチャネル活性も大きく損なわない、チャネルタンパク質の機能計測に適したイオン液体として示唆された。

[1] Y. Kashimura et al., Appl. Phys. Express, **8**, 117001 (2015).

[2] 榎村他、第 83 回秋季応物講演会, 20a-P05-2.

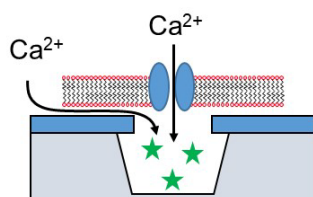


Fig. 1 Schematic illustration of ion leakage mechanism.

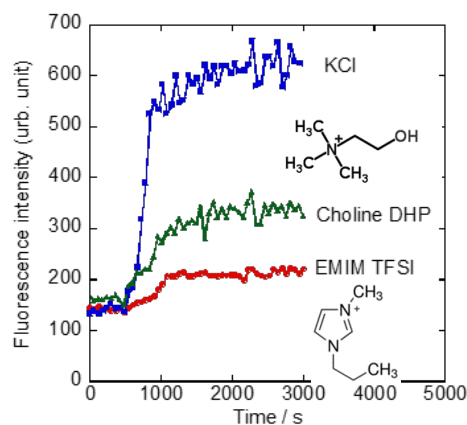


Fig. 2 Change in fluorescence intensity from fluo-4 confined in the microwells as a function of elapsed time.

多点光濃縮で集積した光合成微生物の光応答電流への熱損傷影響評価

Evaluation of Effect of Thermal Damages on Photoelectric Currents

from Photosynthetic Microbes Assembled by Multiple Optical Condensation

大阪公立大院理¹, 大阪公立大 LAC-SYS 研(RILACS)², 大阪公立大院工³, 阪大院基礎工⁴

○堀田 隆生^{1,2,3}, 林 康太^{1,2,3}, 本田 杏奈^{2,3}, 田村 守^{2,4}, 飯田 琢也^{1,2*}, 床波 志保^{2,3*}

Grad. Sch. Sci.¹, RILACS², Grad. Sch. Eng.³ in Osaka Metrop. Univ., Grad. Sch. Sci. Eng.⁴ in Osaka Univ.

○Ryuki Hotta^{1,2,3}, Kota Hayashi^{1,2,3}, Anna Honda^{2,3}, Mamoru Tamura^{2,4}, Takuya Iida^{1,2}, Shiho Tokonami^{2,3}

*E-mail: tokonami@omu.ac.jp, t-iida@omu.ac.jp

光合成微生物に含まれる色素分子からなる集光アンテナは、非常に高い量子効率で光子のエネルギーを電子のエネルギーに変換でき[1]、この機構を利用した微生物発電などへの実用的な技術開発が期待されている[2]。しかし、微生物発電は他の発電方法に比べて得られる出力が低く、出力の向上に向けた課題の1つとして、多くの微生物を生きたまま電極上に集合させることが挙げられる。一方で、レーザー照射による局所加熱で発生する光誘起対流と光誘起バブルを利用し、液滴試料中の分散質を任意の場所に集積する「光濃縮」は、分散質の高密度集積に有効な技術として注目されている[3]。光濃縮は応用には様々な分野への応用展開が試みられており、六方細密に細孔が配列されたハニカム基板を用いた微生物の高生存率集積[4]や、マイクロレンズアレイ (MLA)を用いて複数箇所での同時光濃縮を可能とした「マルチ光濃縮」などの報告がある[5]。

本研究では光濃縮で集積された微生物の代謝機構解明を目指し、その初期段階として微生物から得られる光応答電流と熱的損傷との関係を調べた。まず、熱的損傷と光合成微生物の自家蛍光機能の関係を調べるため、Fig. 1(a)に示すような煮沸殺菌した微生物と煮沸なしの微生物をそれぞれ光濃縮し、集積後の蛍光像を比較した(Fig. 1(b),(c))。赤い輝点が生きた微生物の集積を示し、熱的損傷による自家蛍光の退色を確認した。次に、ソーラーシミュレーターで集積後の微生物に擬似太陽光を照射した際の光応答電流を測定し、単点照射とマルチ光濃縮で比較すると、マルチ光濃縮後の電流値がより大きな値を示した。これは、マルチ光濃縮のレーザー光を MLA で分岐する操作が、微生物への熱的損傷の軽減と複数箇所での光濃縮による集積量増大のためと考えられる。さらに、熱的損傷が微生物の電子供給機構に与える影響を調べるため、煮沸殺菌後の光合成微生物で光濃縮せずに電流密度を評価した。結果として、煮沸殺菌後の微生物の電流値は最大で 0.01 A/m^2 程度であり、煮沸なしの微生物の電流値(0.05 A/m^2)より大幅に減少したため、熱的損傷が微生物の電子供給機構の破壊に大きく影響することが示唆された。これらの成果は、マルチ光濃縮の有用性と微生物発電における生きた微生物集積の重要性を示しており、マルチ光濃縮が微生物の代謝機構解明や微生物太陽電池の出力向上につながる可能性を示唆している。

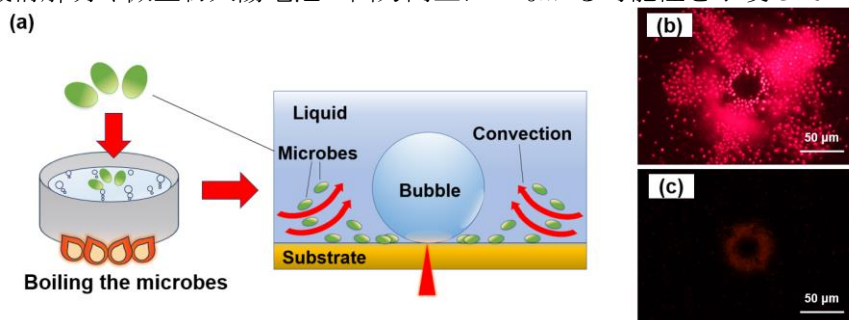


Fig. 1 (a) Schematic illustration of optical condensation after boiling the photosynthetic microbes. The fluorescence images of optical condensation (b) without boiling and (c) after boiling.

[1] K. Rabaey, W. Verstraete, *Trends Biotechnol.*, **23**, 291 (2005).

[2] L. Liu, S. Choi, *Lab Chip*, **17**, 3817 (2017).

[3] Y. Yamamoto, E. Shimizu, S. Tokonami, et al., *Opt. Mater. Express*, **6**, 1280 (2016).

[4] S. Tokonami, S. Kurita, T. Iida, et al., *Sci. Adv.*, **6**, eaaz5757 (2020).

[5] R. Hotta, T. Iida, S. Tokonami, et al., 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-A601-10 (2023).

固体ナノポアの構造によるイオン輸送の制御

Manipulating ionic transport with geometric structure in solid-state nanopore

九大工¹, 阪大産研², °梁逸偉¹, 筒井真楠², 加地範匡¹, 谷口正輝²

Kyushu Univ.¹, SANKEN², °Iat Wai Leong¹, Makusu Tsutsui², Noritada Kaji¹, Masateru Taniguchi²

E-mail: leong@cstf.kyushu-u.ac.jp

ナノポアと呼ばれるナノメートルスケールの細孔を用いたバイオセンシング検出技術が注目されている。この検出法の原理は、検体がナノポアを通過する際にイオン輸送の阻害によって得られる検体の情報に基づくものである。近年、このイオン輸送現象の本質を理解し（図 1a）、ナノ流体素子や塩分濃度差発電などの研究開発への応用が注目されている。これまで、このイオン輸送現象を制御するためには、ナノポアの表面電荷密度という特徴が重視されてきた^(1, 2)。原理として、細孔の壁面から生じる電気二重層領域はイオン輸送が制限される領域と、中心部にイオンが自由に通過可能なバルク領域に分かれる（図 1b）。そこで、本研究では、ナノポアを縦方向(H_{pore})に電気二重層領域を維持しながら、横方向(W_{pore})に延長する高アスペクト比構造のナノポアにおけるイオン輸送効果の解明を行った。

本研究では、微細加工技術を用いたナノポアの作製と計測に先立ち、マルチフィジックスシミュレーションを用いてイオン輸送効果と流体现象の解明を行った。シミュレーションの条件では、厚み 50 nm の固体膜とポアの両側に半径 12.5 μm の電解質溶液チャンバーを 3D モデルで作成した。チャンバー両側の NaCl 溶液には 1000 倍の濃度差を設け、ナノポア構造が異なる条件で -1 ~ +1 のバイアス電圧を印加するシミュレーションを行った。これらの結果を解析し、ナノポア構造によるイオン輸送効果、流体现象および濃度分布（図 1c）の影響を検討した。これらの結果を踏まえ、今後はイオン輸送制御に最適化したナノポア的设计ガイドラインを構築する。

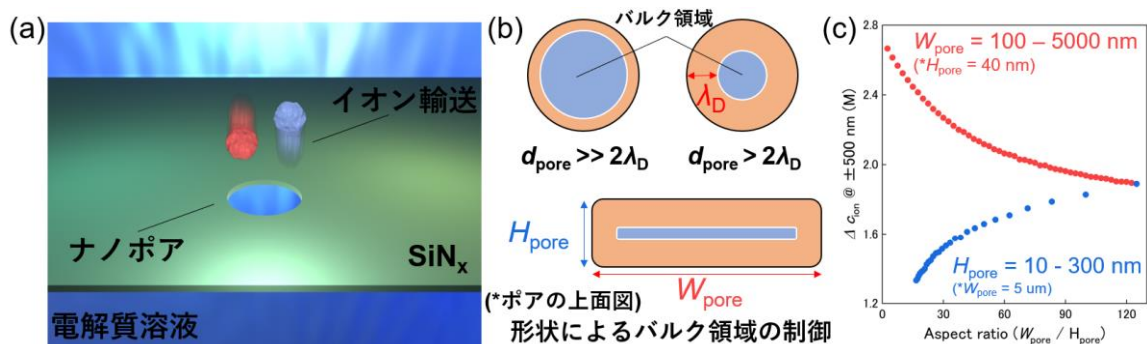


図 1. (a) ナノポアによるイオン輸送の概略図. (b) 電気二重層で囲まれるイオン輸送のバルク領域(青色)とイオン輸送が制限される領域(オレンジ色)ポアの直径(d_{pore})とデバイ長(λ_D)の依存性を駆使したスリット(H_{pore} , W_{pore})構造(下図). (c) アスペクト比を制御したシミュレーション結果、ナノポア近傍(ポアの中心部から上下 500 nm)のイオン濃度の変化。

参考文献:

- (1) I. W. Leong et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, 4, 6123–6132;
- (2) M. Tsutsui et al., *ACS Nano* 2024, 18, 23, 15046–15054.

AlphaFold2 によるタンパク質の予測構造の検証#1

Validation of predicted protein structure by AlphaFold2 - part 1

立教大理¹, 東大生産研²

○奥谷星太郎¹, 新井大貴¹, 芳根僚平¹, 土居英男¹, 望月祐志^{1,2}

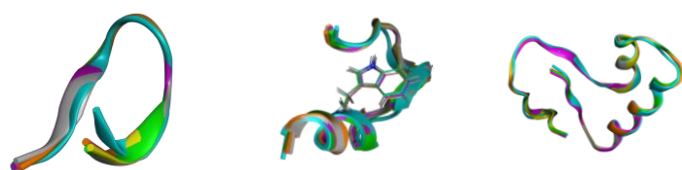
Rikkyo Univ.¹, Univ. Tokyo²

○Seitaro Okutani¹, Daiki Arai¹, Ryohei Yoshine¹, Hideo Doi¹, Yuji Mochizuki^{1,2}

E-mail: fullmoon@rikkyo.ac.jp

【序】 タンパク質の持つ機能はその立体構造により決定されます。タンパク質の立体構造の解析では、結晶を作成して X 線によって構造解析を行う手法が最も使用されています。しかし、タンパク質の結晶化は重力等の諸要因の影響により難度が高い場合には多大な時間を要します。DeepMind 社によって開発された AlphaFold2(AF2 と略記)[1]はアミノ酸配列(FASTA)の情報から構造を予測するソフトウェア[2]で、結晶構造解析をバイパスできると期待されています。AF2 のアミノ酸主鎖に対する再現度は良好ですが、側鎖の配向については検証が十分とは言えません。そこで、RCSB PDB に登録されているタンパク質の参照構造と AF2 にて予測した構造を Fragment molecular orbital(FMO)計算[3]を用いて各アミノ酸残基の相互作用の観点から解析します。今回は、小規模の Chignolin(1UAO)、Trp-Cage(1L2Y)、Crambin(1EJG)の結果を詳しくご報告します。

【算定スキーム】 Chignolin、Trp-Cage、Crambin のアミノ酸残基の数は、順に 10、20、46 残基です。AF2 から出力された構造緩和前の構造(unrelaxed)に対して MOE を用いて構造緩和を行い、各構造に対して FMO 計算を実施しました。計算レベルは、応用計算で常用されている MP2(PR)/6-31G*レベルです。



Chignolin(1UAO) Trp-Cage(1L2Y) Crambin(1EJG)

図 1. AF2 の予測構造と RCSB の実構造と重ね合わせ。

構造の色: RCSB、AF2_rank0,1,2,3,4

【結果】 各タンパク質において主鎖単位での精確な構造再現(図 1 参照)が確認されました。また、残基間の相互作用エネルギーを PIEDA(Pair Interaction Energy Decomposition Analysis)により分解し、静電項(ES)などの支配的な寄与を持つ残基のペアに類似性も認められました。当日の発表では、相互作用の内訳と共に側鎖の配向についてもお示しします。

【謝辞】 AF2 は、名大の「不老」Type II で実行しました(jh240001 課題)。その際、森脇由隆先生(東医歯大)、大島聡史先生(九大)から助言を頂きました。また、立教 SFR から支援を得ました。

【文献】 [1] J. Jumper et al., *Nature*. **596**, 583-589(2021). [2] Y. Moriwaki, *JSBi Bioinformatics Review*. **3(2)**, 47-60(2022). [3] "Recent Advances of the Fragment Molecular Orbital Method", ed. Y. Mochizuki et al., Springer (2021).

低コストの FMO 計算からの定量的相互作用エネルギー算定の試み-#1

Calculation of quantitative interaction energy from low-cost FMO calculations

by machine learning – part 1

立教大理¹, (株)JSOL², 東大生産研³

◦芳根僚平¹, 土居英男¹, 松岡壮太¹, 奥脇弘次^{1,2}, 望月祐志^{1,3},

Rikkyo Univ.¹, JSOL Corp.², Univ. Tokyo.³

◦Ryohei Yoshine¹, Hideo Doi¹, Sota Matsuoka¹, Koji Okuwaki^{1,2}, Yuji Mochizuki^{1,3}

E-mail: fullmoon@rikkyo.ac.jp

【序論】 近年、創薬プロセスは従来の実験手法に加え、理論的手法の導入によって進化しています。その中でも、日本発の理論的手法であるフラグメント分子軌道(FMO)[1]法は、大規模な分子系にも適用可能で、分子間相互作用を定量的に議論することができるため、創薬の現場で広く用いられています。また、最近では相互作用のダイナミクスを理解するために、古典分子動力学(MM-MD)と FMO の連携によって多数の構造サンプルを計算し、揺らぎを考慮した動的・統計的な相互作用解析が行われています。実際には、MD 軌跡由来の 100 構造程度液滴モデルの FMO 計算を実行するため、ルーチ的な処理には「富岳」等のスパコンの大きな計算リソースが必要となります。そこで、機械学習を用い、コストの低い基底関数による FMO 計算の結果から、よりコストの高い基底関数による相互作用エネルギー(IFIE)を予測し、要求計算リソースの削減を目指すプロジェクトを進めています。

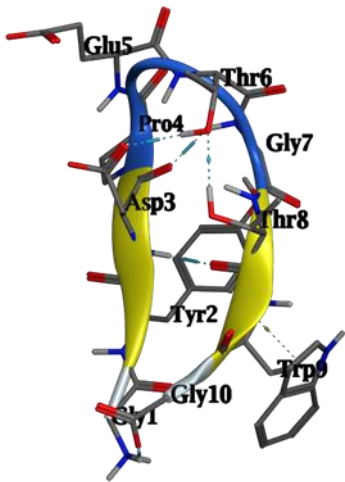


図 1. Chignolin の立体構造

【手法】 今回は 10 残基ペプチドの Chignolin を対象としました。結晶構造(図 1)をベースに、GROMACS[2]による 100ns の MM-MD シミュレーションを行い、1~100 ns の構造を 1ns ごとに取り出し、全 100 構造に対して ABINIT-MP[3]を用いた FMO 計算を実施して各構造での IFIE を算出しました。また、機械学習においては、タイムステップ毎の構造情報から最近接原子間距離などの記述子を生成し、アルゴリズムには RandomForest[4]を用いて予測しました。

【結果】 Chignolin を構成するアミノ酸残基を表 1 のように分類し、組み合わせごとに精度向上に寄与する記述子を特定しました。発表当日は、計算値と予測値の比較結果や、記述子を追加した場合の予測精度の変化について報告します。

表 1. Chignolin を構成するアミノ酸の分類

非極性アミノ酸:	Pro4, Gly7, Trp9
末端アミノ酸:	Gly1, Gly10
極性非電荷アミノ酸:	Tyr2, Thr6, Thr8
極性電荷アミノ酸:	Asp3, Glu5

【謝辞】 本研究は立教 SFR の支援を得て、hp230017&hp240030 課題で「富岳」を利用しました。

【参考文献】 [1] *Recent Advances of the Fragment Molecular Orbital Method - Enhanced Performance and Applicability*, Ed. Y. Mochizuki et al., Springer (2021). [2] <<https://www.gromacs.org/>>. [3] S. Tanaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 10310. [4] L. Breiman, *Mach. Learn.* **45**, 5 (2001).

モノアミン酸化酵素(MAO)B とリガンドの FMO 相互作用解析

FMO interaction analysis between monoamine oxidase (MAO)-B and its ligands

立教大理¹, JSOL², 慶應大理工³, 名大情報⁴, 東大生産研⁵

○新井大貴¹, 土居英男¹, 奥脇弘次^{1,2}, 平野秀典³

山本詠士³ 泰岡顕治³, 海東和麻⁴, 山西芳裕⁴, 望月祐志^{1,5}

Rikkyo Univ.¹, JSOL², Keio Univ.³, Nagoya Univ.⁴, Univ. Tokyo.⁵

○Daiki Arai¹, Hideo Doi¹, Koji Okuwaki^{1,2}, Yoshinori Hirano³, Eiji Yamamoto³,

Kenji Yasuoka³, Kazuma Kaitoh⁴, Yoshihiro Yamanishi⁴, Yuji Mochizuki^{1,5}

E-mail: fullmoon@rikkyo.ac.jp

【序】モノアミン酸化酵素(MAO)Bは脳内に存在し、中枢神経系の神経伝達物質ドーパミンを分解します。そのため、適切に阻害すると脳内のドーパミン濃度が上昇してパーキンソン病様症状が改善されますが、阻害剤としては Selegiline、Rasagiline などが使われてきていますが、副作用や適用制限が知られています。一方、ドラッグリポジショニング(DR)の観点からは、二型糖尿病やがんの治療に使用される Pioglitazone などのチアゾリジン(TZD)薬剤の転用が注目されています。前回(2024 年春期)は、核内受容体の一種であるペルオキシソーム増殖因子活性化受容体(PPAR) γ と TZD 系の Pioglitazone の複合体(PDB-ID:5Y2O)の相互作用に関して、古典分子動力学(MM-MD)シミュレーションとフラグメント分子軌道(FMO)計算を連携させた統計的相互作用解析を報告しました。その流れを受け、MAOB と Pioglitazone との複合体(PDB-ID:4A79)に関しても同様の解析を進めつつあります。今回は、予備的な結果をご紹介します。

【手法】4A79 の PDB 構造に対して MOE[1]による分子モデリングを施し、ABINIT-MP[2]で FMO-MP2/6-31G*計算を行いました。

【結果】PPAR- γ のファーマコフォアは図 1 のように大きな Y 字型の結合ポケットを持ち、それらは Ω 、中央領域、AF-2 と称されます。MM-MD/FMO 解析の結果、AF-2 ポケット内の {Gln80, His243, Tyr267} がリガンドと水素結合を形成しており、有効な安定化を得ていることがわかりました。今回の MAOB では、ファーマコフォア内でリガンドの TZD 基の窒素原子とカルボニル基が水分子と結合していることが確認できています。また、Cys172 と Ile199 が安定化に寄与しており、それぞれ水素結合、CH- π 結合を示していました(図 2 参照)。

【今後】4A79 構造を元に MM-MD/FMO 連携解析を進め、PPAR γ の場合との比較を行います。また、別の TZD 薬 Rosiglitazone と MAOB との複合体(PDB-ID:4A7A)の計算も始めています。

【謝辞】FMO 計算は、「富岳」の hp240030 課題で実行しました。また、立教 SFR から支援を受けています。

【参考文献】[1] <<https://www.chemcomp.com/>>. [2] S. Tanaka et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 10310.

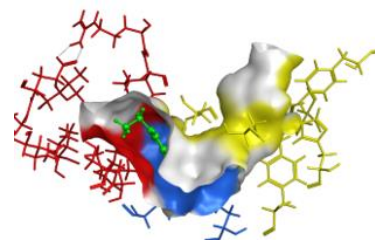


図 1. Pioglitazone の結合ポケット (5Y2O)

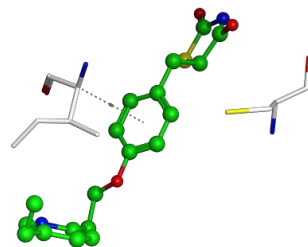


図 2. Pioglitazone と Cys172, Ile199 の結合の様子(4A79)

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.7 医用工学・バイオチップ

[17p-C31-1~20] 12.7 医用工学・バイオチップ

[17p-C31-1]

光導波路を有する脳内埋植用UCNPメッシュシートの作製と評価

○大庭 脩太郎¹、岩沼 尚樹¹、邱 晨曦¹、辻 一志²、木野 久志³、福島 誉史^{1,2}、田中 徹^{1,2} (1.東北大院工、2.東北大院医工、3.九州大院シス情)

[17p-C31-2]

頸髄バイパスカフ刺激電極の作製と評価

○辻 一志¹、岩沼 尚樹²、邱 晨曦²、大庭 脩太郎²、木野 久志³、福島 誉史^{1,2}、田中 徹^{1,2} (1.東北大院医工、2.東北大院工、3.九州大院シス情)

[17p-C31-3]

櫛型電極を用いた広帯域湿度センサの作製と評価

○加藤 勇志¹、桂井 亮介²、杜 邦¹、木野 久志³、福島 誉史^{1,2}、田中 徹^{1,2} (1.東北大院工、2.東北大院医工、3.九州大院シス情)

[17p-C31-4]

Design and Fabrication of Deep Trench Probe for Lactate Sensing to Analyze Cancer Cells in Brain Tissue

○(M2)Shinki Kyuu¹, Naoki Iwanuma¹, Shutaro Oba¹, Kazushi Tsuji², Takafumi Fukushima^{1,2}, Tetsu Tanaka^{1,2} (1.TOHOKU Univ., 2.Tohoku Univ.)

[17p-C31-5]

In vivo 環境下におけるフレキシブル人工視覚デバイスの刺激能力評価

○須永 圭紀¹、Tso Kuang Chih¹、中西 優輝¹、春田 牧人^{1,2}、高野 拓郎^{1,3}、寺澤 靖雄^{1,3}、田代 洋行^{1,4}、笹川 清隆¹、太田 淳¹ (1.奈良先端大、2.千歳科学技術大、3.株式会社ニデック、4.九州大)

[17p-C31-6]

超小型エッジデバイス向け間欠駆動マルチチャネルLDOの検討

○吉本 海生¹、伊藤 淳太郎¹、横式 康史²、徳田 崇¹ (1.東工大、2.青学大理工)

[17p-C31-7]

Methods to Generate Multiphase Non-overlapping Clock Signal for Switching Circuits in Integrated Microelectronic Devices

○(DC)Reyhan Ramadhan¹, Yasufumi Yokoshiki², Takashi Tokuda¹ (1.Tokyo Tech, 2.Aoyama Gakuin Univ.)

[17p-C31-8]

光駆動式生体埋め込み連続血糖センサのデジタル変換精度向上

○青山 将士¹、横式 康史²、徳田 崇¹ (1.東工大、2.青学大)

[17p-C31-9]

Modeling and Evaluation of a Power Management System for RISC-V-Based Digital Platforms

○(D)Panithan Srisinsuphya¹, Yasufumi Yokoshiki², Takashi Tokuda¹ (1.Tokyo Inst. of Tech., 2.Aoyama Gakuin Univ.)

[17p-C31-10]

分散型光電気BMIデバイス向けCMOS統合回路設計

○坂田 篤典¹、横式 康史²、徳田 崇¹ (1.東工大、2.青学大)

[17p-C31-11]

Circuit for Master-Slave communication in flexible-arrange distributed BMI device

○SHANG DONG¹, Atsunori Sakata¹, Yasufumi Yokoshiki², Takashi Tokuda¹ (1.Tokyo Tech, 2.Aoyama Gakuin Univ.)

[17p-C31-12]

人工視覚用CMOSチップを用いた並列刺激システムの特性評価

○(DC)中西 優輝¹、Wisaroot Sriitsaranusorn¹、服部 天哉¹、Kuang-Chih Tso¹、鐘堂 健三^{1,2}、竹原 浩成¹、須永 圭紀¹、春田 牧人^{1,3}、田代 洋行^{1,4}、寺澤 靖雄^{1,2}、太田 淳¹、笹川 清隆¹ (1.奈良先端大、2.株式会社ニデック、3.千歳科技大、4.九州大学)

[17p-C31-13]

CMOS-グラフェン集積による高機能分子センサの検討

○岩崎 秀栄¹、横式 康史²、渡辺 剛志²、黄 晋二²、徳田 崇¹ (1.東工大、2.青山学院大)

[17p-C31-14]

光信号除去可能なイオンイメージセンサの動作電圧条件の改善

○佐藤 諒芽¹、本庄 瑠奈¹、野田 佳子¹、赤井 大輔¹、飛沢 健¹、木村 安行¹、崔 容俊¹、高橋 一浩¹、澤田 和明¹、野田 俊彦¹ (1.豊橋技科大)

[17p-C31-15]

多点並列刺激に向けた人工視覚チップ電圧補償システムの設計

○(M2)服部 天哉¹、Wisaroot Sriitsaranusorn¹、中西 優輝¹、Kuang-Chih Tso¹、鐘堂 健三²、寺澤 靖雄^{1,2}、須永 圭紀¹、春田 牧人^{1,3}、竹原 浩成¹、田代 洋行^{1,4}、太田 淳¹、笹川 清隆¹ (1.奈良先端大、2.株式会社ニデック、3.千歳科技大、4.九州大)

[17p-C31-16]

CMOSマルチケミカルイメージセンサの空間分解能向上のための感応膜形成プロセスの検討

○土井 英生¹、大塚 惇平¹、堀尾 智子¹、崔 容俊¹、高橋 一浩¹、野田 俊彦¹、澤田 和明¹ (1.豊橋技科大)

[17p-C31-17]

3次元応力イメージセンサの感度向上に向けた構造体形状の検討

○伊藤 大真¹、大平 瑞季¹、土井 英生¹、村上 健介¹、小笠原 健²、清水 聡²、堀尾 智子¹、赤井 大輔¹、飛沢 健¹、崔 容俊¹、高橋 一浩¹、野田 俊彦¹、澤田 和明¹ (1.豊橋技科大、2.ダイキンファインテック株式会社)

[17p-C31-18]

低侵襲マイクロニードル電極による長期ニューロン計測と損傷評価

○佐々木 陽向¹、山下 幸司¹、清水 快季¹、坂本 兼盛¹、沼野 利佳¹、鯉田 考和¹、河野 剛士¹ (1.豊橋技科大)

[17p-C31-19]

脳内埋め込みにおいて低侵襲なナノニードル電極アレイの設計・製作

○高橋 尚大¹、清水 快季¹、山下 幸司¹、沼野 利佳¹、鯉田 孝和¹、河野 剛士¹ (1.豊橋技科大)

[17p-C31-20]

電気・薬理・光学的ニューロン計測に向けた400 μm長Pt/Paryleneマイクロチューブの製作

○(M1C)レクシ アルヴィアン ネルチャン¹、富田 健太¹、清水 快季¹、山下 幸司¹、沼野 利佳¹、鯉田 孝和¹、河野 剛士¹ (1.豊橋技科大)

光導波路を有する脳内埋植用 UCNP メッシュシートの作製と評価

Fabrication and Evaluation of UCNP Mesh Sheets with Optical Waveguides for Brain Implants

°大庭 脩太郎¹ 岩沼 尚樹¹ 邱 晨曦¹ 辻 一志² 木野 久志³ 福島 誉史^{1,2} 田中 徹^{1,2}
(1. 東北大院工 2. 東北大院医工 3. 九州大院シス情)

°Shutaro Oba¹, Naoki Iwanuma¹, Chenxi Qiu¹, Kazushi Tsuji²,
Hisashi Kino³, Takafumi Fukushima^{1,2}, and Tetsu Tanaka^{1,2}

(Graduate School of Engineering¹, Graduate School of Biomedical Engineering², Tohoku Univ.

Graduate School of ISEE³, Kyushu Univ.)

E-mail: link@lbc.mech.tohoku.ac.jp

1. 背景

脳神経科学において、光遺伝学は脳機能解明や疾患治療のための最も有効な手法の一つとして注目されている。光遺伝学では標的細胞に光応答性を持つ蛋白質を発現させ、特定の波長の光を当てることで細胞の興奮や抑制を促す。光刺激は電気刺激や化学刺激に比べて細胞の選択性が高い、応答が早いといった利点がある。一般的に、光刺激を行う際は光導波路や LED などが用いられるが、これらの方法では光ファイバや電気配線などの有線接続が必要となる。そこで近年では、ワイヤレスかつファイバレスの光刺激法として、多段階励起により近赤外光を吸収して可視光を発光することが可能なアップコンバージョンナノ粒子(UCNP)を用いる手法が注目されている[1, 2]。

2. 光導波路を有する脳内埋植用 UCNP メッシュシート

現在、最も悪性度の高い脳腫瘍の一つである膠芽腫は、脳に染みこむように広がるため完全な除去が困難である。脳腫瘍の治療法として外科手術治療や放射線治療などが行われている一方で、近年、残存腫瘍を除去するための補助治療としてレーザー光を用いる光線力学療法(Photodynamic Therapy: PDT)が注目されている。PDT は、はじめに腫瘍に集まる性質を持つ光感受性物質を患者に投与する。そして、腫瘍に集まった光感受性物質に赤色レーザー光を照射することで光感受性物質から活性酸素を発生させ、がん細胞を変性壊死させる治療法である。PDT の特長として正常組織を傷つけずにがん細胞のみを選択的に壊死させることが挙げられる。しかし、光感受性物質の活性化に必要な赤色光は生体透過性が低いため、レーザー光照射の際に開頭手術を行う必要があり、患者の負担が大きいという問題がある。

先行研究ではこの問題の解決策として、光伝播を利用する UCNP メッシュシートを提案及び作製した[3]。このデバイスを脳内に埋植することで、体外からの近赤外光照射により開頭手術をせずに赤色光照射が可能になる。また、メッシュシート内で近赤外光照射部と赤色発光部を分けており、前者を頭蓋骨上に留置することで、頭蓋骨による近赤外光の減衰を回避することも可能になる。一方、シート内を伝播する赤色光の光損失が大きいこと、伝播方向が全方位のため腫瘍細胞まで届く光量が少ないことが課題である。そこで本研究では、光導波路を有する WG-UCNP (Waveguiding Up-Conversion Nanoparticle)メッシュシートの作製及び評価を行った。WG-UCNP メッシュシートでは、赤色発光を光導波路を用いて伝播させ、腫瘍細胞に光照射することが可能である。従来のシート内を伝播する構造とは異なり、光導波路内を伝播するため、光損失をより小さくすることができる。また、赤色光の進行方向を制御できるため、腫瘍細胞に届く光量がより多くなる。

3. WG-UCNP メッシュシートの作製

WG-UCNP メッシュシートの作製工程を Fig. 1 に示す。まず、2 インチの Si ウェハ上に SiO₂ を堆積した。次に感光性高分子材料をスピン塗布し、マスクアライナを用いてパターニングすることで下部クラッドを形成した。その後、同様の手順でコア及び上部クラッドを形成し、光導波路を作製した。そして UCNP を所望の濃度で混合した SU-8 をスピン塗布し、パターニングすることで発光部を形成した。続いて UCNP を含まない SU-8 をスピン塗布しメッシュシート形状にパターニングした。最後にフッ酸水溶液に浸漬することで WG-UCNP メッシュシートを Si ウェハから剥離した。Fig. 2 に作製した WG-UCNP メッシュシートの全体及びメッシュ部の写真を示す。

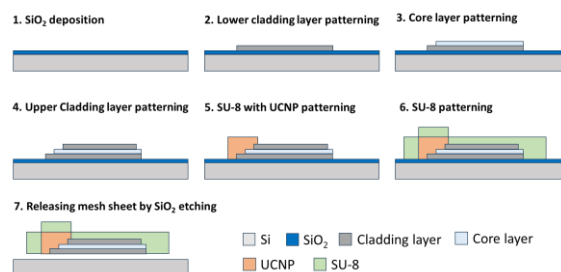


Fig. 1. Process flow of the WG-UCNP mesh sheet.

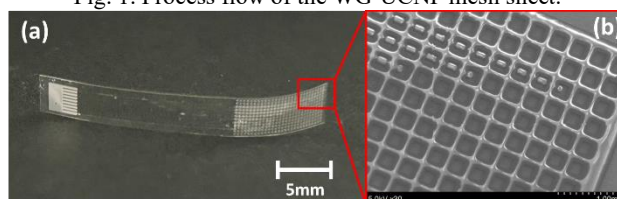


Fig. 2. Photographs of the WG-UCNP mesh sheet. (a) Overall photograph of the WG-UCNP mesh sheet, and (b) SEM image of the mesh part.

4. まとめ

赤色発光を効率的に伝播するために光導波路を有した WG-UCNP メッシュシートを提案し、作製に成功した。講演では WG-UCNP メッシュシートの詳細な作製プロセス及び特性評価結果について詳説する。

謝辞

本研究は東京大学 VDEC 活動を通して、日本ケイデンス(株)の協力で行われた。また東北大学大学院工学研究科附属マイクロ・ナノマシニング研究教育センターの施設を利用して行われたものである。

参考文献

- [1] S. Urayama, T. Tanaka *et al.*, *SSDM2019*, 41-42.
- [2] S. Urayama, T. Tanaka *et al.*, *SSDM2020*, 471-472.
- [3] S. Oba, T. Tanaka *et al.*, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 11-345, 2023.

頸髄バイパスカフ刺激電極の作製と評価

Fabrication and Evaluation of CSC-bypass Cuff Stimulation Electrode

辻 一志¹ 岩沼 尚樹² 邱 晨曦² 大庭 脩太郎² 木野 久志³ 福島 誉史^{1,2} 田中 徹^{1,2}

(1. 東北大院医工 2. 東北大院工 3. 九州大院シス情)

°Kazushi Tsuji¹, Naoki Iwanuma², Chenxi Qiu², Shutaro Oba², Hisashi Kino³,
Takafumi Fukushima^{1,2}, and Tetsu Tanaka^{1,2}

(Graduate School of Biomedical Engineering¹, Graduate School of Engineering², Tohoku Univ.
Graduate School and Faculty of Information Science and Electrical Engineering³, Kyushu Univ.)

E-mail: link@lbc.mech.tohoku.ac.jp

1. 背景

頸髄は全身の脊髄神経が走行しているため損傷すると全身麻痺を発症する。このようなQOLを著しく下げる症状が現れるにもかかわらず、頸髄損傷の根本的な治療法は未だ確立されていない。

先行研究では、頸髄を全周操作することで頸髄損傷の治療を目指す頸髄インターフェイス (Cervical Spinal Cord (CSC) Interface) (Fig.1)を提案し、この構成要素であり頸髄全周操作を担う頸髄バイパスカフ電極 (CSC-bypass Cuff Electrode)を作製した[1]。この電極材料はAuであったため神経記録には良好な性質を有していたが、刺激電極としては適していなかった。

そこで本研究では、神経刺激可能な頸髄バイパスカフ刺激電極を作製し、これを評価した。

2. 頸髄バイパスカフ刺激電極の作製

頸髄バイパスカフ電極は頸髄に巻き付けて頸髄全周で神経操作を行うため、フレキシブルなSU-8を基板材料とした。フォトリソグラフやスパッタ、ウェットエッチングを用いてSU-8上にAu電極を作製した。その後Au電極をEDOT (3,4-エチレンジオキシシチオフェン)モノマー溶液に浸して、Au電極上にPEDOTを電解重合させた。EDOTモノマーは脱イオン水に0.01 MのEDOTと2.5 mg/mlのPSS-Na (ポリ(4-スチレンスルホン酸ナトリウム))を混合して用意した[2]。

以上のようにして、神経刺激可能な頸髄バイパスカフ刺激電極を作製した。

3. 頸髄バイパスカフ刺激電極の評価

Fig.2はPEDOT重合前後の頸髄バイパスカフ刺激電極のEIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)測定結果である。1 kHzでのインピーダンスはAu電極が181 k Ω であったのに対し、PEDOT電極ではその32分の1以下の5.50 k Ω であった。

また、CV (Cyclic Voltammetry)についてもPEDOT重合前後で測定した。重合後は重合前よりも広いCV特性を示し、重合後の-0.4 V付近にはPEDOTの特徴である酸化還元ピークが見られたため、PEDOT電極の作製に成功したことが確かめられた。CV曲線からCSC_c (Cathodal Charge Storage Capacity)を算出したところPEDOT電極ではAu電極に比べて

約50倍のCSC_cが得られた。

このように、頸髄バイパスカフ刺激電極のPEDOT電極は高い電荷注入能力を有し、かつ低インピーダンスのため低消費電力で神経刺激できることから、神経刺激電極として良好な性質を有していることが確かめられた。

4. まとめ

本研究では、頸髄バイパスカフ刺激電極の作製と評価を行った。作製した頸髄バイパスカフ刺激電極は良好な刺激電極特性を有していた。頸髄バイパスカフ刺激電極により頸髄全周刺激が可能となり、頸髄インターフェイスの実現に向けて前進した。

謝辞

本研究は東京大学 VDEC 活動を通し、日本ケイデンス(株)の協力で行われた。また東北大学大学院工学研究科附属マイクロ・ナノマシンング研究教育センターの施設を利用して行われた。本研究は、東北大学未来型医療創造卓越大学院プログラムの支援を受けたものである。

参考文献

- [1] K. Tsuji, et al., 第71回応用物理学会春季学術講演会, 11-242 (2024)
- [2] S. J. Wilks, et al., Frontiers in neuroengineering. Vol. 2, 7 (2009)

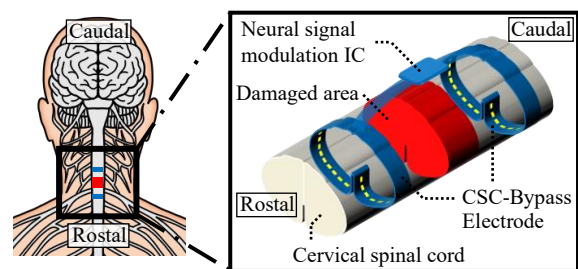


Fig. 1. Schematic diagram of CSC Interface.

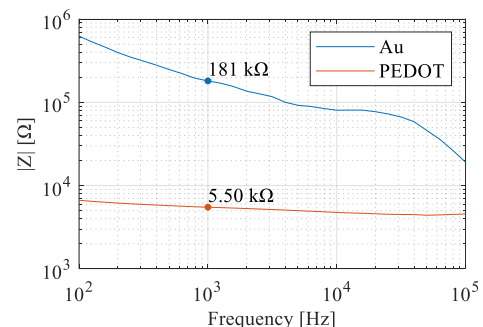


Fig. 2. EIS of the Au electrode and PEDOT electrode

櫛型電極を用いた広帯域湿度センサの作製と評価

Fabrication and Evaluation of Wide Bandwidth Humidity Sensor With Comb-shaped Electrodes

加藤 勇志¹ 桂井 亮介² 杜 邦¹ 木野 久志³ 福島 誉史^{1,2} 田中 徹^{1,2}

(1. 東北大院工 2. 東北大院医工 3. 九州大院シス情)

Yuji Kato¹, Ryosuke Katsurai², Du Bang¹,

Hisashi Kino³, Takafumi Fukushima^{1,2}, and Tetsu Tanaka^{1,2}

(Graduate School of Engineering¹, Graduate School of Biomedical Engineering², Tohoku Univ.

Graduate School of ISEE³, Kyushu Univ.)

E-mail: link@lbc.mech.tohoku.ac.jp

1. 背景

国際糖尿病連合(IDF)によると世界の糖尿病有病者数は2021年時点で5億3,660万人、2045年には7億8,320万人に及ぶと推定されている[1]。また有病率は高齢であるほど、そして都市部、高所得国において特に高い傾向があるとも示唆されている。糖尿病は、生活習慣や遺伝によりインスリン分泌量が低下し血中のグルコース濃度が上昇する病気であるが、自覚症状の乏しさや正確な診断には通院の必要性があることから、発見の遅れが課題となっている。そこで家庭での血糖値モニタリングを可能にする機器が重要視されており、中でも非侵襲で機器の小型化が可能なMHC(Metabolic Heat Confirmation)法を利用した血糖測定器が近年注目されている。機器の小型化によって身体への装着が可能になり、継続的な血糖測定の実現が期待されている。これはグルコースの代謝酸化によって直接的に体温が上昇することを利用した手法であり、周囲温度・湿度、表皮温度・湿度、血中酸素飽和度、心拍数などあらゆるパラメータの測定を必要とする。

本研究では、MHC法を利用した装着可能な血糖測定器の実現を見据え、これを構成する一要素となり得る静電容量式湿度センサの開発を目的とする。本湿度センサは電極間誘電体の静電容量の変化を測定し、表皮湿度を算出するものである。本湿度センサチップの電極部の概要を図1に示す。電極を櫛形状に配置し、立体構造化することにより外気との接触性を高め、感湿性の向上を図っている。さらにエッチングプロセスにより電極部のパッシベーション膜を除去し、コーティングプロセスによってより吸湿性に優れた誘電体を新たに塗布することで、広帯域な湿度センシングを実現する。本研究では優れた測定範囲と反応速度を特長とする高分子材料を電極間誘電体として選択し、これを塗布して広帯域湿度センサを作製・評価した。

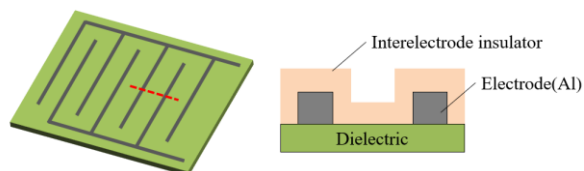


Fig. 1. Schematic drawing of comb-shaped electrodes of wide bandwidth humidity sensor chip.

2. デバイスシミュレーションによる電極間誘電体の誘電率と静電容量の相関検証

静電容量式湿度センサは、電極間誘電体が吸湿した際に取り込む水の分だけ電極間の誘電率が変化し、結果として静電容量が変化する現象を利用している。電極間の静電容量を測定する際には電極間誘電体だけではなくその他の経路を考慮する必要がある。例えば、電極とSi基板の間

に位置する絶縁体を通じた経路の静電容量を考慮する必要がある。電極間誘電体の誘電率と電極間の静電容量の相関を検証するため、電極周辺の静電容量特性を考慮したデバイスシミュレーションを行った。使用した電極部簡易モデルを図2に示す。電極間誘電体材料とその比誘電率を空気(1)、SiO₂(3.9)、SiN(7.8)とした結果、それぞれの場合について一対の電極間で得られる静電容量値は13.5pF、17.8pF、20.7pFとなり誘電率と静電容量の間に線形性が認められた。

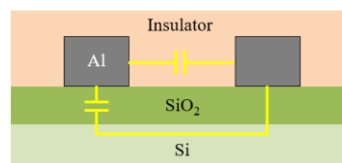


Fig. 2. Capacitance model used for device simulation.

3. 静電容量式広帯域湿度センサの作製

静電容量式広帯域湿度センサの作製工程を図3に示す。まず、ガラス基板上にセンサチップを接着する。その後パターニングを行い、ドライエッチングにより電極部のパッシベーション膜を除去する。最後にスピンドスプレーコーティングにより新しい誘電体を塗布し、パターニングによって電極部以外の誘電体層を剥離する。

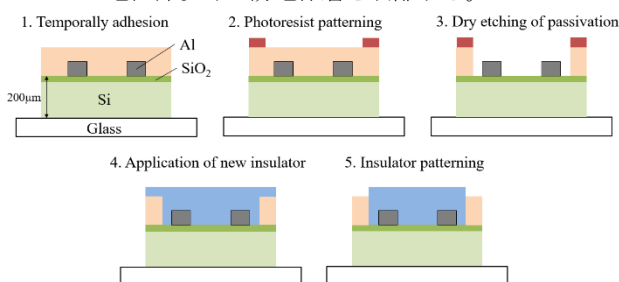


Fig. 3. Process of wide bandwidth humidity sensor chip.

4. まとめ

装着可能な血糖測定器への搭載を目的とし、櫛型電極の電極間誘電体の置換により広帯域な湿度センシングを可能にした静電容量式湿度センサを作製した。講演では異なる種類の電極間誘電体の特性、及びそれらを用いた静電容量式湿度センサの電気特性評価結果について詳説する。

謝辞

本研究は東京大学 VDEC 活動を通して、日本ケイデンス(株)の協力で行われた。また東北大学大学院工学研究科附属マイクロ・ナノマシニング研究教育センターの施設を利用して行われたものである。

参考文献

[1] H. Son *et al.*, Diabetes Res. Clin. Pract. Vol. 183(2022)

Design and Fabrication of Deep Trench Probe for Lactate Sensing to Analyze Cancer Cells in Brain Tissue

°Chenxi Qiu¹, Naoki Iwanuma¹, Shutaro Oba¹, Kazushi Tsuji²

Takafumi Fukushima^{1,2}, and Tetsu Tanaka^{1,2}

(Graduate School of Engineering¹, Graduate School of Biomedical Engineering², Tohoku Univ.)

E-mail: link@lbc.mech.tohoku.ac.jp

1. Background

Glioblastoma multiforme (GBM) is a highly lethal grade IV brain tumor. Despite standard treatment like surgery, the 5-year survival rate remains only 7.2%. The infiltrative nature of GBM makes complete resection at the cellular level extremely challenging. Due to the Warburg Effect, elevated lactate levels in brain tissue are a key indicator of the presence of cancer cells. A proposed brain-implantable probe aims to help define tumor boundaries during surgery by detecting lactate levels in real-time with high precision.

2. Design of deep trench probe for lactate sensing

Detection is based on a three-electrode system, with the probe as the working electrode. By applying a stable potential between the working electrode and the reference electrode, the electrolytic products generate current values corresponding to lactate concentrations. Materials such as Prussian blue, chitosan, and carbon nanotubes lower the redox potential and eliminate interference from other substances.

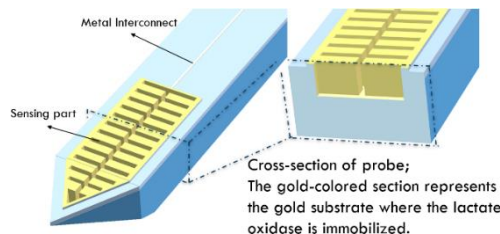


Fig. 1. Schematic drawing of deep trench probe for lactate sensing.

A trench structure was implemented to enlarge the sensing area. This design includes a trench with a depth of 40 μm and a width of 140 μm , resulting in a total contact area of 0.20 mm^2 . We achieved a probe width of 200 μm and a thickness of 100 μm . This design enables low invasiveness and offers high spatial precision in lactate detection.

3. Fabrication of deep trench probe

The fabrication process of the deep trench probe is illustrated in Fig. 2. First, the shape of the sensing part is etched on a silicon wafer. Subsequently, a 500-nm SiO_2 layer is deposited. Next, 30-nm Ti and 100-nm Au are deposited and patterned into specific shapes. Following

this, another 500-nm SiO_2 layer is deposited and patterned to act as an insulating layer covering the wiring part. Then, silicon is etched to form the shape of the probe. Lastly, electroplated Prussian blue as a catalytic layer. A mixed solution of lactate oxidase, chitosan, and multi-walled carbon nanotube is dip-coated on the sensing area and left at room temperature to immobilize lactate oxidase for 4 hours, stored under a 4-degree environment. The fabricated deep trench probe is shown in Fig. 3.

Detailed fabrication and lactate-detecting results will also be discussed in the presentation.

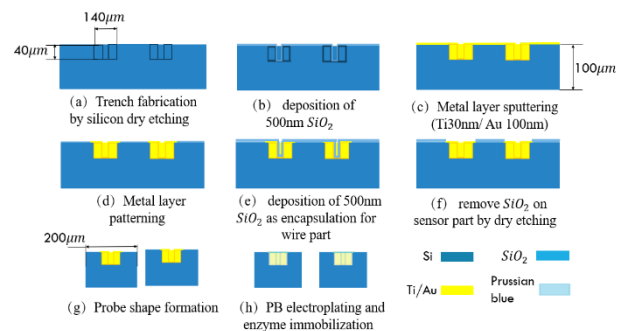


Fig. 2. Fabrication process of deep trench probe.

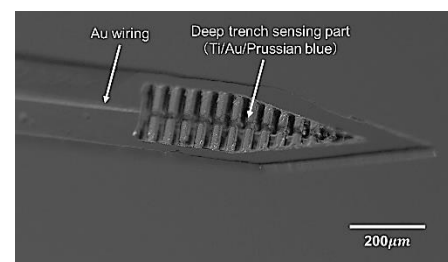


Fig. 3. SEM image of fabricated deep trench probe.

Acknowledgment

This work was performed in the Micro/Nano-machining research and education Center and Jun-ichi Nishizawa Research Center at Tohoku University.

Reference

- [1] Thomas N, Lähdesmäki I, Parviz B. A contact lens with an integrated lactate sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 162(1): 128-134.

In vivo 環境下におけるフレキシブル人工視覚デバイスの刺激能力評価 Evaluation of the Stimulus Capability of Flexible Retinal Prosthetic Device under in-vivo Environment

奈良先端科学技術大学院大学¹, 千歳科学技術大学², 株式会社ニデック³, 九州大学⁴

○須永圭紀¹, Tso Kuang Chih¹, 中西優輝¹, 春田牧人^{1,2}, 高野拓郎^{1,3},
寺澤靖雄^{1,3}, 田代洋行^{1,4}, 笹川清隆¹, 太田淳¹

Nara Institute of Science and Technology¹, Chitose Institute of Science and Technology²,
NIDEK Co., Ltd.³, Kyushu University⁴

○Yoshinori Sunaga¹, Kuang Chih Tso¹, Yuki Nakanishi¹, Makito Haruta^{1,2}, Takurou Kouno^{1,3},
Yasuo Terasawa^{1,3}, Hiroyuki Tashiro^{1,4}, Kiyotaka Sasagawa¹ and Jun Ohta¹

E-mail: sunaga.yoshinori@ms.naist.jp

1. 背景と目的

網膜色素変性症や加齢黄斑変性症といった網膜疾患の治療法の1つとして、人工視覚技術の開発が行われている。網膜刺激型人工視覚技術の中で、強膜内に作製したポケット内にデバイスを埋植し網膜に電気刺激を行う脈絡膜上経網膜刺激 (Suprachoroidal-Transretinal Stimulation, STS)方式は侵襲性が低く比較的安全性が高い方式として知られ、既に臨床試験が実施されている[1]。

我々は高解像度および広視野角の視覚を再建可能な人工視覚デバイスの実現を目指し、Pt電極を搭載したセラミック基板と電極制御用CMOS (Complementally Metal Oxide Semiconductor) チップをパリレン薄膜基板上に実装したSTS方式フレキシブル人工視覚デバイスの開発を行ってきた。

これまでに刺激能力とフレキシブル性を両立させたデバイスの実装プロセスを確立しており、ドライ環境下及び*in vitro*環境下にて性能評価実験を行ったところ、設定条件に対応する刺激が出力されることを確認している [2]。そこで本研究では*in vivo*環境下におけるデバイスの刺激能力評価を行った。

2. *In vivo*環境下における性能評価実験

本実験では21電極を搭載したデバイス(Fig. 1)を家兔の眼球作成したポケット内に埋植し、設定条件に対応する刺激が出力されるかどうか検証を行った。250 μ Aから1500 μ Aまでのパルス幅0.5 msの両極性定電流パルスを入力し、

得られた結果をFig. 2に示す。1500 μ A設定時において出力の減少が見受けられたが、PBSを用いた*in vitro*環境下実験でも同様に出力の減少が生じていたことから、*in vivo*環境下においても設定条件に対応する刺激が出力されていると考えられる。またこのことから、本研究で開発したフレキシブル人工視覚デバイスが強膜内のポケットに埋植されても動作する耐久性を持つことが実証された。

本研究の一部は、AMED-CREST (JP22gm1510010)及び東京大学VDEC活動を通して、日本ケイデンス・デザイン・システムズ社の協力で行われたものである。

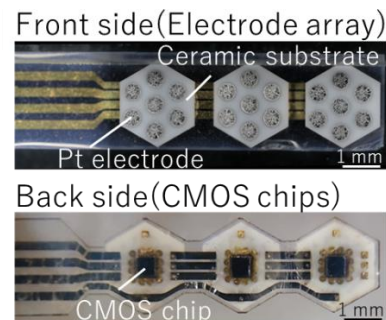


Fig. 1 Photograph of the fabricated device

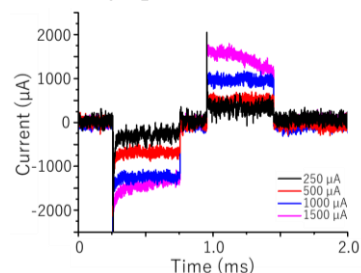


Fig. 2 Result of evaluation experiment

参考文献

- [1] T. Fujikado *et al.*, IOVS, 57, no. 14, 2016
- [2] 須永圭紀 他 応物春季学術講演会, 2024

超小型エッジデバイス向け間欠駆動マルチチャネル LDO の検討
Intermittent Multi-channel LDO Regulators for Ultra-small Edge Devices

東京工業大¹、青山学院大² ○(M2) 吉本 海生¹、(M1) 伊藤 淳太郎¹、横式 康史²、徳田 崇¹

Tokyo Institute of Technology¹, Aoyama Gakuin Univ.²,

○Kaisei Yoshimoto¹, Juntaro Ito¹, Yasufumi Yokoshiki², Takashi Tokuda¹

E-mail: tokuda@ee.e.titech.ac.jp

【背景】我々は、mm スケール・バッテリーレス・自律駆動可能な IoT エッジデバイスの実現に向けた環境発電プラットフォームの開発を行っている [1]。その電源として直列接続太陽電池とキャパシタ、電圧モニタ回路、スイッチを用いた間欠駆動システムを採用しており、これまでに 10 lux の環境光でシステムを動作させることに成功した [2]。一方、システムから供給される電圧は変動するため、情報処理回路などを安定動作させるためには供給電圧を一定にする必要がある。本発表では、間欠駆動を想定して設計した、複数出力チャネルを持つ電圧レギュレータについて報告する。

【システム概要】Fig.1 に設計したシステムのブロック図を示す。提案する電圧レギュレータは、参照電流源回路、参照電圧源回路 (Bandgap Reference)、2 種類の LDO (Low Drop-out) レギュレータで構成されている。本回路は 1.8V、1.0V の出力チャネルを有しており、接続された負荷に対し間欠的に一定のパルス電圧を供給する。本システムは、数ミリ秒程度のパルスの間に処理が完了するシステムアーキテクチャに対応することができる。

【チップ設計】TSMC 0.18 μm 1-Poly 6-Metal 標準 CMOS プロセスにより電圧モニタ回路、スイッチ、電圧レギュレータで構成されるシステムを設計した。レイアウトを Fig.2 に、チップの諸元を Table.1 に示す。

【謝辞】本研究の一部は高橋産業経済研究財団の助成により行われた。本研究における集積回路の設計は VDEC を通し、日本ケイデンス株式会社及びシーメンス株式会社の協力で行われた。

【参考文献】[1] T. Tokuda *et al.*, AIP Advance **8**, 045018 (2018) [2] 吉本ほか、令和 6 年電気学会全国大会 3-104(2024/03/14)

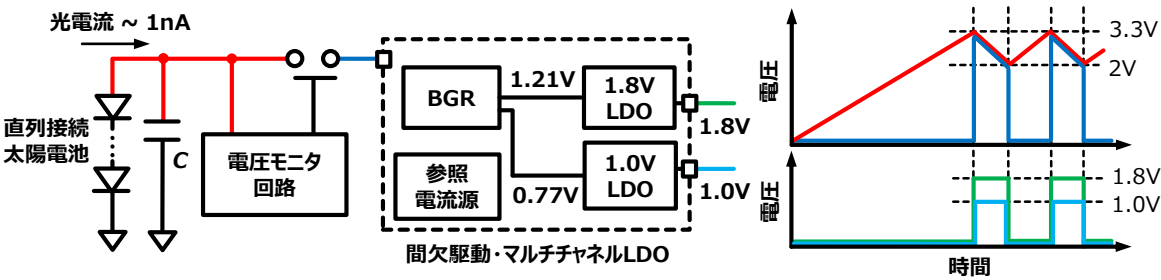


Fig.1: Block Diagram and Timing Chart of the Proposed System

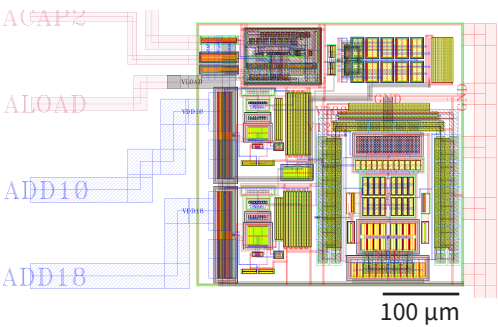


Fig.2: Layout of CMOS Chip

Table.1: Specification of CMOS Chip

Technology	TSMC 0.18 μm 1-Poly 6-Metal Standard CMOS Process
Input Supply Voltage	2.0 V - 3.3 V
Output Voltage	1.8 V / 1.0 V
Quiescent Current	100 μA
Load Current	0 - 10 mA
Circuit Area	300 μm \times 300 μm

Methods to Generate Multiphase Non-overlapping Clock Signal for Switching Circuits in Integrated Microelectronic Devices

Tokyo Tech.¹, Aoyama Gakuin Univ.², °Reyhan Ramadhan¹, Yasufumi Yokoshiki², Takashi Tokuda¹
E-mail: tokuda@ee.e.titech.ac.jp

Introduction

Non-overlap clock generator is an important building block in many power conversion circuits, such as switch-capacitor DC-DC converters (SC-DCC). Switching circuits use non-overlapping clock signal to prevent shoot-through current during phase transition, which causes power dissipation and degrades efficiency.

A typical non-overlap clock generator implemented in CMOS comprises of two cross-coupled NAND or NOR gates with delay cells. This circuit can generate a two-phase non-overlapping clock signal. However, SC-DCC can require up to four clock phases [1]. Moreover, power consumption and parameters such as the generated delay time are important considerations for the circuit.

We present two methods to generate non-overlapping clock signal in CMOS. The circuit is designed for a recently-proposed SC-DCC for wireless biomedical devices [2], which uses a three-phase signal for optimum operation. The circuit should consume minimum power and may be extended to generate more or less phases in the future depending on circuit topology, making flexibility desirable.

Non-overlap Clock Generator Designs

The first method is an extension of a conventional non-overlap generator (Fig. 1(A)). This circuit uses a combination of logic cells that sequentially turns on $\phi_1 \rightarrow \phi_2 \rightarrow \phi_3$ on the rising edge of the input clock signal and vice versa. To generate an adjustable delay, the logic cells are based on the low-leakage delay cell introduced in [3]. This cell has the advantage of generating a wide range of delay period while consuming low power and area. To build a logic cell, the header and footer MOS are replaced with an appropriate combination of series and parallel MOS configuration (Fig. 2). In principle, any logic function can be replicated in this way.

The second method uses sequential delay cells to generate a non-overlapping signal (Fig. 1(B)). By using delay cells, adjustable clock phases can naturally be generated. A bidirectional topology is used, where FF_n is driven by FF_{n-1} when the input is HIGH and by FF_{n+1} when the input is LOW. This causes the SR to turn on $\phi_1 \rightarrow \phi_2 \rightarrow \phi_3$ on the rising edge of the input clock signal and vice versa.

Results

To evaluate the proposed methods, circuit

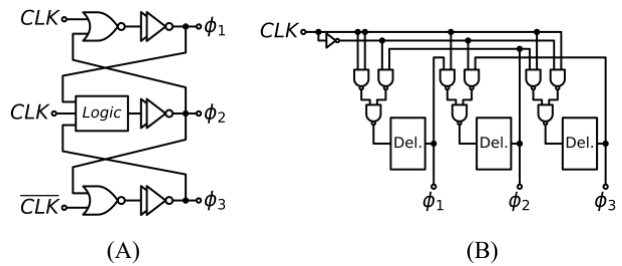


Figure 1 (A) cross-coupled logic-based circuit, (B) sequential delay cell-based circuit.

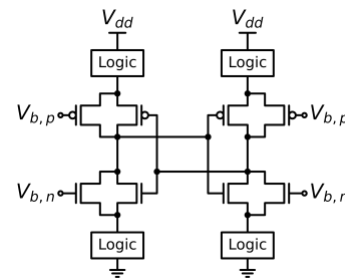


Figure 2 Low-leakage delay cell employed in both circuits.

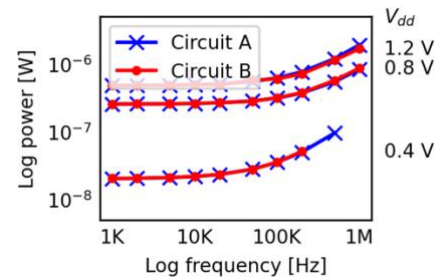


Figure 3 Power consumption of the non-overlap generator.

simulation is conducted using 180 nm CMOS process. Both circuits are designed to generate a three-phase clock signal. Transient simulation shows both methods successfully generating the non-overlapping signal. A comparison of the power consumption shows both circuits have similar power consumption (Fig. 3). Circuit A can operate at higher frequencies with low V_{dd} . Implementation in novel SC-DCC designs is planned for future work.

Acknowledgement

This work was supported by the MEXT Initiative to Establish Next-generation Novel Integrated Circuits Centers (X-NICS) Grant Number JPJ011438 and the activities of VDEC, The University of Tokyo, in collaboration with Cadence Design Systems and Siemens Electronic Design Automation Japan K.K.

References

- [1] C. Lauterbach & W. Weber, JSSC 35(5), 719–723 (2000).
- [2] R. Ramadhan *et al.*, ICEE Conference 2024 (accepted).
- [3] I. Lee *et al.*, JSSC 51(3), 697–711 (2016).

光駆動式生体埋め込み連続血糖センサのデジタル変換精度向上

Improving the digital conversion accuracy of optically-driven implantable continuous glucose sensor

東京工業大学¹, 青山学院大学² ○(M2) 青山 将士¹, 横式 康史², 徳田 崇¹

Tokyo Institute of Technology¹, Aoyama Gakuin Univ.²,

○Shoji Aoyama¹, Yasufumi Yokoshiki², Takashi Tokuda¹

E-mail: tokuda@ee.e.titech.ac.jp

1. はじめに

糖尿病は生活習慣病であり、病態管理のためには日々の血糖測定が重要である。現在、様々な血糖測定方法が存在するが、利用者の負担軽減、審美性の向上などの観点から、我々のグループでは、超小型太陽電池による光電力伝送技術[1]を用いて、電気化学測定による完全埋め込みセンサの実現を目指している。今回、グルコース濃度のデジタル変換の精度向上および無線送信化を目的として回路設計を行ったので報告する。

2. グルコース測定回路の設計

試作した回路のブロック図を Fig.1 に示す。主に、光給電回路 (Energy Harvesting circuit)、LDO (Low Drop-out) レギュレータ、グルコース測定回路、入力積分型 ADC、データ送信用 LC-VCO から構成される。今回提案する入力積分型 ADC では、グルコース濃度に依存するファラデー電流 I_F を積分し、一定レベルに達するまでの時間をカウントすることで、グルコース濃度を示すデジタルデータが得られる。本回路は $0.18\ \mu\text{m}$ 1-poly 6-metal 標準 CMOS プロセスにより試作した。レイアウトを Fig.2 に示す。また、光電流を $1\ \mu\text{A}$ 、ファラデー電流を $1\ \mu\text{A}$ としたときの光給電回路およびレギュレータからの出力電圧波形を Fig.3 に、入力積分型 ADC による計測と 28 bit のシリアルデータ (プリアンプル含む) のシーケンス例を Fig.4 に示す。Fig.3 より光給電によるデバイス駆動時間は 75 ms 程度であり、Fig.4 より一回の測定とデータ送信に要する時間は 1 ms 以内 (典型値) であるため、一回の光駆動の間に複数回のグルコース濃度計測を実行できる。

謝辞 本研究の一部は高橋産業経済研究財団の助成によって行われた。CMOS 集積回路の設計は東京大学 VDEC を通し、日本ケイデンス株式会社およびメンター株式会社の協力で行われた。

参考文献 [1] T. Tokuda *et al.*, AIP Advance **8**, 045018(2018).

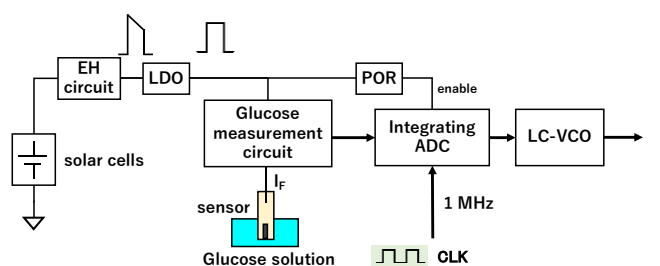


Fig.1 Block diagram

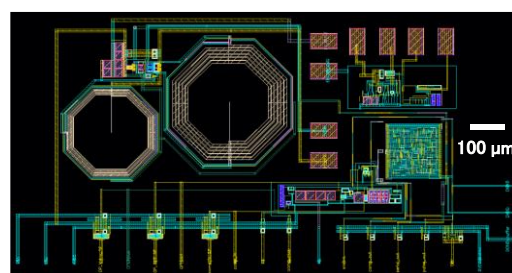


Fig.2 Layout of glucose measurement circuit

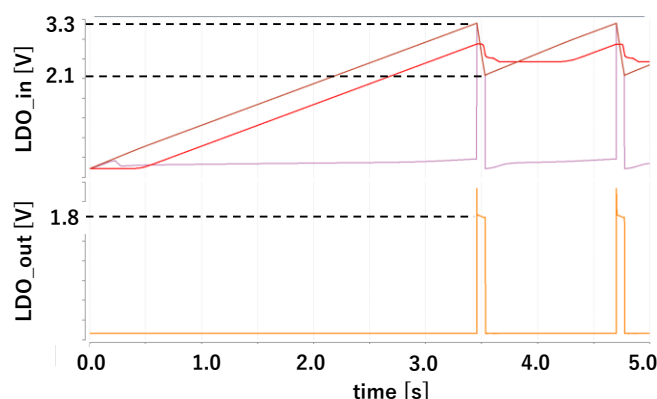


Fig.3 Pulse voltage from EH circuit

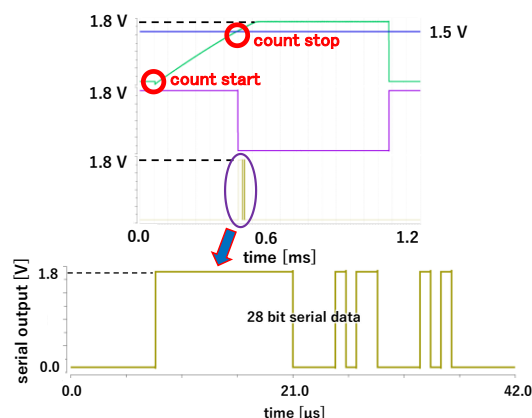


Fig.4 Output traces of ADC

Modeling and Evaluation of a Power Management System for RISC-V-Based Digital Platforms

Tokyo Institute of Technology¹, Aoyama Gakuin University², [°](D2)Panithan Srisinsuphya¹,
Yasufumi Yokoshiki² and Takashi Tokuda¹
E-mail: tokuda@ee.e.titech.ac.jp

Introduction

As digital platforms continue to grow in complexity and capability, there is a growing need for sophisticated power management units (PMUs). This is especially true for systems leveraging RISC-V CPUs, which allows for flexibility due to its open-source nature [1].

Despite the advantages offered by RISC-V CPUs such as their customizability, there are significant challenges in optimizing power consumption without compromising performance [2].

This paper focuses on the development of the PMU design for RISC-V based digital platform. By integrating power gating and staggering the powering of the modules, it would allow for greater efficiency as only the necessary modules are powered, and the power gating minimizes power draw.

PMU Overview

The PMU powers each module sequentially, waiting for a return signal before proceeding. As seen in Fig. 1 it starts by powering the sensor and ADC unit. Once conversion is done, it powers the RISC-V CPU to process the data. After processing, the external memory is powered to record the data, while the sensor and ADC are powered down. Finally, the CPU is powered down, and the RF circuit operates, feeding data from the external memory at 1 MHz.

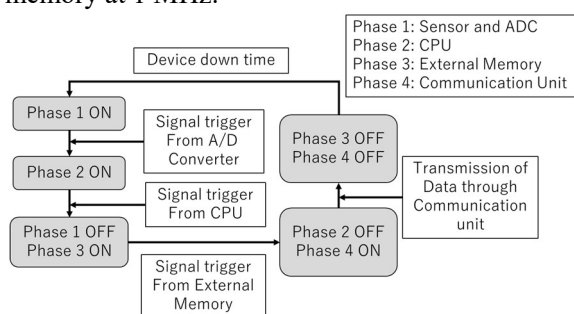
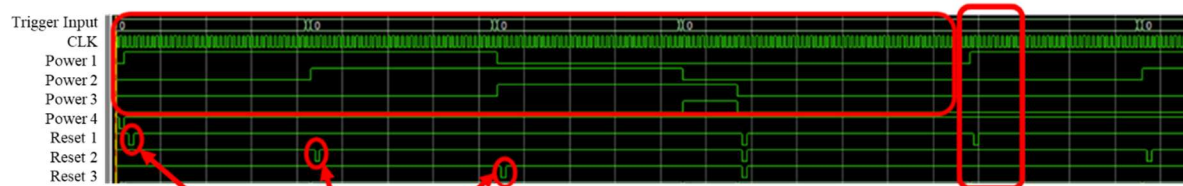


Fig. 1 Diagram of the Process of the PMU



Confirmation of rst signal after state change

Results and Discussion

In Fig. 3(a) the experimental setup for the test can be seen. The PMU is connected to a simple power gate which powers the different modules.

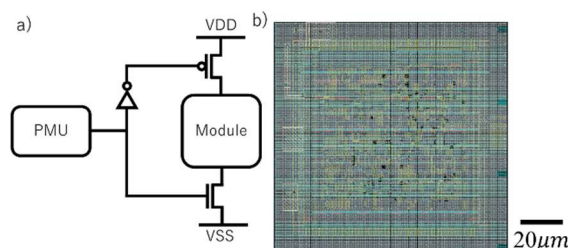


Fig. 3 (a) Setup of the PMU with power gating and (b) the layout of the PMU

This would help isolate the modules from VDD and GND while it is not operational reducing power consumption while it is at rest and easy operation from the PMU. We have tested the power gate with the RISC-V CPU and RF circuit operation and have confirmed its operation.

In Fig. 3(b) The layout of the PMU with a size of $110 \times 110 \mu\text{m}^2$, which has been processed through Design Vision and ICC Compiler can be seen.

Acknowledgement

This work was supported by the project, JPNP23015, commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO). This work was also supported through the activities of VDEC, The University of Tokyo, in collaboration with Cadence Design Systems, Siemens Electronic Design Automation Japan K.K. and NIHON SYNOPSIS G.K.

References

- [1] Asanović, K., & Patterson, D. A. Tech. Rep. No. UCB/EECS-2014-146. (2014)
- [2] F. Zaruba, L. Benini, IEEE ISPASS, Madison, WI, USA, pp. 152-161 (2019)

Fig. 2 Simulation results of the PMU output

分散型光電気 BMI デバイス向け CMOS 統合回路設計

Design of CMOS chip for optoelectronic distributed BMI device

東京工業大¹, 青山学院大², [○](M1)坂田 篤典¹, 横式 康史², 徳田 崇¹

Tokyo Institute of Technology¹, Aoyama Gakuin Univ.², [○](M1)Atsunori Sakata¹, Yasufumi Yokoshiki² and Takashi Tokuda¹

Email: tokuda@ee.e.titech.ac.jp

1. はじめに

我々は、動物実験向けに、電流刺激・電位計測・光刺激・光計測の機能を有した多点で動作する分散型 BMI デバイスの実現を目指している。BMI の各機能を担う CMOS チップ内の回路を設計し、各回路を統合させた全体機能の検証を行ったので報告する。

2. BMI デバイスの機能と構造

提案する BMI システムのイメージを Fig. 1 に示す。システムは命令を送るマスターデバイスと脳を刺激・計測する円筒状の単位デバイスから構成される。マスターデバイスとの双方向通信を 1 本の同軸ケーブルによって行うことで柔軟な単位デバイスの配置を実現し、多様な動物実験への適用を可能にする。

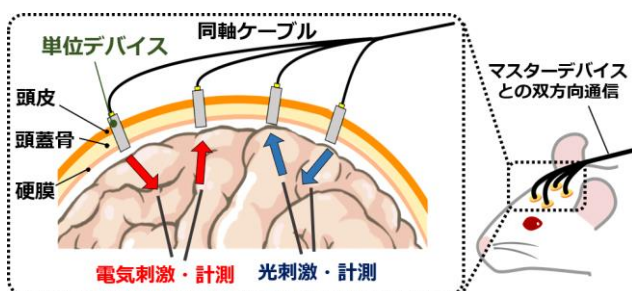


Fig. 1 Concept of the opto-electric distributed Brain Machine Interface

3. 要素回路の統合と検証

本研究では 0.18 μm 1-poly 6-metal 標準 CMOS プロセスを用いて CMOS チップを試作する。CMOS チップのブロック図を Fig. 2 に示す。これまでに、各ブロックの設計・検証を行い、正常に動作していることを確認した[1]。

今回、CMOS チップに搭載する回路を統合し、各刺激・計測機能の動作をシミュレーションによって検証した。Fig. 4 は電位計測機能の検証結果であり、計測対象とする入力信号(Fig. 2 中の①)と、入力信号を統合回路によって計測・増幅・デジタル化した信号(Fig. 2 中の②)を復号した結果を示している。入力信号がおおむね再現できていることから、計測機能が正しく動作していることが確認できた。またその他の刺激・計測機能に関してもおおむね正しく動作していることを確認した。今後は実際

に単位デバイスのプロトタイプを試作し、動作の検証を進めていく予定である。

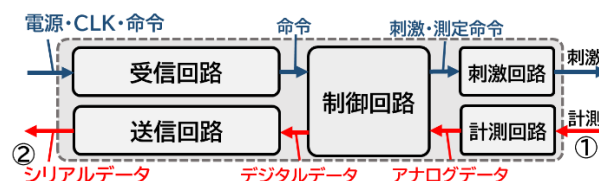


Fig. 2 Block diagram of the CMOS chip for unit device

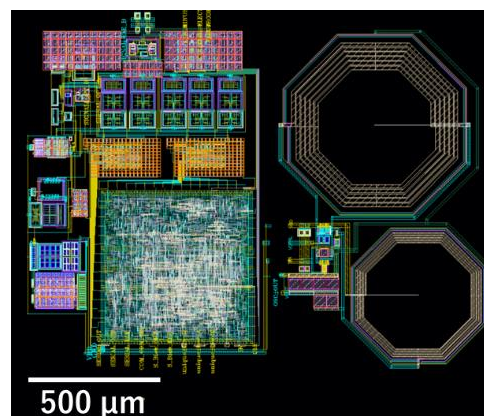


Fig. 3 Layout of the CMOS chip for unit device

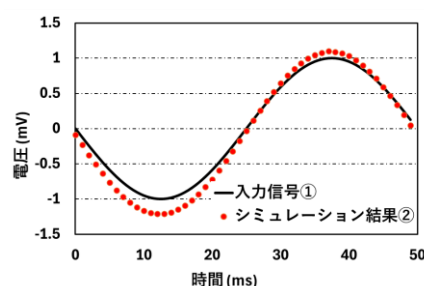


Fig. 4 Simulation result of decoding input sine wave amplified and digitized by the integrated circuit

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金基盤(A)22H00593 によって行われた。本研究における CMOS 集積回路の設計は東京大学 VDEC を通し、日本ケイデンス株式会社およびシーメンス株式会社の協力で行われた。

参考文献

[1] 坂田ほか、2024 年応用物理学会春季学術講演会 23a-1BM-2

柔軟配置分散型 BMI デバイスのマスタースレーブ間通信回路の設計

Circuit for Master-Slave communication in flexible-arrange distributed BMI device

東京工業大学¹, 青山学院大学², [○](M2)董 上¹, (M1)坂田 篤典¹, 横式 康史², 徳田 崇¹

Tokyo Institute of Technology¹, Aoyama Gakuin Univ.², [○]Shang Dong¹, Atsunori Sakata¹,

Yasufumi Yokoshiki², Takashi Tokuda¹

E-mail: tokuda@ee.e.titech.ac.jp

1. はじめに

実験動物の脳の活動データを測定・解析して活用するブレイン・マシン・インターフェース (BMI) 技術の研究が進んでいる。我々は Fig. 1 に示すような柔軟配置・分散型 BMI システムを提案している[1]。今回、BMI システムにおける電源線通信の方法としてマンチェスター符号化 AC 給電を採用し、回路設計とシミュレーションによる機能検証を行ったので報告する。

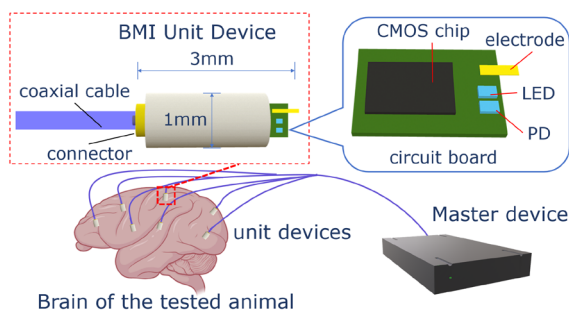


Fig.1 Concept of the proposed flexible-arrange distributed BMI System

2. BMI デバイスの構造と機能

提案するシステムでは実験動物の頭蓋骨に直径 1~2 ミリの小さな穴を開けて、脳の表面で信号を計測する。BMI デバイスの小型化を実現するため、単位デバイスとマスターの接続は一本の同軸ケーブルを使用することを提案している。本研究で検討した BMI デバイスの電力供給と通信のブロック図を Fig. 2 に示す。

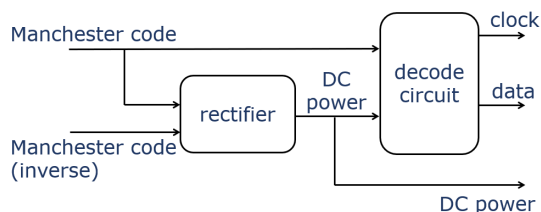


Fig.2 Proposed power line communication system using Manchester code

3. 電源線通信システム用 CMOS 回路設計

本研究は供給される直流電圧の安定性とデータ伝送速度を改善するため、マンチェスタコ

ードと交流給電を使用する電源線通信システムを提案した。今回 0.18 μ m 1-poly 6-metal 標準 CMOS プロセスを用いて、提案した電源線通信システム用回路を設計した。設計した回路での動作をシミュレーションによって検証した。

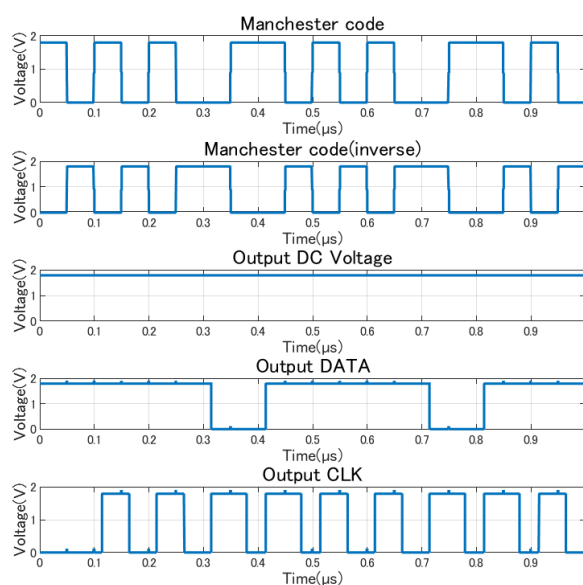


Fig.3 Simulation result of proposed power line communication system

Fig. 3 に動作時を想定したシミュレーション波形を示す。10MHz のマンチェスタコード変調入力信号より、整流器から直流電源を出力するとともに、デコード回路からクロックおよびデータを得る。

今後は単位デバイス内の他の回路と一枚のチップ上に統合して実装し、検証を行うことを目指す。

謝辞

本研究の一部は文部科学省革次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業 JPJ011438 の助成による。本研究における CMOS 集積回路の設計は東京大学 VDEC を通し、日本ケイデンス株式会社およびシーメンス株式会社の協力で行われた。

参考文献

- [1] 坂田ほか、2024 年応用物理学会春季学術講演会, 23a-1BM-2, 2024/3/23, 東京都市大学

人工視覚用 CMOS チップを用いた並列刺激システムの特性評価

Evaluation of Parallel Stimulation Characteristics using CMOS Chips for Retinal Prosthesis

奈良先端科学技術大学院大学¹, 株式会社ニデック², 公立千歳科学技術大学³, 九州大学⁴

○中西 優輝¹, Wisaroot Sriitsaranusorn¹, 服部 天哉¹, Kuang-Chih Tso¹, 鐘堂 健三^{1,2},
竹原 浩成¹, 須永 圭紀¹, 春田 牧人^{1,3}, 田代 洋行^{1,4}, 寺澤 靖雄^{1,2}, 太田 淳¹, 笹川 清隆¹

NAIST¹, Nidek Co. LTD², Chitose Inst. Sci. Tech.³, Kyushu Univ.⁴

○Yuki Nakanishi¹, Wisaroot Sriitsaranusorn¹, Takaya Hattori¹, Kuang-Chih Tso¹, Kenzo Shodo^{1,2},
Hironari Takehara¹, Yoshinori Sunaga¹, Makito Haruta^{1,3}, Hiroyuki Tashiro^{1,4},
Yasuo Terasawa^{1,2}, Jun Ohta¹, Kiyotaka Sasagawa¹

E-mail: sasagawa@ms.naist.jp

1. 背景と目的

我々は, CMOS チップを刺激電極に統合するスマート電極人工視覚デバイスを開発した[1]. チップが駆動する電流刺激を通じ, 視細胞の機能不全により失われた視覚の再建を図る. 複数のチップが入力信号によって独立に動作を行うことで, わずか数本の入力配線数で 1,000 点以上の電極制御が可能である. これまでの研究において, 複数電極からの並列刺激により総刺激時間を短縮することで, 高フレームレート化が可能な CMOS チップを実証した[2]. 一方で, 並列刺激では帰還電極に電流が集中し, 電極界面に形成される電気二重層容量が充電され, 電位が上昇する. その結果, 刺激電極との電位差が低下し, 定電流刺激の維持が困難となる.

本研究では, 並列刺激システムの提案と, 並列刺激可能な刺激点数について評価を行った.

2. 並列刺激システム性能評価

図 1 に本研究で作製したデバイスの外観及び測定系のブロック図を示す. デバイス表面にはチップ, 電流測定用抵抗が, 裏面には刺激電極が実装されている. 提案システムでは, Hブリッジ構造によって負刺激の際には V_{DD} (5 V), 正刺激の際には V_{SS} (0 V) が帰還電極へ印加される. 本研究では, 電極 e1 から 1.5 mA, 電極 e2 から 0.5 mA を並列に出力し, 2 電極による並列刺激の検証を行った. また, さらに多くの電極から並列に刺激を行った場合の帰還電極界面の電気二重層容量の充電を仮定し, 正刺激時の帰還電極電位に対する刺激電流の変化を計測した.

図 2 (a) には測定した刺激電流波形を示す. e1 及び e2 からは, それぞれの設定に基づいた定電流出力が確認された. また, 図 2 (b) には帰還電極電位 0-5 V に対する e1 及び e2 からの出力電流量の変化の様子を示す. 1.5 V を境に e1 から

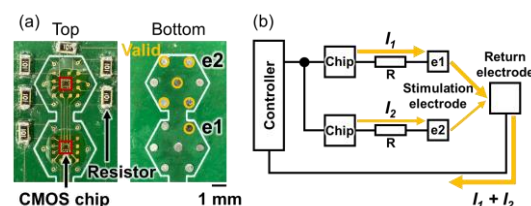


Fig. 1. (a) Photographs of the fabricated device. (b) Block diagram of the measurement system.

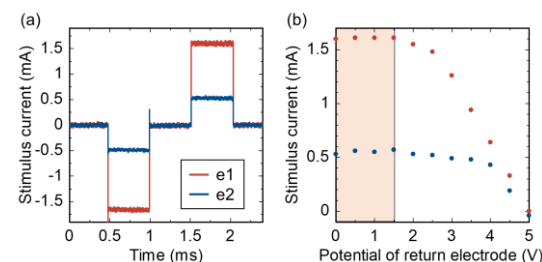


Fig. 2. (a) Measured current waveforms from e1 and e2. (b) Stimulus current value plots from e1 and e2 with changing the potential of return electrode during anode stimulation.

出力される刺激電流値が減少した. 現在想定している帰還電極 (20 mm^2) では, 電気二重層容量の充電による 1.5 V の上昇には約 $42 \text{ } \mu\text{C}$ の電荷が必要であり, 1 電極当たり 1.5 mA を出力する場合には 94 点からの並列刺激に相当する. 30 fps の刺激動作を行う場合, 現在の制御システムでは 1,000 電極を 20 セットに分けて, 刺激を 50 点ずつ並列に行うため, 1.5 mA までの刺激電流では電気二重層容量による上限には到達しないと見積もられる.

謝辞

本研究は AMED-CREST (JP22gm1510010) 及び JSPS 科研費 (JP23H05450, JP24KJ1696) の助成を受けたものである. また, 本研究における LSI 設計は, 東京大学 VDEC 活動を通じて, 日本ケイデンス・デザイン・システムズ社及びメンター・グラフィックス社の協力で行われたものである.

参考文献

- [1] J. Ohta *et al.*, IEICE Trans. Electron. **100**, 523 (2017).
- [2] Y. Nakanishi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SC1077 (2023).

CMOS-グラフェン集積による高機能分子センサの検討

Basic Discussion for CMOS-Graphene Integrated Molecular Sensor

東京工業大学¹, 青山学院大学² ○(M2)岩崎 秀栄¹, 横式 康史², 渡辺 剛志², 黄 晋二², 徳田 崇¹

Tokyo Institute of Technology¹, Aoyama gakuin Univ.²

Shuei Iwasaki, Yasufumi Yokoshiki, Takeshi Watanabe, Shinji Koh, Takashi Tokuda

E-mail: tokuda@ee.e.titech.ac.jp

1. はじめに

グラフェンは外部環境や吸着分子に対して鋭敏な特性変化を示すこと、化学修飾によって分子選択性を付与できることなどから高性能なセンサ材料としての応用が期待されている。我々はCVDで形成したグラフェンをCMOSチップ上に集積した CMOS-グラフェン融合センサの実現によって、グラフェンセンサをさらに高機能化することを目指している。Fig.1 にコンセプト図を示す。CMOS チップ内に読み出し回路・走査回路を搭載し、チップ上に多数集積されたグラフェンセンサの信号を読み取ることを想定している。このことにより多数のセンサの平均化によるばらつきの抑制や、多種分子の同時検出などが狙える。

今回、このようなデバイスの実現に向けてグラフェンと CMOS チップの接続性の評価及び読み出し回路の設計を行ったので報告する。

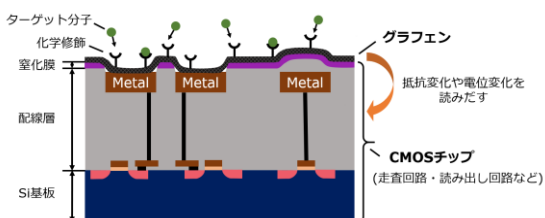


Fig.1 Proposed CMOS-graphene integrated sensor

2. CMOS チップとグラフェンの接続性の評価

グラフェンと CMOS チップの接続性の評価のために TSMC 0.35 μm 2-poly 4-metal 標準 CMOS プロセスでチップの試作を行った。チップの顕微鏡像を Fig.2 に示す。試作したチップは様々な大きさや構造の電極を備えている。転写したグラフェンとチップ上の電極の接続が良好ならば、2 電極に電圧を加えた際にグラフェンを通じて電流が流れるはずである。

試作したチップにグラフェンを転写し、接続の評価を行った。転写には PMMA(Polymethyl methacrylate)を支持層とする手法[1]を用いた。なお、本研究では PMMA を分子選択機能のマトリクスとして利用することを想定している[2]ため、PMMA が残存した状態での測定を行

った。測定の結果、ピッチ 500 μm の大きな電極では一度 10 V 程度の電圧を加えることで電氣的接続がとれることが確認できた。現在、ピッチ 100 μm のアレイの測定等も行っている。

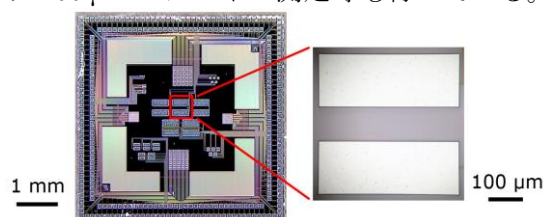


Fig.2 Microscopic image of designed chip and 500 μm pitch electrode

3. 読み出し回路の設計

グラフェンに流れる電流を電圧に変換するための IV アンプの設計を行った。Fig.3 に IV アンプの回路図を示す。この回路はオペアンプの仮想短絡を利用し、電流を電圧に変換する機能を持つ。シミュレーションにより、設計した回路が正常に動作することを確認した。当日は試作したチップの測定結果も報告する。

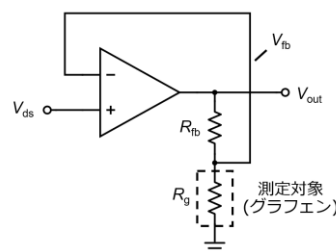


Fig.3 Schematic of designed IV amp

謝辞

本研究の遂行にあたり貴重なご議論を頂いた大阪大学小野堯生准教授に感謝します。本研究は、文部科学省革次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業 JPJ011438 の助成を受けたものです。本研究における CMOS 集積回路の設計は VDEC を通し、日本ケイデンス株式会社およびシーメンス株式会社の協力で行われました。

文献

- [1] T. Watanabe *et al.*, *Electrochemistry Communications*, 138, 107290 (2022).
- [2] 光石ほか, 2023 年応用物理学会秋季学術講演会 22p-D902-3 (2023/9/22).

光信号除去可能なイオンイメージセンサの動作電圧条件の改善

Improvement of operating voltage conditions of ion image sensor that enables optical signal rejection

豊橋技術科学大学, °佐藤 諒芽, 本庄 瑠奈, 野田 佳子, 赤井 大輔, 飛沢 健, 木村 安行,
崔 容俊, 高橋 一浩, 澤田 和明, 野田 俊彦

Toyohashi Univ. of Tech., °R. Sato, R. Honjo, Y. Noda, D. Akai, T. Hizawa, Y. Kimura,

Y.-J. Choi, K. Takahashi, K. Sawada, T. Noda

E-mail: sato.ryoga.mb@tut.jp

これまでに我々の研究グループでは、植物の体内情報を直接測定するための刺入型センサが開発されてきた^[1]。本センサは光によっても出力が変化するが、光による変化と pH による変化を分離することで、光と pH を同時計測可能なセンサを開発した^[2]。しかし、センサの動作基準電圧が 3.5 V 付近であるため、植物刺入時に植物に対して 3.5 V の電位差が生じることが課題であった。そこで本研究では動作電圧条件を改善したセンサの設計と試作を行った。

研究グループで開発されてきたセンサは、図 1 の黒線のような出力特性を示す。本センサの動作基準電圧（参照電極電圧）は 3.5 V 付近だが、この電圧は植物との電位差が生じない 0 V にすることが望ましい(図 1 赤線)。動作基準電圧の変更は、センサ領域へのイオン注入により実現でき、注入濃度によって動作電圧の調整が可能である。また、特性曲線は pH の変化によって左右にシフトするが、光の変化で上方向にシフトし、図 1 の青線のように変化する。これにより、出力 V_A は pH による変化か光による変化か判別困難であるが、pH 感度が異なるセンサ画素を 2 つ組み合わせれば、pH と光を分離できる。pH 感度を変えるためには特性曲線の傾きを変える必要があり、これは画素内のセンサ領域面積を変えることで実現可能である。このセンサ画素を 32×32 画素配置したアレイセンサを構成し、豊橋技科大 LSI 工場で標準 CMOS プロセスにより作製した(図 2)。

試作したセンサは、動作基準電圧 0 V での pH イメージングに成功した(図 3)。また、光と pH の分離計測の検証では、隣り合う 2 つの画素の比較により、pH と光の独立計測が可能である事を確認した。以上のより、動作電圧を改善したセンサが製作でき、植物工場での植物生育モニタリングなどへの展開可能性を示した。

謝辞：本研究の一部は、MEXT X-NICS JPJ011438, JST-OPERA JPMJOP1834 及び JSPS 科研費 21H01390, 24K00944 の支援により遂行された。

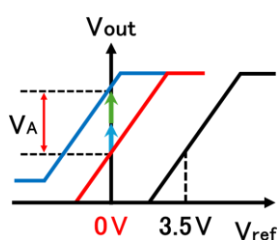


Fig.1 Output of sensor.

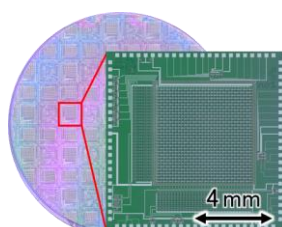


Fig.2 Fabricated Chip

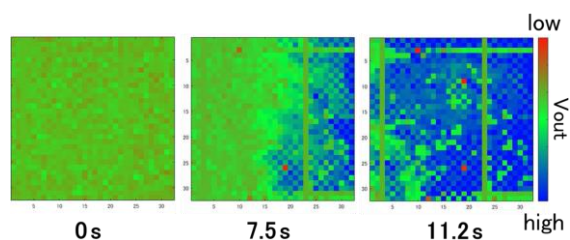


Fig.3 Result of pH imaging

[1] 泉保 他, 第 38 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 9A3-SS1-4, 2021

[2] 本庄 他, 第 84 回「応用物理学会秋季学術講演会」, 21p-D902-15, 2023

多点並列刺激に向けた人工視覚チップ電圧補償システムの設計 Design of Artificial Vision Chip Voltage Compensation System for Multipoint Stimulation

奈良先端科学技術大学院大学¹, 株式会社ニデック², 公立千歳科学技術大学³, 九州大学⁴

○服部 天哉¹, Wisaroot Sriitsaranusorn¹, 中西 優輝¹, Kuang-Chih Tso¹, 鐘堂 健三²,
寺澤 靖雄^{1,2}, 須永 圭紀¹, 春田 牧人^{1,3}, 竹原 浩成¹, 田代 洋行^{1,4}, 太田 淳¹, 笹川 清隆¹
NAIST¹, Nidek Co. LTD.², Chitose Institute of Science and Technology³, Kyushu University⁴
Takaya Hattori¹, Wisaroot Sriitsaranusorn¹, Yuki Nakanishi¹, Kuang-Chih Tso¹, Kenzo Shodo²,
Yasuo Terasawa^{1,2}, Yoshinori Sunaga¹, Makito Haruta^{1,3}, Hironari Takehara¹,
Hiroyuki Tashiro^{1,4}, Jun Ohta¹, Kiyotaka Sasagawa¹

E-mail: sasagawa@ms.naist.jp

背景と目的

人工視覚デバイスは、網膜細胞の機能である入射光から神経信号への変換を代替し、視覚を再建するものである。既に49点の刺激電極搭載デバイスによる臨床試験で、光覚の誘発に成功している[1]。しかし、高解像度化に向けて刺激電極数の増加が要求される。従来デバイスでは、刺激電極の外側に配置された電流源と刺激電極との1対1接続が必要とされ、さらなる多電極化が困難だった。これに対し電流源搭載CMOSチップを眼内埋植デバイスに統合することで、制御可能な電極数が大幅に増加した[2]。

図1に埋植デバイスの構成を示す。眼外の制御装置と眼内に埋植する刺激デバイスはPt配線で接続される。並列刺激時には、電極数の増加に伴いPt配線に流れる総電流量が増加し、配線抵抗における電圧降下量が増大する。その結果、チップ電源電圧が定電流刺激に必要な電圧を下回る恐れがある。これまでの研究では、チップ電源電圧の過不足を制御装置へフィードバックする電圧モニタ回路搭載チップの設計・評価を行った[3]。本研究では、このチップを用いて、総電流量に依らず十分な電源電圧が供給可能なシステムの設計と機能検証を行った。

電圧補償システムの構成

図2に電圧補償システムの構成を示す。このシステムでは、刺激中、チップ電源電圧が不足した時に、モニタ出力のフィードバックに基づきチップへの供給電圧を上昇・維持する。これにより、刺激ごとに異なる電圧降下量に対し、定電流刺激に十分な電圧をチップへ供給することができる。さらに、制御装置にはFPGAを使用することで、刺激時間の100分の1のごく短時間での電圧回復を目指す。

電圧補償システムの機能検証

並列刺激を行った場合のPt配線における電圧降下1Vを想定し、配線部分に実際の100倍程の抵抗を用いてシステムの機能を検証した。図3にチップ電源電圧、モニタ出力、刺激電流の測定結果を示す。刺激開始と同時にチップ電圧が0.8V低下し、その後、供給電圧の上昇により電圧が4.9Vまで回復した。刺激開始から電圧回復までの時間は5μsとなり、目標時間である刺激時間の100分の1での電圧回復を達成した。ま

た、電圧を5Vに戻してから刺激を終了するため、チップ電圧が5Vを超えることはなかった。以上の結果から、多点並列刺激時に総電流量に依らず十分な電源電圧が供給可能なシステムを確立し、システムの基本性能を実証した。

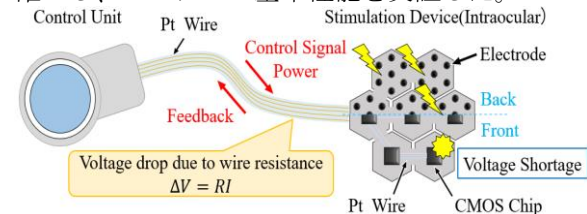


Fig.1 Configuration of implantable devices.

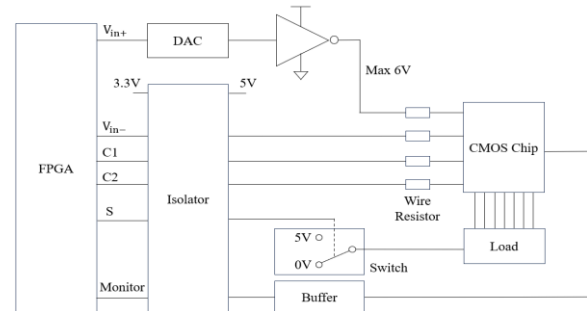


Fig.2 Configuration of voltage compensation system.

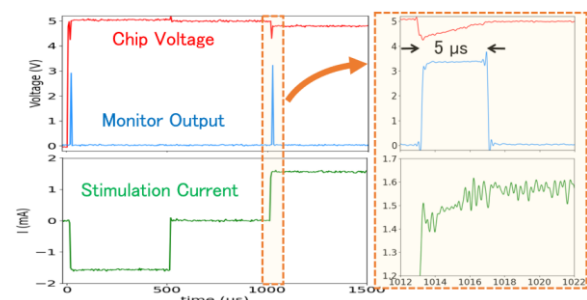


Fig.3 Measured chip voltage, monitor output, stimulation current.

【謝辞】

本研究はAMED-CREST(JP22gm1510010)の支援を通して行われた。また、本研究におけるLSI設計は、東京大学VDEC活動を通じて、日本ケイデンス・デザイン・システム社及びシーメンス・エレクトロニック・デザイン・オートメーション・ジャパン社の協力で行われたものである。

【参考文献】

- [1] T. Fujikado *et al.*, Invest. Ophthal. Vis. Sci. **57** 6147 (2016).
- [2] Y. Nakanishi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62** SC1077 (2023).
- [3] T. Hattori *et al.*, JSAP2024. 23a-1BM-6. Tokyo. Mar. 2024

CMOS マルチケミカルイメージセンサの空間分解能向上のための 感応膜形成プロセスの検討

Investigation of the sensitive-membrane formation process
to improve the spatial resolution for CMOS multichemical image sensors

豊橋技術科学大学 °土井 英生, 大塚 惇平, 堀尾 智子,

崔 容俊, 高橋 一浩, 野田 俊彦, 澤田 和明

°Toyohashi University of Technology

°H. Doi, J. Otsuka, T. Horio, Y.-J. Choi, K. Takahashi, T. Noda, K. Sawada

E-mail: doi.hideo.hj@tut.jp

我々の研究グループでは、神経伝達物質検出領域として機能する金属薄膜を格子状に形成することで乳酸と水素イオン (H^+) を同時可視化する CMOS マルチケミカルイメージセンサ[1]の開発を進めてきた。一方、乳酸検出領域 (金: Au) は複数画素を跨ぐように形成されているため、空間分解能が低下してしまう。空間分解能向上のためには、画素毎に Au を成膜する必要があるが、センサアレイが最小画素ピッチで製作されているため難しい。そこで本研究では、導電性の窒化チタン (TiN) が堆積された電位検出アレイセンサ上の画素ごとに Au を形成するプロセスを提案し、製作したセンサでイオン検出特性を検討した。

本研究では、TiN 膜が堆積された電位検出アレイセンサに画素サイズ以下で Au を形成するセンサ構造を提案した (Fig. 1)。液中の酸化還元比率が変化すると Au/Ti から溶液に電子が移動するが、TiN 中の電子が Au 電極に移動し、TiN の表面電位は Au と TiN の表面電位が等しくなるまで変化する。pH 感応部として機能する TiN 電極表面では、 H^+ が吸脱着することで H^+ 濃度変化を検出する。感応膜の製作には、画素ピッチ $4.19 \mu m$ のアレイセンサを用いた。まず、センサ上にフォトリソをスピコートし、レジストパターンを形成する。続いて、Au/Ti 積層膜 (50/5 nm) をスパッタリングで堆積する。最後に、リフトオフ法でレジストを除去し、pH 感応部として機能させる TiN 領域を開口した。Fig. 2 に、製作したセンサ表面の顕微鏡写真を示す。同図に示すように、画素毎に Au が形成されていることを確認した。各センシング領域が酸化還元および pH 検出画素として機能するかを検証するために、液中で電位応答を計測した。その結果、Au 領域では 50.2 mV/dec の酸化還元電位応答が得られたのに対し、pH 変化にはほぼ応答しなかった。一方、TiN 領域では 62.6 mV/pH の出力感度を示したが、酸化還元濃度変化にはほぼ応答しなかった。続いて、酸化還元濃度および pH の異なる溶液で化学種の同時可視化を検証した。 10^{-2} M の酸化還元濃度溶液 (pH4.01) をセンサ上に乗せ、 10^{-2} M (pH6.86) の溶液を滴下すると Au の形成パターンを反映した画素応答が明瞭に観察され、液中濃度変化に起因するマルチイメージングに成功した (Fig. 3)。酵素やメディエータ分子を用いた反応検出系を応用することにより、乳酸と H^+ の高分解能マルチイメージングが期待できる。謝辞：本研究は、MEXT X-NICS JPJ011438, および JSPS 科研費 JP23H00182, JP24K17322 の支援を受けたものです。

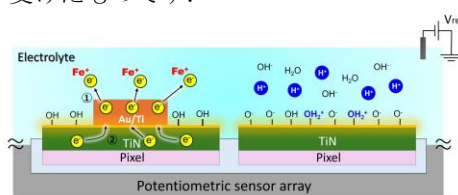


Fig.1 Redox and pH sensing principle on a TiN-deposited CMOS sensor array.

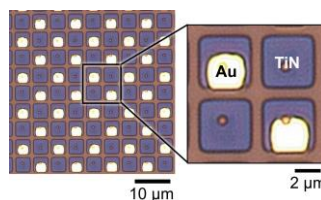


Fig.2 Microphotograph of the Au pattern on the array.

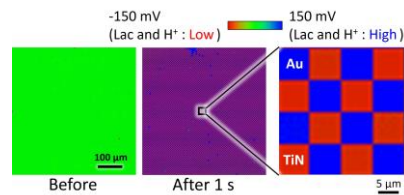


Fig.3 Output images of the redox and pH responses.

[1] H. Muraguchi *et al.*, *Proc. TRANSDUCERS '21*, B3-3D2, 2021.

3次元応力イメージセンサの感度向上に向けた構造体形状の検討

Investigation of Structure Shape for Sensitivity Improvement of 3D Stress Image Sensor

豊橋技術科学大学¹, ダイキンファインテック株式会社²

○(M1)伊藤 大真¹, 大平 瑞季¹, 土井 英生¹, 村上 健介¹, 小笠原 健², 清水 聡²,
堀尾 智子¹, 赤井 大輔¹, 飛沢 健¹, 崔 容俊¹, 高橋 一浩¹, 野田 俊彦¹, 澤田 和明¹

Toyohashi University of Technology¹, Daikin Finetech, Ltd.²,

○(M1) H. Ito¹, M. Odaira¹, H. Doi¹, K. Murakami¹, K. Ogasahara², S. Shimizu², T. Horio¹,
D. Akai¹, T. Hizawa¹, Y.-J. Choi¹, K. Takahashi¹, T. Noda¹, K. Sawada¹

E-mail: ito.hiromasa.wg@tut.jp

ヒト iPS 細胞由来の心筋細胞(hiPSC-CM)の活動評価は心毒性スクリーニングや医薬品の安全性評価のために重要であり[1], 拍動の力学的な応答の計測や空間網羅的な解析が求められている[2]. 本研究グループでは, 圧電膜を搭載した CMOS 電位センサアレイ上にネグレジスト(SU-8)を用いた構造体アレイを形成することで, 3次元応力を可視化可能なイメージセンサを開発してきた(Fig. 1) [3]. 一方, 本センサの構造体サイズは面積 $8 \times 8 \mu\text{m}$, 高さ $6 \mu\text{m}$ であり, 心筋組織の拍動計測に向けた高感度化が必要である. 本研究では, 面積と高さの異なる構造体アレイを製作し, セン断力に対するセンサの感度特性を検討した.

まず, 従来形状(面積: $8 \times 8 \mu\text{m}$, 高さ: $6 \mu\text{m}$)から面積を縮小し, 高さを増加させた構造体(面積: $6 \times 6 \mu\text{m}$, 高さ: $10 \mu\text{m}$)を製作し, センサの出力応答を比較した. 先端直径 $5 \mu\text{m}$ の針をセンサの構造体上部に接触させ水平方向に移動させながらせん断力を計測した. その結果, せん断力印加時に得られる構造体両端の正負の最大出力電位差は, 約 513 mV と従来形状の約 5 倍の出力応答が得られることを確認した(Fig. 2). また, 市販のフォースセンサで構造体に加わる力を定量しながらセンサ感度を評価した. Fig. 3 に示すように, 面積 $8 \times 8 \mu\text{m}$, 高さ $6 \mu\text{m}$ から高さ $10 \mu\text{m}$ まで増加した形状を比較すると出力感度が $0.085 \text{ mV}/\mu\text{N}$ から $0.19 \text{ mV}/\mu\text{N}$ まで増加した. これらの結果から, 構造体面積が小さく高い形状がせん断力に対するセンサ感度の向上に必要であることが示唆されたが, 応用計測に向けた構造体形状の詳細は検討中である.

謝辞: 本研究は, MEXT X-NICS JPJ011438, および JSPS 科研費 JP23H00182 の支援を受けたものです.

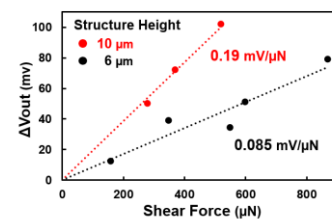
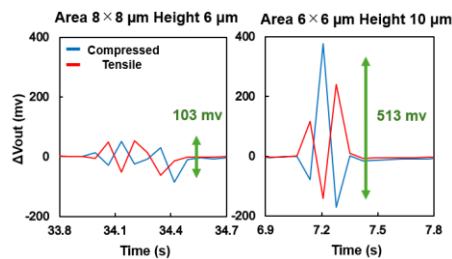
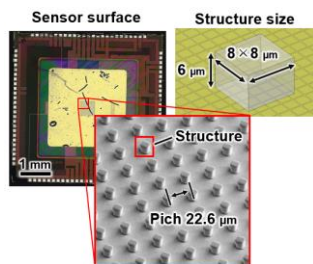


Fig.1. Three-dimensional force image sensor.

Fig.2. Sensor output response to shear force.

Fig.3. Sensor sensitivity to shear force.

[1] Burnett SD *et al.*, *Toxicol Appl Pharmacol*, 381(15), 114711, 2019.

[2] Cheavar A. Blair *et al.*, *Advanced Healthcare Materials*, 9(13), 1-14, 2020.

[3] 大平 他, 第 40 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 6P2-C-5, 2023.

低侵襲マイクロニードル電極による長期ニューロン計測と損傷評価

Long-term neural recording and immunohistochemical analysis of low-invasive microneedle electrodes

豊橋技科大¹ ○佐々木 陽向¹, 山下 幸司¹, 清水 快季¹, 坂本 兼盛¹,
沼野 利佳¹, 鯉田 孝和¹, 河野 剛士¹

Toyohashi Univ.¹, °Hinata Sasaki¹, Koji Yamashita¹, Sayaki Shimizu¹, Kensei Sakamoto¹,
Rika Numano¹, Kowa Koida¹, Takeshi Kawano¹

E-mail: sasaki.hinata.wc@tut.jp

はじめに：脳神経科学や創薬などの様々な分野において、マウスなどの実験動物のニューロン信号を長期的に計測する技術が重要である。ニューロンの計測法として刺入型電極を用いた電気生理解的手法は、その高時空間分解能の点で他の手法より優れるが、長期的な計測では電極の太い刺入部 (>10 μm) や高い剛性による侵襲性が課題であった。この課題に対し、私たちは直径 5 μm の Si マイクロニードル電極を提案している。本電極は VLS 結晶成長法による極微小のニードルと、パリレン製のフレキシブル基板を有しており、組織損傷の低減や長期計測が期待される。本研究では、長期ニューロン計測および組織損傷評価により、提案デバイスの低侵襲性を実証した。

電極デバイス作製：本研究では、厚さ 10 μm のパリレンフィルム上に形成された直径 5 μm 、長さ 400 μm の Si ニードル電極を用いた (200 k Ω , 1 kHz) (Fig. 1). デバイス作製としてまず、VLS 法により Si 基板上にニードルを成長させる。次に、デバイスの基板となるパリレンを成膜し、Au により配線を形成した。最後に、再びパリレンで絶縁被膜し、Si 基板からニードルとともに剥離することでデバイスを作製した。

長期ニューロン計測：Si マイクロニードル電極をマウス (n=3) の大脳皮質 1 次視覚野 (V1) に埋め込み、LED による視覚刺激に対するニューロンの応答を計測した。その結果、電極埋め込み 1 日後に単一ニューロンに由来する spike 信号 (500 – 1500 Hz) を取得した (Fig. 2a). さらに 1 年を超えてその信号取得能力を示した (最大 617 日間) (Fig. 2b).

組織損傷評価：製作した Si マイクロニードル電極を 1 ヶ月間埋め込んだ脳組織の損傷を、免疫組織化学的解析により評価した。その結果、提案する電極デバイスは市販電極 (タングステン, 1 M Ω , WPI) に比べて電極周囲におけるニューロンの死滅が少なく、その密度は電極を刺入していない脳組織と比較しても統計的有意差がないことが確認された (Fig. 3). これらの結果から、提案する Si マイクロニードル電極の低侵襲性および長期計測における優位性がそれぞれ確認された。

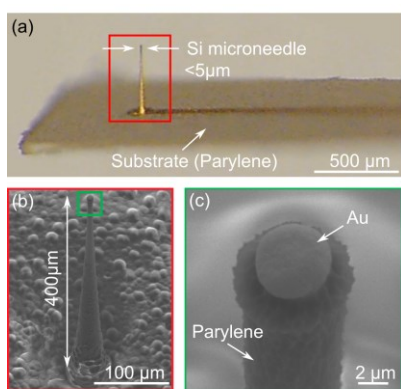


Fig. 1. Si microneedle electrode device. a) Photograph of the overall view of a fabricated device. b, c) SEM images of the Si microneedle and the tip portion.

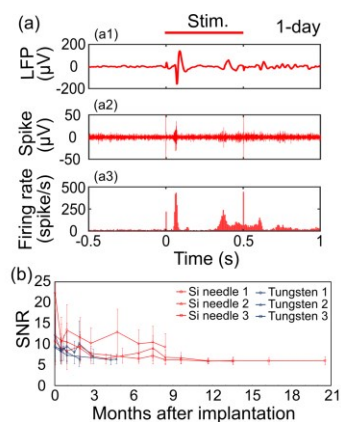


Fig. 2. Long-term neural recordings. a) Recorded signals 1 day after implantation. b) SNR of spikes detected in each mouse (mean \pm SD).

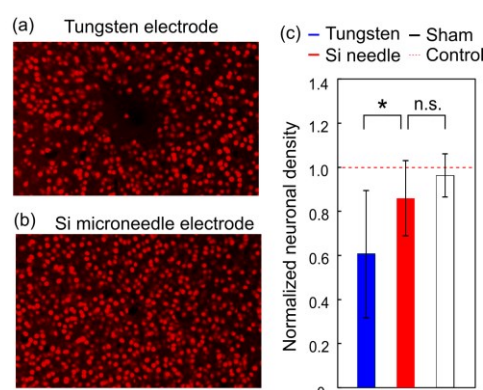


Fig. 3. Histological comparison of the brain tissue in the mouse cortex. a, b) Images of brain tissues implanted with tungsten and Si microneedle, labeled for neuron nuclei (NeuN). c) Neuronal density. * $p < 0.05$.

脳内埋め込みにおいて低侵襲なナノニードル電極アレイの設計・製作

Design and fabrication of a nanoneedle-electrode array for minimally invasive brain implantation

豊橋技術科学大学

○(M1)高橋 尚大, 清水 快季, 山下 幸司, 沼野 利佳, 鯉田 孝和, 河野 剛士

Toyohashi University of Technology¹, °Naohiro Takahashi, Sayaki Shimizu, Koji Yamashita,

Rika Numano, Kowa Koida, and Takeshi Kawano

E-mail: takahashi.naohiro.tc@tut.jp

はじめに：脳神経信号計測デバイスには侵襲型と非侵襲型があり，侵襲型である刺入型電極は非侵襲型と比べて，時空間分解能が高いことが利点である。私たちの研究グループでは Si 結晶成長法の 1 つである VLS 法により高さ 400 μm ，先端直径 5 μm の低侵襲な Si マイクロニードル電極を製作している。さらに電極基板をフィルム形状にすることで，より低侵襲な状態でマウス大脳皮質からのニューロン記録を行ってきた¹。しかし，以上で述べた Si マイクロニードル電極は，刺入時に生じる脳の損傷²や基板からの損傷は低減されているが，長期にわたる電極の埋め込みにおいて，脳からの拍動などで発生する損傷が問題となる。本研究では，この問題を解決するために，マイクロニードル電極の先端をナノ先鋭化した，高さ 400 μm ，4 チャンネルのナノニードル電極デバイスの設計，及び製作を行った。

デバイスの設計：埋め込み時に脳からの拍動による損傷を低減するためのデバイス設計を COMSOL でシミュレーションした。脳モデルとして直径 300 μm ，高さ 400 μm のマウス大脳皮質カラム構造を使用して剛性を評価した。その結果，ナノニードル電極の先端から 100 μm の局所的な剛性の比較において，ニードル電極先端の直径が 550 nm，パリレン被膜からの先端開口量が 20 μm 以上で脳カラムより低い剛性を示すことを確認した。

デバイスの製作・評価：電極の設計を基にデバイスを製作した。まず，VLS 結晶成長法により Si 基板上に高さ 400 μm ，電極間隔 100 μm の Si マイクロニードルを成長する。その後，ICP-RIE を用いて Si ニードル先端の先鋭化を行った。基板材となるパリレンを成膜後，Au 配線の形成，ニードル先端の開口，最後にパリレン基板と一緒に電極を Si 基板から剥離することで，パリレンフィルム基板上に 4 チャンネルのナノニードル電極を製作した(Fig.1)。SEM によるニードル電極の観察より，設計値である先端直径 550 nm，先端開口量 20 μm 以上を満たすナノニードル電極を製作できたことが確認できた(Fig.2)。製作したナノニードル電極の生理溶液中における電気的特性評価では，ニューロン活動周波数である 1 kHz においてインピーダンス 99 k Ω ，電圧入出力比 0.86 がそれぞれ得られ，ニューロン記録用電極として機能する電気特性であることを確認した(Fig.3)。

1. H. Sasaki and T. Kawano et al., submitted.

2. R. Sanda, K. Yamashita and T. Kawano, Biosens. Bioelectron, 2023.

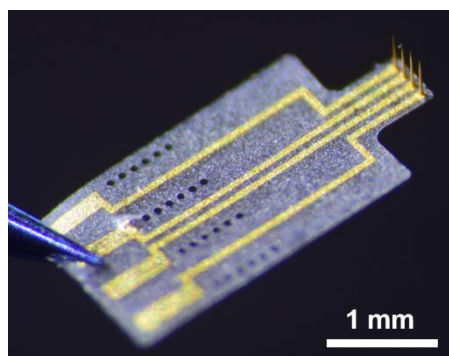


Fig.1 Fabricated nanoneedle electrodes.

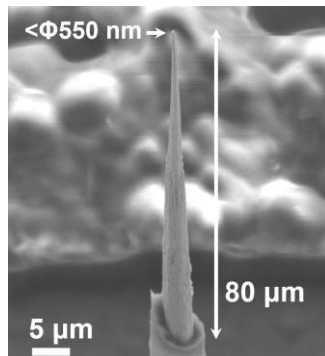


Fig. 2 SEM image of the nanoscale-tipped electrode.

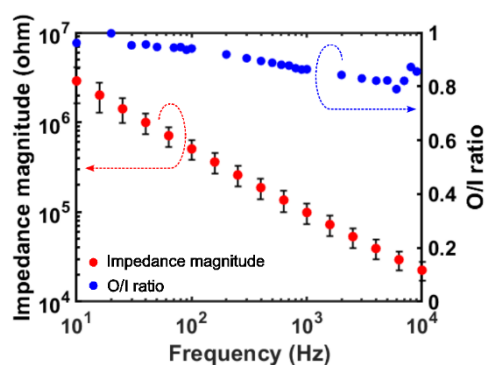


Fig.3 Impedance and O/I characteristics of the fabricated nanoneedle electrodes.

**電気・薬理・光学的ニューロン計測に向けた
400 μm 長 Pt/Parylene マイクロチューブの製作**
**Fabrication of a 400- μm -length Pt/Parylene Microtube Device
 for Electrical, Pharmacological, and Optical Neural Interface**

豊橋技術科学大学, [○](M1) Remy Alvian Nerchan, 富田 健太, 清水 快季,
 山下 幸司, 沼野 利佳, 鯉田 孝和, 河野 剛士
 Toyohashi University of Technology, [○]R. A. Nerchan, K. Tomita, S. Shimizu,
 K. Yamashita, R. Numano, K. Koida, T. Kawano
 E-mail: rexy.alvian.nerchan.ib@tut.jp

はじめに:脳神経科学において、ニューロンを電気的および薬理的な計測手法に加え、光学的に刺激および抑制により制御するオプトジェネティクス法がある。オプトジェネティクスでは、げっ歯類などの実験動物の脳にデバイスを刺入するが、従来のデバイスは、刺入部位の直径（幅）が数十～数百 μm と大きく、組織損傷が問題となっていた。一方、この損傷はデバイスの直径が 20 μm 以下で抑えられる (1-3)。本研究ではこの組織損傷の低減を実現し、かつ電気的、薬理的、光学的な計測を同時に可能な多機能性マイクロチューブデバイスの作製と評価を行った。

デバイス設計と作製:脳組織の損傷を低減するため、提案する多機能マイクロチューブをフレキシブル基板上に形成する。まず、Si 基板上に Au を触媒とする Si 結晶成長の手法の一つである VLS (Vapor-Liquid-Solid) 法により先端直径 3 μm 、長さ 400 μm の Si プローブ結晶を形成する。次に、厚さ 5 μm のパリレンを蒸着法にて成膜する。その後 Si プローブ上のパリレンを除去し、Si プローブおよびパリレン膜上にデバイス配線を Pt で形成する。その後、再度パリレン膜を蒸着させ、パリレン膜を Si プローブごと Si 基板から剥離する。形成したパリレンチューブ内の Si プローブを XeF_2 ガスを用いて除去し、パリレンチューブを貫通させる。最後に、FIB 加工によりマイクロチューブの先端を開口し Pt/parylene 製マイクロチューブを作製した。

作製したデバイスの評価:Fig. 1 に作製したデバイスを示す。厚さ 10 μm のフレキシブルなパリレン基板上に長さ 400 μm の Pt/parylene マイクロチューブを作製した。また、チューブ先端の外径は 13 μm であった。作製したデバイスの基板に LED (470 nm) を実装し、透過試験を行った。その結果、製作したマイクロチューブの先端から光の照射を確認した (Fig. 2)。

- (1) T. D. Y. Kozai et al., Nature Materials, 1065-1073 (2012).
- (2) R. Chen et al., Nature Reviews Materials, 2, 16093 (2017).
- (3) R. Sanda, K. Yamashita, and T. Kawano., Biosensors and Bioelectronics, 240, 115605 (2023).

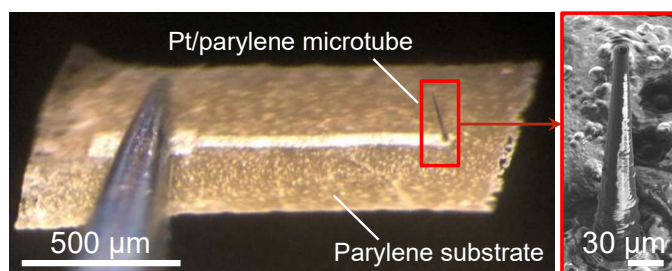


Fig.1 Fabricated 400- μm -length Pt/Parylene microtube device.

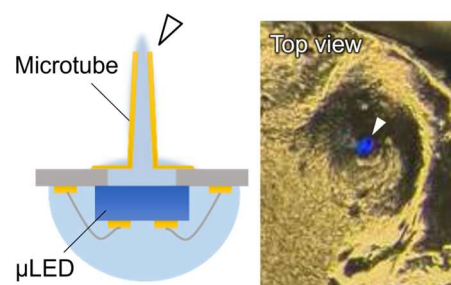


Fig. 2 Optical transmission through the device.

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.7 医用工学・バイオチップ

[18a-C31-1~9] 12.7 医用工学・バイオチップ

[18a-C31-1]

マイクロニードルセンサへの応用に向けたボロン酸蛍光ハイドロゲルの機能評価

○福原 真拓¹、神田 循大^{1,2}、竹原 宏明^{1,2}、Kevin Barthelmes³、松元 亮^{1,3}、一木 隆範^{1,2} (1.東大院工、2.iCONM、3.医科歯科大)

[18a-C31-2]

自己組立薄膜の機能化に向けたナノマテリアル分散体の導入

○後藤 東一郎^{1,2}、佐藤 有弥¹、酒井 洸児^{1,2}、水野 陽介^{1,2}、山口 真澄^{1,2} (1.NTT物性基礎研、2.NTT BMC)

[18a-C31-3]

多感覚応答の同時記録を可能にする多点皮質脳波電極シートの開発

○濱高 靖浩¹、引間 卓弥²、神田 稜太¹、大川 宜昭²、関口 寛人¹ (1.豊橋技大、2.獨協医大)

[18a-C31-4]

細胞外小胞自動分離のためのマイクロ流体デバイスの開発

○樋田 健斗¹、溝井 千春¹、瀬尾 尚弘¹、一木 隆範^{1,2} (1.東大院工、2.iCONM)

[18a-C31-5]

電気化学インピーダンス法による単一細胞モニタリングのための微小電極構造に関する検討

○松林 悠斗¹、坂本 憲児²、柳瀬 雄輝³、宇野 重康¹ (1.立命大、2.九工大、3.広島大)

[18a-C31-6]

自己接着性と伸縮性を有する皮膚貼り付けナノシート電極の開発

○(M2)牛丸 智晶¹、福澤 亮太¹、山岸 健人¹、染谷 隆夫¹、横田 知之¹ (1.東大院工)

[18a-C31-7]

有限要素解析法による体外受精卵評価用リング型マルチバイオセンサの変位量解析

○(M2)柿沼 李帆¹、和田 圭祐¹、新井 貫人¹、齋藤 暁子²、張 慧¹、坂田 利弥²、曾根 逸人¹ (1.群馬大院理工、2.東京大院工)

[18a-C31-8]

毛羽立ち構造による皮膚への追従性を持つ心電図計測向け布型電極の作製

○増田 凌¹、多川 友作¹、山岸 健人¹、横田 知之¹、染谷 隆夫¹ (1.東大工)

[18a-C31-9]

Quantum Stochastic Resonance-Based Reservoir Computing System for Hypertensive and Diabetic MCG Diagnosis

○Xiaoyu Shi¹, Zhiqiang Liao¹, Hitoshi Tabata¹ (1.Tokyo Univ.)

マイクロニードルセンサへの応用に向けたボロン酸蛍光 ハイドロゲルの機能評価

Evaluation of a boronic-acid based fluorescent hydrogel for microneedle sensors

東京大学¹, ナノ医療イノベーションセンター², 東京医科歯科大学³

○福原真拓¹, 神田循大^{1,2}, 竹原宏明^{1,2}, Kevin Barthelmes³, 松元亮^{1,3}, 一木隆範^{1,2}

Tokyo Univ.¹, iCONM.², Tokyo Medical and Dental Univ.³

○Masahiro Fukuhara¹, Yukihiro Kanda^{1,2}, Hiroaki Takehara^{1,2}, Kevin Barthelmes³, Akira Matsumoto^{1,3}
and Takanori Ichiki^{1,2}

E-mail: fukuara@bionano.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】生体吸収性ポリマーは、体内で用いられる医療デバイスの材料として有用であり、デバイス小型化に向けた精密加工技術の開発が進められている[1]。特に生体吸収性ポリマー製マイクロニードルは、安全性の観点から低侵襲な経皮薬剤送達技術として注目されている。本研究では、マイクロニードル技術を生体計測用デバイスへ応用することを目指した研究に取り組んでいる。これまでに、マイクロニードル先端での蛍光検出システムの実現に向けて、先端に蛍光ハイドロゲルを充填した光測定用マイクロニードル型デバイスを作製した[2]。今回、デバイスの原理実証のためにニードル先端に充填可能なグルコース応答性のボロン酸蛍光ハイドロゲルの機能評価を行った。

【実験方法・結果】光重合によりボロン酸蛍光ハイドロゲルを作製した[3, 4]。Figure 1 に、ボロン酸蛍光ハイドロゲルの化学構造式及びボロン酸溶液の励起波長 378 nm における蛍光スペクトルの測定結果を示す。

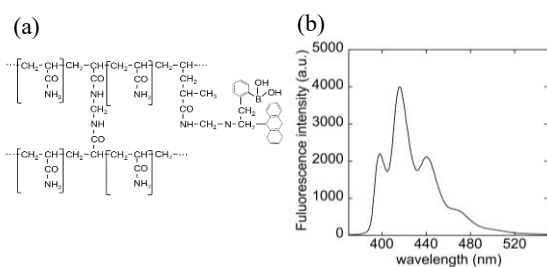


Figure 1. (a) Structural formula of borosensor hydrogel. (b) Fluorescence spectrum of 0.44 mM borosensor monomer solution ($\lambda_{ex}=378$ nm).

Figure 2.(a)に示すように、光測定用マイクロニードルを用いて蛍光測定を行うための光学系を構築し、ボロン酸蛍光ハイドロゲルに対する蛍光感度を実測した。Figure 2.b に示すように、直径 5 mm、厚さ 100 μ m のゲル試料に GRIN(Gradient Index)レンズ(NA: 0.54, 直径 1.8 mm, 長さ 2.0 mm)を用いて励起用レーザー光を集光することで(382 ± 7 nm, 8.5×10^{-2} μ W/ μ m², $1/e^2$ 幅: 50 μ m)、ゲルの励起体積を 0.79 nL とし、

アバランシェフォトダイオード (Thorlabs, APD410A2/M, 増倍率 $M = 50$)により蛍光強度を測定した。Figure 3 に示すように、SN 比は 6.6 であった。以上より、本測定システムを用いて蛍光測定が可能であることが示唆された。今後、先端にボロン酸蛍光ハイドロゲルを充填した光測定用マイクロニードルの蛍光測定を行う予定である。

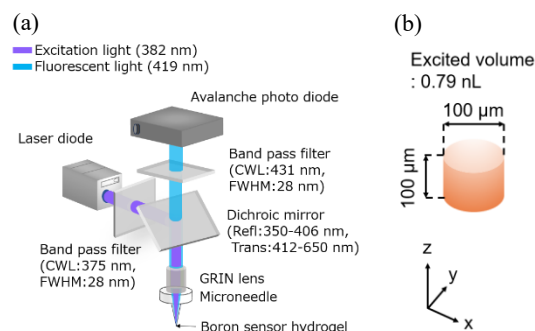


Figure 2. (a) Light path diagram of optical system for fluorescence measurement using optical microneedle. (b) The excited part of the borosensor gel sample with 100 μ m in diameter and 100 μ m in thickness in the fluorescence measurement.

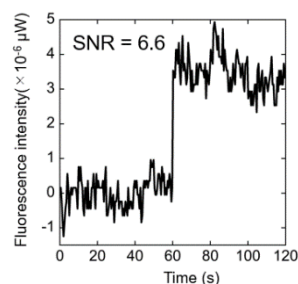


Figure 3. Fluorescence intensity measurement of boron sensor hydrogel using an optical system for fluorescence measurement. Laser diode was turned on 60 seconds after the start of the measurement.

[1] M. Hecke, *et al.*, J. Micromech. Microeng., **14**, R1–R14, 2004. [2] H. Takehara, *et al.*, J. Photopolymer Sci. Technol. in press, 2024 [3] 福原他、春季応用物理学会、25a-1BL-4, 2024. [4] S. Xu, *et al.*, Front. Chem. Sci. Eng., **14**, 112-116, 2020.

自己組立薄膜の機能化に向けたナノマテリアル分散体の導入

Introduction of a nanomaterial dispersion for functionalization of self-folding thin film

¹ NTT 物性基礎研, ² NTT バイオメディカル情報科学研究センター

○後藤 東一郎^{1,2}, 佐藤 有弥¹, 酒井 洸児^{1,2}, 水野 陽介^{1,2}, 山口 真澄^{1,2}

¹ NTT Basic Research Laboratories, ² NTT Bio-Medical Informatics Research Center

○Toichiro Goto^{1,2}, Yuya Sato¹, Koji Sakai^{1,2}, Yosuke Mizuno^{1,2}, Masumi Yamaguchi^{1,2}

E-mail: toichiro.goto@ntt.com

【緒言】近年、円筒などの立体形状を足場に細胞を培養し、オンチップ臓器に代表される生体デバイスに応用することが注目されている[1]。我々はこれまで、グラフェンとパリレン薄膜から成る薄膜の自己組立により円筒電極を得て[2]、その中での神経細胞の培養と信号の計測に成功しているが[3]、生体デバイスに応用するためには、用いる細胞に応じた柔軟な設計自由度や物理化学的特性を持たせることが望ましい。しかし、自己組立にはグラフェンとパリレンとの機械特性が肝要であり、これに代わる材料の置き換えは容易ではない。そこで本研究では、グラフェン転写と比べて成膜が容易で、自己組立の過程に機械的な影響を及ぼさずに他の二次元材料を導入する手法として、ナノマテリアルの分散体をスピコートする手法を提案する。今回、その一例としてグラフェン分散体を用いて自己組立への影響を評価した。

【実験と考察】グラフェン分散体/パリレン薄膜が自己組立を生じないことを調べるために、ガラス基板にアルギン酸カルシウムゲル層(犠牲層)とパリレン C 層を順に堆積し、その上にグラフェン分散体をスピコートで成膜した。グラフェン分散体は成膜後もフレーク状の表面形状を示した(Fig.1a)。フォトリソグラフィと酸素プラズマ処理により長方形薄膜パターン(300×600 μm)を得て犠牲層を溶解したが、この薄膜では自己組立が誘起されなかった(Fig.1b)。一方で、単層グラフェンを犠牲層上に転写してパリレン C 層を形成した上にグラフェン分散体を成膜した薄膜では、円筒形状への自己組立が引き起こされた。グラフェン分散体の有無による円筒形状の曲率半径は、分散体有りで 35μm、分散体無しで 34μm というほぼ等しい値になり、グラフェン分散体が薄膜の自己組立に影響しないことが示された(Fig.1c)。以上より、グラフェン分散体をスピコートすることで、自己組立に影響しない範囲でグラフェンフレーク層を形成できることを確認した。

[1] Leung, C.M. *et al.*, *Nat. Rev. Methods Primers* 2, 33 (2022) [2] T. Teshima *et al.*, *Nano Lett.* 19, 461 (2019)

[3] K. Sakai *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* 2301836 (2023)

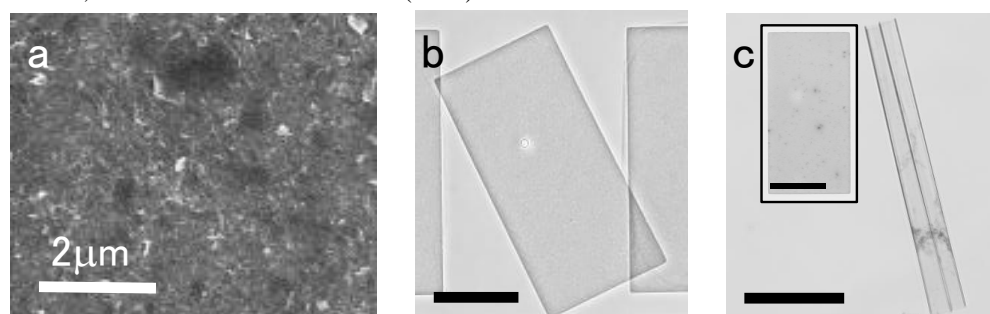


Fig.1(a) SEM image of spin-coated graphene dispersion. (b) Self-folded graphene-dispersion/parylene film pattern after self-folding. (c) Self-folded graphene-dispersion/parylene/graphene film pattern. Inset is a rectangular film pattern (300×600μm) before self-folding. Scale bars in (b) and (c) are 200μm.

多感覚応答の同時記録を可能にする多点皮質脳波電極シートの開発

Development of an ECoG sheet for simultaneous multisensory responses in mice

豊技大¹, 獨協医大², [○]濱高 靖浩¹, 引間 卓弥², 神田 稜太¹, 大川 宜昭², 関口 寛人¹
 Toyohashi Tech¹, Dokkyo Med.², [○]Y. Hamataka¹, T. Hikima², R. Kanda¹, N. Ohkawa², H. Sekiguchi¹
 E-mail: hamataka.yashuiro.jk@tut.jp, sekiguchi@ee.tut.ac.jp

近年, 老化に伴う感覚機能の低下と認知症発症リスクとの関連が指摘されており, 脳内での感覚情報統合システムの障害による認知機能の破綻が考えられる. しかしながら, 脳内で複数の感覚情報がどのように統合され, 認知機能を発揮するのか明らかではない. 感覚情報の統合システムを理解するためには, 感覚情報処理を司る脳の広範囲をカバーする生体計測技術が必要である. 皮質脳波計測は, 時空間分解能に優れ, 広範囲の皮質領域を計測できる技術である. しかし, 皮質脳波の適用はヒトやサルに限定されており, 遺伝子工学技術や行動実験系の神経科学研究が進んでいるマウスなどのげっ歯類では, 頭蓋骨と側頭筋が障害となることから頭頂領域の計測にとどまっていた. 本研究では, 頭頂から側頭領域にわたる広範囲の皮質脳波を計測可能な多点皮質脳波電極シートを独自に開発し, 多感覚応答の同時記録に成功したので報告する.

側頭領域の計測手法として, フレキシブルな皮質脳波記録シートをマウスの頭蓋骨と硬膜の隙間に滑り込ませ設置する手法を提案した^[1]. 側頭部への設置に要求される曲げ剛性と大脳皮質への密着性を両立するために, パリレンシート上に Ti/Au 電極を形成した, 幅 3.0 mm, 厚さ 23 μ m の皮質脳波記録シートを作製した (Fig.1). シートには視覚野・聴覚野・嗅覚野・体性感覚野を同時計測するために列間 1.9 mm の 2 つの電極列を配置し, 電極サイズは 80 \times 80 μ m² とした. 1kHz におけるインピーダンスは約 0.4M Ω であった. 作製した皮質脳波記録シートを麻酔下のマウスに設置後, 視覚・聴覚・嗅覚・体性感覚に対する各 50 回のランダム刺激を行い (fig.2 左下), 誘発電位を記録した. 刺激のタイミングを基準とした加算平均により Fig.2 に示す誘発電位が抽出され, 視覚野・聴覚野・嗅覚野・体性感覚野の感覚情報を同時に取得できることが示された. 嗅覚刺激に対する誘発電位は応答のタイミングが異なり加算平均では応答を確認できないが, 刺激試行毎のイベントトレースにより応答が確認された. 本研究で開発した計測技術により, 多様な感覚情報を統合する脳システムの仕組みが理解され, 認知症やアルツハイマー病の病態メカニズム解明への寄与が期待される.

参考文献: [1]S. Setogawa, *et al.*, Molecular Brain **16**, 38 (2023).

謝辞: 本研究の一部は, 本研究の一部は, 科研費(B)(23H01465), キヤノン財団, NEDO(22100970-0) 豊秋奨学会, 立松財団, 中部電気利用基礎研究振興財団の援助を受けて行われた.

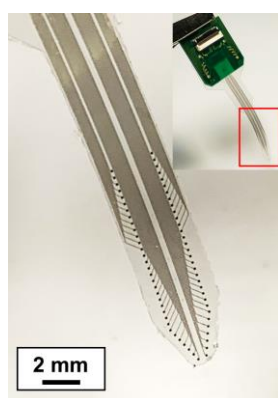


Fig. 1: ECoG recording electrode sheet.

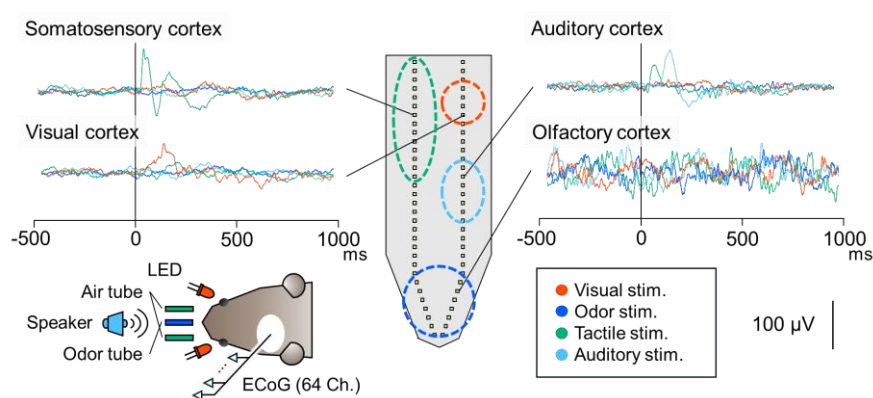


Fig. 2: Multisensory stimulation-evoked LFPs and the experimental system.

細胞外小胞自動分離のためのマイクロ流体デバイスの開発

Development of a microfluidic device for automated separation of extracellular vesicles

東大院工¹, ナノ医療イノベーションセンター²○樋田健斗, 溝井千春¹, 瀬尾尚弘¹, 一木隆範^{1,2}The University of Tokyo¹, Innovation Center of NanoMedicine(iCONM)²○Kento Toyoda¹, Chiharu Mizoi¹, Naohiro Seo¹, Takanori Ichiki^{1,2}

E-Mail: toyoda@bionano.t.u-tokyo.ac.jp

【緒言】エクソソームは脂質二重膜構造を持つ細胞外小胞と呼ばれる生体内粒子の一種で 50~150 nm 程度の大きさを持つ不均質な集団である。細胞間の情報伝達を担っていることが知られているエクソソームは診断や解析、DDS など医用材料としての利用が期待されている。しかし、エクソソームを高効率に分取する技術の不在が課題であった。エクソソームとは別の細胞外小胞の集団であるマイクロベシクルは表面のリン脂質ホスファチジルセリンの割合が異なると報告されており^[1]、エクソソームとマイクロベシクルのゼータ電位は異なり分離が可能であると考えられる。本研究では、ナノ粒子のゼータ電位の違いを用いてエクソソームを分取する陰イオン交換クロマトグラフィー法に注目した。この手法では、カラムに吸着した粒子と溶出液の静電相互作用で分離をする。陰イオン交換カラムを使用した手法はすでに確立されており^[2]、大量のサンプルが回収できるが、手間や時間がかかり検出用デバイスには向いていない。本研究では、少量のサンプルから高効率かつ自動でエクソソームを分取するため、陰イオン交換膜(東洋紡 CATAROSEV[®])を用いたマイクロ流体デバイスを設計・試作した。

【実験方法】本研究では必要最低限のエクソソームを高効率で分取するため、陰イオン交換膜と流体デバイスを組み合わせた新デバイスを考案した。まず陰イオン交換膜を用い、エクソソームを回収するマイクロ流体デバイスの設計および試作した。本デバイスは Fig.1(a)のように4枚の基板からなる。流路とバルブをそれぞれ別の基板に加工し、上下から薄い基板で挟みこむ構造である。外部装置に繋ぎ、バルブと吸引ポンプで流路上の溶液・サンプルの流れを制御する。80 mm×100 mm の厚さ 2 または 5 mm のメチルメタクリレート・スチレン樹脂基板を 3D モデリングマシン(Roland MDX-540)で両面切削加工した。続いて基板にディスペンサー(武蔵エンジニアリング SHOTMASTER 200DS-S)で PDMS(ポリジメチルシロキサン)を注入し、エラストマーバルブを作製した^[3]。バルブの作製には表面張力を利用し、柔軟性と強度を兼ね備えた薄い膜をつくる。空圧で膜が変形し、流路を塞ぐ。陰イオン交換膜は直径 5 mm にカットし、内部に固定した。リモネン雰

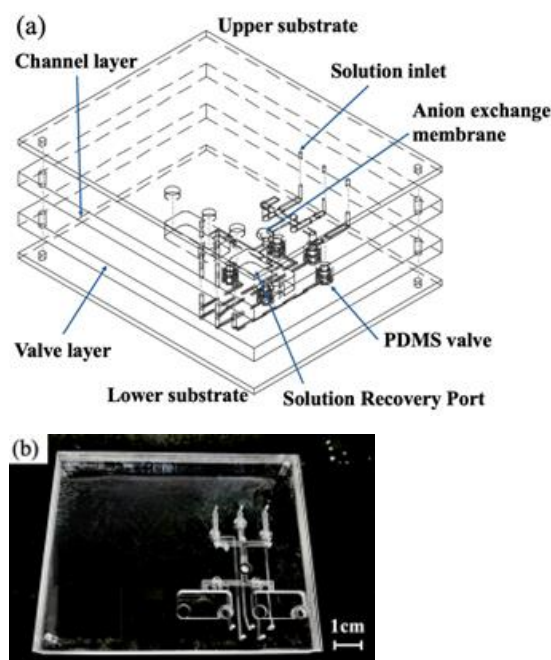


Fig.1 (a) design and (b) prototype of a microfluidic device for automated separation of extracellular vesicles

囲気下に 15 分曝露したのち、100°C、2 kN の条件で 15 分間加熱・加圧し基板同士を張り合わせ Fig.1(b)に示すデバイスを作製した。

【結言】エクソソームを高効率かつ自動で分取するための陰イオン交換膜を搭載したマイクロ流体デバイスを設計および試作した。このデバイスと吸引ポンプやコンプレッサーを用いた外部装置との連携システム構築を進め、NTA(ナノ粒子トラッキング解析)法を利用した装置(Ex400)^[4]によって本研究で開発したデバイスによる分離の可否を判断していく。本装置ではマイクロ流路チップに試料をセット、シートレーザーを照射し粒子の散乱光を暗視野観察し記録する。ナノ粒子のブラウン運動の軌跡と電気泳動度を測定し、1 粒子ごとの粒径とゼータ電位の同時測定が可能である。

【参考文献】

- [1] Sarmento, MJ, et al. *Front. of Cell Dev. Biol.* **8** (2020): 284.
- [2] N.Seo, et al. *J of Extracellular Vesicles* **11(3)** (2022): e12205.
- [3] S.Terane, et al. *J of Photopolim. Sci. and Technol.* **27.4** (2014): 471-476.
- [4] Akagi T, Ichiki T. *Methods Mol Biol.* **1660** (2017): 209-217.

電気化学インピーダンス法による単一細胞モニタリングのための 微小電極構造に関する検討

Microelectrode structure considerations for single cell monitoring using electrochemical impedance Spectroscopy

立命大¹, 九工大², 広島大³ [○](M1) 松林悠斗¹, 坂本憲児², 柳瀬雄輝³, 宇野重康¹

Ritsumeikan Univ.¹, Kyushu Institute of Tech.², Hiroshima Univ.³, [○]Yuto Matsubayashi¹, Kenji Sakamoto², Yuki Yanase³, Shigeyasu Uno¹. E-mail: suno@fc.ritsumei.ac.jp

即時型アレルギー事前診断のための有効な手法の一つとして、血液中の白血球を流体デバイスで分離し、抗原に対する反応をセンサにより検知する手法が提案されている[1]. 本研究ではそのセンサ部分をインピーダンス計測[2]に変更する研究として、電極の最適構造を、数値シミュレーションにより解析を行なった. 図 1(a) のような構造で COMSOL Multiphysics 6.2 を用いたインピーダンス周波数依存性のシミュレーションを行い、細胞固定化によるインピーダンス増加を再現した. 電極幅と電極間隔を $10\mu\text{m}$ とし、細胞は直径 $10\mu\text{m}$ の半球形であると近似した. 細胞有無によるインピーダンス変化を様々な細胞位置に対して調べたところ、図 1(b) のように細胞が電極上にあるときに最も大きな変化が得られ

ることがわかった. 細胞固定化後の抗原抗体反応により細胞の基板接着強度が向上すると、細胞の底面積増加によりインピーダンス増加が生じる. この変化は細胞有無での感度曲線が大きくなるのと同様の条件で大きくなることが期待される. 発表では、このような細胞基板接着強度向上によるインピーダンス増加に関する解析と、様々な異なる電極形状での変化率についての詳細を報告する.

本研究は JSPS 科研費 24K03309 の助成を受けたものである.

[1] K. Sakamoto, Y. Yanase, M. Hide, and R. Miyake, Proc. 18th Int. Conf. Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, 2014, p. 1059.

[2] Y. Yanase, K. Yoshizaki, K. Kimura, T. Kawaguchi, M. Hide and S. Uno, Sensors, vol. 19, issue 9, p. 2067 (2019).

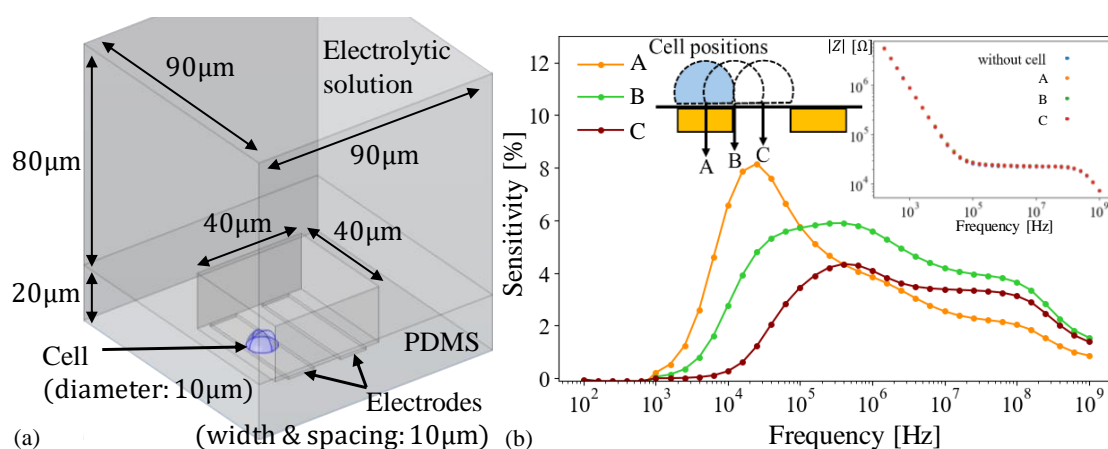


Fig.1. (a) Simulation model. (b) Sensitivity (impedance change rate caused by a single cell) as a function of frequency for different cell positions; A: center of electrode, B: edge of electrode, C: center of spacing

自己接着性と伸縮性を有する皮膚貼り付けナノシート電極の開発

Development of self-adhesive and stretchable on-skin nanosheet electrodes

東大院工¹, [○](M2) 牛丸 智晶¹, 福澤 亮太¹, 山岸 健人¹, 染谷 隆夫¹, 横田 知之¹

UTokyo¹, [○]Chiaki Ushimaru¹, Ryota Fukuzawa¹, Kento Yamagishi¹,

Takao Someya¹, Tomoyuki Yokota¹

E-mail: ushimaru@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

近年、皮膚貼り付け電極を用いた生体電気信号の長期計測が注目されている。長期計測に適した電極として、皮膚に対する接着性・表面追従性・伸縮性を有する乾式電極がある。我々のグループは、これまでにポリウレタン-ポリジメチルシロキサン (PU-PDMS) ナノシートの片面に金を蒸着した極薄の乾式電極を開発した^[1]。PU-PDMS ナノシートは、接着性・表面追従性・伸縮性を有する一方、導電性を付与するために金を表面に蒸着する必要がある、金の蒸着された部分の接着性が著しく低下する。また、金蒸着面は面内方向に高い導電性を有する一方、ナノシートの面直方向には導電性を持たないため、皮膚貼り付け電極として使用する際に皮膚と電極の間に配線する必要があり、皮膚の動きに対し配線部分から電極が破れやすいという課題があった。

そこで本研究では、PU ナノファイバーを導電性エラストマー溶液にディップコーティングすることで、自己接着性・表面追従性・伸縮性を有するナノシート電極を開発した。導電性エラストマー溶液は、導電性高分子である自己ドーブ型ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) (Self-doped PEDOT, S-PEDOT) [2] とエラストマーである水分散ポリウレタン (Waterborne PUs, WBPU) を混合し作製した。Figure 1a に異なる S-PEDOT 濃度 (wt%) の S-PEDOT/WBPU 溶液を用いて作製したナノシート電極のシート抵抗を示す。S-PEDOT の濃度が高いほどシート抵抗が低くなっていることが確認できるが、いずれの条件でも初期抵抗は 10 kΩ/sq. 以下であり、S-PEDOT 濃度を 1.75 wt% 以上にする事で、生体電気信号の計測に十分な導電性を有することがわかった。Figure 1b にナノシートの接着力の評価のため、人工皮膚を用いてプローブタック試験を行った結果の試験力推移を示す。S-PEDOT 濃度が低い (WBPU の割合が多い) ほど高い接着力を示すことが確認できた。

本研究は、AMED の課題番号 JP243fa627001 の支援を受けた。本研究で使用了 S-PEDOT は東ソー株式会社よりご提供いただいた。

[1] Y. Wang *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118**, e2111904118 (2021). [2] H. Yano *et al.*, *Sci. Adv.* **5**, eaav9492 (2019).

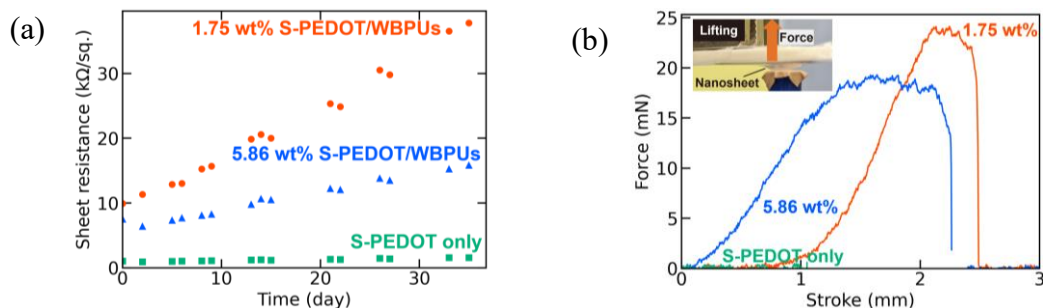


Figure 1. (a) Sheet resistance dependence on the ratio of S-PEDOT. (b) Force stroke curves of the nanosheets.

有限要素解析法による体外受精卵評価用 リング型マルチバイオセンサの変位量解析

Deflection Simulation of Ring-Shaped Multi-Biosensor

for *in vitro* Fertilized Egg Quality Test using Finite Element Method

°(M2)柿沼 李帆¹, 和田 圭祐¹, 新井 貴人¹, 齋藤 暁子², 張 慧¹,
坂田 利弥², 曾根 逸人¹(群馬大院理工¹, 東京大院工²)

° Riho Kakinuma¹, Keisuke Wada¹, Kanto Arai¹, Akiko Saito², Hui Zhang¹,
Toshiya Sakata², Hayato Sone¹, Gunma Univ.¹, Univ. of Tokyo²

E-mail: t231d021@gunma-u.ac.jp

【研究背景と目的】 近年、晩産化を背景として、不妊治療のための生殖補助医療の需要が高まっているが、出生に至る割合が低いことが課題となっている。改善策として、受精卵の形態観察による評価に加えて、定量的な評価が検討されている。先行研究では、マイクロタクトイルによるヒト胚の弾性測定[1]、バイオトランジスタの表面電位測定によるマウス受精卵の成長モニタリング[2]が報告されている。当研究グループでは、人の成長を体重で評価するように受精卵の質量測定を目指してホルダ型カンチレバセンサを作製し、2細胞期のマウス受精卵の質量を測定して4.4 ngを得た[3]。しかし、この値は体積と密度から見積もった値より大幅に小さいことから、2方向観察沈降測定法を開発して、マウス受精卵の質量が2細胞期420 ngから胚盤胞485 ngまで増加することを確認した[4]。さらに、受精卵分割過程の質量及びイオンの測定を目指して、リング型マルチバイオセンサを作製した。そして、マウス受精卵と直径が同等のポリスチレンビーズ (PSB) 搭載時の出力を測定し、センサの梁長の増加に伴う出力の増加を確認した[5]。本研究では、COMSOL Multiphysics の有限要素解析法を用いて、リング型マルチバイオセンサの梁長変化に伴う変位量を調べた。また、実測値である出力から得られた変位量との比較により検証した。

【実験方法】 リング型マルチバイオセンサは、Silicon on insulator (SOI) 基板に5回の重ねフォトリソグラフィを実施して作製した。リング状の受精卵搭載部を4本の梁で支える構造で、梁の根元部分はネッキングしてピエゾ抵抗を埋め込み、受精卵の搭載による変位を電気信号で検出可能とした。ここでは、COMSOL Multiphysics を用いてリング型マルチバイオセンサの3次元モデルを作成して、シミュレーションした。まず、センサの4本の梁長のみを変化させ、自重による梁のたわみ量とPSB搭載に伴う梁の変位量を調べた。そして、受精卵の質量測定は溶液中で行われるため、浮力を差し引いて疑似的な液中環境下での計算を実施した。

【実験結果と考察】 Fig. 1は梁長が $L=500\ \mu\text{m}$ のセンサにPSBを搭載したときの変位の結果を示している。このとき、センサ自体とPSBに働く重力により、リング部で最大変位量0.83 nmが得られた。また、溶液中で鉛直上向きに働く浮力を差し引いたシミュレーションを実施したところ、変位量0.23 nmが得られた。さらに、溶液中で梁長 L を変化させた計算を行い、実験[5]と比較した結果をFig. 2に示す。梁長の増加に伴って、変位量が加速的に増加する傾向は一致することを確認した。

本研究はJSPS 科研費（課題番号 26282143, 18H03547）の助成を受けて実施した。

[1] 乾裕昭ほか, 日本受精着床学会雑誌, **25** (2008) 116-119.

[2] T. Sakata et al., Anal. Chem., **85** (2013) 6633-6638.

[3] H. Sone et al., Sensors and Materials, **30** (2018) 2369-2382.

[4] 菊池直樹ほか, 第80回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, (2019) 11-301.

[5] 和田圭祐ほか, 第84回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, (2023) 11-294.

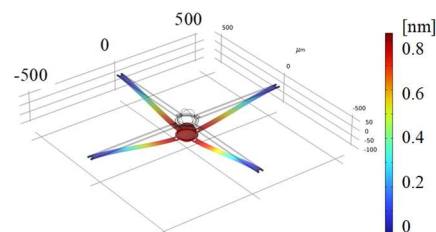


Fig. 1 Simulation results of Ring-Shaped Multi-Biosensor

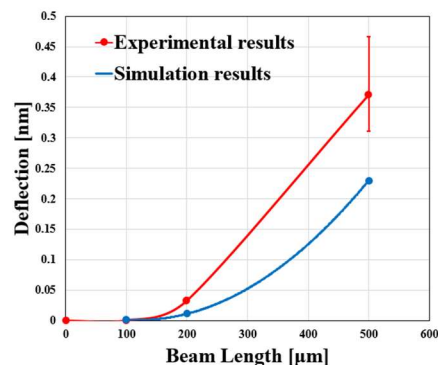


Fig.2 Sensor beam length dependence of deflection change with PSB mounting.

毛羽立ち構造による皮膚への追従性を持つ心電図計測向け布型電極の作製

Fabrication of Textile Electrodes for Electrocardiography with Skin-following Property by Fluffy Structure

東大工¹, ○(M2) 増田凌¹, 多川友作¹, 山岸健人¹, 横田知之¹, 染谷隆夫¹

Univ. of Tokyo¹, ○Ryo Masuda¹, Yusaku Tagawa¹, Kento Yamagishi¹, Tomoyuki Yokota¹, Takao Someya¹

E-mail: masuda@ntech.t.u-tokyo.ac.jp

心電図計測 (Electrocardiography, ECG) は、心拍による皮膚表面の電位の変化を取得し病気の診断に役立てるものである。ECG に用いられる非侵襲型電極のうち、乾式電極は粘着性のゲルを用いないため皮膚の炎症を起こしにくく、長時間の使用に適している。一方で、皮膚との密着性が悪いため電極のずれによる Motion artifact (MA) と呼ばれるノイズが観測信号に乗りやすい。この問題に対し、電極に柔軟性を持たせることで皮膚の動きに追従できるようにするアプローチが報告されている。先行研究では、めっきにより導電化したスポンジを用いたり[1]、接着剤を塗布した布表面に導電性の短繊維を垂直に吹き付けたり[2]することで柔軟性を有する電極を実現してきた。しかし、これらの構造と伸縮性・通気性を併せ持つ電極の報告例はなかった。

本研究では、毛羽立ち構造による皮膚への追従性と布本来の伸縮性・通気性を併せ持つ電極の開発を目標に、①銀めっき導電繊維 AGfit (Mitsufuji co.) を平編みした布の表面を紙やすりで擦り毛羽立たせた電極、②非導電繊維でできたベロア生地を PEDOT:PSS でコーティングし導電化した電極、の2種類を作製・評価した (Fig.1.a, b)。

作製した電極の MA に対する耐性評価を行ったところ、①、②ともに、コントロールとして用いた AGfit の平編みの布に比べ MA が小さいことが確認された (Fig.1.c)。

(参考文献) [1] A. Gruetzmann, et al., *Physiol. Meas.*, 28, 1375 (2007). [2] T. Takeshita, et al., *Sci Rep.*, 12, 19308 (2022)

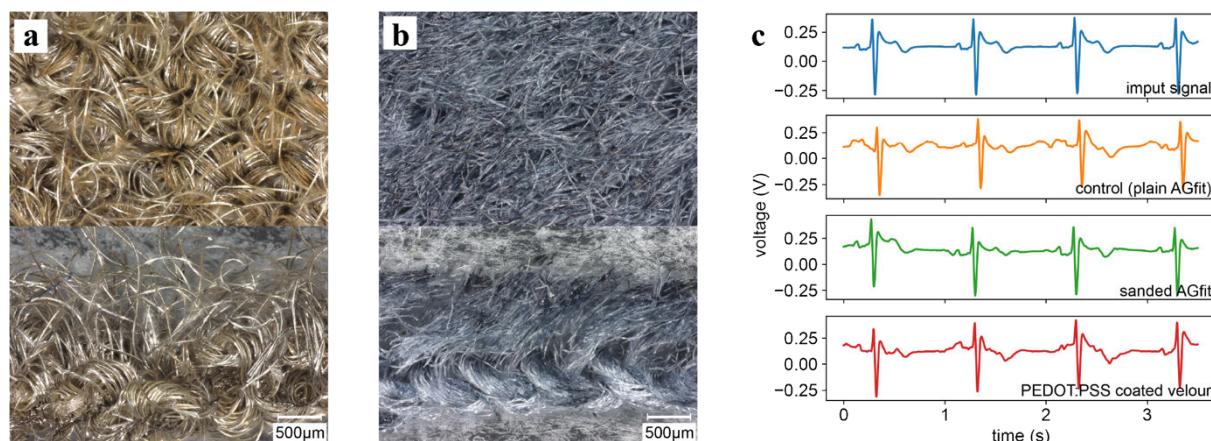


Fig.1. (a) Microscopic image of sanded AGfit electrode. Top view (top) and sectional view (bottom). (b) PEDOT:PSS coated velour electrode. (c) Evaluation of fabricated electrodes. The contact pressure between electrodes and skin was 200 Pa.

Quantum Stochastic Resonance-Based Reservoir Computing System for Hypertensive and Diabetic MCG Diagnosis

University of Tokyo, School of Engineering, Xiaoyu Shi, Zhiqiang Liao, Hitoshi Tabata

E-mail: x-shi@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

Cardiovascular diseases (CVDs) have become the biggest threat to human health, and they are accelerated by hypertension and diabetes[1]. The best way to avoid the many complications of CVDs is to manage and prevent hypertension and diabetes at an early stage. Thus, developing an accurate and automatic diagnosis method becomes important. Magnetocardiography (MCG) is a noninvasive contactless method to measure the magnetic field generated by the same ionic currents that create the electrocardiogram (ECG)[2]. However, compared with ECG, 3-dimensional MCG is a faster and contactless method with higher spatial and temporal resolution. Therefore, this study explores the applicability of three-axes MCG in hypertension and diabetes diagnosis.

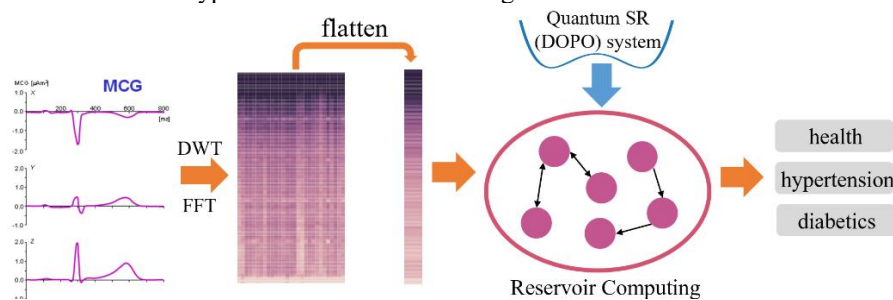


Figure 1. Schematic of the hypertensive and diabetic MCG diagnosis process.

In order to reach the goals of accuracy and high speed at the same time, I proposed a machine learning method for automatic hypertension and diabetes MCG diagnosis. The method is based on a system using quantum stochastic resonance-based reservoir computing system (QSRRC). This system innovatively leverages the strong memory and nonlinearity characteristics of QSRRC to memorize and learn from hypertension and diabetes features [3]. Figure 1 is a schematic diagram showing the structure and flow of this system. There are mainly three steps: (1) 3-dimensional MCG data preprocessing, (2) feature extraction, and (3) classification.

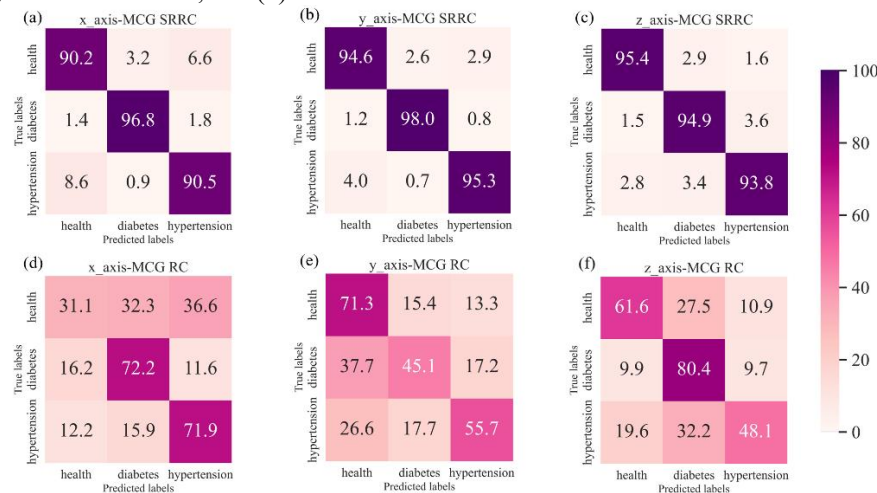


Figure 2. Confusion matrices for 3-dimensional hypertensive and diabetic MCG classification using (a-c) QSRRC method and (d-f) traditional RC method.

Instead of human, we chose to apply the proposed method on rats' MCG dataset first. We measured ten each of hypertensive (SHR/lzm), type 1 diabetic (KDP/Slc), and healthy (Slc:SD) 8-week-old male rats with optically pumped magnetometers (OPM) inside a shielded box. When we used the MCG signals of x, y, and z axes separately for diagnosis, the average diagnostic accuracies reached 92.50%, 95.96%, and 94.73%, respectively, which were on average 34% higher than that of the traditional RC system. Furthermore, the STM and PC tasks were benchmarked and compared on traditional RC system and QSRRC model, highlighting the memory effect of proposed system and explaining the better performance.

Reference:

- [1] Mendis, S., Puska, "Global atlas on cardiovascular disease prevention and control," *World Health Organization: Geneva, Switzerland*, 2011.
- [2] R. Fenici, D. Brisinda, and A. M. Meloni, "Clinical application of magnetocardiography," *Expert Review of Molecular Diagnostics*, vol. 5, no. 3, pp. 291–313, May 2005, doi: 10.1586/14737159.5.3.291.
- [3] Z. Liao, Z. Wang, H. Yamahara, and H. Tabata, "Echo state network activation function based on bistable stochastic resonance," *Chaos, Solitons*

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(口頭講演): 12.7 医用工学・バイオチップ

[18p-C31-1~19] 12.7 医用工学・バイオチップ

[18p-C31-1]

トリメリト酸を受容部に用いた甘味センサの膜電位と応答の相関解明による感度向上

○渡辺 竜吉¹、久村 壮次郎¹、木村 俊輔²、都甲 潔² (1.九大シス情、2.中村学園大)

[18p-C31-2]

分子鑄型ダブルネットワークハイドロゲルチャネルを有する有機電気化学トランジスタの創製

○河村 優希¹、Alex C. Tseng¹、坂田 利弥¹ (1.東大院工)

[18p-C31-3]

チャネル内部の機能化を可能にするゾル-ゲル法を用いたOne-piece ITO-TFTの作製

○(D)片山 律¹、坂田 利弥¹ (1.東大院工)

[18p-C31-4]

集積化FET バイオセンサによる多検体同時検出の検証

○(M1)赤尾 アメル¹、坂田 利弥¹ (1.東大院工)

[18p-C31-5]

導電性ポリアニリン電極の分子インプリンティングに向けた膜厚制御

○井上 恵¹、坂田 利弥¹ (1.東大院工)

[18p-C31-6]

アミロイドタンパク質 α シヌクレイン検出用 LSPR センサの周期構造の微細化、形状による検出感度の改善○木村 悠人¹、Werner Carl Frederik¹、蓮池 紀幸¹、福澤 理行²、野田 実³ (1.京工織大 電子、2.京工織大 情報、3.関西大 化学生命工学部)

[18p-C31-7]

絶縁コートによる集積化G-FETのドリフト安定化

○山本 佳織¹、佐藤 夏岐¹、矢野 真美子¹、坂野 喜代治¹、大西 映里子¹、牛場 翔太²、谷 晋輔²、木村 雅彦²、渡邊 洋平³、田中 秀和¹、松本 和彦¹ (1.阪大産研、2.村田製作所、3.京都府立医)

[18p-C31-8]

多孔質チャネルを有する有機電気化学トランジスタの過酸化水素応答性

○(D)伊藤 健介¹、坂田 利弥¹ (1.東大院工)

[18p-C31-9]

比色型プラズモニックバイオセンサによる炎症マーカーCRPの検出

○三木 啓夢¹ (1.東工大工)

[18p-C31-10]

バイポーラ現象に基づく非ファラディック型インピーダンス免疫センサの開発

○(DC)榎木 有理沙¹、高橋 青¹、近藤 みずき¹、桑原 敬司¹ (1.長岡技科大)

[18p-C31-11]

イオンイメージセンサによる植物体内イオン長期モニタリングの検証

○松下 優介¹、吉田 太一¹、坂口 直己¹、高山 弘太郎¹、崔 容俊¹、高橋 一浩¹、澤田 和明¹、野田 俊彦¹
(1.豊橋技術科学大学)

[18p-C31-12]

血流感染症向け迅速遺伝子検出技術の開発

○清水 沙彩¹、柳川 善光¹、坂井 友幸¹ (1.日立製作所)

[18p-C31-13]

CIGS太陽電池による多点マイクロLEDプロープの駆動

○(DC)大屋 翔¹、西永 慈郎²、西川 敦³、Loesing Alexander³、関口 寛人¹ (1.豊技大、2.産総研、3.ALLOS)

[18p-C31-14]

CMOSにおいてセンサの計測対象拡大を目指した容量検出画素の設計と作製

○上條 友暉¹、木村 安行¹、野田 佳子¹、赤井 大輔¹、飛沢 健¹、崔 容俊¹、高橋 一浩¹、澤田 和明¹、野田 俊彦¹ (1.豊橋技術科学大学)

[18p-C31-15]

IoT 端末上のイオンゲルセンサによるアセトン・アンモニアセンシング

○(B)秦 佳浩¹、馬島 翔¹、椎木 陽介¹、石黒 仁揮¹、田中 貴久¹ (1.慶大理工)

[18p-C31-16]

イオン液体のインピーダンスを用いた高選択的ガスセンシング

○鐘 柯¹、田中 貴久¹ (1.慶大理工)

[18p-C31-17]

Hydrophobic Filters Based on PDMS and Zeolite Hybrid Membrane for Pre-separation of Gas Detection

○Chuanlai Zang¹, Hiroyasu Yamahara¹, Hitoshi Tabata¹ (1.Tokyo Univ.)

[18p-C31-18]

高感度ガスセンサに向けた ZnO/ZIF-8 ハイブリッド構造

○(M2)釜瀬 聡¹、Chuanlai Zang¹、山原 弘靖¹、田畑 仁¹、Ramaraj Sankar Ganesh¹ (1.東大院工)

[18p-C31-19]

マグネティックガスセンサに向けたスピネルフェライトにおけるガス吸着と電子スピン共鳴に関する研究

○佐久間 尊通¹、山原 弘靖¹、田畑 仁¹ (1.東大院工)

トリメリト酸を受容部に用いた甘味センサの膜電位と応答の 相関説明による感度向上

Improvement of Sensitivity of Taste Sensor Composed of Trimellitic Acids for Sweetness

九大シス情¹, 中村学園大²

渡辺 竜吉¹, 久村 壮次郎¹, 木村 俊輔², 都甲 潔²

Grad. Sch. ISEE, Kyushu Univ.¹, Nakamura Univ.²

°Tatsukichi Watanabe¹, Sojiro Kumura¹, Shunsuke Kimura², Kiyoshi Toko²

E-mail: Watanabe.tatsukichi.875@s.kyushu-u.ac.jp

食品の味を数値化する手法として味覚センサが用いられており、その受容部には各味質に選択的な応答を示す脂質高分子膜が利用されている。味覚センサでは呈味物質との静電相互作用や疎水性相互作用による膜電位変化が測定される[1]。甘味センサにおいては、主に甘味を司る単糖類や二糖類（無荷電甘味物質）に対して選択的に応答することが肝要である。無荷電甘味用のセンサは既に実用化されているが、他の味物質との夾雑下において有意な電位応答を得ることが困難である。本研究では膜組成や膜電位が糖応答に与える影響を解析し、糖に対する感度や選択性の向上に成功した。

トリメリト酸の含有量を 100 mg、テトラドデシルアンモニウムブロミド (TDAB) の含有量を 0.1–10 mg として 7 種類のセンサを作製した。Fig. 1 に基準液（塩化カリウム、酒石酸混合水溶液）中のセンサ電位を示す。TDAB は膜表面で正に荷電するため、含有量の増加に伴い、電位が上昇した。Fig. 2 にスクロース 1000 mM 溶液中及び基準液中におけるセンサの電位差（相対値）を示す。TDAB 含有量を 0.1 mg から 4.0 mg まで増加させると相対値が上昇し、これは Fig. 1 で示した膜電位の上昇が寄与していると考えられる。味覚センサによる味の評価では相対値の大きさを利用しており、以上の結果から無荷電甘味料センサにおいては TDAB の含有量による膜電位の調整が感度向上に有効であることを明らかにした。

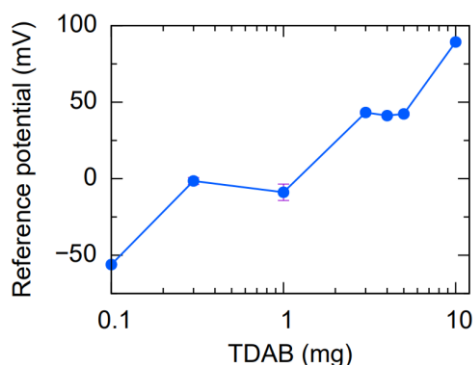


Fig. 1 Response of membranes with different lipid amounts in the reference solution.

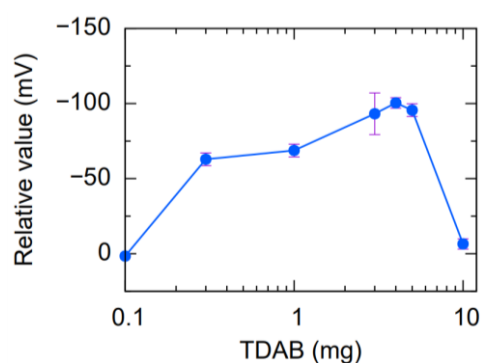


Fig. 2 Relative values in sucrose 1000 mM.

本研究は JSPS 科研費 21H05006 の助成を受けたものです。

[1] Y. Tahara and K. Toko, Electric Tongues-A, Review, IEEE Sens. J, 13(8), 3001-3011, 2013

分子鑄型ダブルネットワークハイドロゲルチャネルを有する 有機電気化学トランジスタの創製

Development of organic electrochemical transistor
with molecularly-imprinted double network hydrogel channel

東大院工 ○(M2)河村 優希, Alex C. Tseng, 坂田 利弥
The Univ. of Tokyo, ○Masaki Kawamura, Alex C. Tseng, Toshiya Sakata
E-mail: sakata@biofet.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

導電性を有するポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)ハイドロゲルをチャネルに用いた有機電気化学トランジスタ(OECT)は、その柔軟性からウェアラブルバイオセンサへの応用が期待される。しかしながら、その多くの研究において、チャネルの電気特性の劣化を避けるため、チャネルと接触する溶液に導入されるゲート電極に生体分子認識部位を形成している。そのため、バイオセンサとしての感度向上には、生体分子をチャネル部で反応させ直接検出する手法が求められる。これまで当研究室では、PEDOT:PSSハイドロゲルに、生体分子認識部位としてフェニルボロン酸(PBA)を含む相互侵入高分子網目(IPN)を導入することにより(ダブルネットワーク(DN)ハイドロゲル)、グルコースをチャネル部で直接検出可能なOECTデバイスを設計・作製し、その基本特性を調査してきた[1]。さらに正電荷を有するモノマーを加えることで、PEDOTを還元させ応答性を向上させた[2]。しかしながら、測定誤差が大きく、低濃度での応答が低いという課題がある。そこで本研究では、測定誤差を低減するため、DNハイドロゲルの均一性を向上させる。さらに、低濃度での検出を実現するべく、分子鑄型ポリマー(MIP)からなるDNハイドロゲルチャネルOECTデバイスの創製を目的とする。

2. 実験方法

PEDOT:PSS溶液に、3.5 M グルコース溶液に溶かした4種類のモノマー(acrylamide : 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid : N-[3-(dimethylamino)propyl]-acrylamide : 3-acrylamidophenylboronic acid = 70 : 12 : 12 : 6)を混合し、5 mL チューブでフリーラジカル重合を行い、DNハイドロゲルを作製した。このゲルを、メタノールと1 M HClを1:1に混合した溶液に一日浸漬し、

PBAから鑄型となるグルコースを取り除いた。その後、ガラス基板上的のAu電極にゲルを設置し、乾燥させてデバイスを作製した。グルコースをリン酸緩衝生理食塩水(PBS)で希釈し、 0.01×10^n mM ($n=0\sim4$)の溶液を作製した。ゲルを溶液に浸潤させた状態で、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を異なるグルコース濃度溶液にて行った。

3. 実験結果と考察

作製したDNハイドロゲルを用いて、グルコース濃度を変化させCV測定を行い、得られた酸化ピーク電流値とグルコース濃度の関係性を評価した(図1)。まず、チューブで作製したゲル(赤)は、反応皿で作製したゲル(青)と比較して測定誤差が減少した。これは、チューブ内で作製すると、湿度を維持した状態でゲルの均一性が向上したためだと考えられる。次に、MIP(赤)のグルコース応答は、PBAからグルコースを取り除く前のpre-MIP(黄)と比較して大きな応答を示し、MIPが作製できていることがわかった。特に、図1のデータからLangmuirの式を用いて結合定数 K_a を算出すると、MIPの K_a はNIP(青)よりも増加し、検出限界の向上が期待される[3]。

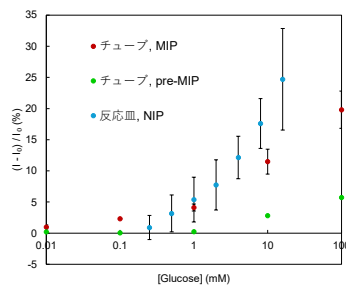


図1: グルコース濃度と酸化ピーク電流値の関係

参考文献 [1] Tseng, A. C., & Sakata, T., ACS Applied Materials & Interfaces 2022, 14, 24729–24740. [2] 河村優希, Alex C. Tseng, 坂田利弥, 第84回応用物理学会秋季学術講演会予稿集, 2023, 11-289. [3] Toshiya Sakata, Communications Chemistry, 2024, 7, 35.

チャンネル内部の機能化を可能にするゾル-ゲル法を用いた One-piece ITO-TFT の作製 Fabrication of One-piece ITO-TFT via sol-gel method allowing internal functionalization of channel

東大院工 (D1) 片山 律, 坂田 利弥

The Univ. of Tokyo, (D1) Ritsu Katayama, Toshiya Sakata

E-mail: sakata@biofet.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

溶液をゲートとする電界効果トランジスタ (FET) は、溶液と接するゲート絶縁膜表面に機能性分子を化学修飾することで生体機能に関わるイオンや生体分子を特異的・選択的に検出することが可能であり、これらは Biologically-coupled FET (Bio-FET) として知られている。Bio-FET は、イオンや生体分子の電荷を直接検出可能であることから、検出対象物に蛍光分子など標識が不要であり、酵素反応など酸化還元反応を誘導する必要がない。そのため、日常の健康状態を簡便にモニタリングする体外診断用デバイスへの応用が期待される。

なかでも我々の研究グループでは、近年ディスプレイ用電極材料として広く利用されている Indium Tin Oxide (ITO) をチャンネルとした薄膜トランジスタ (TFT) の Bio-FET への応用を検討している。特に、ITO 薄膜が導体であるだけでなく 30 nm 以下の膜厚で半導体特性を示すことを利用し、ITO のみを用いて一度のスパッタリングにより溶液ゲート FET が作製可能であることを見出した [1]。さらに、スパッタにより成膜した導電性 ITO 薄膜の一部を半導体特性を示す最適な膜厚までフォトリソグラフィ技術に基づいてエッチングすることにより、チャンネル形状および特性の精密な制御を可能にした [2]。特に、作製した溶液ゲート ITO-TFT は、ソース/チャンネル/ドレイン間に界面を持たず (One-piece ITO)、溶液がチャンネル表面と直接接することで形成される電気二重層の比較的大きな容量に基づき、80 mV/decade 程度の急峻なサブスレッショルドスロープを示す。前回の報告では、この One-piece TFT のサブスレッショルド領域を活用した高感度な生体分子認識が可能であることを報告した。

当研究室ではこれまで、One-piece ITO-TFT を構成する ITO 薄膜の作製にスパッタ法を用いてきたが、この手法は均一な薄膜が得られる一方でナノ構造化することは困難であった。一方、ITO 薄膜は、ゾル-ゲル法などの溶液プロセスで成膜できることが知られており [3]、溶液プロセスを利用することで、チャンネル内部および表面にナノ構造を作製することが期待できる。特にゾル-ゲル法では、酸化物を用いて分子鑄型が作製できることが知られており [4]、One-piece ITO-TFT のチャンネル内に分子

鑄型を作製することで、チャンネルそのものを機能化できる可能性がある。

そこで本研究では、One-piece ITO-TFT のさらなる高機能化を目指すため、溶液プロセスのなかでも、特にゾル-ゲル法を用いた One-piece ITO-TFT の作製を試みた。

2. 実験方法

硝酸インジウム 0.14 M と塩化スズ 0.02 M を含んだ水溶液に 2 M のアンモニウム水を加え pH 8.5 としてゾル粒子を析出させ、これを遠心分離した後、0.84 M の塩酸水溶液中に分散させた。さらに、ゲル化抑制剤として 2.7 M になるように酢酸を加え、ゾル液を作製した。次に、ゾル液をガラス基板上にスピコートしたのちに、基板を 110 °C で 30 分、550 °C で 20 分加熱し、ITO 薄膜を得た。なお、チャンネル部分の膜厚は、エッチングまたはスピコートにより制御し、半導体特性を得る厚さとした。作製したデバイスの I_d - V_g 、 I_d - V_d 伝達特性を半導体パラメータアナライザーで計測した。

3. 実験結果

ゾル-ゲル法を用いて作製した One-piece TFT においても、膜厚を制御することによってスパッタで作製したデバイス同様にトランジスタ特性を得ることができた (図 1)。今後はチャンネル内部の機能化とそのための成膜条件を検討する予定である。

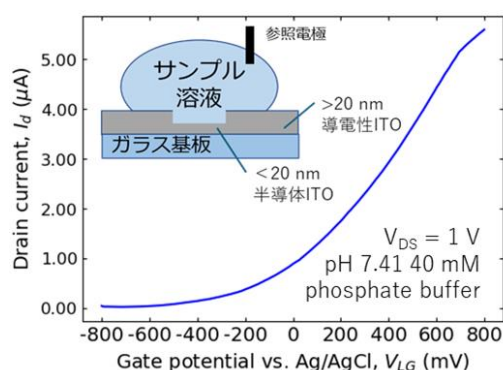


図 1 ゾル-ゲル法で作製した One-piece TFT の模式図と伝達特性

参考文献 [1] Sakata, T.; Nishitani, S.; Saito, A.; Fukasawa, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 38569–38578. [2] Katayama, R.; Sakata, T. *ECS Trans.* **2023**, *111*, 37. [3] Furusaki, T. et al. *Ceram. Soc. Japan. Int. ed.* **1994**, *102* (2), 202–207. [4] Ichinose, I.; Kunitake, T. *Chem. Rec.* **2002**, *2* (5), 339–351.

集積化 FET バイオセンサによる多検体同時検出の検証 Verification of simultaneous detection of multiple samples with arrayed FET biosensor

東大院工 °(M1)赤尾アメル, 坂田 利弥

The Univ. of Tokyo, °Amer Akao, Toshiya Sakata

E-mail: sakata@biofet.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

イオン感応型電界効果トランジスタ(ISFET)は、生体成分固有の電荷を溶液とゲート電極との界面電位の変化として直接検出することができる[1]。特に、ゲート電極表面に適切なレセプター分子を化学修飾することで、サンプル中のターゲットとなる生体分子やイオンの濃度を特異的・選択的に検出することができるため、疾病や健康管理の指標となるバイオマーカーを検出する体外診断(IVD)デバイスとしての利用が期待される。さらに、ISFET のゲート電極は小型チップ上に集積化することが可能であるため、集積化 ISFET により複数の生体分子やイオンを同時に検出可能となる[2]。しかしながら、IVD デバイスへの応用に向けた ISFET センサに関する研究の多くは、単一の生体成分を対象としており、複数種類の生体成分への対応が今後期待される。そこで本研究では、集積化 ISFET の個々のゲート電極表面に異なるレセプター分子を化学修飾し、複数種類の生体成分を同時計測することを目指す。特に本発表では、モデル分子として DNA を用い、集積化 ISFET の各ゲート電極表面に、2 種類の異なるプローブ DNA を固定化し、それぞれ相補的な配列を有するターゲット DNA を特異的に検出する手法を調査した。

2. 実験方法

80 個の素子 (ゲート電極) を有する集積化 ISFET (浜松フォトニクス) のゲート絶縁膜表面に、セロトニン分子を塩基性条件下で自己酸化重合することによりポリセロトニン薄膜[3]を成膜後、*N*-succinimidyl-3-maleimidobenzoate (MBS)を架橋剤として、熱処理を施したチオール化 DNA プローブ A (SH-5'-CGG CCA CGA GTA CTA CAA CCG CA-3'), チオール化 DNA プローブ B (SH-5'-CCA ACC ACA CCA ACC-3')をそれぞれ固定化した。塩橋を介して Ag/AgCl 電極を参照電極とし、それぞれのプローブ DNA に相補的な配列を有する DNA ターゲット A (5'-TGC GGT TGT AGT ACT CGT GGC CG-3'), DNA ターゲット B (5'-GGT TGG TGT GGT TGG -3')を含む溶液をそれぞれ添加し、DNA ハイブリダイゼーションの検出を行った。ターゲット DNA の濃度は 0 M から、1 pM、10 pM、100pM、1 nM と変化させ、ドレイン電流一定の条件で各濃度におけるゲート電圧 (V_{out}) の変化をリアルタイム測定した。

80 個のゲート電極に対して、0 M での V_{out} を基準に各濃度における V_{out} の変化量 (ΔV_{out}) と濃度の関係を調査した。

3. 実験結果と考察

まず、プローブ A のみを固定化した集積化 ISFET とプローブ B のみを固定化した集積化 ISFET を用いて、それぞれ相補鎖となるターゲット DNA の濃度変化に対し V_{out} を測定すると、いずれの集積化 ISFET においてもターゲット DNA 濃度の上昇に伴って V_{out} は増加した。この変化は、ゲート絶縁膜表面におけるターゲット DNA 由来の負電荷の増加に起因すると考えられる[4]。

次に、80 個のゲート電極をプローブ A と B で固定化した領域に分け、ターゲット A または B を添加した。図 1 に示すように、それぞれ 10 pM 添加時の ΔV_{out} から、プローブ DNA とターゲット DNA が相補的な配列のほうが、相補的でない配列と比較し、 ΔV_{out} が約 4-5 倍大きくなることがわかった。このことから、ポリセロトニン薄膜をアンカー層とし MBS を介することで、集積した ISFET のゲート絶縁膜表面に 2 種類の異なるプローブ DNA を固定化でき、それぞれ相補的な配列を有するターゲット DNA を特異的に検出できることがわかった。当日は、同様の方法で作製した集積化 ISFET を用い、ターゲット A および B をいずれも含む溶液を用いて 2 種類のターゲット DNA の同時検出を行った結果についても発表する予定である。

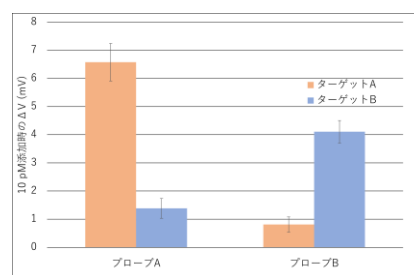


図 1: 各組合せにおける 0 M の時を基準とした 10 pM 添加時のゲート電圧の変化量

参考文献

- [1] Sakata, T. [Perspective] *ACS Omega* **2019**, 4, 11852–11862.
- [2] Rothberg, J. et al. *Nature* **2011**, 475, 348–352.
- [3] Ishino, K.; Nishitani, S.; Man, Y.; Saito, A.; Sakata, T. *Langmuir* **2022**, 38, 8633–8642.
- [4] Sakata, T.; Miyahara, Y. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 2225–2228.

導電性ポリアニリン電極の分子インプリンティングに向けた膜厚制御 Control of thickness for molecular imprinting of conductive polyaniline electrode

東大院工[○](M1)井上 恵, 坂田 利弥

The Univ. of Tokyo,[○]Megumi Inoue, Toshiya Sakata

E-mail: sakata@biofet.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

ポリアニリン (PANI) は酵素と比べて安価でありながら機能化が容易に行うことができる人工化合物として電池やセンサ材料への応用に向け研究が進められている。PANI は複数の酸化還元状態を有しており、酸性条件下では導電性を示す高分子であるが、酸をドーパントとして加えることで、中性条件においても導電性を示すことが知られている。この特性を利用して、我々の研究グループでは、ANI にボロン酸基を有するアミノフェニルボロン酸 (m-amino-PBA) を酸化重合することで、PANI-PBA を電極上にコーティングし、PBA-乳酸複合体の形成による電荷変化から、汗中の乳酸濃度をリアルタイム計測することに成功した[1]。

そこで本研究では、この PANI-PBA 膜に分子インプリンティングを施すことにより、乳酸だけでなく、タンパク質などの高分子を含む幅広いターゲット分子を選択的に検出することを目的とする。得られる分子鑄型ポリマー (MIP) は、ターゲット分子に対して高い選択性を示すことが知られている[2]。さらに、MIP 膜のターゲット分子に対する結合定数とその膜厚との間に相関があることが示されており[3]、高性能な MIP 膜の作製には膜厚制御が重要である。本発表では、PANI-PBA 膜の膜厚制御におけるモノマー、重合開始剤、ドーパントの濃度依存性を調査し、電気特性との関係から MIP 膜作製に最適な条件を報告する。

2. 実験方法

m-amino-PBA と、ドーパントとして50%フィチン酸溶液を混合したモノマー溶液に、重合開始剤としてペルオキシ二硫酸アンモニウム (APS) を加えて酸化重合を行った。この際、モノマー溶液の濃度を変化させることによって (モノマー溶液x μ L : APS水溶液y μ L : 純水120-x-y μ L, x, y = 40, 20, 16, 10, 8)、Au電極上に6種類のPANI-PBA膜をドロップキャストイングにより成膜した。その後、pH 7.4のリン酸緩衝液 (PBS) 中にて、サイクリックボルタン

メトリー (CV)測定及び電気化学インピーダンス分光法 (EIS)測定により電気特性を調査した。また、同様の方法でガラス基板上に成膜したPANI-PBA膜については、原子間力顕微鏡 (AFM)にて膜厚測定を行った。

3. 実験結果と考察

まず、PANI-PBA 膜をコーティングした電極を用いて CV 測定と EIS 測定を行い、電気特性を評価した。その結果、モノマー濃度の低下に伴い、CV 測定ではピーク電流値が低下し、EIS 測定では抵抗値が上昇する傾向があることが確認された。

次に、ガラス基板上に成膜した PANI-PBA 膜を AFM にて膜厚測定したところ、モノマー濃度の低下に伴って膜厚が減少することがわかった。これは、モノマー濃度の低下により膜部分のポリマー重合度が低下したためだと考えられる (図 1)。

以上の結果より、膜厚制御にはモノマーや重合開始剤の濃度の最適化が重要であり、MIP 膜に最適な薄膜化にはモノマー濃度を低くする必要があるが、同時に抵抗値の増加が懸念され、モノマー濃度によって成膜される膜構造の違いを検討する必要がある。

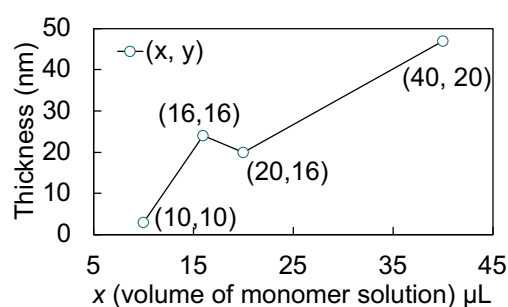


図 1 膜厚の変化

参考文献

- [1] Kishi, R.; Nishitani, S.; Kudo, H.; Sakata, T. *under review*.
- [2] Horikawa, R.; Sunayama, H.; Kitayama, Y.; Takano, E.; Takeuchi, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 13023-13027.
- [3] Sakata, T. *Commun. Chem.* **2024**, *7*, 35.

アミロイドタンパク質 α シヌクレイン検出用 LSPR センサの 周期構造の微細化、形状による検出感度の改善

Improvement of the detection capability of LSPR sensors for the detection of the amyloid protein α -synuclein depending on miniaturization and shape of the periodic structure

京工繊大・電気電子¹・情報² 関西大・化学生命工学³,[○](M2)木村 悠人¹

Carl Frederik Werner¹, 蓮池 紀幸¹, 福澤 理行², 野田 実³

Electronics¹, Information science², Kyoto Inst. Tech, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering,

Kansai Univ.³, Y. Kimura¹, Carl Frederik Werner¹, N. Hasuike¹, M. Fukuzawa², M. Noda³

E-mail: m3261019@edu.kit.ac.jp

【緒言】 アミロイド性タンパク質である α シヌクレイン(α Syn)は、凝集・線維化することでパーキンソン病(PD)の原因物質になると考えられている。我々は前回、脂質平面膜固定化 LSPR センサによる α Syn 検出とそのセンサ性能向上のため、LSPR 基板表面のナノ構造の大きさ、形状による検出能力の差異を評価、より微細なナノ構造を使用することが高感度化につながると考え、今後のセンサ作製の方針とした[1,2]。Au ナノ粒子の大きさ、形状は、屈折率感度を大きく変動させる [3]。そこで本研究では、ナノ構造のサイズ/間隔を、以前使用していた 500 nm よりもさらに微細な 200 nm, 150 nm, 100 nm を使用し、 α Syn の測定とそれぞれの検出能力評価を行った。

【実験内容・結果】 Au ナノ構造は Si ナノロッドモールド(Fig. 1: 150 nm/150 nm)を用いたナノインプリント法により COP フィルムに微細構造を転写した後、Au 極薄膜をロッド表面に製膜して Au ナノ構造を作製した。AFM により所望のナノ構造が形成されていることを確認した(Fig. 2)。 α Syn 4.7 nM 検体の LSPR 測定を行った結果、検体添加前後で波長シフト約 24 nm を確認した。本測光系の波長分解能 0.4 nm であることから 78 pM の検出能力を確認した (Fig. 3)。その要因としてナノ構造形状に伴う屈折率感度や α Syn の吸着面積等が考えられ、従前の 500 nm/500 nm 構造から約 4 倍の検出能力の向上が確認された。

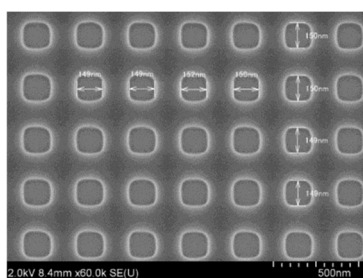


Fig. 1: SEM surface image of Si nano mold structure (size/space=150 nm/150 nm)

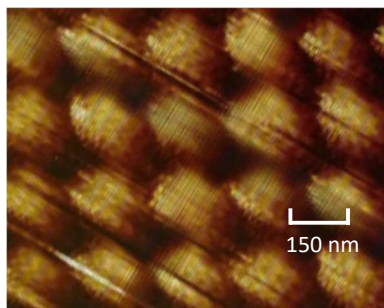


Fig. 2: AFM surface image of Au nanostructured substrate (size/space=150 nm/150 nm)

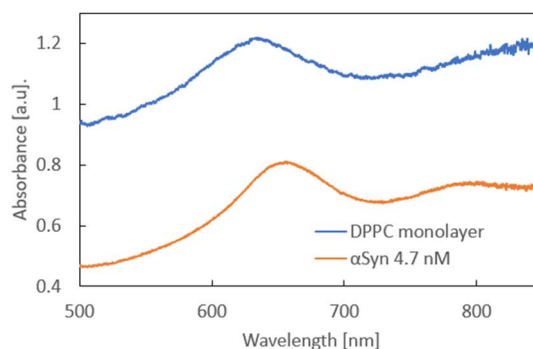


Fig. 3: LSPR absorbance spectra with DPPC monolayer before and after the addition of 4.7 nM α Syn fibrils

【参考文献】

- [1] Y.Kimura, K. Kamitani, C. F. Werner, M. Takeda, M. Fukuzawa, M. Noda, "A Study on Nanostructured Substrates of a LSPR Biosensor for Sensitive Detection of α -Synuclein Amyloid Proteins," 2023 IEEE Sensors, 28. Nov. 2023, DOI: <https://doi.org/10.1109/SENSOR56945.2023.10324968>
- [2] 木村 2023 応用物理学会 学秋季講演会 講演番号: 21p-D902-3
- [3] M. Hamamoto, H. Yagyu, "Particle size distribution and Au concentration dependence of the refractive-index sensitivity of LSPR sensors based on gold nanoparticles," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 25, article no. 158, 19. July. 2023, DOI: 10.1007/s11051-023-05802-6

本研究の一部は科研 19K22964, 20H00663、AMED JP23ym0126808 の助成を受けて行われた。

絶縁コートによる集積化 G-FET のドリフト安定化

Drift Stabilization of Integrated G-FETs by Insulation Coating

阪大産研¹、村田製作所²、京都府立医³

○山本佳織¹、佐藤夏岐¹、矢野真美子¹、坂野喜代治¹、大西映里子¹、牛場翔太²、
谷晋輔²、木村雅彦²、渡邊洋平³、田中秀和¹、松本和彦¹

SANKEN, Osaka Univ.¹, Murata Mfg.², KPUM³

○K. Yamamoto¹, S. Ushiba², N. Sato¹, M. Yano¹, K. Sakano¹, E. Ohnishi,
S. Tani², M. Kimura², Y. Watanabe³, H. Tanaka¹, and K. Matsumoto¹

E-mail: k-yamamoto@sanken.osaka-u.ac.jp

グラフェン FET (GFET)は移動度が高いため高感度であり、水中でも安定であるためバイオセンサーとして応用されている。我々は以前より電荷を持つ物質である DNA やインフルエンザウイルス、新型コロナウイルスをターゲットとした高速・高感度検出について研究開発を行っている。測定機構としては、ソース/ドレイン電極上に GFET を作製し、電解液を介して参照電極からトップゲート電圧を印加することで伝達特性を得る。GFET 表面にターゲットが近付くことで GFET 内にホール/電子が誘起され、伝達特性がゲート電圧に対して正方向もしくは負方向にシフトする。GFET はバイオセンサーとして有用であるが、測定中に伝達特性が徐々に移動してしまうドリフトと言う現象が発生する。このドリフトの原因は未だ解明されていない。正しい伝達特性を得るためにドリフトが収まるまで測定を続ける必要があり、高速検出のためにはこの問題を解決する必要があった。

今回は参照電極とドレイン電極間に流れるリーク電流に着目した。詳細な原因は不明であるが、ソース/ドレイン電極を絶縁コートすることによりリーク電流が減少したためにドリフトが大幅に減少した結果を得られた (Fig. 1)。また、S/N 比向上のため定電圧測定を行うことを目標としている。このためには、伝達特性の形状が測定を通して一定であり、かつ左右方向にしかシフトしないということが前提である。絶縁コートを行わないデバイスでは、ターゲットを GFET 上に導入した前後で伝達特性が上下方向に動いてしまうという課題があった。しかし、絶縁コートを行うことでターゲットを導入した前後でも上下方向のシフトはみられなくなった (Fig. 2)。以上の結果より、絶縁コートが GFET に及ぼす影響を考察する。

【謝辞】本研究は JST 未来社会創造事業本格研究の支援を受けた。

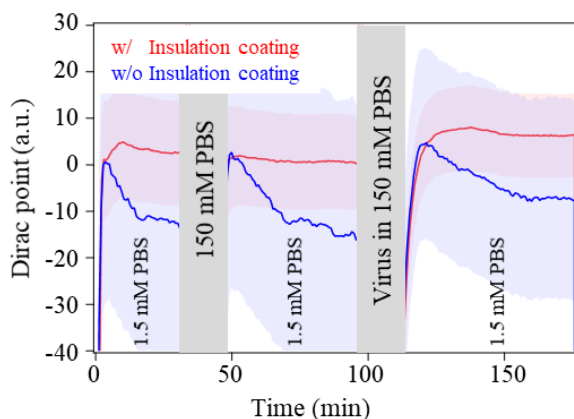


Fig. 1 Comparison of drift with and without insulation coating.

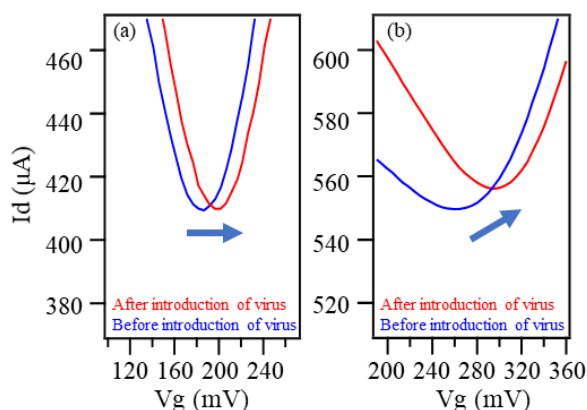


Fig. 2 Transfer Characteristics before and after introduction of virus. (a) With insulation coating (b) Without insulation coating

多孔質チャネルを有する有機電気化学トランジスタの過酸化水素応答性

Hydrogen peroxide responsivity of organic electrochemical transistor with porous channel

東大院工, °(D)伊藤 健介, 坂田 利弥

The Univ. of Tokyo, °Kensuke Ito, Toshiya Sakata

E-mail: sakata@biofet.t.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言

再生医療や細胞工学の発展とともに、薬剤スクリーニングに用いる評価系は、平面培養された単一細胞から、より生体に近い挙動を示す 3D 培養されたスフェロイド、さらにはマイクロ流路とオルガノイドを組み合わせて、動的な血流や組織間相互作用を模した系(Organ-On-a-Chip)へと発展している[1]。しかしながら、その観察手法は、光学顕微鏡や共焦点顕微鏡による表面近傍の静的な観察に留まっており、より詳細な薬物動態の解析には、3D 培養された細胞内部を動的に観察・計測可能な手法が必要であると考えられる。

我々の研究グループでは、生体適合性を有し柔軟性の高い導電性高分子ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)：ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT:PSS)をチャネルとした有機電気化学トランジスタ(OECT)について、そのチャネルの高機能化によるバイオセンシング応用の可能性を検討しており、特に PEDOT:PSS にフェニルボロン酸を含む相互侵入高分子網目を導入したダブルネットワークハイドロゲルをチャネルにすることで、フェニルボロン酸とのジオール結合を利用してグルコースの検出に成功している[2]。

本研究では、PEDOT:PSS チャネルを多孔質構造にして、チャネル内に細胞培養の足場材としての機能を付与することで、3D 培養されたオルガノイド内部の分子濃度変化をモニタリングできると考え、特に本発表では、酵素による特異的な分子認識に向けた基礎評価として、過酸化水素応答性を調査した。

2. 実験方法

PEDOT:PSS (0.1 wt%)と架橋剤 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(GOPS,0.3 wt%)の混合液を、チャネルとなるドレイン-ソース Au 電極間に滴下、-80 °Cにて 30 分間凍結後、凍結乾燥した。得られた多孔質チャネル OECT の過酸化水素応答性を半導体パラメータアナライザーにて測定した(Fig.1)。

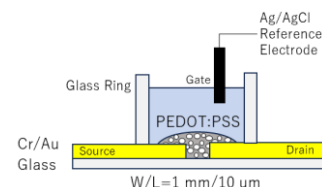


Fig.1 Structure of porous channel OECT

3. 結果

作製した多孔質チャネル OECT において、過酸化水素濃度の上昇に伴い、ドレイン電流の減少率が増大していくことがわかった(Fig.2)。これは、過酸化水素によってチャネル中の酸化型 PEDOT が還元されたためと考えられる。当日は、これら多孔質チャネル OECT の酸化還元反応による応答について議論する予定である。

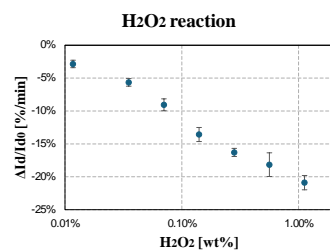


Fig.2 H₂O₂ sensitivity of porous channel OECT

参考文献

- [1] A. Skardal et al., *Drug Discovery Today*, 21, (2016), 1399-1411.
- [2] A. C. Tseng, T. Sakata, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, (2022), 24729–24740.

比色型プラズモニックバイオセンサによる炎症マーカーCRP の検出

Colorimetric plasmonic biosensor for the detection of inflammation marker CRP

東工大¹, [○](M2) 三木 啓夢¹, 當麻 真奈¹

Tokyo Tech.¹, [○]Hiromu Miki¹, Mana Toma¹

E-mail: toma@ee.e.titech.ac.jp

炎症性疾患の診断と治療のためには、簡易かつ高感度な C 反応性蛋白 (CRP) の迅速検出が求められている。これまでに我々は、金属ナノ構造配列によるプラズモニック色を用いて生体分子を検出する比色型プラズモニックバイオセンサの開発を行ってきた[1-2]。この検出法ではカラーカメラによる測定が可能のため、装置の小型化と自宅や診療所での使用が期待される。本研究では、炎症性疾患の重症度の検査に用いられる CRP の直接検出を目的とし、バッファーおよび夾雑物を含む試料中における CRP の検出性能の評価を行った。

本研究に用いた比色型プラズモニックバイオセンサの概要を Fig.1(a)に示す。センサ基板には、ガラス基板に界面転写法で転写したポリスチレン粒子膜(粒径 250 nm)に、銀 50 nm、金 5 nm を蒸着した銀ナノドーム構造を用いた。センサ基板は、ポリドーパミン薄膜で化学修飾した後に、抗 CRP 抗体(cAb)を固定化し、ウシ血清アルブミンでブロッキングをして用いた。CRP の検出は、PBST と夾雑物としてウシ胎児血清 (FBS) 10%を含む PBST をバッファーとし、CRP を含む試料を 20 分間流した後、リンスをして測定した。センサ信号は反射スペクトルの測定と反射像の撮影が可能な光学系を用いて測定し、基板の色変化は RGB 値から求めた色相角度の変化量 ΔH で評価した。

Fig.1(b)に 3 nM の CRP を注入時の反射スペクトルのディップ波長の経時変化と、前後のセンサ基板の画像を示す。CRP の結合によって画像の色相角度は-0.66 度、反射スペクトルのディップ波長は 0.89nm 変化し、CRP を直接検出できることが分かった。発表では CRP の検出限界濃度および FBS を含む試料の測定結果についても報告する。

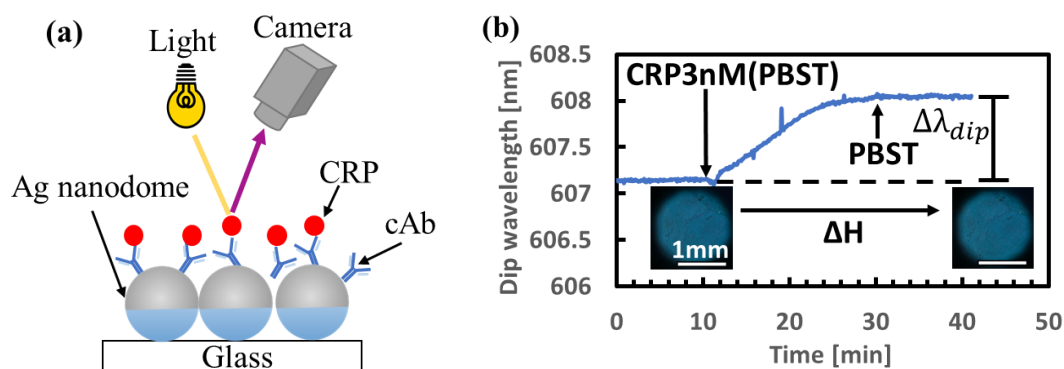


Fig.1 (a) Schematic drawing of the sensor surface. (b) The reflection images taken before and after the injection of CRP (3 nM) and the corresponding kinetics measurement.

[1] M. Toma, Y. Itakura, S. Namihara, K. Kajikawa, *Advanced Engineering Materials* **25**, 2200912 (2023).

[2] M.Toma, S.Namihara, K.Kajikawa, *Analytical Method* **15**, 2755-2760 (2023).

バイポーラ現象に基づく 非ファラディックインピーダンス免疫センサの開発

Development of Non-Faradic Impedance Immunosensor Based on Bipolar Phenomenon

長岡技科大院工, ○(DC) 棚木 有理沙, 高橋 青, 近藤 みずき, 桑原 敬司

Nagaoka Univ. Tech., ○Arisa Tochigi, Joh Takahashi, Mizuki Kondo, Takashi Kuwahara

E-mail: kuwataka@vos.nagaokaut.ac.jp

【緒言】 バイポーラ現象とは、電解質溶液中の導体に電界を印加すると、導体（バイポーラ電極、BPE）が分極する現象である。電界を印加する2本の駆動電極（DE）間の電流変化を測定することで、BPE表面のインピーダンス変化を非接触に取得可能となる。本研究ではバイポーラ現象を非ファラディック型インピーダンス測定に応用し、迅速かつ高感度な検出が可能なワイヤレス免疫センサの開発を目指している。我々はこれまでに非ファラディックインピーダンス測定によるBPE上のタンパク質分子の検出を報告した[1]。今回は、抗原抗体反応によりBPE表面に固定化したC反応性タンパク質（CRP）の検出を通じて本センシング法の有効性を検証した。

【実験】 BPEの修飾は次の手順で行った。まず、金電極（10 mm×10 mm）の表面を3-メルカプトプロピオン酸単分子膜で修飾し、続いてEDC/NHS溶液に浸漬すること末端のカルボキシ基を活性化した。この電極を抗体溶液に浸漬し、共有結合により抗体を固定化した。ブロッキング処理を行った後、CRP溶液に浸漬し、抗原抗体反応によりCRPを固定化した。このとき、固定化液のCRP濃度を0～10 µg/mLの間で変化させた。CRP固定化BPEを100 mM リン酸緩衝液（pH 7.0）中に浸し、BPEの直上に電気化学装置と接続したDEを配置した（Fig. 1A）。振幅0.1 V、DCバイアス0 V、周波数範囲8 MHz～1 Hzとして電気化学インピーダンス測定を行った。

【結果・考察】 周波数 10^4 Hz以上の高周波領域において、固定化液のCRP濃度の増加にともなってCRP固定化BPEのインピーダンスは増加した（Fig. 1B）。周波数 10^5 Hzにおけるインピーダンス変化率は、CRP濃度が10 µg/mLのとき最大5.6%を示した（Fig. 1C）。このインピーダンス変化は、CRPの結合により、BPE表面に形成された電気二重層の状態が変化したことによると考えられる。以上の結果から、本研究で構築したセンサを用いて、抗原抗体反応によりBPE上に固定化したCRPの定量が可能であることが示された。講演では、本センサの詳細な構成や周波数特性、測定条件（溶液組成、電極間距離など）の影響について議論する。

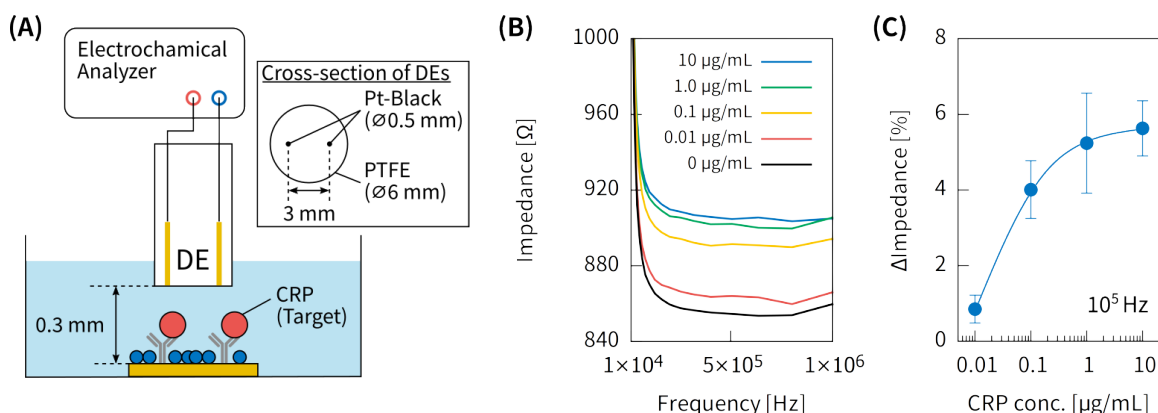


Fig. 1 Schematic illustration of measurement setup based on bipolar phenomenon (A). Influence of CRP concentration on impedance of the biosensing system (B), impedance change rate at 10^5 Hz of B (C).

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 23KJ1019 の助成を受けて行われたものです。

【参考文献】 [1] A. Tochigi, et al., *J. Technology and Education*, **29**, 23-27 (2022).

イオンイメージセンサによる植物体内イオン長期モニタリングの検証

Validation of Long-Term Monitoring of Ions in Plants Using Ion Image Sensors

豊橋技術科学大学, ○松下優介, 吉田 太一, 坂口直己,

高山 弘太郎, 崔 容俊, 高橋 一浩, 澤田 和明, 野田 俊彦

Toyohashi Univ. of Tech., ○Y. Matsushita, T. Yoshida, N. Sakaguchi

K. Takayama, Y.-J. Choi, K. Takahashi, K. Sawada, T. Noda

E-mail: matsushita.yusuke.tc@tut.jp

我々の研究グループでは、これまでに植物体内のイオンをリアルタイムで可視化する刺入型のイオンイメージセンサを開発し、トマトの茎内の H^+ 分布の可視化に成功している[1]。また、センサ動作時に必要な参照電極を改良するなど、測定系の見直し・再構築を行うことで、より長期的な植物体内計測の可能性を示した[2]。本研究では、この測定系を活用し、30 日間の栽培中植物に対する環境変化に伴うセンサ(pH)応答の関連性および長期使用によるセンサの耐久性・植物への影響など実用性について実証実験を基に考察した。

本研究では、画素ピッチ $23.55\ \mu m$ 、 32×128 の画素をアレイ化した刺入型 H^+ イオンイメージセンサを用いた。測定系を図 1 に示す。実栽培環境を模擬するため、被測定物にトマトの苗を使用し、光源装置を 0~8 時は消灯、8~24 時は点灯とした。水耕栽培用の酸性・アルカリ性 pH 調整剤を用いて灌水を行い pH 変化を誘導した。30 日間の連続計測の結果を図 2 に示す。矢印で灌水のタイミングを示しており、灌水液の違いによって異なるセンサの電位応答が確認できる。また、光源装置の点灯、消灯のタイミングでも電位の変動量に差が生じていることが読み取れる。最後に、測定前後のセンサの pH 感度を評価した結果(図 3)、測定前後で 8.4 %の感度低下は見られたが、動作不良もなくセンサの長期使用が可能であることを実証した。これより、長期栽培下でセンサ出力から体内状態を可視化することで、迅速な栽培条件へのフィードバックが期待される。

謝 辞：本研究の一部は 文科省 X-NICS JPJ011438, JST-OPERA JPMJOP1834, および JSPS 科研費 21H01390, 22K19177, 24K00944 の支援により遂行された。

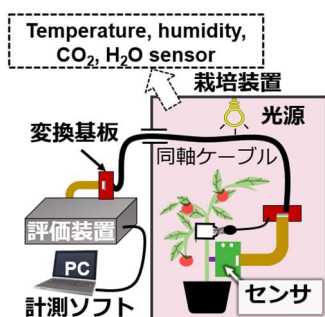


Fig.1 Measurement system

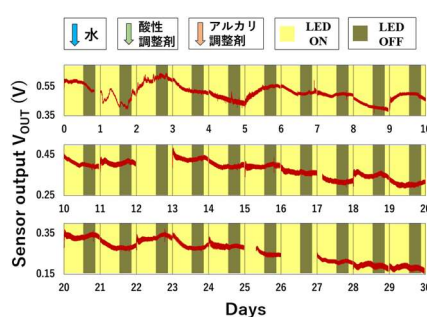


Fig.2 Continuous measurement data

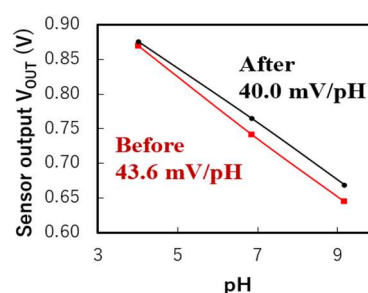


Fig.3 pH sensitivity

[1] K. Sembo et al., Transducers 2021 ,20-24 June 2021, B3-3C3.

[2] 吉田 他, 第 83 回 応用物理学会秋季学術講演会, 2022, 23p-A105-1

血流感染症向け迅速遺伝子検出技術の開発

Development of Gene-Based Rapid Test for Bloodstream Infection

清水沙彩¹, 柳川善光¹, 坂井友幸¹

Hitachi, Ltd.¹ E-mail: saaya.shimizu.un@hitachi.com

薬剤耐性菌による死者数は、2050年には世界で1,000万人/年に達すると推定され、世界的な問題となっている[1]。薬剤耐性菌蔓延の原因の一つは広域抗菌薬の多用である。血流感染症は血液中に細菌が侵入する重篤な感染症であり、発症から1時間以内の投薬が必要である。従来の細菌培養ベースの検査には2~3日を要するため、治療初期は経験に基づき広域抗菌薬を使わざるを得ない。血流感染症の細菌検査を1時間まで短縮できれば、広域抗菌薬の使用を低減できる。

我々は、Fig. 1に示す4段階からなる遺伝子ベースの迅速検査手法を考案した。実用化に向けて本手法をマイクロ流体デバイスに統合し、“sample-to-answer”なシステムとすることをめざしている。検査フローのうちDNA検出について、前段の反応効率・反応時間を想定し、 10^{10} コピーの標的DNAの5分以内の検出を目標としている。前報の原理検証では複数種のDNA検出用ビーズをマイクロ流路に充填したデバイス（ビーズアレイ[2]）を用い、反応時間3分で標的DNAを検出できることを示した[3]。一方、ビーズアレイを用いたDNA検出ではビーズ表面への標的DNAの非特異吸着が無視できず、検出感度が低下する恐れがあることが分かった。そこでビーズアレイに替わる迅速DNA検出

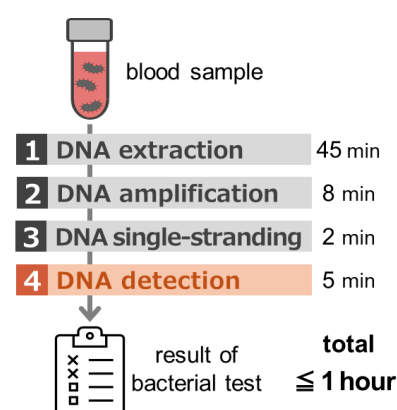


Fig. 1 Gene-based rapid test for bloodstream infection

手法として「流路型マイクロアレイ[4]」に着目した。流路型マイクロアレイはプローブをマイクロ流路底面に直接固定したデバイスであり、標的DNAの非特異吸着が低減すると期待される。また標的DNAは流路への送液による対流拡散によってプローブに到達するため、平面上と比べて結合反応が迅速に進行する。本発表では、マイクロ流体デバイスへの統合を指向し、流路型マイクロアレイの作製手法とDNA検出性能を検討した結果を報告する。

マイクロ流体デバイスの材質は、コストや加工性を考慮し樹脂を想定している。一方マイクロアレイは通常ガラス基板上で行われ、樹脂へのプローブ固定は一般的でない。そこでまず樹脂へのプローブ固定手法を比較検討し、コストや固定均一性に優れるUVリンキング法を採用した。固定反応時のDNA損傷とプローブ固定率の相反関係を明らかにし、信号を最大化する固定反応条件を見出した。本手法を流路型マイクロアレイの作製に適用し、DNA検出を検討した。その結果、非特異吸着は従来法のビーズアレイで $S/B=1.65$ であったのに対し、本手法では $S/B=1.04$ まで低減した。また 10^{10} コピーの標的DNAの検出を目標時間内の3分で達成した(Fig.2)。

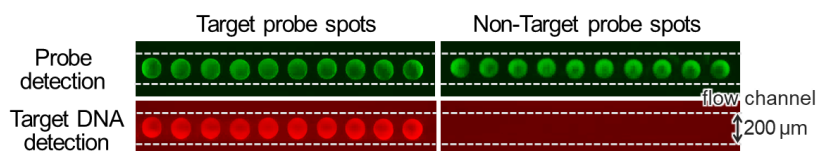


Fig. 2 Result of target DNA detection with microfluidic microarray

[1] JIMO' NEILL et al., Tackling Drug-resistant Infections Globally (2016)

[2] Y. Kohara, Anal. Chem., 75, 3079-308 (2003)

[3] 清水沙彩, 柳川善光, 今井亮, 坂井友幸「血流感染症向け迅速遺伝子検査デバイスの開発」

第84回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-P10-6 (2023)

[4] Lin Wang et al., Anal. Chem. Acta, 687, 1, 12-27 (2011)

CIGS 太陽電池による多点マイクロ LED プローブの駆動

Driving multi-point micro-LED probes using CIGS solar cells

豊技大¹, 産総研², ALLOS³

°大屋翔¹, 西永慈郎², 西川敦³, A. Loesing³, 関口寛人¹

¹Toyohashi Tech, ²AIST, ³ALLOS

°K. Oya¹, J. Nishinaga², A. Nishikawa³, A. Loesing³, H. Sekiguchi¹

E-mail: oya.kakeru.zy@tut.jp, sekiguchi@ee.tut.ac.jp

脳機能解明には神経細胞の活動と実験動物の行動における因果関係を理解することが重要である。複数の LED が集積された神経プローブを用いた光遺伝学的手法によって特定の神経細胞を空間的に選択された光で制御することで、より複雑な神経活動の調査の貢献が期待されている。一般的に光刺激ツールは細胞へ光を供給するために有線接続が必要不可欠である。しかし、ケーブルによって実験動物の自由行動や実験系のデザインに制限が生まれる。そこで赤外線(IR)を用いた光刺激/制御可能な無線デバイスとして、光電気変換素子の Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)太陽電池と LED プローブの一体化を提案する。CIGS 太陽電池は化合物薄膜太陽電池の一種であり、光吸収係数や変換効率が高く、シリコン太陽電池と比較して直列接続が容易なため小面積で高い電圧を出力することが可能である。本研究では、LED プローブと小面積 CIGS 太陽電池をそれぞれ作製・接続し、赤外線給電により多点マイクロ LED プローブの駆動を検討したので報告する。

まず発光波長 460 nm の InGaN 系 LED ウェハを加工することで、針型構造をもつ 50 μm 角のマイクロ LED を 6 個集積した LED プローブを作製した。プローブは針幅、厚さ、長さはそれぞれ 280 μm , 300 μm , 6 mm とした。Fig.1 に作製した LED プローブの発光写真および電流-光出力-電圧特性を示す。立ち上がり電圧が約 2.8 V の整流特性が得られ、青色の発光が観察された。電流値 400 μA で光遺伝学に要求される 10 mW/mm² の光出力が得られることを確かめた。

次に、Mo/SLG 基板上へ三段階法により CIGS 光吸収層を形成し、MgF₂/Al-doped ZnO/i-ZnO/CdS を堆積させ、CIGS 太陽電池を作製した。作製した CIGS 太陽電池の断面図を Fig.2(a)に示す。LED 駆動に必要な電圧を確保するために幅 1 mm のセルを 8 個直列接続するように設計した。Fig.2(b)に波長 940 nm の IR 照射により測定された幅 12 mm, 長さ 10 mm の CIGS 太陽電池の電流-電圧特性を示す。照射強度 45 mW/cm² において短絡電流 2.4 mA, 開放電圧 5.7 V の特性が得られ、LED 駆動に十分な特性であることが確認された。

最後に、LED プローブと CIGS 太陽電池を電氣的に接続し、赤外線給電によるマイクロ LED の駆動特性を評価した。動物実験に向けてデバイスの小型化が重要となるため、面積の異なる 2 つの CIGS 太陽電池(5×12 mm², 10×12 mm²)を用意した。Fig.3(b)に IR 照射強度と LED の光出力の関係を示す。IR 照射強度の増加に伴う LED 光出力の増加が確認され、いずれのサイズの CIGS 太陽電池でも光遺伝学的手法で要求される LED 光出力 10 mW/mm² を達成した。今後、本デバイスを用いた動物実験を実施し、生体応用の可能性について調査する予定である。

謝辞: 本研究の一部は、科研費(B)(23H01465), キヤノン財団, 大幸財団, 光科学技術研究振興財団, UBE 学術振興財団, および、旭硝子財団の援助を受けて行われた。

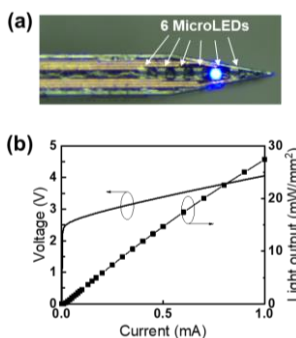


Fig.1 Fabricated MicroLED probe
(a) Emission image (b) I-L-V characteristics of MicroLED.

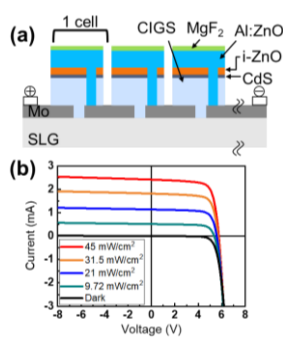


Fig.2 Fabricated 8-cell CIGS solar cell
(a) Cross-section image (b) I-V characteristics.

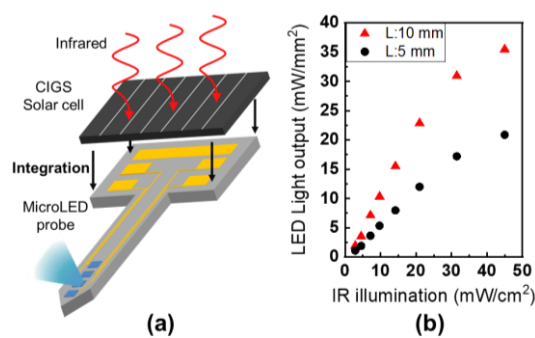


Fig.3 (a) Concept of hybrid integration of MicroLED probe and CIGS solar cells. (b) IR illumination and LED light output to CIGS solar cells of length 5, 10 mm.

CMOS においセンサの計測対象拡大を目指した 容量検出画素の設計と作製

Design and Fabrication of Capacitance Detection Pixel to expand measurement target of CMOS
odor sensors

豊橋技術科学大学 ○上條 友暉, 木村 安行, 野田 佳子, 赤井 大輔,
飛沢 健, 崔 容俊, 高橋 一浩, 澤田 和明, 野田 俊彦

Toyohashi University of Tech., °T. Kamijo, Y. Kimura, Y. Noda, D. Akai,

T. Hizawa, Y-J. Choi¹, K. Takahashi, K. Sawada, T. Noda

E-mail: kamijo.tomoki.lj@tut.jp

におい から得られる情報を産業や医療に応用するため, 生体機能を模擬したセンサシステムが研究開発されている. 我々の研究グループでは, 電位センサアレイ上に複数の におい 感応膜を塗分けた, CMOS 電位検出型においセンサの提案を行っており, これまでに複数ガスの判別を達成している^[1]. しかし, 感応膜の におい 応答は電位のみに限らず, 抵抗や容量などが複合的に変化することが分かっており, これまでに抵抗変化の検出を行う画素の作製に成功してきた^[2]. そこで本研究では, におい感応膜の容量変化を検出する画素を導入することで計測可能なパラメータを増やし, 新たな感応膜を利用可能とすることで, ガスやにおいの計測対象の拡大を目指した.

容量検出画素は電位や抵抗を検出する画素と同一のアレイに集積することで, 複合的に変化する感応膜応答を一括計測することを目指しており, 共通の配線や出力回路となるよう設計を行う必要がある. そこで画素回路は, 感応膜容量と出力回路容量による分圧を検出する構成とし (Fig. 1), 電位や抵抗の検出を行う画素と混載した 32×32 画素アレイの作製を行った(Fig. 2).

容量検出画素の回路特性を評価するために特性検証用画素を用いて, 容量変化に対する出力変化の評価を行った(Fig. 3). 特性検証用画素では感応膜容量の代わりに, 可変可能な MOS 容量を接続しており, MOS 容量に応じて出力電圧が変化することを確認した. 提案画素の正常動作が確認できたことから感応膜の容量変化も測定可能であることが示唆され, 多角的な情報の取得につながることで, におい判別や, 強度定量の性能向上が期待できる.

謝辞: 本研究の一部は, 文科省 X-NICS JPJ011438, JST OPERA JPMJOP1834 及び JSPS 科研費 21K18718 の支援により遂行されました.

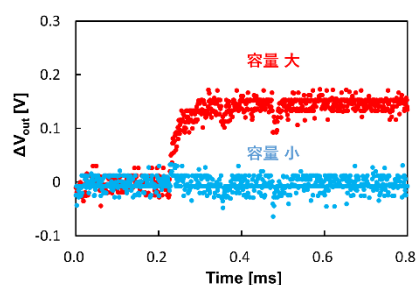
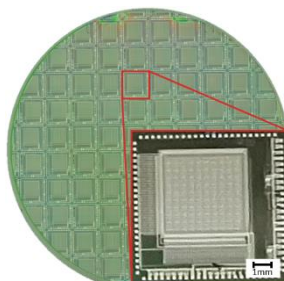
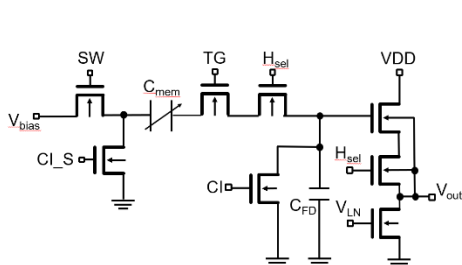


Fig.1. Capacitance Detection Pixel. Fig.2. Fabricated microchip. Fig.3 Capacitance change measurement.

[1] R. Wada, et al, IEEE SENSORS 2021, B1L-02, 2021

[2] 上條//野田 他, 複数種の画素を混載した画像出力型 CMOS においセンサの設計と製作, 18p-E102-12, 2023 年春季

IoT 端末上のイオンゲルセンサによるアセトン・アンモニアセンシング

Acetone and Ammonia Sensing by Ionic Gel Sensor on IoT Edge Node

慶大理工, °秦佳浩, 馬島翔, 椎木陽介, 石黒仁揮, 田中貴久

Keio Univ., °Jiahao Qin, Sho Majima, Yosuke Shiiki, Hiroki Ishikuro, Takahisa Tanaka

E-mail: yoshi2901082@keio.jp

ヒトが疾病を罹患することで、呼気に含まれるガスの種類や濃度が変化する。ただし、呼気中には数 100 種のガス分子が含まれており[1]、疾病のバイオマーカーとなるガスを検出するためには混合ガス中でのセンシングが必要である。容易に携帯可能な端末上でのセンシングが可能になれば、医療機関外でのユビキタスなヘルスケア実現につながると期待される。本研究では、複数電極とイオン液体からなる集積化ガスセンサを作製し、IoT 端末上に搭載することによって Bluetooth を使用したセンシングデータ伝送を行い、アセトン・アンモニアガスの検出を実施した。

本研究で採用した構造は、シリコン基板上に Cu、Ag、Pd、Cr、Pt、Au からなる 6 種の金属電極を抵抗加熱蒸着および RF スパッタにより成膜し、電極間をイオン液体[EMIM][BF₄]と PVDF-HFP からなるイオンゲルで架橋した。センサ電極と IoT 端末ボード間をワイヤボンディングし、ボードで AD 変換したデータをワイヤレスに伝送するシステムを構築した (Fig.1(a))。ガスセンシングではイオン液体に吸蔵されたガス分子がイオン液体/電極界面に与える電位差の変化を測定した。アンモニア 15 ppm およびアセトン 40 ppm を含む乾燥空気を 500 sccm で曝露しながら、6 種類の電極のうち 2 種類の電極の組み合わせを変更しつつ電位差を計測し、アンモニア及びアセトンに対して異なる電極がそれぞれ異なる応答を発現することを確認した。(Figs.1(b),(c))。ベンチトップ計測器とイオン液体からなる集積化ガスセンサを用いた水素・アンモニア・エタノール混合ガスの機械学習による識別は報告されているので[2]、混合ガスの組成複雑化や IoT 端末上でのガス識別についても当日議論する。

【謝辞】本研究は JST-PRESTO(JPMJPR20B5)、科研費(24K07527)の助成を受けて実施された。

[1] S. S. Shetty *et al.*, Materials Today: Proceedings **55**, 122 (2022). [2] T. Tanaka *et al.*, ACS Sensors **7**, 716 (2022).

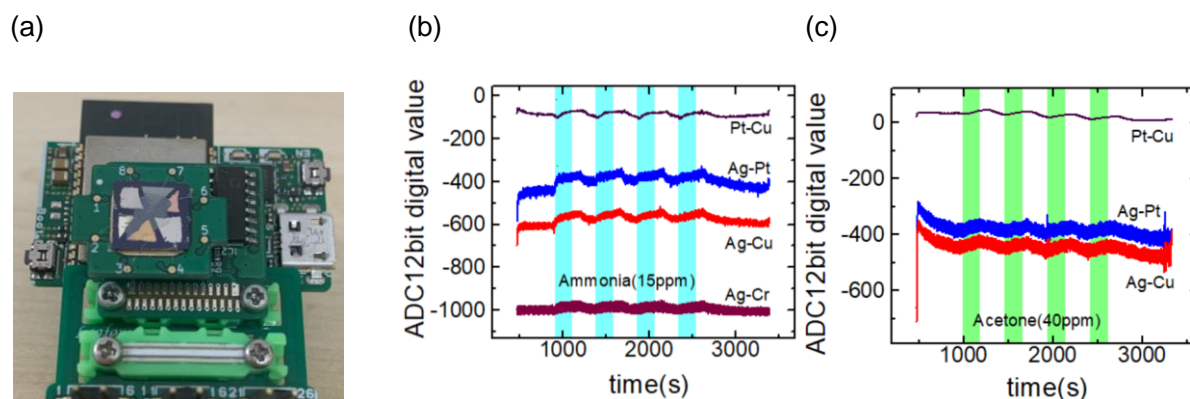


Fig.1(a) Photograph of the gas sensor on the IoT edge node. (b) Sensing result of NH₃. (c) Sensing result of Acetone.

イオン液体のインピーダンスを用いた高選択的ガスセンシング

Selective Gas Sensing by Ionic Liquid Impedance

慶大理工 ○(B)鍾 柯, 田中 貴久

Keio Univ., °Ke Zhong, Takahisa Tanaka

E-mail: augustsho@keio.jp

人間の呼気には 100 種類以上のガスが含まれており [1]、それらの成分の濃度変化を検出することで、病気の予兆検出が期待されている。しかし単一のガスセンサでは混合ガス中の成分を同時に検出することは困難である。本研究では、櫛歯電極上のイオン液体に着目し、様々な周波数におけるインピーダンスの変化によるアセトン/アンモニアの高選択的ガスセンシングを試みた。

本研究では、Cr/Au からなる櫛歯電極間にイオン液体[EMIM][Cl]を滴下した構造をガスセンサとして用いた (Fig. 1(a))。電極構造は、マスクレス露光装置を用いたフォトリソグラフィによるパターン形成、抵抗加熱による Cr を密着層として用いた Cr/Au 電極蒸着とリフトオフにより作製した。ガスセンシングでは、イオン液体に吸蔵されたガス分子がイオン液体/電極界面に到達した際に生じるインピーダンス変化を LCR メータで計測した。ppm オーダーのアンモニアまたはアセトンを含む乾燥空気をそれぞれ 500 sccm でセンサに曝露し、様々な測定周波数でインピーダンス変化の時系列データを計測した。

本研究では、RC 直列接続の等価回路を仮定して求めた抵抗成分の変化をセンサ応答とした (Fig. 1(b))。測定周波数 100Hz において抵抗がアンモニア曝露時に減少したが、アセトン曝露時は抵抗がほぼ変化しなかった。このことから、100Hz における抵抗の変化に注目することでアセトン存在時にアンモニアを選択的に検出できるということが明らかになった。

本構造ではガスによって抵抗成分の増減が逆転する周波数が異なる。また、容量成分も異なる応答を示す。アンモニア・アセトン以外のガスにおける選択的検出や容量成分の活用については当日議論する。

【謝辞】本研究は JST-PRESTO(JPMJPR20B5)、科研費(24K07527)の助成を受けて実施された。

[1] W. Filipiak *et al.*, J. Breath Res. **6**, 036008 (2012).

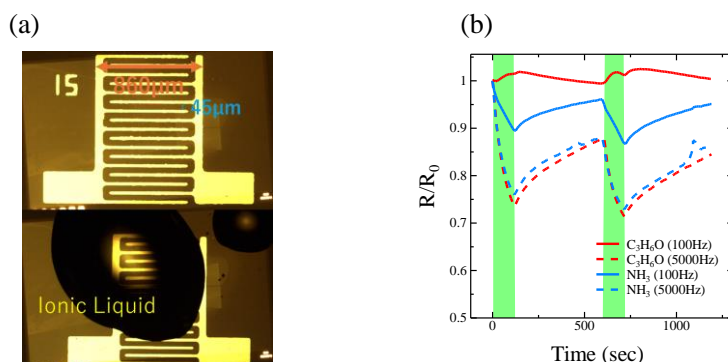


Fig.1 (a) Photograph of the gas sensor. (b) Comparison of R/R_0 in different frequencies and gases. Initial resistance R_0 is resistance R at 0 second. In the light green regions, the sensor was exposed to dry air containing 15 ppm of target gas.

Hydrophobic Filters Based on PDMS and Zeolite Hybrid Membrane for Pre-separation of Gas Detection

Univ. of Tokyo, Chuanlai Zang, Hiroyasu Yamahara, Hitoshi Tabata

E-mail: zang@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

Semiconductor metal oxides are widely used in gas detection due to their sensitivity, but their performance is often hindered by issues of selectivity and humidity endurance. Metal oxide gas sensors detect gases through redox reactions between adsorbed oxygen ions and target gases on the oxide surface. This mechanism, however, generally lacks significant selectivity among different gases and is highly susceptible to humidity due to the hydrophilic nature of most oxide semiconductor surfaces. Adsorbed water molecules can occupy oxygen vacancies and form hydroxyl groups, reducing the number of active sites and thereby decreasing sensor performance. Two primary solutions have been proposed to address these challenges. The first involves doping the oxide semiconductors with high affinity for moisture like Rh, NiO, and CuO, which absorb moisture and prevent it from affecting sensor functionality. However this method usually has limitations. The second solution is to apply hydrophobic coatings to the sensors. Superhydrophobic polydimethylsiloxane (PDMS) coatings, applied via spin coating, significantly enhance the water resistance of the sensors. PDMS forms a protective layer that prevents humidity from impacting the sensor's performance.

In this study, the single nanowire gas sensor array was fabricated by electron beam lithography. Then, the PDMS and zeolites hybrid hydrophobic filter was spin-coating over the gas sensor array, as shown in Figure 1b. Due to their porous structure, the individual use of zeolites leads to easy adsorption of water vapor. On the other hand, PDMS coatings, while providing excellent moisture resistance, can impede the penetration of gases to the sensing material. Our experimental results indicate that mixed coatings of PDMS and zeolites effectively improve humidity resistance while allowing selective gas filtration through the zeolite pores. The PDMS layer also provides stability, enhancing the reliability of oxide gas sensors over prolonged use. The thickness effect of the hybrid membrane and pore size filter performance was studied quantitatively. The simple combination of PDMS and porous materials as a coating method can be broadly applied to oxide gas sensors to improve their humidity resistance.

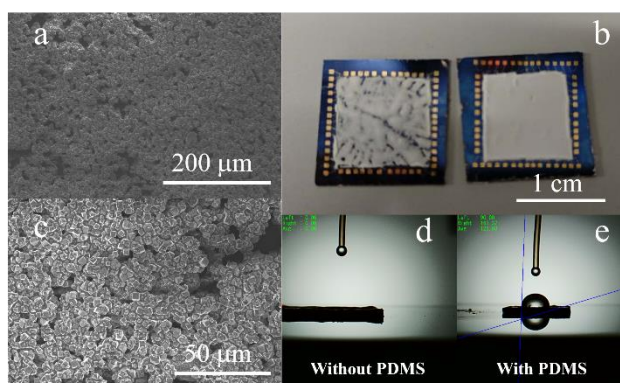


Figure 1. (a) (c) SEM images of PDMS and zeolite hybrid membrane (b) Photo image of fabricated gas sensor array and hybrid membrane. Contact angle for membrane without PDMS (c) with PDMS (d).

Reference: Zhang L T, et al. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(28): 15320-15340.

Rana S M S, et al. *Nano Energy*, 2022, 104: 107931.

Acknowledgment: This research was supported by Institute for AI and Beyond for the University of Tokyo, JST, CREST Grant Number JPMJCR22O2, Japan, AMED under Grant Number JP22zf0127006, JSPS KAKENHI Grant Number JP20H05651, JP22K18804, JP23H04099.

高感度ガスセンサに向けた ZnO/ZIF-8 ハイブリッド構造

ZnO/ZIF-8 Hybrid Structure for Hight Sensitivity Gas Sensor

東大院工¹, [○](M2) 釜瀬聡¹, Zang Chuanlai, Ramaraj Sankar Ganesh, 山原弘靖, 田畑仁

Univ. of Tokyo¹, [○]Akira Kamase¹, Zang Chuanlai, Ramaraj Sankar Ganesh, Hiroyasu Yamahara,

Hitoshi Tabata

E-mail: kamase@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

人体からは様々な揮発性有機化合物(VOCs)が放出され、健康状態によってVOCs 濃度が変化することが知られている。近年、呼気、皮膚ガス、血液、尿のVOCsによる病気診断・体調モニタリングに注目が集まっている。中でも皮膚ガスは採取が容易で、非侵襲的かつ能動的動作が不要であり、経時変化のモニタリングが行える利点がある。しかし、皮膚ガスは呼気ガスの1000分の1ほどの低濃度(ppbレベル)しかなく、皮膚ガスの計測には超高感度なガスセンサが不可欠である。酸化物半導体ナノ構造を用いた抵抗変化型ガスセンサの研究は高感度・小型化・低価格の観点から広く行われているが、近年、ゼオライトや金属有機構造体(MOF)の多孔質材料とのハイブリッド構造によるセンサ感度やガス選択性の改善が報告されている¹。本研究では酸化物半導体ZnOナノ構造表面にzeolite imidazolate frameworks-8 (ZIF-8)を自己整合成長させたZnO/ZIF-8ハイブリッド構造ガスセンサを開発し、ZIF-8によるセンサ感度の向上を目的としている。

メタルマスクを用いたパルスレーザ堆積法(PLD法)によりSiO₂(1μm)/Si基板上に100 μm幅・1 mm長のZnO薄膜マイクロ構造を作製した。その後、0.4 gのジメチルイミダゾールを溶解した12 mLのDMF/H₂O混合液中で、80°C、1時間マイクロ波加熱することによりZnO薄膜のマイクロパターン上に結晶成長したZnO/ZIF-8を得た²。Figure 1の反応前後のSEM画像に示すように、反応後に表面状態が変化し、ZIF-8の立方晶結晶構造を反映した多面体構造が観察された。反応前後でZnO/ZIF-8構造の膜厚は20 nm から120~150 nmの5~6倍に増加した。ZnO粉末に同様の手順を行ったZIF-8/ZnO粉末のXRD(Fig.(c))より、ZIF-8固有のピークが確認できた。また、ZnOとZIF-8/ZnOのガスセンサ感度比較のため、100 ppmアセトンガスに対する抵抗変化を計測したところ、ZnOはRa/Rg=1.6に対してZIF-8/ZnOはRa/Rg=3.0であり、ZnO/ZIF-8ハイブリッド構造による感度の向上が確認できた。

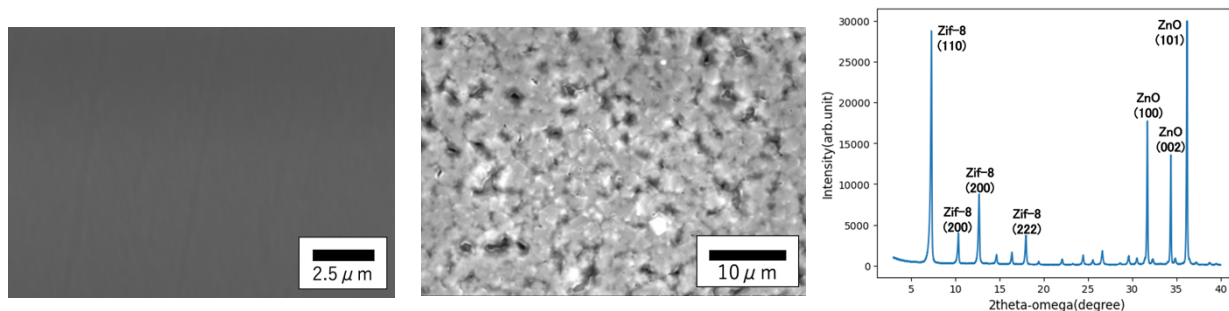


Fig.1 SEM Image of ZnO/ZIF-8 surface (a) before and (b) after microwave heating, (c) ZIF-8/ZnO powder XRD

謝辞 This research was supported by Institute for AI and Beyond for the University of Tokyo, JST, CREST Grant Number JPMJCR22O2, Japan, AMED under Grant Number JP22zf0127006, JSPS KAKENHI Grant Number JP20H05651, JP22K18804, JP23H04099.

References: 1. Bo Huang et al, J. Electrochem. Soc. 169, 047508 (2022)., 2. Kira Khaletskaya et al. Adv. Funct.Mater.2014, 24, 4804–4811.

マグノニックガスセンサに向けたスピネルフェライトにおける ガス吸着と電子スピン共鳴に関する研究

Study on gas adsorption and ESR correlation in spinel ferrite for magnonic gas sensor

東大院工¹, [○](M)佐久間 尊通¹, 山原 弘靖¹, 田畑 仁¹

Univ of Tokyo¹, [○](M)Takamichi Sakuma¹, Hiroyasu Yamahara¹, Hitoshi Tabata¹

E-mail: sakuma@bioxide.t.u-tokyo.ac.jp

現代社会においてガスセンサは、環境保全を目的とした大気中の有害ガス検出や火災報知機など我々の居住環境を支えるものから、医療診断などの医療分野に至るまで様々な分野で利用されている。ガスセンサ分野では電気特性を利用した半導体式ガスセンサが主流であるが、近年では磁気式ガスセンサが電気接点を必要としないことから火災による爆発の危険性が低くなる等のメリットがあることで研究されている[1]。本報告ではその中でも微弱な磁場変化を高感度に測定することが出来るスピン波を利用したマグノニックガスセンサ[2]に注目し、マグノニックガスセンサのメカニズム解明のために、スピネルフェライト酸化物粒子へのガス吸着前後の磁気共鳴特性の変化を測定した。

試料として、先行研究[2]でガス感応層として用いられていたスピネルフェライトの CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 と、先行研究では用いられていない Fe_3O_4 (粒径約100nm)の粉末を使用し、また対象ガスとしてエタノールとガスバッグを用いて1ppm, 10ppm, 100ppmの濃度のエタノールガスを調整した。セプタム付きのバイアル瓶中に各粉末を封入し各濃度のガスを注入した後、各ガス雰囲気下において10分間のガス吸着を行い、ESR(電子スピン共鳴)装置において測定を行った。Fig.1にグラム当たりに変換した各粒子の信号強度変化および共鳴磁場変化の濃度依存性を示す。今回用いたエタノールガスのような還元性ガスとスピネルフェライトが起こす相互作用として、(1)スピネルフェライト中の酸素が欠乏することによるラジカルの増加[3]、(2)スピネルフェライト中の金属カチオンの還元反応によるイオン価数変化[2]、の二つが考えられる。Fig.1(a)の縦軸は不対電子スピンの強度に対応するが、いずれの材料も10ppmまで強度が大きく減少しており、強度増加に影響を与える(1)に比べて不対電子スピンを減らし強度減少に影響を与える(2)の寄与が大きいことが予想される。10ppmから100ppmで大きな変化がないのはナノ粒子表面に対するガスの飽和であることが推測される。また、Fig.1(b)は共鳴磁場変化を示しているが、ほとんど変化が見られていない CuFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 に対して Fe_3O_4 は1ppm, 10ppmの低濃度で10mT以上の大きな変化を見せており、ガス感応層に用いる磁性材料として期待できることが予想される。

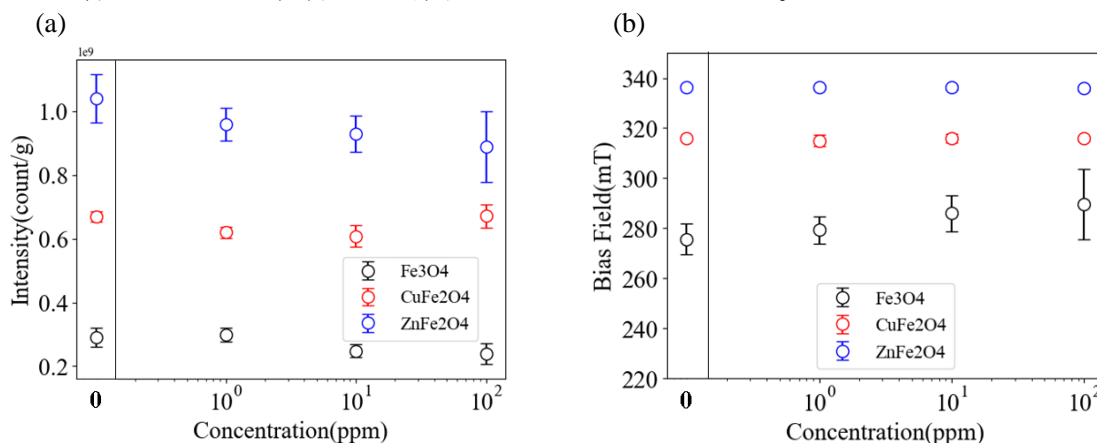


Fig.1 Concentration dependence of ESR signals: (a) intensity and (b) bias field for magnetic nanoparticles
謝辞 This research was supported by Institute for AI and Beyond for the University of Tokyo, JST, CREST Grant Number JPMJCR22O2, Japan, AMED under Grant Number JP22zf0127006, JSPS KAKENHI Grant Number JP20H05651, JP22K18804, JP23H04099.

参考文献 [1] Shinde, P. V et al., *Nan. Adv.* 3, 1551–1568 (2021). [2] Matatagui, D et al., *Sens. Act. B: Chem* 240, 497–502 (2017). [3] Punnoose, A et al, *Nanotech.* 18,165502 (2007).

12 有機分子・バイオエレクトロニクス | 一般セッション(ポスター講演): 12.7 医用工学・バイオチップ

[20a-P04-1~10] 12.7 医用工学・バイオチップ

[20a-P04-1]

レーザーマイクロダイセクションによるマイクロパターン培養神経回路への局所損傷

○渡邊 啓太^{1,2}、山本 英明^{1,2,3}、室田 白馬^{1,2}、住 拓磨³、佐藤 茂雄^{1,2}、平野 愛弓^{1,2,3} (1.東北大通研、2.東北大院工、3.東北大AIMR)

[20a-P04-2]

3D構造のサブストレイト上における心筋繊維芽細胞ダイナミクス

○(B)岩間 友音¹、榎原 宙歩¹、長井 新¹、守山 裕大^{1,2}、三井 敏之¹ (1.青学大理工、2.JST さきがけ)

[20a-P04-3]

Real-Time Feedback 機構を用いた機械刺激による心筋細胞集合体のペースメーカーの生成

○水谷 ありさ¹、金指 響太郎¹、佐々木 亜優¹、守山 裕大^{1,2}、三井 敏之¹ (1.青学大理工、2.JSTさきがけ)

[20a-P04-4]

高分子超薄膜と金属電極間の強靱なインターフェイスのための電極形状の検討

○佐藤 峻¹、小此木 葵衣²、藤田 創²、藤枝 俊宣²、岩瀬 英治³ (1.産総研SSRC、2.東工大生命理工、3.早大理工)

[20a-P04-5]

微小電極を用いたEISによる細胞スフェロイドの電気特性評価に関する研究

吉田 祐介¹、杉本 一晟¹、吉川 賢一¹、氷室 貴大²、○齋藤 洋司¹ (1.成蹊大院理工、2.呉高専)

[20a-P04-6]

インフルエンザバイオセンサー開発のための糖鎖分子の各種ウイルスに対する反応性

○日夏 雅子¹、峯田 雅大¹、平松 宏明¹、林 京子¹、河原 敏男¹、中北 慎一²、渡邊 洋平³、小野 堯生⁴、金井 康⁵、松本 和彦⁴ (1.中部大、2.香川大、3.京都府医大、4.大阪大、5.東北大)

[20a-P04-7]

広い測定濃度領域を有するメラトニンバイオセンサの開発

○大屋 雛子¹、柴田 恭幸¹、呉 海云¹、遠藤 英明¹、大貫 等¹ (1.東京海洋大)

[20a-P04-8]

ナノボウル光濃縮基板と分子修飾マイクロ粒子を用いたDNA選択検出

○長谷川 龍馬^{1,2,3}、豊内 秀一^{1,2}、叶田 雅俊^{1,2,3}、林 康太^{1,2,3}、田村 守^{2,4}、床波 志保^{2,3}、飯田 琢也^{1,2} (1.大阪公立大院理、2.大阪公立大LAC-SYS研、3.大阪公立大院工、4.大阪大院基礎工)

[20a-P04-9]

マイクロLEDプローブを用いた光薬理学操作の検証

○守屋 和輝¹、大川 宜昭²、岡田 章吾¹、斎藤 喜人²、大屋 翔¹、西川 敦³、Loesing Alexander³、関口 寛人¹ (1.豊技大、2.獨協医大、3.ALLOS)

[20a-P04-10]

血流感染症検査向け迅速サーマルサイクル技術の開発

○柳川 善光¹、清水 沙彩¹、坂井 友幸¹ (1.日立製作所)

レーザーマイクロダイセクションによるマイクロパターン培養神経回路への局所損傷

Localized lesion of micropatterned neuronal networks via laser microdissection

東北大通研¹, 東北大院工², 東北大 AIMR³

○ 渡邊 啓太^{1,2}, 山本 英明¹⁻³, 室田 白馬^{1,2}, 住 拓磨³, 佐藤 茂雄^{1,2}, 平野 愛弓¹⁻³

RIEC¹, Grad. Sch. Eng.², AIMR³, Tohoku Univ.

○ K. Watanabe^{1,2}, H. Yamamoto¹⁻³, H. Murota^{1,2}, T. Sumi³, S. Sato^{1,2}, A. Hirano-Iwata¹⁻³

E-mail: watanabe.keita.q6@dc.tohoku.ac.jp

【背景・目的】 脳卒中や外傷性脳損傷により神経組織が大きく損傷を受けると、その脳領域の機能はしばしば不可逆的に失われ、認知機能や運動機能に重大な障害を及ぼす。一方で、小規模な損傷の場合には、回路網が可塑的に変化し、損傷を受けた機能がある程度修復することも知られている。例えば、マカクザルを使った *in vivo* 研究では損傷を受けた部分が担っていた機能を補うため、脳の他の部分が活性化し、運動機能が回復することが示されている (Murata et al, J Neurosci 2015). しかし、生物脳の規模と複雑さが、損傷と回復の神経メカニズムを詳細に調べることを難しくしている。培養神経回路を用いる *in vitro* 研究はこの問題を解決する有効な手段であるが (Teller et al., eNeuro, 2020), 均質なガラス基板上では細胞同士がランダムに接続するため、回路構造と機能回復の関係性を系統的に調べるのが難しいという課題が残されていた。そこで本研究では、哺乳類大脳皮質で見られるようなモジュール性結合を再現したマイクロパターン培養神経回路の所望の箇所に対してレーザーで局所的な損傷を与えるための実験系を構築し、損傷が神経回路の自発活動に及ぼす影響を解析したので、その結果を報告する。

【実験方法】 ポリジメチルシロキサン製のマイクロ流路をレプリカモルディング法により作製した (Yamamoto et al, Sci Adv 2023). マイクロ流路は 100 μm 四方の正方形 16 個が互いに接続された階層型モジュール構造パターンに設計した [図 1(a)]. このデバイス上に胎生 18 日ラット大脳皮質から採取した神経細胞を播種し、培養 10 日目に UV ナノ秒パルスレーザーを用いてモジュール間を結ぶ神経突起を切断した。損傷前後で自発的神経活動は Ca イメージング法を用いて計測した。

【結果と考察】 モジュール間を結ぶ神経突起にレーザを平均パワー 0.03 mW で 0.2 秒間照射し、損傷前後で形態を比較したところ、レーザーの照射部が局所的に切断されることが分かった [図 1(b)].

損傷箇所近傍のモジュール内の細胞の神経自発活動の頻度は損傷後に低下したが、活動は失われなかったため、近傍にある細胞を死滅させることなく神経突起を切断できたと考えられる。発表では、切断箇所が神経回路の活動

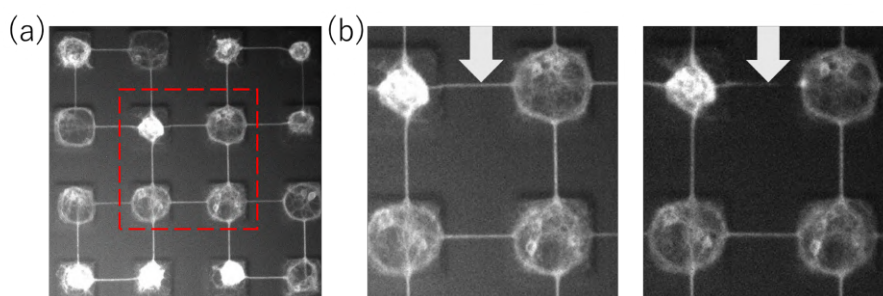


図 1: (a) モジュール構造型培養神経回路. (b) 赤枠部分の拡大図. 損傷前(左)と直後(右)の画像を示す.

パターンに及ぼす影響などについても報告する予定である。

本稿の内容の一部は、学術変革領域研究 (A) 「脳神経マルチセルラバイオ計算の理解とバイオ超越への挑戦」、科研費、JST-CREST、東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究の成果に基づくものです。

3D 構造のサブストレイト上における心筋繊維芽細胞ダイナミクス

Dynamics of cardiac fibroblasts on a 3D substrate

青学大理工¹, JST さきがけ² ○(B)岩間 友音¹, (M1)桑原 宙歩¹, (M2)長井 新¹,
守山 裕大^{1,2},三井 敏之¹

Aogaku Univ.¹, PRESTO, JST², °Tomone Iwama¹, Hiromu Kuwabara¹, Arata Nagai¹,

Yuuta Moriyama^{1,2}, Toshiyuki Mitsui¹,

E-mail: mitsui@phys.aoyama.ac.jp

近年、培養のマテリアルの多様化により、再生医療をゴールとした三次元構造のサブストレイト上での培養が盛んに行われている。これらの構造には、著しく発展を遂げた半導体プロセスの微細加工が応用されている。このマイクロスケールの構造は、基礎研究にも応用されている。例えば、*in vivo* において線形の形状を形成することで、特徴的な活動電位の伝搬を行う神経細胞を、*in vitro* において一次元の型を用いて同等の細胞集合体を形成し、細胞集団の自己組織化を促したり、神経細胞の集合体を細胞短軸程度の流路の中で培養して、狭い流路の中を走化させたりなど、二次元平面上の培養よりも *in vivo* に近い系として実験を行うことができる。そこで本研究では、創傷治療を担い走化性に優れた細胞である線維芽細胞を用いて、三次元構造での細胞ダイナミクスを物理的に解析する。

三次元培養系は、フィルムレジストを用いたフォトリソグラフィーにより、ガラス基板上に鋳型を作製し、そのパターン転写として PDMS を用いた。深さ 45 μm の長方形の溝を構築し、幅は 50 から 200 μm とした。これらの溝内に線維芽細胞を封じ込めて培養し、一定時間後に封じ込めのカバーを取り外して、その後のダイナミクスを観察した。実験には、受精七日後のニワトリ胚から心臓を摘出し、心臓由来の線維芽細胞をもちいた。実験の様子をいかに示す (Fig. 1.)。

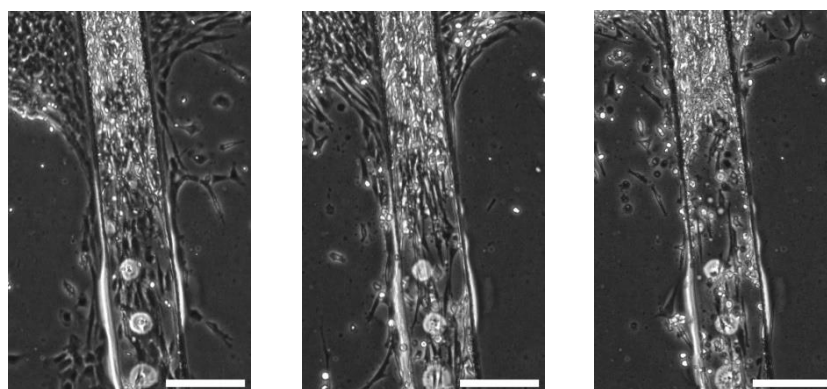


Fig. 1. Aggregation of Fibroblasts in Grooves. Scale bar, 200 μm

Real-Time Feedback 機構を用いた機械刺激による心筋細胞集合体の ペースメーカーの生成

Generation of pacemakers in cardiomyocyte aggregates by mechanical stimulation using a Real-Time Feedback control

青学大理工¹, JST さきがけ² ○(B)水谷 ありさ¹, (M1)金指 響太郎¹, 佐々木 亜優¹,
守山 裕大^{1,2}, 三井 敏之¹

Aogaku Univ.¹, PRESTO, JST², °Arisa Mizutani¹, Kyotaro Kanazashi¹, Ayu Sasaki¹,
Yuuta Moriyama^{1,2}, Toshiyuki Mitsui¹

E-mail: mitsui@phys.aoyama.ac.jp

心臓のペースメーカー組織は心室や心房の収縮を調整する重要な役割を果たしている。通常、洞房結節が主要なペースメーカーとして働くが、ほかの部位も代替のペースメーカーになりうるということが知られている。しかし、細胞単位においてペースメーカーを決定する条件は完全には解明されていない。そこで我々は心筋細胞特有の自律拍動をリアルタイムで観測し、刺激のタイミングの位相制御を可能とするフィードバック機構(Fig. 1)を構築し、自律拍動を模した刺激を、位相をずらして行うことにより心筋細胞集合体にペースメーカーの生成を試みた。また、局所的に刺激を行うため物理的刺激を用いた。

本実験では 5 日目のニワトリ胚を使用した。取り出した心臓を単離し、コラーゲンパターンを線形に施した PDMS 上に播種することによって、一次元の心筋細胞集合体を作成した(Fig. 2)。刺激実験は 37 °C、CO₂ 濃度 5%に設定されたインキュベーター内で行った。電解研磨した tungsten の probe を使用し、バイモルフ型のピエゾ素子を用いて刺激を与えた(Fig. 1)。また、ピエゾ素子に与える電圧を調整し、実際の拍動の収縮と弛緩を模した。リアルタイムで取り込む画像のシークエンスから拍動のタイミングを検出し、揺らぎ制御のために 3 回の拍動間隔の平均から次の拍動のタイミングを予測した。刺激のタイミング(Fig. 3 赤い矢印)を拍動の直前、拍動と拍動の間（逆位相）とした。

直前刺激による拍動間隔の変化の例を Fig. 3 に示す。刺激により、刺激箇所のペースメーカー化が観測された。本発表では、このペースメーカーの変化と、刺激のパラメータについて報告する。

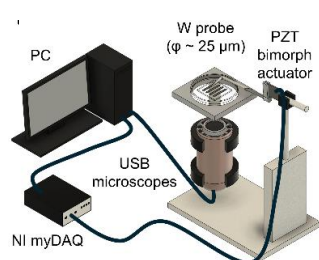


Fig. 1. Stimulation device.

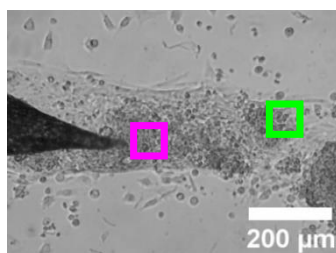


Fig. 2. Linear cell aggregate and stimulus probe.



Fig. 3. Beat waveform during stimulation at $-\pi/4$.

高分子超薄膜と金属電極間の強靱なインターフェイスのための電極形状の検討

Electrode Shape Optimization for Robust Interface between Ultra Thin Film and Metal Electrode

産総研 SSRC¹, 東工大生命理工², 早稲田大学³

○佐藤 峻¹, 小此木 葵衣², 藤田 創², 藤枝 俊宜², 岩瀬 英治³

SSRC AIST¹, Sch. Life Sci. and Tech. Tokyo Tech.², Fac. Sci. and Eng. Waseda Univ.³

○Takashi Sato¹, Aoi Okonogi², Hajime Fujita², Toshinori Fujie², Eiji Iwase³

E-mail: machotakashi-satou@aist.go.jp

1. 序論

近年、人や植物に貼付してセンシングするフレキシブル電子デバイスにおいて、厚さ数十 nm〜数 μm の高分子超薄膜であるナノシートは優れた柔軟性や密着性を有する^[1]。しかしながら、ナノシート電子デバイスの外部接続用電極に引張荷重がかかると、電極周辺のナノシートが剛性差によって破断するため、コネクタ部の引張耐性が重要となる^[2]。そこで本研究では、電極形状が電極周辺の引張耐性に及ぼす影響を調査し、高引張耐性の電極形状を検討した。

2. 実験方法

Fig. 1 にナノシート電子デバイスのコネクタ部の概念図を示す。Fig. 2 に引張試験用サンプルの概念図および光学画像を示す。薄膜銅電極 (Toray) がスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体 (SBS) ナノシート (Sigma-Aldrich) によってガラス基板に貼付されている。電極の幅は 10 mm で、厚さは銅層 8 μm・ポリイミド層 25 μm であった。ナノシートは厚さ 1.5 μm であった。形状保持のため電極外周と中央の梁を除いた領域に、引張と垂直方向に複数の穴を設け、引張方向穴数 n_{hole} に対する破断荷重の変化を計測した。

3. 結果・考察

Fig. 3 に電極の引張方向穴数 n_{hole} に対するナノシートの破断荷重を示す。 n_{hole} を 0 から 12 まで増加させると破断荷重は 0.4 N から 3.0 N へ単調増加した。これは穴へのナノシートの入り込みで電極周長が増加し (Fig.3 挿入図)、応力が低減したためと考えられる。一方、 n_{hole} を 12 から 20 まで増加させると破断荷重は減少し、0.4 N 程度に収束した。これは、穴数の増加によりナノシートが穴に入りこまなくなったためと考えられる。以上より、ナノシートが穴に入り込む範囲で最大数の穴を設けることで最高引張耐性が得られることが明らかとなった。

4. 結論

本研究では、ナノシート電子デバイスの強靱化のため、電極形状の検討を行った。電極周長増加とナノシート貼付のトレードオフを見出し、ナノシートが貼付する範囲で電極周長を最大化することで最高引張耐性が得られることを明らかにした。

謝辞 本研究は JST ACT-X (JPMJAX21K6) の支援で実施した。

参考文献

[1] A. Zucca *et al.*, *J. Mater. Chem.*, vol. 3, no. 25, pp. 6539–6548, 2015.
[2] 佐藤峻他, 日本機械学会 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 8P2-PN-61, 2023

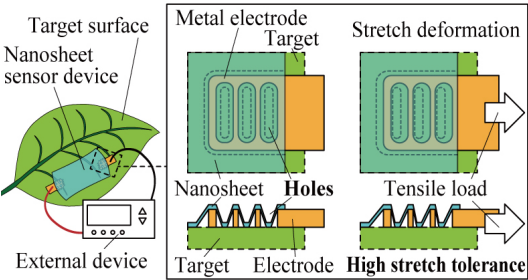


Fig. 1 Schematics of electrode shape for robust interface between metal electrode and nanosheet.

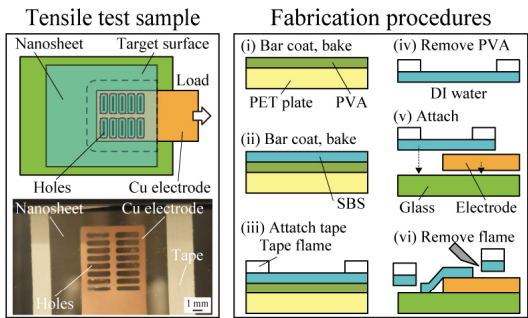


Fig. 2 Schematics and optical images of samples.

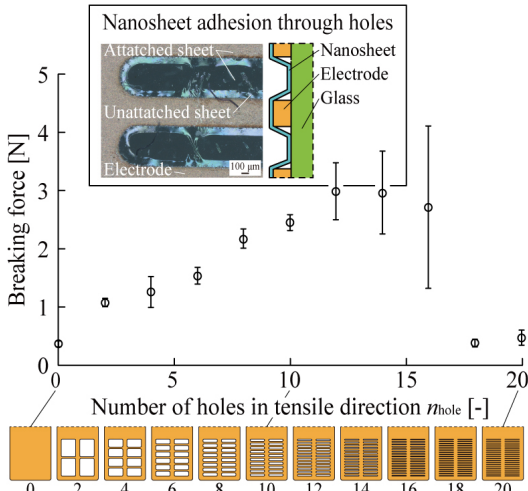


Fig. 3 Relationship between number of holes in tensile direction and breaking force ($N=6$).

微小電極を用いた EIS による細胞スフェロイドの電気特性評価に関する研究

A study on electrical characterization of cell spheroids by EIS using microelectrodes

成蹊大理工¹, 呉高専² 吉田祐介¹, 杉本一晟¹, 吉川賢一¹, 氷室貴大², 齋藤洋司¹

Seikei Univ.¹, Kure Technical Col.²

°Yusuke Yoshida¹, Issei Sugimoto¹, Kenichi Yoshikawa¹, Takahiro Himuro², Yoji Saito¹

E-mail: yoji@st.seikei.ac.jp

1.序論 我々は細胞スフェロイドに対し、電気インピーダンス分光法 (EIS) を用いて組織化した細胞の状態推定を試みた。生体組織の非侵襲的な状態推定が可能となれば、創薬研究における薬効評価に応用できるなど、医学的指標になると考えられる。これまでは、正常細胞とがん細胞の抵抗値について言及してきたが^[1]、今回は特に容量成分に着目した調査を行った。正常細胞である HEK293T (ヒト胎児腎細胞) とがん細胞の HepG2 (ヒト肝がん)・DLD-1 (ヒト結腸腺がん) の各種細胞のインピーダンス計測を実施し、各成分について考察を行った。また、サイズの異なるスフェロイドの電気特性を評価した。

2.実験方法 ガラス基板に Al 製薄膜電極をパターンニングした。その後、PDMS 製細胞滴下用カバーを形成し、Fig.1 のように電極の細胞滴下部に PDMS 貫通穴が重なるよう接着させた。また、拡大図は細胞滴下部の電極パターンである。任意の正方形電極及び長方形電極の間に交流電圧を印加することで、インピーダンスの計測を行った。

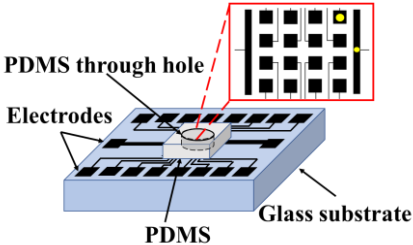


Fig.1 Over view of a measurement device

スフェロイドは Fig.2 に示す生体組織の等価回路で表現できるため^[2]、計測結果から複素インピ

ーダンスプロットを作製し、フィッティングを行うことで細胞内液抵抗 R_c ・細胞外液抵抗 R_e ・細胞膜容量 C_m を推定した。

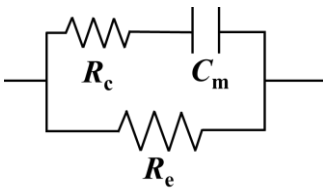


Fig.2 Equivalent circuit of a spheroid

3.実験結果・結論 HEK293T・HepG2・DLD-1 の各スフェロイドの R_c 値は、順に 18 k Ω 、27 k Ω 、30 k Ω と、がん細胞の方が高い値を示した。これは、がん細胞は接着力が強いために細胞間隙の縮小が起き、スフェロイドの細胞密度が高くなるためと考えた。 C_m 値を比較すると、2.4 pF、3.8 pF、4.7 pF と、がん細胞の方が高い傾向を示した。これは、がん細胞の細胞膜の異型性により、表面積が正常細胞より大きくなるためと考えた。また、HEK293T の各成分をサイズ比較すると、スフェロイド直径と、 R_c 値及び C_m 値には相関関係が見られた。細胞数が増加するに伴い R_c 値は増大し、スフェロイドの表面積が大きくなることで C_m 値が増加したと考えられる。以上より、各成分の値から生体組織の状態推定が可能と示唆された。

[1] 吉田祐介、他、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、20p-P10-4 (2023)

[2] C. Brosseau, et al. “Resistor–capacitor modeling of the cell membrane: A multiphysics analysis”, J. Appl. Phys. 129 (2020)

インフルエンザバイオセンサー開発のための糖鎖分子の 各種ウイルスに対する反応性

Binding capability of the sugar chain to several viruses for the development of influenza biosensors

中部大¹、香川大²、京都府医大³、大阪大⁴、東北大⁵

○日夏雅子¹、峯田雅大¹、平松宏明¹、林京子¹、河原敏男¹、

中北慎一²、渡邊洋平³、小野堯生⁴、金井康⁵、松本和彦⁴

Chubu Univ.¹, Kagawa Univ.², KPUM³, Osaka Univ.⁴, Tohoku Univ.⁵

○M. Hinatsu¹, M. Mineta¹, H. Hiramatsu¹, K. Hayashi¹, T. Kawahara¹,

S. Nakakita², Y. Watanabe³, T. Ono⁴, Y. Kanai⁵, K. Matsumoto⁴

E-mail: m.hinatu@jnc-corp.co.jp

インフルエンザは人獣共通感染症であり、その原因ウイルスは非常に変異しやすい。そこで、早期の感染制御・対策を実現するためには、感染性を含めた早期変異を検出する超高感度センサーが求められる。我々は、グラフェン電界効果トランジスタを用いた電氣的検出でこれを実現することを目的に研究を進めている。インフルエンザウイルスがヒト・鳥のどちらに感染するかは、ウイルスタンパク質ヘマグルチニン (HA) の結合相手である宿主細胞表面の糖鎖におけるシアル酸 (Sia) の結合位置の差 (ヒト型受容体: Sia α 2-6Galactose、鳥型受容体: Sia α 2-3Galactose) に依存している。また、インフルエンザウイルスは変異するため、継続的にモニタされ、例えば 2024 年第 15 週～2024 年第 19 週では AH3 亜型: 13%、AH1pdm09: 21%、B 型: 66% 等となっている。以上の背景のもと、社会実装を目指して保存性を検討し、糖鎖プローブとして Sialylglycopeptide (SGP) の末端にピレンを付加したピレン化 SGP を用いて、ヒトおよび鳥由来のインフルエンザウイルスとの反応性評価を行ってきた。本発表では、その汎用性についてさらに評価を行うため、異なる流行株のヒトインフルエンザウイルスに対しても、同様に検出が可能であるかを検証した。

糖鎖分子としてピレン化 SGP を 1 $\mu\text{g/mL}$ ~ 15.6 ng/mL の濃度でプレート上に展開させ、ウイルスとの反応性の評価系は ELISA 法を用いた。糖鎖を準備したプレート上に A/Kobe/536/2011(H1N1)、A/Wakayama/103/16Oct(H1N1)、A/Guangdong-Maonan/SWL1536/2019(H1N1)、および A/Saitama/252/17Sep(H1N1) など、異なる流行株のヒトインフルエンザウイルスを滴下し、ウイルス抗体および発色分子を結合させ分光光度計で結合量を算出した。

2-6 配位ピレン化 SGP は、異なる流行株のヒトインフルエンザウイルスに対しても、糖鎖濃度依存の強い反応性を示すという結果が得られた (Fig.1)。

謝辞: 本研究の一部は、科学技術振興機構 未来社会創造事業(JPMJMI22D2)、科学研究費助成事業 基盤研究(C) (22K04902)、及び、物質・デバイス領域共同研究拠点の支援を受けた。

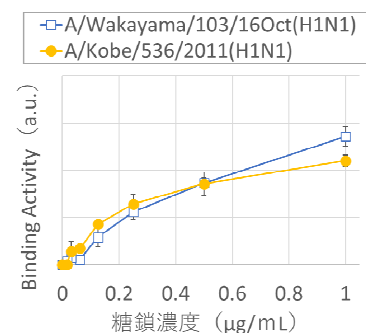


Fig.1 異なる流行株のヒトインフルエンザウイルスの検出

広い測定濃度領域を有するメラトニンバイオセンサの開発

Development of a Melatonin Biosensor with an Extended Concentration Range

東京海洋大学, [○](M1)大屋 雛子, 柴田 恭幸, 呉 海云, 遠藤 英明, 大貫 等

Tokyo Univ. of Marine Sci. & Tech., [○]H. Oya, T. Shibata, H. Wu, H. Endo, H. Ohnuki

E-mail: m244007@edu.kaiyodai.ac.jp

【はじめに】

メラトニンとは体内における概日リズムのコントロールや骨形成への機能など健康維持の指標として医学的な関心が急速に高まっているホルモンである。以前までに開発されたメラトニンバイオセンサは低濃度から高濃度にかけて広範囲の測定を行うことが困難であった。本研究では抗原抗体反応を用いることによって、低濃度帯での高感度測定を可能にし、ポリジメチルシロキサン (PDMS) シートを用いることで再現性のある結果を得ることに成功した。測定方法としては、抗原抗体反応に伴う特異吸着反応を、電極表面での電荷移動抵抗の増大から評価する電気化学インピーダンス (EIS) 法を用いている。

【実験方法】

ガラス基板上に作用電極として $\phi = 4$ mm の円形 Au パターン電極を蒸着した。この作用電極上に自己組織化単分子膜 (SAM) を成膜した。成膜後に、 $\phi = 3$ mm の穴をあけた厚さ 150 μm の PDMS シートで覆った。その後、抗メラトニン抗体を化学結合させ、ブロッキング処理で非特異吸着の防止を行いメラトニンセンサとした。作製したセンサを濃度の異なるメラトニン溶液に浸漬させ、測定を行った。測定は作用電極、Ag/AgCl 参照電極、白金電極の3電極系で行い、電極の電荷移動抵抗 (Rct) の変化を測定した。

【実験結果】

メラトニン濃度 10^{-12} mol/L の溶液中に浸漬させた際の Rct の時間変化を Fig. 1 に、異なる濃度溶液中に20分間浸漬させた際の Rct の変化率を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、 10^{-14} mol/L ~ 10^{-8} mol/L において濃度上昇とともに Rct が上昇していることが確認された。これはメラトニンの吸着によって電極間のキャリア伝導が阻害されたためであると考えられる。一方、抗メラトニン抗体なしの結果は Rct の上昇率が大幅に低下している。これにより、Rct 値の変化は抗原抗体反応によるものと考えられる。Fig. 2 中の色付けされた領域はメラトニンの唾液中濃度を示しており、本センサは唾液中メラトニン定量に適用できることがわかった。

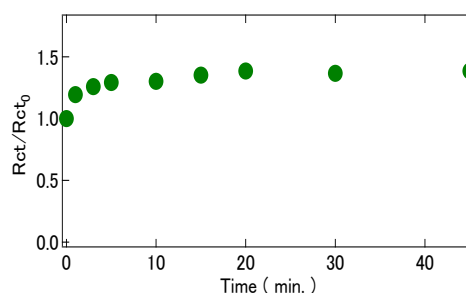


Fig.1 Result of time variation

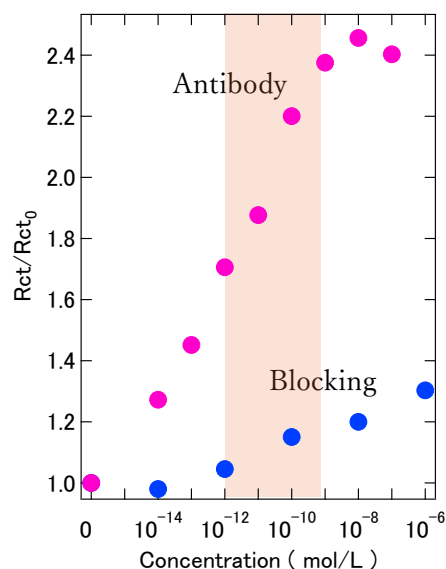


Fig.2 Result of EIS measurements

ナノボウル光濃縮基板と分子修飾マイクロ粒子を用いた DNA 選択検出

Selective Detection of DNA using Nano-bowl Substrate for Optical Condensation with Molecule-modified Microparticles

大阪公立大院理¹, 大阪公立大 LAC-SYS 研², 大阪公立大院工³, 大阪大院基礎工⁴

○長谷川龍馬^{1,2,3}, 豊内秀一^{1,2}, 叶田雅俊^{1,2,3}, 林康太^{1,2,3}, 田村守^{2,4}, 床波志保^{2,3}, 飯田琢也^{1,2}

Grad. Sch. Sci.¹, RILACS², Grad. Sch. Eng.³ in Osaka Metrop. Univ., Grad. Sch. Eng. Sci. Osaka Univ.⁴

○Hasegawa Ryoma^{1,2,3}, Shuichi Toyouchi^{1,2}, Masatoshi Kanoda^{1,2,3}, Kota Hayashi^{1,2,3},

Mamoru Tamura^{2,4}, Shiho Tokonami^{2,3}, Takuya Iida^{1,2}

E-mail: t-iida@omu.ac.jp

核酸の検出と分析は、癌などの遺伝子疾患や様々な病気の早期診断をするために重要である[1]。現在、核酸を対象とした検査法としては、PCR 法などが利用されているが、検出時間・感度・検出工程に課題があり、簡便・迅速・高感度な新規検出法が求められている。一方、レーザー照射下での電磁気学的な光誘起力や局所加熱により生じる光誘起対流を駆使して微小物質を計測部位に誘導・濃縮する「光濃縮」によるバイオ分析の高感度化・迅速化も試みられている。これまでに、液滴中に分散した一本鎖 DNA 修飾金属ナノ粒子と標的 DNA を光誘起力と光誘起対流の相乗効果によって濃縮することで、衝突確率を上昇させ、DNA の二重鎖形成を光誘導加速し、サブ mm オーダーの集合体形成を通じて微量な一本鎖 DNA を迅速に検出できることが報告されている[2]。この知見は生体ナノ物質のハイスループットな分析技術に新機軸を与えるが、再現性が低く、高いレーザー出力が生体試料にダメージを与えるという問題があった。また、我々は、mW レベルの低パワーレーザーで低ダメージに生体試料の光濃縮を可能とする、ナノスケールの非貫通孔が周期的に配列したナノボウル基板(NBS)を開発した。NBS に液体試料を滴下した際の固液界面において、抗体修飾ナノ粒子を光濃縮することでタンパク質を選択検出することにも成功している。本研究では、このような NBS の低ダメージで光濃縮を可能とする特性に注目し、プローブ粒子としてマイクロ粒子を選定して DNA の検出を試みた。

Fig.1(a)に示すように、プローブ粒子として異なる塩基配列の一本鎖 DNA を表面に修飾した直径 2 μm の2種類のポリマー粒子(Probe 粒子①、Probe 粒子②)と、標的として蛍光分子を修飾した一本鎖 DNA の混合溶液を NBS 上に滴下し、10 mW のレーザーを5分間照射しバブルと光誘起対流を発生させ、バブルと基板の間に形成されるよどみ領域にプローブ粒子と標的 DNA を集積した。Fig.1(b)にその集積構造物の蛍光画像を示すように、相補的な DNA (Matching DNA) とミスマッチ DNA (Mismatching DNA) を標的とした場合に蛍光強度に大きな差異が確認され、塩基配列特異的な DNA 検出の可能性を示した。さらに、標的 DNA の濃度と集積構造物の蛍光面積に正の相関があることも示した。本成果は NBS を用いた光濃縮による新規な遺伝子検査法の開発に向けた重要な知見を与えるものである。

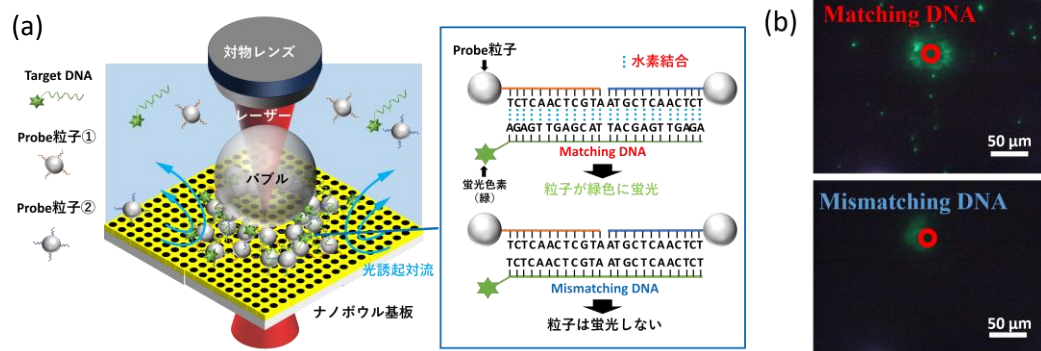


Fig1 (a) Schematic diagram of light-induced assembly of target DNA and probe microparticles using nano-bowl substrate (NBS). (b) The fluorescent image of the surface of the nano-bowl substrate after optical condensation with laser irradiation (○→laser spot) at a target DNA concentration of 100 nM.

[1] E. Crowley, et al. *Nat. Rev. Clin. Oncol.* **10**, 472 (2013).

[2] T. Iida, Y. Nishimura, S. Tokonami, et al., *Sci. Rep.*, **6**, 37768 (2016).

[3] M. Kanoda, T. Iida et al., *npj Biosensing*, **Accepted** (2024).

マイクロ LED プローブを用いた光薬理学操作の検証 Investigation of *in vivo* photopharmacology using MicroLED probes

豊橋技大¹, 獨協医大², ALLOS³

守屋和輝¹, 大川宜昭², 岡田章吾¹, 斎藤善人², 大屋翔¹, 西川敦³, A. Loesing³, 関口寛人¹

Toyohashi Tech¹, Dokkyo Med², ALLOS³

K. Moriya¹, N. Ohkawa², S. Okada¹, Y. Saitoh², K. Oya¹, A. Nishikawa³, A. Loesing³, H. Sekiguchi¹

E-mail: sekiguchi@ee.tut.ac.jp

近年, 光学的に脳機能を解明するための光薬理学と呼ばれる手法が注目されている. 光照射により機能を発現するケージド化合物を投与して光を照射すれば, 光照射領域のみの局所的な分子挙動を制御することが可能になる. 生体組織内において光薬理学的操作を実現するためには, 局所領域に薬液を投与し投与された領域に光照射する必要がある. そこで, 我々は光照射と薬液を投与できる LED/流路デバイスの開発を進めている. このようなデバイスの利用に向けた事前実験として, カニューラによりケージドグルタミン酸を投与して, 開発したマイクロ LED プローブにより光照射することで *in vivo* での光薬理学の検証を行ってきた. 本研究では, CNQX を用いたグルタミン酸処理による神経活動変化の検証, および, ケージドグルタミン酸の濃度依存性について調査したので報告する.

本研究で使用したケージド化合物(Rubi-グルタミン酸塩)は波長 450nm に最大吸光点をもつ. そのため, 本研究では青色光を発するマイクロ LED プローブを作製した. Fig.1 に作製したマイクロ LED プローブの全体像を示す. プローブ長さは 4mm であり, 50 μ m 角のマイクロ LED が 6 個集積されている. 搭載されたマイクロ LED の電流-電圧特性は均一な整流特性を示した. またケージド化合物のアンケーシングのために光照射した 10mW/mm²においてマウス脳内での素子温度上昇が 0.8 $^{\circ}$ C未満であることを確認した.

Fig.2 に, 構築した *in vivo* 実験系の概略図を示す. 野生型マウスの脳の海馬歯状回に対して, カニューラとマイクロ LED プローブ, タングステン電極を刺入した. 海馬の歯状回に対し, 2.5mM または 10mM の Rubi-グルタミン酸塩を 1 μ L を投与した. また陰性対照実験では人工脳脊髄液を投与した. その後, 局所フィールド電位(LFP)が安定してから LFP 計測を開始した. 計測開始から 10min 経過後に, マイクロ LED により光出力 10mW/mm²(20Hz, duty 比 50%)で 30 秒間光照射して, その後 30 分間 LFP 計測を継続した. 光照射前後における LFP 増強効果を明らかにするために周波数解析を行った(Fig. 2). 人工脳脊髄液および 2.5mM を投与した場合には光照射前後で変化は観察されなかったが(Fig. 2(a)), 10mM を投与した場合には 10Hz~20Hz の帯域において最大約 2.5 倍の増強が観察された(Fig. 2(b)). 次に, 10mM の Rubi-グルタミン酸塩にグルタミン酸阻害剤となる CNQX を加えた薬液を投与し同様に光照射と LFP 計測を行ったところ, 光照射前後の LFP 増強は観測されなくなり, Fig. 2(b)で観察される LFP 増強がグルタミン酸処理に起因することが明らかとなった. 今後, 開発を進める LED/流路デバイスを用いて, *in vivo* での光薬理学的操作技術の確立を目指す予定である.

謝辞: 本研究の一部は, 科研費(B)(23H01465), キヤノン財団, 大幸財団, 光科学技術研究振興財団, UBE 学術振興財団, および, 旭硝子財団の援助を受けて行われた.



Fig.1 Photograph of MicroLED Probe

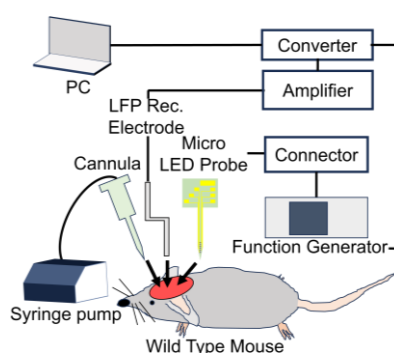


Fig.2 Experimental system

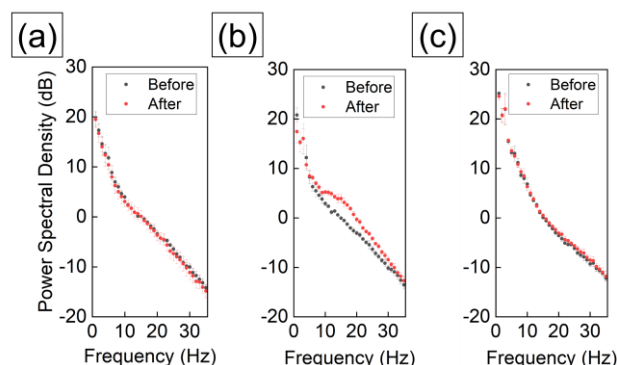


Fig.3 Power Spectral Density of LFP before and after light irradiation

(a)ACSF (b)Rubi-Glu (c)CNQX

血流感染症検査向け迅速サーマルサイクル技術の開発

Development of Rapid Thermal Cycling for Detecting Bloodstream Infection

柳川善光¹, 清水沙彩¹, 坂井友幸¹

Hitachi, Ltd.¹ E-mail: yoshimitsu.yanagawa.xd@hitachi.com

薬剤耐性菌による死者数は、2050年には世界で1,000万人/年に達すると推定され、世界的な問題となっている[1]。薬剤耐性菌蔓延の原因の一つは広域抗菌薬の多用である。血流感染症は血液中に細菌が侵入する重篤な感染症であり、発症から1時間以内の投薬が必要である。従来の細菌培養ベースの検査には2~3日を要するため、治療初期は経験に基づき広域抗菌薬を使わざるを得ない。血流感染症の細菌検査を1時間まで短縮できれば、広域抗菌薬の使用を低減できる。検査迅速化に向け、我々はFig. 1



Fig. 1 Gene-based rapid and multiplex test for bloodstream infection

に示す4段階からなる sample-to-answer 遺伝子検査システムを開発してきた[2]。(2)のDNA増幅工程については、これまで往復型のPCRを用いてきた。しかし、送液中にランダムに発生する気泡によって送液に必要な時間が増大し、増幅工程の時間を増加させる要因となっていた。そこで、本発表では溶液の移動が不要で、かつ高いランプレートを実現可能な温調技術について報告する。Fig. 2(a)にシステム概要を示す。本研究では、加熱・冷却ともに15℃/秒以上のランプレートを実現することを目指し、プラズモニック加熱方式[3]に圧縮空気による強制空冷を組み合わせた。具体的には、チップに封止したサンプル溶液中に含まれる金ナノ粒子に近赤外光を照射してサンプル溶液を加熱する一方、チップの表と裏の両面に対し、バルブを介して瞬間的に高流速の空気を流すことで迅速に冷却する。熱流体シミュレーションの結果、常温(24℃)の空気を50 m/秒以上の風速で流すことで目標の15℃/秒の冷却ランプレートを達成できることが分かった。プラズモニック加熱用の金ナノ粒子として金ナノロッド(直径10 nm、プラズモン共鳴波長808 nm、Nnapartz社)を純水に添加した20 µLの模擬サンプルを用い、808 nmのレーザー光源(CivilLaser社)と気温24℃、風速107 m/sの空気流で加熱冷却性能を評価したところ、平均ランプレートは加熱20.43℃/秒、冷却20.38℃/秒であり、目標の15℃/秒以上を達成した(Fig.2(b))。

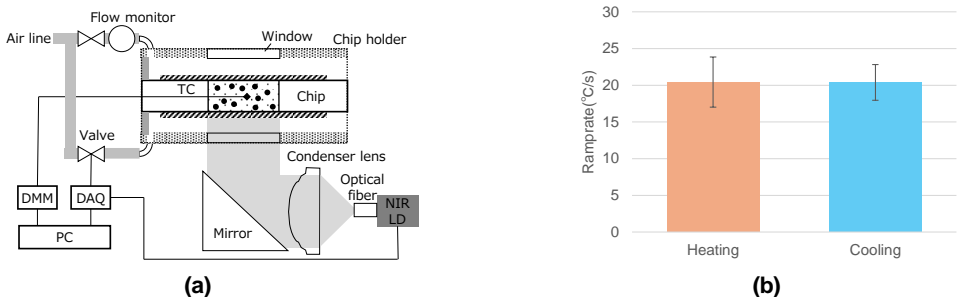


Fig.2 (a)Diagram of rapid thermal cycling system and (b) experimental result of thermal cycling

[1] JIMO’ NEILL et al., Tackling Drug-resistant Infections Globally (2016)
[2] 清水沙彩, 柳川善光, 今井亮, 坂井友幸「血流感染症向け迅速遺伝子検査デバイスの開発」
第84回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-P10-6 (2023)
[3] J. Nabuti et al., “Highly efficient photonic PCR system based on plasmonic heating of gold nanofilms,”
Biosens. And Bioelec: X, vol.14 (2023)